

微波水热法合成 Eu^{3+} 掺杂 GaN 材料

李 栋, 王 芬, 朱建锋, 向六一, 刘大为, 王晓凤
(陕西科技大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

【摘要】采用氧化镓(Ga_2O_3)为主要原料,以氧化铕(Eu_2O_3)为掺杂剂,在微波水热条件下合成了亚微米级前驱体。然后经高温氮化合成纤锌矿结构 GaN: Eu^{3+} 。X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和荧光分光光度计分别对样品的结构、形貌及光致发光进行了表征。分析结果得出, GaN: Eu^{3+} 纳米棒为六方纤锌矿结构且结晶良好。GaN: Eu^{3+} 纳米粉呈长径比约为 8:1 的棒状(直径约 600nm,长约 5 μm);光致发光(PL)显示合成产物 GaN: Eu^{3+} 发光性能较未掺杂时有较大改善,说明微量稀土掺杂可以提高 GaN 的发光性能。

【关键词】稀土掺杂, GaN, 微波水热, 光致发光
中图分类号: O472/TN304.2 **文献标识码:** A

引言

氮化镓(GaN)是一种重要的 III-V 族直接带隙宽禁带化合物半导体材料,其内、外量子效率高,具有高发光效率、高热导率、耐高温、抗辐射、耐酸碱、高强度和高硬度等特性,不仅是短波长电子材料也是高温半导体的换代材料,而且在制备高温、高频、大功率器件以及光存储、光探测方面有着广泛的应用前景。随着这类器件的发展,为了更好地实现其光电子特性,适当的掺杂是非常有必要的。迄今为止,人们已经采用了很多种掺杂方法和掺杂剂来制备掺杂 GaN 的一维纳米结构。稀土离子是一种特殊的掺杂中心,研究其掺杂于发光材料对材料性能的改善及调制作用有着重要的现实意义。 Tb^{3+} ^[1]、 Pr^{3+} ^[2]、 Tm^{3+} ^[3]、 Er^{3+} ^[4] 等掺杂 GaN 的发光性能都已研究过, Eu^{3+} 掺杂 GaN 的研究相对较少。M. Nyk^[5] 等人用热分解法制备了 Eu^{3+} 掺杂 GaN 并对其光致发光性能进行分析。本文采用微波水热及共沉淀法制备了 Eu^{3+} 的前驱体,然后高温氮化合成 GaN: Eu^{3+} ,该方法在国内尚未发现有人进行过尝试。

1 实验

1.1 微波水热合成过程

选用纯度为 99.99%,粒度为 200 目的 Ga_2O_3 、(Eu_2O_3) 纯度为 99.99% 的浓氨水和浓硝酸为原料。首先称取 0.9372g 的 Ga_2O_3 与 13.2mg 的 Eu_2O_3 与 25mL 浓硝

酸混合后,加入 75mL 蒸馏水稀释,放在干燥箱内使其溶解,形成 100mL 的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液。然后用氨水调节 pH 值至设定值 6~7,用磁力搅拌器搅拌均匀后,移入微波水热仪中在预定温度 120 $^\circ\text{C}$ ~150 $^\circ\text{C}$ 下反应 20min 后取出,过滤,洗涤,干燥后得到 Eu^{3+} 掺杂改性的 GaOOH 纳米棒。

1.2 高温氮化过程

将 0.6g 微波水热得到的掺铕改性 GaOOH 粉体预先放入刚玉坩埚,使粉料在坩埚里均匀分散。将刚玉坩埚放入管式炉中。抽真空后使真空度达到 -0.05MPa,静置 10min,观察真空表指示是否变化,如无变化,说明系统密封完好。通氮气至常压后再抽真空,此过程重复三次。随后将炉温从室温升至一定温度后换成氨气进行反应。升温速度控制在 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ (升温过程中通氮气保护),达到 1000 $^\circ\text{C}$ 后保温 1h,随后以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 500 $^\circ\text{C}$ 后,换成氮气进行保护,冷却至 300 $^\circ\text{C}$ 后关氮气和电源自然冷却至室温。由此可得淡黄色的铕掺杂的 GaN 粉体。

1.3 样品测试与表征

采用 Rigaku D/max3C X-Ray 衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)在室温下对基片上的产物进行结构分析和确定。采用 Cu 靶 Ka 射线(40kV,100mA)测试,波长为 0.15405nm。用 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)观察产物的微观形貌。将带有产物的基片放入真空中,在不同的放大倍数下观察产物的形貌。采用 PE LS55 型荧光分光光度计测试 Eu^{3+} 掺杂改性 GaN 的激发光谱,并对发光能力进行简单判断。分辨率:1.0nm,温度条件:室温。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 GaOOH: Eu^{3+} 的合成及表征

控制溶液 pH 值为 6,微波温度为 120 $^\circ\text{C}$ 反应 20min 合成掺杂 Eu^{3+} 的前驱体 GaOOH: Eu^{3+} 。其 XRD 图如图 1 所示。从图中可以看出生成的 GaOOH: Eu^{3+} 纳米晶无其他晶态杂质相,如氧化铕或者铕的化合物相关的衍射峰, Eu^{3+} 可能已经全部掺入到 GaOOH 的晶格中。此外,谱图中的峰与标准粉末衍射卡片 JCPDS PDF No.54-0910($a=4.56\text{ \AA}$, $b=9.80\text{ \AA}$, $c=2.97\text{ \AA}$) 对应一致,属于斜方晶系。峰尖而窄说明了样品具有良好的结晶性能。图 2 是在上述微波水热条件下合成的 GaOOH: Eu^{3+} 的 SEM 图。GaOOH: Eu^{3+} 微晶分布均匀,大小一致(图 2a)。从图 2b 可以看出样品表面光滑,呈长径比为 8 的棒

收稿日期: 2010-8-2

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, 编号: 50802057; 陕西科技大学研究生创新基金。

作者简介: 李栋(1986-), 男, 硕士研究生, 从事无机发光纳米材料的合成与表征。

E-mail: lidong-qycl@163.com

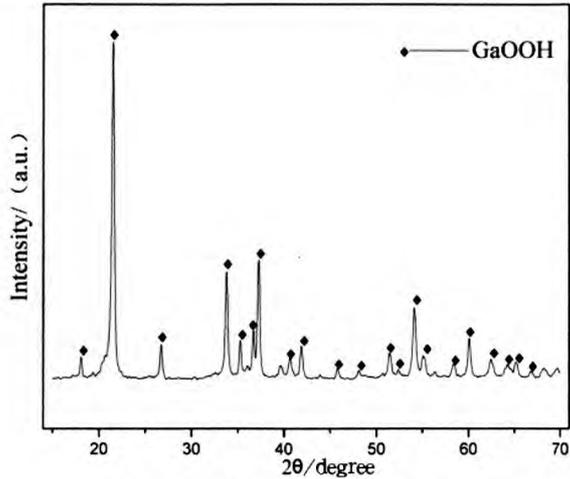


图1 微波水热合成的前驱体的XRD图

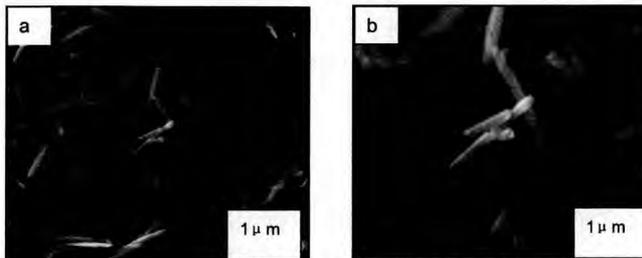


图2 微波水热合成前驱体的SEM图：
(a)5000× (b)10000×

Fig.2 SEM images of the precursor rods prepared via microwave hydrothermal (a)5000× (b)10000×

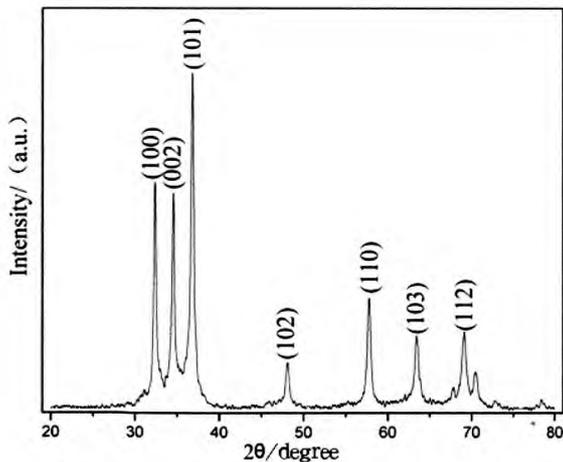


图3 高温氮化前驱体合成 GaN:Eu 的XRD图
Fig.3 XRD pattern of the GaN:Eu³⁺ nanorods synthesized at 1000°C for 1h

状，直径尺寸约为600nm，长度约5μm。说明了在适当的微波水热条件下可以迅速合成分布均匀且结晶良好的前驱体。

2.2 最终产物 GaN:Eu³⁺ 的微观结构及表征

在氨气气氛中1000°C下保温1h合成GaN:Eu³⁺。在XRD图谱上出现的各个衍射峰都与六方纤锌矿GaN相的衍射峰相匹配，没有发现其他晶态杂质相，如氧化

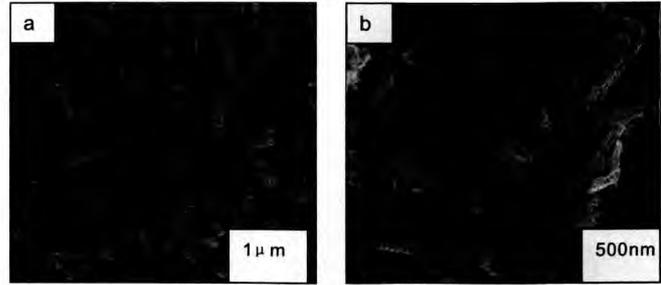


图4 1000°C氮化1h合成GaN:Eu的SEM图：
(a)10000× (b)20000×

Fig.4 SEM images of the GaN:Eu nanorods synthesized at 1000°C for 1h (a)10000× (b)20000×

镓或者金属镓相关的衍射峰(图3)。谱峰尖而窄，这表明产物是结晶性好的纯六方相结构的GaN。

图4为950°C氮化合成的掺Eu³⁺的GaN纳米棒SEM分析，从图4a可以看出，GaN纳米晶呈棒状且均匀分布，棒长约5μm、直径约600nm，这说明GaN:Eu³⁺的形貌受前驱体形貌的影响。但是微晶棒表面粗糙且有一定空隙。从图4b可以得出GaN:Eu³⁺微晶棒是由粒径大小不均(尺寸从几个纳米到上百纳米不等)、结晶取向一致的纳米晶粒组成的。根据参考文献^[6]分析的结果，这些小晶粒沿(1010)晶面定向结晶形成GaN:Eu³⁺多晶棒。在微晶棒的头部有帽状突起，纳米棒的直径也与端部的纳米颗粒直径相当。这说明GaN纳米棒起初的生长机制符合VLS机理^[7]。

图5是GaN与掺杂Eu³⁺的GaN微晶结构在激发波长为210nm的Xe灯激发下的室温光致发光谱(PL)。其中在358nm附近出现了一个较强发光峰，相对于GaN的366nm的本征带边发光峰位置出现了明显的蓝移。这可能是由于多晶棒的小晶粒细化造成的量子尺寸效应导致了本征发光峰的明显蓝移。在472~474nm处出现一个最强的蓝光发光峰，据参考文献表明^[8]，此发光谱与微晶缺陷和表面环境有关，受到GaN重排和氮化过程的影响。在中心位于520~526nm附近出现了一个宽而弱的发射带，这可能是由于电子从导带的浅施主态到深定域态能级的跃迁而引起的黄光发射^[9]。对比(a)谱和(b)谱，掺杂微量铕后，发光峰的强度有较大的提高，但位置基本上没有变化，产物可直接用于制备氮化镓量子点复合材料和制备高质量的一维氮化镓晶体^[10]。

3 结论

本文用微波水热法及高温氮化两步法合成了掺Eu³⁺的GaN。并用XRD及SEM进行表征。结果显示，产物为六方纤锌矿结构的微晶棒，其直径约为600nm，长约5μm，长径比约为8。光致发光(PL)表明掺杂微量Eu³⁺之后，发光峰位置无大的改变，发光强度有所提高，说明微量掺杂可以改善GaN的光致发光性能。

参 考 文 献

- [1] A. Uedono, H. Bang, K. Horibe, S. Morishima, K. Akimoto, Defects in Eu and Tb doped GaN probed using a monoenergetic positron beam[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93 (9) : 5181-5184
- [2] Gruber John B, Bahram Zandi, Lozykowski HJ John B. Gruber, Bahram Zandi, HJ. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak, I. Brown, Crystal-field splitting of Pr^{3+} (4f (2)) energy levels in GaN[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89 (12): 7973-7976
- [3] A. J. Steckl, M. Garter, D. S. Lee, J. Heikenfeld, and R. Birkhahn. Blue emission from Tm-doped GaN electroluminescent devices[J]. APPLIED PHYSICS LETTERS, 1999, 75(15): 2184-2186
- [4] Lee D S, Steckl A J, D.S. Lee, A.J. Steckl, Enhanced blue and green emission in rare-earth-doped GaN electroluminescent devices by optical photopumping. Applied Physics Letters, 2002, 81 (13) : 2331-2333
- [5] M. Nyk, R. Kudrawiec, W. Strek, J. Misiewicz. Synthesis and optical properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped GaN nanocrystallite powders[J]. Optical Materials, 2006, 28: 767-770
- [6] Keyan Bao, Shuzhen Liu, Liang Shi, et al. GaN taper rods: Solid-phase synthesis crystal defects, and optical properties [J]. Journal of Solid State Chemistry, (2008): 1634-1641
- [7] 王敬蕊, 叶志镇, 杨志祥, 马全宝, 姜静, 胡少华, 何海平. GaN 纳米棒的制备及机理研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(1): 52-55
- [8] 薛小霜, 王芬, 崔珊. 氮化温度对有机沉淀法制备 GaN 纳米粉体的影响 [J]. 陕西科技大学报, 2009, 20(5): 36-39
- [9] Chen H M, Chwn Y F. Yellow luminescence in n-type GaN epitaxial films[J]. Phys. Rev. B, 1997, 56 (11) : 6942
- [10] 邱海林, 王迎春, 许光燕, 曹传宝. 采用溶胶凝胶前驱物制备氮化镓纳米晶体 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35(4): 682-685

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GAN NANORODS BY MICROWAVE HYDROTHERMAL METHOD

Li Dong, Wang Fen, Zhu Jianfeng, Xiang Liuyi, Liu Dawei, Wang Xiaofeng
(School of Materials Science and Engineering,
Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

【Abstract】 : The GaN : Eu^{3+} submicron rods were successfully synthesized by means of a combination of microwave hydrothermal process and sintering at high temperature using Ga_2O_3 as raw material. X-ray powder diffraction(XRD) and scanning electronmicroscope(SEM) were applied to characterize the compositions and morphologies of the products, and luminescence properties were measured by Fluorescence Spectrophotometer. The results showed that the submicron rods with aspect ratio of 8 (diameter of 600nm and length of 5um) were hexagonal wurtzite structure. The PL spectrum of GaN : Eu^{3+} submicron rods at room temperature showed a small quality of Eu-doped can improve luminescence properties of GaN.

【Keywords】 : Rare earths doped, GaN, Microwave hydrothermal, Photoluminescence