

Ga₂O₃ 薄膜的光致发光及激光烧蚀产物的分布

唐永新 杨新菊 秦启宗*

(复旦大学激光化学研究所 上海 200433)

摘要: 采用脉冲激光沉积技术在氧气气氛中制备了 Ga₂O₃ 薄膜。X射线衍射表明薄膜属于 β 单斜晶系, 薄膜的颗粒在纳米量级; 原子力显微镜显示随着氧气压强的增加, 薄膜颗粒增大。测定了薄膜的光致发光, 发现沉积时氧气压强的增加可以提高纯 Ga₂O₃ 薄膜的发光强度, 且峰位红移。Ga₂O₃ 靶物质中掺杂少量的 CeO₂ 后所得到的薄膜, 其发光强度可以明显地增加。此外, 还利用发光光谱技术研究了由激光烧蚀所产生的羽状物中 Ga 原子或离子的氧化反应。

关键词: 光致发光; 薄膜; 脉冲激光沉积; Ga₂O₃

中图分类号: O484

文献标识码: A

1 引言

近年来, 金属氧化物薄膜的光致发光 (Photoluminescence, 简称 PL) 日益引起了人们的研究兴趣^[1, 2]。这些薄膜可以用于发光二极管、激光器二极管, 以及光电子领域, 它们的纳米薄膜因具有独特的性质而倍受人们的关注。Ga₂O₃ 具有较高的量子发光效率^[3], Passlack 等和 Shoutian 等分别采用电子束蒸发和脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备了 Ga₂O₃ 薄膜^[3, 4], 并初步测量了薄膜的光致发光行为。但总体而言, 对 Ga₂O₃ 纳米薄膜的研究报道并不多, 尤其未能对人们感兴趣的纳米颗粒的大小对 Ga₂O₃ 薄膜发光行为的影响进行研究。稀土元素氧化物的光致发光曾被广泛地研究^[4-9], 一些氧化物在掺杂了少量的稀土元素以后, 其发光行为会有所变化, 但是一般掺杂元素的价态往往与被掺杂体系金属元素的价态相同, 不同价态金属元素之间的掺杂是否会引起发光行为的变化, 还缺乏研究。本文使用 PLD 技术在氧气气氛中制备 Ga₂O₃ 薄膜, 并测定薄膜的性质及其光致发光。同时, 研究了在纯 Ga₂O₃ 靶物质中掺杂少量的 CeO₂ 以后薄膜发光性质的变化, 并首次使用发光光谱法对激光烧蚀 Ga₂O₃ 的产物分布进行了测定, 以明确沉积参数对产物分布的影响。

2 实验部分

实验装置与以前的报道^[6]类似。Ga₂O₃ 样品纯度为 99.99%, CeO₂ 的纯度为 99.95%。粉末经压制后成片 ($\phi = 13 \text{ mm}$) 作为靶物质。355 nm 激光由 Nd: YAG 激光 (Quanta Ray GCR-190) 输出基频经三倍频以后获得, 重复频率为 10 Hz, 脉宽约为 6 ns。沉积薄膜时, 激光能量密度约为 2.6 J/cm², 以 45° 角入射, 沉积时间 30 min。玻璃基片与靶相互平行, 两者之间的距离为 2 cm。

* 通讯联系人, Email: qzqin@fudan.ac.cn

薄膜的沉积和羽状物发光的测量在不锈钢反应室内进行,反应室先抽至真空,然后通入一定压强的 O_2 环境气体。测量薄膜的 PL 谱时,激发用的 355 nm 激光与薄膜成 45° 角入射,同时在与薄膜平行的方向上收集发光,经过单色仪之后由光电倍增管 (1P28) 放大,由 Boxcar (EG&G) 记录。激光烧蚀 Ga_2O_3 产生的发光羽状物的时间积分光谱也由 Boxcar 记录,同时,我们使用 20 MHz 瞬态记录仪记录了烧蚀产物的时间分辨发光光谱(即飞行时间谱, TOF 谱),用以测量每个激光脉冲产生的粒子在时间上的分布。TOF 谱的信号接 PC 机储存和处理。

3 结果与讨论

3.1 纯 Ga_2O_3 薄膜的表征

图 1 给出了在室温下、没有经过任何退火的条件下沉积的 Ga_2O_3 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 谱,结果表明,在此条件下获得的薄膜接近于 $\beta-Ga_2O_3$ 晶形(属于单斜晶系)。图中 $2\theta=19.04^\circ, 30.20^\circ, 31.74^\circ, 33.50^\circ, 35.24^\circ$ 和 70.44° 等主要的衍射峰对应的衍射指标 hkl 分别为 (102)、(004)、(200)、(111)、(111) 和 (220)。在 30° 左右出现的宽峰是玻璃基片的信号。由 $\Delta=k\lambda/\beta\cos\theta$ (其中, k 取 0.89, λ 为 0.15405 nm, β 是以弧度表示的衍射峰的加宽, θ 为衍射角)可以推算出薄膜上 Ga_2O_3 的平均晶粒度约为 100 nm,属于纳米量级。因而易于晶化的 Ga_2O_3 将有利于薄膜的光致发光。

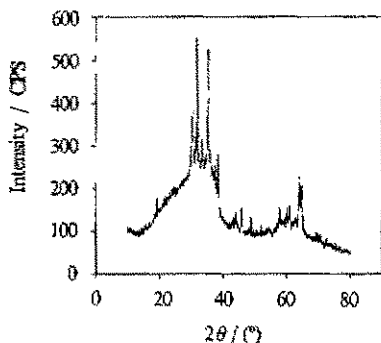


图 1 Ga_2O_3 薄膜的 XRD

Fig. 1 XRD pattern of Ga_2O_3 film

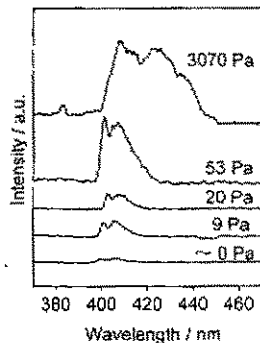


图 2 真空和不同氧气压强下沉积的 Ga_2O_3 薄膜的光致发光

Fig. 2 Photoluminescence of Ga_2O_3 films deposited at various oxygen pressure

在不同氧气压强条件下制备的 Ga_2O_3 薄膜,

经较低能量密度 (3.2 mJ/cm^2) 的 355 nm 激光激

发,得到了 PL 光谱。从图 2 可以看到,随着氧气压强的增加,PL 强度逐渐增加,当氧气压强从 20 Pa 增加到 53 Pa (约 2.5 倍)时,PL 强度增加了约 5 倍,这说明氧气的加入使 Ga_2O_3 薄膜缺氧的状况得以改善,质量得到了提高,但是,当氧气压强从 53 Pa 继续增加到 3070 Pa (约 60 倍)时,PL 强度仅仅增加了 2~3 倍。这可能是由于在氧气压强稍低的情况下,其作用主要是使 Ga 或 Ga^+ 氧化,而在较高压强下,它同时起到了改变烧蚀产物粒子尺径的作用。为此,我们用原子力显微镜 (AFM) 对薄膜的表面进行了观察。图 3 给出了在 20 和 3070 Pa 下沉积的 Ga_2O_3 薄膜的 AFM 图。很明显,在较高压强的氧气氛中沉积的薄膜,其颗粒的直径大于在真空中沉积的薄膜,但是两者都在纳米量级,与 XRD 的结果基本一致。气体压强对薄膜颗粒的影响可能是由于烧蚀产物与环境气体的相互作用而引起的。Yoshida 等采用惰性流体模型 (Inertia

Fluid Model) 进行了解释^[9], 利用这一模型, 颗粒的直径 d_m 与气体压强 P 的关系是: $d_m \propto \sqrt[3]{P}$. 根据 AFM 的结果, 在本文实验条件下, Ga₂O₃ 薄膜颗粒基本符合上述关系. 由此可见, 通过调节环境气氛的压强, 可以控制粒子的尺径, 这有可能拓宽 PLD 技术的应用范围. 另外, 薄膜 PL 强度随着粒子尺径的增大而增强, 可能的原因还有: 一是表面上的小颗粒晶体对紫外光的散射较强, 对激发光的有效吸收减小使得 PL 强度减弱; 二是小颗粒组成的薄膜在表面形成许多弛豫中心, 使得无辐射跃迁几率增加^[9].

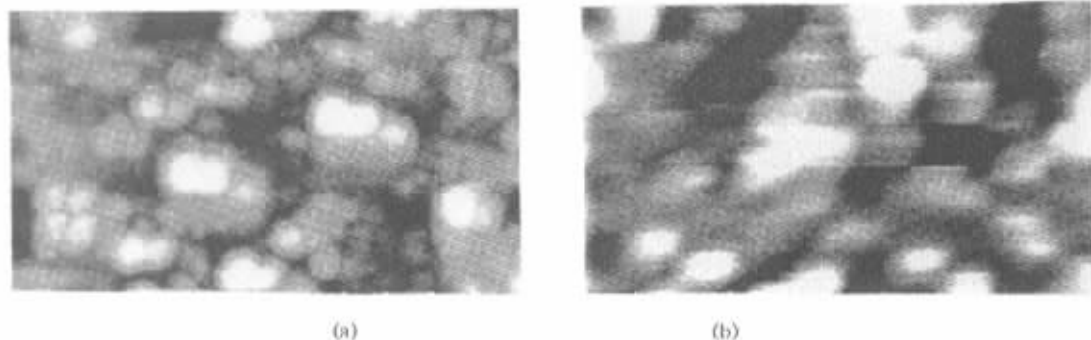


图3 在氧气压强为 20 Pa (a) 和 3070 Pa (b) 下 Ga₂O₃ 的 AFM 图 (1×1 μm)

Fig. 3 AFM micrographs of the Ga₂O₃ films (1×1 μm) in the oxygen pressure is 20 Pa (a) and 3070 Pa (b)

进一步考察图 2 中 PL 谱的峰位与沉积时氧气压强的关系, 可以看到: 真空中沉积的薄膜在 402 和 406 nm 左右有两个宽峰(重叠程度较高). 当沉积时氧气压强在较低范围内逐步增加时, 薄膜 PL 的半峰宽和峰位都基本保持不变. 当氧气压强显著提高 (3070 Pa) 后, 峰位则明显红移到 408 和 424 nm. 这可能是由于随着环境气氛压强的增加, 薄膜颗粒的直径随之增加, 使 PL 的峰位产生红移^[9].

3.2 掺杂 CeO₂ 的 Ga₂O₃ 薄膜的光致发光

图 4 是在 Ga₂O₃ 靶物质中掺杂了不同浓度的 CeO₂ 后沉积所得薄膜的 PL 谱, 可以看到: 这些薄膜的 PL 强度比纯 Ga₂O₃ 薄膜强, 即掺杂少量 CeO₂ 明显地提高了 Ga₂O₃ 薄膜的发光效率.

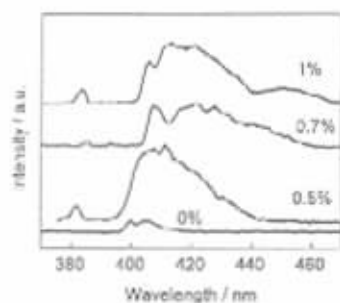


图4 掺杂不同浓度 CeO₂ 的 Ga₂O₃ 薄膜光致发光光谱 (在 26 Pa 氧气中沉积)

Fig. 4 PL spectra of CeO₂-doped Ga₂O₃ films deposited in 26 Pa oxygen

同时, 它们 PL 谱的峰位由于掺杂了 CeO₂ 而明显红移, 这是由于少量 CeO₂ 的掺杂改变了 Ga₂O₃ 薄膜中的分子能级. 这种发光强度的增加和红移效应都增强了薄膜的实用性. 关于掺杂浓度对无机物发光强度的影响, 一般认为存在一个猝灭浓度. 当掺杂的浓度超过猝灭浓度时, 发光强度反而下降. 因而猝灭浓度也成为衡量发光材料性能的一项重要指标. 根据图 4 的结果, CeO₂ 的掺杂浓度对 Ga₂O₃ 薄膜 PL 强度的影响是比较复杂的. 必须指出: 在靶物质中掺杂的是 CeO₂, 但是由 PLD 生长的薄膜中由于缺氧而产生了部分 Ce³⁺, 而并非全部是 Ce⁴⁺.

Ce³⁺ 有其特征的光致发光谱峰, 它们与 Ga₂O₃ 的光致发光谱峰比较接近, 有可能产生干

扰,使得图 4 中 PL 谱峰加宽,并复杂化。

3.3 烧蚀产物中 GaO^{*} 的发光光谱

为了深入了解激光烧蚀 Ga₂O₃ 的物理化学过程,特别是在氧气氛中激发态烧蚀产物的氧化反应,本文测定了 Ga₂O₃ 烧蚀产物的发光光谱,见图 5 a。在真空条件下,在 404 和 418 nm 左右有两个 GaO 的谱峰,其峰位与薄膜 PL 的峰位比较接近,说明固态的薄膜中 GaO 的分子能级与气态的羽状物中 GaO 的分子能级差别不大,此外,在 480 ~ 570 nm 还出现一些 Ga 或 Ga⁺ 的谱峰,但是由于 Ga 和 Ga⁺ 的发光系数比较小,强度都比较弱。在加入了 53 Pa 的氧气以后,这些谱峰几乎完全消失,而 GaO 的两个谱峰都有所增强,这说明 Ga 或 Ga⁺ 与气氛中的 O₂ 发生了氧化反应。

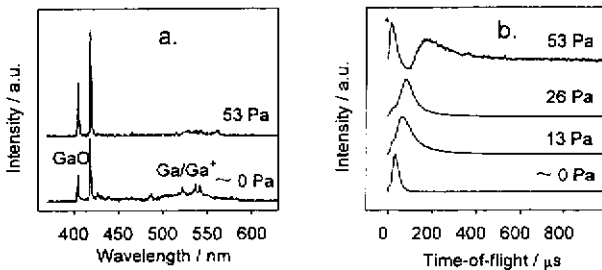


图 5 烧蚀 Ga₂O₃ 产生的羽状物的发光

a. 真空和氧气氛中的发光光谱; b. 真空和不同氧气压下的 GaO 的 TOF 谱

Fig. 5 Emission of the plume ablated from a Ga₂O₃ target

a. Emission spectra in vacuum and oxygen ambient,

b. TOF spectra of GaO^{*} emission in vacuum and various pressure oxygen.

上述氧化反应的发生还可通过 GaO 分子发光的光学飞行时间 (time-of-flight, TOF) 谱得到验证,图 5 b 是 GaO 分子在 418 nm 测得的 TOF 谱。可以看出,随着氧气压强的增加,有一个新的组分出现,这可以认为在氧气氛中 Ga 和 Ga⁺ 的氧化反应生成了激发态 GaO^{*}。有关外加气体压强对光学 TOF 谱的影响,我们对类似的氧化物体系曾专门作过研究^[18-21],在此不再详细讨论。

图 6 表示激光能量密度对羽状物发光的影响。从图 6 a 可以看到,提高激光能量密度,各

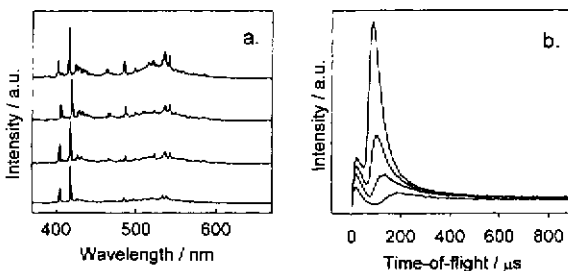


图 6 a. 真空中不同激光能量密度下羽状物的光谱; b. 不同激光能量密度下 GaO 的 TOF 谱 (氧气压强为 53 Pa); (激光能量密度由下至上为 1.27, 1.91, 2.55, 3.18 J/cm²)

Fig. 6 a. Emission spectra at various laser fluence in vacuum, b. TOF spectra of GaO^{*} at various laser fluence in 53 Pa oxygen (the laser fluence is 1.27, 1.91, 2.55, and 3.18 J/cm² in turn)

个谱峰都有所增加,但 Ga 和 Ga⁺ 峰值的增加比 GaO 更明显。原因可能在于 GaO 分子的解离能仅 2.5 eV,而 355 nm 激光光子的能量为 3.5 eV,因而随着能量密度的增加,有一部分 GaO 分子解离,使得 Ga 和 Ga⁺ 的增加更快。图 6 b 表示能量密度对 GaO 分子光学 TOF 谱的影响,可以看到随着能量密度的增加,不论是由激光烧蚀直接产生的 GaO,还是氧化反应间接生成的 GaO,发光强度都逐渐增强。观察其峰位的变化,可以看到快峰的峰位几乎保持不变,即粒子的动能不变,表明激光烧蚀过程不是一个单纯的加热过程。而图中慢峰的峰位却逐渐往快的方向移动,随着激光能量密度的增加,烧蚀所产生的粒子数目也随之增加,它们之间相互碰撞的几率同时增加,使得粒子的动量在靶表面法线方向上聚集,因而使得光学 TOF 的峰位逐渐往快的方向移动。

致谢:感谢复旦大学材料科学系陆明副教授在 AFM 工作上的帮助。感谢复旦大学分析测试中心施国顺老师在 XRD 工作上的帮助。

参 考 文 献

- [1] Sorsky J, Lancok J, Jelinek M, et al. . *Appl. Phys.* , 1998, **A66**: 583
- [2] Wang K M, Shi B R, Cue N, et al. . *Appl. Phys. Lett.* , 1998, **73**: 1020
- [3] Passlack M, Schubert E F, Hobson W S, et al. . *J. Appl. Phys.* , 1995, **77**: 686
- [4] Li S, El-Shall M S. *Appl. Surf. Sci.* , 1998, **127-129**: 330
- [5] Gao X C, Cao H, Huang C H, et al. . *Appl Phys. Lett.* , 1998, **72**: 2217
- [6] Fu Z W, Zhou M F, Qin Q Z, et al. . *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1997, **36**: 6714
- [7] Yoshida T, Takeyama S, Yamada Y, et al. . *Appl. Phys. Lett.* , 1996, **68**: 1772
- [8] Xie P B (谢平波), Zhang W P (张慰萍), Yin M (尹 民), et al. . *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 1998, **13**: 53
- [9] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. *Science*, 1995, **270**: 1335
- [10] Dang H J, Zhou M F, Qin Q Z. *Applied Spectroscopy*, 1998, **52**: 1154
- [11] Yang X J, Tang Y X, Liu X N, et al. . *Applied Spectroscopy*, 1999, **53**: 278

Photoluminescence of Ga_2O_3 Thin Film and Characterization of Laser Ablated Species

Tang Yongxin Yang Xinju Qin Qizong*

(*Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433*)

Abstract Ga_2O_3 thin films have been fabricated using 355 nm pulsed laser deposition. XRD and AFM measurements showed that the films mainly consist of nanosized polycrystalline β -monoclinic Ga_2O_3 . Photoluminescence (PL) spectra of the thin films deposited at various oxygen pressure were measured. With the increase of oxygen pressure, the PL intensity increased along with the wavelength red-shifts of the emission band, which may be due to the increase of the grain size. CeO_2 dopant can enhance the PL intensity and influence the PL spectrum obviously. Additionally, the time-resolved emission spectrometry was used to characterize the ablated species generated from the laser ablation of Ga_2O_3 . Gallium oxide species in the plume increased with increasing the oxygen pressure and the laser fluence.

Keywords Photoluminescence, Pulsed laser deposition, Thin film Ga_2O_3

* To whom correspondence should be addressed.