

无氨法制备GaN纳米线及其光电性能研究*

赵军伟¹⁾ 张跃飞^{2)†} 宋雪梅¹⁾ 严辉¹⁾ 王如志^{1)‡}

1)(北京工业大学材料科学与工程学院, 薄膜材料与技术实验室, 北京 100124)

2)(北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124)

(2014年1月14日收到; 2014年2月25日收到修改稿)

采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法, 在无氨与1050 °C的条件下通过气液固(V-L-S)机理成功制备出六方纤锌矿结构单晶GaN纳米线其拉曼测试结果表明, 所制备的纳米线存在较大的表面无序度并表现出明显的小尺寸效应样品光致发光表明其具有典型的纳米线光谱特征, 另外, 无氨法制备的纳米线也具有较好的场发射特性.

关键词: GaN纳米线, 无氨法, 场发射, 光致发光

PACS: 77.55.dj, 81.07.Gf, 61.43.-j, 79.70.+q

DOI: 10.7498/aps.63.117702

1 引言

GaN作为一种典型的第三代宽禁带直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度达3.39 eV^[1,2], 具有较大的电子迁移率、良好的导电导热性、高的击穿场强、较好的抗辐射性和耐高温及抗化学腐蚀性等诸多特性^[3-5], 已成为高能、高温及对工作环境要求苛刻的新一代半导体电子元器件的优选材料^[6,7].

GaN纳米线自1997年被首次合成出来以来, 经过近20年的发展, 已有多种制备合成方法按生长机理大致可分为模板法^[6]、氧化物辅助法^[8]、气固(V-S)生长机理^[9]和气液固(V-L-S)生长机理. 相较于其他三种机理而言, V-L-S机理发展相对较为成熟. 然而采用此方法制备一维GaN纳米线一般具有较大环境危害性. 因为在V-S-L方法制备GaN纳米线过程中Ga源大多采用金属镓(Ga)^[1,15,16]、氮化镓(GaN)^[17]、三甲基镓(TMG)^[11]及氯化镓

(GaCl₃)^[14], 而N源则大多采用具有腐蚀性的NH₃. 如表1给出了V-L-S机理生长GaN纳米线的一些制备方法.

表1 GaN纳米线制备方法总结

时间	方法	原料	文献
2000	CVD	Ga, NH ₃	[10]
2003	MOCVD	TMG, NH ₃	[11]
2005	Thermal Evaporation	Ga ₂ O ₃ , NH ₃	[12]
2009	CVD	Ga ₂ O ₃ , NH ₃	[13]
2009	CVD	GaCl ₃ , NH ₃	[14]
2012	CVD	Ga, NH ₃ -H ₂	[15]
2013	CVD	Ga, NH ₃	[16]
2013	PAHFCVD	GaN, N ₂ -H ₂	[17]
—	PECVD	Ga ₂ O ₃ +C, N ₂ -H ₂	本文

为摈弃对实验设备及环境存在腐蚀及污染的NH₃, 同时降低反应对真空度的要求. 本文首次采用射频(RF)电源电离H₂与N₂的混合气体为N源, 与本小组前期工作^[17]相比, 进一步地, Ga源选用

* 国家自然科学基金(批准号: 11274029, 11074017)、北京市青年拔尖人才培育计划(批准号:CIT&TCD201204037)、北京工业大学京华人才支持计划(批准号: 2014-JH-L07)、北京市科技新星计划(批准号: 2080B10)和北京市属市管高等学校创新团队建设推进计划(批准号: IDHT20140506)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yfzhang@bjut.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: wrz@bjut.edu.cn

价格更为低廉同时更易获得的 Ga_2O_3 , 并通过掺入炭粉的方式成功解决了 Ga 源中的含氧问题通过该方法, 我们成功地制备出单晶GaN纳米线薄膜, 并发现其具有较好的场发射性能。本工作为在低真空度条件下, 采用价格低廉的原料制备性价比较高的GaN纳米线发展了新思路。同时也为可应用于纳米光电器件的低成本大规模GaN纳米线的制备提供了可行技术方案。

2 实验

实验前将衬底Si进行预处理, 具体步骤如下: 依次在甲苯、丙酮、乙醇中超声清洗15 min, 随后在75 °C一号液($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 5$)中水浴15 min, 再将其浸入体积比1:3的HF中60 min, 各步完成后分别用去离子水冲洗10—15遍。最后使用微离子溅射系统(SBC-12)在经预处理的Si衬底上镀Au 10 s。

称取0.5 g混有炭粉的 Ga_2O_3 (Alfa Aesar, 99.999%)粉末(摩尔比=1:4)置于刚玉坩埚

中, 将处理好的Si片斜放在其下风向, 相距5 mm处(如图1所示)。在Ar(99.99%, 90 sccm)气保护下加热至1050 °C。然后关闭Ar气, 分别以40 sccm和20 sccm的流量通入 N_2 (99.99%)和 H_2 (TP-3050C氢气发生器), 待气流稳定后调节RF电源功率至60 W电离混合气体, 在50 Pa气压下反应1 h。反应完成后在 N_2 (60 sccm)保护下冷却至560 °C随后在5 Pa气压下随炉自然冷却至室温。

样品物相和形貌分别使用X射线衍射仪(BRUKER D8 ADVANCE XRD)、扫描电子显微镜(FEI Quanta 200, SEM)、透射电子显微镜(JEM-2010, TEM)与拉曼测试系统(T64000)进行测试和表征。采用岛津光致发光光谱仪(RF5301, PL)对其光学性能进行测试。场发射阳极采用低阻Si(111), 阴极为表面长有GaN纳米线面积0.7 cm²的Si(100)薄膜, 阳极和阴极间以直径14 μm的玻璃丝隔开。室温下加入不同电场强度, 采用数字电表(Keithley 2410)测量其场发射电流, 通过多次反复测量消除误差并保证测试可靠性。

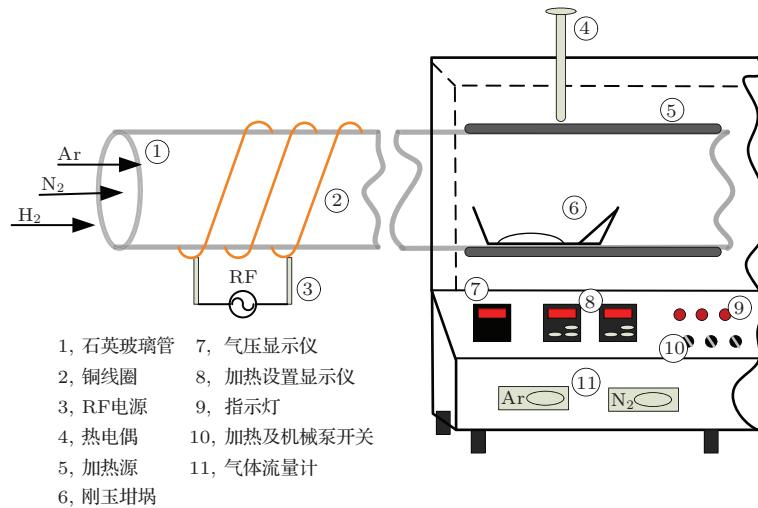


图1 PECVD系统简图

3 微结构特性

3.1 结构组成及形貌分析

图2所示为样品XRD图谱。从图中, 我们可以看到在 $2\theta = 32.583^\circ, 34.636^\circ, 36.926^\circ, 48.212^\circ$, 位置分别存在(100), (002), (101), (102)四个尖锐的衍射峰, 与GaN标准卡片(ICDD 65-3410)峰位基本符合, 证明所制备的GaN纳米线为六方纤锌矿

结构^[18,19]。但在XRD图谱中并未发现 Ga_2O_3 的特征峰, 说明通过炭粉的还原作用能有效避免GaN纳米线被氧化, 从而保证其形成GaN结晶相。同时由于反应气氛中含有的 H^+ , NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ 等^[20]高能离子, 使得原本就较少的Au被轰击掉而随气流排出系统外, 因此在XRD图谱中未发现Au的特征峰^[17]。且因高能离子与Ga的结合能力较强, 使得制备的GaN纳米线具有较好的结晶性。

图3(a)为样品的SEM图, 可以看到制备的

GaN 纳米线呈不规则状分散在整个衬底上。纳米线生长不均匀的主要原因是反应过程中离子在进入催化剂小液滴时受到温度及入射方向的限制。从图 3(a) 内插图中可以很明显地看到生成的纳米线顶端存在催化剂小液滴，说明纳米线的生长为典型的 VLS 机理^[21,22]。图 3(b) 为样品的 TEM 图及其选区衍射(SAED)图，很明显看出所制备的纳米线的直径在 20 nm 左右。而 SAED 图显示其衍射斑点为单独分立的亮点，说明生成的纳米线具有良好的单晶特性。但也可看出纳米线表面并不光滑，边缘呈现出不规则的锯齿状结构。一些研究表明温度和催化剂对 GaN 纳米线形貌有重要影响^[23,24]。因此，可以推断导致图 3(b) 现象的可能原因为：1050 °C 的高温加上高能的等离子体使得

纳米线生长系统能量较大从而导致纳米线的生长过程不均匀而呈现出不规则的边缘。

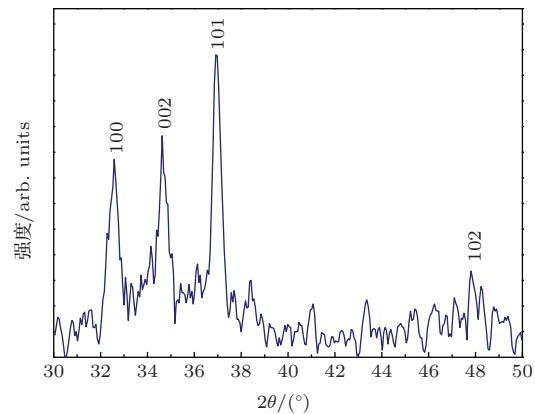


图 2 GaN 纳米线 XRD 图谱

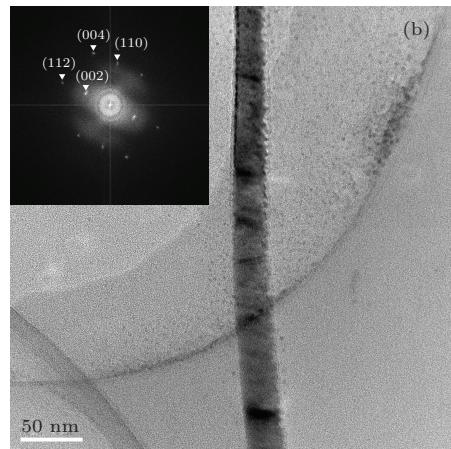
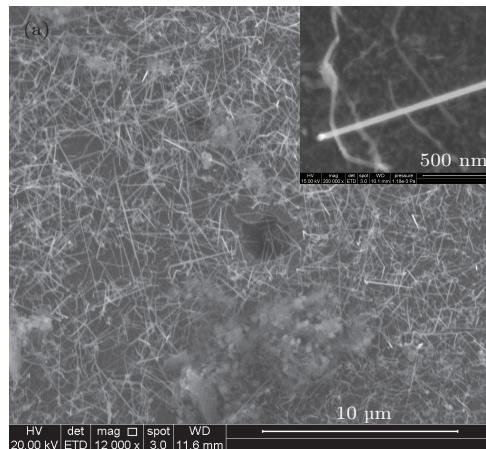


图 3 GaN 纳米电线镜图 (a) SEM 图; (b) TEM 图 (内插图为选区衍射(SAED)图谱)

3.2 拉曼振动特性

六方纤锌矿结构 GaN 属于 C_{6v}^4 ($P6_3mc$) 空间群，原子全部占据 C_{3v} 位^[25]。据群论理论，在波矢 $K \approx 0$ 处，晶格振动的对称性分类为： $A_1(z) + 2B_1 + E_1(x, y) + 2E_2$ ，其中 x, y, z 分别代表声子极化方向由于光子纵向振动受宏观电场的影响， A_1, E_1 两个光学声子振动模将会分裂成为纵向光学声子(LO)和横向光学声子(TO)。因此，本文进一步通过拉曼光谱分析来研究所制备样品的结构特征。

图 4 为使用 Si(100) 衬底制备的 GaN 纳米线 Raman 光谱图。图谱显示 GaN 峰位分别为 $562 \text{ cm}^{-1}, 616 \text{ cm}^{-1}, 672 \text{ cm}^{-1}, 733 \text{ cm}^{-1}$ ，并不存在 Ga_2O_3 的 Raman 特征峰，与 XRD 图谱结果一致。其中 $562 \text{ cm}^{-1}, 733 \text{ cm}^{-1}$ 分别代表 GaN 纳米线的

$E_1(\text{TO}), A_1(\text{LO})$ ^[26]，在 562 cm^{-1} E_1 (TO) 的拉曼峰位与理论计算值 569 cm^{-1} ^[27] 相比出现明显的蓝移，这清楚地体现纳米线样品的量子效应。另外，根据 Campwel 等^[28] 的分析，当纳米线的尺寸小于某一临界值时，纳米线所具有的高表面无序度会激

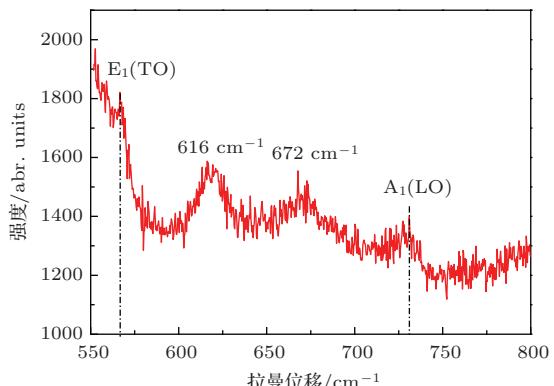


图 4 GaN 纳米线 Raman 图谱

发出相应的 Raman 峰, Raman 图谱中在 616 cm^{-1} , 672 cm^{-1} 位置出现的两个较宽的 Raman 峰正是在这种原因导致的.

4 光致发光与场发射特性

图 5 为样品在 220 nm 激发波长下的光致发光(PL) 谱. 可清楚地看到在 GaN 发光图谱中存在 5 个明显的发光峰, 其中 439 nm , 658 nm , 880 nm 处为衬底 Si(100) 的发光峰位. GaN 纳米线在 373 nm 处表现出本征激发光^[29], 通过(1)式计算得出此样品在 373 nm 的主发光峰位带隙宽为 3.32 eV ,

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m/s}}{373 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.32 \text{ eV}, \quad (1)$$

其中, h 为普朗克常量; c 为真空中的光速; λ 为波长; E_g 为带隙宽度.

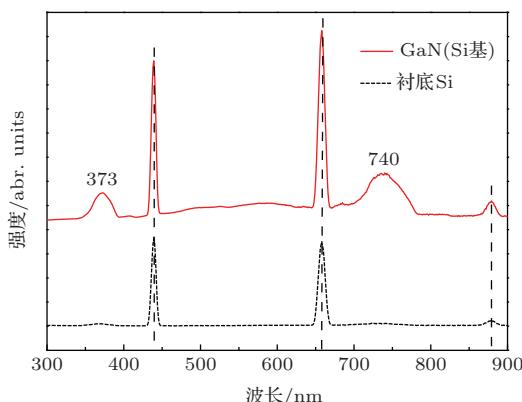


图 5 GaN 纳米线 PL 图谱

与文献[1, 2]报道的 GaN 禁带宽度为 3.39 eV 相比存在 0.07 eV 的差距, 表现出红移现象, 造成这种现象的原因可能是纳米线中存在的残余应力和缺陷^[30]. PL 谱中在 740 nm 处还出现一个明显的峰位根据已有文献^[31, 32]推测应该是由 GaN 纳米线的深层缺陷和杂质引起.

图 6 为样品的场发射 $J-E$ 及 $F-N$ 曲线, 若定义开启电场为当电流密度达到 $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时的电场强度^[33, 34], 测试样品的开启电场 $E_{on} = 9.3\text{ V}/\mu\text{m}$. 当电场强度达到 $15\text{ V}/\mu\text{m}$ 时电流密度达到最大值 $130.7\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 通过比较文献与实验数据发现, 高密度、生长不均匀的 GaN 纳米线薄膜的开启电场为 $12\text{ V}/\mu\text{m}$ ^[18], 而具有尖端形貌的纳米柱阵列开启电场为 $3.35\text{ V}/\mu\text{m}$ ^[3]. 这些说明薄膜的纳米线方

向性、线密度及尖端形貌对场发射性能存在较大影响. 由于本文所制备的 GaN 纳米线薄膜生长方向不一、线密度较小, 导致其开启电场相对较高为 $9.3\text{ V}/\mu\text{m}$.

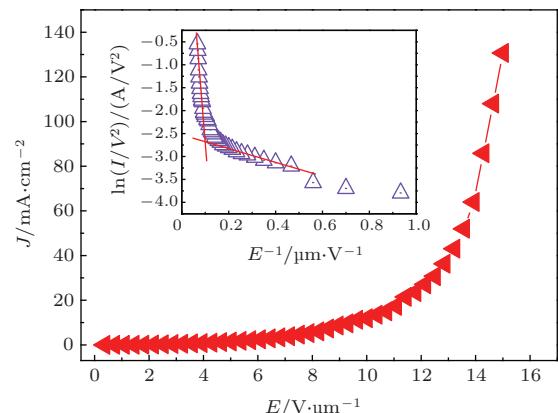


图 6 样品场发射 $J-E$ (内插图为 $F-N$ 曲线)

以下将基于场发射 $F-N$ 方程^[33]对样品的场发射机理进行进一步分析:

$$J = A \left(\frac{E^2 \beta^2}{\Phi} \right) \exp \left(- \frac{B \Phi^{3/2}}{\beta E} \right), \quad (2)$$

其中, A , B 为常数其值分别为 1.56 和 6440 ; J 为电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); E 为所加场强 ($\text{V}/\mu\text{m}$); Φ 为功函数; β 为场增强因子.

由(2)式可得 $F-N$ 曲线中斜率的表达式:

$$K = \frac{d(\ln(J/E^2))}{d(1/E)} = - \frac{6.44 \times 10^3 \Phi^{3/2}}{\beta}. \quad (3)$$

假设 GaN 的功函数 Φ 为 4.1 eV ^[18], 计算可得到制备的 GaN 纳米线的场增强因子 β 为 789.18 . 从其 $F-N$ 曲线(图 6 内插图)可知, 场发射 $F-N$ 曲线在高场下可以拟合为直线, 说明样品在高场下为场电子遂穿发射. 但从图中也可看出, 在高场与低场下所拟合直线的斜率显著不同. 由(3)式可知, $F-N$ 曲线斜率由功函数 Φ 和场增强因子 β 决定, 因此 $F-N$ 曲线出现两条不同斜率的拟合直线, 应来源于 Φ 和(或) β 的变化. 其变化的原因可能是在场发射测试过程中, 随着场强增强, 电流增大, 焦耳热的产生将使 GaN 纳米线形貌结构遭到损坏, 使有效场发射面积减小. 且这种影响将会随着阴极-阳极间距的缩小和场强的增强表现的更加明显, 以致在小阳极-阴极间距情况下高场强条件下场发射测试完后, 其样品表面发现明显的烧蚀痕迹. 但在焦耳热的作用下, 吸附在 GaN 纳米线表面的 O 发生

解吸附^[35]使得GaN纳米线的表面功函数降低综上原因, GaN纳米线薄膜在不同场强下, 其场发射表现出不同电子发射行为, 最终导致在F-N曲线中呈现出两条斜率显著不同的拟合直线。

5 结 论

本文摒弃具有腐蚀性的NH₃为反应前驱体制备GaN纳米线的传统工艺。采用PECVD方法, 以离子态的N和Ga₂O₃为前驱体, 在1050 °C, 低真空间度条件下成功制备出高质量单晶取向的GaN纳米线薄膜, 所制备的GaN纳米线为直径在20 nm左右的六方纤锌矿结构单晶体。将为低成本大规模GaN纳米线器件应用提供了可靠的材料制备技术。进一步通过对GaN纳米线薄膜Raman光谱及PL光谱的研究发现, 所制备的GaN纳米线存在显著的纳米尺寸效应。但由于纳米线生长方向性不一致及密度较低使得其场发射开启电场相对较高为9.3 V/μm。另外, 研究发现通过炭粉的还原及离子态H的保护, 可以避免Ga₂O₃中氧元素对GaN纳米线的影响。且离子态N与Ga的结合力较强, 更易制备出高结晶性GaN纳米线为制备高质量GaN纳米提供了一种新思路。

参考文献

- [1] David Tsivion, Mark Schwartzman, Ronit Popovitz-Biro, Palle von Huth, Ernesto Joselevich 2011 *Science* **333** 1003
- [2] Yongho Choi, Mario Michan, Jason L Johnson, Al-i Kashefian Naieni, Ant Ural 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 044308
- [3] Avit G, Lekhal K, Andre Y, Bougerol C, Reveret F, Leymarie J, Gil E, Monier G, Castelluci D, Trassoudaine A 2014 *Nano Lett.* **14** 559
- [4] Chen C C, Li Y W, Ru Z S, Xue M W, Bo Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 77701 (in Chinese)[陈程程, 刘立英, 王如志, 宋雪梅, 王波, 严辉 2013 物理学报 **62** 77701]
- [5] Zhang M L, Yang R X, Li Z X, Cao X Z, Wang B Y, Wang X Hui 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117103 (in Chinese)[张明兰, 杨瑞霞, 李卓昕, 曹兴忠, 王宝义, 王晓晖 2013 物理学报 **62** 117103]
- [6] Han W Q, Fan S S, Li Q Q, Hu Y D 1997 *Science* **277** 1287
- [7] Wang X H, Chang B K, Qian Y S, Gao P, Zhang Y J, Qiao J L, Du X Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057902 (in Chinese)[王晓晖, 常本康, 钱芸生, 高频, 张益军 2011 物理学报 **60** 057902]
- [8] Shi W S, Zhang Y F, Wang N, Lee C S, Lee S T 2001 *Chem. Phys. Lett.* **345** 377
- [9] Peng H Y, Wang N, Zhou X T, Zheng Y F, Lee C S, Lee S T 2000 *Chem. Phys. Lett.* **327** 263
- [10] Maoqi He, Indira Minus, Piezhen Zhou, Mohammed S N, Halpern J B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3731
- [11] Tevye Kuykendall, Peter Pauzauskis, Sangkwon Lee, Zhang Y F, Joshua Goldberger, Yan P D 2003 *Nano Lett.* **3** 1063
- [12] Liu B D, Bando Y, Tang C C, Xu F F, Hu J Q, Golberg D 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 17082
- [13] Wang Ying, Xue C S, Zhuang H Z, Wang Z P, Zhang D D, Huang Y L, Liu W J 2009 *Applied Surface Science* **255** 7719
- [14] Dinh D V, Kang S M, Yang J H, Kim S W, Yoon D H 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 495
- [15] Yongho Choi, Mario Michan, Jason L Johnson, Al-i Kashefian Naieni, Ant Ural 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 044308
- [16] Yang Y, Ling Y C, Wang G M, Lu X H, Tong Y X, Yat Li 2013 *Nano scale* **5** 1820
- [17] Wang Y Q, Wang R Z, Li Y J, Zhang Y F, Zhu M K, Wang B B, Hui Yan 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 1626
- [18] Chen C C, Yeh C C, Chen C H, Yu M Y, Liu H L, Wu J J, Chen K H, Chen L C, Peng J Y, Chen Y F 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 2791
- [19] Jason L Johnson, Yongho Choi, Ant Ural 2008 *J. Vac. Sci. Technol. B* **26** 1841
- [20] Wang B B, Dong G B, Xu X Z 2011 *Applied Surface Science* **258** 1677
- [21] Voslker Schmidt, Ulrich Gösele 2007 *Science* **316** 698
- [22] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [23] Peng H Y, Wang N, Zhou X T, Zheng Y F, Lee C S, Lee S T 2000 *Chem. Phys. Lett.* **327** 263
- [24] Hannon J B, Kodambaka S, Ross F M, Tromp R M 2006 *Nature* **440** 69
- [25] Li J Y, Chen X L, Cao Y G, Qiao Z Y, Lan Y C 2000 *Applied Physics A Materials Science & Processing* **71** 345
- [26] Liu H L, Chen C C, Chia C T, Yeh C C, Chen C H, Yu M Y, Keller S, Denbaars S P 2001 *Chemical Physics Letters* **345** 245
- [27] Ogino T, Aoki M 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 2395
- [28] Campbell I H, Fauchet P M 1986 *Solid State Communications* **58** 739
- [29] Chang K W, Wu J J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7796
- [30] Ghulam Nabi, Chuanbao Cao, Sajad Hussain, Waheed S Khan, Sagar R R, Zulfiqar Ali, Butt F K, Zahid Usman, Dapeng Yu 2012 *Cryst. Eng. Comm.* **14** 8492
- [31] Lyu S C, Cha O H, Suh E K, Ruh H, Lee H J, Lee C J 2003 *Chemical Physics Letters* **367** 136
- [32] Chin A H, Ahn T S, Li H W, Vaddiraju S, Bardeen C J, Ning C Z, Sunkara M K 2007 *Nano Letters* **7** 626
- [33] Ng D K T, Hong M H, Tan L S, Zhu Y W, Sow C H 2007 *Nanotechnology* **18** 375707
- [34] Gan H Y, Liu H B, Li Y J, Zhao Q, Li Y L, Wang S, Jiu T G, Wang N, He X R, Yu D P, Zhu D B 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12452
- [35] Dang C, Wang B B, Wang F Y 2009 *Vacuum* **83** 1414

Preparation of GaN nanowires by nonammonia method and their photoelectronic properties^{*}

Zhao Jun-Wei¹⁾ Zhang Yue-Fei^{2)†} Song Xue-Mei¹⁾ Yan Hui¹⁾ Wang Ru-Zhi^{1)‡}

1) (Laboratory of Thin Film Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (Institute of Solid State Microstructures and Properties, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 14 January 2014; revised manuscript received 25 February 2014)

Abstract

Single-crystal hexagonal wurtzite GaN nanowires were successfully synthesized by using plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) via vapor-liquid-solid (V-L-S) mechanism, under the condition of non-ammonia at 1050 °C. Raman spectra show that the as-synthesized nanowires have large disorder surface, in which there is a significantly small size effect. Furthermore, it is also observed that the prepared nanowires have typical photoluminescence characteristics and good field emission properties.

Keywords: GaN nanowires, non-ammonia, field emission, photoluminescence

PACS: 77.55.dj, 81.07.Gf, 61.43.-j, 79.70.+q

DOI: 10.7498/aps.63.117702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274029, 11074017), the Importation and Development of High-Caliber Talents Project of Beijing Municipal Institutions, China (Grant No. C-IT&TCD201204037), the Jing-Hua Talents Project of Beijing University of Technology, China (Grant No. 2014-JH-L07), the Beijing Nova program (Grant No. 2080B10), and the Foundation on the Creative Research Team Construction Promotion Project of Beijing Municipal Institution, China (Grant No. IDHT20140506).

† Corresponding author. E-mail: yfzhang@bjut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wrz@bjut.edu.cn