

在双热舟化学气相沉积系统中通过掺 In 技术 生长 GaN 纳米线和纳米锥*

刘仕锋¹⁾ 秦国刚^{1,2)} 尤力平^{1,3)} 张纪才⁴⁾ 傅竹西⁵⁾ 戴 伦^{1,2)†}

¹⁾ 北京大学物理学院, 北京 100871)

²⁾ 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

³⁾ 北京大学电子显微镜实验室, 北京 100871)

⁴⁾ 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

⁵⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230027)

(2005 年 1 月 14 日收到, 2005 年 2 月 21 日收到修改稿)

在现有的一台蒸发镀膜机基础上, 设计加工了一个双热舟化学气相沉积系统. 该系统具有真空度高、升温速度快、源和衬底温度可分别控制等优点, 有利于化合物半导体纳米材料的生长. 利用该生长系统, 通过在生长过程中掺入等电子杂质 In 作为表面活性剂, 分别在 Si 衬底和 3C-SiC/Si 衬底上生长出高质量的具有纤锌矿结构的单晶 GaN 纳米线和纳米尖三棱锥. 所得产物通过场发射扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、能量色散 x 射线谱仪、x 射线衍射仪 和荧光谱仪进行表征. 这里所用的生长方法新颖, 生长出的 GaN 纳米尖三棱锥在场发射和激光方面有潜在的应用价值.

关键词: GaN, 纳米结构, 透射电子显微镜, 光致荧光谱

PACC: 7280E, 6146, 6170J, 7855E

1. 引 言

GaN 是一种重要的宽禁带半导体材料, 在短波长光电器件、高温/高功率电子器件应用方面受到人们重视^[1,2]. GaN 六角锥在场发射和激光应用方面显示出独特的优点^[3,4]. 在场发射中, 发射端越尖锐, 所耗功率越小. 具有纳米尺度的 GaN 六角锥在场发射中显示出优势^[5]. 一维半导体纳米材料相对于体材料而言具有许多新颖的物理性质, 已成为物理、化学、生物以及材料科学领域中的一个研究热点^[6-8]. 迄今为止, 生长 GaN 纳米材料的技术主要有纳米碳管限制法^[9], 氧化物辅助法^[10], 热灯丝化学气相沉积法^[11], 氧化铝模板限制法^[12]等. 我们将真空镀膜机改装成双热舟化学气相沉积系统, 该系统具有真空度高和升温速度快等优点. 等电子杂质 In 在 GaN 外延生长中可以起到表面活性剂的作用, 在 GaN 外延生长中被用来提高外延材料的晶体质量和光学/

电学性质^[13]. 我们将这一技术引用到 GaN 纳米材料的生长中. 在自行改装的双热舟化学气相沉积系统中, 通过在生长过程中掺入等电子杂质 In, 分别在 Si 衬底和 3C-SiC/Si 衬底上生长出高质量的具有纤锌矿结构的单晶 GaN 纳米线和尖端在纳米尺度范围内的 GaN 三棱锥结构. 我们所用的纳米材料生长方法以及所生长出的 GaN 纳米尖三棱锥结构以前都未见诸报道. 我们认为 GaN 纳米尖三棱锥在场发射和激光方面有潜在的应用价值.

2. 实 验

生长 GaN 纳米线和纳米锥所用的双热舟化学气相沉积系统如图 1 所示. 反应室内有两个水平放置的加热用的钼舟, 它们高度相同, 中心间距大约 3cm. 通过控制加在钼舟上的电流可以分别对两个钼舟进行加热, 升温速度可达 900°C/min. 右边的金属导管可以通入反应气体和保护气体. 实验中, 可以

* 国家自然科学基金(批准号: 10374004, 90201037, 50172001) 集成光电子国家重点实验室和国家纳米科学中心资助的课题.

† E-mail: lundai@ibm320h.phy.pku.edu.cn

根据需要调整加热钼舟和进气导管的相对位置. 实验前, 衬底经标准 piranha 溶液(30% H_2O_2 /70% H_2SO_4) 清洗. 生长 GaN 纳米线时, 所用的衬底为 p 型 Si 片, 其上蒸有 5nm 厚的 Ni 薄膜作为催化剂; 生长 GaN 纳米锥时, 所用的衬底为带有 400—500nm 厚 3C-SiC 外延层的 p 型 Si(111) 片. 源为质量比为 1:4 的 In(纯度为 99.999%) 和 Ga(纯度为 99.99%). 实验中, 将源放在靠近进气管的加热钼舟中, 衬底放在另一个加热钼舟中. 当反应室内气压被抽至 $\sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa 后, 关闭高阀, 向反应室内通入氨气, 待反应室内气压达到约 1.33×10^4 Pa 后, 维持氨气流速在 50—100 cm^3/min , 之后, 迅速升温, 2min 内将源和衬底的温度分别稳定在 850—900 $^{\circ}C$ 和 900—950 $^{\circ}C$ 左右, 保持 15min. 然后, 将两个钼舟上的加热电压降至 0V, 冷却后取出样品. 实验结束后, 在两种衬底上都得到一层淡黄色物质. 所得产物用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、高分辨透射电子显微镜

(HRTEM)、能量色散 x 射线谱仪(EDX)、x 射线衍射仪(XRD)以及荧光(PL)光谱仪进行表征.

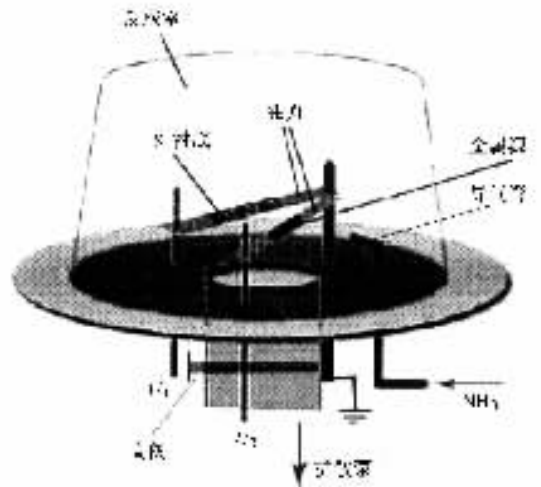


图 1 由热蒸发镀膜机改装而成的双热舟化学气相沉积系统, 其中两钼舟可分别对源和衬底进行加热, 金属导管可以通入反应气体和保护气体

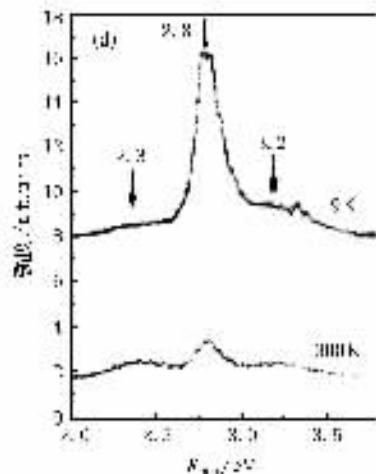
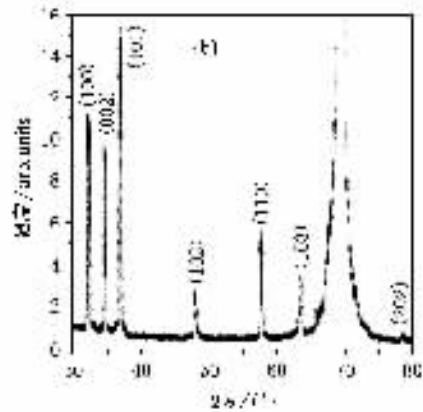
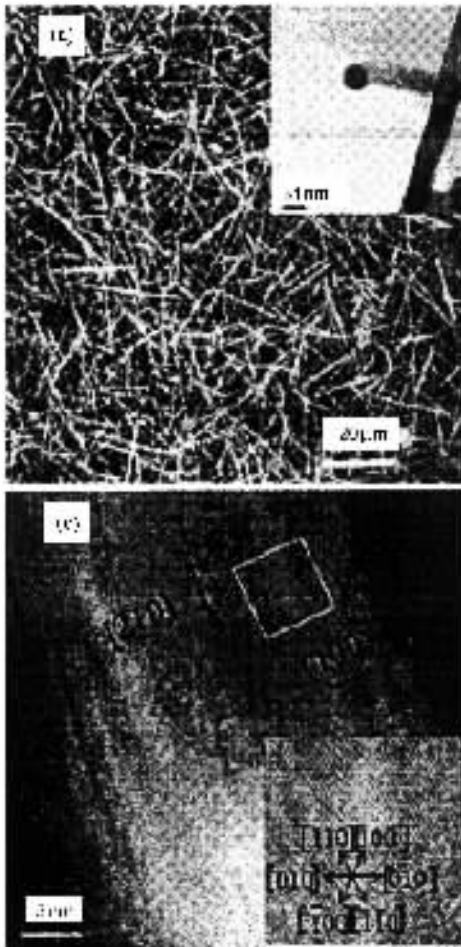


图 2 (a) 为 GaN 纳米线的 FESEM 照片. 插图为单根纳米线顶端的透射电子显微镜图像, 图中纳米线顶端的球状颗粒为 Ni 催化剂. (b) 为 Si 衬底上所得纳米线的 XRD 实验结果. 图中标出各个峰位的密勒指数. (c) 为 GaN 纳米线的 HRTEM 图像. 图中标出了 GaN 纳米线的生长方向. 插图为图中方框部分的放大图像, 图中标明了各晶向指数. (d) 为 19K 和 300K 时的 GaN 纳米线的 PL 谱

3. 结果和讨论

图 2(a) 为 Si 衬底上所得产物的 FESEM 照片. 从图上可以看到, Si 衬底上附着大量直径均匀的纳米线. 图 2(a) 中插图 of 单根纳米线顶端的透射电子显微镜照片. 图中纳米线顶端有一球状颗粒. EDX 结果显示该颗粒主要由 Ni 元素构成. 这说明在我们的实验中, 纳米线的生长过程符合气-液-固机理^[14], 其中 Ni 起催化剂的作用. 图 2(b) 为 Si 衬底上所得纳米线的 XRD 谱, 谱峰与 GaN 粉末 XRD 标准卡片 (76-0703) 符合, 证明了所得产物为具有纤锌矿结构

的 GaN. 图中标出了各峰相应的密勒指数. 图 2(c) 为 GaN 纳米线的 HRTEM 照片. 从该图中可以看到所生长的 GaN 纳米线直径约为 30nm. 插图 of 图 2(c) 中 方 框 部 分 的 放 大 图 像. 图 中 标 出 了 各 晶 向 指 数, 由 此 可 以 得 到 GaN 纳米线的生长方向为 [210] 方向 (标于图 2(c) 中). 图 2(d) 为 19K 和 300K 时的 GaN 纳米线的 PL 谱, 其中 有 三 个 荧 光 峰, 分 别 位 于 2.3eV, 2.8eV 和 3.2eV, 它们分别对应于 GaN 中的黄光峰 (YL), 蓝光峰 (BL) 和施主-受主对跃迁复合荧光峰. 由图可以看到当温度从 19K 升到 300K 时, BL 峰 的 强 度 明 显 降 低 而 YL 峰 的 强 度 有 所 升 高.

图 3(a) 为在 SiC 衬底上得到的产物的 FESEM

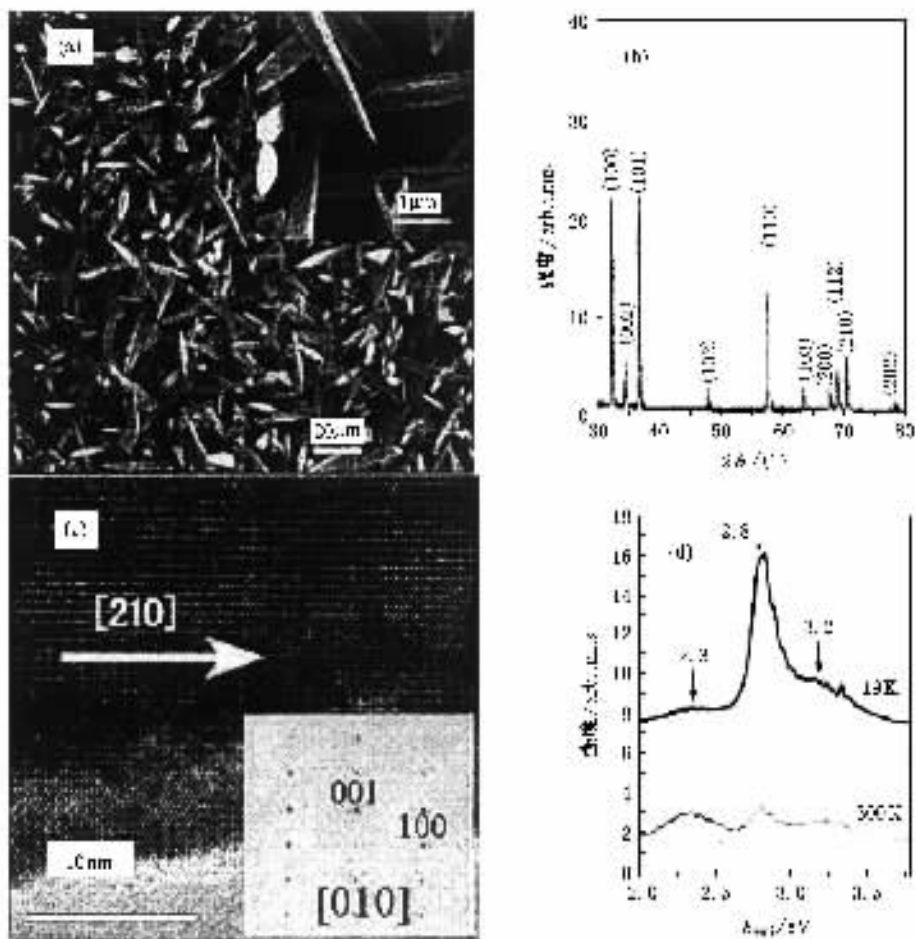


图 3 (a) 为 SiC 衬底上 GaN 纳米锥的 FESEM 照片. 插图 of (a) 的 局 部 放 大 照 片, 从 图 中 可 以 看 到 所 得 纳 米 锥 的 尖 端 在 纳 米 尺 度 范 围. (b) 为 SiC 衬底上 GaN 纳米锥的 XRD 实验结果. 图 中 标 出 各 个 峰 位 的 密 勒 指 数. (c) 为 GaN 纳米锥的 HRTEM 图 像. 图 中 标 出 了 GaN 纳 米 锥 的 生 长 方 向. 插 图 为 GaN 纳 米 锥 的 选 区 电 子 衍 射 图 像. 图 中 标 出 了 相 应 晶 面 的 密 勒 指 数. (d) 为 19K 和 300K 时 的 GaN 纳 米 锥 的 PL 谱

照片. 在图中可以看到所得产物为锥形结构, 这些锥形结构具有非常尖锐的顶端. 插图 of (a) 的 局 部 放 大 照 片, 可 以 看 出 所 得 纳 米 锥 的 尖 端 在 纳 米 尺 度 范 围. 此 外, 由 其 中 一 根 断 开 的 三 角 形 截 面 来 看, 所 得 的 纳

米锥为纳米三棱锥. (b) 为 SiC 衬底上所得纳米锥的 XRD 谱, 其谱峰也与纤锌矿结构的 GaN 粉末 XRD 标准卡片 (76-0703) 符合. 图 中 标 出 了 各 个 峰 相 应 的 密 勒 指 数. (c) 为 GaN 纳 米 锥 的 HRTEM 照 片. 插 图

为相应的选区电子衍射图.从图中标出的晶面的密勒指数可以得到 GaN 纳米锥的生长方向为 $[210]$ 方向.(d)为 19K 和 300K 时 GaN 纳米锥的 PL 谱,其中也有位于 2.3eV, 2.8eV 和 3.2eV 的 YL 峰, BL 峰和施主-受主对跃迁复合荧光峰.这里, BL 和 YL 峰强度随温度的变化趋势与纳米线的情况相同. BL 峰(2.70—2.90eV)曾在不掺杂 GaN, 以及掺 Si 的 n 型 GaN 和掺 Mg 的 p 型 GaN 的 PL 谱中被观察到, 然而形成该峰的原因仍有争议^[15-18]. 有人认为浅施主 V_N 和深受主 Ga_i 可能是蓝光峰的成因^[16].

在我们的实验中, 如果用 Si 作衬底则必须蒸镀 Ni 作催化剂, 否则得不到任何产物. 而在同样的实验条件下, 在 SiC/Si 衬底上生长 GaN 纳米锥则不需要用 Ni 作催化剂. 这说明衬底的晶面结构对纳米材料的生长有很大的影响. 此外, 我们的实验表明如果在生长过程中不掺 In, 则不论是在有 Ni 作为催化剂

的 Si 衬底上还是在 SiC/Si 衬底上都得不到很好的 GaN 纳米结构. 因此, 我们认为在生长高质量 GaN 纳米线和纳米锥的过程中 In 表面活性剂起着重要的作用^[13].

4. 结 论

在自行改装的双热舟化学气相沉积系统中, 利用掺 In 技术分别在 Si 衬底和 3C-SiC 外延衬底上生长出高质量单晶 GaN 纳米线和纳米锥. 实验结果表明: 1. 所得的 GaN 纳米线和纳米锥都具有纤锌矿结构, 并且生长方向均为 $[210]$ 方向; 2. 衬底的晶面结构对纳米材料的生长有很大的影响; 3. 在生长 GaN 纳米线和纳米锥过程中 In 表面活性剂起着重要的作用. 所得到的 GaN 纳米线和纳米锥在光电器件方面有很好的应用前景.

- [1] Morales A and Lieber C M 1998 *Science* **279** 208
- [2] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C and Korgel B A 2000 *Science* **287** 1471
- [3] Ward B L, Nam O H, Hartman J D, English S L, McCarson B L, Schlessler R, Sitar Z, Davis R F and Nemanich R J 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 5238
- [4] Bidnyk S, Little B D, Cho Y H, Krasinski J, Song J J, Yang W and McPherson S A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2242
- [5] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F and Yan H 2003 *Adv. Mater.* **15** 353
- [6] Duan X, Huang Y, Agarwal R and Lieber C M 2003 *Nature* **421** 241
- [7] Hu J, Odom T W and Lieber C M 1999 *Acc. Chem. Res.* **32** 435
- [8] Ng H M, Weimann N G and Chowdhury A 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 650
- [9] Han W, Fan S, Li Q and Hu Y 1997 *Science* **277** 1287
- [10] Shi W S, Zheng Y F, Wang N, Lee C S and Lee S T 2001 *Chem. Phys. Lett.* **345** 377
- [11] Liu J, Meng X M, Jiang Y, Lee C S, Bello I and Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4241
- [12] Cheng G S, Zhang L D, Zhu Y, Fei G T, Li L, Mo C M and Mao Y Q 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2455
- [13] Yuan H, Chua S J, Tripathy S and Chen P J 2003 *Vac. Sci. Technol. A* **21** 1814
- [14] Wagner R S and Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [15] Dhara S, Datta A, Wu C T, Lan Z H, Chen K H, Wang Y L, Chen Y F, Hsu C W, Chen L C, Lin H M and Chen C C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3486
- [16] Reshchikov M A, Shahedipour F, Korotkov R Y, Wessels B W and Ulmer M P 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3351
- [17] Kwon Y H, Shee S K, Gainer G H, Park G H, Hwang S J and Song J J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 840
- [18] Shahedipour F and Wessels B W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3011

Synthesis of GaN nanowires and nano-pyramids in a two-hot-boat chemical vapor deposition system via an In-doping technique *

Liu Shi-Feng¹⁾ Qin Guo-Gang^{1,2)} You Li-Ping^{1,3)} Zhang Ji-Cai⁴⁾ Fu Zhu-Xi⁵⁾ Dai Lun^{1,2)}†

¹⁾ School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

²⁾ State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

³⁾ Electron Microscopy Laboratory, Peking University, Beijing 100871, China)

⁴⁾ Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

⁵⁾ Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

(Received 14 January 2005 ; revised manuscript received 21 February 2005)

Abstract

A two-hot-boat chemical vapor deposition system was modified from a thermal evaporation equipment. This system has the advantage of high vacuum, rapid heating rate and temperature separately controlled boats for the source and samples. These are in favor of synthesizing compound semiconducting nano-materials. By the system, we have synthesized high-quality wurtzite single crystal GaN nanowires and nanotip triangle pyramids via an in-situ doping indium surfactant technique on Si and 3C-SiC epilayer/Si substrates. The products were analyzed by x-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, and photoluminescence measurements. The GaN nanotip triangle pyramids, synthesized with this novel method, have potential application in electronic/ photonic devices for field-emission and laser.

Keywords : GaN, nanostructure, transmission electron microscopy, photoluminescence

PACC : 7280E, 6146, 6170J, 7855E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10374004, 90201037 and 50172001), the State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics and the National center for Nanoscience and Technology, China.

† E-mail : lundai@ibm320h.phy.pku.edu.cn