

β -Ga₂O₃ 纳米材料的尺寸调控与光致发光特性*

马腾宇 李万俊[†] 何先旺 胡慧 黄利娟 张红[‡]
熊元强 李泓霖 叶利娟 孔春阳

(重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

(2020年1月24日收到; 2020年3月9日收到修改稿)

氧化镓 (Ga₂O₃) 纳米材料在紫外透明电极、高温气体传感器、日盲紫外探测器和功率器件等领域具有巨大的应用潜力, 而实现高结晶质量和尺寸形貌可控的 Ga₂O₃ 纳米材料是关键. 本文通过水热法制备了不同尺寸的羟基氧化镓 (GaOOH) 纳米棒、纳米棒束和纺锤体, 经后期高温煅烧均成功转变为高质量单晶 β -Ga₂O₃ 纳米材料并较好地保留了原始 GaOOH 的形态特征. 利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼散射光谱 (Raman) 和场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 等表征手段系统研究了前驱液的 pH 值大小和阴离子表面活性剂浓度对 GaOOH 和 β -Ga₂O₃ 纳米材料晶体结构和表面形貌的影响, 并深入探讨了不同条件下 GaOOH 纳米材料的生长机制. 此外, 室温光致发光谱 (PL) 测试发现不同形貌的 β -Ga₂O₃ 纳米材料均展现出典型的蓝绿色发射峰和尖锐的红光发射峰, 与纳米材料中本征缺陷的存在密切相关. 上述研究结果为未来实现高质量 β -Ga₂O₃ 纳米材料的可控制备提供了有益参考.

关键词: β -Ga₂O₃, 纳米材料, 尺寸调控, 光致发光

PACS: 81.07.-b, 78.40.Fy, 78.55.-m, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.69.20200158

1 引言

氧化镓 (Ga₂O₃) 是一种新型的宽禁带氧化物半导体材料, 具有五种不同晶体结构 (α , β , γ , σ 和 ϵ)^[1]. 其中, β -Ga₂O₃ 属于单斜晶系 (空间群: $C2/m$), 在热力学上最为稳定, 其带隙约为 4.9 eV, 在可见光和近紫外光具有高的透过率, 同时还具备良好的热化学稳定性和高击穿电场等优势^[1,2]. 因此, β -Ga₂O₃ 被认为是制造光电化学器件、日盲区深紫外探测器等电子器件极具潜力的热门材料之一^[3,4]. 尤其是纳米结构的 β -Ga₂O₃ 材料有着独特的物理化学性质^[5], 在光催化、气体传感器、场效应晶体管

等方向的应用极为广泛^[6-8].

目前, 人们已报道了不同形貌的 β -Ga₂O₃ 纳米材料, 如纳米线、纳米片、纳米带、纳米棒和纳米管等^[5,9,10]. Du 等^[11] 采用化学气相沉积法 (CVD) 制备了不同结晶质量的 β -Ga₂O₃ 纳米线, 并基于结晶质量最好的 β -Ga₂O₃ 纳米线成功制备了高响应度的光电探测器. 最近, Xie 等^[12] 开发了一种无催化剂生长的汽-固合成技术, 报道了基于单根 β -Ga₂O₃ 纳米线的光电探测器, 相比于薄膜型器件展现出更高的响应度. Muruganandham 等^[6] 基于水热法实现了不同形貌 Ga₂O₃ 纳米材料, 发现 Ga₂O₃ 纳米微球的光催化性能最为优异; 而 Liu 等^[13] 也制备了不同形貌的 β -Ga₂O₃ 纳米棒, 发现在 pH = 7

* 国家自然科学基金 (批准号: 11904041, 51472038)、重庆市教育委员会科学技术研究项目 (批准号: KJQN201900542) 和重庆师范大学大学生创新创业训练计划项目 (批准号: 201910637006) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liwj@cqu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zhh_2016@163.com

时获得的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 多孔纳米棒具有最好的光催化性能. 可见, 纳米材料的尺寸和结构对其光电、催化等性能有巨大影响^[6,11-13]. 如何制备出尺寸可控、结晶度良好的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料已是目前的研究热点之一. 然而, 传统的 CVD 等方法需引入贵金属元素作为催化剂, 易导致材料结晶质量下降, 引入不必要的杂质元素^[12]. 相比之下, 采用水热法制备纳米材料具有操作简单、成本低廉、结晶质量良好且成相均匀等优点, 引起了研究者的极大兴趣.

缺陷在调控半导体的光学和电学特性方面扮演了重要角色, 因而研究和理解材料中的缺陷机制一直都是重要的课题. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体结构包含两种 Ga 位和三种 O 位, 富含多种点缺陷和复合缺陷, 致使其内部缺陷结构问题仍未得到解决^[14,15]. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 拥有较强的光致发光特性, 分布在紫外、蓝绿色和红色三个波段. 其中, 紫外发光往往与样品缺陷无关, 而来源于自陷激子的重组^[16]. 在可见光区域内, 蓝绿色发光常被归结于氧空位 (V_{O}) 施主能级和镓-氧空位对 ($V_{\text{Ga}}-V_{\text{O}}$) 受主能级之间的跃迁^[1]; 但红光发射的具体原因仍然未知且保持极大争议^[17]. 因此, 通过研究 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的光致发光谱特性有助于识别缺陷种类, 对进一步理解材料特性是至关重要的.

在本工作中, 我们结合水热法和高温煅烧处理, 通过调节前驱液的 pH 值和阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 浓度成功实现了不同尺寸的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的可控制备, 揭示了 pH 值和 SDBS 浓度对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料生长的影响机制, 并初步探讨了不同形貌 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的光致发光特性.

2 实验过程

2.1 材料制备

首先, 把 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (阿拉丁, 99.9%) 溶解在一级去离子水中, 配置出浓度为 0.25 mol/L 的硝酸镓前驱液, 并均匀分成七份. 然后, 向硝酸镓前驱液中滴加 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液 (成都市科龙化工试剂场, $\geq 98\%$), 用以调节 pH 值. 取其中三份前驱液, 分别调节 pH 值为 5, 7 和 9; 再取两份前驱液, 调节 pH 值为 5 后, 加入阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), 使 SDBS 的

浓度分别为 0.4 和 0.8 mmol/L; 剩下的两份前驱液, 调节 pH 值为 9 后, 加入 SDBS, 使 SDBS 的浓度分别为 0.4 和 0.8 mmol/L. 随后, 将配置好的溶液分别倒入特氟龙瓶后装入反应釜, 在恒温箱中保持 180 °C 反应 24 h; 自然冷却后, 取出瓶中白色 GaOOH 反应产物; 将 GaOOH 装入离心管用一级去离子水洗涤, 待其再次自然沉淀后, 倒出上清液, 重复洗涤三次, 放入干燥箱 60 °C 干燥. 最后, 把洗涤干燥后的 GaOOH 前驱物放入管式退火炉中, 在 900 °C 真空环境下煅烧 2 h 后获得 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料.

2.2 性能检测

通过 FEI Inspect F50 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 表征 GaOOH 和 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 粉末的表面形貌; 采用 Bruker, Germany D8 Advanced 衍射仪对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 检测, 用于测定样品的晶相, Cu K_{α} 辐射 $\lambda = 0.154$ nm; 在室温下, 利用 Horiba HR Evolution 光谱仪测得拉曼散射光谱 (Raman) 和光致发光谱 (PL), 激光光源的波长分别为 532 和 325 nm.

3 结果与讨论

3.1 不同 pH 值和 SDBS 浓度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的晶体结构特性

图 1(a) 为在不同 pH 值和 SDBS 浓度下水热合成白色反应产物的 XRD 图谱. 可以看出, 所有产物均为正交晶系的 GaOOH 晶体 (JCPDS No. 06-0180). 早期文献已报道, GaOOH 晶体在高温煅烧后会转变为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体^[16]. 图 1(b) 给出了相应 GaOOH 晶体样品经 900 °C 高温煅烧 2 h 后的 XRD 图谱. 经高温煅烧后, 所有样品均呈现出相似的 XRD 图谱, 且所有衍射峰均指向单斜晶系的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体 (JCPDS No. 43-1103) (如图 1(b) 所示), 与 Pilliadugula 和 Krishnan^[18] 的报道一致; 值得注意的是, pH 值与 SDBS 浓度的大小对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的衍射峰强度有一定的影响 (如图 1(b) 所示), 可能源于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的纳米尺寸大小和形态的差异^[6]. 此外, 未观察到衍射峰峰位的偏移和其杂质相的存在. 上述结果表明, 经高温煅烧后, GaOOH 晶体已完全转变为单晶相 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体材料.

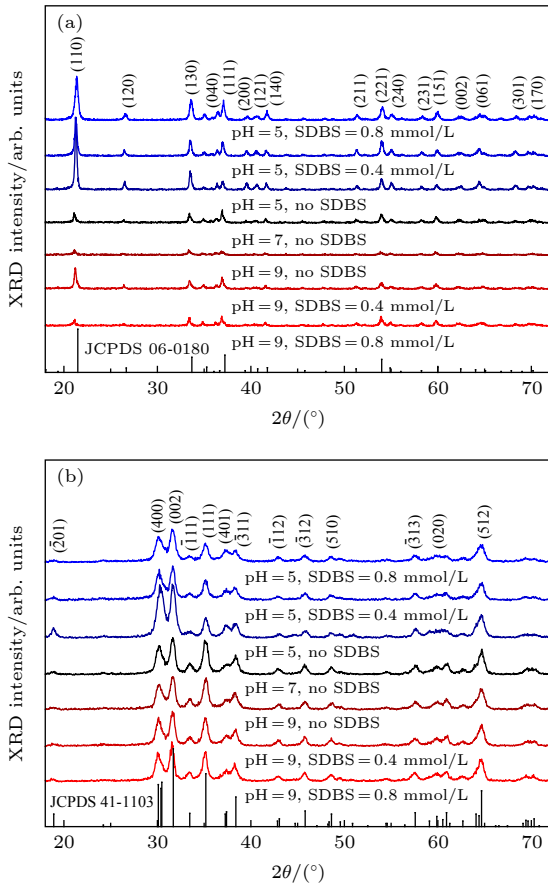


图 1 不同 pH 值和 SDBS 浓度下样品的 XRD 图谱 (a) GaOOH; (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
 Fig. 1. XRD patterns of samples under different pH values and SDBS concentrations: (a) GaOOH; (b) $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

图 2 显示了不同 pH 值和 SDBS 浓度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 Raman 图谱. 可以看出, 所有 Raman 图中均可观察到 13 个 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的振动模式, 分别位于 114.5, 145.3, 169.9, 201.2, 321.6, 347.4, 354.4, 417.6, 474.8, 629.6, 652.8, 658.2 和 765.9 cm^{-1} ; 与先前文献中报道的拉曼峰位移相比较 [19], 本研究中所获得的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料具有较小的拉曼峰偏移, 表明 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的应变较小, 缺陷密度较低, 具有良好的晶体质量. 其中, 位于低频区间的 114.5, 145.3, 169.9 和 201.2 cm^{-1} 拉曼振动峰由 GaO_4 四面体- Ga_2O_6 八面体链的振动和平移而引起; 位于中频区间的 321.6, 347.4, 354.4, 417.6 和 474.8 cm^{-1} 拉曼振动峰由 Ga_2O_6 八面体的形变而引起; 位于高频区间的 629.6, 652.8 和 765.9 cm^{-1} 拉曼振动峰由 GaO_4 四面体的拉伸和弯曲而引起 [20]. 同时, 还观察到了位于 230.1 cm^{-1} 的振动峰, 属于典型 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的红外声子模式 $E_u(\text{TO}/\text{LO})$ [21]. 针对不同 pH 值和 SDBS 浓度的前驱体溶液, 获得

的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品展现出不同的 Raman 振动峰强度. 在碱性 (pH = 9) 条件下, 所有样品表现出相当的 Raman 强度, 表明 SDBS 浓度对晶体质量影响较小, 与 XRD 测试结果相一致; 而在酸性 (pH = 5) 条件下, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 Raman 振动峰强度随着 SDBS 浓度增加而快速降低, 符合 XRD 测试结果. 根据后续 SEM 图分析可知, 在酸性条件下, 加入 SDBS 后将导致 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 尺寸变小. 根据拉曼尺寸效应, 尺寸越小的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品将呈现出越低的 Raman 峰强, 类似的现象也出现在金刚石纳米材料中 [22]. 令人疑惑的是, 所有样品中样品 (pH = 5, no SDBS) 的 XRD 衍射峰强度最大而相应的 Raman 峰强度却较弱. 考虑到显微拉曼测试的束斑大小仅几微米, 远小于 X 射线衍射中光源照射面积, 因此上述异常的情况有可能源于测试本身.

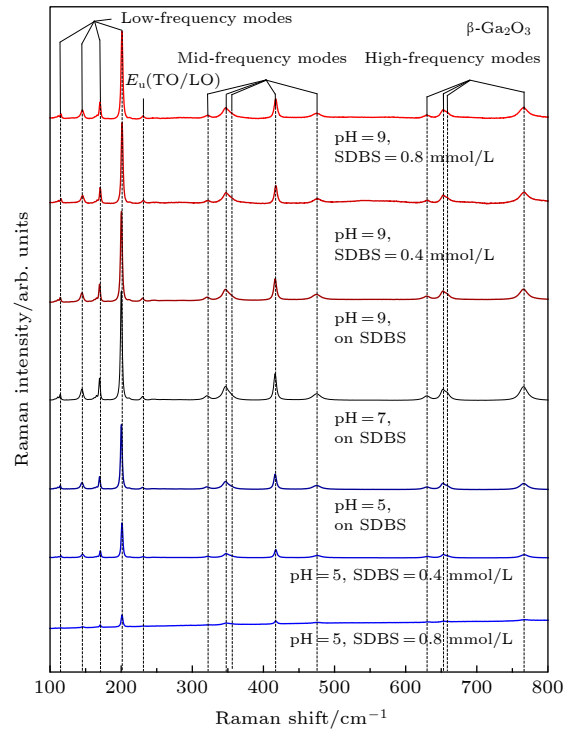


图 2 不同 pH 值和 SDBS 浓度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 Raman 图谱
 Fig. 2. Raman spectra of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ samples at different pH values and SDBS concentrations.

3.2 不同 pH 值和 SDBS 浓度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的形貌和生长机理

图 3 对比了不同 pH 值下获得的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的表面形貌. SEM 结果表明前驱液 pH 值大小对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的尺寸和形貌调节起着

重要作用. 当 $\text{pH} = 5$ 时, 可以获得平行排列自组装而成且表面光滑的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米棒, 长约 $3.00\ \mu\text{m}$, 直径约 $0.56\ \mu\text{m}$, 长径比约 5.36 , 如图 3(a) 和图 3(d) 所示; 当 $\text{pH} = 7$ 时, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米棒长约 $1.4\ \mu\text{m}$, 直径约为 $0.69\ \mu\text{m}$, 长径比约 2.03 , 如图 3(b) 和图 3(e) 所示; 当 $\text{pH} = 9$ 时, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料呈现出类似药丸状的纺锤体结构, 长度约 $1.19\ \mu\text{m}$, 直径约 $0.58\ \mu\text{m}$, 长径比约 2.05 , 且这些纺锤体结构由更小的纳米颗粒和纳米片堆叠而成, 如图 3(c) 和图 3(f) 所示. 此外, 图 3(g)—图 3(i) 展现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米棒的长度分布情况. 明显地, 在不同 pH 值下纳米棒的长度均呈现出近正态分布, 且随 pH 值增大纳米棒长度在不断减小. 由此可见, 随前驱液 pH 值的不断增加, 制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的形貌由纳米棒向类似药丸状的纺锤体结构转变, 同时 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料由于堆叠产生的表面沟

壑现象更加明显且体积和长度均不断减小, 如图 3 所示.

众所周知, 表面活性剂对纳米材料的尺寸大小和形貌亦有一定影响. 图 4 给出了在酸性条件 ($\text{pH} = 5$) 下加入不同浓度表面活性剂 SDBS 后获得的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的 SEM 图. 从图 4(a)—图 4(f) 可以看出, 在酸性条件下, SDBS 的加入对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米形貌调控效果显著, 纳米棒被替代为以中间为节点的纳米棒束, 并且随着 SDBS 浓度的增加, 形貌调控效果愈加明显. 从长度分布情况来看, 添加 SDBS 后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米棒的长度有所增加, 且其长度呈正态分布, 如图 4(g)—图 4(i) 所示. 具体地, 当 SDBS 浓度为 $0.4\ \text{mmol/L}$ 时, 纳米棒长约 $3.06\ \mu\text{m}$, 直径约 $0.44\ \mu\text{m}$, 长径比约 6.95 , 并且其中夹杂着少许纳米棒束, 如图 4(b) 和图 4(e) 所示. 当 SDBS 浓度增加到 $0.8\ \text{mmol/L}$ 时, 纳米棒已全部转变为

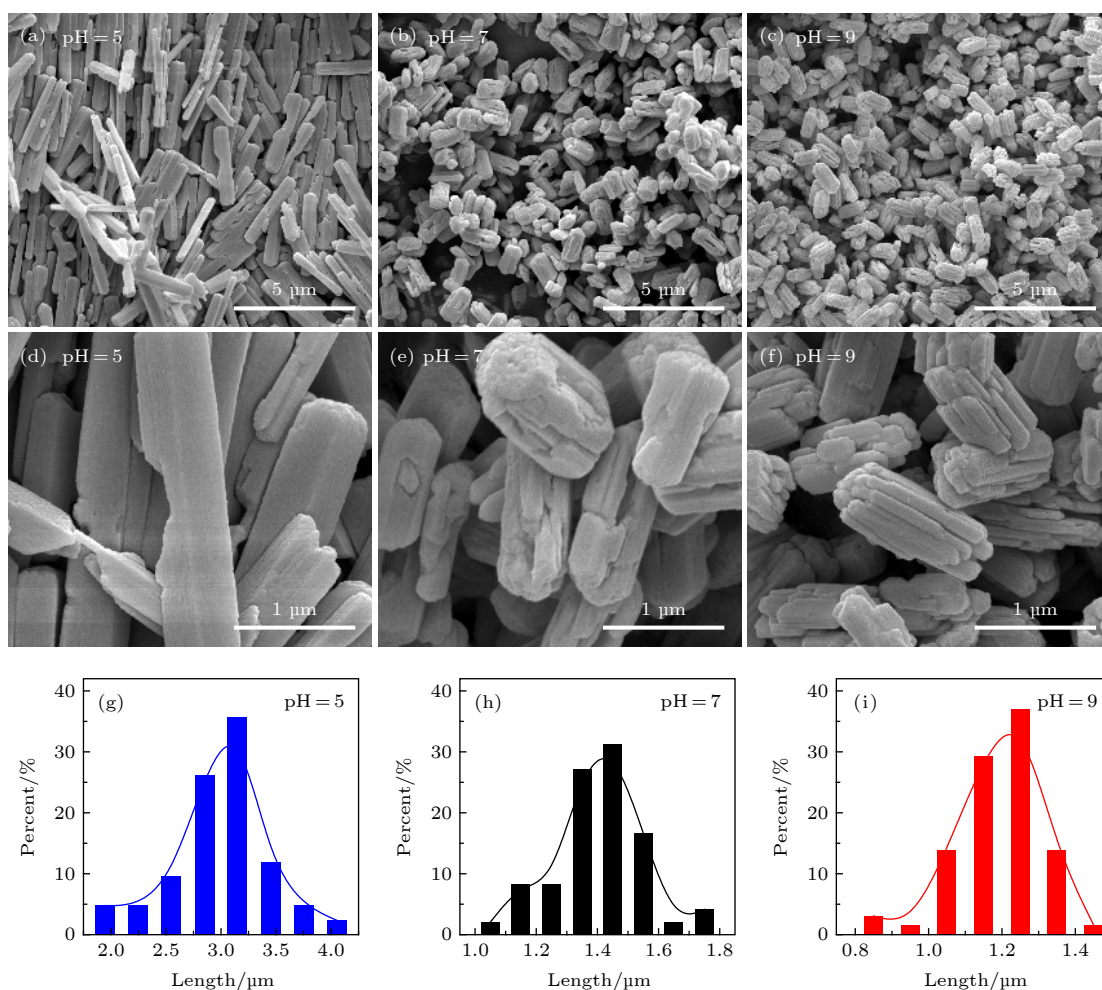


图 3 不同 pH 值下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 SEM (a), (d) $\text{pH} = 5$; (b), (e) $\text{pH} = 7$; (c), (f) $\text{pH} = 9$; (g)—(i) 长度分布图

Fig. 3. Typical SEM images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ at different pH values of (a), (d) $\text{pH} = 5$, (b), (e) $\text{pH} = 7$ and (c), (f) $\text{pH} = 9$; (g)—(i) length distribution.

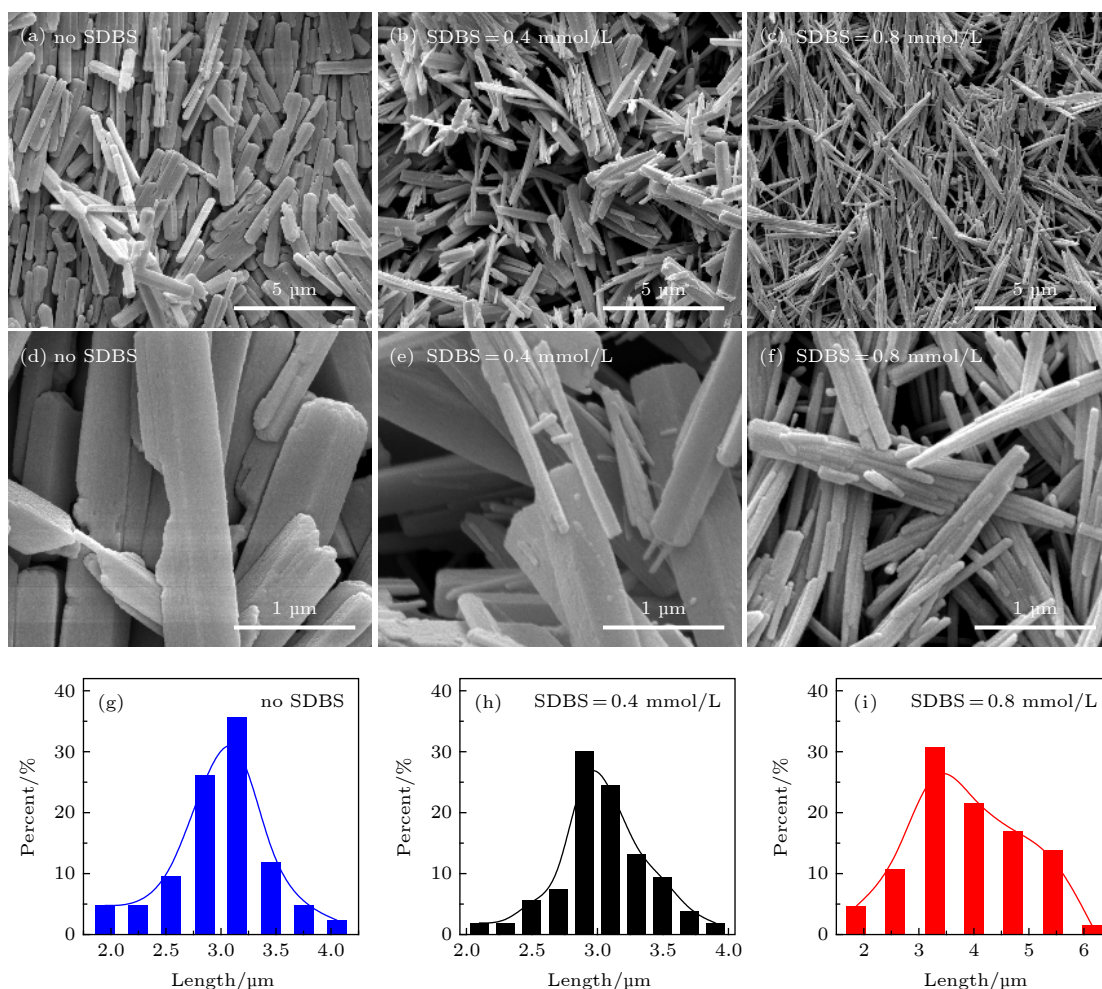


图 4 在 $\text{pH} = 5$ 时加入 SDBS 后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 SEM 图像 (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L; (g)–(i) 长度分布图

Fig. 4. Typical SEM images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ added with SDBS at $\text{pH} = 5$: (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L; (g)–(i) length distribution.

纳米棒束, 这些纳米棒束主要由多根长约 $3.84 \mu\text{m}$, 直径约 75 nm , 长径比约 50 的纳米棒组成, 如图 4(c) 和图 4(f) 所示. 此外, 添加 SDBS 后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米棒的直径明显减小; 随着这些直径很小的纳米棒束占比的增加, 所带来的尺寸效应也明显提升^[22], 导致了 Raman 峰强的快速降低 (见图 2).

进一步, 图 5 给出了在碱性条件 ($\text{pH} = 9$) 下加入不同浓度表面活性剂 SDBS 后获得的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的 SEM 图. 可以看出, 当 SDBS 为 0.4 mmol/L 时, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纺锤体表面由堆叠产生的表面沟壑减少, 长约 $0.73 \mu\text{m}$, 直径约 $0.32 \mu\text{m}$, 长径比约 2.28, 如图 5(b) 和图 5(e). 当 SDBS 为 0.8 mmol/L 时, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纺锤体表面沟壑进一步减少, 形貌更加倾向于纳米棒, 长约 $1.69 \mu\text{m}$, 直径约 $0.51 \mu\text{m}$, 长径比约 3.31, 如图 5(c) 和图 5(f). 从长度分布来看, 在碱性条件下加入 SDBS 后长度先

减小后增加, 但依然呈正态分布, 如图 5(g)–图 5(i) 所示. 由此可见, 在碱性条件下, 随 SDBS 浓度的增大, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的长径比将增加, 且形貌由纺锤体逐渐向纳米棒转变, 同时组成纺锤体的纳米颗粒增大并且纺锤体的表面沟壑减少.

同时, 我们也给出了高温煅烧前相应 GaOOH 前驱体的 SEM 图 (见图 A1–图 A3). 通过对比高温煅烧前后样品的表面形貌, 可以发现: 高温煅烧后样品依然能保持原有样品的形貌和尺寸, 仅仅是样品表面变得粗糙, 主要由 GaOOH 的相变脱水导致^[16]. 因此, 通过调节前驱液中 pH 值和 SDBS 浓度大小能有效调控最终 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的尺寸大小和形貌. 为探究 pH 值和 SDBS 浓度对 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米尺寸和形貌的影响, 我们进一步分析了水热合成过程中不同形貌 GaOOH 纳米材料的生长机理. 基于 SEM 测试结果, 图 6 给出了不同

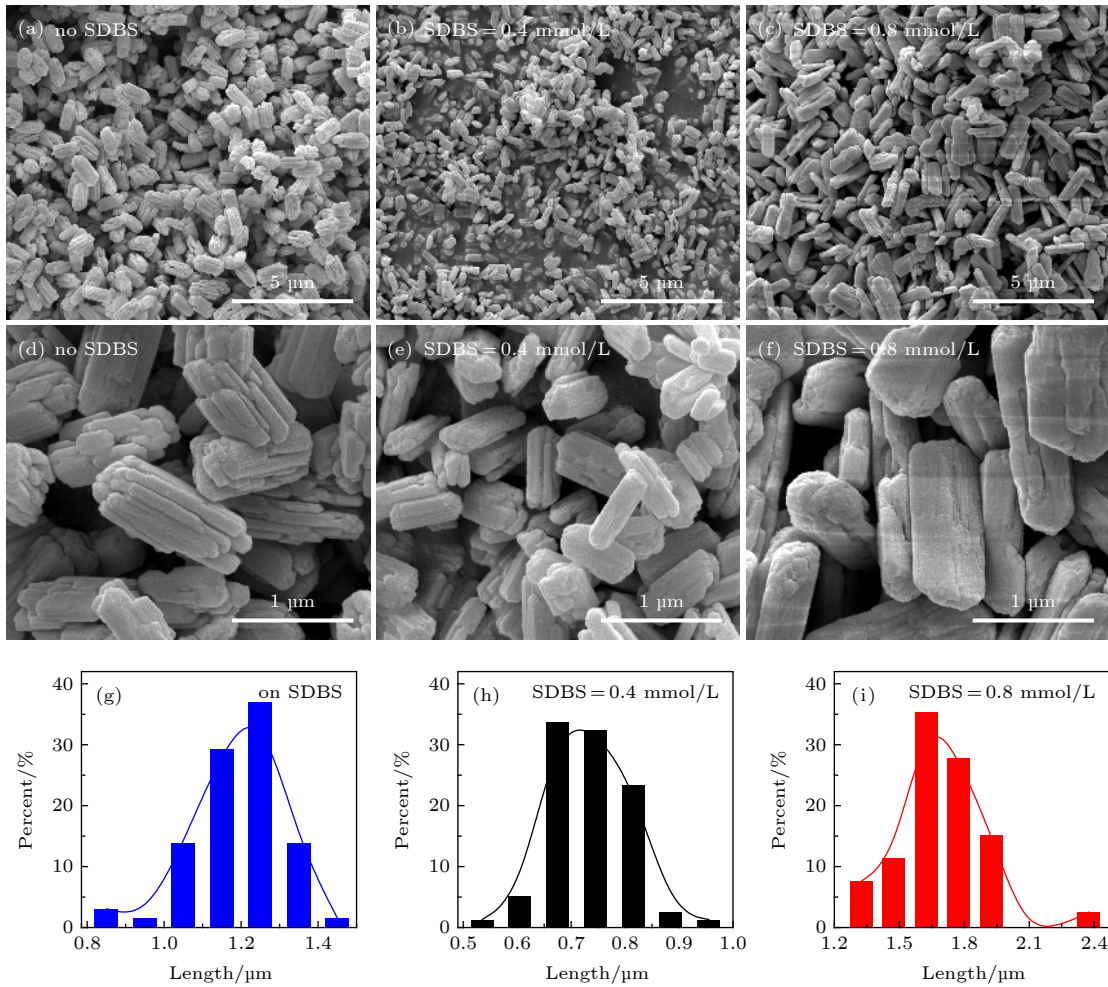
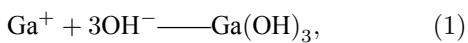


图 5 在 pH = 9 时加入 SDBS 后 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品的 SEM 图像 (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L; (g)–(i) 长度分布图

Fig. 5. Typical SEM images of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ added with SDBS at pH = 9: (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L; (g)–(i) length distribution.

pH 值和 SDBS 浓度下 GaOOH 纳米结构形成的示意图. 在 GaOOH 纳米结构的水热合成过程中, 主要发生了以下反应机理:



根据 (1) 式和 (2) 式可知, 在水热合成初期, 前驱液中 OH^- 的浓度将直接影响不定型 GaOOH 的形成. pH 增大将导致前驱液中 OH^- 浓度的增加, 从而促使更多不定型 GaOOH 的形成, 导致 GaOOH 的过饱和度增大. 因此, 随着水热合成的进行, 不定型 GaOOH 开始聚集、成核并生长^[23], 其晶核数目增多且其成核 (Nucleation) 速率和晶核 (Nucleus) 生长速率随着 pH 值增大而增大^[24], 如图 6 中的成核过程. 除此之外, GaOOH 各晶面不同的表面能对形貌也有很大影响, 源于表面能导

致各晶面对 OH^- 的吸附性不同, 其中具有相对较高表面能的 [001] 面会优先吸附 OH^- ^[16,25]. 因此, 在酸性条件下, 前驱液中 OH^- 浓度较低, 相比其他晶面, [001] 面将优先吸附较多的 OH^- , 从而 [001] 面的生长速率比其他晶面更快, 那么晶核将逐渐生长为 GaOOH 纳米棒, 如图 6 中 pH = 5 的生长过程所示. 而在中性和碱性条件下, 前驱液中 OH^- 浓度相对较高, 各晶面对 OH^- 吸附量之间的差距较小, 从而各方向生长速率相差较小, 导致 GaOOH 的长径比减小; 且因成核极为迅速, 晶核只能生长为短厚的纳米片或者纳米颗粒 (见图 3). 由于纳米颗粒的平行排列有助于降低系统的表面能以至于达到稳定状态, 因此这些纳米颗粒在生长过程中可通过定向附着机制自组装形成了表面具有沟壑、类似药丸的纺锤体结构^[24,26], 并且随 pH 值增大由堆叠导致表面产生的沟壑更加明显.

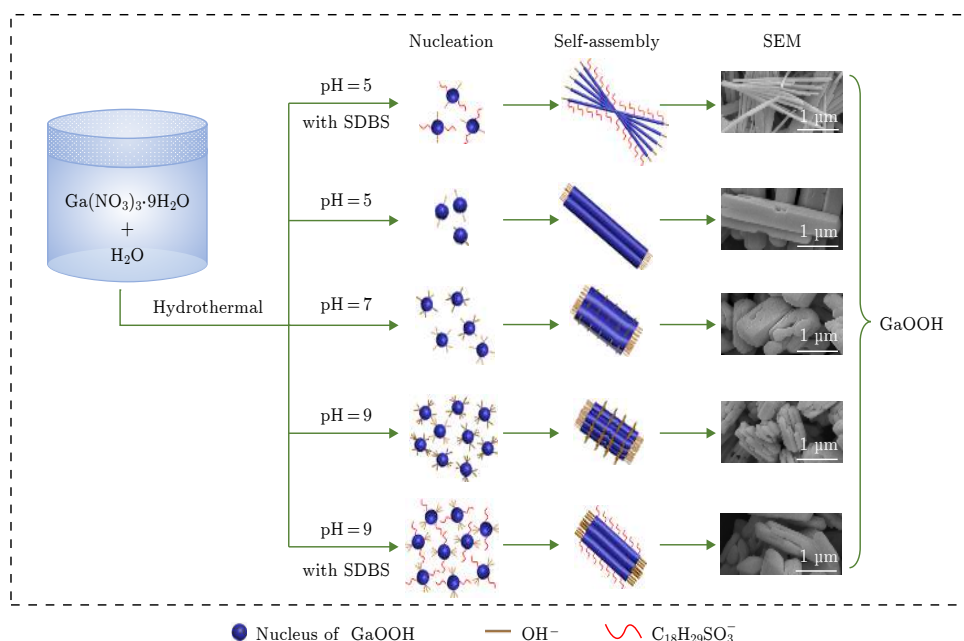


图 6 不同 pH 值和 SDBS 浓度下 GaOOH 的生长机理

Fig. 6. Growth mechanism of GaOOH at different pH and SDBS concentrations.

另一方面, GaOOH 属于 $\text{GaO}_3(\text{OH})_3$ 的八面体结构, 羟基分布在 a 轴与 b 轴^[27]. 当 SDBS 溶于水后, 十二烷基苯磺酸根离子 ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-$) 可能以离子对吸附的形式吸附在 GaOOH 的 $[100]$ 和 $[010]$ 面上^[28], 从而形成定向排列的吸附层, 如图 6 中加入 SDBS 后的生长过程所示. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-$ 的吸附会阻碍晶面对 OH^- 的吸附, 从而有利于 GaOOH 沿 c 轴生长形成纳米棒. 因此, 当前驱液中加入 SDBS 后, 纳米棒的长径比将增加. 在酸性条件下, 纳米棒的长径比增加到 50, 这种高长径比的纳米棒倾向于自组装为束状结构, 类似现象也出现在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 制备过程中^[29]. 同样的, 在碱性条件下溶液中加入 SDBS 后, 组成 GaOOH 纺锤体的纳米颗粒长径比增加.

3.3 不同 pH 值和 SDBS 浓度下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的室温光致发光谱

图 7 给出了不同生长条件下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料在 He-Cd 激光器 (325 nm) 下激发的室温光致发光谱. 可以看出, 所有谱峰具有相似的线形, 由较宽的蓝绿光发射带 (350—620 nm) 和尖锐的红光发射带 (620—800 nm) 组成, 并且发射峰峰位几乎不依赖于样品形貌. 另外, 可以发现在不同生长条件下各谱峰强度略有不同, 这可能涉及形貌、缺陷浓度以及由表面态和晶界散射导致的非辐射复

合过程等影响因素^[30,31]. 相比于 pH = 5 和 9 的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品, pH = 7 的样品拥有相对较强的蓝绿发射峰和较弱的红光发射峰 (如图 7(a) 所示). 有趣的是, 当加入 SDBS 后, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 样品 (pH = 5 和 9) 的红光发射峰强度均出现了下降而蓝绿发射峰呈现出截然相反的变化 (如图 7(b) 和图 7(c) 所示), 相应的发光机理有待进一步研究.

通常, 位于 350—620 nm 范围的宽蓝绿光发射带常见于各类 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料 (如纳米带、纳米盘、纳米片等^[32-34]), 其来源与施主-受主对缺陷复合发射密切相关, 相应施主型缺陷主要涉及氧空位 (V_{O}) 缺陷, 受主型缺陷可能来源于镓-氧空位对 ($V_{\text{Ga}}-V_{\text{O}}$)^[31,33,35]. 本研究中, 真空高温环境下煅烧处理为氧空位型缺陷 (V_{O} , $V_{\text{Ga}}-V_{\text{O}}$) 的产生创造了有利条件^[32,36], 从而展现出较强的蓝绿光发射带. 然而, 如此尖锐的红色发射峰 (620—800 nm) 在未掺杂的 Ga_2O_3 材料中却很少见, 相似的峰曾被报道于 N, Li 等故意掺杂的 Ga_2O_3 材料^[37,38]. 鉴于水热法制备过程中没有 Li 元素的故意引入, 因此可以推测所观察到的红光发射与 Li 元素无关, 是否有空气中微量的 N 元素引入目前尚无法确定. 但值得注意的是, Luan 等^[39] 通过 N 离子注入的方式制备了 N 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 并未发现位于 1.7—2.0 eV 范围内的红光发射峰. Nogales 等^[40] 通过对比分别在氩气与氮气两种氛围下煅烧的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

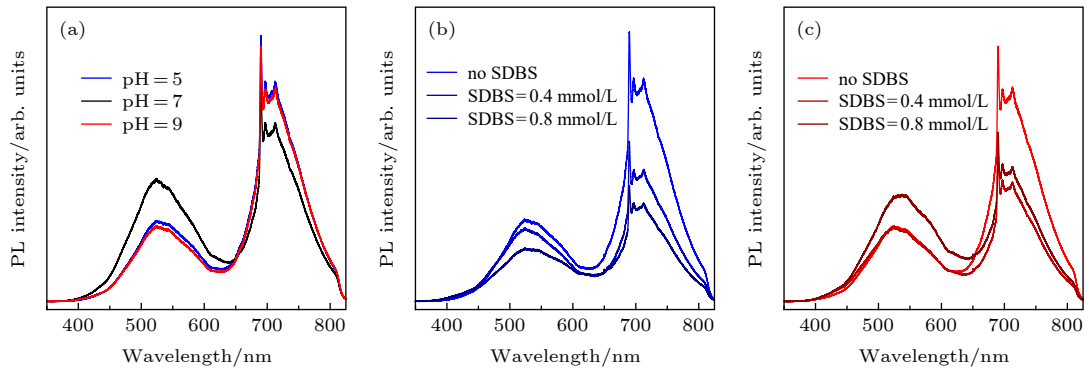


图 7 不同生长条件下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的室温光致发光谱 (a) 不同 pH; (b) pH = 5 加入 SDBS; (c) pH = 9 加入 SDBS

Fig. 7. Room temperature PL of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: (a) Different pH values without SDBS; (b) with different concentrations of SDBS at pH = 5; (c) with different concentrations of SDBS at pH = 9.

样品的阴极荧光谱 (CL), 发现两种氛围下煅烧的样品有着相似的红光发射峰, 并认为其来源于本征缺陷而不是 N 元素掺杂. 可见, 目前文献报道的以及本实验中观察到的尖锐红色发射峰的起源仍存在一定争议.

4 结 论

本文结合水热法制备了三种典型纳米棒、纳米棒束和纺锤体结构的 GaOOH 纳米材料. 经高温煅烧后, GaOOH 前驱体转变为晶体质量良好的单晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料且仍保持着原始 GaOOH 的形

态特征. 研究发现: 水热过程中, 前驱液 pH 值大小和 SDBS 浓度对 GaOOH 前驱体的形貌影响较大; 随着前驱液 pH 值增大, GaOOH 成核速率与晶核生长速率将增加, 最终导致 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的形貌由纳米棒向纺锤体转变; 而 SDBS 的加入阻碍了 GaOOH 的 [100] 和 [010] 面对 OH 的吸附, 抑制了其成核速率, 有利于提高长径比. PL 测试结果发现, 不同生长条件下的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料不仅展现出强烈的蓝绿光带, 也拥有尖锐的红光发射峰, 且峰形与峰位几乎不受形貌影响.

附录 A

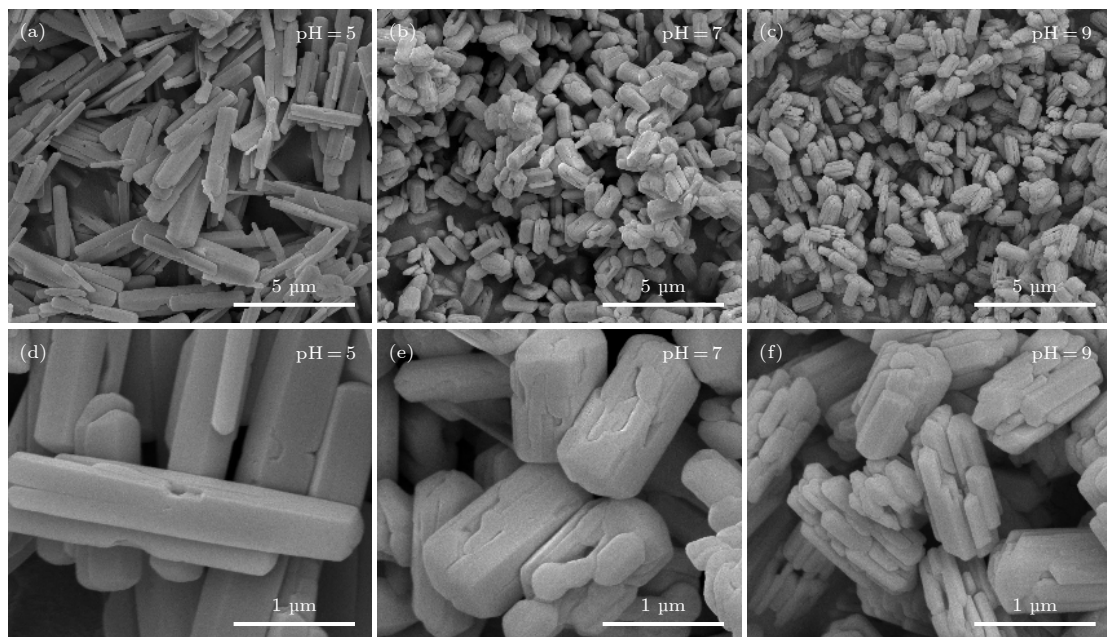


图 A1 不同 pH 值下 GaOOH 纳米材料的 SEM (a), (d) pH = 5; (b), (e) pH = 7; (c), (f) pH = 9

Fig. A1. Typical SEM images of GaOOH at different pH values: (a), (d) pH = 5; (b), (e) pH = 7; (c), (f) pH = 9.

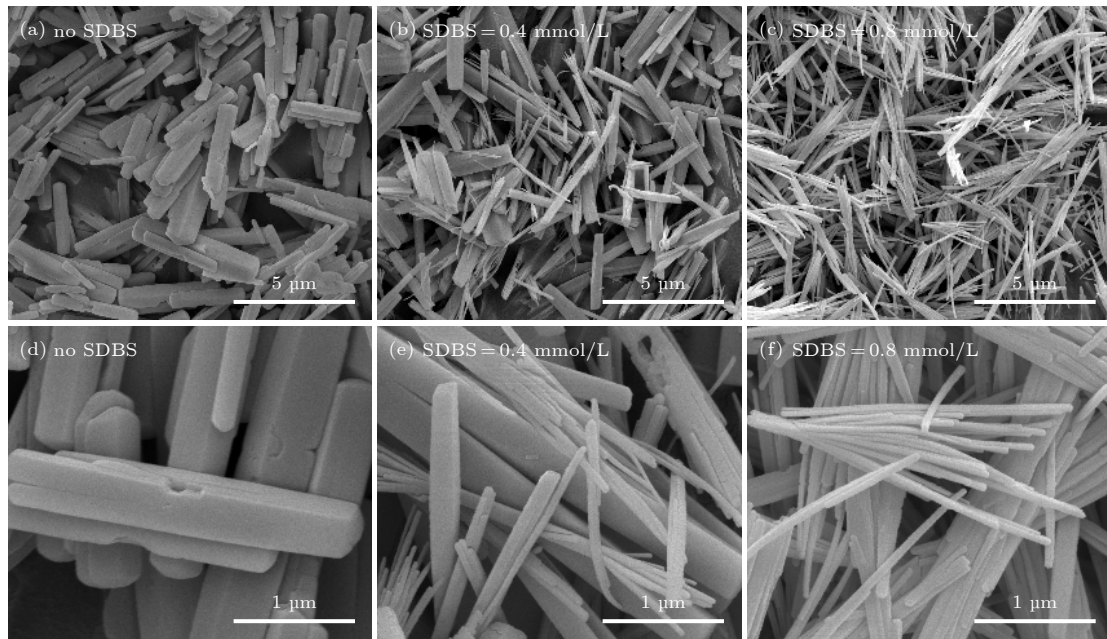


图 A2 在 pH = 5 时加入 SDBS 后 GaOOH 纳米材料的 SEM 图像 (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L
 Fig. A2. Typical SEM images of GaOOH added with SDBS at pH = 5: (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L.

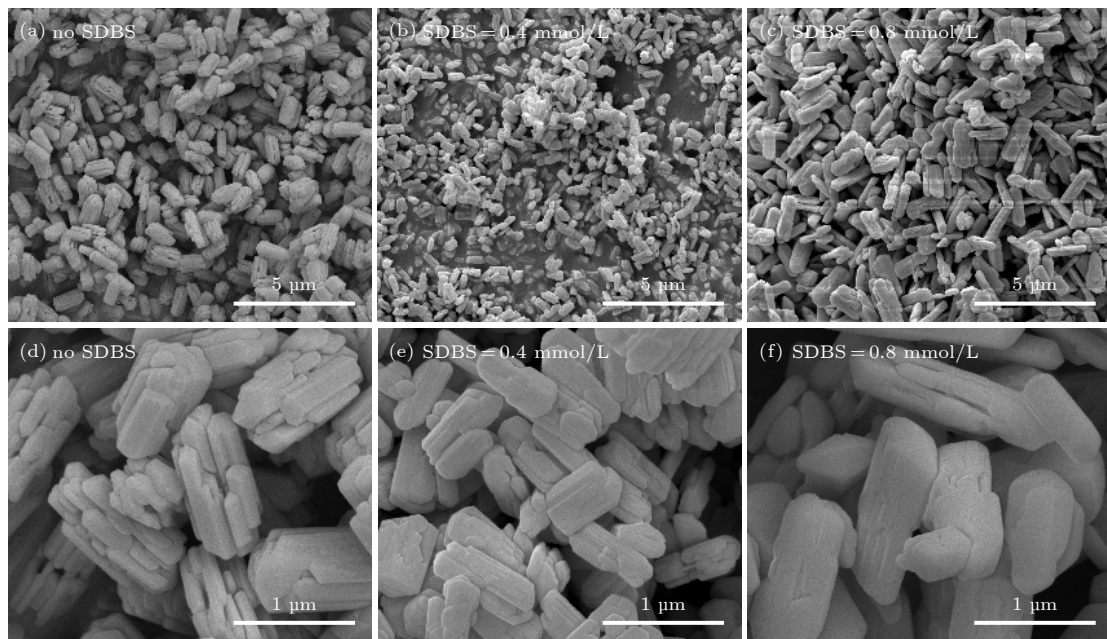


图 A3 在 pH = 9 时加入 SDBS 后 GaOOH 纳米材料的 SEM 图像 (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L
 Fig. A3. Typical SEM images of GaOOH added with SDBS at pH = 9: (a), (d) 0 mmol/L; (b), (e) 0.4 mmol/L; (c), (f) 0.8 mmol/L.

参考文献

- [1] Pearton S J, Yang J C, Cary P H, Ren F, Kim J, Tadjer M J, Mastro M A 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 011301
- [2] Tsao J Y, Chowdhury S, Hollis M A, Jena D, Johnson N M, Jones K A, Kaplar R J, Rajan S, Van de Walle C G, Bellotti E, Chua C L, Collazo R, Coltrin M E, Cooper J A, Evans K R, Graham S, Grotjohn T A, Heller E R, Higashiwaki M, Islam M S, Juodawlkis P W, Khan M A, Koehler A D, Leach J H, Mishra U K, Nemanich R J, Pilawa-Podgurski R C N, Shealy J B, Sitar Z, Tadjer M J, Witulski A F, Wraback M, Simmons J A 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1600501
- [3] Mastro M A, Kuramata A, Calkins J, Kim J, Ren F, Pearton S J 2017 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6** 356
- [4] Guo D, Guo Q, Chen Z, Wu Z, Li P, Tang W 2019 *Mater. Today Phys.* **11** 100157
- [5] Kumar M, Kuma S, Kumar V, Singh R 2019 *Gallium Oxide (1st Ed.) (Amsterdam: Elsevier)* pp91–115
- [6] Muruganandham M, Amutha R, Wahed M S M A, Ahmad B, Kuroda Y, Suri R P S, Wu J J, Sillanpää M E T 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 44

- [7] Lin H J, Gao H Y, Gao P X 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 043101
- [8] Xia Z B, Joishi C, Krishnamoorthy S, Bajaj S, Zhang Y W, Brenner M, Lodha S, Rajan S 2018 *IEEE Electron Device Lett.* **39** 568
- [9] Feng Q J, Li F, Li T T, Li X Z, Shi B, Li M K, Liang H W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 218101 (in Chinese) [冯秋菊, 李芳, 李彤彤, 李响铮, 石博, 李梦珂, 梁红伟 2018 物理学报 **67** 218101]
- [10] Ma L H, Su Q, Lan W, Liu X Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7322 (in Chinese) [马海林, 苏庆, 兰伟, 刘雪芹 2008 物理学报 **57** 7322]
- [11] Du J Y, Xing J, Ge C, Liu H, Liu P Y, Hao H Y, Dong J J, Zheng Z Y, Gao H 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 425105
- [12] Xie C, Lu X T, Ma M R, Tong X W, Zhang Z X, Wang L, Wu C Y, Yang W H, Luo L B 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1901257
- [13] Liu J, Lu W, Zhong Q, Wu H Z, Li Y L, Li L L, Wang Z L 2018 *J. Colloid Interface Sci.* **519** 255
- [14] Zacherle T, Schmidt P C, Martin M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235206
- [15] Ho Q D, Frauenheim T, Deák P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115163
- [16] Qian H S, Gunawan P, Zhang Y X, Lin G F, Zheng J W, Xu R 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 1282
- [17] Song Y P, Zhang H Z, Lin C, Zhu Y W, Li G H, Yang F H, Yu D P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075304
- [18] Pilliadugula R, Krishnan N G 2018 *Mater. Res. Express* **6** 025027
- [19] Yao Y Z, Ishikawa Y, Sugawara Y 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 205106
- [20] Rao R, Rao A M, Xu B, Dong J, Sharma S, Sunkara M K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 094312
- [21] Wang J, Ye L J, Wang X, Zhang H, Li L, Kong C Y, Li W J 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 9
- [22] Namba Y, Heidarpour E, Nakayama M 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 1748
- [23] Zhao Y Y, Frost R L, Yang J, Martens W N 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3568
- [24] Shan J J, Li C H, Wu J M, Liu J A, Shi Y S 2017 *Ceram. Int.* **43** 6430
- [25] Dulda A 2016 *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016** 1
- [26] Bae H J, Yoo T H, Yoon Y, Lee I G, Kim J P, Cho B J, Hwang W S 2018 *Nanomaterials* **8** 594
- [27] Krehula S, Ristić M, Kubuki S, Iida Y, Fabián M, Musić S 2015 *J. Alloys Compd.* **620** 217
- [28] Quan Y, Fang D, Zhang X Y, Liu S Q, Huang K L 2010 *Mater. Chem. Phys.* **121** 142
- [29] Sun Z Z, Feng X M, Hou W H 2007 *Nanotechnology* **18** 455607
- [30] Qi X F, Song Y H, Sheng Y, Zhang H G, Zhao H, Shi Z, Zou H F 2014 *Opt. Mater.* **38** 193
- [31] Li S F, Jiao S J, Wang D B, Gao S Y, Wang J Z 2018 *J. Alloys Compd.* **753** 186
- [32] Yan S C, Wan L J, Li Z S, Zhou Y, Zou Z G 2010 *Chem. Commun.* **46** 6388
- [33] Yang H Q, Shi R Y, Yu J, Liu R N, Zhang R G, Zhao H, Zhang L H, Zheng H R 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 21548
- [34] Cao L, Li M K, Yang Z, Wei Q, Zhang W 2008 *Appl. Phys. A* **91** 415
- [35] Tien L C, Chen W T, Ho C H 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3117
- [36] Park S Y, Lee S Y, Seo S H, Noh D Y, Kang H C 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 105001
- [37] Jiang J L, Zhang J 2020 *Ceram. Int.* **46** 2409
- [38] Zhang T T, Lin J, Zhang X H, Huang Y, Xu X W, Xue Y M, Zou J, Tang C C 2013 *J. Lumin.* **140** 30
- [39] Luan S Z, Dong L P, Ma X F, Jia R X 2020 *J. Alloys Compd.* **812** 152026
- [40] Nogales E, Méndez B, Piqueras J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113112

Size Regulation and Photoluminescence Properties of β -Ga₂O₃ Nanomaterials*

Ma Teng-Yu Li Wan-Jun[†] He Xian-Wang Hu Hui Huang Li-Juan
Zhang Hong[‡] Xiong Yuan-Qiang Li Hong-Lin
Ye Li-Juan Kong Chun-Yang

(Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic

Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

(Received 24 January 2020; revised manuscript received 9 March 2020)

Abstract

Gallium oxide (Ga₂O₃) nanomaterials have great potential in the fields of ultraviolet transparent electrodes, high-temperature gas sensors, solar blind ultraviolet detectors and power devices, while achieving Ga₂O₃ nanomaterials with high crystalline quality and controllable size and morphology still remains challenge. Herein, size-controllable Gallium oxide hydroxide (GaOOH) nanorods, nanorod bundles, and spindles were prepared by hydrothermal method. After high temperature calcination, GaOOH nanomaterials were successfully transformed into higher-quality single-crystal β -Ga₂O₃ nanomaterials which well retained the morphological characteristics of the pristine GaOOH. With the help of X-ray diffraction (XRD), Raman scattering spectroscopy (Raman) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM), we systematically studied the influence of the pH value and the concentration of anionic surfactants in the precursor solution on the crystal structure and surface morphology of GaOOH and β -Ga₂O₃ nanomaterials, and explored the different growth mechanism of GaOOH nanomaterials under different conditions. Simultaneously, room temperature photoluminescence (PL) tests revealed that β -Ga₂O₃ nanomaterials with different morphologies exhibit typical broad blue-green emission and sharp red emission, which are closely related to the existence of intrinsic defects in nanomaterials. The above research results provide valuable information for the controllable preparation of high-quality β -Ga₂O₃ nanomaterials.

Keywords: β -Ga₂O₃, nanomaterials, size regulation, photoluminescence

PACS: 81.07.-b, 78.40.Fy, 78.55.-m, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.69.20200158

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11904041, 51472038), the Science and Technology Research Project from Education Commission of Chongqing, China (Grant No. KJQN201900542), and the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program of Chongqing Normal University, China (Grant No. 201910637006).

[†] Corresponding author. E-mail: liwj@cqnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhh_2016@163.com