

氧化镓纳米带的合成和发光性质研究

郭彦 吴强 王喜章 胡征* 陈懿

(介观化学教育部重点实验室, 江苏省纳米技术重点实验室, 南京大学化学系, 南京 210093)

摘要: 采用化学气相沉积法, 以碳纳米管作还原剂还原 Ga_2O_3 粉末, 生成的气态 Ga_2O 和载气 Ar 中的微量 O_2 反应, 在多孔氧化铝模板上沉积得到了 Ga_2O_3 纳米带。用扫描电子显微镜, 透射电子显微镜和选区电子衍射对产物的结构和形态进行表征, 发现产物为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带, 宽度在 20~500 nm 之间, 厚度为 5~100 nm, 长度可达几十微米。产物中还有几微米宽的 Ga_2O_3 纳米片。光致发光谱结果表明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带能发射蓝光和紫外光。文中还简单推测了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带的形成机理。

关键词: 氧化镓; 纳米带; 化学气相沉积; 光致发光

中图分类号: O614.123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0669-04

Growth and Optical Characterization of Ga_2O_3 Nanobelts

GUO Yan WU Qiang WANG Xi-Zhang HU Zheng* CHEN Yi

(Key Lab of Mesoscopic Chemistry and Jiangsu Provincial Lab for Nanotechnology,
Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: Ga_2O_3 nanobelts were prepared on anodic porous alumina substrate by chemical vapor deposition, with Ga_2O_3 powder as precursor and carbon nanotubes as reductant. The structure of the product was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and selected area electronic diffraction. It was confirmed that the nanobelts were single crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, with the width and thickness ranging from 20 nm to 1 μm , and 5 to 100 nm, respectively. The length of the nanobelts could reach millimeter. Photoluminescence spectrum indicated that these Ga_2O_3 nanobelts had blue and ultraviolet emission and a blue-shift was observed due to the nanostructure. The formation mechanism was briefly discussed.

Key words: Ga_2O_3 ; nanobelts; chemical vapour deposition; photoluminescence

纳米带是继纳米管和纳米线之后发现的一种新型准一维纳米结构^[1], 与纳米管和纳米线的圆柱形几何结构不同, 它的横截面为矩形, 外表面由两组对称的晶面构成^[2]。纳米带具有大的比表面积, 表面的空位可以吸附许多活性物种^[2,3], 其特定的带状纳米结构能够确保活性吸附物种从一面隧穿到另一面^[2], 因此纳米带是研究尺寸限制传输现象的理想体系^[4], 也是研制功能器件的理想材料^[5,6]。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶是一种宽带隙半导体材料, 带宽为 4.8 eV^[7], 具有优异的传导性能和发光特性, 使其在气体传感和光

电子器件上有广阔的应用前景^[6-8]。量子尺寸限制效应等小尺度效应往往会对低维纳米材料的传导和光学性能产生显著影响^[2,9,10], 因此 Ga_2O_3 纳米带的制备和研究具有重要的意义。目前常见的 Ga_2O_3 纳米带的合成方法包括化学气相沉积(CVD)^[11,12]、热蒸发^[6,13]等。

本文用 CVD 法合成的碳纳米管作还原剂, 在 980 $^{\circ}\text{C}$ 还原 Ga_2O_3 粉末, 生成的气态 Ga_2O 与载气 Ar 中含有的微量 O_2 反应, 在多孔氧化铝模板上沉积, 方便地得到了白色绒毛状 Ga_2O_3 纳米带。光致发光

收稿日期: 2005-01-17。收修改稿日期: 2005-03-17。

国家自然科学基金(No.20471028)、江苏省高技术项目(No.BG2003029)、“863”课题(No.2003AA302150)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghu@nju.edu.cn

第一作者: 郭彦, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: III 族氮化物及氧化物纳米材料。

实验结果表明氧化镓纳米带有很强的蓝光发射能力,是一种有前景的新型发光材料。

1 实验部分

1.1 制备

以苯为原料用 CVD 法合成多壁碳纳米管^[14-16],将其与纯度为 99.99% 的 Ga_2O_3 粉末以 3:2 的质量比混合,碾磨后放入石英坩埚,将其置于管式反应炉中。多孔氧化铝模板置于石英坩埚上端约 2 cm 处作为基片收集产物。

反应炉在流动的 Ar 气氛中升温至 980 °C,持续反应 2 h,随后切入大气以氧化除去过量的碳纳米管,冷却至室温后可以观察到模板上沉积了一层白色的绒毛状物。

1.2 表征方法

用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)表征了产物的结构和形貌。采用 Shimadzu-3A 型 X-射线衍射仪表征产物的结构,管电压 35 kV,管电流 15 mA,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,铜靶($K\alpha, \lambda=0.15418 \text{ nm}$)。取少量样品粘在铜质样品台上,蒸镀上一薄层 Pt 作导电层,在 JEOL-JSM-6300 型 SEM 上观察产物的形貌。取少量样品,加入体积比为 1:1 的乙醇-水溶液中,超声分散 10 min,在 JEOL-200CX 型 TEM 仪器上观察产物形貌,并用 SAED 确定产物的生长方向,加速电压为 200 kV。光致发光谱(PL)采用了 Amino Bowman Series:2 型分光计,室温下用 Xe*灯 294 nm 谱线作激发光源。

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌与结构

图 1a~c 是在基片上所得产物的 SEM 照片,可见产物为纳米带。图 1a 是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带产物的全貌,可以看出在模板上生长出的纳米带很多,长度可达毫米量级。图 1b 和 1c 是图 1a 的局部放大,可见这些纳米带的宽度范围为 20 nm~1 μm ,厚度为 5~100 nm,有些纳米带是扭曲或弯折的。从图 1b 的插图中可清晰地看到纳米带的矩形横截面,不同于纳米线或纳米棒的横截面。产物的 XRD 衍射图示于图 2,图中 * 标示的衍射峰对应于多孔氧化铝模板,其余的衍射峰与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的衍射图相吻合,表明产物为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带。

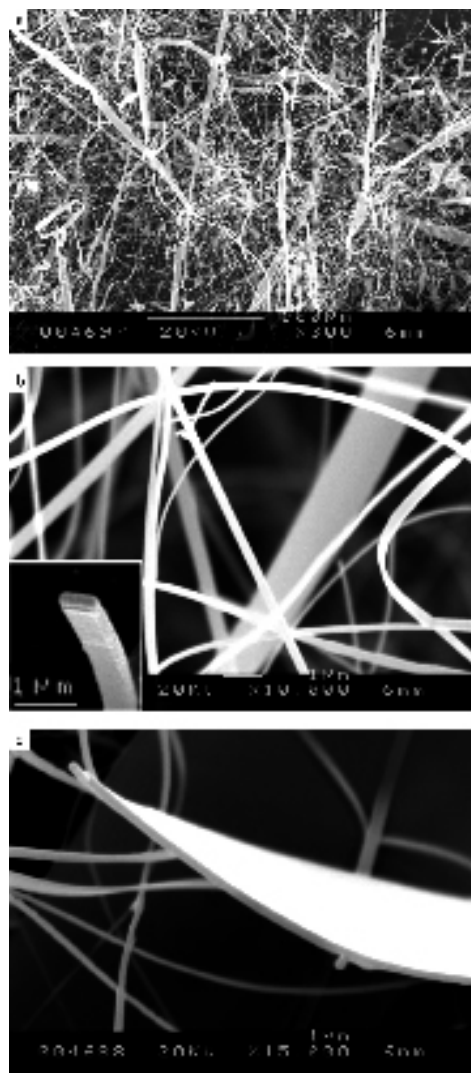


图 1 产物的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the as-prepared product (a) morphology of the product with low-resolution; (b) and (c) the magnified image of the typical region in (a), showing the belt-like nanostructure. Inset in (b) shows the rectangular geometry of a nanobelt.

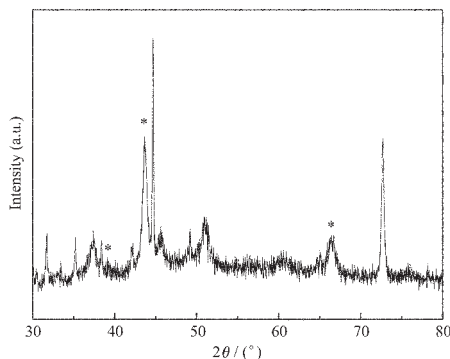


图 2 产物 Ga_2O_3 纳米带的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the as-prepared Ga_2O_3 nanobelts

图3为产物的TEM照片,从中可以更清晰地观察纳米带的形态。图3a中两根纳米带都很直,宽度均一。其中细带的宽度为40 nm,粗带宽度在100 nm左右。这两根纳米带表面光洁,从表面的等晶纹可看出产物内部存在应力。插图是3a中纳米带的选区电子衍射图,表明 β -Ga₂O₃纳米带是单晶。图中的

纳米带是沿着(011)方向生长的。图3b是3a黑框所示的细纳米带放大后的形貌,可以看到其相邻侧面厚度不同,厚约为15 nm,宽度与厚度之比约为4。我们还观察到了其他形貌的的纳米带,如图3c和3d所示。这种纳米带具有较大的宽厚比,或许可作为构筑纳米电子器件的基片。

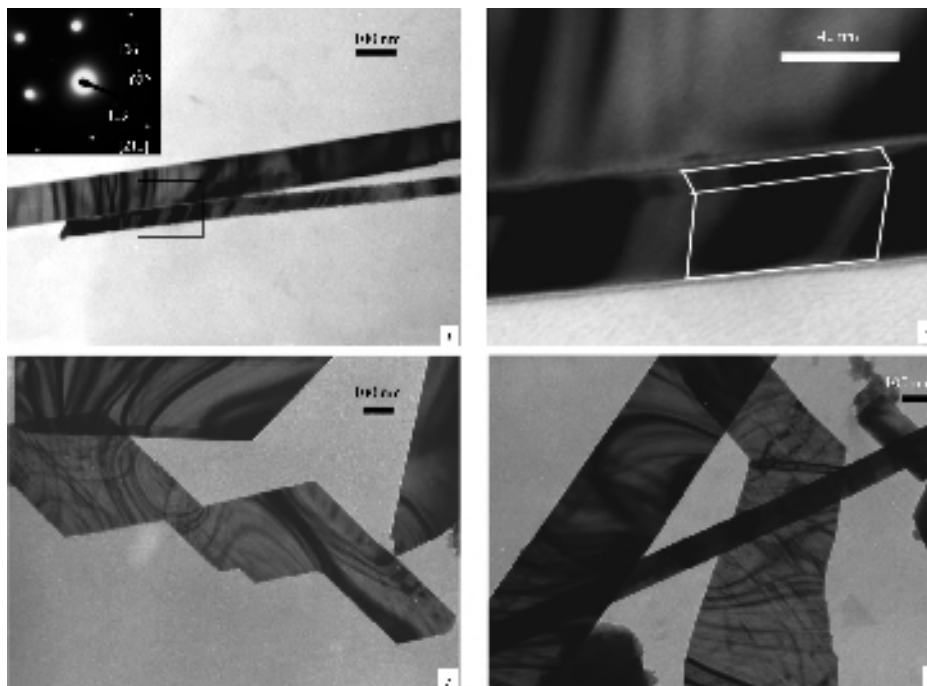


图3 产物的TEM照片

Fig.3 TEM images of the as-prepared product

(a) typical nanobelts, with its corresponding SAED pattern (inset); (b) the magnified image of the boxed region in (a); (c) and (d) other morphology of the nanobelts.

2.2 光学性质研究

图4为室温下 β -Ga₂O₃纳米带的PL光谱,所用激发光源的波长为294 nm(4.21 eV)。可观察到两个明显的PL发射峰,分别为中心在360 nm(3.44 eV)的紫外光和中心在398 nm(3.12 eV)的蓝光。紫外光发射峰的强度比蓝光的强度要弱。 β -Ga₂O₃的紫外和蓝光的光致发光与 β -Ga₂O₃晶体中Ga空位(V_{Ga})、O空位(V_O)^[17]和Ga-O空位对(V_O-V_{Ga})有关^[18]。Binet和Gourier^[7]认为在受激后,受体上产生一个空位,对应的给体上产生了一个电子。这个电子和空位之间的结合就可以产生一个蓝光光子。随着温度的升高,电子突破能垒跃迁到传导能级,空位也经过价带发生跃迁。这个自缚电子空穴对的再结合就可以产生一个紫外光子。由于我们合成的 β -Ga₂O₃纳米带是高温条件下获得的,因而可以得到一定量的V_{Ga}、V_O或V_O-V_{Ga}。

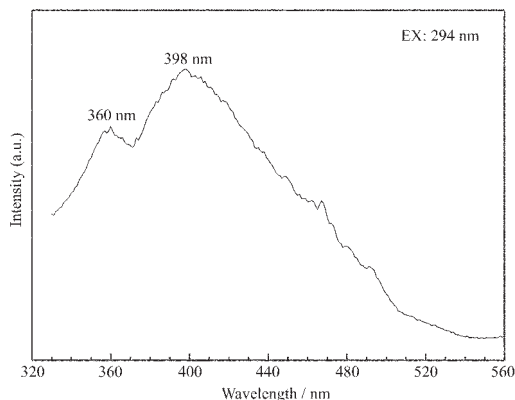


图4 氧化铝模板上 β -Ga₂O₃纳米带的PL谱图

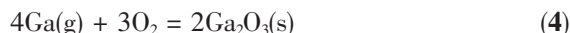
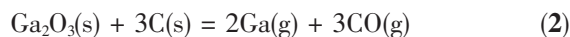
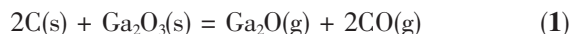
Fig.4 Photoluminescence of β -Ga₂O₃ nanobelts deposited on the anodic porous alumina

与 β -Ga₂O₃晶体发射的蓝光(2.95 eV)相比^[7],我们制备的 β -Ga₂O₃纳米带发射的蓝光为3.12 eV,蓝

移了约 0.17 eV。蓝移现象来自纳米带的量子尺寸效应,由于尺寸下降,能隙宽度变宽,导致光发射移向短波方向。

2.3 反应机理

本实验中 β -Ga₂O₃ 纳米带的生长机理可以解释为气固(VS)机理。反应过程可表述如下:



纳米带的生长可以分为两步:Ga₂O₃ 在高温下通过反应(1)和(2)被碳纳米管还原为气态的 Ga₂O 和 Ga^[12]。随后,气态的镓物种与 Ar 气中微量的 O₂ 通过(3)和(4)在氧化铝模板上反应成核,形成 Ga₂O₃ 纳米带生长中心,通过(3)和(4)的气固相过程生成的后续 Ga₂O₃ 物种通过外延生长成 Ga₂O₃ 纳米带。Ga₂O₃ 各晶面生长速度的巨大差别可能是生成其准一维带状纳米结构的原因。与通过热蒸发^[1]制备纳米带的方法不同,用碳纳米管还原 Ga₂O₃ 粉末提供 Ga 源可以降低合成温度,增加纳米带的产率,而氧化铝模板的引入可以促进 Ga₂O₃ 纳米带晶核的形成。

2.4 结 论

采用简单的化学气相沉积法,在 980 °C 条件下大量合成了 β -Ga₂O₃ 纳米带。由于其优良的光致发光性质,暗示着 β -Ga₂O₃ 纳米带在纳米尺度的发光二极管、激光器二极管、化学传感器等纳米器件中有着潜在的应用。

参考文献:

[1] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, **2001**,**291**(9):1947~1949

- [2] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(10):1869~1871
- [3] Arnold M S, Avouris P, Pan Z W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(3):659~663
- [4] Zhang J, Zhang L D. *Solid State Commun.*, **2002**,**122**:493~496
- [5] Wu Q, Hu Z, Wang X Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(36):9726~9729
- [6] Fu L, Liu Y Q, Hu P A, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(22):4287~4291
- [7] Binet L, Gourier D. *J. Phys. Chem. Solids*, **1998**,**59**(8):1241~1249
- [8] Ogita M, Higo K, Nakanishi Y, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**,**175**:721~725
- [9] Yu D P, Bubendorff J L, Zhou J F, et al. *Solid State Commun.*, **2002**,**124**:417~421
- [10] Wu X C, Song W H, Huang W D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**,**328**:5~9
- [11] Rao C N R, Gundiah G, Deepak F L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:440~450
- [12] Gundiah G, Govindaraj A, Rao C N R. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**351**:189~194
- [13] Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(5):902~904
- [14] Wang X Z, Hu Z, Wu Q, et al. *Chin. Phys.*, **2001**,**10**:76~79
- [15] Yang Y, Hu Z, Tian Y, et al. *Nanotechnology*, **2003**,**14**:733~737
- [16] Tian Y J, Hu Z, Yang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(4):1180~1183
- [17] Harwing T, Kellendouk F. *J. Solid State Chem.*, **1978**,**24**:255~263
- [18] Vasil'tasiv V I, Zakharko Ya M, Prim Ya I. *Ukr. Fiz. Zh.*, **1988**,**33**:1320~1326