

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНІВ ЗАХОПЛЕННЯ В КРИСТАЛАХ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ ТА $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ МЕТОДОМ ФРАКЦІЙНОГО ТЕРМОВИСВІЧУВАННЯ

А. Лучечко, В. Васильців, Л. Костик, М. Кушлик, Д. Слободзян

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна*

andriy.luchechko@lnu.edu.ua

Приведено результати дослідження спектрів люмінесценції і термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) в монокристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3$ легованих іонами хрому, вирощених методом оптичної зони плавки. В спектрі люмінесценції домішки хрому в оксиді галію за кімнатної температури, на фоні широкої смуги люмінесценції в спектральній ділянці 720-780 нм, яка зумовлена переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, спостерігаються R -лінії (переходи ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$). В спектрі люмінесценції твердих розчинів R -лінії за кімнатної температури не помітні, а свічення зосереджене в широкій смугі люмінесценції з максимумом поблизу 775 нм (переходи ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$). Легування $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ іонами Cr^{3+} приводить до появи максимуму ТСЛ при 285К, якому відповідають пастки із глибиною залягання 0,59 еВ. В кристалах твердого розчину спостерігається зміщення максимуму ТСЛ в область низьких температур до 225К і зростання його півширини. Для аналізу складного максимуму ТСЛ при 225К використано метод фракційного термовисвічування. Встановлено, що в твердих розчинах цей максимум складається щонайменше із 4 елементарних максимумів, які зумовлені звільненням електронів з пасток з енергіями активації в діапазонах 0,4-0,42 і 0,48-0,495 еВ.

Ключові слова: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, тверді розчини, термостимульована люмінесценція, енергія активації.

Вступ

Оксид галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ привертає увагу дослідників як ультраширокозонний ($E_g \sim 4,8$ еВ) напівпровідник для силової електроніки [1-3] та оптоелектроніки УФ діапазону [4-6]. В останні роки встановлено, що в системі $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ можуть утворюватися неперервні тверді розчини зі структурою $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [7]. Збільшення концентрації індію в твердому розчині супроводжується зменшенням ширини забороненої зони матеріалу [8]. Існування твердих розчинів на основі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ відкриває додаткові можливості для варіації електричних, оптичних, люмінесцентних і фотоелектричних властивостей матеріалу, створення на його основі гетероструктур і, як наслідок, до більш широкого практичного використання матеріалу в електроніці та оптоелектроніці УФ-діапазону [7,9].

В літературі опубліковано чимало робіт присвячених дослідженню енергетичних рівнів, які створені домішками і власними дефектами в забороненій зоні $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ поблизу краю однієї із зон [10-15]. Такі дефекти можуть захоплювати носії заряду і їх називають центрами захоплення (прилипання) або пастками [16]. Для дослідження

пасток для електронів в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, використовують різні методи, зокрема перехідну спектроскопію глибоких рівнів (DLTS) [10], оптичну спектроскопію глибоких рівнів [12] та термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) і термостимульовану провідність (ТСП) [13-15].

Метод ТСЛ є одним з основних методів дослідження пасток у широкозонних матеріалах [16-18]. ТСЛ - це процес, при якому акумульована в кристалі енергія зовнішнього іонізуючого випромінювання перетворюється на енергію випромінювання квантів світла під дією нагрівання кристала, як правило, зі сталою швидкістю. При цьому на кривій термолюмінесценції виникає низка максимумів, кожному з яких відповідає свій центр захоплення. Перевагою методу ТСЛ є його висока чутливість, точність, наочність результатів і відносна простота проведення експериментів. Вже сам вигляд кривої ТСЛ дає першу якісну інформацію про розподіл пасток в кристалі. Енергію термічної активації носіїв заряду з пасток можна визначати використовуючи різноманітні параметри кривих ТСЛ [16-18]. Ці методи можна застосовувати лише для ізолюваних максимумів або максимумів, які слабо перекриваються.

Розрахунок параметрів пасток ускладнюється, якщо в кристалі є пастки, які утворені кількома типами дефектів з дискретними, але близько розташованими енергіями активації, або, якщо пастки неперервно розподілені по енергіях. У цьому випадку, для підвищення точності визначення параметрів пасток, зокрема енергій термічної активації носіїв заряду, використовують більш інформаційний метод фракційного термовисвічування (ФТВ) [16,18]. Суть методу ФТВ також полягає у опроміненні зразка іонізуючим випромінюванням за низької температури для накопичення значної світлосуми. Далі використовується режим модуляції температури, при якому після кожного часткового нагрівання та реєстрації сигналу люмінесценції зразок швидко охолоджується до температури, за якої інтенсивність свічення досягає мінімального значення. Кожен наступний цикл вимірювання починається при температурі вищій на кілька градусів від початкової температури попереднього циклу. Нагрівання і реєстрація відбувається до того часу, поки реєструється свічення кристалу. При ФТВ чутливість каналу реєстрації інтенсивності необхідно збільшити порівняно з чутливістю, яка використовується для реєстрації інтегральних кривих ТСЛ. Це дозволяє отримувати навіть до 20 і більше циклів нагрівання і охолодження в інтервалі температур 90-300 К. Розділення в часі етапів реєстрації експериментальних даних та їх математичної обробки за допомогою персонального комп'ютера (ПК) дозволяє отримувати досить точні значення енергій активації та інших параметрів пасток. Енергія активації пасток визначається за нахилом лінійних ділянок на графіку $\ln(I)=f(1/T)$, а наявність декількох десятків точок на лінійній ділянці дає можливість визначити енергії пасток з високою точністю. В цьому і полягає перевага фракційного методу у порівнянні з будь-яким іншим однократним методом.

Оскільки тверді розчини на основі оксиду галію привернули увагу дослідників зовсім недавно, то рівні захоплення, які створені як власними дефектами так і легуючими домішками в матеріалі на сьогоднішній день практично не досліджені. Такі дослідження енергетичних рівнів є надзвичайно актуальними для практичного застосування матеріалу. Тому, дана робота присвячена дослідженню кривих ТСЛ і ФТВ зразків твердого розчину $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ легованих домішкою хрому.

Зразки і методика досліджень

Дослідження ТСЛ і ФТВ проводили на зразках монокристалів оксиду галію β -Ga₂O₃:0,05%Cr і твердого розчину β -Ga_{1,9}In_{0,1}O₃:0,05%Cr вирощених методом оптичної зонної плавки. Для вирощування кристалів використовували оксид галію β -Ga₂O₃ та оксид індію In₂O₃ чистотою 4N. Легуючу домішку хрому у вигляді оксиду Cr₂O₃ додавали у шихту для виготовлення керамічних стержнів. Концентрація домішки хрому шихті була 0,05 ат.%. Після ретельного перемішування і пресування суміші оксидів, керамічні стержні спікали в електропечі за температури 1300°C протягом 10 год. Ріст монокристалів здійснювали на повітрі. Швидкість витягування кристалів складала 3 мм/год при швидкості обертання 2 об/хв. Монокристали вирощували вздовж кристалографічного напрямку [010]. Вирощені монокристали мали довжину 30 мм, діаметр 5-7 мм. Зразки для дослідження товщиною ~0,2 мм виколювали із вирощених монокристалів по площині сколювання (100). Концентрація індію у вирощених кристалах меншою ніж у вихідній сировині і складала близько ~ 10%.

Для реалізації дослідження кривих ТСЛ у режимі фракційного нагріву потрібно перш за все забезпечити пилкоподібну зміну температури на фоні її неперервного зростання і одночасну реєстрацію температури та інтенсивності люмінесценції. Величезний масив експериментальних даних зумовлює необхідність використання ПК для управління і проведення експерименту, а також для опрацювання даних. Досліджуваний зразок поміщали в кріостат. Конструкція кристалотримача кріостата забезпечувала малу теплову інерційність. Температуру зразка контролювали за допомогою мідь-константової термопари. ЕРС термопари вимірювали вольтметром та подавали на один із каналів цифрового входу контролера L-Card E14-140, який через USB порт був під'єднаний до ПК. Вимірвальна програма на ПК через заданий час (1с) проводила зчитування поточного значення температури (ЕРС термопари), проводила вимірювання інтенсивності люмінесценції (за струмом ФЕП) і через інший цифровий вхід контролера подавалася на ПК. Крім того, через цифрові виходи контролера подавали сигнал управління на блок живлення нагрівника і на систему охолодження кріостата. Таким чином, в установці була реалізована схема терморегулювання, яка забезпечувала нагрів і охолодження зразка по заданому закону, який можна легко змінювати у програмі. Реєстрацію свічення кристалу здійснювали по "червоній" люмінесценції хрому (Cr³⁺) на довжині хвилі 715 нм, яка виділялася монохроматором спектрофотометра СФ-4А. Реєстрація інтенсивності термолюмінесценції здійснювалася по струму на виході фотопомножувача ФЕП-84, який реєструвався цифровим вольтметром-електрометром В7-30. З цифрових виходів вольтметра сигнал інтенсивності подавали на другий канал цифрового входу контролера L-Card E14-140.

Для одержання кривих ТСЛ і ФТВ зразок охолоджували до температури рідкого азоту, опромінювали світлом із області фундаментального поглинання ($\lambda=250$ -260 нм) через кварцовий монохроматор спектрофотометра СФ-4А протягом 10 хв. Після закінчення опромінення проводили реєстрацію інтенсивності люмінесценції в процесі лінійного або пилкоподібного нагріву.

Результати та їх обговорення

Кристал твердого розчину легований хромом β -Ga_{1,9}In_{0,1}O₃:0,05%Cr як і кристал оксиду галію β -Ga₂O₃:0,05%Cr, мав зелене забарвлення, зумовлене широкими смугами поглинання у видимій ділянці спектру. Збудження кристалу світлом із області широких

смуг поглинання ($\lambda = 430-450$ нм) або в області фундаментального поглинання для обох кристалів приводило до виникнення червоної люмінесценції. На рис. 1 приведено спектри свічення кристалів оксиду галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ (а) та твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ (б) при кімнатній температурі та температурі рідкого азоту. Спектр свічення є характерними для іона тривалентного іона хрому, розташованого в октаедричному оточенні. За кімнатної температури в спектрі люмінесценції кристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ спостерігається широка смуга свічення в діапазоні 650-900 нм (перехід ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) на фоні якої виділяються R-лінії (переходи ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) при 689,7 нм і 696,6 нм. На відміну від кристалів оксиду галію, в кристалах твердого розчину в спектрі люмінесценції за кімнатної температури в основному проявляється широка смуга, яка відповідає електронно-коливним переходам ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в іонах хрому. При температурі рідкого азоту у люмінесценції обох кристалів домінують R-лінії. Крім того, для кристалу $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$, на фоні широкої смуги спостерігається низка фононних повторень R-ліній.

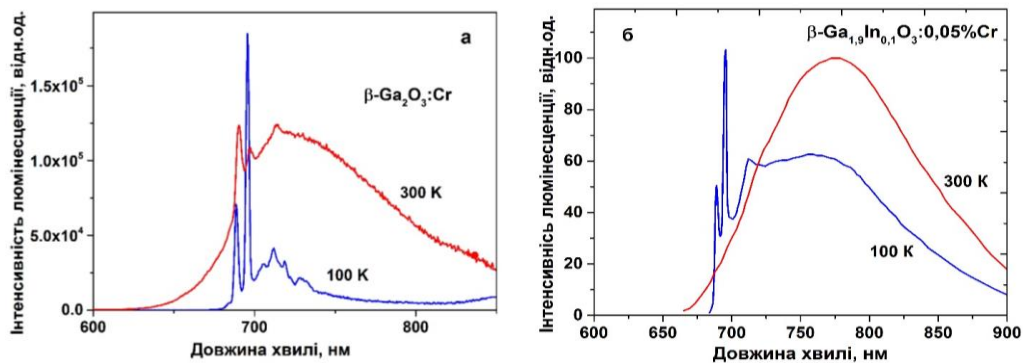


Рис. 1. Спектри свічення кристалів оксиду галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ (а) та твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ (б) при кімнатній (червона крива) і температурі рідкого азоту (синя крива).

Якщо кристал оксиду галію чи твердого розчину оксиду галію – оксиду індію опромінити при низькій температурі (~ 100 К) світлом із області зона-зонних переходів (250-260 нм), то при наступному нагріванні кристалу виникає ТСЛ з випромінюванням у червоній ділянці спектру. Реєстрацію свічення ТСЛ кристалів здійснювали по “червоній” люмінесценції іонів хрому (Cr^{3+}) на довжині хвилі 715 нм яка виділялася спектрофотометром. На рис. 2а представлена типова крива ТСЛ кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$, легованих домішкою хрому.

Видно, що для оксиду галію, легованого домішкою хрому з концентрацією 0,05%Cr спостерігається один інтенсивний максимум ТСЛ при поблизу 285 К. (рис. 2а). Рівні захоплення, які проявляються в цьому максимумі ТСЛ мають глибину 0,59 еВ, а їх концентрація досягає 10^{18} см^{-3} і визначається вмістом домішки хрому.

На рис. 2б. показана крива ТСЛ кристалів твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05 \text{ ат.}\% \text{ Cr}$, опромінених при 90 К світлом із області фундаментального поглинання. В кристалах твердого розчину спостерігається значно складніша крива ТСЛ. По перше, максимум ТСЛ зміщений в сторону низьких температур аж до 225 К і має значно більшу півширину, ніж для кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%$. Очевидно, що ця крива

ТСЛ є результатом накладання кількох близько розташованих максимумів ТСЛ. Методом комп'ютерного моделювання цю складну криву ТСЛ розклали щонайменше на чотири елементарні максимуми. Пунктирні криві на рис. 26 представляють розклад отриманої кривої ТСЛ на елементарні смуги.

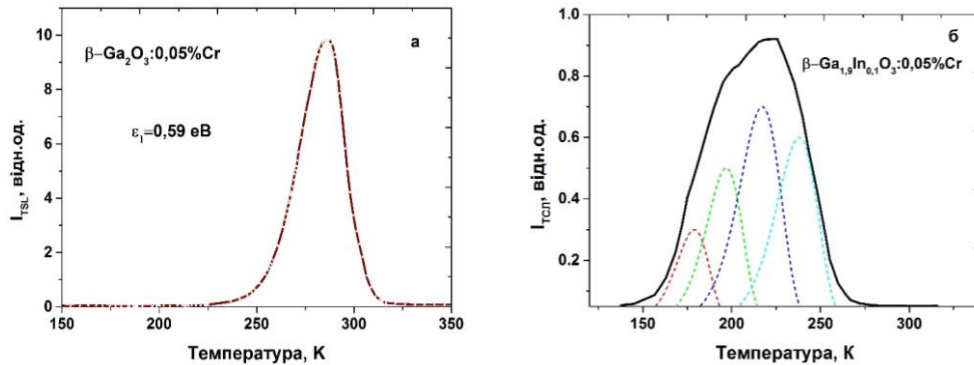


Рис. 2. Криві ТСЛ кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : 0,05\%\text{Cr}$ (а) та $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3 : 0,05\%\text{Cr}$.

Оскільки крива ТСЛ для кристалів твердого розчину з вмістом індію $\sim 10\%$ є складною і представляє собою суперпозицію кількох близько розташованих максимумів, то були проведені додаткові дослідження пасток у цих кристалах у режимі фракційного термовисвічування.

Для одержання кривих ФТВ зразок охолоджували до низької температури (90К) і опромінювали світлом з довжиною хвилі, яка відповідає зона-зонним переходам протягом 10 хвилин. Після закінчення опромінення проводилася реєстрація інтенсивності люмінесценції в процесі пілкоподібного нагріву.

На рис. 3 приведена типова залежність температури кристалу від часу при проведенні вимірів ФТВ в режимі пілкоподібного збільшення температури. По осі абсцис відкладено час, а по осі ординат-температуру зразка. Похідна від кривої дає швидкість нагріву в кожен момент часу. У нашому випадку швидкість нагріву складала $0,14 \text{ K/s}$. Під час кожного циклу лінійного наростання температури один раз в секунду вимірювали інтенсивність люмінесценції і фіксували температуру. По закінченні кожного циклу нагріву проводили швидке охолодження кристалу і починали наступний цикл вимірювання. Приріст температури від циклу до циклу складав $\Delta T \approx 3\text{-}5\text{K}$. Після того, як була здійснена задана кількість циклів нагрівання і охолодження на основі отриманого масиву даних розраховували температуру, обернену температуру, величини інтенсивностей ТСЛ і висвітлених світлосум та інші параметри для кожного із циклів.

В результаті дослідження ФТВ було отримано сімейство кривих представлених на рис. 4а, огинаюча до яких відтворює криву ТСЛ в режимі лінійного нагріву. Максимум огинаючої кривої, як і у випадку рис. 2б, знаходиться при температурі приблизно 225 К.

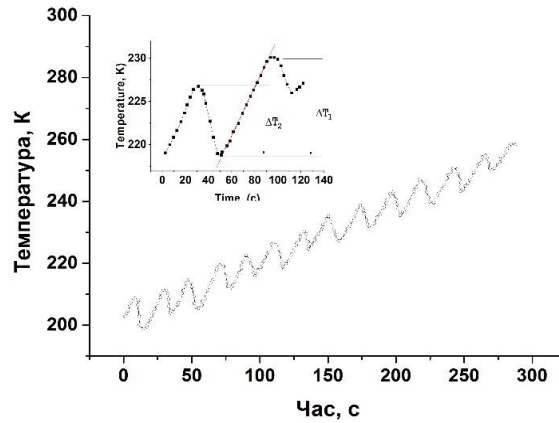


Рис. 3. Залежність температури від часу при дослідженні кривих термостимульованої люмінесценції в режимі ФТВ. На вставці представлено фрагмент одного циклу нагрівання – охолодження кристалу.

Якщо відкласти $\lg I$ як функцію $1/T$ в процесі пилкоподібного нагріву, то отримаємо сімейство кривих, які приведені на рис. 4б. За нахилом лінійної ділянки було розраховано енергію активації для кожного із циклів. Кількість пасток (в одиниці об'єму) є пропорційною до світлосуми L_i , що висвітлюється протягом кожного циклу за однаковий період часу.

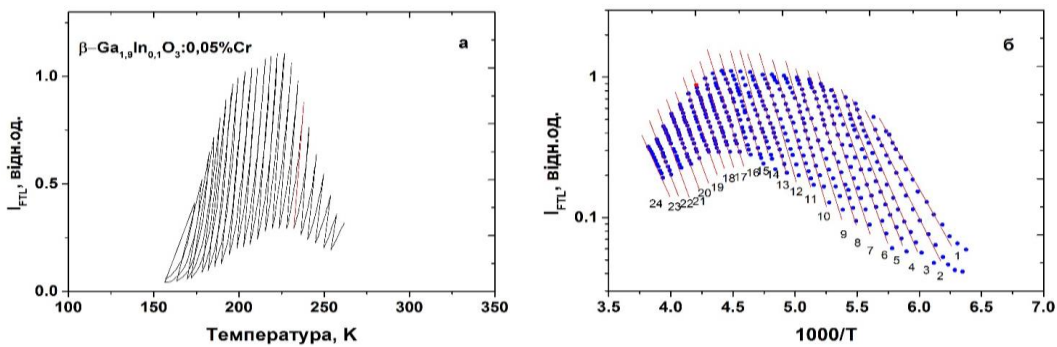


Рис. 4. Експериментальна залежність інтенсивності ТСЛ від температури в режимі пилкоподібного нагріву для кристалу твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05 \text{ ат.}\% \text{ Cr}$ (а). Залежність логарифму інтенсивності ТСЛ від оберненої температури в режимі пилкоподібного нагріву для кристалу $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05 \text{ ат.}\% \text{ Cr}$ (б) (за нахилом прямих розрахована енергія активації для кожного циклу нагріву).

Для розрахунку енергії активації ϵ використовували метод початкового наростання інтенсивності свічення. Було побудовано графічні залежності $\lg(I)=f(1000/T)$ і для кожного із 24 циклів нагрівання розраховано енергії активації (за лінійним нахилом). Отримані результати середнього значення енергії активації для кожного із циклів

вимірювання занесені в таблицю 1. У цій же таблиці представлені максимальне значення температури $T_{i\text{-max}}$, інтенсивності свічення I_{max} та світлосуми L_i , висвітленої протягом одного циклу нагрівання, ω -частотний фактор, H_ε - функція розподілу пасток за енергіями і H_ω - функція розподілу пасток за частотними факторами.

Таблиця 1.
Результати розрахунку параметрів пасток в кристалах $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05 \text{ ат.}\% \text{ Cr}$

| № циклу | $T_{i\text{-max}}$, К | $I_{\text{max}} \cdot 10^{-8}$, А | $L_i \cdot 10^{-7}$ | $\Delta\varepsilon$ | ω | H_ε | H_ω |
|---------|------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 173,8 | 0,41 | 1,77 | 0,4 | | | |
| 2 | 178,3 | 0,52 | 1,74 | 0,4 | | | |
| 3 | 182,5 | 0,65 | 1,98 | 0,41 | $2,57 \cdot 10^{11}$ | $1,77 \cdot 10^{-5}$ | $1,25 \cdot 10^{-18}$ |
| 4 | 185,3 | 0,72 | 2,51 | 0,42 | $1,87 \cdot 10^{11}$ | $1,93 \cdot 10^{-5}$ | $1,46 \cdot 10^{-18}$ |
| 5 | 189 | 0,81 | 2,58 | 0,42 | $1,33 \cdot 10^{11}$ | $1,24 \cdot 10^{-4}$ | $1,88 \cdot 10^{-18}$ |
| 6 | 192 | 0,9 | 3,65 | 0,42 | $6,72 \cdot 10^{10}$ | $1,51 \cdot 10^{-4}$ | $4,42 \cdot 10^{-18}$ |
| 7 | 196 | 0,96 | 4,17 | 0,42 | $3,37 \cdot 10^{10}$ | $1,56 \cdot 10^{-4}$ | $1,05 \cdot 10^{-17}$ |
| 8 | 199,4 | 0,99 | 4,85 | 0,42 | $1,81 \cdot 10^{10}$ | $1,77 \cdot 10^{-4}$ | $2,13 \cdot 10^{-17}$ |
| 9 | 203,6 | 1,03 | 5,1 | 0,42 | $9,79 \cdot 10^9$ | $3,48 \cdot 10^{-5}$ | $1,83 \cdot 10^{-17}$ |
| 10 | 207,6 | 1,04 | 5,65 | 0,49 | $7,57 \cdot 10^9$ | $2,21 \cdot 10^{-5}$ | $9,53 \cdot 10^{-18}$ |
| 11 | 210,9 | 1,04 | 6,10 | 0,49 | $7,17 \cdot 10^9$ | $4,94 \cdot 10^{-6}$ | $6,50 \cdot 10^{-18}$ |
| 12 | 215,5 | 1,09 | 6,22 | 0,49 | $3,37 \cdot 10^{10}$ | $3,38 \cdot 10^{-6}$ | $3,43 \cdot 10^{-18}$ |
| 13 | 218,9 | 1,097 | 6,69 | 0,49 | $9,32 \cdot 10^{10}$ | $5,67 \cdot 10^{-6}$ | $9,35 \cdot 10^{-19}$ |
| 14 | 222,4 | 1,11 | 6,84 | 0,49 | $2,77 \cdot 10^{11}$ | $8,17 \cdot 10^{-6}$ | $6,72 \cdot 10^{-19}$ |
| 15 | 226,8 | 1,11 | 7,16 | 0,49 | $5,16 \cdot 10^{11}$ | $1,73 \cdot 10^{-5}$ | $4,00 \cdot 10^{-18}$ |
| 16 | 230,8 | 1,06 | 8,6 | 0,49 | $5,68 \cdot 10^{11}$ | $4,46 \cdot 10^{-5}$ | $1,20 \cdot 10^{-18}$ |
| 17 | 234,5 | 0,97 | 8,04 | 0,49 | $3,82 \cdot 10^{11}$ | $1,55 \cdot 10^{-4}$ | $9,45 \cdot 10^{-19}$ |
| 18 | 237,9 | 0,88 | 7,92 | 0,49 | $2,17 \cdot 10^{11}$ | $1,79 \cdot 10^{-4}$ | $1,77 \cdot 10^{-18}$ |
| 19 | 240,9 | 0,76 | 7,11 | 0,49 | $1,17 \cdot 10^{11}$ | $1,51 \cdot 10^{-4}$ | $3,08 \cdot 10^{-18}$ |
| 20 | 245,5 | 0,64 | 6,6 | 0,495 | $6,79 \cdot 10^{10}$ | $7,10 \cdot 10^{-5}$ | $4,61 \cdot 10^{-18}$ |
| 21 | 249,6 | 0,55 | 5,82 | 0,495 | $3,71 \cdot 10^{10}$ | $4,30 \cdot 10^{-5}$ | $7,59 \cdot 10^{-18}$ |
| 22 | 253,7 | 0,45 | 5,46 | 0,495 | $2,01 \cdot 10^{10}$ | $5,45 \cdot 10^{-5}$ | $1,3 \cdot 10^{-17}$ |
| 23 | 256,8 | 0,35 | 4,66 | 0,495 | $1,21 \cdot 10^{10}$ | $2,50 \cdot 10^{-5}$ | $1,17 \cdot 10^{-17}$ |
| 24 | 259,4 | 0,28 | 3,53 | 0,495 | | | |

Кількість пасток які знаходяться в інтервалі енергій $\varepsilon + d\varepsilon$ і частотних факторів $\omega + d\omega$, які заповнюються в будь-який момент часу t , може бути описана добутком $x \cdot H_{\varepsilon\omega} \cdot d\varepsilon \cdot d\omega$, де x – залежний від часу «коефіцієнт заселення пасток» (частка заповнених пасток).

На рис. 5 представлена побудована нормована залежність $H_\varepsilon = f(\varepsilon)$, яка пропорційна кількості пасток, що мають задану енергію. Як видно із рис. 5, в кристалі твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{1,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_3:0,05\% \text{ Cr}$ є дві групи пасток з глибинами залягання 0,4-0,42 і 0,49-0,495 eВ.

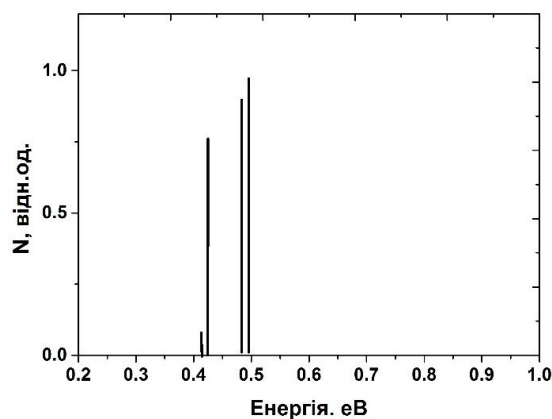


Рис. 5. Отриманий розподіл пасток за енергіями в кристалі $\beta\text{-Ga}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3:0,05$ ат.% Cr.

Висновки

Методами люмінесцентної спектроскопії та термостимульованої люмінесценції досліджено особливості свічення та розподіл пасток носіїв заряду в кристалах оксиду галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$ і твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{1.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_3:0,05\%\text{Cr}$. У спектрі люмінесценції оксиду галію та його твердого розчину, при температурі рідкого азоту домінують дві різкі інтенсивні R-лінії, які відповідають випромінювальним переходам від збудженого рівня 2E до основного стану 4A_2 іонів Cr^{3+} . Широка смуга люмінесценції у спектральному діапазоні 650-900 нм, яка домінує при кімнатній температурі, зумовлена випромінювальним переходом електронів зі збудженого рівня 4T_2 в іонах Cr^{3+} в основний стан 4A_2 . Люмінесценція R-ліній повністю зникає і все свічення іонів Cr^{3+} зосереджене в цій широкій смузі для твердих розчинів при 300 К. Теплове вивільнення нерівноважних електронів із центрів пасток, утворених іонами хрому, проявляється у максимумах ТСЛ в околі при 285 і 225 К. Встановлено, що в кристалах оксиду галію існує один домінуючий тип пасток з енергією активації $\sim 0,59$ еВ, відповідальних за максимум 285 нм. В кристалах твердого розчину спектр пасток є складнішим. Методом фракційного термовисвічування встановлено, що в цих кристалах присутні дві групи пасток з близькими значеннями енергії активації 0,4-0,42 і 0,49-0,495 еВ.

Список використаних джерел

- [1] Higashiwaki M. Development of gallium oxide power devices / M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi // Phys. Status Solidi (A). –2014. – Vol. 211. P. 21–26.
- [2] Pearton S.J. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. / S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, & M.A. Mastro // Applied Physics Reviews. –2018. – Vol. 5. P. 011301.
- [3] Higashiwaki M. Recent progress in Ga_2O_3 power devices / M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi // Semiconductor Science and Technology. –2016. – Vol. 31. P. 034001.

- [4] *Pearton, S.J.* Perspective: Ga₂O₃ for ultra-high power rectifiers and MOSFETS // S.J. Pearton, F. Ren, M.J. Tadjer, J. Kim // *Journal of Applied Physics*. –2018. – Vol. 124. P. 220901.
- [5] *Luhechko A.* Dual channel solar-blind UV photodetector based on β -Ga₂O₃ / A. Luhechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, B. Pavlyk // *Phys. Status Solidi (A)*. –2019. – Vol. 216. P. 1900444.
- [6] [6] *Guo D.* Review of Ga₂O₃ based optoelectronic devices / D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li, W. Tang // *Materials Today Physics*. –2019. – Vol. 11. P. 100157.
- [7] *Shannon R.D.* Synthesis and Structure of Phases in the In₂O₃-Ga₂O₃ System / R.D. Shannon, C.T. Preqitt // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. –1968. – Vol. 30. P. 1389.
- [8] [8] *Vasylytsiv V.I.* Optical absorption and photoconductivity at the band edge of β -Ga_{2-x}In_xO₃ / V.I. Vasylytsiv, Ya. I. Rym, Ya. M. Zakharko // *Physica status solidi (b)*. –1996. – Vol. 195. P. 653-658.
- [9] *Varley J.B.* First-principles calculations of structural, electrical, and optical properties of ultra-wide bandgap (Al_xGa_{1-x})₂O₃ alloys / J.B. Varley // *J. Mater. Res*. –2021. – Vol. 36. P. 4790.
- [10] *Irmscher K.* Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method / K. Irmscher, Z. Galazka, M. Pietsch, R. Uecker, R. Fornari // *J. Appl. Phys*. –2011. – Vol. 110. P. 063720.
- [11] *Luhechko A.* Origin of Point Defects in β -Ga₂O₃ Single Crystals Doped with Mg²⁺ Ions / A. Luhechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, and O. Tsvetkova // *Acta Physica Polonica A*. –2018. – Vol. 133. P. 811-815.
- [12] *Zhang Z.* Deep level defects throughout the bandgap of (010) β -Ga₂O₃ detected by optically and thermally stimulated defect spectroscopy / Z. Zhang, E. Farzana, A.R. Arehart, S.A. Ringel // *Appl. Phys. Lett*. –2016. – Vol. 108. P. 052105.
- [13] *Luhechko A.* Thermally stimulated luminescence and conductivity of β -Ga₂O₃ crystals / A. Luhechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // *Journal of Nano and Electronic Physics*. –2019. – Vol. 11. P. 03035.
- [14] *Vasylytsiv V.* Correlation between electrical conductivity and luminescence properties in β -Ga₂O₃:Cr³⁺ and β -Ga₂O₃:Cr,Mg single crystals / V. Vasylytsiv, A. Luhechko, Y. Zhydashchuk, L. Kostyk, R. Lys, D. Slobodzyan, R. Jakiela, B. Pavlyk, and A. Suchocki // *J. Vac. Sci. Technol*. –2021. – Vol. A39. P. 033201.
- [15] *Luhechko A.* The Effect of Cr³⁺ and Mg²⁺ impurities on thermoluminescence and deep traps in β -Ga₂O₃ crystals / A. Luhechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, B. Pavlyk // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. –2020. – Vol. 9. P. 5008.
- [16] *Gobrecht H.* Spectroscopy of traps by fractional glow technique / H. Gobrecht, D. Hofmann // *J. Phys.Chem.Solids*. –1966. – Vol. 27. P. 509-522.
- [17] *McKeever S.W.S.* Thermoluminescence of Solids. – Cambridge University Press, 1988. – 392 p.
- [18] Кінетика рекомбінаційної люмінесценції і провідності кристалофосфорів: колективна монографія / В.Я. Дегода, А.Ф. Гуменюк, Ю.А. Маразуєв. – К.: ВПЦ "Київський університет", 2016. – 151 с.

INVESTIGATION OF TRAPS IN β -Ga₂O₃:0.05%Cr AND β -Ga_{1,9}In_{0,1}O₃:0,05%Cr CRYSTALS BY FRACTIONAL THERMAL-GLOW TECHNIQUE

A. Luzechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, M. Kushlyk, D. Slobodzyan

*Ivan Franko National University of Lviv,
Tarnavskogo Str. 107, Lviv 79017, Ukraine
andriy.luzechko@lnu.edu.ua*

The research results of the luminescence spectra and thermally stimulated luminescence (TSL) in β -Ga₂O₃ and β -Ga_{1,9}In_{0,1}O₃ single crystals doped with chromium ions, grown by the optical melting zone method, have been presented. The Cr³⁺ impurity concentration was 0.05%. Luminescence was excited by light with a wavelength of 440 nm from the region of the broad absorption band ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ of Cr³⁺ ions. Two sharp R-lines (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ transitions) are dominated in the luminescence spectrum of investigated samples at the temperature of liquid nitrogen. A number of weak narrow lines associated with the phonon-induced sidebands of the R-lines are observed in the wavelength range of 700-740 nm. At room temperature, a broad luminescence band extending from 650 to 900 nm is dominated and corresponds to electron-vibrational ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transitions in chromium ions. The R-lines are also observed on the background of this broad luminescence band in the luminescence spectrum of chromium impurity in gallium oxide at room temperature. The luminescence of chromium impurity in solid solutions is concentrated only in a broad luminescence band with a maximum near 775 nm (${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ transitions). Doping of β -Ga₂O₃ with a chromium impurity leads to the appearance of a thermoluminescence maximum at 285 K, which corresponds to traps with an energy depth of 0.59 eV. In the crystals of the solid solution, there is a shift of the TSL maximum to the range of low temperatures up to 225 K and an increase in its half-width. The fractional thermal-glow technique was used to analyze the TSL complex maximum at 225 K. It was established that this maximum consists of at least 4 elementary maxima, which are caused by the release of electrons from traps with activation energies in the ranges of 0.4-0.42 and 0.48-0.495 eV. The method of the initial increase in the intensity of the TSL glow was used to calculate the activation energy.

Keywords: β -Ga₂O₃, solid solutions, thermally stimulated luminescence, activation energy.

*Стаття надійшла до редакції 10.10.2022.
Прийнята до друку 21.10.2022.*