

文章编号:1673-9981(2021)05-0441-07

金属性 MoO₂ 纳米材料的制备及电阻的微区测量

黄晓丽, 赖浩杰, 谢伟广

(暨南大学 理工学院, 广东 广州 510632)



摘要: 为了研究 MoO₂ 的本征电阻率, 采用化学气相沉积法 (CVD) 在蓝宝石衬底上制备金属性 MoO₂ 纳米材料, 随后将材料转移到 SiO₂ 衬底制备成双端电阻器件, 在进行电压-电流曲线测量的同时, 采用开尔文探针力显微镜 (KPFM) 研究不同偏压下 MoO₂ 纳米材料表面电势的空间分布. 结果表明: 传统测量时忽略了接触电阻和热效应的影响, 导致测量结果偏高; 测量的 MoO₂ 的本征电阻率为 $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 可以媲美高质量 ITO 薄膜电极. 所以, MoO₂ 作为一种廉价电极材料在电子器件中具有潜在的应用前景.

关键词: 二氧化钼; 电极材料; KPFM; 电阻测量

中图分类号: TM934.14

文献标识码: A

引文格式: 黄晓丽, 赖浩杰, 谢伟广. 金属性 MoO₂ 纳米材料的制备及电阻的微区测量 [J]. 材料研究与应用, 2021, 15(5): 441-447.

HUANG Xiaoli, LAI Haojie, XIE Weiguang. Preparation of MoO₂ nanomaterials with metallic properties and micro-area measurement of resistance [J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 441-447.

由于过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 具有石墨烯的层状结构, 以及表现出的独特的电学和光学性质, 近年来引起了广泛科研工作者的关注^[1-3], 并且 TMDCs 的场效应晶体管已经显示出了良好的应用前景. 传统贵金属的导电性很好, 但是成本高, 并且由于界面上的原子不连续和微观缺陷, 以及表面态对费米能级的钉扎效应, 当传统金属电极和半导体材料接触时, 金属-半导体界面上的能量势垒 (肖特基势垒) 从根本上导致了高接触电阻和较差的电流传递能力, 从而限制了器件性能的提升^[4-6]. 因此, 探索一种新型的电极材料, 减少接触电阻从而提高场效应器件性能成为人们的研究重点之一^[7]. 目前, 已经合成了各种二维材料, 如石墨烯、黑磷、过渡金属氧化物、氮化硼等, 由于其独特的性能和丰富的

可调性, 在新型光电器件方面具有潜在的应用价值^[8]. 据报道^[5,9], 使用导电的二维材料作为接触金属, 当施加外部电压到电极上时, 在金属和半导体接触界面上可以避免肖特基势垒. Zhuangzhi Wu 等人^[10] 利用原位水热路线构建了 MoS₂/MoO₂ 异质结构, 结果表明 MoS₂/MoO₂ 异质结的光电化学电流密度比纯的二硫化钼提高了约 1.6 倍.

MoO₂ 是一种具有完整配位的金属氧化物材料, 由于其较高的导电性和较低的费米能级钉扎度, 基于与二硫化钼或二硒化钨的场效应晶体管具有良好的接触性能, 是一种潜在的电极材料^[9]. 目前已经报道了很多种方法合成不同形态的二氧化钼, 以获得更多优良的性能^[11]. 合成方法主要有化学气相沉积法和水热还原法, 水热还原法制备的纳米结构比

收稿日期: 2021-09-29

基金项目: 广东省自然科学基金 (2019B151502049)

作者简介: 黄晓丽 (1998-), 广东揭阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为 MoO₂ 和 MoS₂ 及其异质结构的光电性能研究

通讯作者: 谢伟广 (1979-), 广东汕头人, 博士, 教授, 主要研究方向为半导体材料及器件研发以及界面光电过程研究

较复杂且缺陷较多,而化学气相沉积法生长的层状晶体质量较高.文献[12]报道,在Si/SiO₂衬底上生长的菱形MoO₂纳米片的平均金属电导率为(2400±1000) S/cm. Qiliang Xie等人^[13]用CVD法在蓝宝石基底上生长的二氧化钼纳米棒转移到硅晶体上制备成器件,其电导率高达 6.04×10^3 S/cm和接触电阻低至33 Ω,表现出良好的欧姆接触. MoO₂的高导电性是毋庸置疑的,但是具体导电率目前没有详细的测量,尤其目前报道的结果中均包含了接触电阻,其材料本征的电阻率目前仍然未知. 采用化学气相沉积法在蓝宝石衬底上制备MoO₂纳米材料,并结合开尔文探针力显微镜对其电阻变化的空间分布进行测量,从而获得了MoO₂材料的本征电阻率,为其在电子器件中的应用提供了依据.

1 实验部分

1.1 原料及方法

实验原料为蓝宝石衬底(c-sapphire),三氧化钼(MoO₃),硫粉(S). 采用CVD法制备金属性MoO₂纳米材料. 首先称取质量比为 $m(S):m(MoO_3)=20:1$ 的S粉和MoO₃粉末,将其分别放入管式炉中,管式炉的一端缠绕加热丝,加热丝连接一个电流源用来对S粉进行加热,MoO₃粉末则用管式炉自带的温区进行加热,盛放S粉和MoO₃粉末的两个反应容器的水平距离为23 cm,蓝宝石衬底倒扣(抛光面朝下)在MoO₃反应容器上用来沉积样品. 在沉积过程中,管式炉自带的温区(加热器2)在46 min内加热至780 °C,Ar流速为100 mL/min. 然后用加热丝(加热器1)将S粉加热至150 °C,在780 °C下生长30 min后将炉内温度自然冷却至400 °C,随后打开炉盖快速冷却至室温,此时即在蓝宝石上沉积了MoO₂纳米材料. 图1为制备金属性MoO₂纳米材料的装置图和温度控制流程图.

1.2 材料表征

为了研究单个纳米片的电学性能,必须分散蓝宝石衬底上密集分布的纳米片. 首先用PDMS(聚二甲基硅氧烷)将MoO₂纳米片从蓝宝石衬底上转移到SiO₂/Si片,然后在光学显微镜下用钨针选取一片MoO₃纳米片作为掩模板并将其覆盖在MoO₂纳米片上,接着利用真空镀膜机给掩模好的纳米片镀上一层厚度约为60 nm的Au膜,再次利用钨针将掩模板推开并沿两边将Au膜划开,这样便形成了一

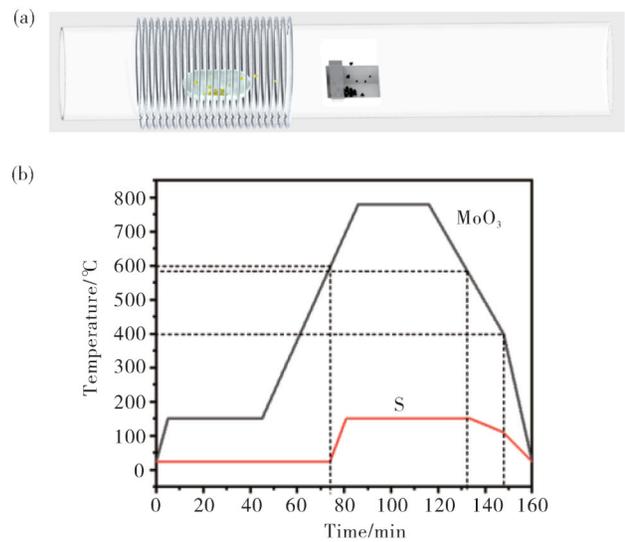


图1 制备金属性MoO₂纳米材料的双温区管式炉装置图(a)及温度控制流程图(b)

Fig. 1 (a) Dual-temperature tube furnace setup for the preparation of metallic MoO₂ nanomaterials and (b) temperature control flow chart

个双端的器件. 为了测试方便,将SiO₂/Si片放置在载玻片上,并在载玻片两端贴上铜箔,Au膜和铜箔两端用压焊机进行点焊引线.

使用X射线衍射仪(XRD,MiniFlex600)和拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution,532 nm激光)对MoO₂纳米材料进行结构分析,采用场发射扫描电子显微镜(FESEM,ULTRA55)对样品进行表征. 由于通过双端电学器件测试I-V曲线所计算的电阻率会受到接触电阻的影响,因此,利用原子力显微镜(AFM,NT-MDT NTEGRA)和开尔文探针力显微镜(KPFM)相结合的方法可以直接测量双端器件的沟道电阻,排除接触电阻和接线电阻的影响,并且可以比较明显地看到沟道上样品电阻变化的空间分布情况.

2 实验结果与分析

2.1 MoO₂纳米材料的生长情况

图2为MoO₂纳米材料在蓝宝石衬底上的分布情况. 从图2(a)~图2(c)可见:蓝宝石上生长的纳米晶体为MoO₂纳米片,其形状不一,这是因为不同方向的生长速度差异是纳米片的最终形状的关键因素^[14];从密集程度上看,沿着石英管横轴方向靠近源材料一端的MoO₂纳米片分布比较密集而远离源

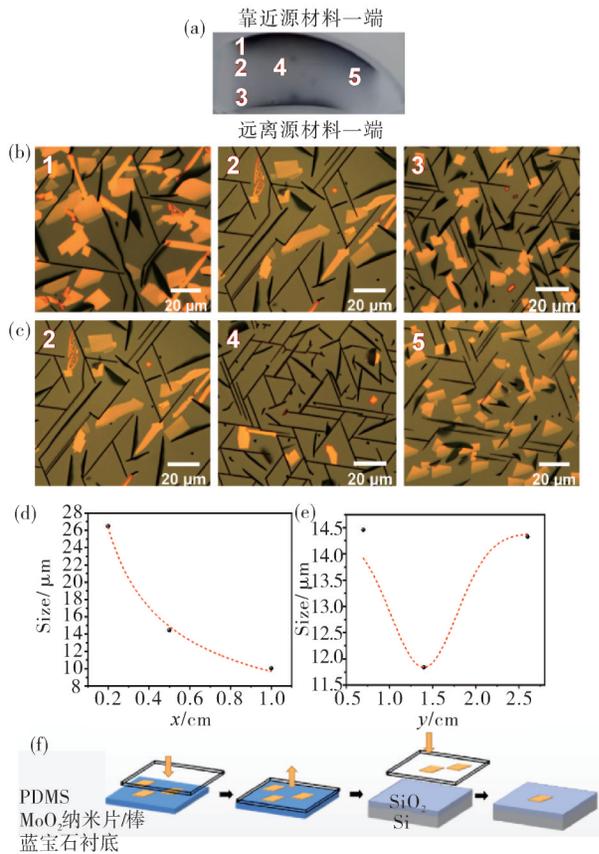


图 2 MoO₂纳米材料在蓝宝石衬底上的分布情况 (a)蓝宝石衬底实物图;(b)横向分布;(c)纵向分布;(d)横向分布的尺寸演化;(e)纵向分布的尺寸演化(纵向为石英管管长方向);(f)MoO₂纳米片转移示意图

Fig.2 Distribution of MoO₂ nanomaterials on sapphire substrates

(a) physical view of sapphire substrate; (b) the cross-sectional distribution; (c) the vertical distribution; (d) size evolution of the lateral distribution ; (e) size evolution of longitudinal distribution (longitudinal direction is quartz tube tube length); (f) schematic diagram of MoO₂ nanosheet/rod transfer

材料处的纳米片分布相对稀疏,从纵轴方向上可以看到蓝宝石衬底两端的 MoO₂ 纳米片分布比较密集而中间区域相对稀疏. 从图 2(d)~图 2(e)可见:沿着横轴方向,离源材料越近的 MoO₂ 纳米片的尺寸越大,分别约为 26.47, 14.46 和 10.05 μm(图 2(b)中 1, 2, 3 区域),离源材料越远的 MoO₂ 纳米片的平均尺寸呈下降趋势;沿着纵向方向,两端的 MoO₂ 纳米片尺寸相较于中间的尺寸偏大,2, 4, 5 区域的纳米片平均尺寸分别为 14.46, 11.84 和 14.33 μm.

纳米晶体生长的形貌大小和密集程度与生长过程中晶体的生长速率及成核速率密切相关,而生长速率和成核速率之间也是相辅相成、相互制约,这与生长的各种参数(载气流量、蒸汽气体浓度、金属前驱体的量和生长时间等)息息相关^[15]. 横轴方向上,靠近源材料一端的 MoO₃ 蒸汽气体浓度会比远离源材料一端的多,因此靠近源材料处的成核速率和生长速率相对于远离源材料处的高,其纳米晶体分布的密集程度和尺寸大小也相对较大;纵轴方向上,由于蓝宝石衬底两端附近的蒸汽气体浓度可能受到坩埚两壁的影响,空间相对被限制,气体更加聚集,所以两端的纳米晶体会比中间的尺寸大. 总之,在同一次实验中,在载气流量、金属前驱体的量及生长时间等都是统一的条件下,蓝宝石衬底靠近源材料一端的蒸汽气体浓度相对较大,导致生长速率和成核速率比较大,纳米晶体较大且分布相对密集.

2.2 MoO₂ 纳米材料的表征

为了验证所制备的材料为 MoO₂, 采用了 X 射线衍射谱(X-ray diffraction, XRD)和 Raman 光谱对材料进行结构表征,图 3 为 MoO₂ 纳米材料的表征. 从图 3(a)MoO₂ 的 XRD 图谱可见,所制备的 MoO₂ 纳米材料在 18.45° 和 36.77° 处有较强的衍射峰,分

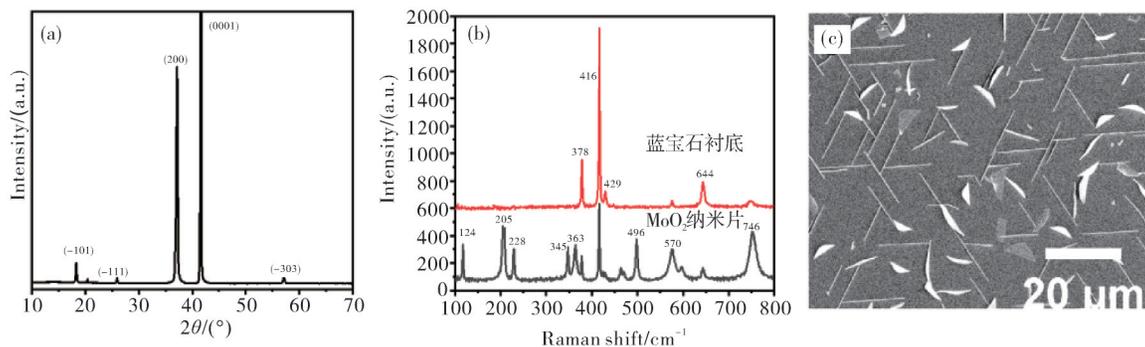


图 3 MoO₂ 纳米材料的表征

(a)XRD 图谱;(b)Raman 光谱;(c)SEM 图像

Fig.3 Characterization of MoO₂ nanomaterials

(a) XRD pattern; (b) Raman spectrum; (c) SEM images

别对应于 MoO_2 的 (-101) 和 (200) 面 (JCPDS: 32-0671), 41.52° 处的衍射峰对应蓝宝石的 (0001) 面. 从图 3(b) 蓝宝石衬底和 MoO_2 纳米片的 Raman 光谱可见, MoO_2 纳米片的拉曼特征峰分别位于 124, 205, 228, 345, 363, 496, 570 和 746 cm^{-1} 处, 这些峰均源于 MoO_2 的声子振动, 其中 570 和 746 cm^{-1} 这两个特征峰源于 Mo—O 键的振动. 从图 3(c) MoO_2 纳米材料的 SEM 图可以看出, MoO_2 纳米片表面形貌比较平整.

2.3 KPFM 测量电阻

图 4 为 MoO_2 纳米器件的电阻测量. 采用原子力显微镜对器件沟道进行扫描发现, 样品的表面平整 (图 4(a)), 样品的厚度约为 63 nm (图 4(b)). 为了同时进行电压-电流测试和 KPFM 测试, 按照图 4(c) 的 KPFM 测试的示意图进行安装, 首先用铜箔将导线与载玻片上的铜箔连接起来, 从而引出电极, 方便在进行 KPFM 测试的时候施加偏压, 然后将器件放置在 AFM 样品台上, 一端连接 KEITHLEY 2612A 双通道数字源表的正极, 另一端和地线一起连接源表的负极, 待样品放置连接完毕后找准位置,

将扫描方式改为 KPFM 线扫模式 (512×512). 从图 4(d) 可见, 制备的 MoO_2 纳米片器件在低偏置电压下 I - V 特性曲线呈现线性行为, 随着电压的增大, I - V 曲线有向下弯曲的趋势 (电阻变大).

为了寻找这一现象的原因, 开始对样品表面进行电势扫描. 首先进行 0 偏压下的扫描, 随后以 0.3 V 作为一个电压间隔, 逐渐增加扫描电压, 大约每扫 30 条线往上加 0.3 V 电压, 一直加至 1.8 V, 扫描的电势曲线如图 5 所示. 从图 5(a) 可以看到: MoO_2 纳米片的表面电势的变化可以划分为三个区域, 分别是源极 (source)、沟道 (channel) 和漏极 (drain), 其中源极接地, 因此其电势在测量过程中保持不变, 可以作为参考电极, 在源极/沟道和漏极/沟道之间的电势变化即来自于接触电阻; 根据电势曲线的变化划分出三个部分, 其中 R_D 及 R_S 分别为漏极接触电阻和源极接触电阻, 而其中间的变化就对应于沟道上的 MoO_2 电阻 R_{Ch} . 零偏压下电势曲线反映的是材料真空能级的变化, 与电阻无关, 为了减少其对计算的影响, 图 5(b) 所示为将所加偏压不为零的表面电势曲线减去 0 V 时的表面电势曲线. 从图 5(b) 可以清楚看到: 在低偏压下, 沟道的电势

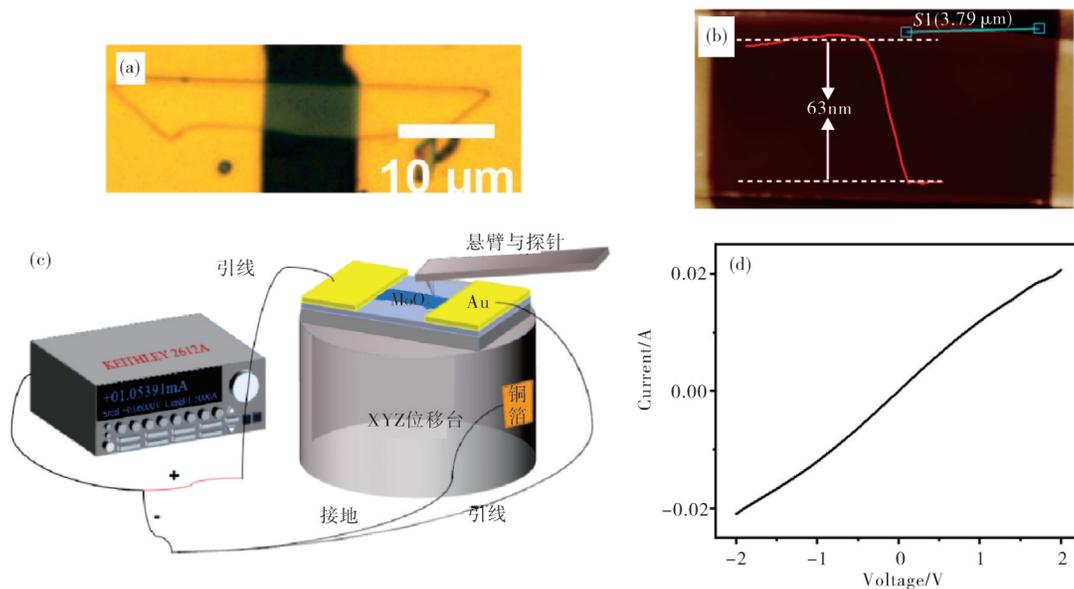


图 4 MoO_2 纳米片器件的电阻测量

(a) 光学显微镜图像; (b) AFM 形貌图及厚度曲线; (c) KPFM 测试示意图; (d) 电流-电压特性曲线

Fig. 4 Resistance measurement of MoO_2 nanosheet devices

(a) optical microscope images; (b) AFM morphology and thickness profile; (c) KPFM test schematic; (d) I - V characteristic curves

曲线几乎呈现线性行为;在高偏压下,沟道电势曲线明显分为两部分,前半部分随着所加偏压的增加曲

线变化比较明显,后半部分变化则相对缓慢.

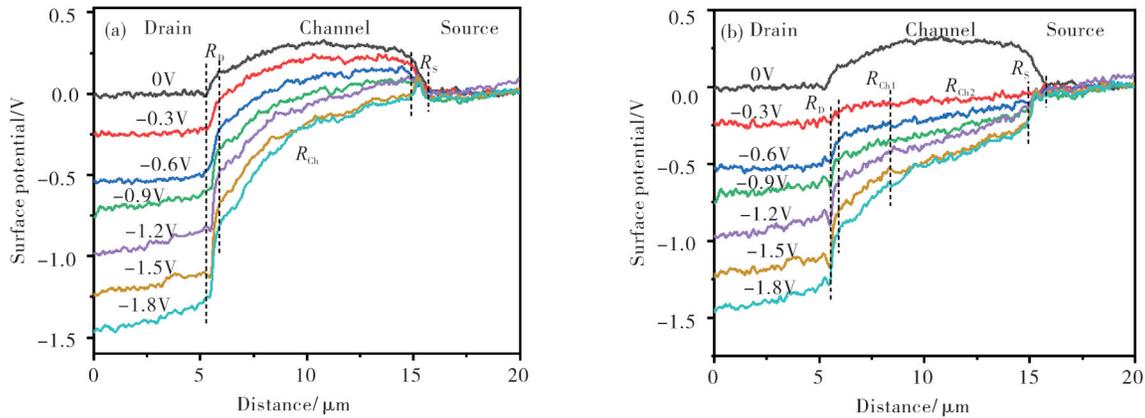


图 5 MoO₂ 纳米片的表面电势图

(a) 表面电势图; (b) 去除零偏压的表面电势图

Fig. 5 Surface potential diagram of MoO₂ nanosheets

(a) surface potential diagram; (b) surface potential diagram with zero bias voltage removed

每一部分前后区域的电势变化之差即为降落在这个区域的电势差 V , 其可通过沟道的电流由数字源表进行读取, 根据 $R=V/I$, 即可得到每一个部分的电阻. 测量的区域电阻包含了 MoO₂ 两端与金属的接触电阻 R_C 和沟道电阻 R_{Ch} . 因此, 该双端器件的总电阻为源极、漏极、沟道电阻之和, 即 $R_{总} = R_S + R_D + R_{Ch}$, 其中接触电阻是源极和漏极电阻之和, 即 $R_C = R_S + R_D$.

图 6 为 MoO₂ 器件在不同偏压下的源极 R_S 和漏极 R_D 的接触电阻及沟道电阻 R_{Ch} 的变化. 从图 6(a) 可以看出, 尽管接触电阻低于沟道电阻, 但是接触电阻与沟道电阻量级相当. 因此, 如果直接测量, 接触电阻将对测量结果带来不可忽略的影响, 而采用 KPFM 的电阻测量法可以排除接触电阻的影响, 可直接测量 MoO₂ 的本征电阻. 从图 6(b) 可见: 沟道的电阻分为 R_{Ch1} 和 R_{Ch2} 两个部分, 其中 R_{Ch2} 部分与所施加的电压无关, 符合欧姆定律, 即该部分电阻为 MoO₂ 的本征电阻; R_{Ch1} 部分靠近漏极, 其阻值随电压增加而增加, 这一变化与图 4(d) 所观察到的高电压下电流下降相关. 这是因为漏极部分面积小而电

阻较大, 因此当电压增大、电流增加时, 该部分的发热增加, 从而使局部温度升高, 因此沟道的电阻随温度增加而增大.

为了进一步计算材料的电阻率, 结合 AFM 给出的材料厚度、长度及宽度数值, 采用电阻率 $\rho = RS/L = RWd/L$ 计算电阻率, 式中 R 为局部电阻、 S 为所计算部分的横截面积、 W 为沟道内样品宽度、 d 为纳米片厚度、 L 为所计算部分的样品长度. 图 6(c) 为 MoO₂ 纳米片器件在不同偏压下沟道的电阻率变化曲线. 从图 6(c) 可以看到, MoO₂ 的本征电阻率基本保持在 $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右. 文献[12]报道的 MoO₂ 电阻率的数值约为 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 这是由于数据测量时均未能完全排除接触电阻或者热效应的影响, 从而导致测量的数值偏高. 目前 ITO 透明电极的电阻率约为 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 比较好的可以达到 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 这表明所制备的 MoO₂ 纳米材料具有很好的导电性, 足以媲美高质量的 ITO 电极, 完全可以充当半导体器件的电极. 与传统贵金属和 ITO 等导电性较好的材料相比, MoO₂ 成本低廉, 是一种潜在的优质电极材料.

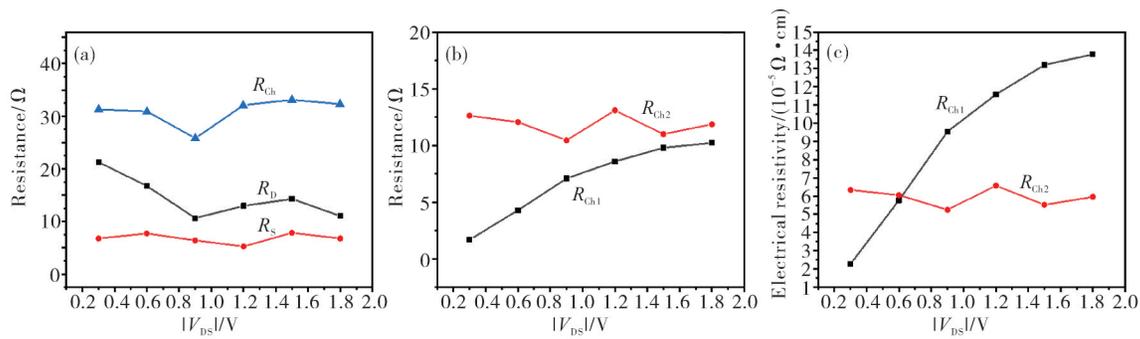


图6 MoO₂器件在不同偏压下的源极 R_s 和漏极 R_D 的接触电阻及沟道电阻 R_{ch} 的变化

(a) 与Au接触的装置中 R_s 、 R_D 和 R_{ch} 的电阻;(b) 沟道中两段电势曲线在不同偏压下的电阻;(c) 沟道中两段电势曲线在不同偏压下的电阻率

Fig. 6 Variation of contact resistance of source R_s and drain R_D and channel resistance R_{ch} of MoO₂ devices at different bias voltages

(a) the resistance of R_s , R_D and R_{ch} in the device in contact with Au;(b) resistance of the two potential curves in the channel at different bias voltages;(c) resistivity of the two potential curves in the channel at different bias voltages

3 结论

MoO₂是具有优异导电性能的金属氧化物材料,通过双温区CVD法生长MoO₂纳米片制备成双端器件,结合KPFM对制备的MoO₂片器件进行了形貌和表面电势的表征,测量所得的金属性MoO₂的本征电阻率为 $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,可以媲美传统的金属氧化物电极材料,使得其在作为廉价电极材料方面有着潜在的应用价值.与此同时还发现,随着电流的增加,局部的加热使得MoO₂的局部电阻增加,因此其电阻呈现空间上不均匀分布.如果采用传统的测量方法,将使得获得的电阻率误差增大.因此,采用KPFM法进行材料的电阻测量,可以获得器件各个部分的真实电阻,对于实际的材料和器件分析具有重要的意义.

参考文献:

- [1] 郇亚欢,朱莉杰,李宁,等.二维金属性过渡金属硫属化合物的可控制备和潜在应用[J].科学通报,2021,66(1):19.
- [2] 刘文彬,伍玩秋,裴新军,等.石墨烯增强钛基复合材料的热等静压研究[J].材料研究与应用,2020,14(4):267-273.
- [3] 庞士武,张东.氧化石墨烯电泳分离的初步研究[J].材料研究与应用,2013,7(4):238-241.

- [4] HUAN Y H, ZHU L J, LI N, et al. Controllable syntheses and potential applications of two dimensional metallic transition metal dichalcogenides [J]. Chinese Science Bulletin-Chinese, 2021, 66(1): 34-52.
- [5] SHEN P C, SU C, LIN Y X, et al. Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors[J]. Nature, 2021, 593(7858): 211.
- [6] YUAN L, JIAN G, ZHU E, et al. Approaching the schottky-mott limit in van der waals metal-semiconductor junctions[J]. Nature, 2018, 557: 696-700.
- [7] 黎小辉,黎运宇,甘卫平,等.超级电容器氧化物电极材料的研究进展[J].广东有色金属学报,2006,16(1):62-66.
- [8] WAZIR N, DING C, WANG X. Comparative studies on two-dimensiona (2D) rectangular and hexagonal molybdenum dioxide nanosheets with different thickness [J]. Nanoscale Research Letters, 2020, 15(1): 1-9.
- [9] 刘玉洁. MoS₂/MoO₂异质结构的可控生长及光电性能研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2019.
- [10] WU Z, OUYANG M, WANG D, et al. Boosted photo-electro-catalytic hydrogen evolution over the MoS₂/MoO₂ Schottky heterojunction by accelerating photo-generated charge kinetics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832: 154970.
- [11] XIANG Z C, ZHANG Q, ZHANG Z, et al. Preparation and photoelectric properties of semiconductor MoO₂ micro/nanospheres with wide bandgap [J]. Ceramics International, 2015, 41(1):

- 977-981.
- [12] VOROBEVA N S, LIPATOV A, MURATOV D S, et al. Chemical vapor deposition and characterization of two-dimensional molybdenum dioxide (MoO₂) nanoplatelets[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(50):505707.
- [13] XIE Q L, ZHENG X M, WU D, et al. High electrical conductivity of individual epitaxially grown MoO₂ nanorods [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111 (9) : 093505.
- [14] LUO J, CHEN H, WANG J, et al. Direct growth of 2D MoO₂ single crystal on SiO₂/Si substrate by atmospheric pressure chemical vapor deposition [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 251: 123166.
- [15] ZHOU J, LIN J, HUANG X, et al. A library of atomically thin metal chalcogenides [J]. *Nature*, 2018, 556:355-359.

Preparation of MoO₂ nanomaterials with metallic properties and micro-area measurement of resistance

HUANG Xiaoli, LAI Haojie, XIE Weiguang

(School of Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: To study the intrinsic resistivity of MoO₂, metallic MoO₂ nanomaterials was prepared on the sapphire substrate by chemical vapor deposition (CVD), and then the materials was transferred to the SiO₂ substrate to prepare a two-terminal resistance device, and the spatial distribution of the surface potential of MoO₂ nanomaterials under different bias voltages are investigated by Kelvin probe force microscopy (KPFM) while measuring the voltage-current curve. The results show that the traditional measurement ignores the influence of contact resistance and thermal effects, which overestimate the resistance of MoO₂. The measured intrinsic resistivity of MoO₂ is $6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, which is comparable to high-quality ITO thin-film electrodes. Therefore, MoO₂ is a promising cheap electrode material in electronic devices.

Key words: molybdenum dioxide; electrode material; KPFM; resistance measurement