

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІВ $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, ЛЕГОВАНИХ ХРОМОМ

А. П. Лучечко, В. І. Васильців, Л. В. Костик, О. В. Цветкова, Б. В. Павлик

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра сенсорної та напівпровідникової електроніки,
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна
e-mail: andriy.luchechko@lnu.edu.ua*

(Отримано 12 березня 2019 р.; в остаточному вигляді — 16 квітня 2019 р.)

Наведено результати дослідження спектрів оптичного поглинання, збудження, свічення і кривих термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) в монокристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легованих хромом. У спектрах поглинання та збудження спостерігаються широкі смуги, зумовлені дозволенними переходами з основного рівня 4A_2 на збуджені стани 4T_1 та 4T_2 в йонах хрому, а також смуга перенесення заряду. У спектрах люмінесценції, на фоні широкої смуги в ділянці 680–780 нм, зумовленої переходами $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ в йонах Cr^{3+} , спостерігаються R-лінії (переходи $^2E \rightarrow ^4A_2$) та фононні повторення R-ліній. У ТСЛ вихідних та відпалених у кисні кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ проявляється основний максимум в околі температур 270–290 К та низка слабкоінтенсивних максимумів за вищих температур. Відпал кристалів в атмосфері кисню приводить до зростання інтенсивності люмінесценції хрому та амплітуди максимуму ТСЛ за 285 К. Розкладено криву ТСЛ на елементарні максимуми та розраховано енергії активації центрів захоплення носіїв заряду.

Ключові слова: оксид галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, спектри люмінесценції, йони Cr^{3+} , термостимульована люмінесценція, енергія активації.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.3301>

PACS number(s): 32.30.Jc; 78.55.-m; 78.60.Kn

I. ВСТУП

Оксид галію $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ належить до сімейства напівпровідникових оксидів. Ширина забороненої зони $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ становить 4.8 еВ, він прозорий в УФ та видимій ділянках спектра і через високу температуру плавлення демонструє хорошу термічну стійкість [1, 2]. Перші публікації з $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ головно були пов'язані з дослідженнями їх фундаментальних властивостей. Перспектива практичного використання матеріалів на основі легованих хромом оксидів як люмінофорів та ефективних матеріалів для твердотільних лазерів стимулювала вивчення їхніх оптичних властивостей [1, 3]. Завдяки розвитку технології вирощування високоякісних монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з контрольованою високою провідністю і побудовою на їхній основі потужних транзисторів метал–напівпровідник (MES-FETs), метал–оксид–напівпровідник (MOSFETs) і діодів Шоттки (SBDs), останніми роками суттєво зросло зацікавлення дослідженням оксиду галію [4–6]. Також $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ має низку потенційних застосувань в оптоелектроніці, сонячній енергетиці та електролюмінесцентних пристроях [4].

Практичне використання $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ стимулює вивчення впливу сторонніх домішок на утворення в забороненій зоні кристала рівнів захоплення й рекомбінації носіїв заряду, які суттєво впливають на властивості приладів на основі цього матеріалу. Водночас, домішка хрому є однією з таких неконтрольованих домішок, які часто наявні у вихідній сировині та, як результат, у спеціально нелегованих кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Однак маємо недостатньо праць, присвяче-

них вивченню оптичних властивостей $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, зокрема ролі власних дефектів структури і домішок у створенні донорних та акцепторних рівнів, що відіграють визначальну роль у процесах перенесення заряду.

Метою цієї праці є вивчення люмінесцентних властивостей та встановлення природи центрів захоплення носіїв заряду, що створюють локальні енергетичні рівні в забороненій зоні оксиду галію під час легування домішкою хрому, а також особливостей рекомбінаційних процесів у цих матеріалах.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Дослідження проведено на зразках монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, вирощених методом оптичної зонної плавки. Як сировину для вирощування кристалів використовували оксид галію чистотою 99.99%. Легуючу домішку у вигляді оксиду Cr_2O_3 з концентрацією 0.05 ат. % додавали в шихту для виготовлення керамічних стержнів, на основі яких методом оптичної зонної плавки отримували монокристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Після пресування стержні для вирощування кристалів спікалися в електропечі за температури 1200°C протягом 10–12 год. Ріст монокристалів відбувався на повітрі. Оптимальна швидкість витягування кристалів становила 3–5 мм/год за швидкості обертання 6 об/хв. Монокристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ вирощували вздовж кристалографічних напрямків [010] або [100]. Отримані монокристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ мали довжину до 30 мм, діаметр 5–7 мм. Зразки для дослідження оптичних властивостей



виколовали з вирощених кристалів по площині (100).

Досліджували оптичне поглинання, а також спектри збудження та люмінесценції за допомогою спектрофлуориметра Solar CM2203 за кімнатної температури. Прилад забезпечує високу точність вимірювань в ультрафіолетовій і видимій зонах спектра (220–800 нм), а також здійснює автоматичну корекцію спектрів збудження та свічення. Для спектрального розділення світлових пучків цей прилад обладнаний дифракційними ґратками, що забезпечують розділення до 0.1 нм. Реєстрували свічення за допомогою фотопомножувача типу Hamamatsu R928. Джерелом збудження слугувала ксенонова лампа потужністю 150 Вт.

Досліджували спектри свічення під час збудження Х-променями з використанням кварцового спектрофотометра СФ-4А. Збудження здійснювали мікрофокусною трубкою УРС-002 (45 кВ, 0.3 мА) з мідним антикатодом крізь берилієве вікно криостата. Спектри свічення були скоректовані з урахуванням дисперсії монохроматора та чутливості фотопомножувача типу ФЭУ-51.

Криві ТСЛ вивчали в температурному діапазоні 85–500 К після попереднього збудження Х-променями протягом 20 хв. Реєстрували свічення за “червоною” люмінесценцією домішки тривалентного хрому (Cr^{3+}) на довжині хвилі 720 нм. Швидкість нагріву становила близько 0.1 К/с. Контролювали температуру за допомогою термопари мідь-константан та мікроконтролера RE-205.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вирощені методом оптичної зонної плавки спеціально нелеговані кристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ мали блакитне забарвлення. Кристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ набували зеленого, яке характерне для більшості оксидів, легованих хромом, і змінюється від світло- до темно-зеленого зі збільшенням концентрації домішки Cr^{3+} . Після відпалу в атмосфері кисню вирощені кристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ставали яскраво-зеленими.

На рис. 1 зображено спектри поглинання вихідного (суцільна крива) і відпаленого в атмосфері кисню (пунктирна крива) монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Для обох кристалів спостерігаємо дві широкі інтенсивні смуги поглинання у видимій ділянці спектра з максимумами поблизу 420 і 580 нм, які зумовлюють забарвлення кристалів у зеленій колір.

Коефіцієнт оптичного поглинання для вихідного кристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ досягає 1.4 см^{-1} у смузі поглинання 580 нм і 3.4 см^{-1} у смузі поглинання 420 нм. В інфрачервоній ділянці спектра також спостерігаємо поглинання, яке простягається від 700 до 1000 нм. В ультрафіолетовій ділянці край фундаментального поглинання оксиду галію за довжин хвиль менших за 270–280 нм, накладається на додаткову смугу поглинання за 290–360 нм.

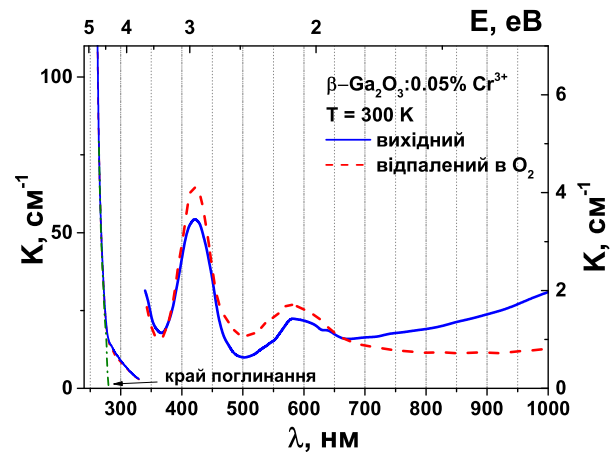


Рис. 1. Спектри поглинання вихідного (суцільна крива) і відпаленого в атмосфері кисню (пунктирна крива) монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:0.05\% \text{Cr}^{3+}$. Штрих-пунктирна крива — це положення краю фундаментального поглинання нелегованого кристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Відпал кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ в атмосфері кисню призводить до суттєвого зменшення поглинання в ІЧ-ділянці. Водночас, коефіцієнт оптичного поглинання у максимумі широких смуг поглинання 420 та 580 нм зростає приблизно на 20 % порівняно з вихідними кристалами. В УФ-ділянці 280–350 нм не було зафіксовано помітних змін у спектрі поглинання.

У спектрах збудження “червоної” люмінесценції домішки хрому вихідних кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (суцільна крива) чітко проявляються дві широкі смуги у видимій ділянці спектра, що збігаються зі смугами оптичного поглинання і відповідають внутрішньоцентровим переходам з основного стану $^4A_2(t_2^3)$ на збуджені рівні $^4T_2(t_2^2e)$ та $^4T_1(t_2^2e)$ [7], в йонах хрому в октаедричному оточенні (див.рис. 2). В УФ-ділянці помітні слабкі смуги поблизу 320 нм та 290 нм. У спектрах збудження люмінесценції кристалів, відпалених в атмосфері кисню (пунктирна крива), також спостерігаємо широкі смуги у видимій ділянці спектра, положення яких добре узгоджується зі смугами збудження вихідних кристалів, однак вони є значно інтенсивнішими. Крім того, у кристалах, відпалених в атмосфері кисню, спостерігаємо сильне зростання інтенсивності ультрафіолетових смуг збудження 330–270 нм. Варто зазначити, що УФ-смуга збудження є складною і може бути розкладена принаймні на три елементарні смуги з максимумами в околі 3.86, 4.27 та 4.86 еВ. Положення короткохвильової смуги 254 нм (4.86 еВ) добре корелює з положенням краю фундаментального поглинання оксиду галію. Дві інші смуги збудження з максимумами в околі 320 та 290 нм зумовлені електронними переходами $^4A_2(t_2^3) \rightarrow ^4T_1(t_2^2e)$ на вищі збуджені стани в йонах хрому та перенесенням заряду від ґратки до йонів Cr^{3+} відповідно.

Варто зауважити, що у вихідних кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ спостерігається відносно низька інтенсивність домішкового свічення. Подібно до номінально чистих кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, у кристалах, легованих домішкою хрому, за кімнатної температури до-

мінує власна люмінесценція у вигляді широкої смуги випромінювання з максимумом поблизу 410 нм і слабка смуга домішкової люмінесценції Cr^{3+} в “червоній” ділянці спектра (рис. 3). Раніше було показано, що смуга власної люмінесценції є складною і містить УФ, “голубу” та “зелену” смуги свічення [8, 9]. Результат розкладу на три елементарні смуги з максимумами в околі 3.22, 2.88 та 2.49 eV показано на рисунку 3. Таким чином, навіть за концентрації домішки хрому 0.05 % в спектрі свічення вихідних кристалів за збудження Х-променями за кімнатної температури основною смугою залишалася власна граткова люмінесценція. Відпал вихідних кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ в атмосфері кисню призводить до незначних змін у виході і спектральному складі власної люмінесценції. Зокрема, спостерігаємо незначний перерозподіл інтенсивності власної люмінесценції на користь “зеленої” смуги свічення. Водночас, такий відпал призводить до зростання виходу “червоного” свічення йонів Cr^{3+} у 50–100 разів.

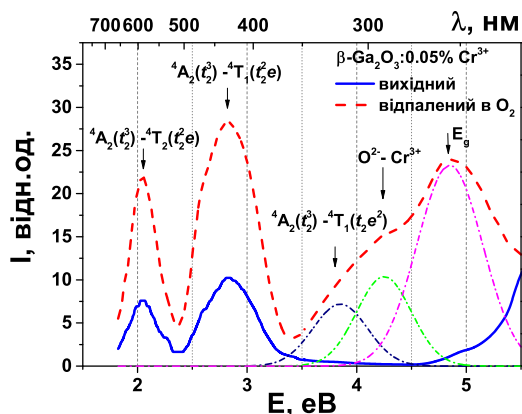


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції іонів Cr^{3+} у кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ під час реєстрації на 720 нм за температури 300 К (суцільна крива — вихідний кристал, пунктирна крива — кристал відпалений у кисні).

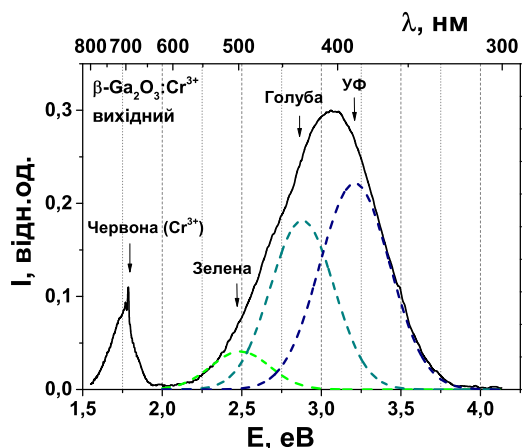


Рис. 3. Спектр свічення вихідного кристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: 0.05 % Cr^{3+} під час збудження Х-променями за кімнатної температури.

Подібні особливості у квантовому виході домішкового свічення Cr^{3+} в кристалах оксиду галію зазначали ще в першій роботі з дослідження оптико-люмінесцентних властивостей кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [1]. Зауважено, що вихід люмінесценції домішки Cr^{3+} був різним у кристалах, вирощених із однієї сировини. Автори роботи [1] не змогли пояснити цих фактів, проте висловили припущення, що різний квантовий вихід домішкової люмінесценції може бути зумовлений домішкою заліза. Однак будь-яких моделей, які б пояснювали такі залежності, не запропоновано.

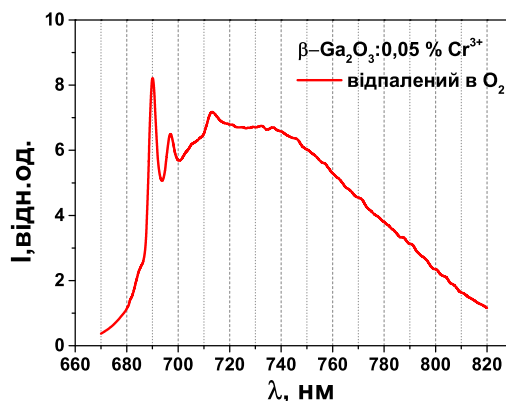


Рис. 4. Спектр “червоної” люмінесценції кристала $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: 0.05 % Cr^{3+} після відпалу в атмосфері кисню (100 год, 1300°C) під час оптичного збудження 420 нм за температури 300 К.

Отже, незважаючи на характерне зелене забарвлення вирощених кристалів, яке свідчило про те, що домішка хрому ввійшла у кристал у зарядовому стані Cr^{3+} і зайняла октаедричні позиції в кристалічній гратці, вихід “червоної” люмінесценції Cr^{3+} у вихідних кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ був досить малим. Ми встановили кореляцію між парціальним тиском кисню в атмосфері росту і виходом “червоної” люмінесценції хрому. Крім того, до аналогічного зростання виходу свічення йонів Cr^{3+} призводив тривалий відпал вихідних кристалів в атмосфері кисню. Такий вплив атмосфери вирощування й термообробки в атмосфері кисню вже вирощених кристалів на вихід домішкової люмінесценції хрому вказує на важливу роль власних дефектів кристалічної гратки в процесах захоплення і рекомбінації носіїв заряду в кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Як показують дослідження електропровідності нелегованих кристалів [10], зміни умов вирощування та термообробки вирощених кристалів спричиняють зменшення концентрації мілких донорів (міжвузельного галію, неконтрольованої домішки кремнію та складніших дефектів) і глибоких рівнів кисневих вакансій. До подібного збільшення виходу домішкової люмінесценції Cr^{3+} приводить також легування кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ домішками двовалентних металів, зокрема магнію, які створюють глибокі рівні захоплення для електронів.

На рис. 4 зображено спектр люмінесценції кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, відпалених в атмосфері кисню за оптичного збудження в широкій смузі поглинання йонів Cr^{3+} з довжиною хвилі 420 нм за кімнатної температури. Спостерігається широка смуга свічення в спектральній ділянці 680–800 нм з максимумом поблизу 720–740 нм, яка є результатом ефективною внутрішньоцентровою люмінесценцією домішки хрому. Як видно з рис. 4, на короткохвильовій ділянці спектра на фоні широкої смуги виділяються R-лінії за 689.7 нм і 696.6 нм, характерні для йонів Cr^{3+} в октаедричному оточенні, а з довгохвильового боку R-ліній на фоні широкої смуги спостерігаємо незначний максимум в околі 713 нм. Зауважимо, що охолодження кристала до температури рідкого азоту призводить до різкого зменшення виходу свічення в широкій смузі з максимумом 720–740 нм і до сильного збільшення інтенсивності R₁-лінії за 695.5 нм та чіткішого прояву фононних повторень R-ліній у ділянці 700–730 нм, що зумовлено збільшенням енергетичного проміжку між збудженими 4T_2 та 2E -рівнями за зниження температури.

Дослідження ТСЛ, попередньо збуджених X-променями кристалів, дозволяє виявити локальні енергетичні рівні, які виникають унаслідок легування домішками або завдяки власним дефектам кристалічної ґратки і проявляються в захопленні носіїв заряду. У зв'язку з цим для встановлення параметрів рівнів захоплення, які виникають у результаті легування кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ домішкою хрому, досліджено криві ТСЛ вихідних та відпалених в атмосфері кисню кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: 0.05\% \text{Cr}^{3+}$ за реестрації свічення на 720 нм (рис. 5). Одержані результати дослідження ТСЛ вказують на те, що в монокристалах оксиду галію, легованих йонами хрому, наявні глибокі рівні захоплення носіїв заряду.

У ТСЛ вихідних кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ домінує широкий максимум у діапазоні температур 260–290 К (рис. 5а). З високотемпературного боку основного максимуму в діапазоні 300–400 К помітно кілька слабкоінтенсивних максимумів, що сильно перекриваються. Зазначимо, що вихід ТСЛ у вихідних кристалах, як і люмінесценції хрому, є низьким.

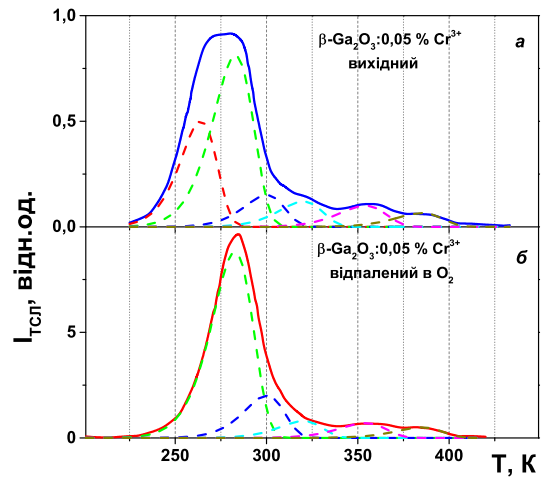


Рис. 5. Криві ТСЛ вихідного (а) та відпаленого в кисні (б) кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: 0.05\% \text{Cr}^{3+}$, отримані під час реестрації свічення на 720 нм. Пунктиром показано розклад на елементарні максимуми ТСЛ.

Розклад кривих ТСЛ на елементарні компоненти був реалізований за допомогою методу послідовного температурного очищення максимумів ТСЛ. Опромінений зразок нагрівали до температури трохи нижчої, ніж очікуваний максимум ТСЛ, а потім швидко охолоджували. Низькотемпературний бік максимуму після нагрівання зразка стає “чистим”, що дає змогу визначити положення та кількість максимумів, а також обчислити глибину залягання локальних енергетичних рівнів. Послідовне проведення таких циклів нагрівання до певної температури, різке охолодження і наступний запис ТСЛ дозволив розкласти складну криву ТСЛ на окремі елементарні максимуми.

Елементарні криві розкладу, отримані експериментально, теж були апроксимовані чисельно з використанням рівняння для кінетики загального порядку, запропонованого [11]:

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} - \frac{T_m}{T_m}\right) \times \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} - \frac{T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{-\frac{b}{b-1}},$$

де $\Delta = 2kT/E$, $\Delta_m = 2kT_m/E$, $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$, b – порядок кінетики.

Унаслідок чисельної апроксимації отримано аналогічне число й розташування елементарних максимумів, як і з використанням методу послідовної температурної очистки.

Як впливає з рисунка 5а, у діапазоні температур

225–500 К на кривих ТСЛ вихідних зразків можна виділити шість елементарних максимумів. Криву ТСЛ у діапазоні температур 260–290 К можна розкласти щонайменше на два елементарні максимуми поблизу 265 та 285 К. ТСЛ у високотемпературному діапазоні 300–400 К може бути розкладена на чотири елементарні максимуми поблизу 300, 320, 354 та 385

К. Відпал кристалів β -Ga₂O₃:Cr³⁺ в атмосфері кисню приводить насамперед до змін у вигляді основного максимуму ТСЛ (рис. 5б), зокрема, сильно зростає інтенсивність максимуму ТСЛ за 285 К. Крім того, після відпалу в O₂ зникає максимум ТСЛ в околі 265 К. Одночасно трохи зростає інтенсивність слабоінтенсивних максимумів ТСЛ у діапазоні 300–400 К.

Отримані результати узгоджуються з даними роботи [12] і показують, що легування кристалів β -Ga₂O₃ домішкою хрому приводить до сильного зростання ТСЛ у діапазоні температур 270–290 К. У цьому максимумі ТСЛ висвічується основна світлосума, що запасається під час опромінення кристала Х-променями.

Оцінку енергії активації пасток (Е), що відповідають окремим максимумам ТСЛ, проводили методом збільшення початкової інтенсивності. Зокрема, були побудовані початкові ділянки наростання інтенсивності ТСЛ елементарних максимумів у координатах $\ln(I) = f(1/kT)$. Нахил апроксимаційних ліній дорівнює енергії активації. Крім того, енергію активації оцінено за формулою Лушика [13], у якій для розрахунку використано температуру положення максимуму і його півширину (інтервал температур, що відповідає половині максимального значення сигналу ТСЛ в елементарному максимумі). Відхилення між отриманими значеннями енергії активації порівняно з методом початкового підйому не перевищує 5%.

Середні значення глибини залягання пасток, що відповідають за максимуми ТСЛ за 265, 285, 300, 320, 354 і 385 К, становлять 0.56, 0.62, 0.7, 0.76, 0.84 і 1.0 еВ відповідно.

Як і спектри люмінесценції, спектри ТСЛ в β -Ga₂O₃:Cr³⁺ характеризуються активаторною смугою свічення іонів хрому в околі 720 нм. Це вказує на те, що випромінювальна рекомбінація під час звільнення носіїв із центрів захоплення проходить через ті ж центри Cr³⁺, що й у випадку стаціонарної люмінесценції. Завдяки своїй здатності змінювати валентний стан, легуюча домішка хрому є ефективним центром захоплення нерівноважних носіїв заряду.

Йони Cr³⁺ в оксидних кристалах можуть бути глибокими акцепторними центрами, утворюючи Cr⁴⁺, та донорами, утворюючи електронні центри Cr³⁺e. Центри Cr⁴⁺ виступають центрами рекомбінації для електронів, які вивільнюються з електронних центрів захоплення під час нагрівання і рекомбінують на йонах Cr⁴⁺, зумовлюючи при цьому виникнення відповідних максимумів ТСЛ. Таким чином, в β -Ga₂O₃:Cr³⁺, як і в кристалах зі структурою гранату [14], переважає електронний механізм рекомбінаційної ТСЛ.

Як впливає з отриманих результатів, а також досліджень [12], максимум ТСЛ за 285 К пов'язаний з утворенням електронних центрів типу Cr³⁺e. Спектральний склад цього максимуму ТСЛ відповідає активаторному свіченню Cr³⁺, а глибина залягання пасток, відповідальних за його виникнення, становить \sim 0.62 еВ. Низькотемпературний сателіт з максимумом за \sim 265 К також з'являється у вихідних кристалах β -Ga₂O₃ після легування домішкою хрому. Відомо [10],

що в цих кристалах рівень Фермі розташований досить близько до дна зони провідності, тому в кристалі наявна значна концентрація вільних електронів. Інтенсивність цього максимуму ТСЛ суттєво зменшується після відпалу кристалів в атмосфері кисню. Такий відпал може призводити до різкого зменшення концентрації мілких донорів та переміщенню рівня Фермі до середини забороненої зони, що супроводжується зменшенням концентрації вільних електронів. Виходячи з цього, логічно запропонувати модель, згідно з якою рівні захоплення, що проявляються в максимумі ТСЛ 265 К, зумовлені термічним вивільненням нерівноважних електронів із центрів Cr³⁺e, розташованих поряд із точковим дефектом, на якому локалізований рівноважний електрон. Таким дефектом у кристалах β -Ga₂O₃ може бути киснева вакансія, що захопила два електрони (F-центр) або донорний центр (наприклад, галій у міжвузлі або дефектний комплекс неконтрольованого кремнію і кисневої вакансії [15]). Наявність від'ємного заряду поблизу домішкового йона Cr³⁺ приводить до кулонівського відштовхування. Якщо враховувати тільки кулонівську взаємодію і допустити, що дефекти розташовані на відстані близько \sim 10 Å, то така взаємодія може призвести до зменшення глибини рівнів захоплення Cr³⁺e приблизно на \sim 0.1 еВ. Отримане значення близьке до різниці значень енергії активації максимумів за 265 і 285 К, розрахованих із кривих ТСЛ.

Питання про походження інших максимумів ТСЛ потребує додаткових досліджень. Зокрема, максимум поблизу 300 К може створюватися центрами захоплення, пов'язаними з неідентифікованою неконтрольованою домішкою. Високотемпературні максимуми ТСЛ в околі 320, 354 і 385 К, які також спостерігаються в легованих магнієм кристалах β -Ga₂O₃ [16], можуть бути пов'язані з вивільненням носіїв заряду з глибоких рівнів захоплення, що створені кисневими вакансіями.

IV. ВИСНОВКИ

Відпал кристалів β -Ga₂O₃:Cr³⁺ в атмосфері кисню призводить до суттєвого зменшення поглинання в ІЧ-ділянці спектра, а також до зростання інтенсивності збудження в УФ-ділянці 250–350 нм. Елементарні УФ-смуги збудження за 3.86, 4.27 та 4.86 еВ приписуються електронним переходам на вищі збуджені стани ⁴T₁ йонів Cr³⁺, перенесенню заряду O²⁻ \rightarrow Cr³⁺ та краю фундаментального поглинання оксиду галію відповідно. У спектрах люмінесценції оксиду галію, легованого домішкою хрому, спостерігаємо широкую смугу люмінесценції з максимумом в околі 730–740 нм, яка відповідає електронно-коливним переходам ⁴T₂ \rightarrow ⁴A₂. На фоні цієї смуги проявляються як R-лінії (перехід ²E \rightarrow ⁴A₂), так і фононні повторення R-ліній. Крива ТСЛ вихідного кристала складається з основного максимуму за 285 К і його сателіту з максимумом в околі 265 К, які пов'язані з йонами хрому, а також з більш високотемпературних слабоін-

тенсивних максимумів. Глибини залягання локальних енергетичних рівнів захоплення, що створюються йонами Cr^{3+} , становлять 0.56 і 0.62 еВ. Після відпалу в

атмосфері кисню зростає загальна інтенсивність ТСЛ та основна світлосума накопичується в максимумі за 285 К.

-
- [1] H. N. Tippins, Phys. Rev. **137**, 865 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A865>.
- [2] A. Luchechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, Acta Phys. Polon. A **133**, 811 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.811>.
- [3] В. І. Васильців, Я. М. Захарко, Укр. фіз. журн. **22**, 70 (1977).
- [4] S. Oh, M. A. Mastro, M. J. Tadjer, J. Kim, ECS J. Solid State Sci. Technol. **6**, 79 (2017); <https://doi.org/10.1149/2.0231708jss>.
- [5] M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, Phys. Stat. Sol. A **211**, 21 (2014); <https://doi.org/10.1002/pssa.201330197>.
- [6] M. Higashiwaki, A. Kuramata, H. Murakami, Y. Kumagai, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 333002 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7aff>.
- [7] Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов, *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (Наука, Москва, 1976).
- [8] В. Васильців, Я. Захарко, Я. Рим, Укр. фіз. журн. **33**, 1320 (1988).
- [9] L. Binet, D. Gourrier, J. Phys. Chem Solids. **59**, 1241 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00047-X).
- [10] M. Lorenz, J. Woods, R. Gambino, J. Phys. Chem. Solids **28**, 403 (1967); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90305-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90305-8).
- [11] Kitis, G., Gomez-Ross, J., Tuyn, J.W.N. Mand, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 2636 (1998).
- [12] В. І. Васильців, Я. М. Захарко, Укр. фіз. журн. **28**, 36 (1983).
- [13] Ch. B. Lushchik, J. Exp. Theor. Phys. **3**, 390 (1956).
- [14] L. Kostyk, A. Luchechko, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, B. Kuklinski, J. Lumin. **129**, 312 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.10.011>.
- [15] A. Kuramata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 1202A2-1 (2016); <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.1202A2>.
- [16] A. Luchechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. Tsvetkova, A. Popov, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B **441**, 12 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.045>.

LUMINESCENCE OF $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ CRYSTALS DOPED WITH CHROMIUM

A. Luchechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. V. Tsvetkova, B. V. Pavlyk
*Department of Sensor and Semiconductor Electronics,
 Ivan Franko National University of Lviv,
 107, Tarnavskoho St., Lviv, UA-79017, Ukraine
 andriy.luchechko@lnu.edu.ua*

The results of the investigation of the optical absorption, excitation, and emission spectra, as well as thermally stimulated luminescence (TSL) curves, in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ single crystals doped with chromium are presented in this work. In the absorption and excitation spectra, wide bands are observed caused by allowed transitions from the 4A_2 ground level to the 4T_1 and 4T_2 excited states in the chromium ions, as well as the charge transfer band, are observed in absorption and excitation spectra. The R-lines ($^2E \rightarrow ^4A_2$ transitions) and the phonon repetitions of the R-lines are observed in the luminescence spectra against the background of a broad band in the region of 680–780 nm caused by the $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ transitions in Cr^{3+} ions. The main maximum in the vicinity at temperatures around 270–290 K and a series of weakly intensive maxima at higher temperatures are revealed in the TSL of the as-grown and annealed in oxygen of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ crystals. The annealing of crystals in the oxygen atmosphere leads to an increase in the chromium luminescence intensity and the amplitude of the TSL peak at 285 K. The deconvolution of the TSL curve to elementary maxima and the calculation of the activation energy of the charge carrier traps centers have been performed.