

Al₂O₃ 衬底无催化剂生长 GaN 纳米线及其光学性能*

梁琦 王如志[†] 杨孟骐 王长昊 刘金伟

(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)

(2019 年 12 月 19 日收到; 2020 年 2 月 7 日收到修改稿)

采用一种绿色的等离子增强化学气相沉积法, 以 Al₂O₃ 为衬底, Ga 金属为镓源, N₂ 为氮源, 在不采用催化剂的情况下, 成功制备获得了结晶质量良好的 GaN 纳米线. 研究表明, 生长温度可显著调控 GaN 纳米线的形貌, 当反应温度为 950 °C 时, 生长出的 GaN 微米片为六边形; 当反应温度为 1000 °C 时, 生长出了长度为 10—20 μm 的超长 GaN 纳米线. 随着反应时间增加, GaN 纳米线的长度增加. GaN 纳米线内部存在着压应力, 应力大小为 0.84 GPa. 同时, 也进一步讨论了 GaN 纳米线无催化剂生长机制. GaN 纳米线光致发光结果显示, GaN 纳米线缺陷较少, 结晶质量良好, 在 360 nm 处有一个较为尖锐的本征发光峰, 可应用于紫外激光器光电子器件. 本研究结果将为新型光电器件低成本绿色制备提供一个可行的技术方案.

关键词: GaN 纳米线, 等离子增强化学气相沉积, 无催化剂, 生长机理

PACS: 78.20.-e, 77.55.dj, 81.05.Ea, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.69.20191923

1 引言

GaN 是一种重要的半导体材料, 已广泛应用于发光二极管、激光器、紫外光探测器和高电子迁移晶体管等光电子器件^[1]; GaN 的带隙较宽 (带隙为 3.4 eV), 且具有良好的化学稳定性和机械强度, 还可应用于高温环境和高功率器件^[2]. 一维 GaN 纳米线因其微小的尺寸和独特的物理特性, 能被广泛用于场效应晶体管、发光二极管和激光器等光电子器件领域^[3-5], 在近几十年受到研究者的广泛关注.

GaN 纳米线的生长方法主要是分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)^[6-8] 和化学气相沉积法, 如金属有机化学气相沉积法 (metal-organica chemical vapor deposition, MOCVD)^[9]、等离子增强化学气相沉积法 (plasmaenhancedchemicalvapor deposition, PECVD)^[10-12]、简单化学气

相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)^[13-15] 等. 在这些制备方法之中, 广大学者采用金属催化剂来制备 GaN 纳米线, 例如: Li 等^[16] 采用蓝宝石衬底 (放置于原料的下风口), Au 为催化剂, Ga₂O₃ 混合 C 粉作为镓源, 通入 NH₃, 1050 °C 下反应 4 h 获得了存在表面缺陷的 GaN 纳米线; 赵军伟等^[17] 采用 Si 为衬底, Au 为催化剂, Ga₂O₃ 混合 C 粉作为镓源, 通入 N₂ 和 H₂, 1050 °C 制备获得了 GaN 纳米线; Zhao 等^[12] 还采用 Si 衬底, Au 催化剂, Ga₂O₃ 混合 C 粉作为镓源, 通入 N₂ 和 H₂, 在 900 °C 的低温下制备获得了 GaN 纳米线; 在此基础上, Ji 等^[10] 探究了 H₂ 对 GaN 纳米线的影响, 在无 H₂ 的条件下, 仅采用 N₂ 为气源, 制备获得了 GaN 纳米线. 然而, 采用气-液-固 (vapor-liquid-solid, VLS) 机制获得的 GaN 纳米线存在着金属污染, 直接影响 GaN 纳米线的结晶质量和应用. 因此, 有不少学者尝试采用无催化剂的方法生长

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774017) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wrz@bjut.edu.cn

GaN 纳米线, 但都是以 MBE^[18] 和 MOCVD^[19] 方法制备获得, 操作、设备复杂, 且都是采用有毒和腐蚀性的三甲基镓和 NH_3 作为反应气源. 为了简化制备工艺, 避免金属催化剂的不利影响, 最近, Feng 等^[20] 采用石墨为衬底, 清洁的 N_2 为氮源, Ga 金属为镓源, 以简单的 PECVD 法无催化剂制备了多晶 GaN 纳米线. 但以石墨为衬底, GaN 与石墨的晶格失配度大, 导致获得的 GaN 纳米线缺陷较多, 光致发光峰难以调控. 此外, 采用导电衬底制备 GaN 纳米线, 无法直接应用于光电子器件. 对此, 通过绿色 PECVD 法, 采用失配度较小、不导电的 Al_2O_3 作为衬底无催化剂生长 GaN 纳米材料, 以期提高 GaN 的结晶质量和光学性能, 简化器件制备工艺, 该方法迄今还未有人报道.

本文以 Al_2O_3 为衬底, 清洁的 N_2 为氮源, Ga 金属为镓源, 采用 PECVD 法无催化剂首次制备获得了 GaN 纳米线; 同时, 还研究了不同温度和反应时间条件下的 GaN 纳米结构, 并探讨了 GaN 纳米线的生长机理. 获得的 GaN 纳米线具有良好的结晶质量和光致发光性能, 可应用于紫外激光发射器和发光二极管等光电子器件.

2 实验方法

实验采用 PECVD 法在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上制备 GaN 纳米材料. 将 0.3 g 镓块 (Alfa, 纯度 99.99%) 放置在刚玉坩埚中, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底 ($1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) 倒扣在镓块正上方, 然后将坩埚置于 PECVD 炉腔中央, 关好腔门, 抽真空, 真空度为 5 Pa, 设置升温曲线, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 升温阶段, 通入 Ar 气 (纯度 99.99%), 气流量为 50 sccm ($1\text{ sccm} = 1\text{ mL}/\text{min}$); 温度达到 $950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ 开始保温, 关闭 Ar 气, 通入 N_2 (纯度 99.99%), 气流量为 40 sccm, 此时打开射频, 射频功率为 100 W, 保温 0.5—2.0 h; 待保温结束后, 随炉冷却.

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪分析对所有样品进行物相分析, 靶材为 Cu 靶 ($\lambda = 0.154178\text{ nm}$). 采用 Quanta 250 型扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 进行表面形貌观察. 采用 JEM-2100F 场发射透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 对样品进行微观结构观察. 采用 Hitachi F-7000 型光致发光光谱 (photoluminescence, PL)

仪测试样品的光学性能, He-Cd 激光器为激光光源, 激发波长为 325 nm, 测试温度为室温. 采用 Renishaw 型拉曼 (Raman) 光谱仪测试样品的拉曼图谱, 激光器波长为 532 nm.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得样品的 XRD 图. 对比氮化镓的 XRD 标准 PDF 卡片 (JCPDS 50-0792), 从图 1 中可以观察到, XRD 图谱中的所有衍射峰均属于纤锌矿六方相 GaN, 对应的晶面分别为 (100), (002), (101), (102) 和 (110), 且没有观察到其他物相衍射峰存在, 说明反应温度为 $950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得样品的物相均为纤锌矿六方相 GaN.

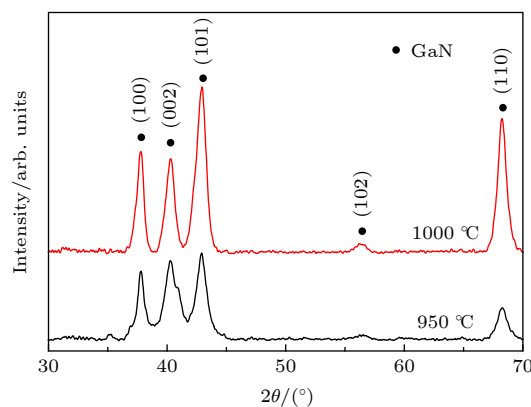


图 1 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得样品的 XRD 图 (反应时间为 2 h)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples fabricated at $950\text{ }^\circ\text{C}$ and $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Reaction time is 2 h).

3.2 SEM 分析

图 2(a)—图 2(c) 为不同反应时间获得 GaN 样品的 SEM 图 (反应温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$). 图 2(a) 为反应 0.5 h 获得 GaN 样品的 SEM 图. 如图 2(a) 所示, 氧化铝衬底上生成了高密度的 GaN 纳米小島. 当反应时间延长至 1 h 时, 获得了 GaN 纳米线, 长度为 $8\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 如图 2(b). 当反应温度增加为 2 h 时, GaN 纳米线的长度为 $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$. 实验结果表明, 随着反应时间的增加, GaN 纳米线长度增加. 图 2(d) 为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 反应获得 GaN 样品的 SEM 图. 从图 2(d) 观察到均匀分布的六边形 GaN 微米片, 大小为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 左右.

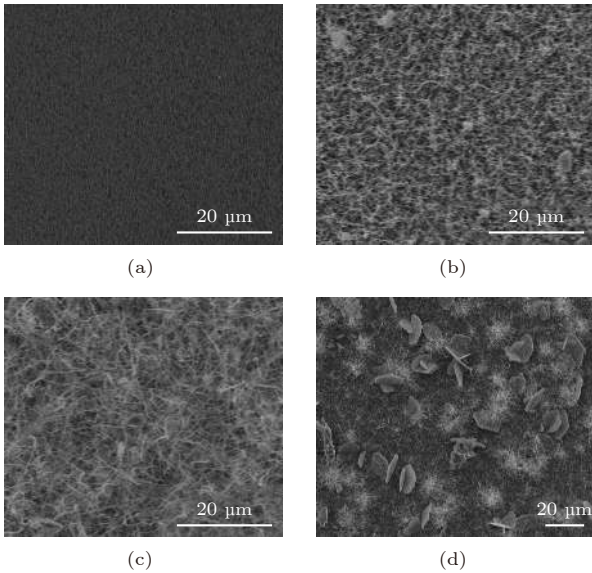


图 2 反应温度为 1000 °C 时, 不同反应时间获得 GaN 样品的 SEM 图 (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h; (d) 950 °C 下获得 GaN 样品的 SEM 图
Fig. 2. SEM images of GaN samples fabricated at different reaction time (Reaction temperature is 1000 °C): (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h; (d) SEM image of GaN sample fabricated at 950 °C.

3.3 TEM 分析

图 3 为 1000 °C 反应 2 h 获得 GaN 纳米线的 TEM 图。图 3(a) 为单根 GaN 纳米线的微观形貌图, 直径为 100 nm 左右。图 3(b) 为图 3(a) 中单根纳米线的高倍透射和反傅里叶变换图, 图中结果表明, GaN 纳米线为单晶六方纤锌矿结构, 晶面间距为 0.278 nm 的晶面对应于六方相 GaN 的 (100) 面^[21]。图 3(c) 为另一根 GaN 纳米线的微观形貌图, 直径为 30 nm 左右。图 3(d) 为图 3(c) 中单根 GaN 纳米线的高倍透射图, 0.277 nm 的晶面间距对应于 GaN 的 (100) 面^[11], 则说明纳米线的生长方向为 [0001], 是垂直于 [100] 的^[22]。

3.4 Raman 分析

图 4 为 1000 °C 反应 2 h 获得 GaN 纳米线的 Raman 图谱, 拉曼入射光垂直于氧化铝衬底 (0001) 面。如图 4 所示, 可以观察到 Raman 光谱中存在 GaN 的 E_2 (high) 声子散射峰在 571.2 cm^{-1} 处; 除此之外, 还可以观察到氧化铝衬底的拉曼光谱峰, 分别对应于 $412, 425, 445$ 和 748 cm^{-1} ^[23]。 E_2 (high) 声子散射峰对 GaN 材料的内应力敏感^[24,25]。当 GaN 内部存在压应力时, E_2 (high) 声子散射峰蓝

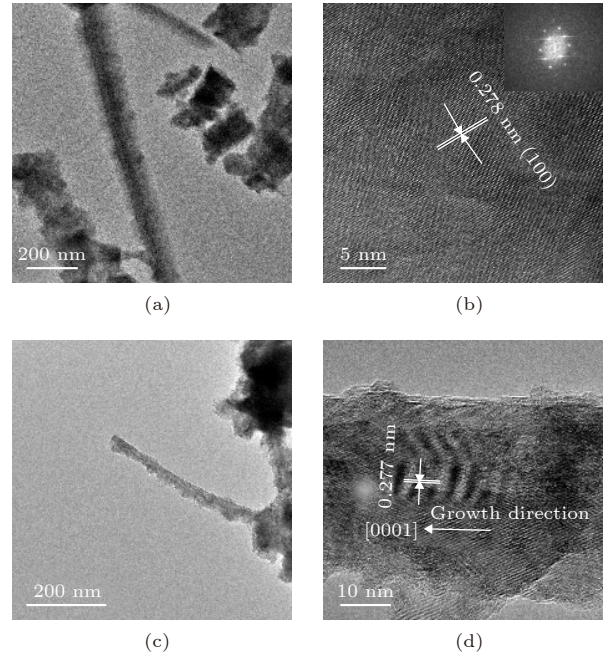


图 3 1000 °C 反应 2 h 获得 GaN 纳米线的 TEM 图 (a) 单根 GaN 纳米线的 TEM 照片; (b) 图 (a) 中的 GaN 纳米线的高倍 TEM 照片; (c) 另一根 GaN 纳米线的 TEM 照片; (d) 图 (c) 中的 GaN 纳米线的高倍 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of GaN nanowires fabricated at 1000 °C (Reaction time is 2 h): (a) TEM image of single GaN nanowire; (b) HR-TEM image of GaN nanowire in (a); (c) TEM image of another GaN nanowire; (d) HR-TEM image of GaN nanowire in (c).

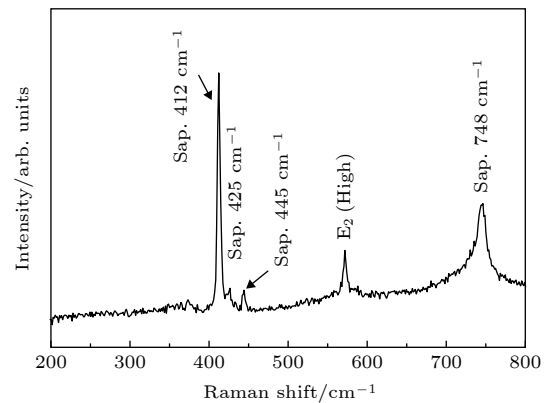


图 4 1000 °C 反应 2 h 获得 GaN 纳米线的 Raman 谱图
Fig. 4. Raman spectra of GaN nanowires fabricated at 1000 °C (Reaction time is 2 h).

移; 当 GaN 内部存在拉应力时, E_2 (high) 声子散射峰红移^[25]。无应力的 GaN 块体的 E_2 (high) 声子散射峰在 567.6 cm^{-1} 处, 与之相比, GaN 纳米线的 E_2 (high) 声子散射峰发生了蓝移, 蓝移大小为 3.6 cm^{-1} 。内应力的经验计算公式^[26] 为

$$\sigma = \frac{\omega - \omega_0}{4.3 (\text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1})}, \quad (1)$$

其中 σ 为轴向内应力, 单位为 GPa; ω_0 和 ω 分别为 GaN 无应力的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰值和测试的 $E_2(\text{high})$ 声子散射峰值, 单位都为 cm^{-1} . 根据 (1) 式, 可得出 GaN 纳米线的内压应力大小为 0.84 GPa.

3.5 生长机理讨论

与先前采用石墨作为衬底制备出的 GaN 纳米线生长机制不同, 本工作采用 Al_2O_3 为衬底, 与 GaN 的晶格失配度小; 如图 2 所示, 不同反应温度获得的 GaN 形貌发生了变化, 可能是由于原子表面扩散 [27] 引起. 具体的生长机理示意图如图 5 所示. 氮等离子体均匀分布于整个腔体, GaN 纳米材料的生长主要受到 Ga 原子表面扩散的影响. 在低温时 (950 $^\circ\text{C}$), 如图 5(a)—图 5(c), GaN 在衬底表

面沉积生长, 由于 Ga 原子扩散能量低, 扩散长度较小 [28], Ga 原子在无极性的 m 平面 (纳米线和微米片除上平面的其余 6 个面) 聚集, 且平行于低能量的 (0001) 面, 从而 c 平面 (纳米线和微米片的上平面, 为极性面) 开始生长, 最终生长获得了六边形 GaN 微米片 (图 2(d)). 当反应温度升高至 1000 $^\circ\text{C}$ 时, 如图 5(d)—图 5(f), Ga 原子扩散能量增加, 原子有足够的能量扩散至极性 (0001) 面, 为了维持表面低的能量, 此时主要是 m 平面生长, 最终获得了沿着 [0001] 方向生长的 GaN 纳米线 (图 2(b)). 同时, c 平面也会有略微生长, 体现在 GaN 纳米线的直径略微增加 (图 2(a)—图 2(c)). 因此, 对于 GaN 纳米线, 从图 2(a)—图 2(c) 中可以明显看到, 随着反应时间的增加, GaN 纳米线在衬底上的形核和生长过程.

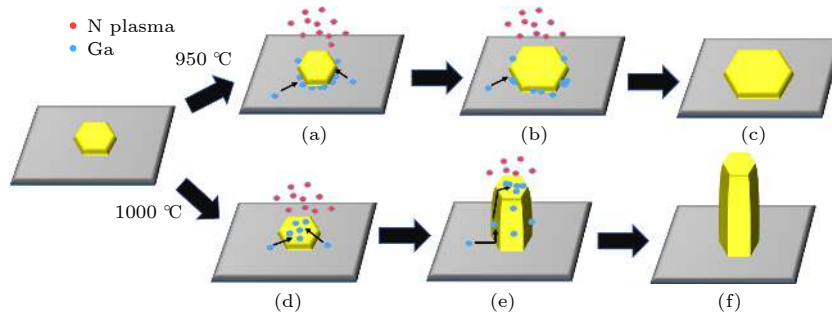


图 5 GaN 纳米材料的生长机理示意图

Fig. 5. Growth mechanism diagram of GaN nanomaterials.

3.6 PL 性能

图 6 为 1000 $^\circ\text{C}$ 反应 2 h 获得 GaN 纳米线的 PL 图. 从图 6 中可以观察到一个 360 nm 的发光

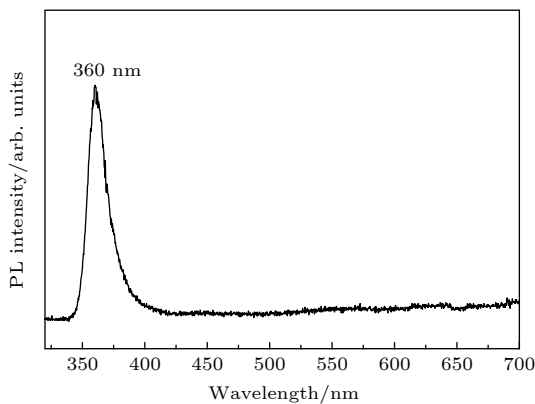


图 6 1000 $^\circ\text{C}$ 反应 2 h 获得 GaN 纳米线的 PL 谱图

Fig. 6. PL spectrum of GaN nanowires fabricated at 1000 $^\circ\text{C}$ (Reaction time is 2 h).

峰, 为 GaN 的本征峰 [29], 带隙大小为 3.44 eV, 相对于无应力 GaN 材料的本征峰 365 nm, 发生了蓝移, 可能是由于 GaN 纳米线中的压应力导致 [30]. PL 发光峰的半高宽 (FWHM) 为 7.5 nm, 发光峰尖锐 [23], 且峰单一, 表明 GaN 纳米线的结晶质量好 [31], 该 GaN 纳米线可应用于紫外激光器.

4 结 论

采用一种简单、绿色的 PECVD 法, 在 Al_2O_3 衬底上无催化剂成功制备获得了 GaN 纳米线. 反应温度为 950 $^\circ\text{C}$ 时, 获得了六方 GaN 微米片; 反应温度为 1000 $^\circ\text{C}$ 时, 获得了长度为 10—20 μm 的 GaN 纳米线. 温度调控着 GaN 的生长形貌, 原因在于温度影响了 Ga 原子的表面扩散. GaN 纳米线的生长机制为 Ga 原子的表面扩散机制. 随着反应时间的增加, GaN 纳米线的长度增加. GaN 纳

米线内部存在着压应力, 内应力大小为 0.84 GPa. 本方法获得的 GaN 纳米线结晶质量良好, 在 360 nm 处获得了唯一的本征发光峰, 且发光峰较为尖锐, 在紫外激光器、LED 等光电子领域具有潜在的应用.

参考文献

- [1] Lin Y, Yang M, Wang W, Lin Z, Li G 2016 *Cryst. Eng. Comm.* **18** 8926
- [2] Takekawa N, Hayashida N, Ohzeki D, Yamaguchi A, Murakami H, Kumagai Y, Matsumoto K, Koukitu A 2018 *J. Cryst. Growth* **502** 7
- [3] Wang X F, Zhang Y, Chen X M, He M, Liu C, Yin Y A, Zou X S, Li S T 2014 *Nanoscale* **6** 12009
- [4] Patsha A, Amirthapandian S, Pandian R, Dhara S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 8086
- [5] Chen C C, Liu L Y, Wang R Z, Song X M, Wang B, Yan H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 177701 (in Chinese) [陈程程, 刘立英, 王如志, 宋雪梅, 王波, 严辉 2013 物理学报 **62** 177701]
- [6] Calarco R, Meijers R J, Debnath K R, Stoica T, Sutter E, Luth H 2007 *Nano Lett.* **7** 2248
- [7] Kumaresan V, Largeau L, Madouri A, Glas F, Zhang H Z, Oehler F, Cavanna A, Babichev A, Travers L, Gogneau N, Tchernycheva M, Harmand C J 2016 *Nano Lett.* **16** 4895
- [8] Kesaria M, Shetty S, Shivaprasad M S 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 4900
- [9] Kuykendall T, Pauzaskie P, Lee S K, Zhang Y F, Goldberger J, Yang P D 2003 *Nano Lett.* **3** 1063
- [10] Ji Y H, Wang R Z, Feng X Y, Zhang Y F, Yan H 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 24804
- [11] Wang Y Q, Wang R Z, Li Y J, Zhang Y F, Zhu M K., Wang B B, Yan H 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 1626
- [12] 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
- [13] Jacobs B W, Crimp M A, McElroy K, Ayres V M 2008 *Nano Lett.* **8** 4353
- [14] Chang K W, Wu J J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7796
- [15] Stamples K G, Ju L, Farvid S S, Radovanovic P V 2008 *Nano Lett.* **8** 2674
- [16] Li C, Bando Y, Golberg D 2010 *ACS Nano* **4** 2422
- [17] 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]
- [18] Schiaber Z D, Calabrese G, Kong X, Trampert A, Jenichen B, de Silva J HD, Geelhaar L, Brandt O, Fernandez-Garrido S 2017 *Nano Lett.* **17** 63
- [19] Choi S, Song H G, Yoo Y S, Lee C, Woo K Y, Lee E, Roh S D, Cho Y H 2018 *ACS Photonics* **5** 2825
- [20] Feng X Y, Wang R Z, Liang Q, Ji Y H, Yang M Q 2019 *Cryst. Growth Des.* **19** 2687
- [21] Wei X F, Shi F 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 9931
- [22] Shen L H, Cheng T M, Wu L J, Li X G, Cui Q L 2008 *J. Alloys Compd.* **465** 562
- [23] Ramesh C, Tyagi P, Bhattacharyya B, Husale S, Maurya K K, Kumar M S, Kushvaha S S 2019 *J. Alloys Compd.* **770** 572
- [24] Purushothaman V, Ramakrishnan V, Jeganathan K 2012 *Cryst. Eng. Comm.* **14** 8390
- [25] Purushothaman V, Ramakrishnan V, Jeganathan K 2012 *RSC Adv.* **2** 4802
- [26] Li Y, Wang W L, Li X C, Huang L G, Lin Z T, Zheng Y L, Chen X F, Li G Q 2019 *J. Alloys Compd.* **771** 1000
- [27] Wei P C, Chen L C, Chen K H 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 124301
- [28] Wu C, Yu J D, E Y X, Luo Y, Hao Z B, Wang J, Wang L, Sun C Z, Xiong B, Han Y J, Li H T 2016 *Cryst. Growth Des.* **16** 5023
- [29] Xian Y L, Huang S J, Zheng Z Y, Fan B F, Wu Z S, Jiang H, Wang G 2011 *J. Cryst. Growth* **325** 32
- [30] Matoussi A, Nasr F B, Boufaden T, Salh R, Fakhfakh Z, Guermazi S, ElJani B, Fitting H J 2010 *J. Lumin.* **130** 399
- [31] Sun R, Wang G G, Peng Z C 2018 *Mater. Lett.* **217** 288

Preparing GaN nanowires on Al₂O₃ substrate without catalyst and its optical property*

Liang Qi Wang Ru-Zhi[†] Yang Meng-Qi Wang Chang-Hao Liu Jin-Wei

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 19 December 2019; revised manuscript received 7 February 2020)

Abstract

A green and low-cost method to prepare high-quality GaN (gallium nitride) nanowires is important for the applications of GaN-based devices on a large scale. In this work, high-quality GaN nanowires are successfully prepared by a green plasma enhanced chemical vapor deposition method without catalyst, with Al₂O₃ used as a substrate, metal Ga as a gallium source and N₂ as a nitrogen source. The obtained GaN nanomaterials are investigated by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy. The XRD results demonstrate that hexagonal-wurtzite GaN is obtained and no other phases exist. The SEM results show that GaN nanowires and hexagonal GaN microsheets are obtained at different temperatures. When the growth temperature is at 950 °C (reaction time for 2 h), the hexagonal GaN microsheets each with a size of 15 μm are obtained. When the growth temperature is at 1000 °C (reaction time for 2 h), the GaN nanowires with the lengths in a range of 10–20 μm are obtained. With the reaction temperature increasing from 0.5 h to 2 h, the lengths of GaN nanowires increase. The TEM results suggest that the GaN nanowires are of high crystallinity and the growth direction of GaN nanowires is in the [0001] direction. The Raman results indicate that there exists a compressive stress in the GaN nanowires and its value is 0.84 GPa. Meanwhile, the growth mechanism of GaN nanowires is also proposed. The morphologies of GaN nanomaterials are tailed by the growth temperature, which may be caused by Ga atomic surface diffusion. Ga atoms have low diffusion energy and small diffusion length at 950 °C. They gather in the non-polar m-plane. The (0001) plane with the lowest energy begins to grow. Then, hexagonal GaN microsheets are obtained. When reaction temperature is at 1000 °C, the diffusion length of Ga atoms increases. Ga atoms can diffuse into (0001) plane. In order to maintain the lowest surface energy, the GaN nanowires grow along the [0001] direction. The PL results indicate that the obtained GaN nanowires have just an intrinsic and sharp luminescence peak at 360 nm, which possesses promising applications in photoelectric devices such as ultraviolet laser emitter. Our research will also provide a low-cost and green technical method of fabricating the new photoelectric devices.

Keywords: GaN nanowires, plasma enhanced chemical vapor deposition, no catalyst, growth mechanism

PACS: 78.20.-e, 77.55.dj, 81.05.Ea, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.69.20191923

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774017).

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