

Особенности люминесценции объемных кристаллов $\beta\text{-(Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$

© Е.В. Дементьева¹, П.А. Дементьев¹, Н.П. Коренко^{1,2}, И.И. Шкарупа^{1,2}, А.В. Кремлева², Д.Ю. Панов², В.А. Спиридонов², М.В. Заморьянская¹, Д.А. Бауман², М.А. Одноблюдов^{2,3}, А.Е. Романов^{1,2}, В.Е. Бугров²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivanova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 10 декабря 2021 г.

Принята к публикации 10 декабря 2021 г.

Работа посвящена исследованиям природы неоднородности люминесценции объемных образцов $(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$, выращенных методом Чохральского. При исследовании сколов образцов методом локальной катодолюминесценции наблюдались области с различной люминесценцией. Для определения природы катодолюминесцентного контраста были проведены исследования однородности распределения алюминия, топографии поверхности, сравнение спектров люминесценции и кинетики полос излучения для различных областей образца. Также для определения природы полос люминесценции был проведен отжиг кристалла на воздухе при 1000°C . Это позволило наблюдать изменение люминесценции для того же участка образца. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что неоднородная люминесценция связана с распределением точечных дефектов. При отжиге на воздухе наблюдалась трансформация центров безызлучательной рекомбинации в люминесцентные центры.

Ключевые слова: оксид галлия, люминесценция, точечные дефекты.

DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52193.9776

1. Введение

Интерес к кристаллическому $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ возник в начале 2000-х годов, когда были опубликованы первые статьи о перспективах его использования в различных устройствах. В настоящее время наблюдается рост количества исследований кристаллов, наноструктур, нанопорошков и эпитаксиальных пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Высокая популярность материала связана, с одной стороны, с высоким значением поля пробоя (8 МВ/см), что делает этот материал интересным в качестве подложек для силовой электроники [1,2]. С другой стороны, Ga_2O_3 — широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 4.7–4.9 эВ, который возможно использовать в оптоэлектронике. Однако наиболее интересным применением данного материала являются солнечнослепые фотодетекторы [2–4]. В связи с этим исследование люминесцентных свойств оксида галлия представляет особый интерес.

Несмотря на то что практический интерес к этому материалу возник относительно недавно, исследования его структуры и оптических свойств, в том числе и люминесцентных, проводились с середины прошлого века. В спектрах люминесценции оксида галлия наблюдаются широкие полосы в УФ, голубом и зеленом диапазонах спектра. Многочисленные исследования показали, что УФ люминесценция (UVB) при ~ 3.1 эВ проявляется во всех оксидах галлия независимо от способа их

получения. Природу этой полосы связывают с автोलокализованными экситонами [5,6]. Голубая полоса при ~ 2.65 эВ (ВВ) излучения наблюдается у легированных образцов, а также нелегированных, но характеризующихся высокой электропроводностью. Природа голубой полосы до сих пор не имеет однозначной интерпретации. Многие авторы связывают эту полосу с присутствием кислородных вакансий, которые определяют электронный тип проводимости нелегированного оксида галлия [7,8]. Важную роль в механизме возникновения голубой полосы излучения играют также вакансии галлия и образования кластеров кислородных вакансий [9]. Природа зеленой люминесценции при ~ 2.4 эВ (GB) также до сих пор не ясна. Liu et al. [10] обнаружили возникновение и усиление линии 2.48 эВ при облучении $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ атомами кислорода. Авторы, соответственно, связали эту линию с нейтральными межузельными кислородными примесями. С другой стороны, существуют теоретические расчеты, связывающие зеленую (2.3 эВ) полосу с изолированными вакансиями V_{Ga}^{2-} (в октаэдральном положении) и V_{Ga}^{1-} (тетраэдральное положение) [11]. Harwig et al. [12] наблюдали появление только зеленой люминесценции при легировании Ga_2O_3 Ve^{2+} , а также совместно с синей люминесценцией при легировании Zr^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Si^{4+} и Li^+ . Кроме того, они показали, что отжиг порошков в среде N_2 усиливает синюю люминесценцию, в то время как зеленая люминесценция усиливается при отжиге в кислороде. Все

перечисленные исследования подтверждают влияние легирующих примесей на люминесцентные свойства материала и связывают полосы люминесценции с точечными дефектами различного типа.

Особый интерес представляет твердый раствор $(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$. Это может привести к увеличению ширины запрещенной зоны полупроводника, сдвигу полос в спектрах люминесценции и возникновению новых точечных дефектов — центров люминесценции [13]. Исследование оксида галлия, легированного алюминием, методом локальной катодолюминесценции (КЛ) показало, что многие из полученных образцов крайне неоднородны по люминесцентным свойствам. Цель настоящей работы — исследование природы неоднородности люминесцентных свойств. Для этого был выбран участок кристалла с наиболее неоднородной люминесценцией.

2. Метод роста и методики исследования

Исследуемые монокристаллы β - $(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ были получены вытягиванием из расплава по методу Чохральского в ростовой установке „Ника-3“ с индукционным нагревом (производство ФГУП ЭЗАН, Черногловка). В качестве исходного материала использовался порошкообразный Ga_2O_3 и порошкообразный Al_2O_3 , чистота реактивов составляла 99.999% (5N). Для выращивания кристаллов использовался иридиевый тигель. Вытягивание кристаллов проводилось на затравку из сапфира в атмосфере аргона Ar — 95% и кислорода O_2 — 5% при давлении ~ 1 Бар. Подробности технологического процесса описывались нами ранее в [14,15]. Выращенные кристаллы имели цилиндрическую форму диаметром ~ 20 мм и длиной ~ 15 мм. Образцы для исследований были получены из кристаллов путем резки и скальвания по плоскостям скопления. Были получены образцы β - $(\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81})_2\text{O}_3$, которые были исследованы комплексом методов. Для исследования природы контраста катодолюминесцентного изображения ранее исследованные образцы были отожжены на воздухе. Отжиг образцов проводился в муфельной печи СНОЛ-4-1300 в течение 3 ч при 1000°C .

Определение состава образцов, исследование однородности распределения алюминия, а также катодолюминесцентные исследования были проведены на электронно-зондовом микроанализаторе CAMEBAX (Cameca), оснащенном рентгеновскими и оптическими спектрометрами [16]. Также электронно-зондовый микроанализатор позволяет получать катодолюминесцентные изображения и измерять времена затухания полос с временным разрешением 0.3 мкс. Катодолюминесцентные изображения были получены при диаметре электронного пучка 150 мкм, энергии электронного пучка 20 кэВ и 5 кэВ и токе 30 нА. Спектры катодолюминесценции регистрировались при следующих параметрах электронного пучка: энергия электронов 20 кэВ, ток электронного пучка

10 нА и диаметр 10 мкм. Состав образцов был определен методом рентгеноспектрального микроанализа при энергии электронного пучка 20 кэВ с использованием эталонов Ga_2O_3 и Al_2O_3 . Имеющееся оборудование позволяет измерять состав и получать спектры катодолюминесценции в одной и той же области образца.

Рельеф исследуемой поверхности образцов изучался при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Ntegra-Aura (NT-MDT, г. Зеленоград, Москва) с использованием стандартных кремниевых зондов с характерным радиусом закругления острия 7 нм.

Дифрактограммы получены с помощью рентгеновской установки ДРОН-8 в щелевой конфигурации с острофокусной трубкой БСВ-29 с медным анодом и сцинтилляционным детектором NaI (Тl).

3. Результаты экспериментов и обсуждения

Был проведен ряд экспериментов по росту кристаллов [17] и изучена неоднородность их катодолюминесценции. Для дальнейших экспериментов был выбран образец с наиболее неоднородной люминесценцией.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) было измерено содержание алюминия в данных образцах, оно составило 7.6 ат%. Было показано, что в областях с различной люминесценцией содержание алюминия одинаково с точностью до погрешности эксперимента. Таким образом, изменение катодолюминесценции не связано с неоднородным распределением примеси алюминия.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) было продемонстрировано, что поверхность кристалла атомарно-гладкая и не имеет особенностей рельефа, которые можно было бы связать с неоднородностями люминесценции. На поверхности образца методом АСМ были обнаружены единичные выходы винтовых дислокаций (рис. 1). Таким образом, можно предположить, что неоднородность люминесценции не связана с блочной структурой образца, а отражает неоднородное распределение точечных дефектов в кристалле.

Были получены КЛ изображения кристалла β - $(\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81})_2\text{O}_3$ до и после отжига. Видно, что и в исходном образце, и после отжига наблюдаются области с различной люминесценцией (рис. 2, а). После отжига области (1) и (2), отмеченные на рис. 2, а, не меняют люминесценции и формы. Однако в люминесценции области (3) наблюдается существенное изменение.

Были получены спектры катодолюминесценции (рис. 3) в областях, отмеченных на рис. 3 до и после отжига. В области (1) КЛ спектр может быть аппроксимирован одной полосой (UVB) с максимумом 3.44 эВ и полушириной 0.34 эВ. Максимум полосы UVB имеет синий сдвиг на 0.3 эВ относительно литературных данных для Ga_2O_3 , что объясняется увеличением ширины запрещенной зоны для твердого

раствора $(\text{Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81})_2\text{O}_3$ по сравнению с Ga_2O_3 и, соответственно, сдвигом полос, связанных с собственными дефектами, в синюю область. После отжига на воздухе форма спектра остается прежней, а интенсивность люминесценции возрастает в 1.5 раза. Данный результат согласуется с литературными данными [5,6].

В области (2) КЛ спектр состоит из двух полос с максимумами — 3.44 эВ (UVB) и 2.55 эВ. Мы предполагаем, что полоса КЛ с максимумом 2.55 эВ является полосой GB (2.3 эВ) с синим сдвигом. Отжиг приводит к уменьшению полуширины обеих полос на $\sim 10\%$ и к увеличению интенсивности обеих полос, интенсивность GB возрастает в 2 раза, а UVB — в 3 раза.

В области (3) исходного образца спектр аналогичен спектру области (1), но имеет меньшую интенсивность, что говорит о большей вероятности безызлучательных переходов в данных областях. После отжига спектр КЛ области (3) аналогичен спектру области (2) после отжига. Однако в этом спектре увеличивается общая интенсивность люминесценции и появляется интенсивная полоса GB. В спектре наблюдаются периодичные

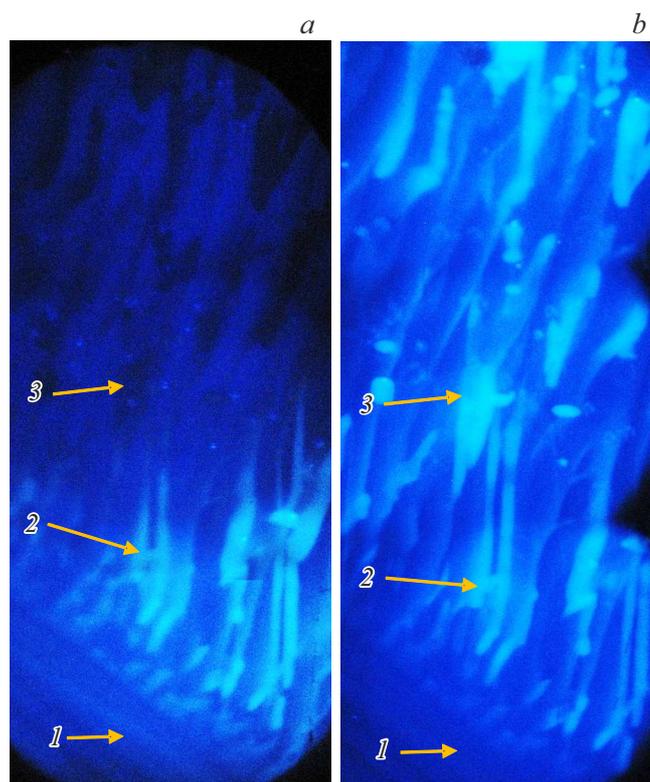


Рис. 2. КЛ-изображение кристалла $\beta\text{-(Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81})_2\text{O}_3$: *a* — до отжига, *b* — после отжига.

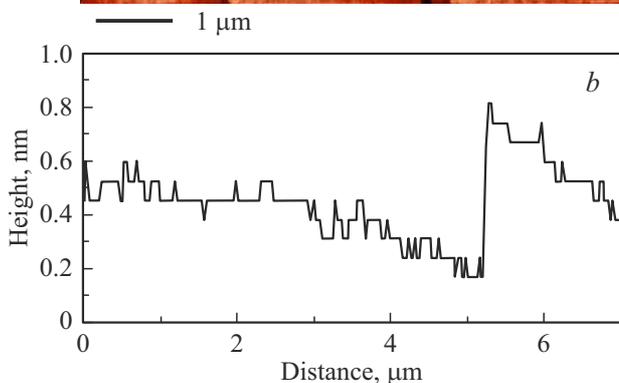
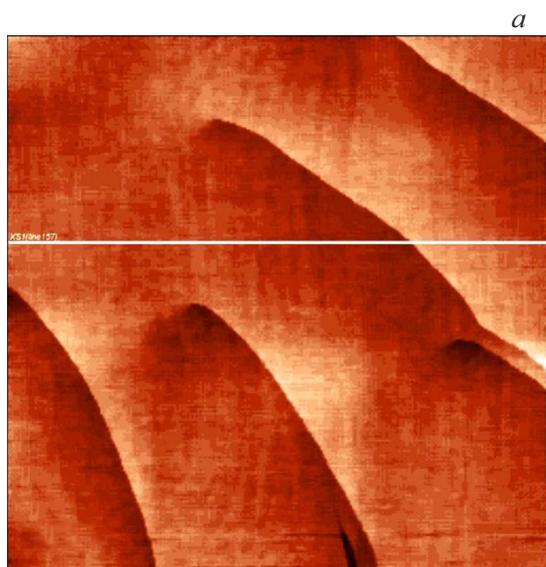


Рис. 1. *a* — АСМ-изображение поверхности (100) образца $\beta\text{-(Al}_{0.19}\text{Ga}_{0.81})_2\text{O}_3$; *b* — профиль рельефа вдоль белой линии на рис. *a*.

осцилляции, эквидистантные по длинам волн. Эти осцилляции связаны с интерференцией света в тонком слое. Возможно, в данной области в процессе отжига произошло расслаивание кристалла.

Были получены динамики затухания полосы 2.55 эВ области (2) исходного образца и области (2) и (3) отожженного образца (рис. 4), в спектрах которых эта полоса наблюдалась. Полученные динамики хорошо аппроксимировались суммой двух затухающих экспонент, характерные времена и соотношение интенсивностей представлены в таблице. Видно, что отжиг приводит к увеличению времени затухания полосы 2.55 эВ и увеличению доли длинной составляющей. Это говорит об уменьшении доли безызлучательной рекомбинации за счет отжига дефектов.

Полученные данные позволяют предположить, что в области (3) наблюдается трансформация дефектов, связанных с безызлучательной рекомбинацией, в люминес-

Времена затухания полосы 2.55 эВ и соотношения их интенсивностей, измеренные в различных областях образца

Область	τ_1 (мкс)	I1, %	τ_2 (мкс)	I2, %
(2) исходная	13 ± 1	64	165 ± 5	36
(2) после отжига	22 ± 1	57	213 ± 5	23
(3) после отжига	22.4 ± 1	61	225 ± 5	39

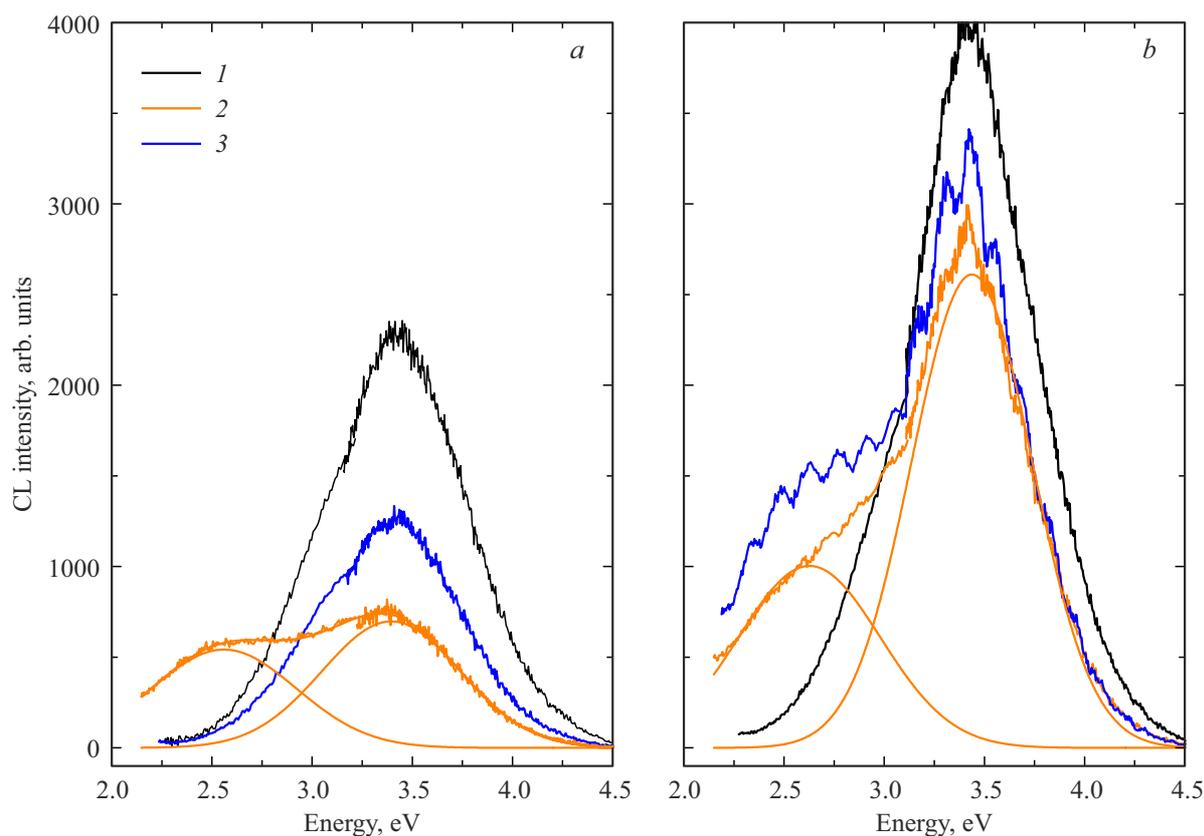


Рис. 3. КЛ спектры кристалла β -(Al_{0.19}Ga_{0.81})₂O₃: *a* — до отжига, *b* — после отжига на воздухе, полученные в областях, отмеченных 1, 2 и 3 на рис. 2. На рисунке приведены также кривые аппроксимации спектров, полученных в области (2), суммой двух гауссовых кривых.

центные центры с максимумом люминесценции 2.55 эВ. Возможно, эта полоса действительно связана с люминесценцией вакансий галлия, как было предположено в статье [11].

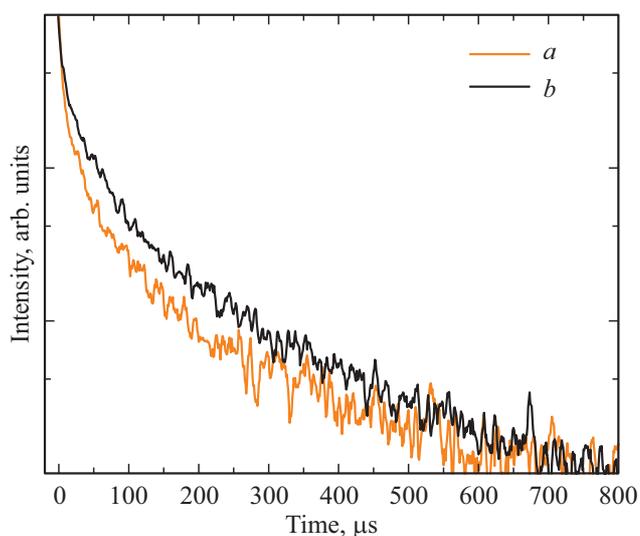


Рис. 4. Динамики затухания полосы катодолуминесценции: *a* — области (2) до отжига; *b* — области (2) после отжига в полулогарифмическом масштабе.

4. Заключение

Было показано, что контраст катодолуминесцентного изображения определяется изменением интенсивности и соотношением ультрафиолетовой и зеленой полос люминесценции. В связи с тем что не обнаружено корреляций этих свойств с составом и топографией, можно сделать вывод, что изменение спектра КЛ связано с неоднородным распределением точечных дефектов. Отжиг образца привел к росту интенсивности полос КЛ во всех областях и трансформации дефектов в участках образца с низкой интенсивностью. Увеличение интенсивности после отжига сопровождалось увеличением времени затухания полос КЛ. Это также свидетельствует об уменьшении концентрации центров безызлучательной рекомбинации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-19-00686.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, J. Kim. *J. Appl. Phys.*, **124**, 220901 (2018).
- [2] X. Chen, F. Ren, S. Gu, J. Ye. *Photonics Res.*, **7**, 381 (2019).
- [3] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro. *Appl. Phys. Rev.*, **5**, 011301 (2018).
- [4] J. Xu, W. Zheng, F. Huang. *J. Mater. Chem. C*, **7**, 8753 (2019).
- [5] T. Harwig, F. Kellendonk, S. Slappendel. *J. Phys. Chem. Solids*, **39** (6), 675 (1978).
- [6] A.I. Kuznetsov, V.N. Abramov, T.V. Uibo. *Opt. Spectrosc.*, **58**, 368 (1985).
- [7] L. Binet, D. Gourier. *J. Phys. Chem. Solids*, **59** (8), 1241 (1998).
- [8] V.I. Vasil'tsiv, Ya.M. Zakharko, Ya.I. Prim. *Ukr. Fiz. Zh.*, **33**, 1320 (1988).
- [9] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Yo. Kukharsky, I.I. Medvid. *J. Appl. Spectrosc.*, **84** (1), 46 (2017).
- [10] C. Liu, Y. Berencén, J. Yang, Y. Wei, M. Wang, Y. Yuan, C. Xu, Y. Xie, X. Li, S. Zhou. *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, 095022 (2018).
- [11] Q.D. Ho, T. Frauenheim, P. Deák. *Phys. Rev. B*, **97**, 115163 (2018).
- [12] T. Harwig, F. Kellendonk. *J. Solid State Chem.*, **24**, 255 (1978).
- [13] W. Hua, Sh. Lia, Y. Hua, L. Wana, Sh. Jiaoc, W. Hub, D.N. Talward, Zh.Ch. Fenga, T. Lia, J. Xua, L. Weia, W. Guoc. *J. Alloys Compd.*, **864**, 158765 (2021).
- [14] P.N. Butenko, D.I. Panov, A.V. Kremleva, D.A. Zakgeim, A.V. Nashchekin, I.G. Smirnova, D.A. Bauman, A.E. Romanov, V.E. Bougrov. *Mater. Phys. Mechanics*, **42**, 802 (2019).
- [15] Д.А. Закгейм, Д.Ю. Панов, В.А. Спиридонов, А.В. Кремлева, А.М. Смирнов, Д.А. Бауман, А.Е. Романов, М.А. Однoблoдoв, В.Е. Бугров. *Письма ЖТФ*, **46** (22), 43 (2020).
- [16] M.V. Zamoryanskaya, S.G. Konnikov, A.N. Zamoryanskii. *Instrum. Exper. Techn.*, **47** (4), 477 (2004).
- [17] Е.В. Иванова, П.А. Дементьев, М.В. Заморянская, Д.А. Закгейм, Д.Ю. Панов, В.А. Спиридонов, А.В. Кремлева, М.А. Однoблoдoв, Д.А. Бауман, А.Е. Романов, В.Е. Бугров. *ФТТ*, **63** (4), 421 (2021).

Редактор Г.А. Оганесян

Luminescence features of bulk crystals

 β -(Ga_xAl_{1-x})₂O₃

E.V. Dementeva¹, P.A. Dementev¹, N.P. Korenko^{1,2},
I.I. Shkarupa^{1,2}, A.V. Kremleva², D.Yu. Panov²,
V.A. Spiridonov², M.V. Zamoryanskaya¹,
D.A. Bauman², M.A. Odnoblodov^{2,3},
A.E. Romanov^{1,2}, V.E. Bugrov²

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg National Research University

for Information Technology, Mechanics,

and Optics „ITMO“,

197101 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

195251 St. Petersburg, Russia

Abstract This work is devoted to the study of the luminescence inhomogeneity nature of bulk (Ga_xAl_{1-x})₂O₃ samples grown by the Czochralski method. In the study of sample cleavages by the local cathodoluminescence method, regions with different luminescence contrast nature, we studied the uniformity of the aluminum distribution, the surface topography, and compared the luminescence spectra and the kinetics of emission bands for different regions of the sample. Also, to determine the luminescence bands nature, the crystal was annealed in air at 1000°C. This made it possible to observe the change in luminescence for the same region of the sample. Based on the studies performed, it was concluded that inhomogeneous luminescence is associated with the distribution of point defects. Upon annealing in air, the transformation of nonradiative recombination centers into luminescent centers was observed.