

四方结构 GaN 纳米线制备、掺杂调控 及其场发射性能研究*

杨孟骥¹⁾ 姬宇航²⁾ 梁琦¹⁾ 王长昊¹⁾ 张跃飞³⁾
张铭¹⁾ 王波¹⁾ 王如志^{1)†}

1) (北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

2) (北京航空航天大学物理学院, 北京 100191)

3) (北京工业大学固体微结构与性能研究, 固体微结构与性能北京市重点实验室, 北京 100124)

(2020年3月25日收到; 2020年5月7日收到修改稿)

作为最重要的第三代半导体材料之一, 纳米氮化镓 (GaN) 也引起了人们的广泛关注与重视. 本文采用微波等离子体化学气相沉积 (microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD) 系统, 成功地制备出了四方截面的 GaN 纳米线, 其纳米线半径为 300—500 nm, 长度为 15—20 μm . 研究发现, 通过调控掺杂 Mg 的比例, 可以实现其截面结构从三方向四方转变. 通过进一步地研究 Mg 掺杂调控其截面结构的物理机制, 提出其三方-四方截面结构的转变应该来源于其纳米线的气-液-固 (VLS) 生长向自催化气-固 (VS) 生长模式的转变. 对所制备的纳米线进行了光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱分析, 结果表明四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线发光峰红移至 386 nm. 采用所制备的纳米线进行了场发射性能研究, 结果表明四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线开启电场为 5.2 V/ μm , 并能保持较高电流密度, 相较于三方结构未掺杂 GaN 纳米线场发射性能有一定提高, 进而分析掺杂以及形貌结构对 GaN 纳米线场发射的影响机制. 研究结果不仅给出了一种四方结构 GaN 纳米线的制备方法, 同时也为纳米线结构调控提出了新的思路与方法, 将为新型纳米线器件设计与制作提供了新的技术手段.

关键词: 氮化镓 (GaN), 四方结构纳米线, Mg 掺杂, 场发射

PACS: 78.67.Uh, 78.66.Fd, 79.70.+q, 81.16.Be

DOI: 10.7498/aps.69.20200445

1 引言

GaN 是第三代宽禁带半导体典型代表, 具有电子迁移率高, 击穿电压高, 抗腐蚀性能强等优点, 其纳米线材料兼具小尺寸效应以及量子效应等优势, 在微型电子元器件领域有巨大应用前景^[1-4]. 随着人们对于半导体器件性能要求的不断提升, 通过对 GaN 纳米线进行掺杂改性及形貌调控来满足不同工作环境的需求成为当下研究热点之一.

目前主要采用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法^[5,6]、金属有机物化合物化学气相沉积 (metallic organic compounds chemical vapor deposition, MOCVD) 法^[7,8] 以及分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 法^[9,10] 制备 GaN 纳米线^[11]. CVD 法制备 GaN 纳米线多采用 NH_3 作为 N 源, 对设备有一定的腐蚀性, 尾气处理不当会对环境造成损害. MOCVD 和 MBE 两种方式生长条件可控性高、样品纯度及形貌较好, 但其工艺较为复杂, 制备成本较高. 近年来, 我们发展

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774017, 51761135129) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wrz@bjut.edu.cn

了一种基于等离子体增强化学气相沉积 (plasma enhance chemical vapor deposition, PECVD) 的无氨法制备 GaN 纳米线^[12-14] 工艺, 采用 N_2 取代 NH_3 作为 N 源, 降低 NH_3 对设备的损伤, 简化纳米线制备流程, 有效降低其制备成本. GaN 晶体结构属于六方晶系^[15], 所以目前制备的 GaN 纳米线形貌多为三方结构以及六方结构^[13,16], 四方结构纳米线较难制备. 纳米线形貌可以通过控制反应体系中的衬底种类^[17], 催化剂^[18,19], 气体环境^[13] 等方式进行调控. Schoo 等^[6] 通过调节 GaN 纳米线升温速度以及 N 源浓度, 调控 GaN 纳米线形核过程, 使之生长为特殊形貌, 进而得到三方结构、六方结构以及四方结构的 GaN 纳米线. 由于四方结构 GaN 纳米线制备难度较大, 缺乏实验制备基础, 故当前主要采用第一性原理计算对其性能进行研究. Srivastav 等^[20] 通过对比生长方向为 $[1\bar{1}00]$ 的三方结构 GaN 纳米线与长方向为 $[1\bar{1}20]$ 的四方结构 GaN 纳米线单原子结合能, 发现四方结构 GaN 纳米线相较三方结构更稳定. 延 $[1\bar{1}00]$ 方向生长的四方 GaN 纳米线有更强的金属性能, 可以应用于纳米电子器件的连接领域^[21]. 本课题组长期致力于研究 GaN 纳米材料结构调控及其对于场发射性能的影响: Wang 等^[22] 采用无氨法制备出了 GaN 纳米线并测试其场发射性能, 纳米线开启电场最低可达 $0.86\text{ V}/\mu\text{m}$, 纳米线表面吸附的 O 有效降低了功函数, 在电场强度高情况下, 过大的焦耳热会损坏 GaN 纳米线结构, 降低其场发射性能. Feng 等^[14] 采用无催化剂方法制备出层状金字塔结构的 GaN 纳米线, 其场发射开启电场最低可达 $4.8\text{ V}/\mu\text{m}$, 优异的场发射性能归因于金字塔结构的高比表面积. 通过对 GaN 纳米线进行掺杂, 可以有效提高其电学性能^[23,24]. Mg 原子有着与 Ga 原子相近的原子半径且有较低的形成能, 易于取代 Ga 原子进入 GaN 晶格^[25], 并且 Mg 掺杂激活能较低^[26], 可以大幅提升 GaN 材料的空穴浓度, 因此 Mg 是最适宜制备 p 型 GaN 材料的元素. 然而在制备过程中仍存在 H 钝化^[27,28] 以及 Mg 自补偿效应^[29-31] 等限制因素, 因此探索高质量 Mg 掺杂 GaN 纳米线的制备方法一直是半导体发展的重要研究方向之一. 在此研究基础上, 我们采用碳粉还原 Ga_2O_3 粉末和 MgO 粉末作为 Ga 源和 Mg 源, 采用微波激发 N_2 形成的 N 等离子体作为 N 源, 以绿色低成本的手段制备 Mg 掺杂 GaN

纳米线, 通过调节 Mg 掺杂比例实现纳米线三方-四方截面结构的转变, 也是首次采用掺杂手段制备出四方结构 GaN 纳米线. 通过测试 Mg 掺杂四方结构 GaN 纳米线的光致发光性能及场发射性能, 研究了掺杂以及形貌调控对于纳米线带隙结构及场发射性能的影响.

2 实验

按一定物质的量比例充分混合研磨碳粉 (99.99%)、 Ga_2O_3 粉末 (Alfa, 99.99%) 和 MgO 粉末 (Alfa, 99.99%) 作为前驱粉体, 称取 0.3 g 前驱粉体置于石墨坩埚内, 将预先制备的溅射 Au 催化剂的 Si(100) 衬底放置在石墨坩埚的正上方, 衬底距离前驱粉体约为 5 mm. 然后把石墨坩埚转移到 MPCVD 的加热台的中心, 将一枚上方开口石英罩扣置在石墨坩埚上方, 通入 13 标准立方厘米/分钟 (sccm) 的 N_2 (99.99%), 腔体压力保持 10 Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 调节加热台 20 min 升温至 $870\text{ }^\circ\text{C}$, 微波功率为 300 W, 反应一定时间后, 关闭微波功率电源, 停止通入 N_2 并冷却至室温, 衬底表面黄色物质即为所需样品.

使用 Hitachi S4800 型号场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 对样品形貌进行分析; 使用 BRUKER D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 对样品结晶质量及纯度进行分析; 使用 ESCALAB 250 Xi 型号 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对样品元素组成进行分析; 使用透射电镜对样品微观形貌及原子排布进行分析; 最后对样品进行 PL 性能测试及场发射性能测试.

3 结果与讨论

3.1 Mg 掺杂调控 GaN 纳米线结构

为了探究 Mg 掺杂对于 GaN 纳米线生长的影响, 将不同摩尔配比的原料在玛瑙研钵中充分研磨 30 min 制备成为前驱粉体, 具体参数如表 1 所示.

图 1 为不同原料配比制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的 FESEM 图. 如图 1(a) 所示, 前驱粉体中没有引入 MgO 所制备的样品 A-a 直径约为 60—100 nm, 长度 10—20 μm , 形貌为细长的三角锥状纳米线,

表 1 不同原料配比制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的实验参数
Table 1. The experimental parameter of preparing Mg doped GaN nanowires at different source materials ratio.

编号	N ₂ /sccm	气压/Torr	T/°C	t/min	微波功率/W	C:Ga ₂ O ₃ :MgO
A-a	13	10	870	30	300	12:1:0
A-b	13	10	870	30	300	12:1:0.2
A-c	13	10	870	30	300	12:1:0.5
A-d	13	10	870	30	300	12:1:1
A-e	13	10	870	30	300	12:1:1.5

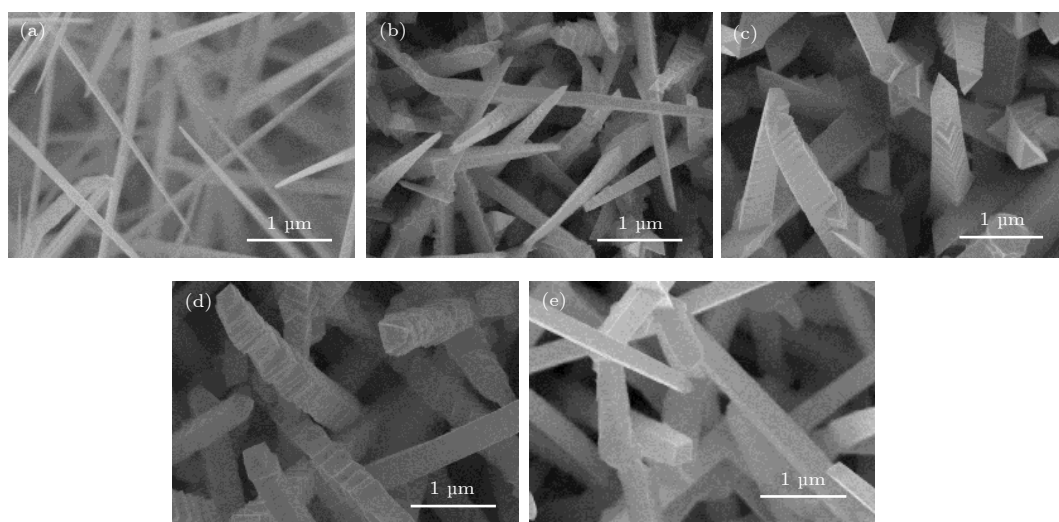


图 1 不同原料配比制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的 FESEM 图 (a) 样品 A-a; (b) 样品 A-b; (c) 样品 A-c; (d) 样品 A-d; (e) 样品 A-e
Fig. 1. FESEM images Mg doped GaN nanowires prepared at different source materials ratio. (a) Sample A-a; (b) sample A-b; (c) sample A-c; (d) sample A-d; (e) sample A-e.

纳米线表面光滑且没有弯曲扭着现象. 纳米线顶端未观察到催化液滴, 是由于腔体内高能 N 等离子刻蚀催化剂液滴, 使其逐渐消失^[32]. 如图 1(b) 所示, 引入少量 Mg 掺杂的样品 A-b 相较于样品 A-a 直径增长为 200—250 nm, 纳米线形貌大多为三方金字塔结构, 少部分为四方结构纳米线. 随着 MgO 的投入比例增加, 纳米线直径增大, 样品中三方结构纳米线比例逐渐降低而四方结构纳米线比例逐渐上升, 推测其形貌转变与 Mg 元素掺杂有关. Lympirakis 等^[33] 采用密度泛函理论计算得出非极性 GaN 表面对于 N 原子吸附不稳定, 使得 GaN 在生长过程中在趋于向极性生长, 生长过程中沉积在衬底及纳米线侧壁的 Ga 原子和 N 原子延纳米线轴向进行迁移至顶部. 而 Mg 掺杂对 N 原子起到稳定作用, 降低了 GaN 纳米线生长的各向异性^[34], 使得其径向生长速度上升, 对纳米线侧壁生长产生促进作用. Mg 掺杂同时降低 GaN 中 Ga 原子的结合能, 使其在 Mg 掺杂表面更容易附着^[30,35], 因此纳米线侧壁变厚并改变其截面

形貌. 如图 1(c) 所示, 样品 A-c 形貌均匀一致且生长笔直, 纳米线延孛晶界非对称生长, 孛晶界一侧为三棱柱状结构, 另一侧延孛晶界面向上呈三角形阶梯状结构, 纳米线侧壁有锯齿状边缘, 直径为 300—400 nm. 如图 1(d) 所示, 样品 A-d 直径为 350—400 nm, 长度 10—20 μm, 截面形貌为四方结构, 侧壁有较多锯齿状沟槽; 如图 1(e) 所示, 样品 A-e 直径为 400—450 nm, 长度 10—20 μm, 其形貌呈现四方堆叠结构, 侧壁锯齿结构较为均匀, 顶端为四方金字塔结构, 纳米线保持笔直生长.

表 2 为不同生长时间制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的实验参数, 进一步探究 Mg 掺杂 GaN 纳米线的形核和生长过程.

图 2 是不同生长时间制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的 FESEM 图. 如图 2(a) 所示, 样品 B-a 直径为 30—50 nm, 生长较为稀疏, 纳米线顶端存在球形催化剂液滴, 这是由于 N 等离子体刻蚀时间较短, 催化剂液滴未被完全刻蚀, 同时也表明在纳米

表 2 不同生长时间制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的实验参数
Table 2. The experimental parameter of preparing Mg doped GaN nanowires at different growth time.

编号	N ₂ /sccm	气压/Torr	T/°C	t/min	微波功率/W	C:Ga ₂ O ₃ :MgO
B-a	13	10	870	10	300	12:1:1.5
B-b	13	10	870	20	300	12:1:1.5
B-c	13	10	870	30	300	12:1:1.5
B-d	13	10	870	40	300	12:1:1.5

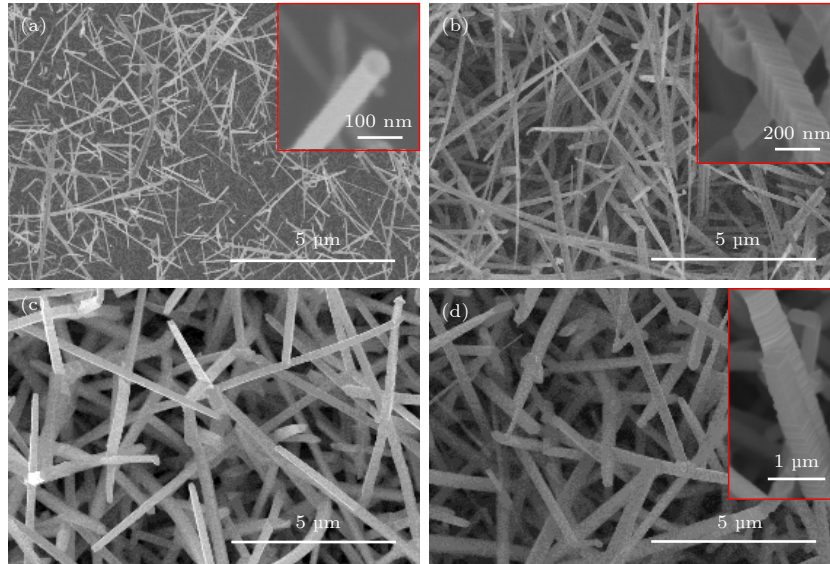


图 2 不同生长时间制备 Mg 掺杂 GaN 纳米线的 FESEM 图 (a) 样品 B-a; (b) 样品 B-b; (c) 样品 B-c; (d) 样品 B-d
Fig. 2. FESEM images Mg doped GaN nanowires prepared at different growth times. (a) Sample B-a; (b) sample B-b; (c) sample B-c; (d) sample B-d.

线的形核阶段为气-液-固 (VLS) 生长机制^[36]. 如图 2(b) 所示, 样品 B-b 尖端几乎观察不到球状 Au 催化液滴, 这说明 Au 被等离子体完全刻蚀. 纳米线呈现锥形生长, 其截面形貌大多为四方形, 并存在较少部分三方截面. 如图 2(c)(d) 所示, 样品 B-c 和样品 B-d 形貌均匀, 纳米线截面形貌为四方形, 长度为 20—25 μm, 直径为 450—500 nm. 反应体系中 N 等离子体对纳米线存在一定的刻蚀作用^[37], 表现为纳米线侧壁产生凹槽结构^[38]. 纳米线顶端形貌由三角锥形结构转变为四方金字塔结构, 是在 Au 催化液滴被刻蚀消失的情况下, Mg 掺杂诱导 GaN 纳米线侧壁生长速度上升, 纳米线进行自催化生长, 金字塔结构可以有效释放纳米线生长过程中产生的残余应力^[39], 故纳米线顶端形貌自发向金字塔形貌转变.

图 3 为样品 A-e 的 XRD 图谱. 从图中可以明显观察到三个强度高且尖锐的衍射峰, 其 2θ 角度分别为 32.3°, 34.5°和 36.8°, 对应于六方纤锌

矿结构 GaN 纳米线的 (100), (002) 和 (101) 晶面 (JCPDS 50-0792). 图谱中没有观察到 Ga₂O₃ 或 MgO 的峰值, 表明纳米线纯度较高, 并且衍射峰半峰宽度较小, 表明纳米线具有良好的结晶性. 在此 XRD 图谱中未能观察到 Mg 元素对应的特征峰, 其原因是 Mg 元素掺杂含量较低且其特征峰对

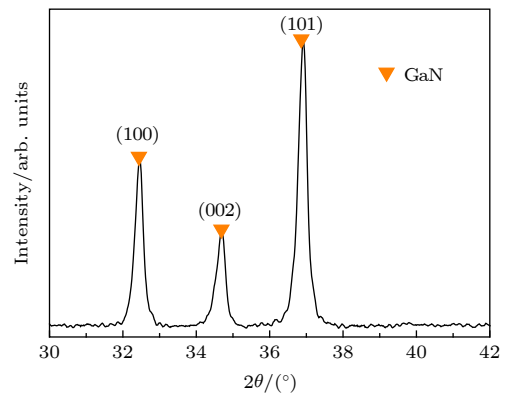


图 3 样品 A-e 的 XRD 图谱
Fig. 3. XRD spectra of sample A-e.

应衍射角度与 GaN 的 (101) 晶面对应衍射角度接近 [40, 41]. 同时在 XRD 的图谱中也未观察到 Au 催化剂对应的特征峰, 表明经过 30 min 高能量的 N 等离子体不断轰击, 衬底及纳米线顶端的 Au 催化液滴被持续剥离, 最终被完全被刻蚀. 样品 A-e 的 XPS 图谱如图 4 所示.

由图 5(a) 可知, TEM 图谱表明样品 A-e 沿轴向垂直生长, 直径约为 400 nm. 由图 5(b) 可知, 高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 图像表面纳米线原子排布整齐, 由于 Mg 原子半径为 0.65 Å, 与原子半径为 0.62 Å 的 Ga 原子十分接近, 在掺杂过程中 Mg 原子发生取代掺杂, 对晶格结构影响较小 [25]. 垂直轴向方向原子层间距为 0.258 nm, 近似于 GaN 的 (002) 方向晶面间距. 由选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图可知, 纳米线衍射光斑清晰整齐, 纳米线生长方向为 [0 $\bar{1}$ 10], 其 [0 $\bar{1}$ 11] 晶向与 [0002] 晶向夹角为 61.4°.

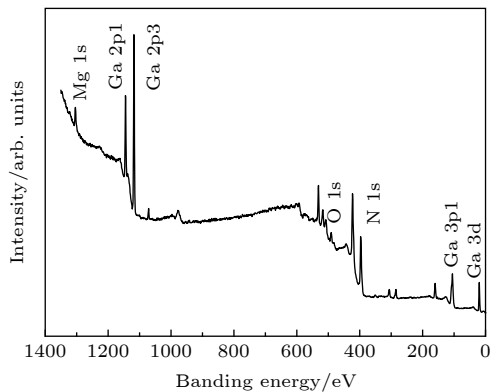


图 4 样品 A-e 的 XPS 图谱
Fig. 4. XPS spectra of sample A-e.

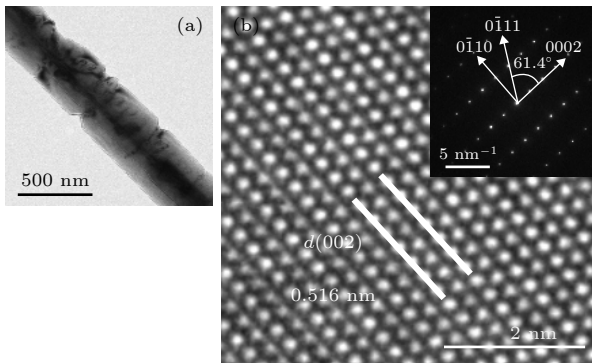


图 5 样品 A-e 的 (a) TEM 图; (b) HRTEM 图插图为样品 A-e 的 SAED 图
Fig. 5. (a) TEM image; (b) HRTEM image and SAED pattern (inset) of sample A-e.

表明纳米线为结晶性良好的六方 GaN 结构.

3.2 四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线生长机制

通过分析不同生长时间制备样品的 FESEM 图 (图 2) 可知, Mg 掺杂纳米线的形核过程是遵循 VLS 生长机制, 由 Au 形成的催化液滴参与纳米线形核以及一定时间的生长过程. 当 Au 催化液滴被 N 等离子体完全刻蚀, 纳米线 VLS 生长过程结束. 随反应时间延长, 纳米线直径增大, 表明在没有催化剂的条件下 Mg 掺杂 GaN 纳米线可以进行自催化气-固 (VS) 生长. 通过分析不同投料比例制备样品的 FESEM 图 (图 1) 可知, 没有引入 Mg 掺杂的 GaN 纳米线为纤细的三角锥型形貌, 而随着前驱粉体中 MgO 投入比例的增加, 纳米线截面形貌由三方转变为四方结构, 且直径也增长了近 10 倍左右, 表明纳米线自催化 VS 生长能否实现与 Mg 掺杂含量有关, 只有在引入 Mg 掺杂的体系中, GaN 纳米线才会出现自催化 VS 生长. 进而我们提出四方结构 GaN 纳米线的成核和生长机制的模型, 其示意图见图 6. 成核和生长机制详细分为如下步骤.

1) 在 Si 衬底表面的 Au 薄膜在加热过程中由于热膨胀系数差异较大, 裂解为 Au 催化液滴, 分散在衬底表面.

2) 前驱粉体受热还原出 Ga 原子和 Mg 原子, 与 N 等离子体一同被 Au 催化液滴吸收, 当 Au 催化液滴内溶解度达到饱和, 在小液滴与衬底接触位置析出为纤细的三方纳米线. 与此同时高能量的 N 等离子体轰击 Au 液滴, 使 Au 液滴体积逐渐减少.

3) 随着 Au 催化液滴体积下降, 其与纳米线接触角度逐渐增大, 液滴表面张力促使其维持原始接触角度, 因而在 Au 催化液滴与纳米线顶端的液-固接触面产生一个向内的应力, 这个向内的应力作用于纳米线顶端, 减少了催化剂对于侧壁的润湿, 抑制了纳米线侧壁的生长速度, 使其直径逐渐变窄.

4) 随着 N 等离子体将 Au 催化液滴完全刻蚀, 纳米线 VLS 生长机制结束, 其形貌为三方金字塔状. 腔体中高浓度的 Ga、Mg 原子接触衬底以及纳米线表面, 通过 VS 生长机制, 在低形核势垒位点沉积来降低其自由能. 本征 GaN 纳米线趋向于延轴向生长, 其侧壁形核势垒较高, 不利于自催化生长, 而纳米线金字塔尖端难以拓展为平面产生稳定

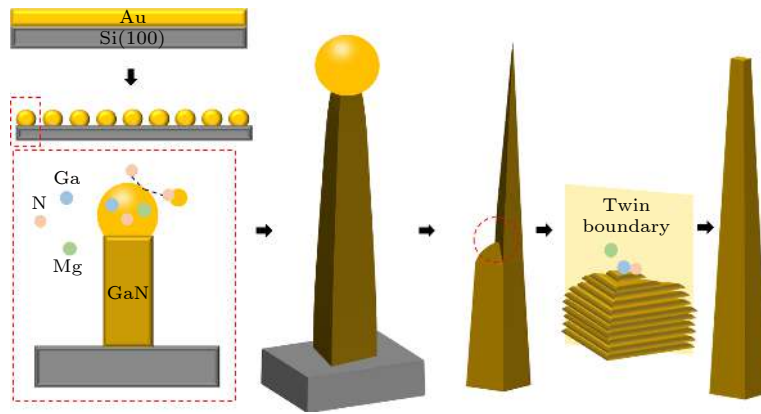


图 6 四方结构 GaN 纳米线的成核和生长过程示意图

Fig. 6. Schematic diagram of nucleation and growth for square-shaped GaN nanowires.

形核位点, 故本征 GaN 纳米线维持三方金字塔形貌. 而 Mg 掺杂降低了 GaN 纳米线生长的各向异性, 降低了侧壁生长的势垒, 使得纳米线可以沿径向自催化 VS 生长, 纳米线直径也逐渐增大. 与此同时, 纳米线侧壁充当孪晶界面, 与衬底平面接触角位置提供了较低的形核势垒 [42,43], Ga、Mg 原子和氮等离子体沿孪晶界径向堆积成为三角形平面. 在此新形成的平面之上, 势垒更低的形核位点在孪晶界夹角处产生, 纳米线将保持这种延孪晶界面逐层堆叠的方式向上自催化生长.

5) 随着纳米线孪晶界两侧完全对称, 其截面形貌由三方转变为四方. 随着纳米线顶端孪晶界的消失, 轴向生长速度降低, 侧壁生长速度逐渐提升. 由于自催化生长过程中各晶向生长速度不一致, 导致纳米线侧壁出现择优取向生长, 形成锯齿状结构 [44]. 随着 Mg 掺杂浓度的上升, 纳米线各向异性降低, 其侧壁锯齿状结构也就更加均匀一致.

3.3 四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线 PL 性能研究

由图 7(a) 可知, 样品 A-a 发光峰波长约为 360 nm, 对应于 GaN 本征发光峰 [45], 其峰值强度较高, 380 nm 附近存在微小凸起, 表明存在一定含量 O 杂质峰 [14], 除外几乎观察不到其他波段的发光峰, 表面纳米线缺陷较少, 结晶质量较高. 样品 A-e 在波长为 386 nm 处有明显的发光峰, 相较于 A-a 的发光峰出现了明显的红移, 并且其峰值强度也有了一定程度的下降, 在可见光区范围内有明显的发光峰, 表明有较多杂质能级产生. 将样品 A-e 的 PL 谱线置换为对应带隙图谱, 并采用高斯函数

对其进行分峰拟合, 其结果如图 7(b) 所示, 从图中可以明显观察到 3.21 eV 带隙, 这是由于 Mg 掺杂形成的 Mg_{Ga} 受主能级对应的带隙 [46], 使得纳米线发光峰红移, 对应发光峰位置为 386 nm. 在 3.39 eV 存在 GaN 本征发光峰, 由于元素掺杂使得其峰值强度较低. 在生长过程中一定数量的 Mg 受主会与掺杂进入 GaN 晶格的 Mg_{Ga} 结合, 形成能级更深

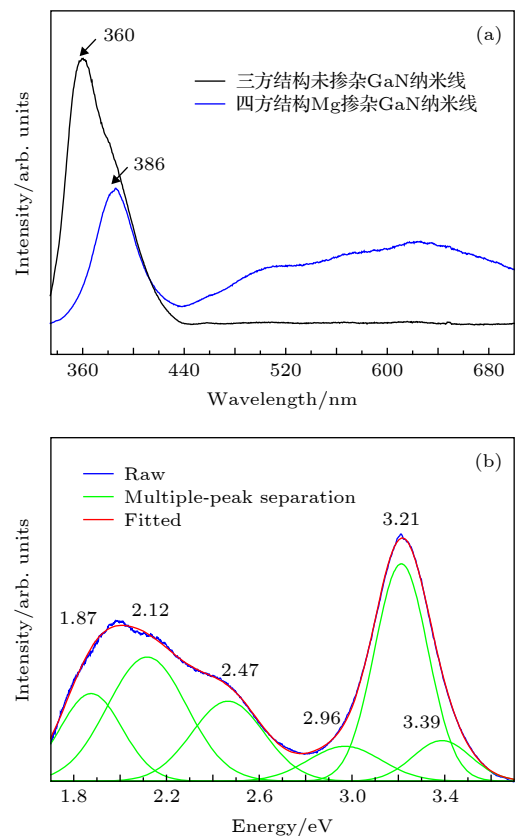


图 7 (a) 样品 A-a 及样品 A-e 的 PL 图谱;(b) 样品 A-e 的带隙分析图

Fig. 7. (a) PL spectra of sample A-a and sample A-e; (b) band gap analysis spectra of sample A-e.

的施主受主对, 其发光峰位置约为 400—440 nm, 对应图中 2.96 eV 带隙 [47,48]. Mg-O 共掺杂形成 2.47 eV 的施主能级, 其发光峰位置约为 502 nm [46]. 2.12 eV 附近的缺陷能级可能为 GaN 纳米线自催化生长过程中产生的缺陷 [49], 其发光峰位置为 584 nm. 1.87 eV 附近带隙可能为 Mg 掺杂产生的红光带隙, 其形成原因为电子由深能级施主向深能级受主跃迁而产生, 其发光峰位置约为 663 nm [46,50,51].

3.4 四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线场发射性能研究

图 8 为样品 A-a 和样品 A-e 的场发射性能测试结果. 依照分析惯例, 我们规定样品的开启电场为其发射电流密度达到 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所对应的电场强度. 如图 8(a) 所示, 样品 A-a 和样品 A-e 开启电场分别为 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $5.2 \text{ V}/\mu\text{m}$. 且随着电场强度的增加, 样品 A-e 可以产生更高的电流密度. 如图 8(b) 所示, 样品 A-a 和样品 A-e 的 F-N 曲线在较高场强可以拟合为一条直线, 这表明电子通过量子隧穿效应逸出样品表面. 采用经典 F-N

(Fowler-Nordheim) 理论 [52] 来对样品的场发射性能进行分析, 其表达式如下:

$$J = \frac{1.56(\beta E)^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{6.44 \times 10^3 \Phi^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (1)$$

其中: J 为发射电流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); β 为场增强因子; E 为外加电场 ($\text{V}/\mu\text{m}$); Φ 为功函数 (eV).

由 (1) 式可以得到 F-N 曲线中的直线部分斜率的表达式 [53]:

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

GaN 的功函数为 4.1 eV, 代入 (2) 式可以得到样品 A-a 和 A-e 场增强因子分别为 1364 和 1674, 表明样品 A-e 表现出更好的场发射性能. 四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线可以表现出更良好的场发射性能, 其主要原因如下: Mg 元素的引入改变了 GaN 纳米线的形貌, 并导致了能带结构的变化, 影响其场发射电流密度的变化. 由于在生长过程中 Mg 掺杂诱导 GaN 纳米线自催化生长, 使其侧壁产生锯齿状边缘. 在场发射测试过程中, 纳米线侧壁锯齿状边缘可以提高电子集聚密度, 在锯齿状尖端形成强电场, 降低了表面势垒 [38], 有可能增大了纳米线的有效发射面积 [22,54], 提升了纳米线场发射过程中的电流密度. 在场发射测试过程中随着电场强度的逐渐增大, 较大的焦耳热会导致纳米线结构破坏 [22], 使其场发射性能下降, 而四方结构纳米线有着较好的热稳定性 [21,55], 使得四方结构 GaN 纳米线在高场强下表现出更好的场发射性能. 通过 XPS 分析可知, 样品 A-e 表面有较多的 O 存在, 其中一部分进入 GaN 晶格与 Mg 形成共掺杂的杂质 O, 另一部分为纳米线表面吸附 O [22], 使得纳米线表面与其内部形成异质结构, 产生带隙弯曲 [56], 降低材料表面功函数, 提高了场发射性能. 通过 PL 分析可知, 样品 A-e 存在 Mg-O 共掺杂能级, 相较未掺杂 GaN 纳米线 Mg-O 共掺杂会导致带低下移, 降低材料的电子亲和势, 降低了场发射表面势垒 [57]. 综上所述四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线表现出更好的场发射性能.

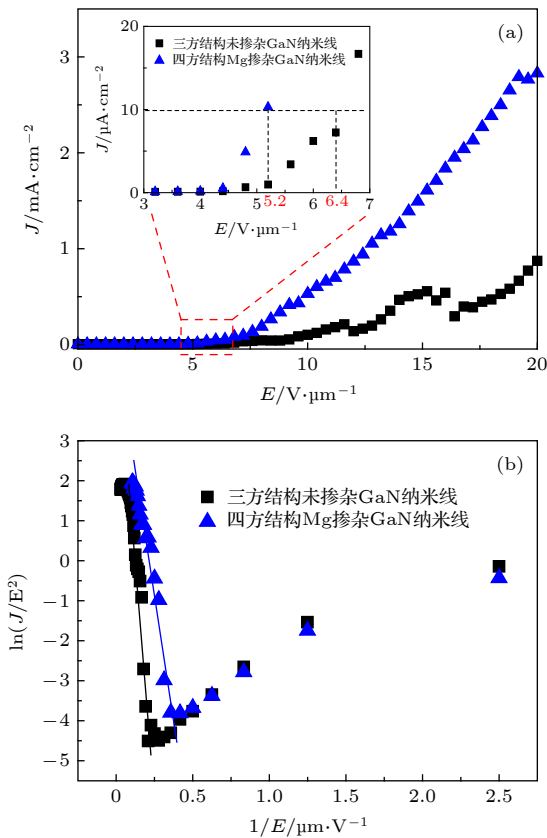


图 8 样品 A-a 及样品 A-e 的 (a) J-E 曲线; (b) F-N 曲线
Fig. 8. (a) J-E curves; (b) F-N curves of sample A-a and sample A-e.

4 结论

本文采用 MPCVD 系统制备出四方形截面的 Mg 掺杂 GaN 纳米线. 通过调节 Mg 掺杂比例, 可

以将 GaN 纳米线在截面形貌间调控. Mg 掺杂 GaN 纳米线长度为 15—20 μm , 随着 Mg 掺杂比例升高, 纳米线直径可由 50 nm 增长为 300—500 nm, 其截面形貌也由三方转变为四方结构. 纳米线直径增长以及截面形貌转变是由于 Mg 掺杂提高了纳米线侧壁的生长速度, 使其在 VLS 生长模式结束后进行自催化 VS 生长. 并且孪晶界面处提供了较低的形核位点, Ga、Mg 原子以及 N 等离子体延孪晶界逐层堆叠, 与三方结构纳米线对称生长, 最终形成四方结构纳米线. Mg 掺杂导致 GaN 纳米线 PL 图谱中主发光峰红移至 386 nm, 在可见光区可观察到 Mg 掺杂及 O 杂质形成的深能级发光峰. 四方结构 Mg 掺杂 GaN 纳米线开启电压为 5.2 V/ μm , 表现出优于三方结构未掺杂 GaN 纳米线的性能, 可能由于 Mg 元素掺杂改变 GaN 纳米线结构, 其侧壁锯齿状表面增加了有效发射面积, 以及 Mg-O 共掺杂导致的功函数降低. 研究结果为 GaN 纳米线形貌的可控生长以及新型纳米线器件设计与制作提供新的技术手段.

参考文献

- [1] Han S, Choi I, Lee C R, Jeong K U, Lee S K, Kim J S 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 970
- [2] Guo D X, Wang X F, Wang H, Song W D, Chen H, Qi M Y, Luo X J, Luo X, Li G, Qin G G, Li S T 2018 *ACS Photonics* **5** 4810
- [3] Ko S M, Hur J, Lee C, Isnaeni, Gong S H, Kim M, Cho Y H 2020 *Sci. Rep.* **10** 358
- [4] Deng C F, Yan S A, Wang D, Peng J F, Zheng X J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 237304 (in Chinese) [邓长发, 燕少安, 王冬, 彭金峰, 郑学军 2019 物理学报 **68** 237304]
- [5] Liu B, Hu T, Wang Z, Liu L, Qin F, Huang N, Jiang X 2012 *Cryst. Res. Technol.* **47** 207
- [6] Sahoo P, Dhara S, Amirthapandian S, Kamruddin M 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 7237
- [7] Johar M A, Song H G, Waseem A, Hassan M A, Bagal I V, Cho Y H, Ryu S W 2020 *Appl. Mater. Today* **19** 100541
- [8] Liao H, Wei T T, Zong H, Jiang S X, Li J C, Yang Y, Yu G, Wen P J, Lang R, Wang W J, Hu X D 2019 *Appl. Surf. Sci.* **489** 346
- [9] Morassi M, Guan N, Dubrovskii V G, Berdnikov Y, Barbier C, Mancini L, Largeau L, Babichev A V, Kumaresan V, Julien F H, Travers L, Gogneau N, Harmand J C, Tchernycheva M 2019 *Cryst. Growth Des.* **20** 552
- [10] Treeck D v, Garrido S F, Geelhaar L 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 013404
- [11] Sun J M, Han M M, Gu Y, Yang Z X, Zeng H B 2018 *Adv. Optical Mater.* **6** 1800256
- [12] Zhao J W, Zhang Y F, Song X M, Yan H, Wang R Z 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 117702 (in Chinese) [赵军伟, 张跃飞, 宋雪梅, 严辉, 王如志 2014 物理学报 **63** 117702]
- [13] Ji Y H, Wang R Z, Feng X Y, Zhang Y F, Yan H 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 24804
- [14] Feng X Y, Wang R Z, Liang Q, Ji Y H, Yang M Q 2019 *Cryst. Growth Des.* **19** 2687
- [15] Zhao J W, Zhang Y F, Li Y H, Su C H, Song X M, Yan H, Wang R Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 17692
- [16] Bernal R A, Agrawal R, Peng B, Bertness K A, Sanford N A 2011 *Nano Lett.* **11** 548
- [17] Pozina G, Gubaydullin A R, Mitrofanov M I, Kaliteevski M A, Levitskii I V, Voznyuk G V, Tatarinov E E 2018 *Sci. Rep.* **8** 7218
- [18] Ross F M, Tersoff J, Reuter M C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146104
- [19] Gholampour M, Abdollah-zadeh A, Poursalehi R, Shekari L 2014 *Mater. Lett.* **120** 136
- [20] Srivastava P, Kumar A, Jaiswal N K, Sharma V 2016 *Proceeding of International Conference on Condensed Matter and Applied Physics* Bikaner, INDIA, OCT 30 -31, 2015 p020071
- [21] Srivastava P, Kumar A, Jaiswal N K, Sharma V 2016 *Phys. Status Solidi B* **253** 2185
- [22] Wang Y Q, Wang R Z, Zhu M K, Wang B B, Yan H 2013 *Appl. Surf. Sci.* **285** 115
- [23] Liu B D, Bando Y, Tang C C, Xu F F 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 21521
- [24] Li E L, Wu B, Lv S T, Cui Z, Ma D M, Shi W 2016 *J. Alloy. Compd.* **681** 324
- [25] Xia S H, Liu L, Diao Y, Feng S 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 135102
- [26] Pan C J, Chi G C 1999 *Solid State Electron.* **43** 621
- [27] Jaud A, Auvray L, Kahouli A, Abi-Tannous T, Cauwet F, Ferro G, Brylinski C 2017 *Phys. Status Solidi A* **214** 1600428
- [28] Bae S Y, Lekhal K, Lee H J, Min J W, Lee D S, Honda Y, Amano H 2017 *Phys. Status Solidi B* **254** 1600722
- [29] Kamimura J, Bogdanoff P, Ramsteiner M, Corfdir P, Feix F, Geelhaar L, Riechert H 2017 *Nano Lett.* **17** 1529
- [30] Siladie A M, Amichi L, Mollard N, Mouton I, Bonef B, Bougerol C, Grenier A, Robin E, Jouneau P H, Garro N, Cros A, Daudin B 2018 *Nanotechnology* **29** 255706
- [31] Miceli G, Pasquarello A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 165207
- [32] Wang Y Q, Wang R Z, Li Y J, Zhang Y F, Zhu M K, Wang B B, Yan H 2013 *CrystEngComm* **15** 1626
- [33] Lymperakis L, Neugebauer J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 241308
- [34] Limbach F, Caterino R, Gotschke T, Stoica T, Calarco R, Geelhaar L, Riechert H 2012 *AIP Advances* **2** 012157
- [35] Nayak S, Kumar R, Pandey N, Nagaraja K K, Gupta M, Shivaprasad S M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 135303
- [36] Park J B, Kim N J, Kim Y J, Lee S H, Yi G C 2014 *Curr. Appl. Phys.* **14** 1437
- [37] Ji Y H, Wang R Z, Yang M Q, Feng X Y, Zhang Y F, Huang A P, Yang L X, Liu Y Q, Yan Y Z, Yan H 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 6725
- [38] Li Z J, Li W D, Wang X L, Zhang M 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 1550
- [39] Consonni V, Knelangen M, Geelhaar L, Trampert A, Riechert H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085310
- [40] Zhang D D, Xue C S, Zhuang H Z, Sun H B, Cao Y P, Huang Y L, Wang Z P, Wang Y 2009 *Chemphyschem* **10** 571
- [41] Shi F, Huang Y L, Xue C S 2011 *J. Exp. Nanosci.* **6** 174
- [42] Rackauskas S, Jiang H, Wagner J B, Shandakov S D, Hansen T W, Kauppinen E I, Nasibulin A G 2014 *Nano Lett.* **14** 5810
- [43] Gamalski A D, Voorhees P W, Ducati C, Sharma R, Hofmann S 2014 *Nano Lett.* **14** 1288
- [44] Boukicha R, Gardès C, Vincent L, Renard C, Yam V,

- Fossard F, Patriarche G, Jabeen F, Bouchier D 2011 *EPL* **95** 18004
- [45] Ngo T H, Gil B, Shubina T V, Damilano B, Vezian S, Valvin P, Massies J 2018 *Sci. Rep.* **8** 15767
- [46] Reshchikov M A, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 061301
- [47] Kaufmann U, Kunzer M, Maier M, Obloh H, Ramakrishnan A, Santic B, Schlotter P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1326
- [48] Stoica T, Calarco R 2011 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **17** 859
- [49] Das S N, Patra S, Kar J P, Lee M J, Hwang S H, Lee T I, Myoung J M 2013 *Mater. Lett.* **106** 352
- [50] Bayel M W, Brandt M S, Glaser E R, Wickenden A E, D. K D, Henry R L, Stutzmann M 1999 *Phys. Ptat. Pol. B* **216** 547
- [51] Glaser E R, Carlos W E, Braga G C B 2002 *Phys. Rev. B* **65** 085312
- [52] Wang R Z, Zhao W, Yan H 2017 *Sci. Rep.* **7** 43625
- [53] Li W D, Zhang M, Li Y, Liu G X, Li Z J 2019 *CrystEngComm* **21** 3993
- [54] Zhao W, Wang R Z, Song Z W, Wang H, Yan H, Chu P K 2013 *J. Physl. Chem. C* **117** 1518
- [55] Vayssieres L, Graetzel M 2004 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43** 3666
- [56] Diao Y, Liu L, Xia S H, Feng S, Lu F F 2018 *Superlattice Microst.* **115** 140
- [57] Wang Z, Chen Y H, Ye X L 2004 *13th International Conference on Semiconducting and Insulating Materials* Beijing, China, Sep. 20–25, 2004 pp57–60

Preparation, doping modulation and field emission properties of square-shaped GaN nanowires*

Yang Meng-Qi¹⁾ Ji Yu-Hang²⁾ Liang Qi¹⁾ Wang Chang-Hao¹⁾
Zhang Yue-fei³⁾ Zhang Ming¹⁾ Wang Bo¹⁾ Wang Ru-Zhi^{1)†}

1) (*College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

2) (*School of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China*)

3) (*Institute and Beijing Key Laboratory of Solid Microstructure and Properties, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

(Received 25 March 2020; revised manuscript received 7 May 2020)

Abstract

GaN nanomaterials, as one of the most important third-generation semiconductor materials, have attracted wide attention. In this study, GaN nanowires with square cross section were successfully prepared by microwave plasma chemical vapor deposition system. The diameters of nanowires are from 300 to 500 nm and the lengths from 15 to 20 μm . The results show that the cross section of nanowires could be transformed from triangle into square by adjusting the ratio of Mg to Ga in source materials. X-ray diffraction(XRD)result indicate that the structure of GaN nanowires are agree with the hexagonal wurtzite. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) result show that a certain amount of Mg and O impurities incorporated in the square-shaped GaN nanowires. Transmission electron microscopy (TEM) result suggested that square-shaped GaN nanowires had high crystallinity with a growth direction of $[0\bar{1}10]$. The ratio of source materials- and time-depented growth mechanism was also studied. It was suggested that the transformation of the cross section from triangle to square structure should be derived from the growth mechanism change from vapor-liquid-solid(VLS)process to vapor-solid(VS)process. The doped Mg increased the growth rate of the nanowires sidewalls, which led to a symmetrically growth of GaN nanowires along the twin boundaries. GaN nanowires gradually transformed to square structure by auto-catalytic growth. Moreover, the property of field emission were further investigated. The results showed that the turn-on electric field of square-shaped GaN nanowires was 5.2 V/m and a stable field emission property at high electric field. This research provides a new method for the preparation of square-shaped GaN nanowires and a prospective way for the design and fabrication of novel nano-scale devices.

Keywords: gallium nitride(GaN), square-shaped nanowires, Mg doped, field emission

PACS: 78.67.Uh, 78.66.Fd, 79.70.+q, 81.16.Be

DOI: 10.7498/aps.69.20200445

* National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774017, 51761135129).

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