



引用格式:康利平,王伶俐,王海燕,等. 具有择优取向的 GaN 粉末的制备与性能研究[J]. 轻工学报,2017,32(5):42-48.

中图分类号:TB34 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.006

文章编号:2096-1553(2017)05-0042-07

# 具有择优取向的 GaN 粉末的制备与性能研究

## Research on preparation and performance of Gallium nitride powder with preferred orientation

康利平,王伶俐,王海燕,张晓冬,王永强

KANG Li-ping, WANG Ling-li, WANG Hai-yan, ZHANG Xiao-dong, WANG Yong-qiang

### 关键词:

III-V 族半导体; GaN 粉末; 择优取向; 发光性能; 蓝移

郑州轻工业学院 物理与电子工程学院, 河南 郑州 450002

College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### Key words:

III-V semiconductor; Gallium nitride powder; preferred orientation; luminescence performance; blue shift

摘要:采用管式炉通以流动氨气煅烧 $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的方法制备六方纤锌矿 GaN,利用 XRD, SEM, TEM 对所制备的 GaN 的结构、形貌进行表征和分析,使用荧光光度计采集 GaN 的光致发光光谱进行发光性能研究. 结果表明, GaN 具有(002) 择优取向,其颗粒外形和尺寸均与原料相似,系由几十纳米的晶片团聚而成的棒状颗粒所组成; GaN 的近带边发射峰为 346 nm(3.584 eV),相比较块材的近带边发射峰有 19 nm(187 meV)的蓝移.

收稿日期:2017-03-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51302250);郑州市科技局前沿科技研究与发展项目(141PQYJS552);郑州轻工业学院校内科研基金项目(2013XJJ010)

作者简介:康利平(1980—),女,河南省安阳市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为功能材料与器件.

通信作者:王海燕(1979—),女,河南省开封市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为发光材料与器件.

**Abstract:** The hexagonal wurtzite Gallium nitride (GaN) was prepared by calcining  $\beta$  gallium oxide ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in flowing ammonia. The XRD, SEM and TEM were employed to investigate the structure and morphology. The photoluminescence (PL) spectroscopy was used to collect photoluminescence spectroscopy of GaN perform the luminous property. The measurement results revealed that the obtained GaN had preferred orientation of (002), and the rod shape and grain size of GaN powders were similar to those of raw gallium oxide which were agglomerates of tens nanometers flake crystallites. The near-edge emission at 346 nm (3.584 eV) of Gallium nitride powders had a blue shift of 19 nm (187 meV) than that of bulk GaN material.

## 0 引言

第三代半导体的代表——氮化镓 (GaN) 由于具有 3.39 eV 的室温宽带隙、高发光效率和较低的温度猝灭效应,在蓝光、紫外发光、紫外检测等领域具有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 目前,制备 GaN 薄膜所用的基片大多是蓝宝石<sup>[2-5]</sup>,但蓝宝石与 GaN 之间存在严重的晶格失配和热膨胀系数差异,会导致基片与薄膜之间存在较大的应力,进而可能引起器件的失效. 因此,采用晶格和热膨胀完全匹配的单晶 GaN 晶圆作为基片制作 GaN 薄膜器件是理想的选择. 单晶 GaN 基片尚处于研发阶段,均相外延法生长晶圆和 CVD 法制备 GaN 薄膜等都需要高纯度 GaN 粉末原料,这使得 GaN 粉末的制备和性能检测成为当前的研究热点.

H. Zhang 等<sup>[6]</sup>采用高温 (650 °C) 煅烧不锈钢高压釜中的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 混合物的方法合成了灰色的 GaN 粉末, M. Drygas 等<sup>[7]</sup>在多种非氧气氛中热解镓酰亚胺制得了具有高比表面积 of GaN 纳米粉,但已有研究均未对 GaN 的光致发光性能进行分析和研究. 高温氮化是制备 GaN 粉末的比较简单、廉价的方法, W. S. Jung 等<sup>[8]</sup>在流动氨气中加热覆盖在硅晶圆上的 GaOOH · xH<sub>2</sub>O 制得了基片上的 GaN 颗粒,并研究了  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化为 GaN 的反应机制,但该制备过程反应激烈,用时超过 7 d,而且并未涉及 GaN 光学性能的研究. 本文拟采用在流动氨

气中煅烧氧化镓 ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粉末的方法来制备 GaN,并研究其光致发光性能,以期得到可供生长单晶晶圆使用的高纯 GaN,为单晶 GaN 的生长及其发光性能的调控提供指导.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与仪器

主要材料: $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (分析纯), 国药控股有限公司产;液氨 (分析纯), 北京普莱克斯气体有限公司产;氩气 Ar (分析纯), 北京普莱克斯气体有限公司产.

主要仪器: D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 BRUKER 公司产; JSM - 6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM), JEM - 2100 (UHR) 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社产; FL3 型荧光光度计 (PL), Horiba 公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 GaN 的制备** 准确称取 0.25 g  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末均匀平铺于石英坩埚中,并将坩埚置于管式炉的中心位置. 常温下,炉管中先通入 5 min 的氩气以排出炉管中的空气,随后持续通以氨气和氩气的混合气体 ( $V(\text{NH}_3) : V(\text{Ar}) = 1 : 2, 100 \text{ mL/min}$ ). 以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C (873 K), 然后以 5 °C/min 的速率升温至反应温度, 反应温度分别为 850 °C, 875 °C, 900 °C 和 925 °C, 并保持反应时间 30 min. 为节约成本,当温度降到 600 °C 时,管内改通氩气,直至常温,即得到淡黄色的 GaN

粉末.

**1.2.2 表征** 将部分 GaN 样品在石英研钵中磨细之后,利用 XRD 研究样品的结构;Cu-K $\alpha$  辐射,波长 0.541 84 nm,60 kV,80 mA;通过 SEM 观察样品的表面形貌;将粉末分散于酒精之中,利用 TEM 进一步观察样品单个颗粒的形貌和选区电子衍射(SAED)情况;使用荧光光度计采集样品的光致发光光谱(PL).

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为不同煅烧温度下合成的 GaN 粉末样品的 XRD 图谱.由图 1 可以看出,在 850  $^{\circ}\text{C}$  和 875  $^{\circ}\text{C}$  条件下制得的粉末样品是六方纤锌矿 GaN(PDF 卡号 65-3410,  $a = 0.3173 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5158 \text{ nm}$ ) 和单斜  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (PDF 卡号 43-1012) 的混合物,而在 900  $^{\circ}\text{C}$  和 925  $^{\circ}\text{C}$  温度下煅烧制得的粉末样品,则为较纯的六方纤锌矿 GaN 结构.虽然图谱中并未出现  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的衍射峰,但由于 XRD 的精度与测量方法等原因,不能排除这两个样品中存在少量氧元素的可能性;同时应该注意到,随着煅烧温度的升高,来

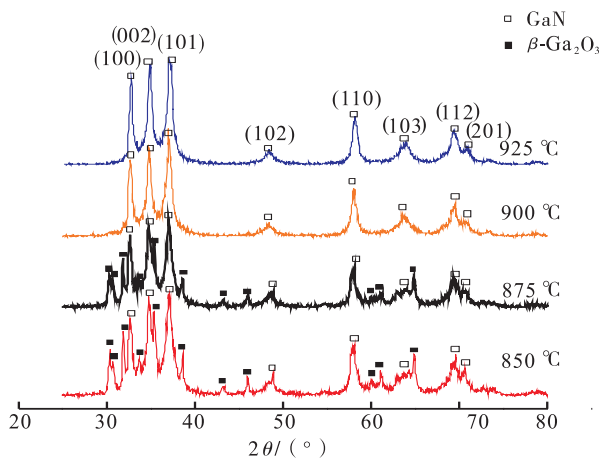


图 1 不同煅烧温度下 GaN 粉末样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GaN powder annealed at different temperatures

自(002)晶面的衍射峰的强度相比其他衍射峰有微弱优势(由第三强变为第二强或并列第一),这说明在样品中可能存在一定程度的(002)晶面择优取向(类似单晶或薄膜的结构特征)<sup>[9-11]</sup>,并且该择优取向随煅烧温度的升高有增强的趋势.

经过去背底和峰拟合处理后,可以把 XRD 图谱中三强线的半高宽代入谢乐公式( $t = \lambda / B \cos \theta$ ),粗略估算样品的平均晶粒尺度,结果见表 1(括号中的数字是误差范围).由表 1 可知,随煅烧温度的升高,样品中 GaN 相的平均晶粒尺寸基本呈逐渐变大趋势;而样品整体的晶粒尺寸随煅烧温度升高而减小.这是由于随着煅烧温度的升高,大颗粒的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  向小颗粒的 GaN 转变的程度逐步加深,即粉末样品平均晶粒尺寸也随之下降.

表 1 谢乐公式估算样品的晶粒尺寸

Table 1 The crystallite size of samples calculated by Schelrrer formula

序号	煅烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	粉末样品的平均晶粒尺寸/nm	GaN 相的平均晶粒尺寸/nm
1	850	310(12)	69(4)
2	875	275(21)	118(3)
3	900	118(2)	118(2)
4	925	126(2)	126(2)

### 2.2 形貌分析

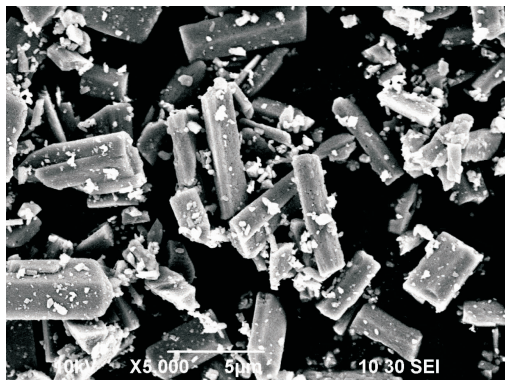
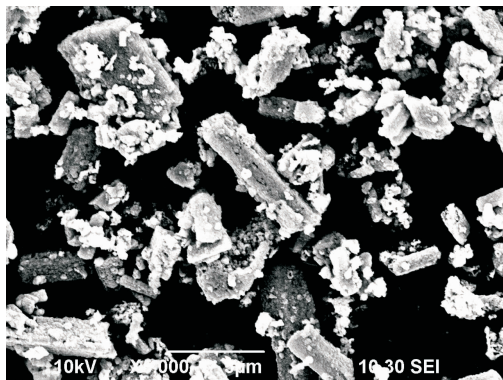
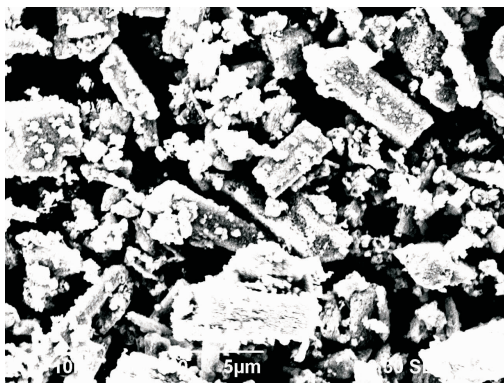
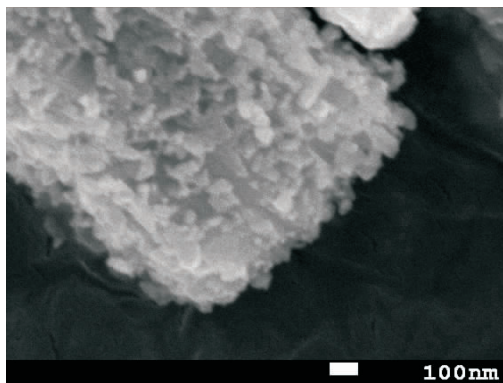
图 2a)~c) 为原始材料  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  与 900  $^{\circ}\text{C}$  和 875  $^{\circ}\text{C}$  煅烧温度条件下所得粉末样品的 SEM 图(放大倍数均为 5000 倍).由图 2a)~c) 可以看出,样品的晶粒尺寸分布在几十 nm 到几  $\mu\text{m}$  的较宽的范围,有大量  $\mu\text{m}$  级的棒状颗粒,另有少量 nm 级晶粒附着在棒的表面.为了看清棒状颗粒的细节,拍摄了 900  $^{\circ}\text{C}$  条件下所得样品的 30 000 倍 SEM 图片,见图 2d).由图 2d) 可以看出,这些棒状颗粒是由粒径约 100 nm 的小晶粒团聚形成,这与用谢乐公式分

析的结果基本相符. 通过图 2b)~c) 与图 2a) 的比较可以发现,无论是外形还是大小, GaN 样品的颗粒(并非晶粒)与原材料  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  均极为相似,因此可以推断,在煅烧反应过程中,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  向 GaN 转化的中间产物应为固相的  $\text{GaO}_x\text{N}_y$  而非气相的  $\text{Ga}_2\text{O}$ ,文献[8,12]也支持该观点. 从棒状颗粒表面向内部逐步进行的原位转化,使得 GaN 的颗粒保留了原材料的外形,这可能是 GaN 晶粒(002)面择优取向的原因之一.

为了进一步分析 GaN 样品的晶粒形态、粒度和择优取向情况,对 925 °C 条件下的煅烧样品进行 TEM, HRTEM 和 SAED 检测,结果如图 3 所示. 由图 3a) 可以看出, GaN 样品表现为由几十 nm 的片状晶粒团聚而成的不规则体. 由图 3b) 可以清晰地看到,平行等距排列的衍射

条纹,测量可得相邻两个条纹之间的距离约为 0.258 6 nm,这与 (002) 面的晶面间距 0.258 8 nm 非常接近. 插图原位电子衍射照片显示衍射花样为不连续的同心圆环,说明 GaN 是多晶样品,但晶粒不是严格的随机取向,结合 HRTEM 中测量的晶面间距数据,可知样品出现了一定的(002)择优取向;由图 3c) 中各衍射圆环的直径之比可以计算出对应的晶面间距的比值,查 PDF 卡片可知,该样品的衍射花样是 GaN,与 XRD 图谱的分析结果一致. 图 3c) 中给出了各衍射圆环对应的晶面指数.

由负离子配位多面体生长基元理论模型<sup>[13]</sup>可知:强极性晶面生长速度快,而弱极性晶面生长速度慢,因此晶粒的外表面倾向于展现弱极性面<sup>[14]</sup>. 在六方纤锌矿 GaN 结构框架中,由氮元素取代  $\text{GaO}_4$  四面体中的氧而生成的

a)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$   $\times 5\,000$ b) 900 °C 煅烧样品  $\times 5\,000$ c) 875 °C 煅烧样品  $\times 5\,000$ d) 900 °C 煅烧样品  $\times 30\,000$ 图 2  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  与 900 °C 和 875 °C 煅烧样品的 SEM 图Fig. 2 SEM pictures of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , GaN samples annealed at 900 °C and 875 °C

[Ga - N4]<sup>8-</sup>四面体被认为是 GaN 的生长基元. 由于 [Ga - N4]<sup>8-</sup>四面体的顶点在(110)面上, (110)面表现出更高的表面能和较强的极性; 而 [Ga - N4]<sup>8-</sup>四面体的面平行于(002)面, 故(002)面表现出较低的表面能和较弱的极性, 所以在 GaN 晶粒氮化生长过程中, (002)面倾向于表现为晶粒的外表面, 晶粒应呈现六角片状. 这些晶粒附着在棒状颗粒的外面, 使 XRD 图谱显示出择优取向.

### 2.3 荧光光谱分析

图 4a) 为 925 °C, 900 °C 和 875 °C 温度下煅烧所得样品的室温光致发光光谱(PL), 激发光源为波长为 294 nm 的紫外光.

从图 4a) 看出, 所得样品在 320 nm 到 400 nm 的范围内有一个明显的宽发光峰, 强度最大点大约位于 360 nm 左右. 对 925 °C 和 875 °C 煅烧所得样品的 PL 曲线进行高斯分峰拟合, 结果如图 4b) 和图 4c) 所示, 900 °C 样品的分峰拟合结果与 925 °C 的极为相似, 故没有给出. 由图 4b) 和图 4c) 可以看出, 拟合曲线与原始曲线重合度较好, 表明分峰结果合理可信. 由图 4b) 可以看出, 925 °C 条件下煅烧所得样品的 PL 曲线可分为 4 个高斯峰, 峰顶分别位于 346 nm (3.584 eV), 364 nm (3.407 eV), 365 nm (3.397 eV) 和 398 nm (3.116 eV). 而 GaN 块材的近带边发射本征峰为 365 nm (3.390 eV),

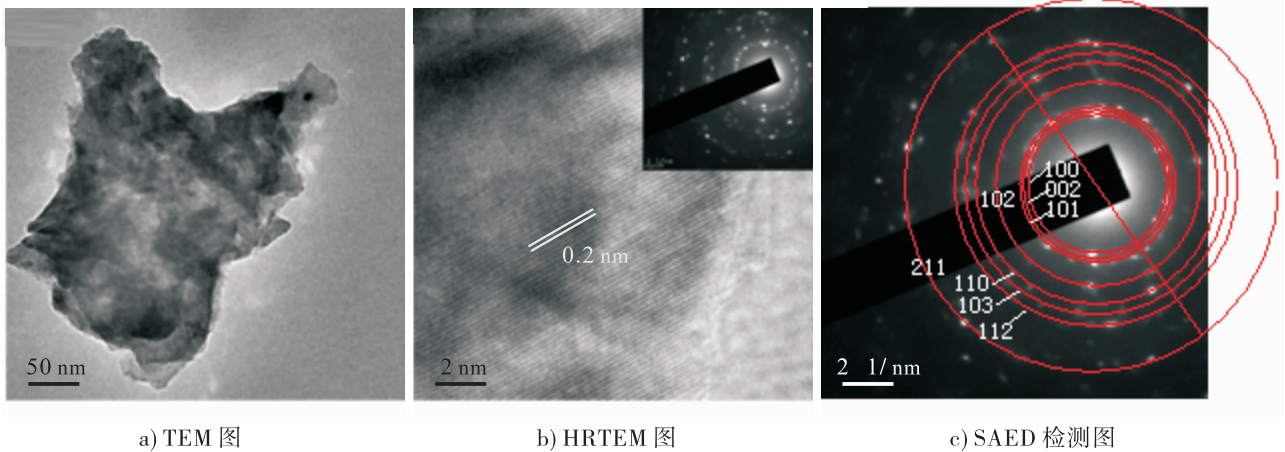


图 3 925 °C 条件下煅烧样品的 TEM 图、HRTEM 图及其 SAED 检测图

Fig. 3 TEM, HRTEM and SAED images of the samples at 925 °C

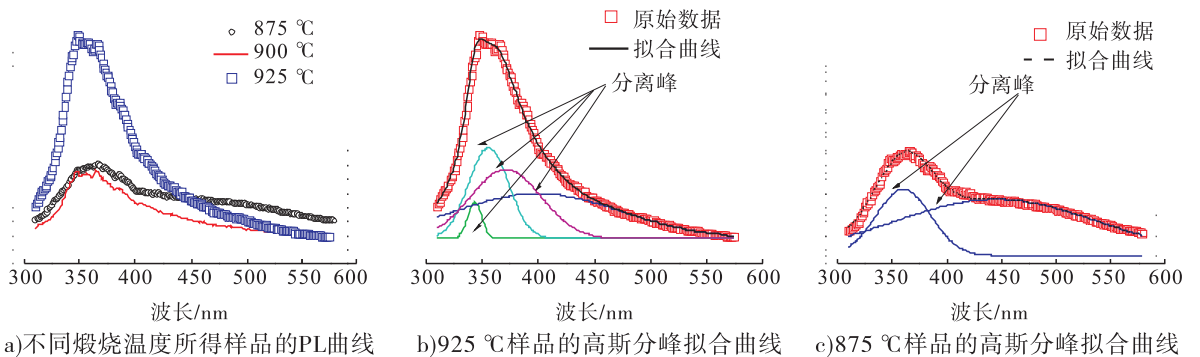


图 4 不同煅烧温度所得样品的 PL 曲线与 925 °C 和 875 °C 条件下煅烧样品的高斯分峰拟合曲线

Fig. 4 PL curves of samples at different temperatures and fitted curve graphs of the samples at 925 °C and 875 °C

925 °C 样品的 346 nm 峰应该是蓝移的近带边发射;样品存在一定程度的(002)面择优取向(即材料的无序度降低),可能是蓝移 19 nm (187 meV)的缘故<sup>[10]</sup>. 925 °C 条件下煅烧所得样品的 364 nm 和 365 nm 的两个峰与其近带边峰的能量差值分别为 177 meV 和 187 meV,这两个峰可能是电子在浅施主能级与价带之间跃迁而发射的,施主是多余的氧杂质(来自原料 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[15]</sup>. 中心大约在 398 nm 的宽而弱的峰是与缺陷能级相关的发射,而常见的由碳杂质引起的黄带发射<sup>[16-18]</sup>却并未观察到.

875 °C 煅烧所得样品的 PL 曲线分为两个高斯峰: 360 nm (3.444 eV) 和 445 nm (2.787 eV). 360 nm 的峰可以归属于 GaN 的近带边发射峰,而与浅施主能级相关的两个峰,由于样品含氧量增多,强度降低并且展宽、红移<sup>[20]</sup>,与缺陷能级的发射峰合并为一个 445 nm 的散漫峰.

### 3 结论

通过在管式炉通以流动氨气煅烧  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 这种简单经济的方法制得了六方纤锌矿 GaN. XRD, SEM 和 TEM 的检测结果表明,所得 GaN 样品具有(002)择优取向, GaN 的颗粒外形和尺寸均与原料  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相似,说明  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 GaN 转化的中间产物应为固相的 GaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 而非气相的 Ga<sub>2</sub>O,这也是 GaN 出现择优取向的原因之一. PL 检测结果显示,所得 GaN 样品的近带边发射峰为 346 nm (3.584 eV),比 GaN 块材的近带边发射峰有 19 nm (187 meV) 的蓝移,这是由于择优取向使材料的无序度降低造成的. 本文的研究结果为单晶 GaN 的生长及其发光性能的调控提供了一定的理论依据和参考.

### 参考文献:

- [1] BERHANE A M, JEONG K Y, BODROG Z, et al. Bright room-temperature single-photon emission from defects in gallium nitride [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(12): 1605092.
- [2] POLYAKOV A Y, SMIRNOV N B, YAKIMOV E B, et al. Electrical, optical, and structural properties of GaN films prepared by hydride vapor phase epitaxy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617: 200.
- [3] SCHOLZ F, MEISCH T, CALIEBE M, et al. Growth and doping of semipolar GaN grown on patterned sapphire substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 405: 97.
- [4] MOTAMEDI P, DALILI N, CADIEN K. A route to low temperature growth of single crystal GaN on sapphire [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7428.
- [5] LIOU J K, CHEN C C, CHOU P C, et al. Implementation of a high-performance GaN-based light-emitting diode grown on a nanocomb-shaped patterned sapphire substrate [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2014, 50(12): 973.
- [6] ZHANG H, CHEN Y, FU L, et al. Synthesis, thermal stability, and photocatalytic activity of nanocrystalline gallium nitride via the reaction of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl at low temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 499(2): 269.
- [7] DRYGAS M, JANIK J F. Modeling porosity of high surface area nanopowders of the gallium nitride GaN semiconductor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(2): 932.
- [8] JUNG W S. Reaction mechanism of the nitridation of  $\alpha$ -gallium oxide to gallium nitride under a flow of ammonia [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(24): 2954.
- [9] HAN C B, HE C, LI X J. Near-infrared light emission from a GaN/Si nanoheterostructure array [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(41): 4811.

- [10] PRESCHILLA A N, MAJOR S, KUMAR N, et al. Nanocrystalline gallium nitride thin films [J]. Applied Physics Letters, 2000, 77 (12): 1861.
- [11] YADAV B S, SINGH S, GANGULI T, et al. Highly oriented GaN films grown on ZnO buffer layer over quartz substrates by reactive sputtering of GaAs target [J]. Thin Solid Films, 2008, 517(2):488.
- [12] JUNG W S, MIN B K. Synthesis of gallium nitride powders and nanowires from gallium oxyhydroxide under a flow of ammonia [J]. Materials Letters, 2004, 58(24):3058.
- [13] ZHONG W, LUO H, HUA S, et al. Anionic coordination polyhedron growth units and crystal morphology [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33(4):475.
- [14] ZHAO Z Y, LI XG W S R. Study on the priority growth of (001) plane of hexagonal magnesium hydroxide [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(7):1611.
- [15] GARCIA R, HIRATA G A, THOMAS A C, et al. Structure and luminescence of nanocrystalline gallium nitride synthesized by a novel polymer pyrolysis route [J]. Optical Materials, 2006, 29(1):19.
- [16] XU S R, HAO Y, ZHANG J C, et al. Polar dependence of impurity incorporation and yellow luminescence in GaN films grown by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312 (23): 3521.
- [17] KUCHEYEV S O, TOTTH M, PHILLIPS M R, et al. Chemical origin of the yellow luminescence in GaN [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(9):5867.
- [18] ARMITAGE R, HONG W, YANG Q, et al. Contributions from gallium vacancies and carbon-related defects to the “yellow luminescence” in GaN [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82 (20):3457.
- [19] GÜDER H S, ABAY B, EFEOGLU H, et al. Radiative recombination centers in GaTe [J]. Bulgarian Journal of Physics, 2000, 27(2):72.