

doi: 10.3788/gzxb20124106.0704

Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的光学性能

闫金良^a, 赵银女^b

(鲁东大学 a. 物理学院; b. 教务处, 山东 烟台 264025)

摘要: 采用射频磁控溅射和 N_2 气氛退火处理制备了多晶 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜. 用 X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计、荧光光谱仪对 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的结构和光学性能进行了表征. 结果表明, Cu 掺杂后 Ga_2O_3 薄膜的结晶质量变差, 透过率明显降低, 吸收率增加, 光学带隙减小. 本征 Ga_2O_3 薄膜在紫外、蓝光和绿光出现了发光带, Cu 掺杂后紫外和蓝光发射增强, 且在 475 nm 处出现了一个新的发光峰.

关键词: 氧化镓薄膜; 透射光谱; 光学带隙; 光致发光

中图分类号: O484.4; O472+.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1004-4213(2012)06-0704-4

0 引言

氧化镓(Ga_2O_3)是一种宽带隙氧化物半导体, 室温下的禁带宽度约为 4.9 eV. Ga_2O_3 具有多种结构, 其中单斜晶系 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 最稳定^[1]. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在光电子器件方面有广阔的应用前景, 可被用作于 Ga 基半导体材料的绝缘层、透明导电氧化物、紫外发光材料和气体传感器等方面^[2-5]. 近几年来通过掺杂提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光电性能的理论 and 实验研究吸引了越来越多研究者的兴趣. YAN Jin-liang 等分别用基于第一性原理的方法研究了本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的电子结构和光学性能^[6]; 闫金良等用射频磁控溅射法制备了 N 掺杂的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 研究了 N 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的光电性能^[7]; Masahiro 等用 PLD 在 Al_2O_3 基底上制备了 Sn 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜, 其电导率高达 8.2 Scm^{-1} ^[8]. Kiyoshi S 等人制备了本征 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 和 Si 掺杂 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶体, 研究了紫外和蓝光光致发光特性^[9]. 本实验用射频磁控溅射法制备了本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 并研究了 Cu 掺杂对 Ga_2O_3 薄膜光学性能的影响.

1 实验

用射频磁控溅射在 Si(111)衬底和远紫外光学石英玻璃(JGS1)衬底上制备了本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜. 所用靶材为烧结 Ga_2O_3 (99.99%)陶瓷靶, 掺杂时将纯度 99.99% 的金属 Cu 片剪裁成扇形放于 Ga_2O_3 靶材上, 通过调整 Cu

片面积来控制掺杂浓度. 实验中掺杂浓度 5 wt%, 所用溅射气体 Ar 和 O_2 纯度 99.99%, Ar 流量 20 Sccm, O_2 流量 20 Sccm, 溅射压强 1 Pa, 射频功率 70W, 薄膜厚度约为 400 nm. 本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜在 N_2 气氛下 800°C 退火 1 h. 用 X 射线衍射仪(Y-2000)、紫外-可见分光光度计(TU-1901)和荧光光谱仪(RF-5301)对样品进行了表征.

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜在 N_2 气氛下 800°C 退火后的 XRD 图. 本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜都出现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的

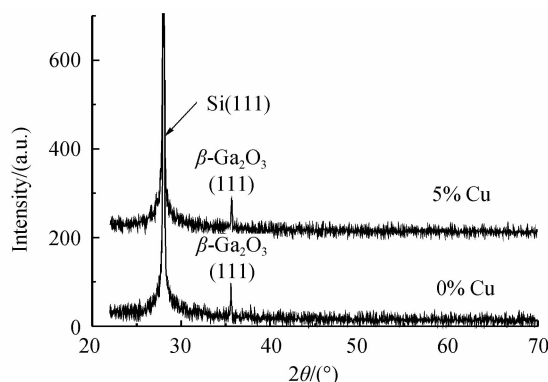


图 1 本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜在 N_2 气氛下 800°C 退火后的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of Ga_2O_3 films and Cu-doped Ga_2O_3 films post-annealed in N_2 ambient at 800°C

(111)衍射峰,且发现 Cu 掺杂后 β -Ga₂O₃ 的(111)衍射峰明显变弱. Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜没有出现 β -Ga₂O₃ 其他同分异构体的衍射峰,说明 Cu 掺杂没有改变 β -Ga₂O₃ 的单斜晶系结构. 但是我们发现 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的(111)衍射峰($2\theta=35.65^\circ$)与本征 Ga₂O₃ 薄膜的(111)衍射峰($2\theta=35.59^\circ$)相比向大角度方向发生了轻微的移动,说明 Cu 可能以替位 Ga 原子的形式掺杂进了 β -Ga₂O₃ 薄膜中,峰位的移动正是由于 Ga 原子和 Cu 原子的半径差所致.

2.2 光学性能

图 2 为退火前后本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的透射光谱,薄膜厚度约 400 nm. 由图可知退火前本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜在可见光区域透过率都高于 83% (包括衬底),且在 285 nm~400 nm 的紫外区也表现出大于 70% 独特紫外透过率. Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的透过率略低于本征 Ga₂O₃ 薄膜. 但是我们发现退火后本征 Ga₂O₃ 薄膜透过率没有太大变化,而 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的透过率在紫外和可见区域都明显降低.

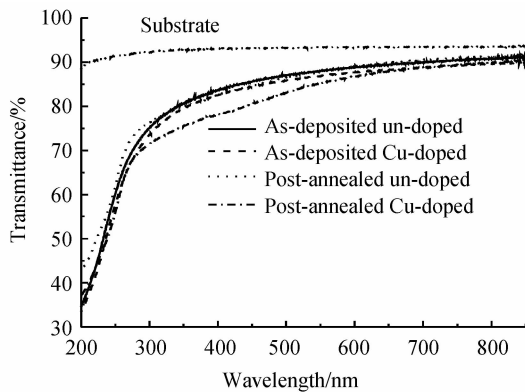


图 2 退火前后本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的透射光谱

Fig. 2 Transmittance spectra of un-doped Ga₂O₃ films and Cu-doped Ga₂O₃ films before and after annealing

由图 3 可知退火前 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的平均吸收率高于本征 Ga₂O₃ 薄膜,退火后本征 Ga₂O₃ 薄膜的吸收率大大降低了,但是 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的吸收率却明显增加,所有薄膜在深紫外区域都有一个陡峭的吸收边. 与本征 Ga₂O₃ 薄膜相比较,退火后的 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜具有一个近带边吸收,这说明在退火后的 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜中 Cu 原子已经被激活为一个有效的受主. 这个近带边吸收是由于电离的 Cu 原子受主能级到浅施主或者导带底,退火前 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜中没有近带边吸收说明 Cu 杂质没有被激活. 从以上分析可以推断退火后 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜透过率明显变差是因为与 Cu 有关的杂质能级吸收增强所致.

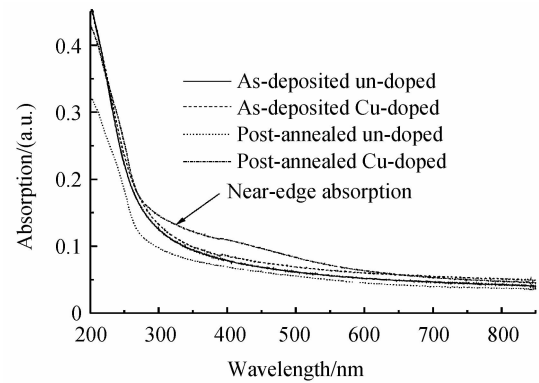


图 3 退火前后本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of un-doped Ga₂O₃ films and Cu-doped Ga₂O₃ films before and after annealing

Ga₂O₃ 薄膜属直接带隙半导体,退火前后本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的光学带隙是将吸收系数的平方与光子能量关系曲线的线性部分进行外推得到的,其表达式为^[10]

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为光学带隙, B 为常量.

图 4(a) 为退火前本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的光学带隙,由图可知本征 Ga₂O₃ 薄膜的光学带隙为 4.83 eV, Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的光学带隙为 4.73 eV,与掺杂前相比减小了 0.1 eV,这可

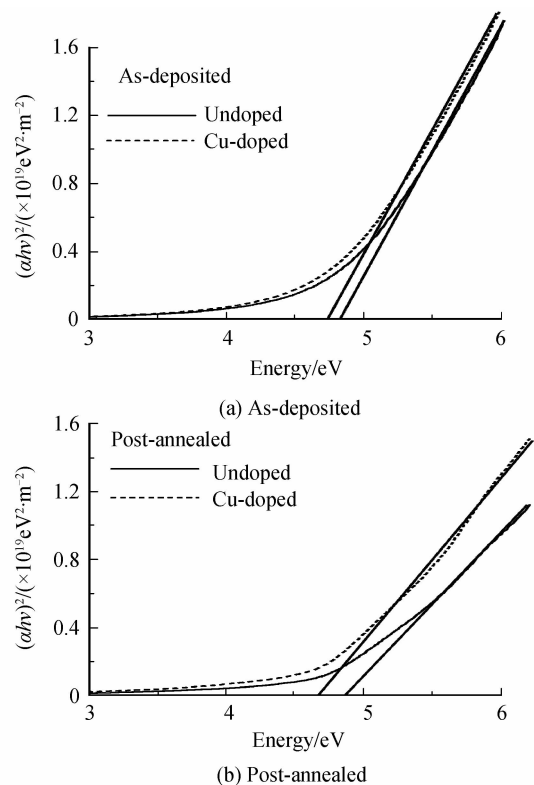


图 4 退火前后本征 Ga₂O₃ 薄膜和 Cu 掺杂 Ga₂O₃ 薄膜的光学带隙

Fig. 4 Optical band gap of un-doped Ga₂O₃ films and Cu-doped Ga₂O₃ films before and after annealing

能是由于 Cu 的杂质能级所致. 图 4(b) 为氮气中 800°C 退火 1 h 后本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙图, 退火后本征 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙为 4.88 eV, Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙为 4.65 eV. 由 XRD 结果可知退火后本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜呈现多晶态, 所以在禁带中与缺陷态相关的能级减少, 这导致本征 Ga_2O_3 薄膜的带隙增加. 退火后 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的光学带隙减小是因为杂质 Cu 原子被激活, 在 Ga_2O_3 禁带中形成受主杂质能级所致.

图 5 为在 N_2 气氛下 800°C 退火 1 h 的本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的室温光致发光谱, 激发波长为 280 nm. 由图可知本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的发光谱中有一个很宽的紫外到蓝光的发光带, 但是 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的发光带明显增强. 如图 5(a) 所示, 这个很宽的紫外-蓝光发光带可以高斯拟合为三个发光峰, 主峰分别位于 376 nm、406 nm 和 425 nm, 且三个峰的程度相差不大. 在本征 Ga_2O_3 薄膜的发光谱中除了紫外到蓝光的发光带外还有一个位于 498 nm 的绿光峰. Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜除了这四个峰外, 在 475 nm 产生了一个尖锐的蓝光发光峰.

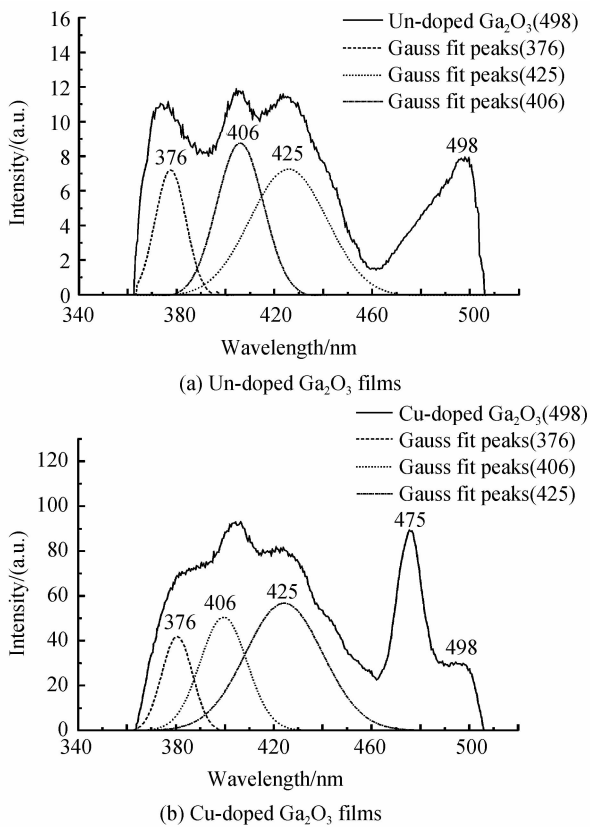


图 5 退火后本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的光致发光谱
Fig. 5 Photoluminescence spectra of the annealed un-doped Ga_2O_3 films and Cu-doped Ga_2O_3 films

紫外发光峰与自束缚激子的复合有关^[11], 绿光发光峰为镓氧空位对 $V_{\text{Ga}} : V_{\text{O}}$ 和 Cu 替位镓 Cu_{Ga} 中光生空穴与氧空位 V_{O} 中电子的辐射复合所致. 此外用能量略低于 Ga_2O_3 本征带隙的光子激发了蓝光说明位于价带顶的受主缺陷基态参与了蓝光发射^[12]. 按照此模型, 蓝光发射应该产生于施主上的电子和受主上的空穴复合. 一个施主能级上的电子和受主能级上的空穴形成了一对束缚激子, 这对激子一旦复合就发射一个蓝色光子. 这些缺陷态主要有镓氧空位对 $V_{\text{Ga}} : V_{\text{O}}$ 、Cu 替位镓 Cu_{Ga} 等, 所以 Cu 掺杂后薄膜的蓝光发光强度增强. 考虑到大量缺陷在薄膜结晶过程中形成, 在退火的过程中大量 Cu 原子替位取代 Ga, 这些杂质缺陷通常在半导体中充当深受主并在禁带中引入杂质能级^[13], 所以在 475 nm 处产生了一个新的发光峰.

3 结论

用射频磁控溅射和高温退火处理制备了多晶 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜, 本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜都出现了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 (111) 衍射峰, Cu 掺杂没有改变 Ga_2O_3 的单斜晶系结构. 退火后本征 Ga_2O_3 薄膜透过率没有太大变化, 吸收率降低, 光学带隙增加. 退火后 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的透过率在紫外和可见区域都明显降低, 吸收率明显增加, 光学带隙减小. 本征 Ga_2O_3 薄膜和 Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的发光谱中有一个很宽的紫外到蓝光的发光带和一个位于 498 nm 的绿光峰. Cu 掺杂 Ga_2O_3 薄膜的发光带明显增强, 在 475 nm 产生了一个尖锐的蓝光发光峰.

参考文献

- [1] VILLORA E G, SHIMAMURA K, AOKI K, *et al.* Molecular beam epitaxy of c-plane wurtzite GaN on nitridized a-plane $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **500**(1): 209-213.
- [2] LI Chao, LI Xue, XU Jin-tong, *et al.* Transmission spectra of GaN and AlGaIn films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2294-2298.
李超, 李雪, 许金通, 等. GaN 及 AlGaIn 薄膜透射光谱的研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2294-2298.
- [3] ZHANG J G, XIA C G, DENG Q. Growth and characterization of new transparent conductive oxide single crystals $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67**(12): 1656-1659.
- [4] HAO J, COCIVERA M. Optical and luminescent properties of undoped and rare-earth-doped Ga_2O_3 thin films deposited by spray pyrolysis[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002, **35**(3): 433-439.
- [5] OGITA M, HIGO K, NAKANISHI Y, HATANAKA Y. Ga_2O_3 thin film for oxygen sensor at high temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2001, **721**(1): 175-178.
- [6] YAN Jin-liang, ZHANG Yi-jun. Electronic structure and optical properties of $\text{Sn}_{2x}\text{Ga}_{2(1-x)}\text{O}_3$ compounds[J]. *Science in*

- China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 2011, **54**(3): 459-464.
- [7] YAN Jin-liang, ZHANG Yi-jun, LI Qing-shan, *et al.* Optical properties of N-doped β -Ga₂O₃ films deposited by RF magnetron sputtering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(6): 852-856.
- [8] MASAHIRO O, HIDENORI H, HIROMICHI O, *et al.* Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **411**(1): 134-139.
- [9] KIYOSHI S, ENCARNACION G, VILLORA, *et al.* Excitation and photoluminescence of pure and Si-doped β -Ga₂O₃ single crystals[J]. *Applied Physics Letter*, 2008, **92**(1): 201914-201918.
- [10] YANG Chun-xiu, YAN Jin-liang, SUN Xue-qing, *et al.* Influence of heat treatment on characteristics of ZnO:Al thin films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(12): 2478-2481. 杨春秀,闫金良,孙学清,等. 热处理温度对 ZnO:Al 薄膜性能的影响[J]. *光子学报*, 2008, **37**(12): 2478-2481.
- [11] PINAKI G, SUPRIYA C, SUBHADRA C. Synthesis of β -Ga₂O₃ nanowire from elemental Ga metal and its photoluminescence study[J]. *Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2004, **23**(1): 81-85.
- [12] HARWIG T, KELLENDONK F. Some observations on the photoluminescence of doped β -gallium quioxide[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, **24**(3): 255-260.
- [13] BINET L, GOURIED D. Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1998, **59**(11): 1241-1245.

Optical Properties of Cu-doped Ga₂O₃ Thin Films

YAN Jin-liang^a, ZHAO Yin-nü^b

(a. School of Physics; b. Dean's Office, Ludong University, Yantai, Shandong 264025, China)

Abstract: Polycrystalline Ga₂O₃ and Cu-doped Ga₂O₃ thin films are prepared by RF magnetron sputtering and N₂ ambient annealing. The X-ray diffractometer, UV-VIS spectrophotometer, fluorescent spectrometer are used to characterize and analyze the structural and optical properties. The experimental results show that the crystal quality deteriorates, the transmittance decreases, the absorption increases, and the effective optical band gap shrinks for Ga₂O₃ films with Cu impurity doping. The UV, blue and green characteristic emission bands of intrinsic Ga₂O₃ films are observed. The UV and blue emission are enhanced by Cu-doping and a new emission peak centred at 475 nm appears for the Cu-doped Ga₂O₃ films.

Key words: Ga₂O₃ thin films; Transmittance spectra; Optical band gap; Photoluminescence