

氧流量对热蒸发 CVD 法生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的结构及发光特性的影响^{*}

马海林 苏庆兰 伟 刘雪芹[†]

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2008 年 3 月 30 日收到, 2008 年 5 月 12 日收到修改稿)

用热蒸发 CVD 法制备了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料, 并用光致发光(PL)方法研究了其发光特性. X 射线衍射分析显示, 产物为单斜结构的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. 扫描电子显微镜测试表明: 在较小氧流量条件下制备的产物为 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带, 宽度小于 100 nm, 长度有几微米; 较大氧流量时制备出 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶粒结构, 晶粒尺度在 80—150 nm. PL 的测试表明: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构在波长 516 nm 处有很强的绿色发光带, 且随着氧流量的逐渐增加发光强度逐渐减弱. 在氧气中 900°C 退火 2 h 处理后, 发光强度减弱, 进一步证实氧空位缺陷是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料发光的主要因素.

关键词: 光致发光, 氧流量, 纳米结构, Ga_2O_3

PACC: 7855E, 7360L, 6170A

1. 引言

Ga_2O_3 是一种多功能材料^[1,2], 在磁学、光学和半导体领域备受关注, 它具有禁带宽度高, 电子漂移饱和速度快, 介电常数小, 热稳定性好, 耐高温性能好, 在室温下不溶于水、酸、碱、化学稳定性好等诸多优良性能. Ga_2O_3 晶体有 α , β , γ , δ 和 ϵ 等多种形态^[3], 其中最为常见的是六方结构的 α 相和单斜结构的 β 相, 在 380°C 下, α 相可直接转变为 β 相. Ga_2O_3 最突出的特性属它是一种性能优越的宽带隙半导体材料(室温下带隙宽约为 4.8 eV)^[4], 是制造高亮度蓝、绿光发光器件的优质材料^[5,6], 同时它还作为一种透明的氧化物半导体, 在光电子器件方面有着广阔的应用前景^[7,8], 可用作 Ga 基半导体材料的绝缘层, 以及紫外线滤光片^[9-11].

目前, 对于纳米 Ga_2O_3 的研究主要集中在材料制备方面, 人们已经用不同方法合成, 例如, 碳热还原法、气相外延法、热退火法、物理蒸发法等, 而有关光学性能方面的研究较少, 尤其是研究工艺参数对 Ga_2O_3 的光致发光的影响. Blasse 等人^[12]认为 Ga_2O_3 晶体的缺陷带发射很可能归因于 Ga 空位、O

空位、以及 Ga-O 空位对 (V_{O} , V_{Ga}). Harwig 等^[11]认为施主上的一个电子和受主上的一个空穴的重新组合是 Ga_2O_3 纳米结构发蓝光或绿光的主要原因. 本文用热蒸发 CVD 方法得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的纳米带和纳米晶粒, 研究了氧流量对生长 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的结构和发光特性的影响.

2. 实验方法

以金属镓为原料在水平高温真空管式炉中制备得到 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料. 将单晶硅片在丙酮溶液中超声波清洗 30 min, 烘干后溅射一层 20 nm 厚的金膜作为催化剂. 500 mg 高纯镓(99.999%)置于氧化铝舟中, 镀有金膜的硅片衬底放置在距离蒸发源 10 mm 下游, 然后将装有蒸发源和衬底的氧化铝舟放入管式炉中. 系统抽真空并通氩气反复清洗后, 以 20°C/min 的速率升温分别加热至 1050°C, 然后通入 Ar(60sccm)和 O_2 (2.5, 10, 20 sccm), 系统压强维持在 5×10^2 Pa 下保持 60 min. 反应结束后, 观察到在衬底上均有白色絮状物质.

用 X 射线衍射仪(XRD, JAPAN RIGAKU D/Max-2400, Cu/K α radiation, $\lambda = 0.15405$ nm)对样品进

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50402024, 50872047)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xqliu@lzu.edu.cn

行物相分析. 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800)对样品的形貌进行观察. 室温条件下用 RF-540 型荧光光谱仪进行光致发光性能的测试.

3. 实验结果与讨论

图 1 为不同氧流量条件下制备的样品的 X 射线衍射图. 结果表明不同实验条件下制备的样品结构基本相同, 均为单斜结构的多晶 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, 属于 $C2/m$ 点群. 计算其晶体结构常数为 $a = 5.81\text{\AA}$, $b = 3.04\text{\AA}$, $c = 12.23\text{\AA}$, $\beta = 103.7^\circ$ (卡片号: ICDD PDF NO. 76-0573). 由于 Au 膜较薄, 所以在样品的掠角入射 X 射线衍射谱图中并未观察到 Au 的峰. 值得注意的是随着氧流量的增加, 样品的衍射峰强度逐渐增强. 由 Sherrer 公式($D = K\lambda / (W \cos\theta)$)可以计算得到样品的晶粒尺寸, 结果如图 2 所示. 发现样品的晶粒尺寸随着氧流量的增加逐渐变大. 这是因为氧流量增加, 反应气氛中的氧浓度增大, 使得金属镓和氧气反应的更加充分, 有利于晶粒的长大, 样品的结晶度也逐渐好转. 换言之, 随着氧浓度的增加, 样品中的氧空位缺陷逐渐减少, 这也是衍射峰强度增强的一个原因. Binet 等人^[13]也认为衍射峰强度增强是跟样品中氧的缺陷的减少有关.

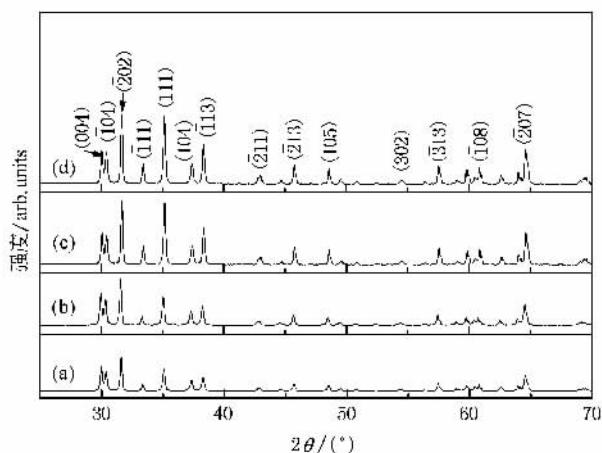


图 1 不同氧流量条件下制备的样品的 X 射线衍射图 (a) 2 sccm ;(b) 5 sccm ;(c) 10 sccm ;(d) 20 sccm

图 3 为不同氧流量实验条件下制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构的 SEM 形貌图: 在较低氧流量时(O_2 : 2 sccm)时形成尺度较为均匀的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带, 宽度小于 100 nm, 长度有几微米甚至几十微米如图 3 (a); 氧流量较大时制备的三个样品为纳米晶粒结构, 晶粒尺度在 80—150 nm 如图 3 (b)(c)(d); 说

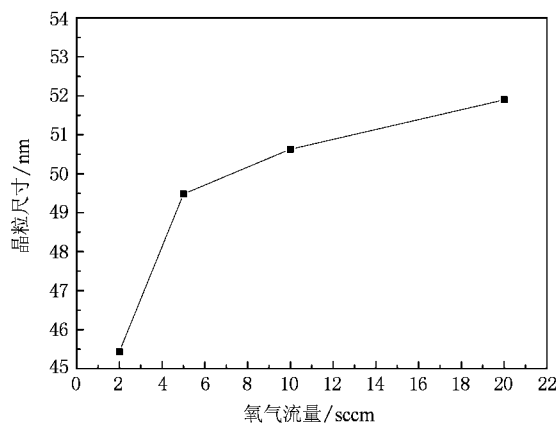


图 2 样品晶粒尺寸随氧流量的变化

明氧流量对热蒸发 CVD 法制备 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的形貌有很大影响.

用谢乐公式计算的是晶粒大小, 而电镜照片观察到的是颗粒尺寸. 一般一个颗粒不只包含一个晶粒, 这也是本文中电镜照片观察到的尺寸要比用谢乐公式计算的更大的原因.

分析 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构生长机理^[14,15], 在较高的温度下, 催化剂 Au 与气相物质一起形成共溶的合金液滴, 从而在气相反应物和衬底之间形成一个对气体具有较高容纳系数的气液界面层, 该界面层不断吸收气相中的 Ga 和 O 形成过饱和后, 界面层在衬底表面析出原子形成晶核促使晶体生长. 晶体生长的形貌和过饱和度有密切关系, 在较大的氧气流量时, 过饱和度大, 成核速度快, 容易形成晶粒状 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; 相反, 在较低过饱和度中容易形成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带.

图 4 是在不同氧流量实验条件下制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料的室温光致发光谱, 激发光波长为 325 nm. 从图中可以看出在波长 516 nm 处有一很强的绿色发光带. 随着氧流量的增加, 发光强度逐渐减弱.

有关 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构的蓝光或绿光发射峰形成的发光机理, 有文献报道^[13]认为晶体缺陷导致 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的发绿光, 晶体的缺陷带发射很可能归因于 Ga 空位、O 空位以及 Ga-O 空位对. Blasse 等^[12]提出氧空位缺陷(V_O)作为施主, 受主是由镓和氧的空位对(V_O, V_{Ga})构成, 施主上的一个电子和受主上的一个空穴复合是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 发蓝光或绿光的原因.

我们在高温条件下合成 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构, 很容易形成大量的氧空位缺(V_O)以及镓和氧的空位

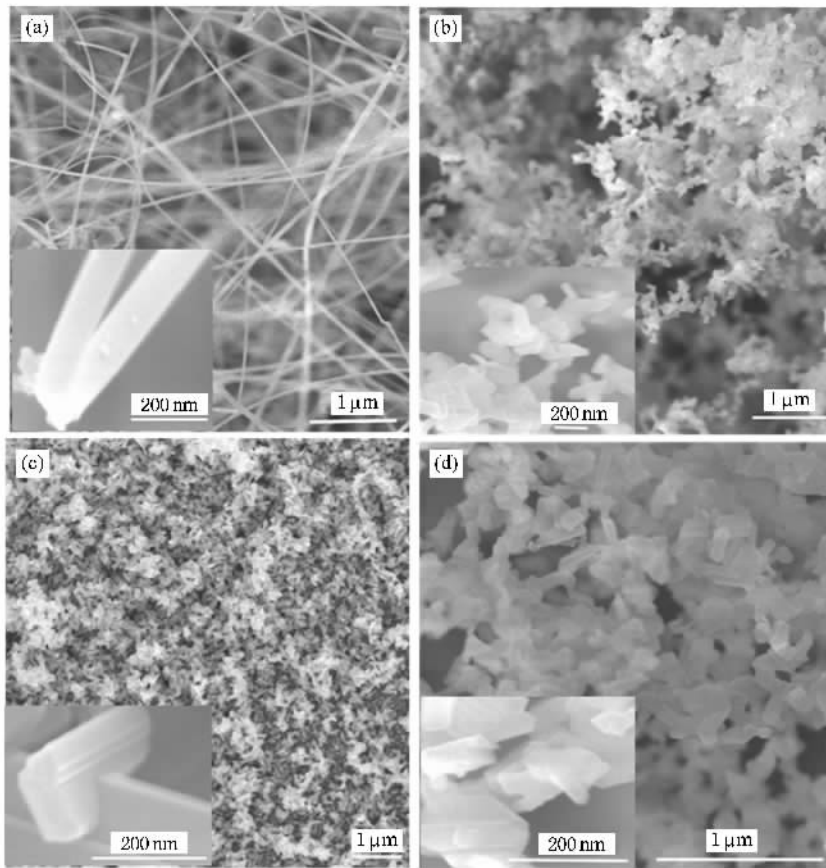


图3 不同氧流量条件下制备的样品的 SEM 照片 (a) O_2 : 2 sccm ;(b) O_2 : 5 sccm ;(c) O_2 : 10 sccm ;(d) O_2 : 20 sccm

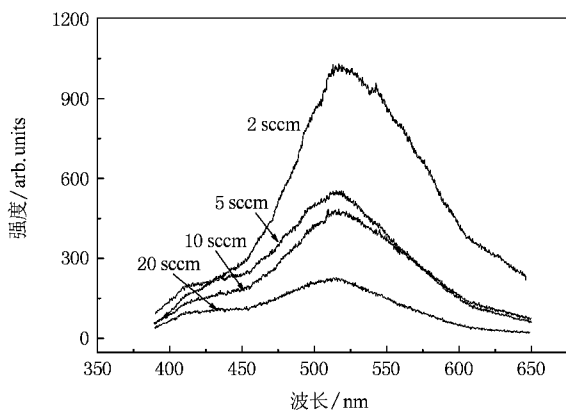


图4 不同氧流量下制备的样品的的光致发光谱

对 (V_0, V_{Ga}) . 在波长 325 nm 紫外光的激发下, Ga_2O_3 的价带电子被激发到导带上, 在导带中自由运动, 最终弛豫到氧空位缺陷形成的施主带上, 与镓-氧空位对形成的受主带发生复合, 从而发射绿光(图5所示). 随着氧流量的增加, 样品的 PL 谱强度逐渐减弱, 说明氧流量的增加使样品中氧空位缺

陷减小, 导致发光强度减弱. 氧流量为 2 sccm 时, 形成的 $\beta-Ga_2O_3$ 纳米带尺度较小、比表面积较大, 容易形成浓度很强的氧空位缺陷, 所以 $\beta-Ga_2O_3$ 纳米带样品的发光强度最强.

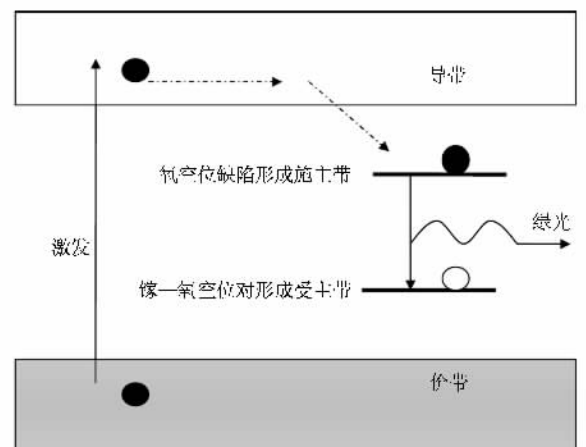


图5 样品的光致发光机理模型

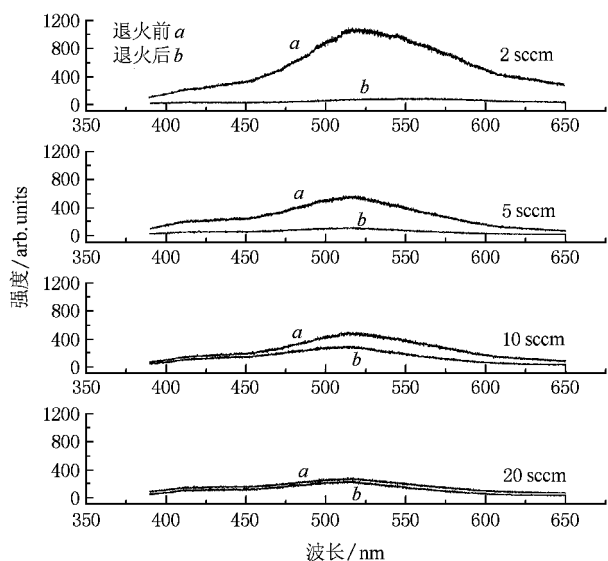


图6 在氧气气氛中 900℃退火 2 h 后样品的光致发光比较图

为了进一步研究 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构的发光起源,我们将所有样品在氧气气氛中 900℃退火 2 h,然后再测其 PL 谱,如图 6 所示.发现除了氧流量在 20 sccm 下制备的样品的 PL 谱发光强度几乎没有发生变化外,其余样品的 PL 谱发光强度均有所减弱.我们认为在氧流量在 20 sccm 时制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶样品,由于氧流量较高,样品中的氧空位缺陷浓度接近饱和,即使将样品在氧气气氛中 900℃退火 2 h 后其氧空位缺陷浓度也基本不变,所以退火前后样

品的 PL 强度几乎没有发生变化.氧流量较低时制备的另外三个样品中含有大量的氧空位缺陷,在氧气气氛中 900℃退火 2 h 后,样品中的氧空位缺陷浓度大大减小,所以 PL 强度显著下降.从图 6 可以看出,在氧流量为 2 sccm 时制备的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带的发光强度退火前后变化最大,这是因为纳米带的比表面积大、更容易形成氧空位缺陷,同时退火时与氧复合也最强,导致退火前后发光强度变化也最大.这就进一步说明氧空位缺陷是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料发光主要原因.

4. 结 论

用热蒸发 CVD 法在不同实验条件下制备了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构,并研究了样品的室温荧光光谱.研究发现,氧流量的不同导致氧化镓形貌的不同,较低氧流量更有利于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米带的形成,宽度小于 100 nm,长度有数微米;氧流量较大时产物为大量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米晶粒,晶粒尺度在 80—150 nm. PL 测试表明,氧空位缺陷使 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米结构在波长 516 nm 处形成绿光发光带,且随着氧流量的逐渐增加发光强度逐渐减弱.在氧气气氛中 900℃退火 2 h 处理后,发光强度减弱,进一步证实氧空位缺陷是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米材料发光的主要因素.

[1] Zoltan H, Jozsef M, Gabor K 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3792
 [2] Wu X C, Song W H, Huang W D, Pu M H, Zhao B, Sun Y P, Du J J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **328** 5
 [3] Rustum Roy, Hill V G, Osborn E F 1952 *J. Am. Chem. Soc.* **74** 719
 [4] Tippins H H 1965 *Phys. Rev. A* **140** 316
 [5] Nogales E, Mendez B, Piqueras J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113112
 [6] Bezryadin A, Lau C N, Tinkham M 2000 *Nature* **404** 971
 [7] Feng P, Xue X Y, Liu Y G, Wan Q, Wang T H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112114

[8] Sears G W 1953 *Acta Metall.* **1** 457
 [9] Sears G W 1955 *Acta Metall.* **3** 361
 [10] Sears G W 1955 *Acta Metall.* **3** 367
 [11] Harwig T, Kellendonk F 1978 *J. Solid State Chem.* **24** 255
 [12] Blasse G, Bril A 1970 *J. Phys. Chem. Solids* **31** 707
 [13] Binet L, Gourier D 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1241
 [14] Jalilian R, Yazdanpanah M M, Pradhan B K, Sumanasekera G U 2006 *Chem. Phys. Lett.* **426** 393
 [15] Huang Y, Yue S L, Wang Z L, Wang Q, Shi C Y, Xu Z, Bai X D, Tang C H, Gu C Z 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 796

Influence of oxygen pressure on the structure and photoluminescence of β -Ga₂O₃ nano-material prepared by thermal evaporation^{*}

Ma Hai-Lin Su Qing Lan Wei Liu Xue-Qin[†]

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 30 March 2008; revised manuscript received 12 May 2008)

Abstract

We have prepared the gallium oxide (β -Ga₂O₃) nanomaterials from gallium and oxygen by thermal evaporation in the argon atmosphere and researched their photoluminescence (PL). X-ray diffraction (XRD) revealed that the synthesized products are monoclinic gallium oxide, and its morphology as observed by the scanning electron microscope (SEM) revealed that Ga₂O₃ nanobelts with breadth less than 100 nm and length of several micrometers are synthesized under low oxygen pressure, while nanoparticles are synthesized under high oxygen pressure. Room-temperature photoluminescence under excitation of 325 nm shows that the β -Ga₂O₃ nanostructures have stable emission at 516 nm, which may be related to the defects such as the oxygen vacancies and the gallium-oxygen vacancy pairs.

Keywords : photoluminescence, oxygen pressure, nanostructure, Ga₂O₃

PACC : 7855E, 7360L, 6170A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50402024, 50872047).

[†] Corresponding author. E-mail : xqliu@lzu.edu.cn