

立方相 β -GaN 纳米晶的气相化学反应制备研究*

方 鲲¹⁾²⁾ 高善民³⁾ 邱海林¹⁾ 曹传宝¹⁾ 朱鹤孙¹⁾

¹⁾ 北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081)

²⁾ 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

³⁾ 烟台师范学院化学与材料科学学院, 烟台 264025)

(2004 年 1 月 9 日收到, 2004 年 9 月 23 日收到修改稿)

在氮气中, 以 GaP 纳米晶为原料, 在相对较低的反应温度下, 通过 N-P 取代的气相化学反应制备立方相 β -GaN 纳米晶. 这是由于 GaP 纳米晶具有较大的比表面积和表面众多的空位键, 使之具有较高的反应活性造成的. 不同升温速率造成不同的化学反应机理, 从而生成不同形貌的 β -GaN 纳米晶材料.

关键词: 氮化镓, 立方相, 纳米晶

PACC: 7280E, 7855E

1. 引 言

III-V 族化合物半导体材料在光电子器件应用和基础物理研究方面一直占据重要位置^[1]. 由于纳米材料展现出诱人的应用前景^[2-4], 因此, 近年来对 III-V 族化合物半导体纳米材料的研究也日益增多^[5, 6]. 氮化镓 (GaN) 是 III-V 族化合物半导体材料中的重要成员, 一直是人们研究的热点^[7-9]. 虽说近几年对 GaN 纳米晶的研究报道也在增加, 但大都限于比较易制备的六方相纤锌矿结构的 α -GaN 纳米晶^[10, 11], 而对立方相闪锌矿结构的 β -GaN 纳米晶研究大多限于其薄膜材料^[12, 13]. 虽有制备 β -GaN 纳米晶报道^[14, 15], 但化学反应条件比较苛刻, 且产物大多是混合晶相 GaN. 和 α -GaN 纳米晶比较, β -GaN 纳米晶同样具备优越物理性能, 室温下带隙为 3.2 eV, 比 α -GaN 纳米晶的带隙小 0.2 eV^[16], 容易进行 p 型掺杂和进行激光刻蚀, 更易达到蓝绿光区^[17]. 因此, 无论从理论研究上, 还是在实际应用中, 对 β -GaN 纳米晶进行研究都具有重要意义.

本研究以 GaP 纳米晶为原料, 在一定温度下通过和 N_2 的气相化学反应制备了 β -GaN 纳米晶材料, 并对实验条件进行了较为详细地探索, 为 β -GaN 纳

米晶的制备提供了一种实用、简单的方法.

2. 实 验

2.1. 实验过程

以 Na_3P 和 $GaCl_3$ 为反应原料, 采用苯热合成方法制备 GaP 纳米晶, 详细实验过程已另有报道^[18]. β -GaN 纳米晶的制备在管式炉中进行. 将 GaP 纳米晶放入石英舟中, 然后放入水平放置的石英管, 再放入精确控温的管式炉中. 加热前首先将石英管抽真空, 然后充入 N_2 , 再抽真空, 反复几次后, 以 200 ml/min 速率通入纯度为 99.999% 的 N_2 , 以不同的升温速率升温加热到预定温度, 并保持一定时间, 在继续通入 N_2 的条件下自然冷却到室温, 取出粉末样品检测.

2.2. 样品测试

采用 x 射线衍射技术对粉末样品的结构进行表征, 所用仪器为 Rigaku D/max- γ A 型 x 射线衍射仪, Ni 滤波 (Cu K α , $\lambda = 0.15418$ nm), 管压 45 kV, 电流 60 mA; 采用 Hitachi H800 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品的形貌进行观察, 加速电压为 200 kV, 测试前将粉末样品在无水乙醇中超声分散 5 min.

* 高校博士点研究基金 (批准号: 20020007029) 资助的课题.

† E-mail: kun_fang001@163.com

3. 结果和讨论

3.1. 结果

分别采用 10 °C/min 和 20 °C/min 升温速率加热到 500 °C ,并保持 30 min 后 ,GaP 纳米晶由原来灰色粉末分别变成黄褐色和灰黑色粉末.这说明在 N₂ 气氛中 ,在给定温度下 GaP 纳米晶和 N₂ 发生了气相化学反应 ,而且升温速率不同 ,反应机理可能不一样.图 1 给出了分别在 10 °C/min (a) 与 20 °C/min (b) 的升温速率条件下加热到 500 °C 并保持 30 min 后所得粉末产物的 XRD 实验测试结果.

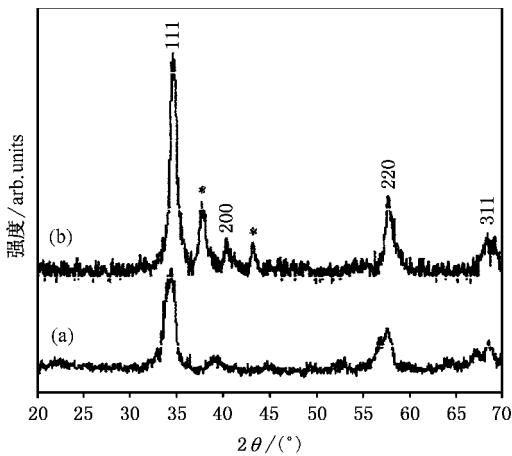


图 1 GaP 纳米晶和 N₂ 反应后所得粉末产物的 XRD 实验结果 (升温速率分别为 (a) 10 °C/min ;(b) 20 °C/min)

位于 $2\theta = 35.5^\circ$ 、 40.5° 、 58° 和 68.6° 处的衍射峰分别被指标认为立方相结构 β -GaN 的 (111) (200) , (220) 和 (311) 晶面衍射峰.从 XRD 衍射实验结果还可以看出 ,在低的升温速率下 ,得到纯的 β -GaN 纳米晶 (图 1(a)) ,但当升温速率较高时 ,产物中有少量的 Ga 单质存在 (图 1(b)) ,图中用 * 标记出的衍射峰即为 Ga 单质衍射结果.这些 Ga 单质可以通过盐酸洗涤除去 ,洗涤后得到的 XRD 衍射实验结果和 (a) 相同.XRD 实验测试结果明确表明 ,在一定温度下 GaP 纳米晶能够通过 N-P 取代反应生成 β -GaN 纳米晶 ,这一气相化学反应可表示为



用 TEM 对粉末产物形貌和结构做了进一步的分析.图 2 是 GaP 纳米晶以不同的升温速率加热到 500 °C ,并保温 30 min 后所得产物的 TEM 测试结果.从 TEM 结果看出 ,以 10 °C/min 升温速率得到的立方相 β -GaN 纳米晶是粒度分布均一的颗粒 ;但以 20 °C/min 升温速率进行的实验结果是棒状立方相 β -GaN 纳米晶.

以上实验测试和结果分析都表明 ,在 500 °C 温度条件下 ,GaP 纳米晶在 N₂ 中发生了气相化学反应.但不同升温速率得到的产物形貌和纯度又有差异 ,说明升温速率不同 ,可能反应机理也不一样.为了得到更充分的实验证明 ,又分别以 5 °C/min 和 50 °C/min 升温速率进行实验测试 ,在 500 °C 下反应 30 min ,所得粉末产物的 TEM 测试结果如图 3 所示.

TEM 测试结果表明 ,当升温速率为 5 °C/min 时 ,

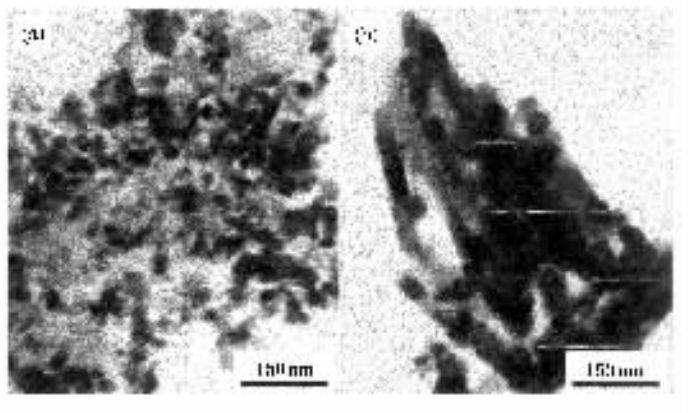


图 2 GaP 纳米晶和 N₂ 反应后所得产物的 TEM 照片 (升温速率分别为 : (a) 10 °C/min ;(b) 20 °C/min)

所得粉末产物为球形或近似球形的 GaN 颗粒 ;而当升温速率为 50 °C/min 时 ,所得粉末产物为 β -GaN 纳

米棒.XRD 测试结果表明 ,以 5 °C/min 升温速率加热得到的粉末样品为立方相结构的 β -GaN 纳米晶 ;而

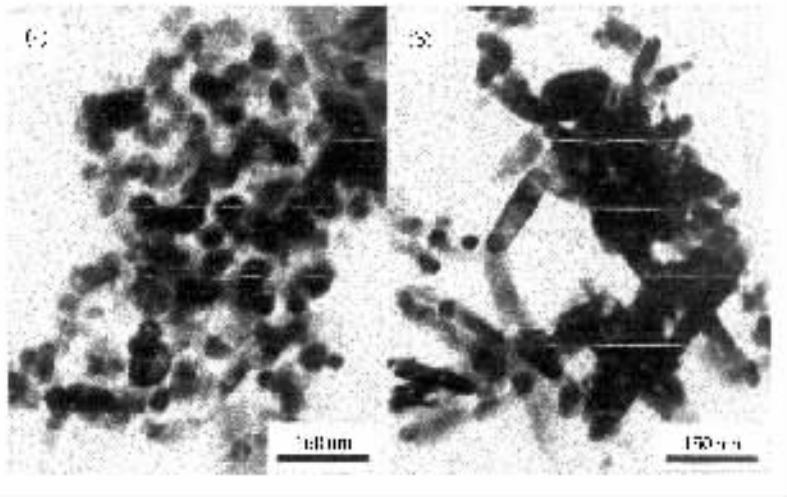


图 3 GaP 纳米颗粒在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下和 N_2 反应 30 min 后所得产物的 TEM 照片 (升温速率分别为:(a) $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;(b) $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热得到的样品为 β -GaN 纳米棒中,仍有 Ga 单质存在,这验证了上面的推测,说明不同的升温速率,气相化学反应的机理不一样,所得 GaN 纳米晶产物不同。

3.2. 反应机理

N_2 为双原子分子, $\text{N}-\text{N}$ 之间以很强的三键相结合,近似为一种惰性气体.用 N_2 作为反应原料进行的氮化气相化学反应通常需要较高的反应温度(大于 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$),采用 N_2 和 Ga 单质反应制备 GaN 纳米晶要在熔融的碱金属中进行,温度超过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[19].即使采用相对活泼的 NH_3 和 Ga 单质反应,在催化剂存在的情况下制备 β -GaN 纳米棒,温度也要超过 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[20].而本实验结果表明,GaP 纳米晶在 N_2 氛中,在相对低的温度和相对较短的时间内,发生气相化学反应,并生成立方相的 β -GaN 纳米晶。

我们认为这正是由于 GaP 纳米晶的比表面积大、表面有许多空位键,具有较高的反应活性造成的,从而大大降低 GaP 纳米晶颗粒的氮化气相反应温度,并缩短反应时间. GaP 纳米晶颗粒在 N_2 中的化学反应属于吸附-氮化气相化学反应.图 4 形象地给出了反应机理示意图。

首先,不管加热速率如何,最初都是 P 从 GaP 纳米晶颗粒表面的脱除和 N_2 的气相吸附过程. GaP 纳米晶颗粒大的比表面积和表面众多的空位键为这一过程提供了有利的条件.在这一过程中,吸附质在吸附剂表面形成吸附分子属于范德华力作用的物理吸附(图 4(a)1).随着温度的不断升高, $\text{N}=\text{N}$ 键的结

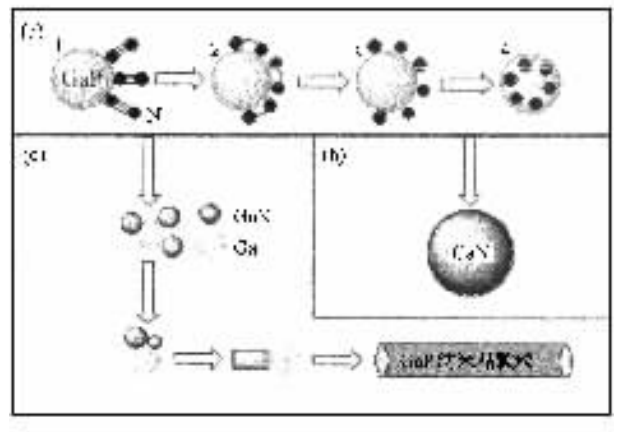


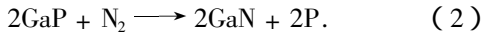
图 4 GaP 纳米晶颗粒的吸附-氮化气相化学反应机理示意图

合力逐渐减弱并被打破(图 4(a)2),产生化学反应活性很高的 N 原子并形成 $\text{N}-\text{Ga}$ 键,即形成活性吸附(图 4(a)3),从而发生 $\text{N}-\text{P}$ 的取代反应或称为氮化气相反应(图 4(a)4)。

传统的气-液-固(vapor-liquid-solid, VLS)和气-固(vapor-solid, VS)晶体生长机理能充分的解释目前纳米线、纳米棒和纳米晶须的生长^[21].这一生长机理的要点是在气、固体之间存在一种起到催化作用的中间体,促使晶体向一维方向生长. VLS 晶体生长机理能够很好地解释我们的实验结果。

在相对较低的升温速率下,所得产物为 β -GaN 纳米晶颗粒.这是因为在较低的升温速率下,P 从 GaP 纳米晶颗粒的脱除和氮化气相反应是同步的,这一过程中没有 Ga 单质生成. β -GaN 纳米晶首先在 GaP 纳米晶颗粒的表面形成,并逐渐渗透到内部,直

至 P 全部脱除,最后由 GaP 纳米晶颗粒通过氮化气相反应生成 β -GaN 纳米晶颗粒(图 4(b)).这一过程可表示为



这一过程中生成的 β -GaN 纳米晶在形貌和结构上都沿袭了 GaP 纳米晶的形貌和结构.因此,在较低的升温速率下只得到立方相闪锌矿结构的 β -GaN 球形纳米晶颗粒.也正是因为这一过程中没有 Ga 单质生成,因此得不到 β -GaN 纳米棒.

但是当升温速率提高时,优先发生的是 P 的脱除反应,即



的反应占优势并且快速,从而形成具有很高反应活性的 Ga 单质.这种新生的具有很高反应活性的 Ga 单质,再通过



的氮化气相反应生成 β -GaN 纳米晶核.

同时,较高的升温速率也促进了新产生的 Ga 单质小颗粒聚集和氮化气相反应,从而一方面形成 Ga 单质的小液滴;另一方面 β -GaN 纳米晶核也不断

聚集长大形成晶种.这样, Ga 单质的小液滴和 β -GaN 纳米晶的晶种完全形成,按照 VSL 机理生长,从而形成 β -GaN 纳米棒(图 4(c))^[21].在这一气相化学反应过程中, Ga 单质的存在已通过上面 XRD 衍射实验结果得到证明,正是由于在较高的升温速率下有作为中间产物的单质 Ga 存在,才会按照 VLS 机理形成立方相闪锌矿结构的 β -GaN 纳米棒.而这些推断也能从样品颜色的不同得到说明.在较高的升温速率下得到灰黑色的产物,也是由于 Ga 单质存在造成的^[22].

4. 结 论

在一定温度下, GaP 纳米晶能够和 N_2 发生反应并生成立方相结构的 β -GaN 纳米晶.这是因为 GaP 纳米晶颗粒具有大的比表面积和众多的空位键,使 GaP 纳米晶具有很高的反应活性造成的;而不同的升温速率造成不同的反应机理,从而形成不同形貌的 β -GaN 纳米晶.

-
- [1] Duan X F *et al* 2001 *Nature* **409** 66
- [2] Peng X *et al* 2000 *Nature* **404** 59
- [3] Holmes J D *et al* 2000 *Science* **287** 1471
- [4] Shi W S *et al* 2001 *Adv. Mater.* **13** 591
- [5] Pearton S J and Ren F 2000 *Adv. Mater.* **12** 1571
- [6] Mitchell G P, Mirkin C A and Letsinger R L 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8122
- [7] Jouet R J *et al* 2000. *J. Organometal. Chem.* **601** 191
- [8] Kher S S and Wells R L 1994 *Chem. Mater.* **6** 2056
- [9] Micic O I *et al* 1995. *J. Phys. Chem.* **99** 7754
- [10] Argoitia A *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 179
- [11] Wood G L, Pruss E A and Paine R T 2001 *Chem. Mater.* **13** 12
- [12] Schikora D *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **54** R8381
- [13] Wang D, Yoshida S and Ichikawa M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2472
- [14] Purdy A P 1999 *Chem. Mater.* **11** 1648
- [15] Gonsalves K E *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2175
- [16] Orton J W and Foxon C T 1998 *Rep. Prog. Phys.* **61** 1
- [17] Ponce F A and Bous D P 1997 *Nature* **386** 351
- [18] Gao S M *et al* 2002 *Norg. Chem.* **41** 1850
- [19] Yamane H *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 1146.
- [20] Duan X F and Lieber C M 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 188
- [21] Huang M H *et al* 2001 *Adv. Mater.* **13** 113
- [22] Hwang J W *et al* 1995 *Chem. Mater.* **7** 517.

Synthesis of β -GaN nanocrystals with a cubic structure by gas-phase chemical reaction *

Fang Kun^{1,2)†} Gao Shan-Min³⁾ Qiu Hai-Lin¹⁾ Cao Chuan-Bao¹⁾ Zhu He-Sun¹⁾

¹⁾ *Research Center of Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

²⁾ *Beijing University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Beijing 100083, China*

³⁾ *College of Chemistry and Materials Science, Yantai Normal University, Yantai 264025, China*

(Received 9 January 2004 ; revised manuscript received 23 September 2004)

Abstract

β -GaN nanocrystalline have been successfully synthesized from the nitridation of GaP nanocrystalline at low temperatures by gas-phase chemical reaction. The starting GaP nanocrystalline has a large specific surface and a high reactivity that can reduce remarkably the difficulty of nitridation. The results of GaP nanocrystalline in N_2 at different heating rates support the fact that β -GaN nanocrystalline can form in GaP nanocrystalline via N-P metathesis gas-phase chemical mechanism. The mechanism is different when different heating rate was used. This method is very simple and is used generally to synthesize β -GaN nanoparticles or nanorods.

Keywords : gallium nitride , cubic structure , nanocrystalline

PACC : 7280E , 7855E

* Project supported by the Doctorate Foundation of the State Education Ministry of China (Grant No. 20020007029).

† E-mail : kun_fang001@163.com