

Si 基氮化 ZnO/ Ga₂O₃ 薄膜制备 GaN 纳米线*

高海永 庄惠照[†] 薛成山 王书运 何建廷 董志华 吴玉新 田德恒

(山东师范大学半导体研究所, 济南 250014)

摘要: 利用射频磁控溅射法在 Si(111) 衬底上溅射 ZnO 中间层和 Ga₂O₃ 薄膜, 然后在管式炉中常压下通氮气对 ZnO/ Ga₂O₃ 薄膜进行氮化, 高温下 ZnO 层在氨气气氛中挥发, 而 Ga₂O₃ 薄膜和氨气反应合成出 GaN 纳米线. X 射线衍射测量结果表明利用该方法制备的 GaN 纳米线具有沿 *c* 轴方向择优生长的六角纤锌矿结构. 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶红外透射谱、能量弥散谱及选区电子衍射观测并分析了样品的形貌、成分和晶格结构. 研究发现 ZnO 层的挥发有利于 Ga₂O₃ 和 NH₃ 反应合成 GaN 纳米线.

关键词: GaN 纳米线; ZnO/ Ga₂O₃ 薄膜; 射频磁控溅射; 氮化

PACC: 8115C; 8140G; 6146

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)05-0931-05

1 引言

近年来, 一维纳米材料由于其独特的物理性质和在纳米电子学与光电子学上的潜在应用而受到广泛的关注, 在基础研究和制作新一代纳米器件方面具有重要的应用价值^[1,2]. GaN 是一种十分优异的直接带隙 - 族化合物半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.4 eV^[3], 具有优良的机械性质、高发光效率、高热导率、耐高温、耐酸碱等特性, 被誉为第三代半导体材料, 是制作蓝/绿发光二极管(LEDs)、激光二极管(LDs)、紫外探测器件和其他光电器件的理想材料^[4,5]. 目前 GaN 纳米线得到了广泛的研究, 在高电子迁移率纳米电子器件、全色平板显示等领域具有广泛的应用前景. GaN 纳米材料可以通过多种方法合成, 例如碳纳米管限制反应^[6]、基于汽-液-固机制的催化反应^[7]、激光辅助催化生长^[8]、升华法^[9]、金属镓和氨气直接反应^[10]等.

ZnO 和 GaN 具有相近的晶格结构, 二者都具有六方纤锌矿结构, *a* 轴和 *c* 轴晶向的失配率分别仅为 1.9% 和 0.4%^[11], 所以 ZnO 的一个重要应用就是作为 GaN 薄膜生长的缓冲层. 同时 ZnO 纳

米线也是研究的热点之一^[12,13]. 但当用氨气作为 GaN 生长的反应气体时, 高温下 ZnO 会在氨气气氛中挥发^[14,15], 所以应用 ZnO 作缓冲层时一般在较低温度下生长 GaN 薄膜. 实验中我们在 900 °C 下通过氮化 ZnO/ Ga₂O₃ 薄膜合成出六方纤锌矿结构的 GaN 纳米线, 通过这种方法来合成 GaN 纳米线尚未见报道.

2 实验

实验前将 Si(111) 衬底依次用去离子水、丙酮、异丙基乙醇和去离子水进行超声清洗. 采用 JCK-500A 型射频磁控溅射仪进行溅射, 所用靶为直径 6.4 cm、纯度为 99.999% 的 ZnO 烧结靶和 Ga₂O₃ 烧结靶, 靶基距为 8 cm, 真空室背景真空度为 3.6 × 10⁻⁴ Pa, 溅射时通 Ar 气, Ar 气分压为 2 Pa. 溅射前利用 Ar 离子对靶预溅 5 min 以清洗靶表面. 随后在常温下将 ZnO 和 Ga₂O₃ 依次溅射到衬底上, 溅射厚度分别约为 20 和 400 nm, 溅射功率均为 150 W. 然后将溅射后的样品放置在石英舟中, 待管式石英炉温度达到 900 °C 时, 将样品送入管式炉的恒温区. 先通 5 min 氮气以排除炉中空气, 然后通氨气 15 min

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 90301002, 90201025)

高海永 男, 1977 年出生, 硕士研究生, 研究方向为宽禁带半导体材料和器件, 目前主要从事氮化镓材料的研究.

庄惠照 女, 1954 年出生, 副教授, 硕士生导师, 主要从事宽禁带半导体材料和器件的研究.

† 通信作者, Email: huizhaozhuang@163.com

2004-07-23 收到, 2004-11-26 定稿

进行氨化,再通氮气 5min 排除剩余氨气,最后将样品取出待冷却后进行测量.用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max-rB Cu K)对样品的结构进行了测量分析;利用傅里叶红外透射谱(FTIR Nicolet 710)对样品进行了红外透射观察;利用扫描电子显微镜(Hitachi H-8010)及 X 射线能谱仪(EDAX PV-9900)对样品形貌和成分进行观察和能谱分析(EDS);利用透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-800)对纳米线形貌和结构分别进行观察和选区电子衍射分析(SAED).

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为溅射后未退火的 ZnO 层、未退火的 Ga₂O₃ 薄膜及氨化后的 GaN 样品的 X 射线衍射谱.图 1(a)中仅在 $2\theta = 34.2^\circ$ 处有一个衍射峰,对应于 ZnO(0002)面,这表明溅射后未退火的 ZnO 中间层具有结晶程度较好的沿 *c* 轴择优取向生长的纤锌矿结构^[16].从图 1(b) XRD 图谱中可以看出溅射在 ZnO 层上未退火的 Ga₂O₃ 薄膜结晶程度较差.图(c)中在 $2\theta = 32.34^\circ, 34.60^\circ, 36.78^\circ$ 处出现了三个较强的衍射峰,分别对应 GaN(1010), (0002)和(1011)面.这些衍射峰表明 Ga₂O₃ 薄膜氨化后生成了六

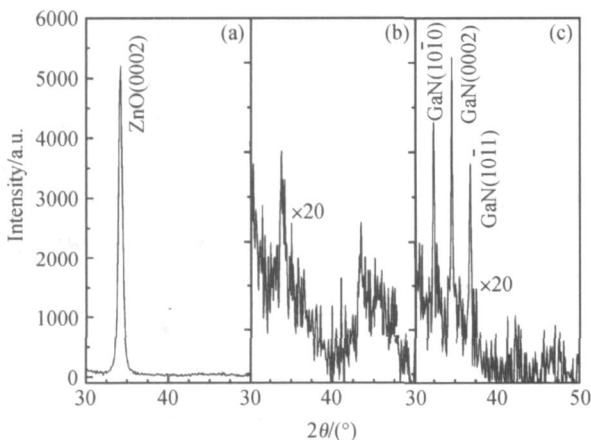


图 1 样品的 X 射线衍射谱 (a) 溅射后未退火的 ZnO 中间层;(b) 溅射后未退火的 Ga₂O₃ 薄膜;(c) 900 °C 下氨化 ZnO/Ga₂O₃ 薄膜制得的 GaN 晶体

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples (a) As-deposited ZnO middle layers; (b) As-deposited Ga₂O₃ films; (c) GaN synthesized by ammoniating ZnO/Ga₂O₃ films at 900 °C.

方纤锌矿结构的 GaN,其晶格常数为 $a = 0.318\text{nm}$, $c = 0.518\text{nm}$ ^[17].没有发现 Zn₃N₂^[18] 或金属 Zn^[19] 的衍射峰,这表明高温下 ZnO 在挥发的过程中没有和 NH₃ 反应生成 Zn₃N₂,也没有金属 Zn 存留在薄膜上.从图 1(c)中可以看出 GaN(0002)衍射峰最强,说明所生成的 GaN 晶体是沿 *c* 轴择优取向生长的.比较图 1(a)和(c)衍射图谱还可以看出相对于 ZnO 的衍射峰来说生成的 GaN 晶体的衍射峰强度弱,说明样品中除氨化生成 GaN 纳米线外,应该还有未被氨化的 Ga₂O₃ 薄膜,附着在衬底上.

3.2 FTIR 分析

图 2 给出了样品的傅里叶红外透射图谱(FTIR).图中在 562.46 和 609.09cm⁻¹处有两个明显的吸收峰出现.其中 562.46cm⁻¹是六方 GaN 晶体中 Ga—N 键伸缩振动吸收的特征峰^[20],说明生成的 GaN 为六方 GaN.而出现在 609.09cm⁻¹的峰是 Si 晶格中替位 C 的振动吸收峰^[21,22],这是由于 Si 衬底中的杂质 C 产生的^[22].图谱中没有发现 Zn—O 键的吸收峰^[23],说明 ZnO 层在 900 °C 下氨化后已挥发.我们在石英舟上也放置了同样只溅射相同厚度 ZnO 层而没有溅射 Ga₂O₃ 薄膜的样品,发现氨化后 ZnO 层全部挥发,只留下 Si 衬底,这也说明高温下 ZnO 在氨气气氛中挥发.

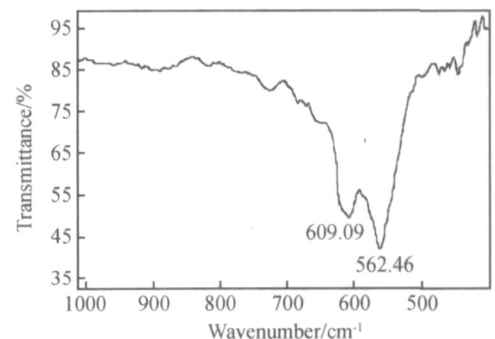


图 2 样品 900 °C 下在高纯氨气中氨化 15min 后的红外透射图谱

Fig. 2 FTIR spectrum of the samples ammoniated at 900 °C for 15 min in high purity ammonia ambience

3.3 SEM 和 EDS 分析

图 3 为所制备 GaN 纳米线的扫描电镜图像.从图中可以看出明显分为两层,上层(区)为交叠错落排布的纳米线,粗细比较均匀;下面为一层(区)尚未晶化的以无定形结构形态存在的物质.我们分

别对这两层物质进行了能谱测试和高倍扫描电镜图像观察,如图 4 所示.

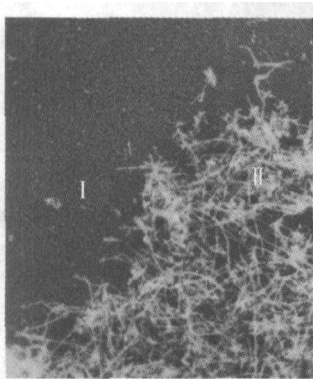


图 3 900 下氮化后样品的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM image of the samples after being ammoniated at 900

图 4(a) 为上层的纳米线的能谱图,插图为其高倍的 SEM 图像. 能谱图中出现了 Ga、Si 和 Au 的峰, Si 的能谱峰的出现是由于 Si 衬底的存在. 在进行扫描电镜观察时样品的表面需要喷一层金,所以出现了 Au 的能谱峰. 能谱图中在 1.06, 9.33, 10.28keV 处出现了三个 Ga 的能谱峰,分别对应了 Ga-L, Ga-K 和 Ga-K, Ga 的谱峰的出现是由于 GaN 纳米线的存在. 由于我们使用的仪器所检测的元素序数范围为 11 ~ 92, 无法测出 N 和 O 等原子序数低的元素的能谱,所以谱图上没有出现这两种元素的峰. 但由 XRD 图谱,选区电子衍射谱和傅里叶红外透射谱可知生成的产物为 GaN. 由插图可以看出所生成的纳米线交叠排列,粗细均匀. 图 4(b) 为下层无定形结构物质的能谱,通过能谱测试没有发现 Zn 的峰,所以 ZnO 应该是完全挥发掉了. 这层物质应该是没来得及和 NH₃ 反应的 Ga₂O₃,附着在 Si 衬底上,这和 XRD 的结果也相符. 从其插图所示的 SEM 图像还可以看出 ZnO 挥发后 Ga₂O₃ 层上所留下的许多不规则的孔.

3.4 TEM 和 SAED 分析

图 5 为一根 GaN 纳米线的 TEM 图像和相应的选区电子衍射图. 由图 5(a) 可看出纳米线粗细均匀,表面有一些小的突起,直径约为 150nm. 图 5(b) 为典型的六方纤锌矿结构的衍射图谱,衍射方向为 [0001] 晶向,说明所生长的纳米线为单晶结构,垂直表面的晶向为 [0001] 晶向.

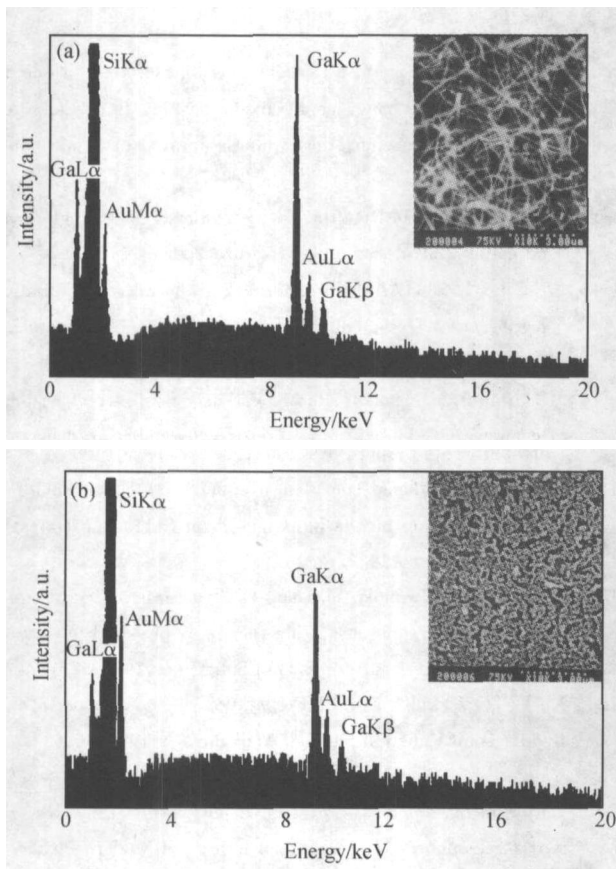


图 4 Si 衬底上生长的 GaN 纳米线(a)和 Ga₂O₃ 层(b)的 EDS 谱,插图分别为它们的高倍 SEM 图像

Fig. 4 EDS data of pure GaN nanowires (a) and Ga₂O₃ layer (b) grown on Si substrate. The insert of each data shows their high resolution SEM images respectively

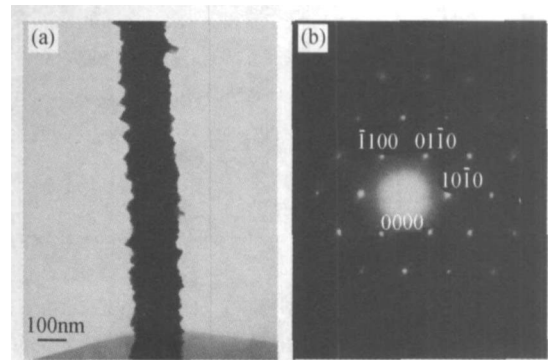
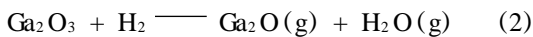
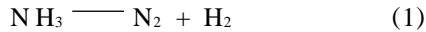


图 5 单根 GaN 纳米线的 TEM 图像(a)和选区电子衍射图 (b)

Fig. 5 TEM image of one single nanowire (a) and the corresponding selected area electron diffraction pattern (b)

对于纳米线的生长机制,我们认为可以用氧化物辅助生长和汽-固生长机制来解释^[24]. 在纳米线

的生长过程中 ZnO 层的挥发起到了辅助作用. 挥发使得部分 Ga_2O_3 增大了反应机会, 与 NH_3 高温下分解出的 H_2 反应生成气态 Ga_2O , 再与 NH_3 反应生成 GaN 纳米线, 附着在未反应的 Ga_2O_3 层上. 实验中我们改变了氮化时间及氮化温度, 发现随着氮化时间的增长和氮化温度的提高, 生成的 GaN 纳米线的直径逐渐变大. 反应的过程可由方程式 (1) ~ (3) 给出.



4 结论

利用射频磁控溅射和高温氮化法在 Si 衬底上生长出 GaN 纳米线, 生长过程中 ZnO 层的挥发起到了辅助的作用. XRD 测量结果显示所制备的纳米线为六方纤锌矿结构, 扫描电镜观测和能谱测试表明 ZnO 已全部挥发, 借助 ZnO 的挥发作用而生成的汽相 Ga_2O 与 NH_3 反应生成了 GaN 纳米线, 附着在未反应的 Ga_2O_3 层的上面. 利用透射电镜和选区电子衍射分析了所生成的 GaN 纳米线的形貌和结构, 初步分析了利用此种方法合成 GaN 纳米线的生长机制.

参考文献

- [1] Huang M H, Mao S, Yang Peidong, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292:1897
- [2] Wang J C, Feng S Q, Yu D P. High-quality GaN nanowires synthesized using a CVD approach. *Appl Phys A*, 2002, 75: 691
- [3] Nakamura S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 1998, 281:956
- [4] Nakamura S, Senoh M, Mukai T. High-power InGaN/ GaN double-heterostructure violet light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(19):2390
- [5] Liang Chunguang, Zhang Ji. GaN-dawn of 3rd-generation-semiconductors. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(2):89 (in Chinese) [梁春广, 张冀. GaN-第三代半导体的曙光. *半导体学报*, 1999, 20(2):89]
- [6] Han Weiqiang, Fan Shoushan, Li qunqing, et al. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. *Science*, 1997, 277(29):1287
- [7] Chen C C, Yeh C C, Chen C H, et al. Catalytic growth and characterization of gallium nitride nanowires. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(12):2791
- [8] Duan X, Lieber C M. Laser-assisted catalytic growth of single crystalline GaN nanowires. *J Am Chem Soc*, 2000, 122:188
- [9] Li Y J, Qiao Z Y, Chen L X, et al. Morphologies of GaN one dimensional materials. *Appl Phys A*, 2000, 71:587
- [10] He M, Minus I, Zhou P Z, et al. Growth of large-scale GaN nanowires and tubes by direct reaction of Ga with NH_3 . *Appl Phys Lett*, 2000, 77(23):3731
- [11] Mao Xiangjun, Yang Zhijian, Li Jing, et al. Growth of GaN single crystal film on ZnO/ Al_2O_3 substrate and its characteristics. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, 20(8):639 (in Chinese) [毛祥军, 杨志坚, 李景, 等. 用 MOCVD 在 ZnO/ Al_2O_3 衬底上生长 GaN 及其特性. *半导体学报*, 1999, 20(8):639]
- [12] Zhou Xin, Gu Shulin, Ye Jiandong, et al. MOCVD growth of self-arranged ZnO nanosize islands. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(7):804 (in Chinese) [周昕, 顾书林, 叶建东, 等. ZnO 纳米岛的 MOCVD 自组装生长. *半导体学报*, 2004, 25(7):804]
- [13] Shi Liwei, Li Yuguo, Wang Qiang, et al. Synthesis of one-dimensional ZnO nanorods by oxidating zinc films deposited with magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(10):1211
- [14] Goldberger J, He Rongrui, Zhang Yanfeng, et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. *Nature*, 2003, 422:599
- [15] Butchet K S A, Afifuddin, Chen P P T, et al. Recrystallization prospects for freestanding low-temperature GaN grown using ZnO buffer layers. *J Cryst Growth*, 2002, 246:237
- [16] Sharma P, Sreenivas K, Rao K V. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering. *J Appl Phys*, 2003, 93(7):3963
- [17] Yang Li, Xue Chengshan, Wang Cuimei, et al. Fabrication of hexagonal gallium nitride films on silicon (111) substrates. *Rare metals*, 2003, 22(3):221
- [18] Futsuhara M, Yoshioka K, Takai O. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Film*, 1998, 322:274
- [19] Xu J F, Ji W, Lin J Y, et al. Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method. *Appl Phys A*, 1998, 66:639
- [20] Yang Li, Xue Chengshan, Zhuang Huizhao, et al. Formation of GaN film by ammoniating Ga_2O_3 deposited on Si substrates with electrophoresis. *International Journal of Modern Physics B*, 2002, 16:4267
- [21] Sun Yong, Miyasato T, Kirimoto K. Characterization of excess carbon in cubic SiC films by infrared absorption. *J Appl Phys*, 1999, 85(6):3377
- [22] Wang Yuxia, Wen Jun, Guo Zhen, et al. Preparation of crystal oriented β -SiC films by pulsed ArF laser deposition on Si (111). *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(6):570 (in Chinese) [王玉霞, 温军, 郭震, 等. 在 Si(111) 上脉冲 ArF

- 准分子激光淀积晶态定向 -SiC 薄膜. 半导体学报, 2000, 21 (6): 570]
- [23] Bachari E M, Baud G, Ben Amor S, et al. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Film*, 1999, 348(1/2): 165
- [24] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, et al. Inorganic nanowires. *Progress in Solid State Chemistry*, 2003, 31: 5

Synthesis of GaN Nanowires Through Ammoniating ZnO/ Ga₂O₃ Films on Si Substrates *

Gao Haiyong, Zhuang Huizhao[†], Xue Chengshan, Wang Shuyun, He Jianting, Dong Zhihua, Wu Yuxin, and Tian Deheng

(*Institute of Semiconductors, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China*)

Abstract: ZnO middle layers and Ga₂O₃ films were sputtered in turn on Si(111) substrates using radio frequency sputtering system. Then ZnO/ Ga₂O₃ films were ammoniated in tube furnace in the flowing NH₃ ambience under normal pressure. ZnO volatilized in NH₃ ambience at high temperature, and at the same time Ga₂O₃ reacted to NH₃ to synthesize GaN nanowires. The measurement results of X-ray diffraction reveal that *c* axis orientation is preferential in the growth of GaN nanowires with hexagonal wurtzite structure. The morphology, component and structure of the GaN nanowires are studied by SEM, TEM, Fourier transform infrared spectrophotometer, energy dispersive spectroscopy, and the selected area electron diffraction. The volatilization of ZnO layer may be helpful to the reaction of Ga₂O₃ and NH₃ to synthesize GaN nanowires.

Key words: GaN nanowires; ZnO/ Ga₂O₃ films; RF magnetron sputtering; ammoniation

PACC: 8115C; 8140G; 6146

Article ID: 0253-4177(2005)05-0931-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 90301002, 90201025)

Gao Haiyong male, was born in 1977. He is engaged in the research on GaN material.

Zhuang Huizhao female, was born in 1954. She is engaged in the research on wide bandgap semiconductor materials and devices.

[†] Corresponding author, Email: huizhaozhuang@163.com

Received 23 July 2004, revised manuscript received 26 November 2004