文章编号：1007 - 4252(2020)02 - 0002 - 122

桥接氮化镓纳米线电致氧化特性研究

宗杨
(大连理工大学，电子信息与电气工程学院，大连 116024)

摘要： 本文利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法，通过在蓝宝石衬底刻蚀沟槽的方式，制备出连接沟槽两端的桥接氮化镓纳米线。由于桥接形态纳米线在制备电极时避免了引入电极接触势垒，当大电流通过纳米线时，由于焦耳热导致纳米线从表面开始向内部发生氧化，纳米线电阻发生不可逆增大，并最终发生熔断。COMSOL 模拟结果及纳米线电阻测试实验结果均表明，氮化镓纳米线在 3V 电压下开始被氧化，在 9V 电压下发生熔断。本文提供了一种原位单向精确控制纳米线电阻的方法，同时也该方法也可以进一步应用于制备多种芯包层(Core/Shell)纳米线材料。

关键词： 桥接；氮化镓；纳米线；焦耳热；氧化
中图分类号： TM23　　**文献标志码：** A

Study on the oxidation of bridging GaN nanowires induced by bias voltage

Zong Yang
(Faculty of Electronic Information and Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China)

Abstract: Bridging GaN nanowires (NWs) were prepared by using metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). The bridging GaN NWs were grown over a deep trench on the substrate. Owning to the absence of contact barrier at the electrodes of bridging NWs, the Joule-heating can be generated mainly on the NWs itself rather than on the electrodes. The COMSOL simulation and the resistance measurement all indicated that the bridging NWs were oxidized at a bias voltage of 3V, and the thermal break down occurred at 9V. This work provides a simple method for *in situ* precise control of NW resistance, which can be further applied to the formation of core/shell NWs with different materials.

Key Words: bridging; GaN; nanowire; Joule-heating; oxidation

0　引言

氮化镓纳米线(NW)材料是新一代半导体材料，由于具有优越的化学稳定性和热稳定性，可以应用在高温或有毒气体环境中。目前基于氮化镓纳米线的器件研究已经成为热点，包括纳米线晶体管[1-2]、纳米线传感器[3-4]、纳米线 LED[5-6]等。

收稿日期： 2020-04-09；　**修订日期：** 2020-05-10
基金项目： 中国国家自然科学基金资助项目(No. 61774027；No. 61376050)；中国国际科技合作计划(No.2015DFR10970)。
作者简介： 宗杨(1981-)，男，博士，副教授，主要研究方向为半导体纳米线材料及器件(E-mail: zongyang@mail.dlut.edu.cn)。

制备纳米线器件通常需要在单根纳米线两端制作金属电极。由于纳米线和金属电极之间接触势垒的存在,当电流通过时,焦耳热往往在电极处产生。本文介绍了一种桥接氮化镓纳米线,避免了电极的接触势垒,使焦耳热能够作用于纳米线。通过改变电压可以调整焦耳热产生的大小。同时由于纳米线具有极低的热容量,纳米线在焦耳热的作用下达到高温而发生氧化,导致电阻值发生不可逆增大。因此,通过简单的控制电压的方法就可以原位单向调整纳米线的电阻。同时通过 COMSOL 模拟仿真、纳米线 IV 特性测试、SEM 能谱分析等手段对氮化镓纳米线电致氧化及熔断特性进行了研究。

1　实验与结果

1.1　桥接氮化镓纳米线制备

使用自制的冷壁 MOCVD 系统,衬底采用带有 3μm 厚 N 型氮化镓外延层(0001)的蓝宝石衬底。首先采用干法刻蚀工艺在衬底表面刻蚀一条沟槽,沟槽宽度为 40μm,深度为 80μm,长度贯穿整个衬底。在沟槽底部选择性淀积一层二氧化硅作为表面钝化层。然后采用溅射和剥离工艺在沟槽顶端制作一层镍金薄膜(5nm/5nm)作为催化剂。将衬底置于反应室射频加热区,三甲基镓(TMGa)作为镓源由载气氮气(含 5% 氢气)通入反应室,与氨气(NH_3)混合,在高温条件下生长出桥接氮化镓纳米线。生长完成后使用银浆在沟槽两侧与 n 型氮化镓外延层接触并引出金属线形成电极(详细制备过程及生长参数请参见我们已发表的论文[7-8])。

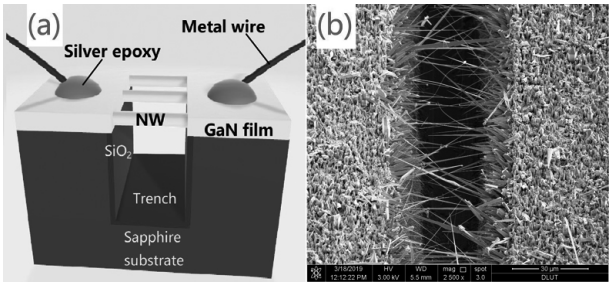

图 1　桥接氮化镓纳米线器件示意图(a)和 SEM 图像(b)

Fig.1Schematic image (a) and SEM image (b) of the bridging GaN NW device

如图 1(b)所示,制备得到的氮化镓纳米线直径约为 1μm。在生长过程中,沟槽顶端的纳米线出现横向生长,并最终与沟槽另一侧的 N 型氮化镓外延层连接,形成桥接在沟槽之上的桥接纳米线。由于 N 型氮化镓具有导电性,与纳米线接触自然形成了电极,避免了复杂的电极制备工艺,同时由于纳米线也同为 N 型氮化镓材料,因此与氮化镓衬底能够形成欧姆接触,避免了产生接触势垒。如图 1(a)所示,只需要在沟槽两侧使用银浆引出金属导线即可对纳米线施加电压。

我们制备了 2 个桥接纳米线器件样品 A 和样品 B,测得其电阻值分别为 185Ω 和 150Ω。样品 A 用于测试在空气中不同电压氧化导致电阻变化的情况;样品 B 用来测试在氩气环境下电阻随电压变化的情况。

1.2　电致氧化特性

当在纳米线两端施加电压时,电流通过纳米线将产生焦耳热,产生的热量遵循焦耳定律。焦耳热的一部分将用来提升纳米线的温度,其余部分将通过三种途径散失:通过纳米线表面的空气热对流,通过纳米线与衬底连接处的固体传热流入衬底,以及通过纳米线的热辐射。基于以上理论我们使用 COMSOL 多物理场仿真软件进行了纳米线温度模拟,根据样品 A 的初始电阻 185Ω,假定器件中共有 1000 根桥接纳米线形成并联电阻形态,推测单根纳米线的电阻值为 185KΩ,仿真得到了在不同电压作用下纳米线的温度如图 2 所示。

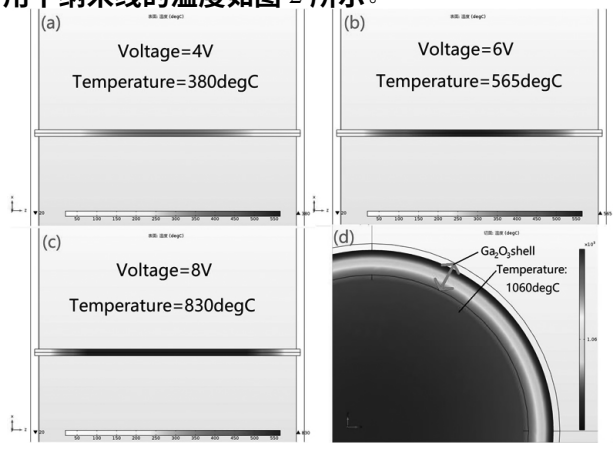

图 2　氮化镓纳米线在不同电压下的温度模拟结果:(a)4V,(b)6V,(c)8V,以及(d)8V 电压施加在带有 100nm 氧化镓外壳的氮化镓纳米线上

Fig.2 Simulation results of GaN NW temperature with different voltage: (a) 4V, (b) 6V, (c) 8V, and (d) GaN NW with a 100nm Ga_2O_3 shell under 8V.

当氮化镓纳米线暴露在空气中时，随着温度的升高，纳米线表面的氧吸附和 GaOH 过渡层的生成会影响纳米线的表面电阻，当温度达到 450℃时，表面氧化开始发生[9]，纳米线表面形成多晶态氧化镓。在 550℃时，单晶态氧化镓形成[10]，纳米线开始从表面向内侧发生化学氧化形成氧化镓[11]。从模拟结果来看，如图 2(b) 所示，在 6V 电压作用下，纳米线的温度达到 565℃，纳米线已经开始发生氧化。

纳米线氧化会改变其电阻值，电阻值大小与氧化程度相关。我们在空气中测量了样品 A 在不同电压下的电阻变化。如图 3(a) 所示，在 1.5V 电压下通电 1 小时，电阻值稳定在为 185Ω 左右。当电压升高到 3V 时，如图 3(b) 所示，电阻值上升到了 275Ω 附近，电阻增大了约 90Ω。当施加 4V 电压时，如图 3(c) 所示，电阻值升高到 450Ω 左右。

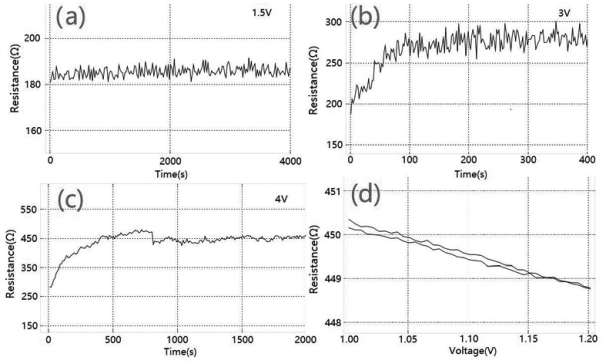

图 3 纳米线器件样品 A 在空气中电致氧化电阻变化曲线

Fig.3 Resistance variation of NW device sample A after self-heating induced by bias voltage in air.

纳米线电阻的升高是不可逆的，如图 3(d) 所示，电阻升高到 450Ω 后，将电压降低到 1～1.2V 之间进行来回扫描，发现电阻并没有返回到初始电阻 185Ω，而是保持在 450Ω 附近，这与纳米线氧化引起电阻变化的推测相符。进一步升高电压到 10V，我们得到了在不同电压下纳米线电阻的变化曲线如图 4(a) 所示，我们推测纳米线电阻的升高是由于纳米线发生了氧化，因为在氩气环境下测试样品 B 的 IV 特性时，当施加的电压小于 7V 时，如图 4(b) 所示，纳米线的电阻并没有出现变化，一直保持在初始电阻值 150Ω，说明氧元素在纳米线电阻变化中扮演了十分重要的角色。

在空气中当施加电压小于 6V 时，纳米线电阻

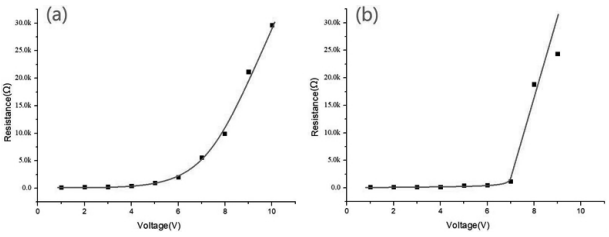

图 4 氮化镓纳米线器件电阻电压特性曲线(a) 样品 A，(b) 样品 B

Fig.4 Resistance-voltage characteristics of GaN NW device sample A (a) and sample B (b).

的增大较为缓慢，由 COMSOL 仿真结果可知，当电压小于 6V 时，纳米线的温度低于 550℃，此时电阻的增加主要是由于氧吸附[11]和氮化镓表面部分氧化成 GaOH[12]。当电压超过 6V 时，纳米线温度超过 550℃，纳米线开始从表面向内部被氧化，生成氧化镓，氧化速度随温度的升高而加快，因而当电压超过 6V 之后纳米线的电阻迅速增大。

为了进一步证实纳米线氧化的结论，我们测试了样品 A 在不同电压下的 EDS 能谱，如图 5 所示。可以看出随着电压的升高，纳米线的氧元素含量逐渐增大，说明纳米线发生了电致氧化。

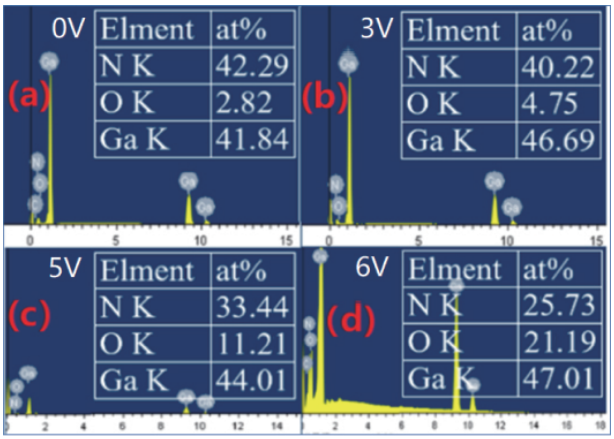

图 5 不同电压下纳米线的 SEM EDS 测试结果

Fig.5 B SEM EDS results for NW under different bias voltage.

1.3 熔断特性

对于样品 A，当施加电压达到 9V 时，电阻迅速增大到 22KΩ，通过 SEM 图像观察，如图 6 所示，由于焦耳热形成的温度过高，纳米线已经发生了熔断。从纳米线粗糙的断裂面可以推断，纳米线由于温度过高发生热分解导致熔断[13]。对于在氩气环境下

测试的样品 B,在 8V 外加电压作用下也同样发生了熔断,电阻值迅速增大到 20KΩ(如图 4(b) 所示) 。

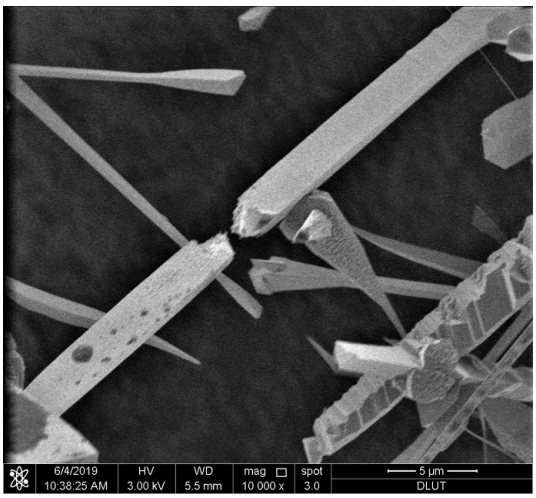

图 6　氮化镓纳米线熔断点的 SEM 图像

Fig.6 SEM image of the GaN NW breakdown point.

根据 COMSOL 仿真结果可知(图 2(c)) ,在外加电压达到 8V 时,纳米线的温度将超过 800℃,在此温度下,样品 B 由于热分解而发生熔断[13] 。而对于在空气中测试的样品 A,当有大电流通过纳米线的时候,焦耳热使纳米线温度升高,纳米线从表面开始向内部逐渐氧化。在氧化过程中,由于氧化镓厚度逐渐增大,在纳米线外侧形成了一个氧化镓外壳。而内部氮化镓纳米线直径逐渐变小,电阻逐渐升高。根据焦耳定律,产生的焦耳热降低,因此在 8V 电压作用下实际产生的温度应低于 800℃,无法发生熔断。但是由于氧化镓的热导率约为氮化镓的十分之一,导热性能较差,因此外侧的氧化镓外壳能够起到“保温”的作用,一定程度上阻止了氮化镓纳米线中的产生的热量通过氧化镓外壳到达表面与空气对流换热,因而使得内部温度升高。

如图 2(d) 所示,通过 COMSOL 仿真可以看出,具有 100nm 厚度氧化镓外壳的直径 1μm 纳米线在 8V 电压下达到的温度要比没有氧化镓外壳的相同直径纳米线温度高约 200℃。因此样品 A 在 8V 电压下没有发生熔断,当电压增大到 9V 时才发生了熔断。

由于熔断现象的存在,控制纳米线电致氧化的电压应该限定在 9V 以下。因此桥接氮化镓纳米线在 3V 到 9V 电压范围内可以安全的发生氧化,在此范围内,可以通过施加的电压方便而精确的调整纳米线器件的电阻值,这种控制电阻的方式是原位调整,为纳米线电阻及其他器件的应用提供了可能性。由于电致氧化可以方便的控制纳米线的氧化程度,可以进一步应用于Ⅲ-Ⅴ族纳米线及其氧化物芯包层材料的制备。如果将纳米线置于硫、磷、氢等其他气体环境中,焦耳热同样能够改变纳米线表面材料成分,也为制备不同材料的芯包层材料提供了可能。

2　结论

由于桥接氮化镓纳米线的结构巧妙的避免了制作纳米线电极带来的接触势垒,因此电流通过纳米线时产生的焦耳热可以使纳米线发生氧化。当电压低于 6V 时,由于氧吸附和部分氧化形成 GaOH 导致纳米线器件电阻缓慢增大; 当电压高于 6V 时,纳米线开始从表面向内部发生氧化形成 Ga_2O_3,导致电阻迅速增大。通过控制电压大小,可以方便的调整纳米线的氧化程度,进而控制纳米线的电阻值,电阻值可在 185Ω 至 10KΩ 之间原位单向调整。该方法还可以进一步应用于Ⅲ-Ⅴ族纳米线芯包层材料的制备,通过纳米线在不同气氛(如硫、磷、氢) 中的电致自发热来改变表面成分,得到不同材料的芯包层材料。

参考文献:

[1] Wu H , Cha H Y , Chandrashekhar M , et al. High-yield GaN nanowire synthesis and field-effect transistor fabrication [J] . Journal of Electronic Materials, 2006, 35(4) : 670-674.

[2] Yu J W , Wu H M , Yeh B C , et al. DC characteristics and high frequency response of GaN nanowire metal-oxide-semiconductor field-effect transistor [J] . Physica Status Solidi, 2009, 6(s2) : S535-S537.

[3] Peng M , Zheng X , Ma Z , et al. Ni-pattern guided GaN nanowire-array humidity sensor with high sensitivity enhanced by UV photoexcitation [J] . Sensors and Actuators, 2018, B256(MAR.) : 367-373.

[4] Basu A , Fellow P , Weigandt K N , et al. GaN Nanowire Microfluidic Sensor for Detection of Dissolved Aqueous Species [C] . 2006 Portland, Oregon, July 9-12.

[5] Koester R , Sager D , Quitsch W A , et al. High-Speed GaN/GaInN Nanowire Array Light-Emitting Diode on Silicon(111) [J] . Nano Letters, 2015, 15(4) : 2318-2323.

[6] Hersee S D , Fairchild M , Rishinaramangalam A K , et

al. Gan Nanowire Light Emitting Diodes Based On Templated And Scalable Nanowire Growth Process [J]. Electronics-letters, 2009, 45(1): 75-76.

[7] Danna Zhao, Hui Huang, Shunji Chen, et al. In situ growth of leakage-free direct-bridging GaN nanowires: application to gas sensor of long term stability, low power consumption and sub-ppb detection limit [J]. Nano Letters, 2019, 19(6), 3448-3456.

[8] Zhao D, Huang H, Lv R, et al. Controlled growth of aligned GaN nanostructures: from nanowires and needles to micro-rods on a single substrate [J]. Rsc Advances, 2017, 7(80): 50781-50785.

[9] Wolter S D, Luther B P, Waltemyer D L, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction study of the thermal oxide on gallium nitride [J]. Applied Physics Letters, 1997, 70(16): 2156.

[10] Dong Y, Feenstra R M, Northrup J E. Electronic states of oxidized GaN(0001) surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(17), 171920.1-171920.3

[11] Tang C, Bando Y, Liu Z. Thermal oxidation of gallium nitride nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(15): 3177.

[12] Wolter S D, Delucca J M, Mohney S E, et al. An investigation into the early stages of oxide growth on gallium nitride [J]. Thin Solid Films, 2000, 371(1-2): 153-160.

[13] Westover T, Jones R, Huang J Y, et al. Photoluminescence, Thermal Transport, and Breakdown in Joule-Heated GaN Nanowires [J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 257-263.