

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК β -Ga₂O₃

О. М. Бордун*, Б. О. Бордун, И. И. Кухарский, И. И. Медвидь

УДК 535.37:539.216.2

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
79005, Львов, ул. Драгоманова, 50, Украина; e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

(Поступила 30 мая 2019)

В температурном диапазоне 80–300 К исследованы спектры рентгенолюминесценции тонких пленок β -Ga₂O₃, полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением. В рамках модели линейной электрон-фононной связи проведено моделирование измеренных спектров. На основе температурной зависимости выделенных полос люминесценции установлена ассоциативная природа центров люминесценции с максимумами свечения в областях 2.95 и 3.14 эВ и проведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: тонкая пленка, оксид галлия, рентгенолюминесценция.

X-ray luminescence spectra of β -Ga₂O₃ thin films obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering in the temperature range of 80–300 K, were investigated. The measured spectra were simulated within the framework of the linear electron-phonon coupling model. On the basis of the temperature dependence of the selected luminescence bands, the associative nature of the selected luminescence centers with luminescence maxima at 2.95 and 3.14 eV is established, and the obtained results are analyzed.

Keywords: thin films, gallium oxide, X-ray induced luminescence.

Введение. В последнее время интерес к тонким пленкам металлоксидных материалов обусловлен широкими возможностями их применения в современной оптоэлектронике и приборостроении. Среди таких материалов особое место занимает β -Ga₂O₃ с рядом интересных свойств, обусловленных различными способами получения пленок. Чистые или легированные пленки β -Ga₂O₃ используются как прозрачные проводящие электроды [1] и люминофоры, обладающие фотолюминесценцией [2, 3], катодолуминесценцией или электролюминесценцией [4–6] в зависимости от способа получения и легирующей примеси. Оптические и спектральные характеристики пленок β -Ga₂O₃ определяются методом получения, режимами нанесения и последующими технологическими приемами, а также введением примесей, которые способны целенаправленно изменять свойства тонких слоев оксидов. С целью изучения возможности более широкого применения тонких пленок β -Ga₂O₃ в данной работе исследована рентгенолюминесценция (РЛ) пленок, полученных методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления, применение которого приводит к осаждению наиболее однородных полупроводниковых и диэлектрических пленок [7].

Методика эксперимента. Тонкие пленки β -Ga₂O₃ толщиной 0.5–1.0 мкм получены ВЧ ионно-плазменным распылением на подложках из плавленого кварца v -SiO₂ в распылительной атмосфере аргона. После нанесения пленок осуществлялась их термообработка на воздухе при 1000–1100 °С. Методом рентгенодифракционного анализа (Shimadzu XRD-600) исследованы структура и фазовый состав пленок. Установлено, что пленки имеют поликристаллическую структуру с преимущественной ориентацией в плоскостях (400), (002), (111) и (512), более детально дифрактограммы для пленок β -Ga₂O₃ описаны ранее в [8]. Морфология поверхности пленок β -Ga₂O₃ исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 PRO. Установлено, что после термообработки

X-RAY INDUCED LUMINESCENCE OF THIN β -Ga₂O₃ FILMS

О. М. Бордун*, В. О. Бордун, И. Ю. Кухарский, И. И. Медвидь (Ivan Franko L'viv National University, 50 Dragomanov Str., L'viv, 79005, Ukraine; e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua)

на воздухе размер кристаллических зерен, формирующих пленку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, достигает в среднем 45 нм, а средняя шероховатость поверхности 15 нм. Характерные микрофотографии поверхности полученных пленок описаны нами ранее в [9].

Исследование РЛ тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ проведено в вакуумном криостате, где температура изменяется в области 80—400 К. Источником рентгеновского возбуждения служила установка УРС-55А с медным антикатодом (40 кВ, 2—10 мА). Свечение образцов проанализировано с помощью монохроматора МДР-12 и зарегистрировано фотоумножителем ФЭУ-51, сигнал с которого через резонансный усилитель и аналого-цифровой преобразователь интерфейса подавался на компьютер ИВМ/РС для записи спектра люминесценции. Сканирование длин волн монохроматором осуществлялось с помощью шагового двигателя, который управлялся компьютером через блок управления.

Результаты и их обсуждение. Характерные спектры РЛ тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, измеренные в температурном интервале 80—300 К, приведены на рис. 1. Как видно, при увеличении температуры уменьшается интенсивность свечения и максимум спектра люминесценции смещается от 395 к 425 нм. Такая ситуация свидетельствует о неэлементарности спектра РЛ, форма которого зависит от температуры образца. Полученные спектры малоинформативны, поскольку важные данные можно получить, определив параметры их отдельных составляющих. В связи с этим возникает необходимость разделения сложного спектра на индивидуальные составляющие, т. е. определения количества элементарных полос, их формы и положения на шкале частот. С учетом метода производной спектроскопии [10], дающего положение максимумов элементарных полос, экспериментальные спектры РЛ промоделированы суперпозицией двух независимых гауссианов (модель линейной электрон-фонной связи). С помощью компьютера варьировались амплитуда и полуширина элементарных пиков, а суммарная кривая подгонялась к экспериментальной до наилучшего совпадения. При этом учитывалось, что использование метода производной спектроскопии хорошо коррелирует с данными [11, 12], согласно которым для тонкопленочных и монокристаллических образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в данной спектральной области наблюдаются две полосы с максимумами вблизи 2.95 и 3.14 эВ. Примеры разложения спектров при 80 и 295 К приведены на рис. 2.

С целью исследования центров, ответственных за люминесценцию тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, измерена температурная зависимость интенсивности УФ полосы с максимумом ~ 3.14 эВ и синей полосы с максимумом ~ 2.95 эВ (рис. 3).

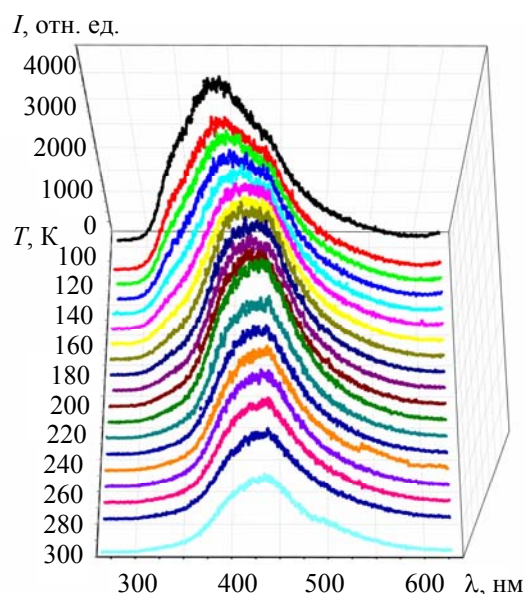


Рис. 1. Спектры РЛ тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при различных температурах

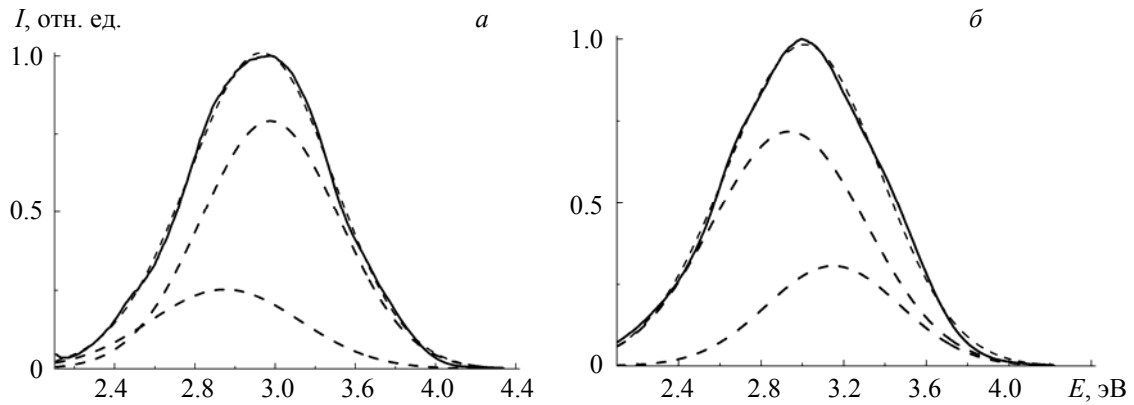


Рис. 2. Спектры РЛ (сплошные линии) тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при 80 (а) и 295 К (б); штриховые — элементарные составляющие и смоделированный спектр

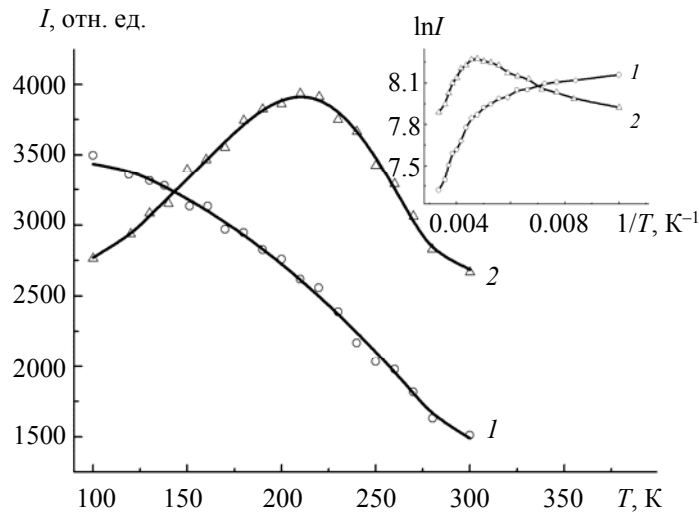


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полосы РЛ с максимумами 3.14 (1) и 2.95 эВ (2); на вставке — данная зависимость в координатах $\ln I$ от T^{-1}

Учитывая, что для рекомбинационной люминесценции, которая характерна для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [11, 12], интенсивность стационарной люминесценции снижается с ростом температуры [13]

$$I = I_0 \exp(-E_a/kT), \tag{1}$$

по температурной зависимости интенсивности люминесценции в области ее тушения можно получить энергию положения уровня E_a в запрещенной зоне. При этом зависимость $I(T)$, представленная в координатах $\ln(I)$ от T^{-1} , в области температурного тушения является прямой линией, наклон которой позволяет определить энергию активации E_a . Полученные результаты (рис. 3, вставка) показывают, что температурное тушение РЛ тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ имеет особенности, которые свидетельствуют об ассоциативности центров свечения. В частности, данная зависимость для УФ полосы с максимумом ~ 3.14 эВ хорошо аппроксимируется двумя линейными участками, а синяя полоса при 2.95 эВ имеет максимум. Два линейных участка для УФ полосы дают возможность определить энергию термической активации: в области 80—200 К $E_a = 0.03$ эВ, в области 200—300 К $E_a = 0.35$ эВ.

УФ свечение тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ рассматривается как результат аннигиляции связанного экситона на структурном комплексе $(V_O V_{Ga})'$, состоящем из двукратно заряженной вакансии кислорода V_O^{**} и трехкратно заряженной вакансии галлия V_{Ga}''' [11]. На таком акцепторном центре $(V_O V_{Ga})'$ захватываются свободные дырки, созданные в результате рентгеновского возбуждения. В дальнейшем на таком комплексе может захватываться электрон из зоны проводимости. Неглубокая потенциаль-

ная яма для электрона возникает вследствие нарушения периодичности потенциала в окрестности дефекта. Кроме того, при повышении температуры на таком комплексе могут захватываться и электроны, освобожденные с мелких донорных центров. Мелкие донорные уровни с энергией активации 0.06—0.012 эВ могут быть связаны с междоузельным галлием Ga_i [14, 15]. Согласно [14, 15], такой междоузельный галлий должен быть однократно ионизированным Ga_i^* . При повышении температуры данный донорный центр опустошается, что приводит к более сильному температурному тушению люминесценции этой полосы. В результате с ростом температуры уменьшается относительный вклад УФ свечения в суммарный спектр и возрастает вклад синего свечения (рис. 1).

Синяя полоса люминесценции β - Ga_2O_3 с максимумом при 2.95 эВ связывается с рекомбинацией на донорно-акцепторных парах [11]. В качестве донорной компоненты пары рассматриваются кислородные вакансии V_O^* или междоузельные атомы галлия Ga_i^{**} и Ga_i^* , в качестве акцепторной компоненты — пары $(V_O V_{Ga})'$. Этим объясняется то, что для обеих полос люминесценции β - Ga_2O_3 наблюдается сильное температурное тушение в области температур >225 К, когда происходит температурное освобождение электронов с мелких донорных центров. При этом рост интенсивности данной полосы в температурной области 80—225 К, вероятнее всего, обусловлен термостимулированной люминесценцией, которая в тонких пленках β - Ga_2O_3 проявляется при температурах 70—250 К в основном в синей области спектра [9].

Заключение. Показано, что в температурной области 80—300 К в тонких пленках β - Ga_2O_3 наблюдается рентгенолюминесценция, максимум которой с ростом температуры смещается от 395 к 425 нм. Данный спектр в модели линейной электрон-фононной связи хорошо моделируется в исследуемом температурном диапазоне суперпозицией двух независимых гауссианов с максимумами вблизи 3.14 и 2.95 эВ. Температурная зависимость интенсивности рентгенолюминесценции выделенных полос свидетельствует об ассоциативной природе ответственных за них центров, которые связаны с акцепторным комплексом $(V_O V_{Ga})'$, состоящим из двукратно заряженной вакансии кислорода V_O^{**} и трехкратно заряженной вакансии галлия V_{Ga}''' .

- [1] J.-T. Jan, C.-T. Lee. *Sensor. Actuator. B*, **143**, N 1 (2009) 192—197
- [2] M. Passlack, M. Hong, E. F. Schubert, J. R. Kwo, J. P. Mannaert, S. N. G. Chu, N. Moriya, F. A. Thiel. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, N 5 (1995) 625—627
- [3] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie. *Chin. Phys. Lett.*, **25**, N 10 (2008) 3787—3789
- [4] L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi, Yu Lv. *Thin Solid Films*, **520**, N 13 (2012) 4270—4274
- [5] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, S. Nakagomi. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, N 3 (2007) 031912 (1—3)
- [6] M. Peres, E. Nogales, B. Mendez, K. Lorenz, M. R. Correia, T. Monteiro, N. Ben Sedrine. *ECS J. Sol. State Sci. Technol.*, **8**, N 7 (2019) Q3097—Q3102
- [7] Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. *Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии*, Москва, Техносфера (2010)
- [8] О. М. Бордун, И. И. Кухарский, Б. О. Бордун, В. Б. Луцанец. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 5 (2014) 699—703 [O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyu, B. O. Bordun, V. B. Lushchanets. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 771—775]
- [9] О. М. Бордун, В. О. Бордун, И. И. Медвид, I. Yo. Kukharskyu. *Acta Phys. Pol. A*, **133**, N 4 (2018) 910—913
- [10] T. Owen. *Fundamentals of UV-Visible Spectroscopy*, Hewlett-Packard GmbH, Waldronn, Germany (1996)
- [11] О. М. Бордун, В. О. Бордун, И. И. Кухарский, И. И. Медвид. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 1 (2017) 56—62 [O. M. Bordun, V. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid. *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 46—51]
- [12] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiike, K. Aoki. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, N 20 (2008) 201914 (1—3)
- [13] Г. П. Пека, В. Ф. Коваленко, В. Н. Куценко. *Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов*, Киев, Техника (1986)
- [14] W. L. Wanmaker, J. W. ter Vrugt. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, N 6 (1969) 871—872
- [15] M. R. Lorenz, J. F. Woods, R. J. Gambino. *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**, N 3 (1967) 403—404