

生长条件对 Ga 掺杂 ZnO 薄膜微观结构及光致发光性能的影响

周小红 杨卿 邹军涛 梁淑华

Effects of growth conditions on the microstructures and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films

Zhou Xiao-Hong Yang Qing Zou Jun-Tao Liang Shu-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 087803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.087803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型电子俘获型材料 β - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, La^{3+} 长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of β - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, La^{3+} phosphors

物理学报.2015, 64(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

Tm^{3+} 掺杂锗碲酸盐玻璃的近 $2\ \mu\text{m}$ 光谱性质

Spectroscopic properties of $\sim 2\ \mu\text{m}$ emissions of Tm^{3+} -doped germanate-tellurite glasses

物理学报.2014, 63(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247801>

掺 Yb^{3+} 磷硅酸盐微球腔发光特性的探究

Study on luminescent properties of Yb^{3+} -doped phosphosilicate microsphere

物理学报.2014, 63(21): 217805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217805>

$\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉的制备及其发光性能

Preparation and luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ green-emitting phosphors

物理学报.2014, 63(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197801>

弯曲氧化锌微米线微腔中的回音壁模

Whispering gallery modes in a bent ZnO microwire

物理学报.2014, 63(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177802>

生长条件对Ga掺杂ZnO薄膜微观结构及光致发光性能的影响*

周小红¹⁾ 杨卿^{1)2)†} 邹军涛¹⁾²⁾ 梁淑华¹⁾²⁾

1)(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

2)(陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 西安 710048)

(2014年9月26日收到; 2014年11月26日收到修改稿)

利用热氧化法在不同参数条件下生长了Ga掺杂范围较宽的ZnO薄膜, 研究了ZnO薄膜的表面微观结构和光致发光性能. 研究表明: Ga以Ga³⁺存在并掺入ZnO晶格取代Zn²⁺, Ga的掺入改变了ZnO薄膜中的缺陷类型及浓度、化学计量比、薄膜表面结晶质量, 进而影响了薄膜的光致发光性能. 随着热氧化温度升高, Ga掺杂量增大, ZnO薄膜的晶粒尺寸增大, 尺寸更均一, 紫外光与可见光强度比增大. 随着热氧化时间延长, Ga掺杂量降低, ZnO薄膜的晶粒尺寸均一性变差, 紫外光与可见光强度比减小.

关键词: ZnO薄膜, Ga掺杂, 热氧化, 光致发光

PACS: 78.55.-m, 68.55.Ln, 81.05.Dz

DOI: 10.7498/aps.64.087803

1 引言

ZnO是继GaN, SiC发现之后出现的一种新型II-VI族宽带隙半导体材料, 其室温禁带宽度为3.37 eV、激子束缚能高达60 meV, 在光电子器件等领域具有广泛应用^[1-3]. 作为一种重要的光电材料, ZnO的制备和发光特性一直是人们关注的焦点. 目前已有多种制备方法, 如溶胶-凝胶法^[4]、磁控溅射法^[5]、激光脉冲沉积^[6]、化学喷雾热解法^[7]、热氧化^[8]、金属有机物化学气相沉积等^[9], 制备方法和参数条件对ZnO的微观结构和发光性能具有重要影响. ZnO存在大量本征缺陷, 这些缺陷常常是可见光的发光中心, 研究者对这些可见光发射尤其是绿光发射具体来源于何种缺陷各持己见, 如氧反位(O_{Zn})^[10]、氧空位(V_O)^[11]、锌间隙(Zn_i)^[12]、锌空位(V_{Zn})等^[13]均有报道. 因此, 研究ZnO的可见光发射并采用合适的手段对其进行调控, 从而抑制其可见光发射并增强其紫外发射是人们研究

ZnO发光性能的热点之一.

大量研究表明, ZnO中掺入IIIA族元素(B, In, Al, Ga)可有效提高其晶体质量, 从而抑制其可见光发射^[14-19]. 由于Ga—O键长(1.92 Å)和Zn—O键长(1.97 Å)相当, Zn²⁺半径(0.74 Å)与Ga³⁺半径(0.62 Å)接近, Ga掺入不会引起较大的晶格畸变. 因此, 人们对Ga掺杂ZnO进行了广泛研究. 例如, Zhong等^[20]采用化学气相沉积法制备了沿c轴生长的ZnO单晶, 发现Ga掺杂使ZnO紫外发光强度增强, 分析认为是由与Ga有关的杂质能级引起的. Yang等^[21]制备了Ga掺杂的ZnO薄膜, 发现Ga的掺入使ZnO的中性施主激子束缚发射增强. Lee等^[22]合成了Ga掺杂的ZnO纳米线, 其近带边发射发生了不同程度的蓝移, 分析认为是由Burstein-Moss效应引起的. Shinde等^[7]采用化学喷雾法制备了Ga掺杂的ZnO薄膜, 发现Ga可占据Zn格点以降低氧空位形成概率, 并改善ZnO薄膜的微观结构和光电性能.

* 国家自然科学基金(批准号: 51202191)、陕西省自然科学基金基础研究计划(批准号: 2012JQ6002)和陕西省教育厅科研计划(批准号: 12JK0427)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangqing@xaut.edu.cn

热氧化 ZnS 生长 ZnO 薄膜是一种简单易行的方法^[8]. 本文通过在热氧化过程中引入液态金属 Ga, 在不同参数条件下生长了 Ga 掺杂范围较宽的 ZnO 薄膜, 研究了热氧化温度和时间对 Ga 掺杂 ZnO 薄膜微观结构和光致发光 (photoluminescence, PL) 性能的影响, 并讨论了生长条件与 Ga 掺杂量和 PL 性能之间的关系.

2 实验

在 30—40 °C 将液态金属 Ga 涂覆于 ZnS 基板表面, 并置于敞口管式炉中热氧化生长 Ga 掺杂的 ZnO 薄膜. 在 650 °C 和 700 °C 分别保温 3 h 和 8 h 后, 随炉冷至室温, 将制得的试样分别标记为 650 °C-3 h, 650 °C-8 h, 700 °C-3 h, 700 °C-8 h.

利用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 分别表征了薄膜的相组成和表面形貌; 利用 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析了薄膜的表面成分; 利用激光显微共聚焦拉曼光谱仪测试了薄膜的室温 PL 性能, 激发波长为 325 nm.

3 实验结果与分析

图 1(a) 为 650 °C-3 h 和 650 °C-8 h 试样的 XRD 谱, 内插图分别为两组试样中 ZnO 相在最强峰处的放大图; 图 1(b) 为 700 °C-3 h 和 700 °C-8 h 试样的 XRD 谱. 如图 1 所示, 四组试样的主要物相均为 ZnS, ZnO 和 ZnGa₂O₄. Ga 与 ZnS 通过热氧化反应可形成 ZnGa₂O₄^[16], 本研究通过 SEM 观察发现 ZnGa₂O₄ 被 ZnO 薄膜覆盖.

如图 1(a) 所示, 在 650 °C 延长热氧化时间, ZnO 相的 XRD 峰向高度角偏移, 内插图显示其最强峰的偏移量约为 0.24 °C. 由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ (其中, d 为晶面间距, θ 为掠射角, n 为反射级数, λ 为 X 射线波长) 可知, 650 °C-8 h 试样的 ZnO 晶面间距 d 更小, 说明 ZnO 晶体体积缩小. Ga³⁺ 进入 ZnO 晶格会对掺杂体系体积变化产生双重影响^[23,24]: 1) 离子半径小的 Ga³⁺ (0.62 Å) 取代离子半径大的 Zn²⁺ (0.74 Å) 时, ZnO 晶体体积会缩小; 2) 当一个 Ga³⁺ 替换一个 Zn²⁺ 时, 体系中会产生一个多余的正电荷, 正电荷之间的库仑排斥力会使 ZnO 晶体体积增大. 但是, 库仑排斥力必

须累积到一定程度才能使掺杂体系体积的增大与缩小相互抵消. 如果 Ga³⁺ 替代了少量 Zn²⁺, 引入的正电荷较少, 库仑排斥力较小, ZnO 晶体体积会缩小. 因此, 分析认为 650 °C-8 h 试样 ZnO 薄膜中的 Ga 掺杂量较少.

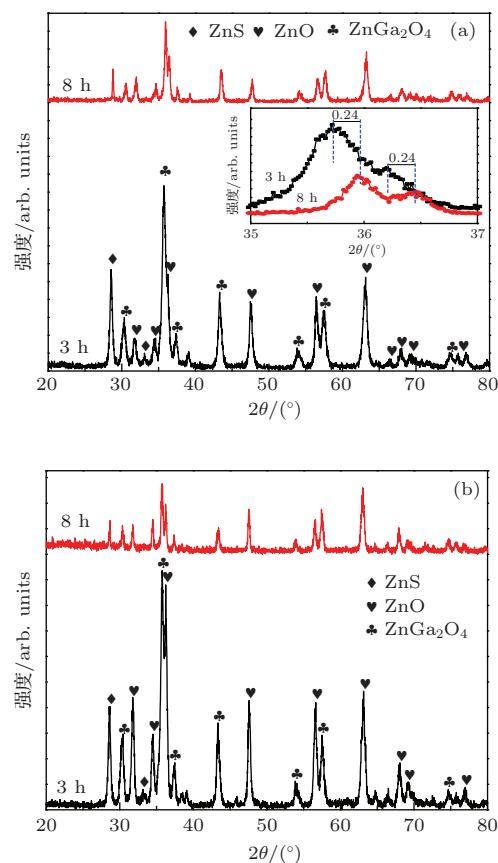


图 1 (网刊彩色) 四组试样的 XRD 谱 (a) 650 °C-3 h, 650 °C-8 h, 内插图为 ZnO 相的最强峰放大图; (b) 700 °C-3 h, 700 °C-8 h
Fig. 1. (color online) XRD spectra of four samples: (a) 650 °C-3 h and 650 °C-8 h, inset shows the enlarged spectra of the strongest peak of ZnO; (b) 700 °C-3 h and 700 °C-8 h.

如图 1(b) 所示, 700 °C-3 h 和 700 °C-8 h 试样的 ZnO 相 XRD 峰没有发生明显偏移, 说明这两组试样 ZnO 薄膜中的 Ga 掺杂量比较接近. 另外, 与 600 °C 试样相比, 700 °C 试样中 ZnO 相与 ZnGa₂O₄ 相的衍射峰强度比增大, 说明 700 °C 试样的 ZnGa₂O₄ 相对含量较少, 可能有更多的 Ga 掺入 ZnO 薄膜.

图 2(a) 为 650 °C-3 h 试样 ZnO 薄膜的 XPS 全谱图 (四组试样全谱中的元素种类相同), 经 C 1s 峰 (284.6 eV) 能量校正后 ZnO 薄膜均有 Zn, O, Ga 元素对应的光电子峰. 图 2(b) 为四组试样全谱图中 Ga 2p 对应光电子峰的高分辨谱,

表1为对应的Ga含量和结合能. Ga 2p_{3/2}峰位于1118.37—1118.7 eV, 说明Ga以Ga³⁺掺入ZnO薄膜[25].

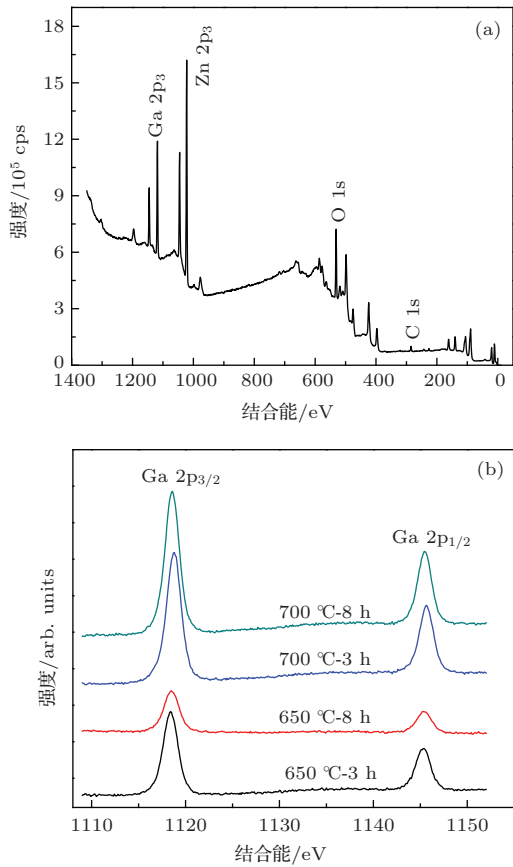


图2 (网刊彩色) (a) 650 °C-3 h 试样的XPS全谱图; (b) 四组试样Ga 2p的XPS谱图

Fig. 2. (color online) (a) XPS spectrum of 650 °C-3 h sample; (b) XPS spectra of Ga 2p of Ga-doped ZnO films.

表1 四组试样的Ga含量和结合能

Table 1. Ga content and binding energy of Ga-doped ZnO films.

	样品			
	650 °C-3 h	650 °C-8 h	700 °C-3 h	700 °C-8 h
结合能/eV	1118.4	1118.7	1118.56	1118.37
含量/at. %	6.16	2.5	15.68	15.55

如表1所列, 生长条件显著影响了ZnO薄膜的Ga掺杂量. 一方面, 热氧化时间延长, Ga掺杂量减小, 这可能是因为延长热氧化时间, 更多的Ga参与反应形成了ZnGa₂O₄相, 使得ZnO薄膜中的Ga掺杂量减小. 另外, 长时间热氧化也会使表面微小晶粒合并, 导致掺杂不均匀[26]. 另一方面, 热氧化温度升高, Ga掺杂量增大, 这可能是因为较高温度

下, Ga更容易向ZnO晶格扩散, 使得ZnO薄膜中的Ga掺杂量增加. 另外, ZnGa₂O₄相对含量减少也表明更多的Ga掺入ZnO薄膜.

图3(a)为650 °C-3 h和650 °C-8 h试样ZnO薄膜的PL谱, 图3(b)为700 °C-3 h和700 °C-8 h试样ZnO薄膜的PL谱, 内插图为700 °C-3 h直接热氧化ZnS生长的ZnO室温PL谱(4个参数条件下直接热氧化ZnS生长的ZnO室温PL谱都主要由388 nm紫外发射峰和500 nm可见光发射峰组成, 紫外光与可见光强度比(I_{UV}/I_{Vis})均小于0.047).

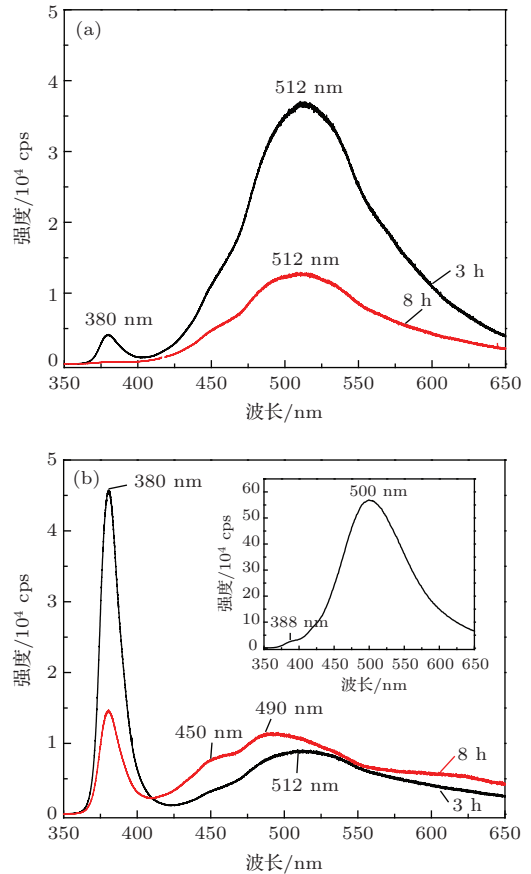


图3 (网刊彩色) 四组试样的PL谱 (a) 650 °C-3 h, 650 °C-8 h; (b) 700 °C-3 h, 700 °C-8 h, 内插图为700 °C-3 h直接热氧化ZnS生长的ZnO室温PL谱

Fig. 3. (color online) PL spectra of Ga-doped ZnO films: (a) 650 °C-3 h and 650 °C-8 h; (b) 700 °C-3 h and 700 °C-8 h, inset shows PL spectrum of ZnO grown directly by thermal oxidation of ZnS at 700 °C-3 h.

如图3所示, Ga掺杂ZnO薄膜出现了380 nm紫外发射峰、450 nm蓝光发射峰、512 nm或490 nm绿光发射峰. 一般认为紫外光发射源于激子与激子碰撞过程中的自由激子复合, 且强烈依赖于晶体质量、化学配比等因素, 而可见光发射则源于薄膜中的各种缺陷[27,28]. ZnO薄膜的紫外发射峰从388 nm蓝移至380 nm, 这是因为Ga掺入ZnO薄

膜产生的过剩载流子增强了薄膜的导电性, 发生了Burstein-Moss效应^[16].

图4为 I_{UV}/I_{Vis} 值随Ga掺杂量的变化曲线. 650 °C-3 h和650 °C-8 h试样的 I_{UV}/I_{Vis} 值分别为0.111和0.022, 而700 °C-3 h和700 °C-8 h试样的 I_{UV}/I_{Vis} 值分别为5.24和1.29. 可见, 热氧化温度升高, Ga掺杂量增加, I_{UV}/I_{Vis} 值增大. 热氧化时间延长, Ga掺杂量降低, I_{UV}/I_{Vis} 值减小.

图5(a)–(d)分别为四组试样ZnO薄膜的表面SEM图, 图5(e)是用镊子刮去700 °C-3 h试样表面ZnO薄膜后的SEM图, 结合XRD分析结果可判断其为尖晶石结构的 $ZnGa_2O_4$.

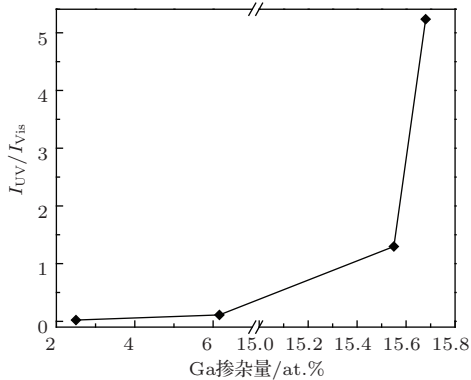


图4 I_{UV}/I_{Vis} 值随 Ga 掺杂量的变化

Fig. 4. I_{UV}/I_{Vis} ratio as a function of Ga doping content.

如图5(a)–(d)所示, 650 °C-3 h薄膜的晶粒分布比较均匀, 平均晶粒尺寸约为1 μm ; 650 °C-8 h薄膜表面晶粒尺寸变得不均一, 结晶质量较差.

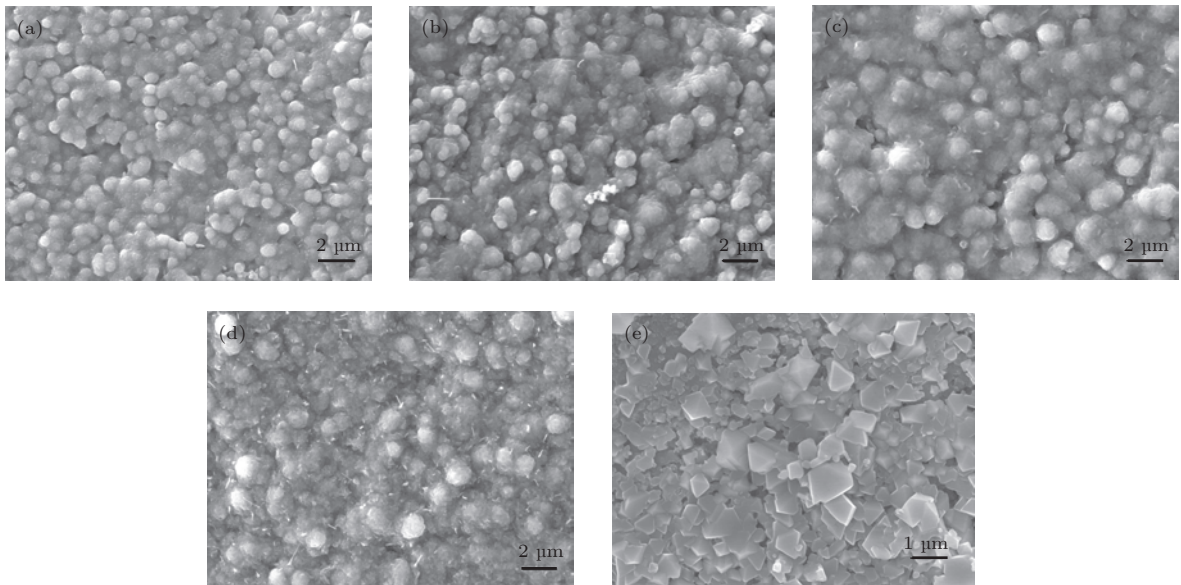


图5 (a) 650 °C-3 h, (b) 650 °C-8 h, (c) 700 °C-3 h, (d) 700 °C-8 h 四组试样 ZnO 薄膜的表面 SEM 图; (e) 700 °C-3 h 试样 $ZnGa_2O_4$ 的 SEM 图

Fig. 5. Surface SEM images of (a) 650 °C-3 h, (b) 650 °C-8 h, (c) 700 °C-3 h, (d) 700 °C-8 h Ga-doped ZnO films; (e) SEM image of $ZnGa_2O_4$ of 700 °C-3 h sample.

700 °C-3 h薄膜表面晶粒分布均匀, 平均晶粒尺寸约为1.3 μm ; 700 °C-8 h薄膜表面晶粒尺寸变小, 但局部晶粒尺寸不均一, 结晶质量有所降低. 另外, 700 °C-8 h薄膜表面生长了许多一维纳米结构, 这些区域极易形成氧空位等缺陷^[29], 这可能是700 °C-8 h试样ZnO薄膜的可见光发射增强的原因.

综上所述, Ga掺杂与ZnO薄膜的结晶质量存在相关性, 并通过改变薄膜的结晶质量影响其PL性能. 随着热氧化温度升高, Ga掺杂量增加, ZnO薄膜表面晶粒尺寸增大且更为均一, 结晶质量改善, I_{UV}/I_{Vis} 值增大. 随着热氧化时间延长, Ga掺杂量降低, ZnO薄膜的结晶质量下降, I_{UV}/I_{Vis} 值减小.

为了深入研究Ga掺杂对ZnO薄膜缺陷和化学计量比的影响, 对四组试样ZnO薄膜XPS全谱中O 1s对应的光电子峰进行了窄能量扫描, 将所得高分辨谱峰进行了分峰拟合, 并计算了ZnO薄膜的化学计量比.

图6为四组试样ZnO薄膜的O 1s峰及分峰结果, 并给出了拟合曲线和实验观测谱线(已扣除背底). ZnO的O 1s峰可以分为晶格氧峰(530.35 eV \pm 0.3 eV)、空位氧峰(531.31 eV \pm 0.3 eV)、吸附氧峰(532.25 eV \pm 0.3 eV)三个高斯峰^[30]. 如图6所示, 各拟合峰与实验谱线符合, ZnO薄膜的O 1s峰均出现了晶格氧峰、空位氧峰、吸附氧峰.

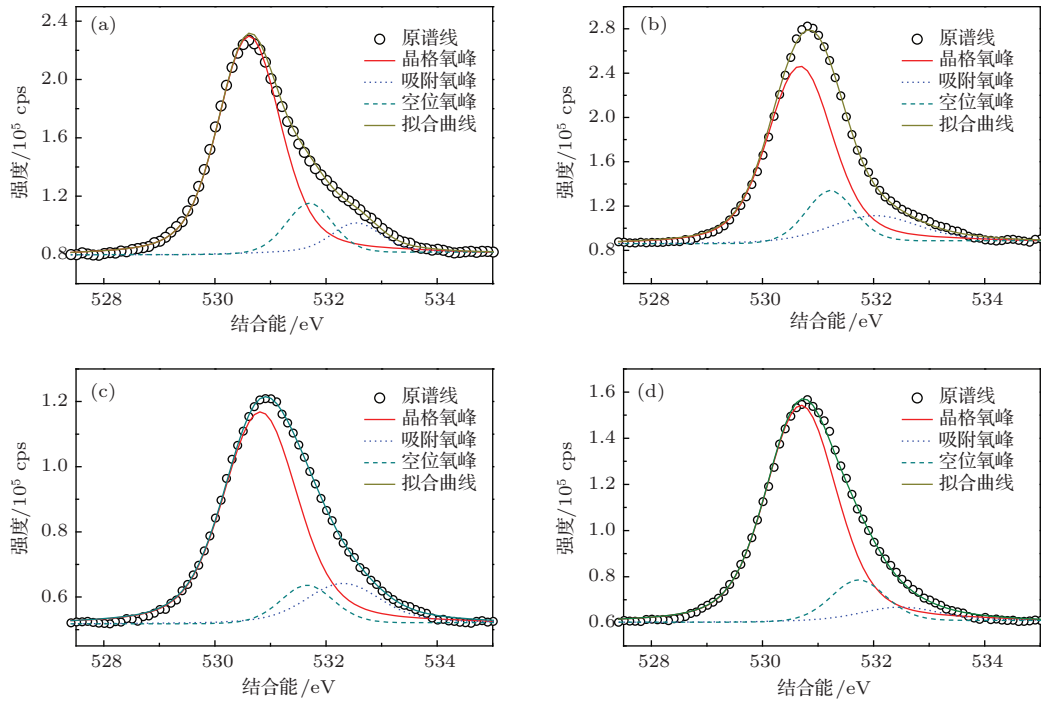


图6 (网刊彩色) 四组试样 ZnO 薄膜 O 1s 的 XPS 谱图及拟合曲线 (a) 650 °C-3 h; (b) 650 °C-8 h; (c) 700 °C-3 h; (d) 700 °C-8 h

Fig. 6. (color online) Curve-fitting XPS spectra of O 1s in Ga-doped ZnO films: (a) 650 °C-3 h; (b) 650 °C-8 h; (c) 700 °C-3 h; (d) 700 °C-8 h.

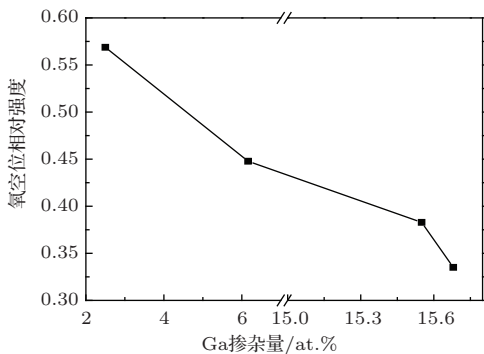


图7 氧空位相对强度随 Ga 掺杂量的变化

Fig. 7. Relative intensity of oxygen vacancy as a function of Ga doping content.

图7为氧空位相对强度(空位氧峰与晶格氧峰的强度比)随Ga掺杂量的变化关系曲线. 如图7所示, 氧空位相对强度随Ga掺杂量增加而降低, 说明Ga掺杂有效抑制了氧空位. 这是由于Ga—O键能高于Zn—O键能, Ga³⁺进入ZnO晶格取代Zn²⁺

更容易结合氧, 从而抑制了氧空位缺陷的产生 [16].

表2为四组试样 ZnO 薄膜的 Zn, O 含量. 热氧化温度升高, Ga 掺杂量增加, Zn/O 比由大于 1 变为小于 1. 在热氧化过程中, 由于温度、氧分压或锌分压等条件的变化, 制备的 ZnO 薄膜会出现氧空位、锌间隙等缺陷, 化学计量比发生变化, 并在导带底附近引入杂质能级 [31–33]. 由于 ZnO 薄膜蓝、绿发光能量为 2.76—2.43 eV, 根据全势线性多重轨道计算的 ZnO 本征缺陷能级 [34], 除了氧空位 (1.62 eV)、锌间隙 (2.9 eV), 可能存在的缺陷还有锌空位 (3.06 eV). 另外, 由于液态金属 Ga 附着于 ZnS 基板表面, 在较高温度下形成的蒸气压降低了锌分压, 也会增大锌空位的形成概率. 因此, 当热氧化温度为 650 °C 时, Ga 掺杂量较少, Zn/O 比大于 1, ZnO 薄膜中的本征缺陷以锌间隙 (2.9 eV) 和氧空位 (1.6 eV) 为主, 可见光发射为绿光发射. 当热氧化温

表2 四组试样 ZnO 薄膜的 Zn, O 含量
Table 2. Content of Zn and O of Ga-doped ZnO films.

	样品			
	650 °C-3 h	650 °C-8 h	700 °C-3 h	700 °C-8 h
晶格氧含量/at. %	30.75	27.97	26.17	33.48
锌含量/at. %	32.74	43.66	24.06	27.31
ZnO 化学计量比 (Zn/O)	1.06	1.56	0.92	0.82

度为700 °C时, Ga掺杂量较多, Zn/O比小于1, ZnO薄膜中的本征缺陷以锌空位(3.06 eV)和氧空位(1.6 eV)为主, 可见光发射为蓝、绿光发射. 可见, Ga掺杂ZnO薄膜的绿光发射主要与锌间隙和氧空位有关, 而蓝光发射主要受锌空位的影响.

4 结 论

本文利用热氧化法在不同参数条件下生长了Ga掺杂范围较宽的ZnO薄膜, Ga以Ga³⁺存在并掺入ZnO晶格取代Zn²⁺. 随着热氧化温度升高, Ga掺杂量增加, ZnO薄膜的紫外光与可见光强度比增大; 随着热氧化时间延长, Ga掺杂量降低, ZnO薄膜的紫外光与可见光强度比减小. 因此, 提高Ga掺杂量有效抑制了ZnO薄膜中的氧空位, 改善了ZnO化学计量比, 提高了薄膜表面结晶质量, 进而影响了薄膜的PL性能.

参考文献

- [1] Liang H K, Yu S F, Yang H Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 101116
- [2] Lupan O, Pauporte T, Viana B, Tiginyanu I M, Ursaki V V, Cortes R 2010 *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** 2083
- [3] Zhang L C, Zhao F Z, Wang F F, Li Q S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 128502
- [4] Heredia E, Bojorge C, Casanova J, Canepa H, Craievich A, Kellermann G 2014 *Appl. Surf. Sci.* **317** 19
- [5] Gao L, Zhang Y, Zhang J M, Xu K W 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 2498
- [6] El-Desoky M M, Ali M A, Afifi G, Imam H 2014 *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **25** 5071
- [7] Shinde S S, Shinde P S, Oh Y W, Haranath D, Bhosale C H, Rajpure K Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 9969
- [8] Miyake A, Kominami H, Tatsuoka H, Kuwabara H, Nakanishi Y, Hatanaka Y 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L1186
- [9] Kaul A R, Gorbenko O Y, Botev A N, Burova L I 2005 *Superlattice Microst.* **38** 272
- [10] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, Lu H J 2005 *J. Cryst. Growth* **279** 447
- [11] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, Tallant D R, Voigt J A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403
- [12] Liu M, Kitai A H, Mascher P 1992 *J. Lumin.* **54** 35
- [13] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, van de Walle C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [14] Ding L H, Yang Y X, Jiang X W, Zhu C S, Chen G R 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1382
- [15] Shen Q H, Gao Z W, Ding H Y, Zhang G H, Pan N, Wang X P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 167105 (in Chinese) [沈庆鹤, 高志伟, 丁怀义, 张光辉, 潘楠, 王晓平 2012 物理学报 **61** 167105]
- [16] Yang Q, Saeki Y, Izumi S, Nukui T, Tackeuchi A, Ishida A, Tatsuoka H 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6928
- [17] Sim K U, Shin S W, Moholkar A V, Yun J H, Moon J H, Kim J H 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** S463
- [18] Park G C, Hwang S M, Choi J H, Kwon Y H, Cho H K, Kim S W, Lim J H, Joo J 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 1552
- [19] Yang Q, Zhou X H, Nukui T, Saeki Y, Izumi S, Tackeuchi A, Tatsuoka H, Liang S H 2014 *Sci. China Tech. Sci.* **57** 2500
- [20] Zhong J, Muthukumar S, Chen Y, Lu Y, Ng H M, Jiang W, Garfunkel E L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3401
- [21] Yang Q, Zhou X H, Nukui T, Saeki Y, Izumi S, Tackeuchi A, Tatsuoka H, Liang S H 2014 *AIP Adv.* **4** 027101
- [22] Lee S Y, Song Y W, Jeon K A 2008 *J. Cryst. Growth.* **310** 4477
- [23] Hou Q Y, Dong H Y, Ma W, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 157101 (in Chinese) [侯清玉, 董红英, 马文, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 157101]
- [24] Sorescu M, Diamandescu L, Tarabasanu-Mihaila D, Teodorescu V S 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 675
- [25] Bhosle V, Tiwari A, Narayan J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 033713
- [26] Zhang X J, Wang G Q, Wang Q P, Gong X Y, Wu X H, Ma H L 2008 *Chin. J. Lumin.* **29** 451 (in Chinese) [张锡健, 王国强, 王卿璞, 龚小燕, 吴小惠, 马洪磊 2008 发光学报 **29** 451]
- [27] Xu X L, Xu J, Xu C M, Yang X J, Guo C X, Shi C S 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 171 (in Chinese) [许小亮, 徐军, 徐传明, 杨晓杰, 郭常新, 施朝淑 2003 发光学报 **24** 171]
- [28] Lim J, Shin K, Kim H W, Lee C 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **107** 301
- [29] Zhong M, Li Y B, Tolizono T, Zheng M J, Yamada I, Delaunay J J 2012 *J. Nanopart. Res.* **14** 804
- [30] Chen M, Wang X, Yu Y H, Pei Z L, Bai X D, Sun C, Huang R F, Wen L S 2000 *Appl. Surf. Sci.* **158** 134
- [31] Hirschwald W H 1985 *Acc Chem. Res.* **18** 228
- [32] Zhang L T, Wei L, Zhang Y, Zhang W F 2007 *Chin. J. Lumin.* **28** 561 (in Chinese) [张丽亭, 魏凌, 张杨, 张伟凤 2007 发光学报 **28** 561]
- [33] Ma Y, Wang W L, Liao K J, Lü J W, Sun X N 2004 *J. Funct. Mater.* **35** 139 (in Chinese) [马勇, 王万录, 廖克俊, 吕建伟, 孙晓楠 2004 功能材料 **35** 139]
- [34] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, Xu F Q, Pa H B 2003 *Nucl. Instrum. Meth. A* **199** 286

Effects of growth conditions on the microstructures and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films*

Zhou Xiao-Hong¹⁾ Yang Qing^{1)2)†} Zou Jun-Tao¹⁾²⁾ Liang Shu-Hua¹⁾²⁾

1) (Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

2) (Shaanxi Province Key Laboratory for Electrical Materials and Infiltration Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 26 September 2014; revised manuscript received 26 November 2014)

Abstract

ZnO has a wide direct band gap of 3.37 eV and a large exciton binding energy of 60 meV at room temperature, which is recognized as one of the promising semiconductors for optoelectronic device applications. However, ZnO generally displays visible defect-related deep-level emission and/or UV near-band-edge emission, which is strongly dependent on the growth method and condition. It has been reported that doping with IIIA elements can improve the optical properties of ZnO. Among them, Ga doping is considered not to induce large lattice distortion of ZnO due to the fact that the bonding lengths of Ga—O and Zn—O are similar and ionic radii of Ga³⁺ and Zn²⁺ are also similar. The gallium related compounds such as triethylgallium, gallium nitrate and gallium oxide are used as the Ga doping sources. It has been proved that ZnO film can be grown directly by the thermal oxidation of ZnS substrate. In this research, the Ga doping is adopted in the growth of ZnO film by applying the molten gallium to the surface of ZnS substrate and performing the subsequent thermal oxidation in the air at 650 and 700 °C for 3 and 8 h, respectively. The effects of growth condition on the microstructures and photoluminescence properties of the Ga-doped ZnO film are investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and photoluminescence at room temperature. In addition, the relationship among the oxidation temperature, oxidation time, Ga doping content and photoluminescence properties is discussed. The results show that the Ga-doped ZnO films grown under different growth conditions exhibit various amounts of Ga content and the gallium is present in the ZnO matrix as Ga³⁺ by partially substituting Zn²⁺. The Ga doping affects the microstructure and photoluminescence property by changing the defect type and level, stoichiometric ratio, and crystal quality of ZnO film. As the oxidation temperature increases, the amount of Ga doping content increases. In addition, the grain size of the Ga-doped ZnO film increases and becomes uniform, and the ratio of ultraviolet emission intensity to visible emission intensity increases. However, as the oxidation time increases, the amount of Ga doping content decreases, the grain size of the Ga-doped ZnO film becomes non-uniform, and the ratio of ultraviolet emission intensity to visible emission intensity decreases.

Keywords: ZnO film, Ga doping, thermal oxidation, photoluminescence

PACS: 78.55.-m, 68.55.Ln, 81.05.Dz

DOI: 10.7498/aps.64.087803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51202191), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2012JQ6002), and the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department of China (Grant No. 12JK0427).

† Corresponding author. E-mail: yangqing@xaut.edu.cn