

# 溅射制备纳米晶 GaN:Er 薄膜的室温发光特性<sup>\*</sup>

潘孝军 张振兴 王 涛 李 晖 谢二庆<sup>†</sup>

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2007 年 9 月 27 日收到 2007 年 11 月 18 日收到修改稿)

利用直流磁控共溅射方法制备了 GaN:Er 薄膜. X 射线衍射结果显示薄膜为纳米多晶结构, 根据谢乐公式, 计算得到了 GaN 薄膜晶粒的平均大小为 5.8 nm. 透射电子显微镜结果显示为非晶基质中镶嵌了 GaN 纳米颗粒, 尺寸在 6—8 nm 之间. 紫外可见谱结果表明在 500—700 nm 的可见光范围内, 薄膜的平均透过率大于 80%. 在紫外可见谱基础上, 利用 Tauc 公式计算得到了纳米晶 GaN 薄膜的光学带隙为 3.22 eV. 最后, 测量了 GaN:Er 薄膜的室温光致发光光谱, 获得了 Er<sup>3+</sup> 离子在 554 nm 处的强烈绿光发射.

关键词: 纳米晶 GaN 薄膜, Er<sup>3+</sup> 掺杂, 光学带隙, 光致发光

PACC: 7155F, 7855D, 7865K, 8115C

## 1. 引 言

稀土掺杂半导体可发出紫外、可见到近红外的宽频带光谱, 在光电子领域, 如光通信、平面显示、光存储等领域具有非常重要和广泛的应用, 是一种重要的光电子材料. 从 20 世纪 60 年代起, 人们尝试在元素半导体(Si, Ge 等)和化合物半导体(GaAs, GaP 等)中掺入各种稀土离子, 以期获得不同波长的发光材料, 但由于薄膜制备技术的限制以及对发光机理研究的缺乏, 所制备的样品发光效率低、温度猝灭现象严重, 多年来在此领域一直没有取得重大突破.

理论研究表明, 半导体材料的带隙越宽, 温度猝灭效应越低. 晶体 GaN 的室温带隙宽度为 3.4 eV, 是一种直接宽带隙半导体材料, 这非常有利于稀土离子的掺杂发光. 最近, 稀土掺杂 GaN 薄膜的成功制备, 引起了人们的极大关注. Wilson 报道了 Er<sup>3+</sup> 离子注入 GaN 薄膜的红外发射<sup>[1]</sup>; 随后, Steckl 等获得了稀土掺杂 GaN 薄膜的可见特征发光<sup>[2-8]</sup>; Kim 报道了共溅射制备的稀土掺杂的 GaN 多晶薄膜的稀土特征发光<sup>[9-12]</sup>; 陈维德等也报道了稀土注入 GaN 薄膜的发光性能<sup>[13, 14]</sup>. 研究结果表明, 用稀土掺杂 GaN 薄膜制备的发光器件具有亮度高、寿命长、单色性好、温度猝灭效应低等优点, 与传统的发光二极管相

比. 稀土掺杂 GaN 的发光是 GaN 中稀土离子的本征发光, 亮度高、寿命长、效率高、受温度等环境因素影响小. 但是由于外延设备造价昂贵, 对大面积工业化生产存在一定的局限性, 如果溅射沉积的稀土掺杂纳米或非晶 GaN 薄膜也能发光则很大程度上满足需求. Andreev 等人报道了直流磁控共溅射沉积稀土掺杂的 a-nc-GaN 薄膜, 研究了其发光性质, 得到了稀土离子的本征发光<sup>[15]</sup>.

溅射沉积可以大面积均匀成膜且价格低廉, 利用金属 Ga 靶反应溅射沉积 GaN 薄膜早有报道. 在稀土掺杂纳米或非晶 GaN 的发光现象研究中, 通常都要在较高的衬底温度下(700℃—900℃)或者经过高温后退火处理(900℃以上), 才能得到 Er<sup>3+</sup> 离子的室温可见发光<sup>[15-18]</sup>. 本文采用直流(DC)反应溅射的方法在衬底温度为 400℃ 的条件下制备了 Er<sup>3+</sup> 离子掺杂的纳米晶 GaN 薄膜, 在没有任何后处理的情况下, 室温光致发光测量得到了 Er<sup>3+</sup> 离子的特征绿光发光.

## 2. 实 验

样品制备采用反应式直流共溅射方法. 实验中以高纯镓(Ga, 99.999%)置于直径为 5 cm 的不锈钢盘中, 用作 Ga 靶, 稀土铒(Er, 99.99%)小片放置在

<sup>\*</sup> 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0975)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信联系人. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

金属 Ga 表面.衬底为硅(Si)和石英(SiO<sub>2</sub>)放入真空室前,利用传统的化学清洗,即在丙酮和酒精中分别超声清洗 10 min,最后利用去离子水冲洗干净.实验时衬底与 Ga 靶之间的距离为 5 cm.样品制备前,本底真空被抽气机组抽到  $2.4 \times 10^{-3}$  Pa;以高纯氮气(N<sub>2</sub>, 99.999%)为溅射和反应气体,N<sub>2</sub>的流量为 30 sccm,样品生长时衬底温度为 400 °C,调节真空室的气压约为 4 Pa 开始做溅射,溅射功率为 ~ 30 W,沉积时间为 90 min.

样品的结构是由 X 射线衍射仪(XRD)测定的,分析仪器是 Philips X'Pert 型 X 射线衍射仪,X 射线波长为 Cu 靶的 K $\alpha$  线( $\lambda = 0.154056$  nm),测量方式采用小角衍射以减小衬底的影响,X 射线的入射角度为 1°;在此基础上利用 Scherrer 公式计算得到了纳米晶 GaN 薄膜的平均晶粒大小.为了进一步研究 GaN 纳米晶粒的尺寸,分析是由透射电子显微镜(TEM,JOEL JEM-1230)测量完成的,图像采集是由 Gatan DualVision CCD 相机完成.紫外—可见透过谱(UV-Vis)是在利用普析 TU-1901 型光度计测量完成的.室温光致发光测试(PL)是在岛津 RF-540 型荧光光谱仪上完成的,激发源为 15 mW 的 He-Cd 激光器,激发波长为 325 nm.

### 3. 结果与讨论

图 1 给出的是所制备的 GaN:Er 薄膜的小角 X 射线衍射谱.从图中,我们发现在  $2\theta = 32.4^\circ, 34.2^\circ, 48.9^\circ, 57.8^\circ$  以及  $79.2^\circ$  处,有五个明显但展宽较大的衍射峰,它们分别对应于六方相 GaN 的(100),(002),(102),(110)以及(202)面衍射峰,这说明得到的薄膜为多晶结构的.通过 XRD 谱,还可以计算样品的晶粒大小,晶粒大小和谱图的关系由 Scherrer

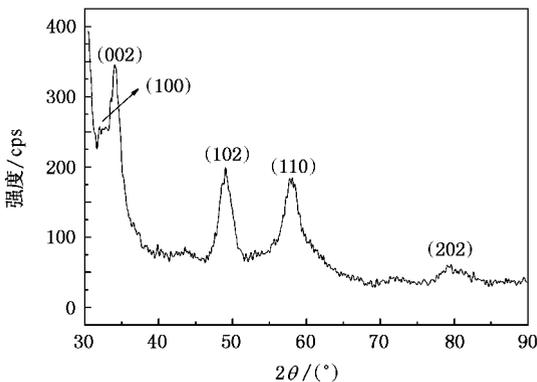


图 1 GaN:Er 薄膜的小角 X 射线衍射图

公式给出:

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta),$$

其中, $D$ 为晶粒尺寸(nm); $K$ 为 Scherrer 常数,其值为 0.89; $\lambda$ 为 X 射线波长; $\beta$ 为积分半高宽度; $\theta$ 为衍射角.基于以上计算,得到 GaN 薄膜的晶粒平均尺寸为 5.8 nm.从图中没有发现其他相的衍射峰.

图 2 给出了 GaN 薄膜的 TEM 照片,从图中可以看出为纳米 GaN 颗粒镶嵌在非晶 GaN 薄膜中,并颗粒尺寸分布比较均匀,颗粒尺寸在 5—8 nm 之间,与 XRD 结果符合比较好,也有少数大于 10 nm 的,这可能是由于多个晶粒聚集而成的大颗粒.

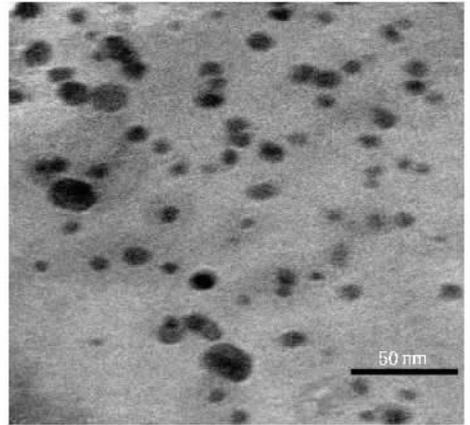


图 2 GaN 薄膜的透射电镜照片

图 3(a)给出的是 GaN 薄膜的紫外—可见透过谱.从图中可以看到,在 500—700 nm 的可见光范围内薄膜的平均透过率大于 80%.

光学带隙  $E_g$  是表征半导体材料特性的重要参数,是指价带和导带迁移率边的能量差,光学带隙  $E_g$  可以根据透射谱通过计算得到. $\alpha$  与  $E_g$  的关系可以由 Tauc 公式表达<sup>[19]</sup>:

$$(\hbar\omega\alpha)^n \propto (\hbar\omega - E_g),$$

式中, $\alpha$  是薄膜的吸收系数, $\hbar\omega$  为入射光子的能量, $E_g$  是光学带隙.对于直接带隙半导体, $n = 2$ ;对于间接带隙半导体, $n = 1/2$ .将曲线的线性部分外延,与横轴相交得到光学带隙  $E_g$ .吸收系数  $\alpha$  可以由下面的公式得出:

$$T(\%) = \exp(-ad),$$

其中, $T$  是透过率, $d$  是薄膜厚度(薄膜样品的厚度约为 750 nm,由 Jobin-Yvon MM-16 椭偏光谱仪测得).可以得到室温下薄膜的吸收谱  $\alpha(E)$ ,通过透射谱,我们计算得到薄膜的吸收系数  $\alpha(E)$  随光子能量变化曲线.由薄膜吸收谱,通过 Tauc 公式,计算

得到薄膜的光学带隙(图 3(b)). 基于以上计算, 我们得到了 nc-GaN 薄膜的光学带隙为 3.22 eV, 低于晶体 GaN 的带隙宽度, 可能由于带尾态或者薄膜含有非晶成分引起的. 总之, 薄膜的带隙较大, 这有助于在室温下观测到  $\text{Er}^{3+}$  的可见发光.

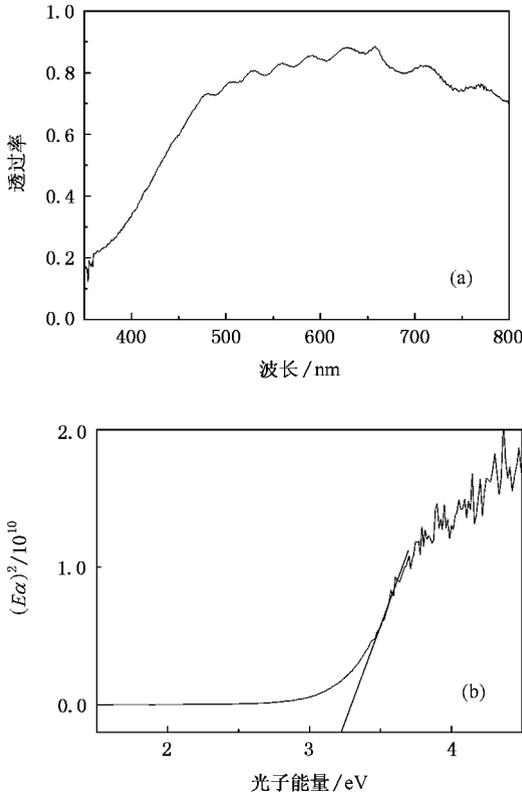


图 3 (a) 纳米晶 GaN 薄膜的紫外可见透过谱 (b) 纳米晶 GaN 薄膜的吸收系数与光子能量乘积的平方  $(h\nu\alpha)^2$  随光子能量  $h\nu$  变化关系曲线

图 4(a) 给出了纳米晶 GaN:Er 薄膜的室温光致发光光谱. 从图中可以看到, 在 554 nm 处有强烈的绿色发光峰, 对应于  $\text{Er}^{3+}$  的  $4S_{3/2}({}^2H_{11/2}) \rightarrow 4I_{15/2}$  能级的跃迁发光 ( $\text{Er}^{3+}$  离子的  $4S_{3/2}$  和  $2H_{11/2}$  态发光峰位非常接近, 由于仪器分辨率原因没有分开, 同样的原因, 造成发光峰的半高宽很宽).

下面讨论稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子内层的 4f 电子与基质 GaN 材料的能量传递过程(图 4(b))以及被激发和退激发过程<sup>[20]</sup>. 把周期表中同族(或等价态)的原子作为杂质少量掺入半导体时, 它们会置换半导体中的原子, 起到与通常的施主或受主杂质不同的作用. 这种能俘获载流子的同族原子和半导体原子的价电子数相同, 所以称为等电子陷阱中心. 在陷阱中心, 稀土的 4f 电子和载流子有强烈的相互作用

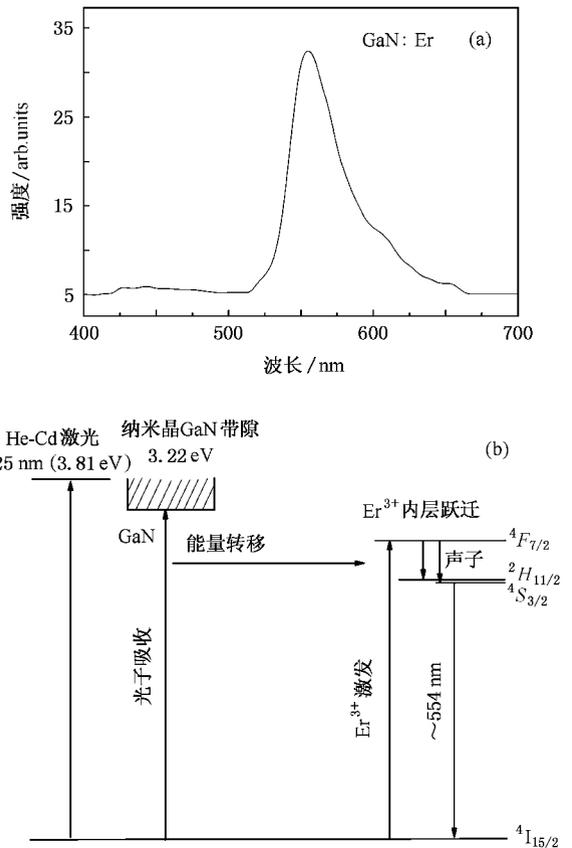


图 4 (a) 纳米晶 GaN:Er 薄膜的室温光致发光谱 (b) 稀土  $\text{Er}^{3+}$  在基质 GaN 中的能量传递过程

用, 因为中心有很大的载流子俘获截面, 俘获电子(空穴)后, 形成带电陷阱, 带电陷阱由于库仑作用, 进一步吸引电荷相反的载流子很容易形成一束缚态激子, 由于陷阱和载流子的库仑作用, 能量从束缚的激子传给稀土离子内层的 4f 电子, 把稀土内层的 4f 电子激发, 然后通过声子耦合无辐射跃迁到低的激发态, 低激发态跃迁到基态发光. GaN 材料中掺入三价稀土离子后, 稀土离子取代 Ga 原子的位置而处于替位 Ga 位置, 这就形成等电子杂质中心. 等电子杂质陷阱可以和激子复合把能量传递给稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子的内层 4f 电子, 把  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4f 电子激发到高的激发态能级, 这是稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子被激发的一种途径. 第二种途径是自由激子把能量传递给陷阱激发稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子. 自由载流子被陷阱俘获后, 直接把能量传递给稀土  $\text{Er}^{3+}$  离子以激发稀土离子, 这是第三种途径. 稀土离子吸收能量后被激发弛豫跃迁发光.

氧、碳等大电负性的元素能增强 GaN 中稀土的发光<sup>[21, 22]</sup>. 我们实验时本底真空约为  $2.4 \times 10^{-3}$  Pa, 真空系统中残余比较多的氧以及靶与衬底上残留的碳,

这些有利于在室温情况下观测到  $\text{Er}^{3+}$  的特征发光。

## 4. 结 论

利用直流磁控共溅射方法制备了 GaN:Er 薄膜。XRD 结果显示薄膜为纳米多晶结构的,并据 XRD 谱计算得到了 GaN 薄膜晶粒的平均大小为 5.8 nm,TEM 结果表明为 GaN 纳米颗粒嵌入非晶基

质中,颗粒尺寸在 6—8 nm 之间,这与 XRD 结果一致。紫外可见谱结果表明,在 500—700 nm 的可见光范围内薄膜的平均透过率大于 80%,在紫外可见谱基础上,利用 Tauc 公式计算得到了薄膜的光学带隙为 3.22 eV,最后,测量了薄膜的室温光致发光谱,获得了  $\text{Er}^{3+}$  离子在 554 nm 处的强烈绿光发射,这意味着 GaN 材料非常适合做稀土元素掺杂发光的基质材料。

- [ 1 ] Wilson R G , Schwartz R N , Abernathy C R , Peartor S J , Newman N , Rubin M , Fu T , Zavada J M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 992
- [ 2 ] Steckl A J , Birkhahn R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1700
- [ 3 ] Steckl A J , Zavada J M 1999 *MRS Bull.* **24**(9)33
- [ 4 ] Steckl A J , Heikenfeld J C , Lee D S , Garter M J , Baker C C , Wang Y , Jones R 2002 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8** 749
- [ 5 ] Garter M , Birkhahn R , Steckl A J , Scofield J D 1999 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **4S1** G11.3
- [ 6 ] Birkhahn R H , Hudgins R , Lee D S , Steckl A J , Saleh A , Wilson R G , Zavada J M 1999 *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 1195
- [ 7 ] Seo J T , Hommerich U , Lee D C , Heikenfeld J , Steckl A J , Zavada J M 2002 *J. Alloy & Compd.* **341** 62
- [ 8 ] Steckl A J , Heikenfeld J , Lee D S 2001 *Proc. Int'l. Conf. Sci. Tech. Emissive Displays* , Nov. 95
- [ 9 ] Kim J H , Shepherd N , Davidson M , Holloway P H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 641
- [ 10 ] Kim J H , Shepherd N , Davidson M R , Holloway P H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4279
- [ 11 ] Kim J H , Davidson M R , Holloway P H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4746
- [ 12 ] Kim J H , Holloway P H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4787
- [ 13 ] Song S F , Zhou S Q , Chen W D , Zhu J J , Cheng C Y , Xu Z J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2558 ( in Chinese ) [ 宋淑芳、周生强、陈维德、朱建军、陈长勇、许振嘉 2003 物理学报 **52** 2558 ]
- [ 14 ] Song S F , Chen W D , Xu Z J , Xu X R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1621 ( in Chinese ) [ 宋淑芳、陈维德、许振嘉、徐叙 2007 物理学报 **56** 1621 ]
- [ 15 ] Andreev A A 2003 *Phys. Solid State* **45** 419
- [ 16 ] Aldabergenova S B , Allbrecht M , Strunk H P , Viner J , Taylor P C , Andreev A A 2001 *Mat. Sci. Eng. B* **81** 144
- [ 17 ] Aldabergenova S B , Osvet A , Frank G , Strunk H P , Taylor P , Andreev A A 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** 709
- [ 18 ] Kang Y X , Ingram D C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6165
- [ 19 ] Tauc J 1972 *Optical Properties of Solids* ( Amsterdam : North-Holland ) p372
- [ 20 ] Lozykowski H J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17758
- [ 21 ] Torvik J T , Qiu C H , Feuerstein R J , Pankove J I 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6343
- [ 22 ] MacKenzie J D , Abernathy C R , Peartor S J , Hömmerich U , Seo J T , Wilson R G , Zavada J M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2710

# Room temperature visible photoluminescence from nanocrystalline GaN:Er film prepared by sputtering<sup>\*</sup>

Pan Xiao-Jun Zhang Zhen-Xing Wang Tao Li Hui Xie Er-Qing<sup>†</sup>

(*School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 27 September 2007; revised manuscript received 18 November 2007)

## Abstract

GaN:Er thin film has been prepared by direct current (DC) planar magnetron reactive sputtering deposition. The film was characterized by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet—visible (UV—Vis) spectroscopy, transmission electron microscope (TEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy, XRD shows the structure of the film was nano/poly-crystalline. The average grain size of the film was derived from XRD peaks using the Scherrer formula and the value was 5.8 nm. TEM result indicated that the film was GaN nano-particles embed in amorphous matrix and the particle size was between 6—8 nm. UV—Vis transmission spectrum shows that the transmission ratio of the film exceeds 80% in the visible zone from 500 nm to 700 nm. From UV-Vis spectrum, the optical band gap of the film was calculated using Tauc plot and the value was 3.22 eV. Last, PL was measured by fluorescence spectrometer at room temperature and green emission of Er<sup>3+</sup> ions was clearly observed for the transition:  ${}^4S_{3/2}({}^2H_{11/2}) \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (554 nm).

**Keywords**: nanocrystalline GaN film, Er<sup>3+</sup> ions doped, optical gap, photoluminescence

**PACC**: 7155F, 7855D, 7865K, 8115C

<sup>\*</sup> Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-04-0975).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn