

氮化法制备 GaN:Tb 纳米颗粒的光学性能*

潘孝军[†] 安秀云 张海军 张振兴 谢二庆

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2012年2月13日收到; 2012年8月29日收到修改稿)

利用简单的氮还原方法制备了 GaN:Tb 纳米颗粒. X 射线衍射结果显示纳米颗粒为六方结构, 根据 Scherrer 公式, 计算得到了 GaN:Tb 纳米颗粒的平均晶粒大小为 21.2 nm; 透射电子显微镜结果显示为 GaN:Tb 纳米颗粒尺寸均匀, 尺寸大小约为 20 nm; 除正常的 GaN Raman 振动模式外, 还观察到了 251 和 414 cm^{-1} 2 个额外的 Raman 散射峰, 前者是表面无序或尺寸限制效应造成的, 而后者则是八面体 Ga-N₆ 振动模式; 最后, 测量了 GaN:Tb 纳米颗粒的室温光致发光谱, 获得了 Tb³⁺ 离子在可见光区 (位于 493.9, 551.2, 594.4 和 630.1 nm) 的本征发光.

关键词: GaN:Tb 纳米颗粒, Raman, 光致发光, 氮还原法

PACS: 71.55.Eq, 71.55.Eq, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.037105

1 引言

自 1994 年氮化镓 (GaN) 基蓝光发光二极管的研制成功, 在世界范围掀起了一股生长研究 GaN 的热潮, 研究至今方兴未艾^[1]. GaN 材料光电性能优良, 一般情况下, GaN 以稳定的六方结构存在, 在室温下, 其带隙宽度为 3.39 eV, 是一种直接带隙半导体, 在短波长蓝光、紫光及紫外光发射器件、微波和大功率半导体器件方面有广阔的应用前景, 长期以来一直是科学工作者关注的重点.

稀土发光是其离子的内层 4f (部分 4d) 电子跃迁发光, 稀土离子的 4f 内层电子由于外层电子的屏蔽作用, 受外界环境因素影响小, 发光单色性好、亮度高、寿命长、效率高. 光谱范围从紫外、可见到近红外, 在光通信、平面显示、照明、光存储等领域具有广泛的应用. 如将稀土掺杂 GaN 不仅可以获得基质 GaN 的光电性能, 还能获得稀土元素的特征发光, 这样的复合材料拓展了材料的应用. 理论研究表明, 半导体材料的带隙越宽, 温度猝灭效应越低, 从这个方面考虑, GaN 非常适合作为稀土发光的基质材料.

近些年, 稀土 (RE) 掺杂 GaN 引起了人们的极大关注^[2-10], 结果表明稀土掺杂 GaN 发光材料具有亮度高、寿命长、单色性好、温度猝灭效应低等优点. 由于量子限域效应, 材料纳米化后可呈现新奇的物理化学性质, 特别是具有强烈的发射特性. GaN 纳米材料是被研究得最多的材料之一^[11-18], 如掺入稀土, 将不但可以得到 GaN 半导体纳米颗粒的性质, 系统还将呈现稀土元素的性质, 且稀土掺杂 GaN 材料克服了氧化物基稀土发光材料不能与现代半导体工业集成的缺点. 目前已有一些研究组报道了纳米 GaN:Eu 的发射特性^[19-21]. 绿光发射材料不仅是全彩显示的重要构筑单元, 也是白光照明的关键构成元素之一, Tb³⁺ 离子的本征发光在 550 nm 左右, 与国际色彩委员会 (CIE) 的绿色标准一致, 故 Tb³⁺ 掺杂半导体材料受到人们的关注, 如 Tb 掺杂 GaN^[22], AlN^[23] 薄膜的研究, 然而由于缺乏合适的衬底, 这类 GaN 薄膜材料通常存在大量的缺陷, 为进一步提高发光性能带来困难. 因此, 实现高效可靠的光发射特别是符合 CIE 标准的、价廉且可在柔性衬底制作器件并可供日常使用的光发射材料仍然是个巨大的挑战. GaN:Tb 纳米颗粒合成方法简单、成本低, 尤其可用于制作柔性衬底发光

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: lzujbky-2012-34) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xjpan@lzu.edu.cn

器件,同时还可用于生物标记,而关于 GaN:Tb 纳米颗粒还少有报道.

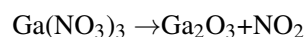
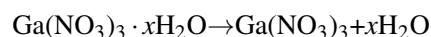
氨还原法是一种价格低廉且方便的制备 GaN 及掺杂 GaN 的方法 [13-18]. 本文以 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体,利用氨还原法制备了 GaN:Tb 纳米颗粒,利用 Raman 光谱和光致发光谱研究了其光学性质.

2 实验

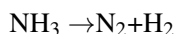
GaN:Tb 纳米颗粒的制备按照文献 [13,18] 方法合成,装置如图 1. 分别称取 2.5 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (纯度: 99.99%) 和 31 mg $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (纯度: 99.99%, 约 1% atm (1 atm = $1.01^3 \times 10^5$ Pa)) 前驱体,溶于无水乙醇,并超声搅拌 30 min 使其混合均匀. 然后置于烘箱,温度设定在 60°C ,并保持在此温度直到获得白色的粉末. 将获得的这些白色粉末置于 Al_2O_3 坩埚中,送入水平石英管式炉,温度上升达到设定的 950°C 后,开始通入反应气体 NH_3 并维持

设定温度 1 h, NH_3 流量为 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. 为防止被氧化,保持 NH_3 的流量自然冷却到室温. 在 600°C 以上, NH_3 逐步分解为 NH_2 , NH 和 N , 这样,在系统中就存在着大量的 H 和 H_2 , 而 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 分解产生的 Ga_2O_3 就逐渐被还原为 Ga_2O 和 Ga 等, 其后 Ga_2O 和 Ga 和 NH_3 反应生成 GaN, 在此过程中,发生的主要化学反应如下 [24-26]:

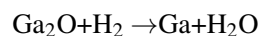
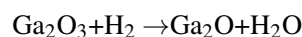
首先: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在高温下转化为 Ga_2O_3



第二步: NH_3 在高温下分解



第三步: Ga_2O_3 被还原



最后: GaN 的生成

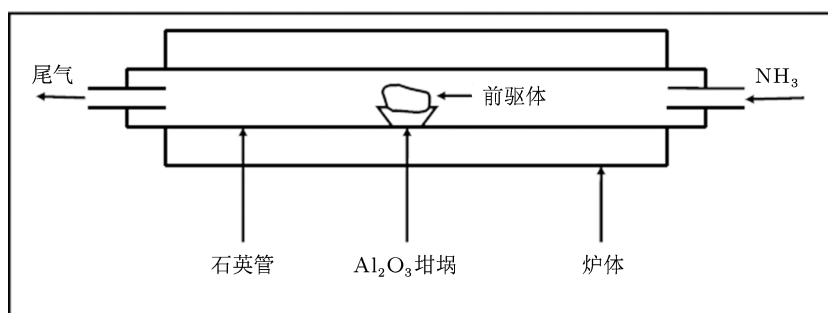
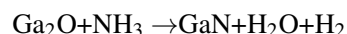
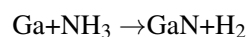


图 1 GaN:Tb 纳米颗粒的制备装置

GaN:Tb 纳米颗粒的结构是由 Philips X'Pert 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定的, X 射线波长为 Cu 靶的 $\text{K}\alpha$ 线 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$). 在此基础上利用 Scherrer 公式计算得到了 GaN 纳米颗粒的平均晶粒大小. 为了进一步研究 GaN 纳米颗粒的尺寸,用高分辨透射电子显微镜 (FEI Tecnai F30) 完成测量的. Jobin-Yvon LabRam HR80 型光谱仪测样品的 Raman 激发源为波长 532 nm 的 50 mW 的二极管式固体激光器. 室温光致发光测试 (PL) 和激发谱 (PLE) 是在岛津 RF-540 型荧光光谱仪上完成的,激发源为 35 mW 的 He-Cd (Kimmon) 激光器,激发波长为 325 nm .

3 结果与讨论

首先利用 XRD 对 GaN:Tb 纳米颗粒的结构进行了表征. 图 2 给出了 950°C 下制备的 GaN:Tb 纳米颗粒的 XRD 谱. 利用 JCPDS 卡片来确认 X 射线峰所属的物相,发现样品的所有衍射峰都属于六方 GaN (h-GaN). 三强峰位于 $2\theta = 32.41^\circ, 34.62^\circ, 36.85^\circ$, 分别对应于 h-GaN 相的 (100), (002) 和 (101) 面的衍射. 从衍射谱中,我们还可以看到一些 h-GaN 相比较弱的衍射峰,峰位在 $2\theta = 48.15^\circ, 57.78^\circ, 63.49^\circ, 67.87^\circ, 69.11^\circ, 70.51^\circ, 72.98^\circ, 78.40^\circ, 82.14^\circ$, 分别对应于 h-GaN 相的 (102), (110), (103),

(200), (112), (201), (004), (202) 以及 (104) 面的衍射. 通过 XRD 谱, 还可以计算样品的晶粒大小, 晶粒大小和谱图的关系由 Scherrer 公式给出 [27]:

$$D(\text{nm}) = K\lambda/(\beta \cos \theta), \quad (1)$$

其中, D 为晶粒尺寸; K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; λ 为 X 射线波长; β 为总积分半高宽度; θ 为衍射角. 计算取三强峰平均结果, 基于以上计算, 得到 GaN:Tb 纳米颗粒的晶粒平均尺寸分别为 21.2 nm. 同时还计算了 GaN:Tb 纳米颗粒的晶格常数: $a = 3.2169 \text{ \AA}$, $c = 5.2201 \text{ \AA}$, 对比 JCPDS 卡片, 这些值稍微大于目前最佳纯粹 GaN 粉末衍射结果, 即卡号为 No. 50-0792 的值: $a = 3.1891 \text{ \AA}$, $c = 5.1855 \text{ \AA}$. 原因就是稀土原子半径大于 Ga 原子的半径, 这也说明了稀土原子在 GaN 中是取代 Ga 原子的位置的. 从 XRD 谱图中没有发现其他相的衍射峰, 尤其是稀土金属 Tb 及其化合物的衍射峰, 说明稀土 Tb 是均匀参杂到 GaN 基质中的.

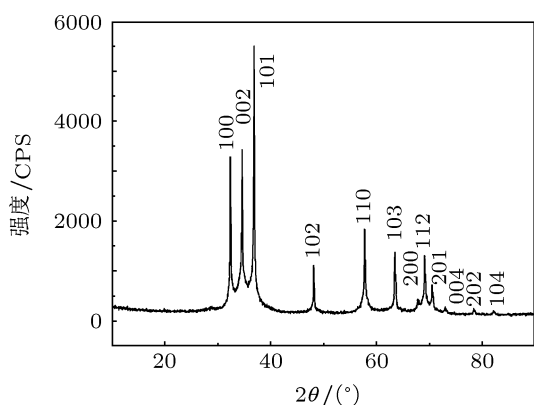


图2 950 °C 温度下制备的 GaN:Tb 纳米颗粒的 X 射线衍射谱

为了进一步研究 GaN:Tb 纳米颗粒的尺寸大小, 利用 TEM 对样品做了进一步的分析. 图 3 给出了 GaN:Tb 纳米颗粒的 TEM 照片. 结果显示 GaN:Tb 纳米颗粒的尺寸分布非常均匀, 约为 20 nm, 某些颗粒在一个方向较 20 nm 大出许多, 这是由于这些颗粒里这个方向由几个单颗粒连结在一起的缘故.

Raman 散射可以提供材料的很多信息, 如光学、结构、载流子浓度性质等. 根据文献 [28], 单晶或者外延的 h-GaN 将呈现 6 个一阶的光学活性的 Raman 模式, 位移分别位于 145 cm^{-1} ($E_2(\text{low})$), 533 cm^{-1} ($A_1(\text{TO})$), 559 cm^{-1} ($E_1(\text{TO})$), 569 cm^{-1} ($E_2(\text{high})$), 735 cm^{-1} ($A_1(\text{LO})$) 及 743 cm^{-1}

($E_1(\text{LO})$). 图 4 给出了 950 °C 制备的 GaN:Tb 纳米颗粒的 Raman 光谱. 从谱中发现峰位位于 251, 414, 517, 552 和 722 cm^{-1} 的 Raman 位移. 722 cm^{-1} 的位移对应于 $A_1(\text{LO})$ 模, 这个 Raman 位移的存在表明 GaN 纳米颗粒中的载流子浓度是非常低的 [29]. 图 4 中的插入图为 Raman 光谱在 460—630 cm^{-1} 之间的 Lorentzian 拟谱结果, 清晰地分为三个位移峰, 分别位于 528, 545, 560 cm^{-1} , 分别对应于 GaN 的 $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ 以及 $E_2(\text{high})$ 的三个特征模. $E_2(\text{high})$ 位移模式是 h-GaN 的特征峰.

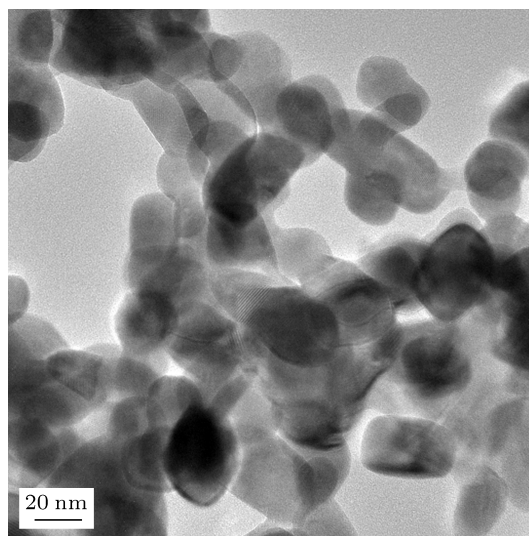


图3 GaN:Tb 纳米颗粒的 TEM 照片

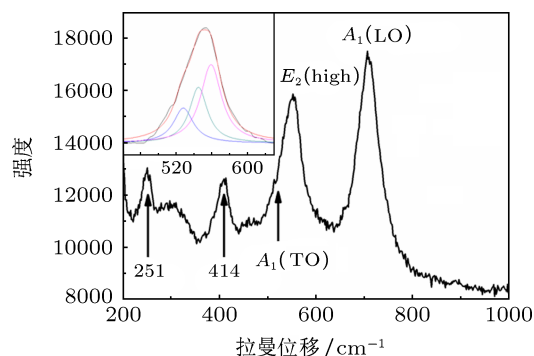


图4 950 °C 制备的 GaN:Tb 纳米颗粒的 Raman 光谱, 插入图为 Raman 光谱在 460—630 cm^{-1} 之间的 Lorentzian 拟谱结果

在纳米尺度的系统中, 声子由于受到晶体边界或者表面缺陷的限制, 不仅能引起一阶 Raman 散射谱的宽化 [30,31], 而且可以使选择定则得到释放, 在 Raman 谱中出现一些新的 Raman 模. 在本文研究中, GaN 纳米颗粒出现了两个新的 Raman 模式: 251 与 414 cm^{-1} , 这两个振动模式是被 C_{6v}^4 空间群

所限制的一阶 Raman 散射. 前者 (251 cm^{-1}) 是表面缺陷和尺寸限制引起的边界声子激发模, 和文献 [12] 报道的一致. 而后者曾被认为是横向声学支声子的二阶倍频 Raman 散射模 [32,33] 或者空位缺陷的局域振动引起的 [34,35]. 在本文的 Raman 谱中, 没有观察到倍频激活模式, 所以 414 cm^{-1} 的 Raman 位移不可能是声学倍频模式, 也不可能是由于空位引起的, 因为其行为不像空位引起的振动模, 例如 N 空位相关的 655 cm^{-1} 带 [36]. 根据文献 [37], 经常在 GaN 纳米结构中观察到的 414 cm^{-1} 振动模最有可能是八面体 Ga—N 键结构引起的. 从 X 射线能量损失谱 (这里没有给出) 得到的化学计量比结果, GaN 粉末是 N 元素含量比 Ga 略高, 是富 N 的, 因此, Raman 光谱的 414 cm^{-1} 振动模式是来源于八面体 Ga-N₆ 结构.

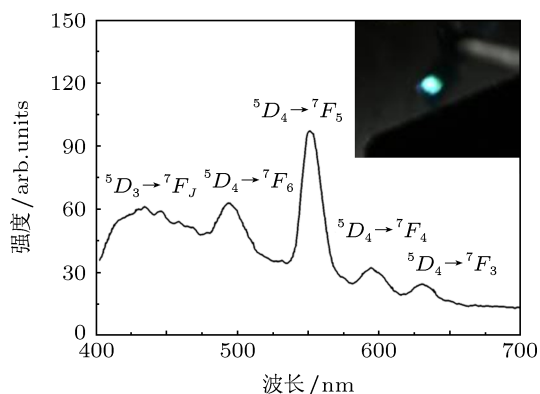


图 5 GaN:Tb 纳米颗粒的室温 PL 谱, 激发源为 35 mW 的 He-Cd 激光器, 插入图为在 325 nm 激光激发下的发光照片

图 5 给出了 GaN:Tb 纳米颗粒的室温下测得的 PL 谱. 从 PL 谱中, 在宽的 GaN 本底黄绿荧光背景上, 清楚地看到 Tb³⁺ 四个明显的特征峰: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (493.9 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (551.2 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (594.4 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (630.1 nm). 在发光照片中我们可以清晰地看到在光致发光条件下的绿光发射. 此外, 在 400—450 nm 之间还有蓝色的发光包, 可能是 Tb³⁺ 的 5D_3 能级到 7F_J 能级的跃迁.

为了研究稀土 Tb³⁺ 离子内层 4f 电子与基质 GaN 材料的能量传递过程, 测量了 Tb³⁺ 离子 550 nm 发光的激发谱, 如图 6 所示. 从激发谱中, 观测到了样品在 300—380 nm 范围内强烈的连续吸收, 这是属于 GaN 基质的吸收, 说明 GaN:Tb 纳米颗粒系统的主要能量吸收过程是由 GaN 基质

完成的. 在激发谱中, 还有一个位于 406 nm 极弱的吸收峰, 我们认为这是 Tb³⁺ 离子的 ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ 能级的吸收.

把等价态的原子作为杂质少量掺入半导体, 因无需价态补偿, 杂质原子最有可能置换半导体中的同价态原子位置, 称为等电子陷阱中心, 由于两者的原子电负性的不同, 故这类杂质原子可以俘获载流子. 在 GaN 材料中掺入三价稀土离子后, 稀土离子的最佳位置为替位 Ga 位置, 这就形成等电子陷阱中心. 这类中心俘获电子 (空穴) 后形成带电陷阱, 由于库仑作用, 带电陷阱可以进一步吸引电荷相反的载流子, 然后形成激子. 激子复合把能量传递给稀土离子的内层 Tb³⁺ 离子的 4f 电子, 把 Tb³⁺ 离子的 4f 电子激发到高的激发态能级. 当然, 自由载流子被陷阱俘获后, 也可以直接把能量传递给稀土 Tb³⁺ 离子以激发稀土离子. 稀土 Tb³⁺ 离子吸收能量后被激发弛豫跃迁发光.

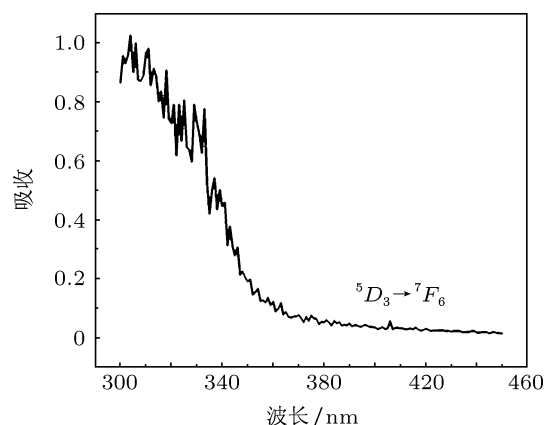


图 6 Tb³⁺ 550 nm 发光的激发谱

4 结论

利用简单的氨还原方法制备了 GaN:Tb 纳米颗粒. 形貌与结构测试结果显示所制备样品为六方结构的 GaN 纳米颗粒, 尺寸均匀, 平均晶粒大小约为 21.2 nm. Raman 结果显示样品的结构和 XRD 结果一致, 除正常的 GaN Raman 振动模式外, 还观察到了表面无序或尺寸限制效应造成的 255 cm^{-1} 和属于八面体 Ga-N₆ 振动的 414 cm^{-1} 的 2 个额外 Raman 振动模式; 室温光致发光谱测试结果显示 GaN 材料非常适合作为稀土发光的基质材料, 获得了 Tb³⁺ 离子在可见光区的本征发光.

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [2] Wilson R G, Schwartz R N, Abernathy C R, Peartor S J, Newman N, Rubin M, Fu T, Zavada J M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 992
- [3] Steckl A J, Birkhahn R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1700
- [4] Steckl A J, Zavada J M 1999 *MRS Bull.* **24** 33
- [5] Steckl A J, Heinkenfeld J C, Lee D S, Garter M J, Baker C C, Wang Y, Jones R 2002 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8** 749
- [6] Kim J H, Shepherd N, Davidson M, Holloway P H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 641
- [7] Kim J H, Davidson M R, Holloway P H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4746
- [8] Kim J H, Holloway P H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4787
- [9] Pan X J, Zhang Z X, Jia L, Li H, Xie E Q 2008 *J. Alloy. Compd.* **458** 579
- [10] Pan X J, Zhang Z X, Wang T, Li H, Xie E Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3786 (in Chinese) [潘孝军, 张振兴, 王涛, 李晖, 谢二庆 2008 物理学报 **57** 3786]
- [11] Xie Y, Qian Y T, Wang W Z, Zhang S Y, Zhang Y H 1996 *Science* **272** 1926
- [12] Pan G Q, Kordesch M E, Patten P G 2006 *Chem. Mater.* **18** 5392
- [13] Jian J K, Chen X L, He M, Wang W J, Zhang X N, Shen F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 416
- [14] Lan Z H, Liang C H, Hsu C W, Wu C T, Lin H M, Dhara S, Chen K H, Chen L C, Chen C C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 233
- [15] Seong H K, Kim J Y, Kim J J, Lee S C, Kim S R, Kim U, Park T E, Choi H J 2007 *Nano Lett.* **7** 3366
- [16] Cavallini A, Polenta L, Rossi M 2007 *Nano Lett.* **7** 2166
- [17] Jacobs B W, Ayres V M, Petkov M P, Halpern J B, He M Q, Baczewski A D, McElroy K, Crimp M A, Zhang J M, Shaw H C 2007 *Nano Lett.* **7** 1435
- [18] Wu H Q, Poitras C B, Lipson M, Spencer M G, Hunting J, DiSalvo F J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 011921
- [19] Podhorodecki A, Nyk M, Misiewicz J, Strek W 2007 *J. Lumin.* **126** 219
- [20] Podhorodecki A, Nyk M, Kudrawiec R, Misiewicz J, Strek W 2007 *Electrochem. Solid-State Lett.* **10** H88
- [21] Pan X J, An X Y, Zhang Z X, Zhou J Y, Xie E Q 2012 *J. Alloy. Compd.* **519** 67
- [22] Andreev A A 2003 *Phys. Solid State* **45** 419
- [23] Liu Q L, Tanaka T, Hu J Q, Xu F F, Sekiguchi T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4939
- [24] Jian J K, Chen X L, He M, Wang W J, Zhang X N, Shen F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 416
- [25] Bae S Y, Seo H W, Park J, Yang H, Kim B 2003 *Chem. Phys. Lett.* **376** 445
- [26] Lan Z H, Liang C H, Hsu C W, Wu C T, Lin H M, Dhara S, Chen K H, Chen L C, Chen C C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 233
- [27] Scherrer P 1918 *Göttinger Nachrichten Gesell.* **2** 98
- [28] Orton J W, Foxon C T 1998 *Rep. Prog. Phys.* **61** 1
- [29] Asghar M, Hussain I, Saleemi F, Bustarret E, Cibert J, Kuroda S, Marcet S, Mariette H, Bhatti A S 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **133** 102
- [30] Chen C C, Yeh C C, Chen C H, Yu M. Y, Liu H L, Wu J J, Chen K H, Chen L C, Peng J Y, Chen Y F 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 2791
- [31] Liu H L, Chen C C, Chia C T, Yeh C C, Chen C H, Yu M Y, Keller S, DenBaars S P 2001 *Chem. Phys. Lett.* **345** 245
- [32] Gebicki W, Strzeszewski J, Kamler G, Szyszko T, Podsiadlo S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3870
- [33] Siegle H, Kaczmarczyk G, Filippidis L, Litvinchuk A P, Hoffmann A, Thomsen C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7000
- [34] Limmer W, Ritter W, Sauer R, Mensching B, Liu C, Rauschenbach B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2589
- [35] Marco de Lucas M C, Fabreguette F, Linsavanh M, Imhoff L, Heintz O, Josse-Courty C, Mesnier M T, Potin V, Bourgeois S, Sacilotti M 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 324
- [36] Li H D, Zhang S L, Yang H B, Zou G T, Yang Y Y, Yue K T, Wu X H, Yan Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4562
- [37] Ning J Q, Xu S J, Yu D P, Shan Y Y, Lee S T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 103117

Optical properties of GaN:Tb nanoparticles synthesized by simple ammonification method*

Pan Xiao-Jun[†] An Xiu-Yun Zhang Hai-Jun Zhang Zhen-Xing Xie Er-Qing

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 13 February 2012; revised manuscript received 29 August 2012)

Abstract

GaN:Tb nanoparticles are synthesized by simple ammonification of a mixture of $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$. The XRD result shows that the sample predominantly presents hexagonal phase of GaN and its average grain size is 22.1 nm. TEM images show that the sizes of the particles are almost uniform. Besides conventional GaN Raman shifts, two extra peaks at 251 and 414 cm^{-1} observed in the Raman spectra can be attributed to the phonons activated by surface disorders or finite-size effects and vibration mode of N-rich octahedral Ga-N₆ bonds, respectively. From photoluminescence spectra, four characteristic peaks of Tb³⁺ ions are clearly observed: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (493.9 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (551.2 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (594.4 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (630.1 nm).

Keywords: GaN:Tb nanoparticles, Raman, photoluminescence, ammonification method

PACS: 71.55.Eq, 71.55.Eq, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.62.037105

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. Izujbky-2012-34).

[†] Corresponding author. E-mail: xjpan@lzu.edu.cn