

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 20/08

H01L 21/20 H01L 21/36

B05D 1/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03110867.9

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1517448A

[22] 申请日 2003.1.13 [21] 申请号 03110867.9

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理
研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号

[72] 发明人 张继森 秦伟平 赵丹 秦冠仕
吴长锋 林海燕 刘晃清

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 2 页

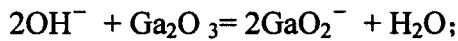
[54] 发明名称 溶胶 - 凝胶法制氮化镓纳米多晶薄
膜

[57] 摘要

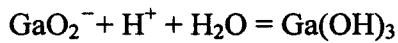
本发明属于光电子材料技术领域，是一种用溶胶 - 凝胶法制氮化镓纳米薄膜。本发明利用第三主族元素的两性现象，用强碱，像 NaOH，或 KOH 等，把 GaO 溶解。再利用酸，像 HNO₃，HF 等，重新沉积出 Ga(OH)₃凝胶，然后加入 NH₄F 形成了 GaN 材料的前驱体。将稀土或过渡金属离子掺入前驱体(NH₄)₃GaF₆中。为利用甩胶技术或印刷方法制膜，再加入一些高分子增稠剂，如聚乙二醇 400、聚氧乙烯等，以保证前驱体溶液的粘度。最后把形成的 GaN 材料的前驱体在烘箱中烘干后，在 NH₃气氛下，900℃就能够获得纳米级的 GaN。本发明与分子束外延和有机分子气相外延制备 GaN 晶体和薄膜材料相比，具有工艺过程简单、制备成本低等优点。

1、一种溶胶—凝胶法制备氮化镓纳米多晶薄膜，其特征是

(1) 用强碱把 Ga_2O_3 溶解，化学反应方程式为：



(2) 用酸沉积出 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 凝胶，然后加入 NH_4F 形成了 GaN 材料的前驱体，化学反应方程式：



(3) 最后把形成的 GaN 的前驱体胶体溶液均匀涂在玻璃或硅或蓝宝石或红宝石的基片上，在烘箱中烘干，在 NH_3 气氛下， 900°C 保持 1—3 小时，获得 GaN 纳米多晶薄膜，化学反应方程式：



2、根据权利要求 1 所述的溶胶—凝胶法制氮化镓纳米薄膜，其特征是将稀土或过渡金属离子掺入 GaN 材料的前驱体 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ 中，掺入浓度为 0.5—1mol%。

3、根据权利要求 2 所述的溶胶—凝胶法制氮化镓纳米薄膜，其特征是加入一些高分子增稠剂，以保证前驱体溶液的粘度，用甩胶技术或印刷方法，把 GaN 材料的前驱体均匀地涂在基片上。

4、根据权利要求 3 所述的溶胶—凝胶法制氮化镓纳米薄膜，其特征是高分子增稠剂为聚乙二醇 400、聚氧乙烯。

5、根据权利要求 4 所述的溶胶—凝胶法制氮化镓纳米薄膜，其特征是取 10ml 前驱体溶液，并加入 10ml 聚乙二醇 400 增稠剂混匀，用滴管取少量该溶液滴在载玻片上，放在甩胶机上，在 4500 转/分钟下甩胶 5 分钟。

6、根据权利要求 1 所述的溶胶—凝胶法制氮化镓纳米薄膜，其特征是强碱为 NaOH ，或 KOH ，酸为 HNO_3 或 HF 。

溶胶—凝胶法制氮化镓纳米多晶薄膜

技术领域：本发明属于光电子材料技术领域，涉及纳米材料的制备，具体地说是一种用溶胶—凝胶法制氮化镓纳米薄膜。

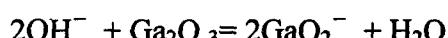
背景技术：自从 1994 年量子井 GaN 型蓝光二极管的问世，相继地从 1995 年到 1996 年间，脉冲及连续的蓝色 GaN 材料激光二极管诞生以来，GaN 材料的应用前景就引起了人们的极大兴趣。用 GaN 材料实现绿色照明，高效率光电转换以及阴极射线发光的愿望就已深入人心。目前，用分子束外延（MBE）和有机分子气相外延（MOCVD）技术制备的 GaN 晶体和薄膜材料已应用于商品的蓝色和白色发光二极管。近年来基于 1940 年 Hahn 和 Juza 在 Allgem. Chem. 244,111(1940) 上报告的一种用热分解法合成 GaN 粉末材料的方法，用化学合成技术制备 GaN 掺杂稀土离子材料已经取得了巨大的进展，像 2001 年 G. A. Hirata 等人在 Phys. Stat. Sol. (a) 188. No.1, 179-182(2001) 上报告了 GaN: Eu³⁺ 粉末材料的光学性质，O. Contreras 等人获得了微米量级、光学性质优异的 GaN 掺杂稀土离子材料并在 Applied Physics Letters, vol.81, No.11, 2002 上报告了 GaN: Er³⁺ 粉末的微结构的光学性质。然而，用 MBE 和 MOCVD 方法制备的 GaN 晶体薄膜尽管质量好但由于成本高使其不可能大规模地应用于商品太阳能电池或廉价高效的 TFT 产品。而 GaN 粉末材料也不适合制备上述器件。

发明内容：

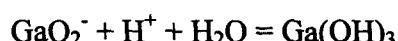
本发明的目的是提供一种用低成本的溶胶—凝胶技术方法制氮化镓纳米薄膜和稀土离子或过渡金属离子掺杂的氮化镓纳米薄膜的方法。

为了更好地理解本发明内容，下面详述稀土离子或过渡金属离子掺杂的氮化镓纳米薄膜的制备过程：

利用第三主族元素既有碱性又有酸性的两性特点，可以用强碱，像 NaOH 或 KOH 等，把 GaO 溶解，化学反应方程式：



再利用酸，像 HNO₃, HF 等，重新沉积出 Ga(OH)₃ 凝胶，然后加入 NH₄F 形成了 GaN 材料的前驱体。化学反应方程式：



将稀土或过渡金属离子掺入 $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ ，即 GaN 材料的前驱体中，掺入浓度为 0.5-1mol%。为利用甩胶技术或印刷方法制膜，再加入一些高分子增稠剂，如聚乙二醇 400、聚氧乙烯等，以保证前驱体溶液的粘度。

将制得的前驱体胶体溶液均匀涂在玻璃、硅、蓝宝石以及红宝石的基片上，在 NH_3 气氛下，900°C 保持 1—3 小时，使化学反应



发生完全，形成稀土或过渡金属离子掺杂的 GaN 纳米多晶薄膜。

GaN 纳米多晶薄膜的特征为：透明薄膜，厚度在 80—200 纳米，在 360 纳米附近有特征吸收峰。对于稀土离子 Eu^{3+} 掺杂的 GaN 薄膜材料，激发后肉眼能够看到明显的红色发光，即有特征的 612 纳米附近的发射峰存在。

本发明给出一种制备 GaN 纳米多晶薄膜的化学技术方法，该方法技术成熟，不需要昂贵的生产设备。与分子束外延（MBE）和有机分子气相外延（MOCVD）技术制备的 GaN 晶体和薄膜材料相比，具有工艺过程简单、制备成本低等优点。本发明将可能突破 GaN 材料大规模应用的瓶颈，并在发光、光电转换器件和薄膜场效应三极管（TFT）制备方面获得应用。

具体实施方式

下面用实例进一步说明本发明。

1、前驱体的制备

取 2.343g Ga_2O_3 和 8g NaOH 加入到 500ml 的烧杯里，加入 250ml 去离子水。在搅拌下加热到 80°C。溶解后，用 HNO_3 调节 $\text{PH}=7$ ，生成凝胶。再加入 250ml 水，并用饱和的 NH_4F 水溶液滴定至凝胶完全溶解，形成前驱体溶液。

2、GaN 纳米多晶薄膜的制备

取 10ml 前驱体溶液，并加入 10ml 聚乙二醇 400 增稠剂混匀。用滴管取少量该溶液滴在载波片上，放在甩胶机上。在 4500 转/分钟下甩胶 5 分钟。然后放入管式炉中，在 900°C 的温度下， NH_3 的气氛中反应 3 小时，冷却后取出。