

学校编码: 10384
学号: 19820141152975

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

β -Ga₂O₃ 纳米材料的生长与表征

Growth and Characterization of β -Ga₂O₃

Nanomaterials

宋鹏宇

指导教师姓名: 方志来教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2017 年 5 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

β -Ga₂O₃ 是一种超宽禁带半导体材料（禁带宽度为 4.9 eV），具有很好的电学性质和光学性质，其击穿电场强度和巴利加优值比 GaN 和 SiC 更大，对可见光高度透明，在场效应晶体管、紫外透明电极、高温气体传感器和日盲光电探测器等方面应用广泛。

本文采用气-液-固（VLS）机制和气-固（VS）机制，通过热退火镀有金催化剂的 GaN 衬底制备出不同结构的 β -Ga₂O₃ 纳米材料，并用扫描电子显微镜（SEM）、X 射线能量色散谱（EDS）、X 射线光电子能谱（XPS）、透射电子显微镜（TEM）、X 射线衍射（XRD）、拉曼光谱（Raman）、阴极荧光（CL）对样品的形貌、成分、微观结构和发光特性进行分析。讨论了实验参数（温度、催化剂、氧化时间）对热退火氧化法生长 β -Ga₂O₃ 纳米材料形貌和结构的影响。提出了一种新的生长模式，即 GaN 籽晶自洽生长，利用此方法生长出了沿（-201）方向的单晶 β -Ga₂O₃ 纳米线。本文的主要内容和研究结果包括以下几个方面：

1、在高温常压条件下（1150 °C）热退火氧化镀有 8nm Pt 催化剂的 GaN 衬底 1h，在 GaN 衬底上制备出高密度的纳米线和纳米带，纳米线的直径为几十纳米，纳米带的宽度为上百纳米，纳米线和纳米带的长度均达到几十微米。通过 XRD 和 TEM 表征得出制备的纳米线和纳米带为单斜结构的 β -Ga₂O₃，且晶体质量高，最优生长方向为（-201）面。

2、分析讨论了实验参数（温度、催化剂、氧化时间）对 β -Ga₂O₃ 纳米材料形貌与结构的影响。当退火温度小于 1000 °C 时，几乎不能制备出 β -Ga₂O₃ 纳米线、纳米带和纳米片等结构，这主要是因为 GaN 材料在 1000 °C 以下不能快速有效地分解来提供 β -Ga₂O₃ 纳米材料生长所需要的 Ga 源。当温度大于 1050 °C 时，开始有 β -Ga₂O₃ 纳米线、纳米带和纳米片等结构生成，且在一定范围内温度越高晶体质量越好；催化剂是热退火 GaN 衬底制备 β -Ga₂O₃ 纳米结构所必须的条件。在催化剂颗粒尺寸较小时，产物主要是纳米片，是 VLS 机制和 VS 机制共同作用的结果。在催化剂颗粒尺寸较大时开始生成纳米线，在一定范围内，随着 Pt 颗粒尺寸的增加纳米线的直径增大；在 1150 °C 热退火 GaN 衬底时，最初生成纳米线，但随着氧化时间增加，纳米线开始横向生长转化成纳米带。

3、提出了一种新的模式，生长单晶(-201) β -Ga₂O₃ 纳米线，即 GaN 纳米晶包

裹 Pt 颗粒自组织生长法。首先从理论上论证了新生长模式的可行性,单斜 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 与六角 GaN 的外延关系为 $(-201)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\parallel(0001)\text{GaN}$, $(201)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\parallel(1-100)\text{GaN}$, $(010)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\parallel(11-20)\text{GaN}$, 且 $(-201)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 $(0001)\text{GaN}$ 晶格失配度很小。然后通过多次实验摸索出一套实验参数,利用 GaN 纳米晶包裹 Pt 颗粒自组织生长法制备出了单晶 $(-201)\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线,并用 XRD、XPS、SEM-DES、TEM 和 Raman 等手段进行了证实。

4、制备出不同的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构,如锯齿状结构、孪晶结构和旗子结构,并初步研究探索了这些结构形成的原理。

关键词: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构;热退火氧化法;VLS 和 VS 机制;GaN 纳米晶;自洽生长

Abstract

Monoclinic gallium oxide ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) has a bandgap of 4.9 eV and expected dielectric strength and Baliga's figure of merit larger than those of GaN and SiC and promises high-performance power device applications. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ materials with excellent electrical and optical properties have been extensively applied in ultraviolet transparent electrodes, high-temperature gas sensors, and solar-blind photodetectors.

In this thesis, different $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures were synthesized by thermal annealing and oxidation of GaN films via vapour-liquid-solid (VLS) mechanism and vapour-solid (VS) mechanism. Various characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman) and cathodoluminescence (CL) were employed to investigate the morphology, composition, microstructures and luminescence properties of the synthesized $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures. The influences of growth parameters (temperature, catalyst, oxidation time) on morphology and structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials were studied. Self-consistent growth of single-crystalline (-201) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanowires using a flexible GaN seed crystal self-organizing around Pt droplets was proposed and demonstrated. The major content and research results are as follows:

1. High-density nanowires and nanobelts were synthesized on GaN substrates via thermal annealing and oxidation of Pt-coated GaN films at 1150 °C for 1 h. The average diameters of nanowires are tens of nanometers and the average widths of nanobelts are hundreds of nanometers, and their lengths are up to tens of micrometers. The as-synthesized nanowires and nanobelts were monoclinic gallium oxide ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) with high crystalline quality and (-201) orientation.

2. The influences of growth parameters (temperature, catalyst and oxidation time) on the morphology and structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanomaterials were studied. It is difficult to synthesize the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanostructures (nanowires, nanobelts and nanosheets) below 1000 °C resulting from less effective decomposition of GaN to provide

sufficient Ga source, whereas began to grow over 1050 °C, and the crystal quality of β -Ga₂O₃ nanostructures increases as the temperature rises within a certain range. The catalyst is necessary for synthesizing β -Ga₂O₃ nanostructures by thermal annealing and oxidation of GaN films. In case of the Pt film within 2 nm, the as-synthesized nanostructures were mainly nanosheets, but In case of the Pt film over 5 nm, the as-synthesized nanostructures were mainly nanowires, and the diameters of β -Ga₂O₃ nanowires strongly depend on the size of catalyst. When GaN annealing at 1150 °C, the initial products were β -Ga₂O₃ nanowires, as time progresses the nanowires began to grow transversely to transform into nanobelts.

3. A new growth mode of β -Ga₂O₃ nanowires was proposed, namely self-consistent growth of single-crystalline (-201) β -Ga₂O₃ nanowires using a flexible GaN seed nanocrystal. Firstly, the new growth mode was theoretically demonstrated, and the epitaxial relationship between β -Ga₂O₃ and wurtzite GaN is identified as (-201) β -Ga₂O₃ || (0001)GaN, (201) β -Ga₂O₃ || (1-100)GaN and (010) β -Ga₂O₃ || (11-20)GaN, and the lattice mismatch between β -Ga₂O₃ (-201) and GaN(0001) is ~7.2%. Secondly, a set of parameters were groped by means of repetitious experiments to synthesize single-crystalline (-201) β -Ga₂O₃ nanowires through new growth mode, which was verified by XRD, XPS, SEM-EDS, TEM and Raman analyses.

4. β -Ga₂O₃ nanomaterials of twin, flag and zigzag structures have been synthesized and investigated.

Key words: Thermal annealing and oxidation; β -Ga₂O₃ nanostructures; VLS and VS mechanisms; GaN nanocrystals; Self-consistent growth

目录

第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 纳米材料简介	1
1.3 Ga ₂ O ₃ 基本性质	3
1.3.1 β-Ga ₂ O ₃ 晶体结构	4
1.3.2 β-Ga ₂ O ₃ 电学性质	5
1.3.3 β-Ga ₂ O ₃ 光学性质	6
1.3.4 β-Ga ₂ O ₃ 气敏性质	6
1.4 β-Ga ₂ O ₃ 纳米材料的研究现状	7
1.5 本文工作	8
参考文献	9
第二章 β-Ga₂O₃ 纳米材料生长方法及表征	13
2.1 β-Ga ₂ O ₃ 纳米材料生长方法	13
2.1.1 气相法	13
2.1.2 液相法	15
2.1.3 模板法	16
2.2 β-Ga ₂ O ₃ 纳米材料表征方法	16
2.2.1 扫描电子显微镜 (SEM)	17
2.2.2 X 射线能量色散谱 (EDS)	18
2.2.3 X 射线衍射 (XRD)	18
2.2.4 透射电子显微镜 (TEM)	19
2.2.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	20
2.2.6 拉曼光谱 (Raman)	21

2.2.7 阴极荧光谱 (CL)	22
2.3 本章小结	22
参考文献	23
第三章 β-Ga₂O₃ 纳米材料的制备与研究.....	26
3.1 实验设备与制备	26
3.2 β -Ga ₂ O ₃ 纳米材料的形貌与结构	27
3.3 实验参数对 β -Ga ₂ O ₃ 纳米材料生长的影响	29
3.3.1 温度对 β -Ga ₂ O ₃ 纳米材料生长的影响	29
3.3.2 Pt 催化剂对 β -Ga ₂ O ₃ 纳米材料生长的影响	32
3.3.3 氧化时间对 β -Ga ₂ O ₃ 纳米材料生长的影响	34
3.4 本章小结	35
参考文献	37
第四章 GaN 籽晶自洽生长单晶 (-201) β-Ga₂O₃ 纳米线.....	38
4.1 新生长模式的提出及理论依据	38
4.1.1 (0001) GaN 和 (-201) β -Ga ₂ O ₃ 的外延关系	38
4.1.2 GaN 籽晶外延生长	39
4.2 单晶 β -Ga ₂ O ₃ 纳米线制备	40
4.3 β -Ga ₂ O ₃ 纳米线的表征分析及生长机制讨论	41
4.3.1 表面形貌的表征	41
4.3.2 成分分析	42
4.3.3 微观结构的表征	44
4.3.4 发光特性分析	47
4.4 本章小结	49
参考文献	50
第五章 β-Ga₂O₃ 不同纳米结构的形成与机理初探.....	53

5.1 孪晶结构	53
5.2 旗子结构	54
5.3 锯齿状结构	55
5.4 本章小结	56
参考文献	57
第六章 总结与展望.....	58
附录 硕士期间发表和完成的论文.....	59
致谢.....	60

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Nanomaterials	1
1.3 Basic properties of β-Ga₂O₃	3
1.3.1 Crystal structures of β -Ga ₂ O ₃	4
1.3.2 Electrical properties of β -Ga ₂ O ₃	5
1.3.3 Optical properties of β -Ga ₂ O ₃	6
1.3.4 Gas sensing properties of β -Ga ₂ O ₃	6
1.4 Research status of β-Ga₂O₃ nanomaterials.....	7
1.5 Main work of the thesis	8
References.....	9
Chapter 2 Growth methods and characterization of β-Ga₂O₃ nanomaterials.....	13
2.1 Growth methods of β-Ga₂O₃ nanomaterials.....	14
2.1.1 Vapor phase growth.....	13
2.1.2 Liquid phase growth	15
2.1.3 Template growth.....	16
2.2 Characterization of β-Ga₂O₃ nanomaterials	16
2.2.1 Scanning electron microscopy (SEM).....	17
2.2.2 Energy dispersive spectrometer (EDS)	18
2.2.3 X-ray diffraction (XRD).....	18
2.2.4 Transmission electron microscopy (TEM).....	19
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	20
2.2.6 Raman spectroscopy (Raman).....	21

2.2.7 Cathodoluminescence (CL).....	22
2.3 Summary.....	22
References.....	23
Chapter 3 Growth and study of β-Ga₂O₃ nanomaterials.....	26
3.1 Experimental.....	26
3.2 Structure and morphology of β-Ga₂O₃ nanomaterials.....	27
3.3 Influences of growth parameters on growth of β-Ga₂O₃ nanomaterials .	29
3.3.1 Influences of temperature on growth of β -Ga ₂ O ₃ nanomaterials	29
3.3.2 Influences of Pt catalyst on growth of β -Ga ₂ O ₃ nanomaterials.....	32
3.3.3 Influences of oxidation time on growth of β -Ga ₂ O ₃ nanomaterials ...	34
3.4 Summary.....	35
References.....	37
Chapter 4 Self-consistent growth of single-crystalline (-201) β-Ga₂O₃ nanowires using a flexible GaN seed nanocrystal	38
4.1 New growth model and theoretical basis	38
4.1.1 Epitaxial relationship between (0001) GaN and (-201) β -Ga ₂ O ₃	38
4.1.2 GaN seed nanocrystal formation and epitaxial growth of (-201) β -Ga ₂ O ₃	39
4.2 Growth of single-crystalline β-Ga₂O₃ nanowires.....	40
4.3 Characterizations and discussions on growth mechanism of β-Ga₂O₃ nanowires.....	41
4.3.1. Morphology	41
4.3.2. Composition	42
4.3.3. Microstructure	44
4.3.4. Luminescence.....	47

4.4 Summary.....	49
References.....	50
Chapter 5 β-Ga₂O₃ nanomaterials of different nanostructures: growth and discussions	53
5.1 Twin structure.....	53
5.2 Flag structure	54
5.3 Zigzag structure	55
5.4 Summary.....	56
References.....	57
Chapter 6 Conclusions and outlook.....	58
Appendix.....	59
Acknowledgements	60

第一章 绪论

1.1 前言

1959年，费曼（R. P. Feynman）在一次题为《底部还有很大空间》的报告中提到，有可能一个原子一个原子地制造物质，对物质在原子级别加以控制组织，物质将会展现出非常奇特新的性质。正是当时费曼的奇思妙想揭开了人类认知纳米科技的序幕。

20世纪70年代纳米科技开始兴起，科学家开始从不同的角度对纳米科技进行构想。1962年科学家久保亮五（R. Kubo）提出了量子限域理论，用于解释能级不连续性，他猜想当材料缩小到纳米尺度时，其性能会发生突变，这对于纳米科技来说是一个里程碑的事件。1963年，上田良二（R. Uyeda）制备出了纳米级的金属颗粒，直径为几纳米到几百纳米。1974年，纳米科技一词被提出来用于描述精密机械加工。80年代，科学家发明了重要的显微设备用于纳米领域的研究，如扫描隧道显微镜、原子力显微镜等，这极大地推动了纳米科技的发展。1990年，随着第一届国际纳米科学技术会议的召开，纳米科技正式诞生。这标志着人类社会的发展迈向了新的台阶。到21世纪，纳米科技已经获得了巨大的发展，它在科学研究和社会生活等领域发挥着重要的作用。

纳米科技涵盖了丰富的内容，大致可以分为以下几类：纳米材料学，纳米物理学，纳米生物学，纳米电子学和纳米加工学等。纳米材料是纳米科技的物质基础，是纳米科技发展的奠基石。当材料缩小到纳米级别时会出现很多常规材料没有的效应，如小尺寸效应、量子尺寸效应、表面及界面效应、宏观量子隧道效应等，这使得纳米材料与常规材料在光、电、热等物理性质上表现很大不同，因此纳米材料会有很多奇特的性质。通过对这些特性的研究，人们对基本物理规律有了更加深入地理解。由于纳米材料这些独特性质，使其在生物医学、高密度信息存储、军事、涂料、锂离子电池、精细陶瓷以及宇航等方面有着广泛的应用前景。

1.2 纳米材料简介

纳米是一种极小的长度单位，1纳米要比人的头发丝细6万倍。纳米材料是指至少有一维尺寸控制在1-100纳米范围或由他们作为基本组成单位构成的具有

特殊功能的材料。

纳米材料通常有两种分类方法，从维度上划分可以分为三类：（1）零维，又称为量子点，指在三维尺度上都达到纳米量级，如原子团簇、纳米颗粒、纳米胶囊、富勒烯等；（2）一维，又称为量子线，是指在两维尺度上达到纳米级别，如纳米线、纳米棒、纳米管等；（3）二维，又称为量子阱，是指在一维尺度上达到纳米级别，如纳米片、超晶格等。从形态上划分可以分为四类，即纳米颗粒材料、纳米固体材料、颗粒膜材料和纳米磁性液体材料。

纳米材料具有尺寸小、比表面积大、表面原子排列无序等特征，这些特征使得纳米材料拥有许多常规块状材料没有的效应，如小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。由于纳米材料拥有这些特殊的效应，使其在力、热、光、电、磁和化学性质等方面与块体材料有较大的不同。例如在块体材料中会有准连续的能带，而纳米材料分立的能级将会取代准连续的能带^[1]。又如，纳米材料相较于常规材料具有很高的化学活性和催化活性，这主要是因为纳米材料有较大的比表面积，表面会暴露很多携带悬挂键的原子，这些原子急需接收周围原子达到稳定状态^[2]。有研究表明，常规硅半导体材料不能发光，但是当尺寸减小到纳米量级时，会出现较强的光致发光现象，这就使得在硅上同时集成微电子和光电子器件成为可能。还有研究表明，直径 20 nm 的纳米铁材料的矫顽力是大块纯铁的 1000 倍，然而直径小于 6 nm 的纳米铁材料矫顽力降为 0，这拓宽了铁在磁阻尼器件领域的应用。

由于纳米材料具有优异的性能，在传感、电子器件、催化剂、电极、仿生材料等领域具有广泛的应用。王中林小组制备的单根 SnO₂ 纳米带气敏传感器，对 CO、NO₂、乙醇等气体具有很高的灵敏度，在 400 °C 时灵敏度可达到几个 ppm^[3]。纳米材料还被应用在生物医学检测，如纳米材料基蛋白质检测器、DNA 检测器等^[4,5]。除了传感领域，纳米材料在纳米电子器件方面也获得长足发展，如 Si 基、GaN 基半导体纳米结构的场效应晶体管或者更加复杂的门电路等^[6,7]。在光电探测器方面，已经有多种器件被成功研制出来，如紫外探测器、声表面波滤波器、半导体激光器等^[8,9]。另外，由于纳米材料具有很高的催化活性，还可以氧化有毒的无机物，所以在污水处理、大气污染治理、杀菌消毒等方面也得到广泛应用。

1.3 Ga₂O₃基本性质

宽禁带半导体，泛指禁带宽大于 2.2 eV 的一类半导体，与 Si、Ge 为代表的第一代半导体和 GaAs、InP 为代表的第二代半导体相比，又被称为第三代半导体。典型的宽禁带半导体包括氮化镓 (GaN)、碳化硅 (SiC) 和氧化锌 (ZnO) 等，因为具有高发光效率、耐高温、抗辐射、高热导率和硬度高等特点，因此在发光器件及大功率器件方面具有广泛的应用前景。

Ga₂O₃ 是一种 III-VI 族超宽禁带半导体材料，禁带宽度高达 4.9 eV。表 1-1 为 GaN 与 Si、GaN、SiC 和金刚石的物性比较。Ga₂O₃ 禁带宽度远高于 GaN、SiC 和 Si 的禁带宽度。Ga₂O₃ 与 GaN、SiC 和 Si 相比，具有更高的击穿电场和巴利加优值 (Baliga's figure of merit)。Ga₂O₃ 还具有饱和电子漂移率高、热稳定性和化学稳定性高、对可见光高度透明等优点，因此在场效应管、深紫外探测器等方面具有广泛的应用前景。

表 1-1 Ga₂O₃ 与 Si、GaN、SiC 和金刚石的物性比较^[10]

材料	β -Ga ₂ O ₃	Si	SiC	GaN	金刚石
带隙 (eV)	4.9	1.1	3.3	3.4	5.5
迁移率 (cm ² /Vs)	300	1400	1000	1200	2000
击穿场强 (MV/cm)	8	0.3	2.5	3.3	10
相对介电常数	10	11.8	9.7	9	5.5
热导率 (W/cmK)	0.14	1.5	4.9	1.3	20
巴利加优值	3444	1	340	870	24664

Ga₂O₃ 通常有 α -Ga₂O₃、 β -Ga₂O₃、 γ -Ga₂O₃、 δ -Ga₂O₃、 ϵ -Ga₂O₃ 五种同分异构体。这五种同分异构体的结构参数如表 1-2 所示，其中 β -Ga₂O₃ 结构为稳态最为常见，其它四种结构均为亚稳态。在一定条件下，其它四种结构都可以转化成

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库