

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 β -Ga₂O₃ 纳米线及其特性研究

冯秋菊 李芳 李彤彤 李昀铮 石博 李梦轲 梁红伟

Growth and characterization of grid-like β -Ga₂O₃ nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method

Feng Qiu-Ju Li Fang Li Tong-Tong Li Yun-Zheng Shi Bo Li Meng-Ke Liang Hong-Wei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 218101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180805

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[金辅助催化方法制备 GaAs 和 GaAs/InGaAs 纳米线结构的形貌表征及生长机理研究](#)

Morphology characterization and growth mechanism of Au-catalyzed GaAs and GaAs/InGaAs nanowires
物理学报.2018, 67(18): 188101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180220>

[高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展](#)

Research progress of high-quality monolayer MoS₂ films

物理学报.2018, 67(12): 128103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

[图形化蓝宝石衬底上有序微米半球形 SnO₂ 的生长、结构和光学特性研究](#)

Growth, structural and optical properties of orderly SnO₂ microhemispheres on patterned sapphire substrates

物理学报.2017, 66(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.038101>

[衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂 p 型 ZnO 纳米材料形貌和特性的影响](#)

Influences of the substrate position on the morphology and characterization of phosphorus doped ZnO nanomaterial

物理学报.2014, 63(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168101>

[等离子体增强化学气相沉积工艺制备 SiON 膜及对硅的钝化](#)

Preparation of SiON film by plasma enhanced chemical vapor deposition and passivation on Si

物理学报.2014, 63(12): 128102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.128102>

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 β -Ga₂O₃ 纳米线及其特性研究*

冯秋菊^{1)†} 李芳¹⁾ 李彤彤¹⁾ 李昀铮¹⁾ 石博¹⁾ 李梦轲¹⁾ 梁红伟²⁾

1) (辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) (大连理工大学微电子学院, 大连 116024)

(2018年4月25日收到; 2018年7月19日收到修改稿)

利用外电场辅助化学气相沉积(CVD)方法,在蓝宝石衬底上制备出了由三组生长方向构成的网格状 β -Ga₂O₃纳米线.研究了不同外加电压大小对 β -Ga₂O₃纳米线表面形貌、晶体结构以及光学特性的影响.结果表明:外加电压的大小对样品的表面形貌有着非常大的影响,有外加电场作用时生长的 β -Ga₂O₃纳米线取向性开始变好,只出现了由三组不同生长方向构成的网格状 β -Ga₂O₃纳米线;并且随着外加电压的增加,纳米线分布变得更加密集、长度明显增长.此外,采用这种外电场辅助的CVD方法可以明显改善样品的结晶和光学质量.

关键词: 外电场, 化学气相沉积, β -Ga₂O₃, 纳米线

PACS: 81.15.Gh, 61.82.Fk, 81.07.Gf

DOI: 10.7498/aps.67.20180805

1 引言

β -Ga₂O₃是一种直接宽禁带半导体材料,禁带宽度在4.5—4.9 eV之间,大于GaAs及GaN等第二代和第三代化合物半导体材料,具有击穿场强高以及化学性质稳定等特点,被认为是高效、大功率电力电子器件的优选材料^[1-3].此外, β -Ga₂O₃由于具有高近紫外透过率、日盲波段光响应及气体敏感等诸多优良特性已在紫外透明电极、日盲探测器、气体传感器和平板显示等多个领域备受关注^[4-6].

近年来,一维纳米材料如纳米线、纳米棒和纳米带等除了展现出自身优于块体材料的比表面积外,还显示出了优于常规块体和薄膜材料的结晶质量,通常为单晶结构,因而在力学韧性、气体敏感性和光电性能上表现出了许多优异的性能,备受研究学者的关注^[7-12].目前研究者已经采用脉冲激光沉积法^[13]、水热法^[14]以及射频磁控溅射^[15]等方法生长出了 β -Ga₂O₃纳米材料,但从文献报

道的结果来看,制备出的 β -Ga₂O₃纳米结构取向性并不好^[16,17],特别是纳米材料的横向可控生长,很难实现.因此,在纳米结构的制备方面需要突破一些传统的生长机理,尝试一些创新的生长方法.本课题组^[18]提出将外电场引入到传统的化学气相沉积设备中,在纳米材料的可控生长方面做了一些研究工作,并取得了一些较好的研究结果.本文采用外电场辅助的化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)方法,生长出了由3个横向方向构成的网格状结构 β -Ga₂O₃纳米线,并对其形貌、结构、光学等特性和生长机理进行了研究.

2 实验

利用CVD设备,在不同外加电压的作用下,在蓝宝石衬底上制备 β -Ga₂O₃纳米线.首先利用离子溅射仪在蓝宝石衬底上溅射一层金膜,金膜的厚度约为15 nm.选用纯度为99.99%的金属Ga作为

* 国家自然科学基金(批准号: 61574026, 11405017)和辽宁省自然科学基金(批准号: 201602453)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn

源材料, 称量后将其放在石英舟的中央位置, 在 Ga 源的下方平行摆放两个铂片, 两个铂片之间的间隔约为 1.5 cm, 分别作为正负电极, 将镀有金膜的蓝宝石衬底放在两个铂电极之间. 两个铂片电极经铂丝与直流电源相连接, 具体的实验装置如图 1 所示. 选用高纯度的氩气作为载气, 其流量为 200 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 反应气体为氧气. 生长温度设置为 900 °C, 生长时间为 20 min, 待整个实验结束后, 冷却至室温后将样品取出. 不同外加电压下制备的样品生长参数如表 1 所列.

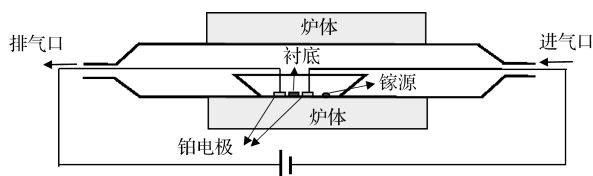


图 1 CVD 实验装置结构图

Fig. 1. Schematic diagram of CVD equipment.

表 1 不同外加电压下样品的生长参数

Table 1. Growth parameters of samples under different external electric voltage.

Mass/g	Voltage/V	Growth temperature/°C	Flow rate/sccm	
			O ₂ gas	Ar carrier gas
A	0	900	2	200
B	10	900	2	200
C	25	900	2	200
D	40	900	2	200

本实验采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM, Hitachi TM3030) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 对样品的表面形貌进行表征, 采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪对样品的晶体结构进行测试, 光学特性应用 He-Cd 激光器 ($\lambda = 325 \text{ nm}$) 为激发光源的光致发光谱仪 (Jobin Yvon HR320) 进行研究.

3 结果与讨论

3.1 样品的表面形貌分析

图 2 给出了不同外加电压下样品 A—D 的 SEM 图, 可以发现随着外加电压的增大, 样品的表面形貌发生了非常明显的变化. 为了更清楚地看清纳米线的形貌和尺寸, 给出了在外加电场下

生长的样品 B—D 的高放大倍数 SEM 图, 如图 3 所示. 图 2(a) 为未加电压时生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品, 可以看出, 样品表面由一些取向比较杂乱的纳米线组成, 且纳米线的尺寸并不均一. 当外加电压为 10 V 时, 在样品 B 的 SEM 图 (见图 2(b) 和图 3(a)) 中可看到, 纳米线的取向性开始变好, 只出现了三个交叉方向的纳米线阵列, 并且每个方向的纳米线都保持相互平行, 只是纳米线的分布还比较稀疏, 纳米线的直径和长度分别约为 80 nm 和 5 μm . 随着外加电压的进一步增加, 在外加电压为 25 V 的样品 C 中 (见图 2(c) 和图 3(b)) 可以发现, 纳米线的分布变得比较密集, 但纳米线的直径还不太均一. 此外还发现, 样品 C 中的纳米线也是沿三组相互交叉的方向网格状生长, 且纳米线的长度和样品 B 相比明显变长. 当外加电压为 40 V 时, 在样品 D 的 SEM 图中可看到, 纳米线的分布变得更加密集, 而且纳米线的尺寸变得比较均匀, 纳米线的平均长度约为 15 μm , 其直径约为 80 nm. 为了更清楚地看出纳米线的生长方向, 在生长前于镀好金膜的衬底上划出一些道痕, 把道痕中的金膜去掉, 由于划痕处没有催化剂金膜, 所以在该位置并没有纳米线的生长, 如图 2(d) 所示. 在有划痕的位置可以清楚地发现, 纳米线呈现两个交叉方向的生长 (由于第三个生长方向和划痕平行, 所以在划痕处无法生长). 通过上面的分析可知, 采用这种外电场辅助 CVD 方法, 制备出了由三组不同生长方向构成的网格状 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线.

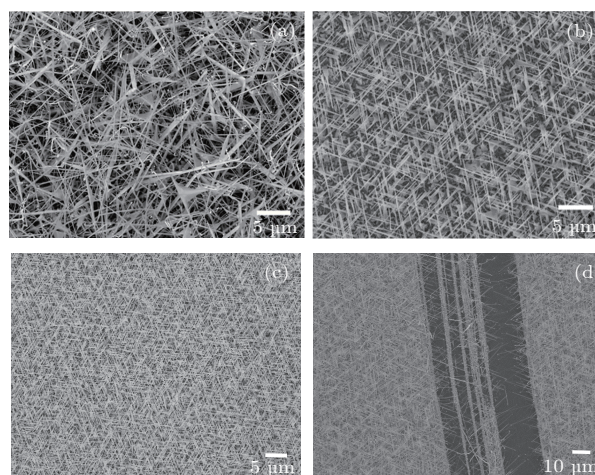


图 2 样品 A—D 的 SEM 图 (a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C; (d) 样品 D

Fig. 2. SEM images of samples A—D: (a) Sample A; (b) sample B; (c) sample C; (d) sample D.

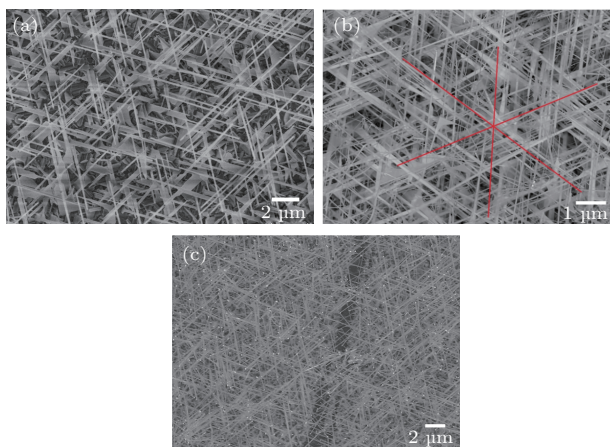


图3 样品B—D 高放大倍数下的SEM图 (a) 样品B; (b) 样品C; (c) 样品D

Fig. 3. SEM images of samples B–D at high magnification: (a) Sample B; (b) sample C; (c) sample D.

此外, 利用TEM和选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)对样品D纳米线的形貌和结构进行了进一步研究, 图4给出了样品D的TEM照片和SAED图. 从TEM照片可以清晰地看出, 纳米线的直径约为80 nm, 与SEM观察到的结果相符合. 此外, 从内插图SAED图可以看出, 纳米线的衍射图样为整齐的斑点状结构, 表明生长的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线为单晶结构. 由于在制样过程中, 刀片会将衬底上的一些纳米线刮断, 导致切割出一些小的纳米线碎片和颗粒, 这些物质会少量地附着在纳米线上(在图4的TEM照片中也可以清晰地看出这些杂质的存在), 所以在SAED图中还出现了一些环状结构.

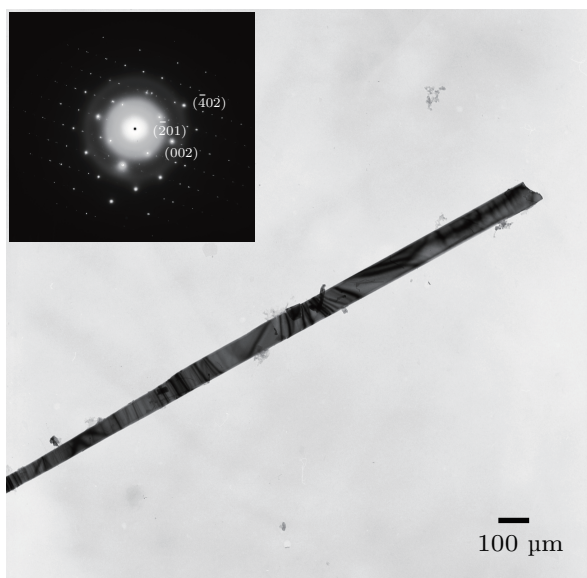


图4 样品D的TEM照片(内插图为SAED衍射图)

Fig. 4. TEM image of the sample D. Inset shows the SAED pattern.

3.2 样品的生长机理

采用CVD法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线, 主要的生长机理有气-液-固(VLS)生长机制和气-固生长机制^[19]. 在实验中由于采用金作为催化剂, 而且在SEM图像中也发现了在纳米线的顶部存在有半球状的金属颗粒, 所以其生长机理应该为VLS生长机制. 此外, 由上面SEM图分析可知, 外加电压的大小对生长的样品形貌有着很大的影响. 在有电压的情况下, 纳米线的取向性变好, 纳米线的生长方向由原来的杂乱无章到只有三组方向. 另外, 随着外加电压的增加, 纳米线变得密集, 长度也明显增长. 这些变化都与外加电压有关, 在电场辅助生长材料方面, 已有一些少量研究工作的报道. 2000年, 宾夕法尼亚州大学的Smith等^[20]发现, 在电场辅助下, 可以制备出排列的金属纳米线. 2003年, Kumar等^[21]发现, 采用直流电场辅助方法可以制备出良好排列的碳纳米管. 2014年, 清华大学Zong和Zhu^[22]在《Nanoscale》杂志上报道了采用电场辅助水溶液的方法在两个微电极之间制备ZnO纳米棒, 通过控制直流电压的大小控制纳米棒的生长位置和方向. 可以发现, 将外电场应用在材料的生长过程, 会对材料的生长方向、晶体结构和光学性能等方面产生较大影响, 但关于电场引入后使材料发生变化的机理解释, 目前还不是很清楚. 对于本文实验引入电场后出现的这些变化可能是由于在CVD设备中引入电场后, 在衬底及 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 表面产生电荷, 从而加速了生长过程中 Ga^{3+} 和 O^{2-} 离子的迁移, 促进了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的生长, 即在图2中所呈现的纳米线随外加电压的增加而变长和密集. 对于图2中呈现的只有3个特定的生长方向我们认为多方面原因共同作用的结果, 可能与电极片的位置、衬底的选择和材料本身的特性有关.

3.3 样品的晶体结构

图5为样品A—D的XRD图谱. 从图5可以看出, 对于所有样品A—D, 除了来自于蓝宝石衬底(006)面的衍射峰外, 其他衍射峰都与单斜结构 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 标准卡片相符合, 对应卡片编号为JCPDS 43-1012. 另外, 从图5也能看出样品A的衍射峰数量比较多. 当有外加电压作用到样品上, 且外加电压为10 V时, 在样品B中发现的衍射峰数量明显

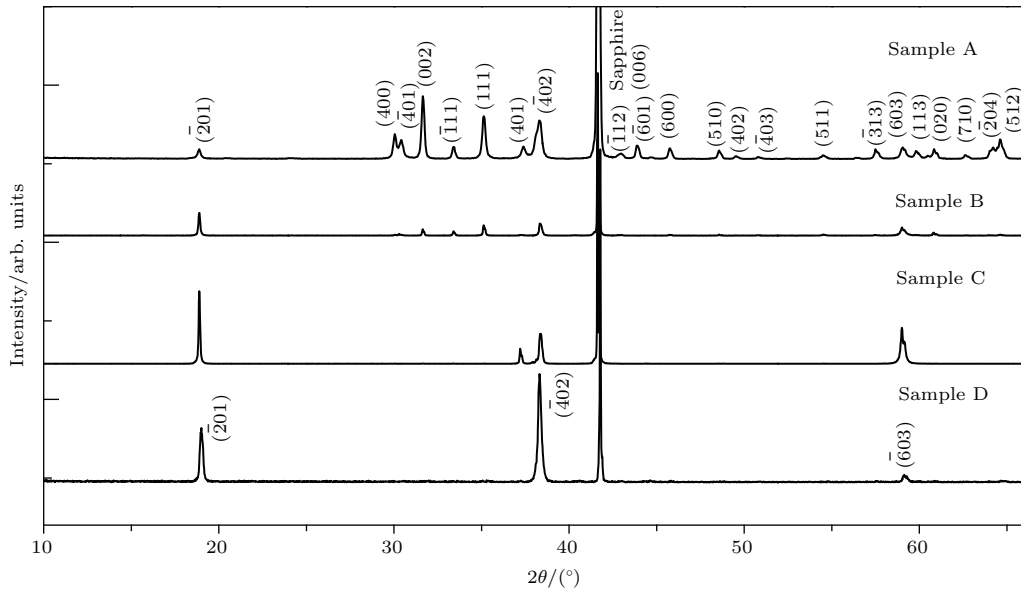


图5 样品A—D的XRD图

Fig. 5. XRD patterns of samples A–D.

减少, 这说明样品的结晶质量在变好. 随着外加电压的进一步增加, 当外加电压为40 V时, 在样品D中只出现了三个很强的衍射峰, 分别对应于 β -Ga₂O₃的(201)面、(402)面和(603)面, 可以看出这三个晶面相互平行. 上面的测试结果说明, 采用这种外电场辅助CVD方法生长的样品, 随着外加电压的增加可以明显改善结晶质量.

3.4 样品的吸收光谱

为了研究样品的光学特性, 对未加电压和加电压生长的样品A—D进行了吸收光谱的表征, 测量结果如图6所示.

由于 β -Ga₂O₃是直接带隙的宽禁带半导体材料, 可根据下面的能级跃迁公式做出 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 的曲线^[23],

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

式中A为常数, α 为吸收系数, E_g 为禁带宽度, $h\nu$ 为光子能量. 将图6中曲线的线性部分反向延长, 与光子能量轴($h\nu$)交于一点, 则该交点横坐标所示的能量大小即可认为是该材料的光学带隙值. 根据图6可以获得样品A的 E_g 值约为4.62 eV, 加电场制备的样品B—D的 E_g 分别约为4.73, 4.79和4.81 eV, 从获得的数值结果来看, 样品C和D的光学带隙值比较接近, 都大于样品A, 即出现了蓝移现象. 蓝移的原因可能与外电场作用下纳米线的晶

体质量明显变好有关, 前面的SEM和XRD结果可以证明此观点.

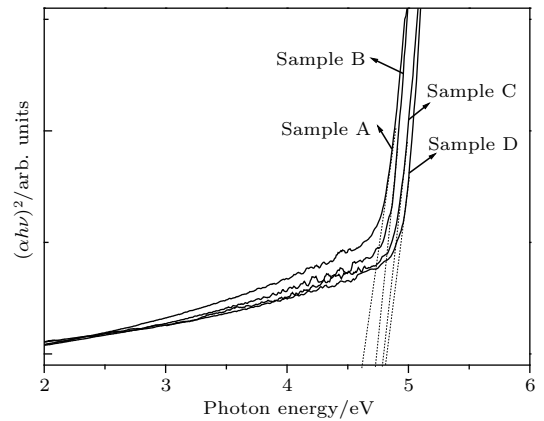


图6 样品A—D的 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $(h\nu)$ 函数曲线

Fig. 6. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ curves of samples A–D.

4 结论

利用外电场辅助CVD方法, 在蓝宝石衬底上生长出了具有网格状结构的 β -Ga₂O₃纳米线. 通过研究发现, 外加电压的大小对样品的表面形貌有非常大的影响, 有外加电场作用时, 生长的纳米线取向性变好, 只出现了由三组不同生长方向所构成的网格状纳米线, 并且随着外加电压的增加, β -Ga₂O₃纳米线的分布变得更加密集、长度也明显变长. 在XRD谱中发现, 随着外加电压的增加, 衍射峰的数量明显变少, 当外加电压为40 V时, 就只

出现($\bar{2}01$), ($\bar{4}02$) 和 ($\bar{6}03$) 晶面的衍射峰, 这表明采用这种外电场辅助的 CVD 方法可以明显改善样品的结晶质量. 此外, 随着外加电压的增加, 样品的吸收边还出现了明显的蓝移现象.

参考文献

- [1] Ma H L, Su Q, Lan W, Liu X Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7322 (in Chinese) [马海林, 苏庆, 兰伟, 刘雪芹 2008 物理学报 **57** 7322]
- [2] Feng Q J, Liu J Y, Yang Y Q, Pan D Z, Xing Y, Shi X C, Xia X C, Liang H W 2016 *J. Alloys Compd.* **687** 964
- [3] Li Y, Tokizono T, Liao M, Zhong M, Koide Y, Yamada I, Delaunay J J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3972
- [4] Ma H L, Su Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 116701 (in Chinese) [马海林, 苏庆 2014 物理学报 **63** 116701]
- [5] Hegde M, Hosein I D, Radovanovic P V 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 17450
- [6] Kumar R, Dubey P K, Singh R K, Vaz A R, Moshkalev S A 2016 *RSC Adv.* **6** 17669
- [7] Miller D R, Akbar S A, Morris P A 2017 *Nano-Micro Lett.* **9** 33
- [8] Gu Y Y, Su Y J, Chen D, Geng H J, Li Z L, Zhang L Y, Zhang Y F 2014 *Cryst. Eng. Comm.* **16** 9185
- [9] Tang C M, Liao X Y, Zhong W J, Yu H Y, Liu Z W 2017 *RSC Adv.* **7** 6439
- [10] Peng M Z, Zheng X H, Ma Z G, Chen H, Liu S J, He Y F, Li M L 2018 *Sens. Actuators, B* **256** 367
- [11] Li Y W, Stoica V A, Sun K, Liu W, Endicott L, Walrath J C, Chang A S, Lin Y H, Pipe K P, Goldman R S, Uher C, Clarke R 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 201904
- [12] Tsivion D, Schwartzman M, Popovitz B R, Huth P V, Joselevich E 2011 *Science* **333** 1003
- [13] Lee S A, Hwang J Y, Kim J P, Jeong S Y, Cho C R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182906
- [14] Kang B K, Mang S R, Lim H D, Song K M, Song Y H, Go D H, Jung M K, Senthil K, Yoon D H 2014 *Mater. Chem. Phys.* **147** 178
- [15] Park S Y, Lee S Y, Seo S H, Noh D Y, Kang H C 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 105001
- [16] Jangir R, Porwal S, Tiwari P, Mondal P, Rai S K, Srivastava A K, Bhaumik I, Ganguli T 2016 *AIP Adv.* **6** 035120
- [17] Lee S Y, Choi K H, Kang H C 2016 *Mater. Lett.* **176** 213
- [18] Feng Q J, Liang H W, Mei Y Y, Liu J Y, Ling C C, Tao P C, Pan D Z, Yang Y Q 2015 *J. Phys. Mater. C* **3** 4678
- [19] Terasako T, Kawasaki Y, Yagi M 2016 *Thin Solid Films* **620** 23
- [20] Smith P A, Nordquist C D, Jackson T N, Mayer T S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1399
- [21] Kumar M S, Lee S H, Kim T Y, Kim T H, Song S M, Yang J W, Nahm K S, Suh E K 2003 *Solid-State Electron.* **47** 2075
- [22] Zong X, Zhu R 2014 *Nanoscale* **6** 12732
- [23] Kumar S, Sarau G, Tessarek C, Bashouti M Y, Hähnel A, Christiansen S, Singh R 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 435101

Growth and characterization of grid-like β -Ga₂O₃ nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method*

Feng Qiu-Ju^{1)†} Li Fang¹⁾ Li Tong-Tong¹⁾ Li Yun-Zheng¹⁾ Shi Bo¹⁾
Li Meng-Ke¹⁾ Liang Hong-Wei²⁾

1) (School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

2) (School of Microelectronics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 25 April 2018; revised manuscript received 19 July 2018)

Abstract

Gallium oxide (Ga₂O₃) has five crystalline polymorphs, i.e. corundum (α -phase), monoclinic (β -phase), spinel (γ -phase), bixbite (δ -phase) and orthorhombic (ε -phase). Among these phases, the monoclinic structured β -Ga₂O₃ is the most stable form, and is a ultraviolet (UV) transparent semiconductor with a wide band gap of 4.9 eV. It is a promising candidate for applications in UV transparent electrodes, solar-blind photodetectors, gas sensors and optoelectronic devices. In recent years, one-dimensional (1D) nanoscale semiconductor structures, such as nanowires, nanobelts, and nanorods, have attracted considerable attention due to their interesting fundamental properties and potential applications in nanoscale opto-electronic devices.

Numerous efforts have been made to fabricate such devices in 1D nanostructures such as nanowires and nanorods. Comparing with the thin film form, the device performance in the 1D form is significantly enhanced as the surface-to-volume ratio increases. In order to realize β -Ga₂O₃ based nano-optoelectronic devices, it is necessary to obtain controlled-synthesis and the high-quality β -Ga₂O₃ nanomaterials. According to the present difficulties in synthesizing β -Ga₂O₃ nanomaterials, in this paper, the grid-like β -Ga₂O₃ nanowires are prepared on sapphire substrates via electric field assisted chemical vapor deposition method.

High-purity metallic Ga (99.99%) is used as Ga vapor source. High-purity Ar gas is used as carrier gas. The flow rate of high-purity Ar carrier gas is controlled at 200 sccm. Then, oxygen reactant gas with a flow rate of 2 sccm enters into the system. The temperature is kept at 900 °C for 20 min. The effect of the external electric voltage on the surface morphology, crystal structure and optical properties of β -Ga₂O₃ nanowires are investigated. It is found that the external electric voltage has a great influence on the surface morphology of the sample. The orientation of the β -Ga₂O₃ nanowires grown under the action of an applied electric field begins to improve. Only a grid composed of three different growth directions appears. And with the increase of applied voltage, the distribution of nanowires becomes denser and the length increases significantly. In addition, it is found that the chemical vapor deposition method assisted by this external electric field can significantly improve the crystallization and optical quality of the samples.

Keywords: external electric field, chemical vapor deposition, β -Ga₂O₃, nanowires

PACS: 81.15.Gh, 61.82.Fk, 81.07.Gf

DOI: [10.7498/aps.67.20180805](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61574026, 11405017) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 201602453).

† Corresponding author. E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn