

На правах рукопису

РИМ Ярослав Іванович

**ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\beta - \text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$
ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ**

01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертацією є рукопис.

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00778441 (V)

Роботу виконано на кафедрі фізики
ного університету ім. І. Франка.

Наукові керівники:

- кандидат фізико-математичних наук, доцент **ЗАХАРКО Ярослав Михайлович**,
- кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник **ВАСИЛЬЦІВ Вячеслав Іванович**.

Офіційні опоненти:

- доктор фізико-математичних наук, професор **ЛИСКОВИЧ Олексій Борисович**,
- кандидат фізико-математичних наук, доцент **ГУМЕНЮК Арсен Федорович**.

Провідна організація

- Інститут фізики напівпровідників Національної Академії наук України (м. Київ).

Захист дисертації відбудеться « 7 » грудня 1994 р.
о 15 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.26.05 при
Львівському державному університеті ім. І. Франка (290005, м. Львів, вул.
Кирила і Мефодія, 8а, Велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського
державного університету ім. І. Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірені гербовою печаткою,
просимо надсилати за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8а,
фізичний факультет, вченому секретарю.

Автореферат розіслано « 3 » листопада 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 068.26.05
доктор фіз.-мат наук, професор

St. Y.
ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України
НОСЕНКО А. Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із важливих напрямків дослідження ширококоштинних матеріалів, які використовуються як активні середовища квантової та оптичної електроніки, є вивчення локальних станів домішок і дефектів у кристалах галіймісних оксидів. Особливого значення набувають дослідження твердих розчинів оксидів у зв'язку з можливістю керування властивостями таких матеріалів шляхом зміни співвідношення їх складових компонент.

Оксид галію відноситься до об'єктів, придатних для вивчення загальних закономірностей нерівноважних процесів в оксидах. Це, зокрема, зумовлено помірною шириною забороненої зони і можливістю порівняно легко змінювати концентрацію власних дефектів структури варіацією умов вирощування та термообробки кристалів. Виявлена фотопровідність, інтенсивні фото- і термостимульована люмінесценція вказують на придатність $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ для реєстрації та дозиметрії ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Утворення твердих розчинів в системі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ з структурою $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ відкриває можливість цілеспрямованого впливу на їх люмінесцентні та фотоелектричні властивості. В зв'язку з цим важливо отримати експериментальні дані, необхідні для створення моделей центрів свічення, ідентифікації власних дефектів структури і забезпечити таким чином базу для побудови цілісної картини процесів рекомбінації та захоплення носіїв заряду в складних оксидах.

Значний інтерес викликає вивчення люмінесценції домішкових іонів Cr^{3+} в твердих розчинах на основі оксиду галію з метою з'ясування можливості їх застосування для створення оптичних квантових генераторів з плавною зміною частоти.

Мета роботи полягала в розробці технології одержання монокристалів твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ та дослідженні закономірностей впливу домішкових іонів і власних дефектів ґрунтури на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та подвійних оксидів в системі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$.

Для досягнення цієї мети вирішувалися наступні задачі:

- розробка технології одержання монокристалів твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$, дослідження їх структурної досконалості і однорідності складу залежно від умов синтезу та вирощування;
- вивчення спектрів оптичного поглинання і фотопровідності монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з різною нестехіометрією та їх особливостей в твердих розчинах системи $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$;
- дослідження природи самоактивованої люмінесценції і термостимульованих явищ в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$;
- вивчення люмінесцентних характеристик і механізмів збудження іонів Cr^{3+} в кристалах твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$.

Наукова новизна. Встановлено, що монокристали $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,22$) можуть бути отримані методом оптичного зонного плавлення як в напрямі росту $[010]$, так і в $[100]$.

В твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$, які в межах зміни складу $0 \leq x \leq 0,22$ кристалізуються в структурі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, іони індію заміщують іони галію в октаедричних позиціях кристалічної структури.

Анізотропія оптичного поглинання, спектрів збудження люмінесценції та фотопровідності монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ пов'язана з відмінностями в електронній будові тетраедрів і октаедрів, в яких відносні положення d_{z^2} -станів і вакантних станів, утворених $4s$ і $4p$ -орбітальми галію, є суттєво різними.

Довгохвильовий зсув краю фундаментального поглинання в твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ при збільшенні в них концентрації індію є наслідком зміни міжатомних відстаней в тетра- та октаедрично координованих поліедрах.

Самоактивована люмінесценція оксиду галію та твердих розчинів в системі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ виникає в результаті рекомбінаційних процесів з участю донорно-акцепторних пар, компонентами яких виступають асоціати катіонних і аніонних вакансій.

Встановлено, що збільшення концентрації In_2O_3 в твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}$ приводить до зменшення сили кристалічного поля і, як наслідок, до зміни величини енергетичного проміжку між ${}^2\text{E}$ - і ${}^4\text{T}_2$ -рівнями хрому. Виявлені додаткові ультрафіолетові смуги збудження іонів Cr^{3+} викликані електронними переходами з переносом заряду із розщепленої валентної зони на розташовані під зоною провідності домішкові стани.

Практична цінність. Розроблено технологію синтезу гомогенних твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$.

Варше вирощені оптичної якості монокристали твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0,22$), орієнтовані в кристалографічних напрямках $\{010\}$ і $\{100\}$.

Результати досліджень фотоелектричних, люмінесцентних і термолюмінесцентних властивостей твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ використано при розробці фоторезистивних приймачів і термолюмінесцентних дозиметрів УФ радіації, максимуми чутливості яких можна змінювати в спектральному діапазоні 250-320 нм.

Вирощування кристалів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ в напрямі $\{100\}$ дає змогу отримувати однорідні по площі монокристалічні пластинки із заданим

вмістом індію шляхом сколу вихідного кристала по основній площині спайності (100).

Розроблено склад травника і режими травлення кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ для оцінки їх структурної досконалості методом хімічного травлення.

На захист виносяться наступні основні положення:

1. Утворення твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ здійснюється шляхом заміщення в структурі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ октаедрично координованих іонів галію іонами індію.

2. Анізотропія оптичного поглинання, спектрів збудження та фотопровідності зумовлена наявністю в структурі $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ тетра- і октаедрично координованих катіонів галію, різною координацією кисневих аніонів, що викликає розщеплення валентної зони, сформованої 2p-орбітальми кисню.

3. Зміщення краю фундаментального поглинання в монокристалах твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ в довгохвильову область спектра при збільшенні в них концентрації індію та виникнення додаткових смуг поглинання при 4,0 і 4,5 еВ (при $x > 0$) є наслідком збільшення між-атомних відстаней в структурних поліедрах і входженням індію в кристалічну ґратку.

4. Збудження голубої і зеленої смуг люмінесценції в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ настає в результаті рекомбінаційних процесів. Положення смуг люмінесценції, фотопровідності і піків термовисвічування в твердому розчині $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ визначається шириною забороненої зони і розміщенням в ній локальних рівнів дефектів, якими виступають аніонні та катіонні вакансії та їх асоціати.

5. Зміни в спектрально-люмінесцентних характеристиках іонів хрому в твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ при зростанні концентрації індію зумовлені зменшенням сили кристалічного поля, що викликає зближення збуджених ${}^2\text{E}$ - і ${}^4\text{T}_2$ -станів домішкових іонів Cr^{3+} .

6. Додаткові ультрафіолетові смуги збудження люмінесценції іонів Cr^{3+} пов'язані з переносом заряду з валентної зони на відщеплені від зони провідності електронні рівні, локалізовані біля домішкових іонів.

Апробація роботи. За матеріалами дисертації опубліковано 11 наук. робіт. Її основні результати доповідалися на VI Всесоюзному симпозиумі по люмінесцентних приймачах і перетворювачах іонізуючого випромінювання (Львів, 1988 р.); IX Всесоюзному симпозиумі по спектроскопії кристалів, активованих іонами рідкісноземельних і перехідних металів (Ленінград, 1990 р.); науковій конференції, присвяченій 40-річчю фізичного факультету Львівського університету (Львів, 1993 р.); 8-ій конференції по радіаційній фізиці і хімії неорганічних матеріалів (Томськ, 1993 р.); щорічних наукових конференцій Львівського державного університету імені І.Франка (1989-1994 рр.).

Структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та бібліографії. Вона викладена на 184 сторінках, в тому числі містить 114 сторінок машинописного тексту, 58 рисунків, 13 таблиць, 115 бібліографічних посилання.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета, наукова новизна, практична цінність роботи і положення, які виносяться на захист. Коротко викладено зміст дисертації.

В першому розділі подано аналіз основних літературних даних про кристалічну структуру, оптико-лімнісцентні властивості та електропровідність оксидів галію, індію, твердих розчинів на основі $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$. Розглядаються також оптичні і лімнісцентні характеристики домішкових іонів хрому в кристалічній матриці $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$.

Кристалічна структура $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$ є моноклінною і відноситься до просторової групи $C2/m$. В структурі чергуються два різних координаційних поліедри, в яких катіони Ca^{3+} оточені сильно спотвореними тетраедрами і октаедрами кисневих аніонів. Останні, в свою чергу, розподілені по трьох кристалографічно нееквівалентних структурних позиціях. Кристалічна структура In_2O_3 є помірно складною об'ємно-центрованою ґраткою (просторова група $1a3$). Обґрунтовується можливість утворення в системі $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ обмежених твердих розчинів заміщення в структурою $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$.

Властивості кристалів оксиду галію сильно залежать від умов одержання. Так, в кристалах $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$, вирощених у відновних умовах, концентрація вільних носіїв заряду при кімнатній температурі досягає $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а їх рухливість складає приблизно $100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Питомий опір монокристалів $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$, вирощених в окисній атмосфері, перевищує $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. За даними вимірювання провідності кристалів твердих розчинів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ в межах зміни складів $0,1 < x < 0,95$ їх питомий опір складає $\sim 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Природа анізотропії оптичного поглинання оксиду галію, яка проявляється в залежності положення краю фундаментального поглинання від поляризації світла і знаходиться в області 4,5-5,0 еВ,

вимагає додаткового вивчення. Для випадку, коли напрям поширення світлового променя співпадає з нормаллю до основної площини спайності (100), в якій лежать осі b і c кристала, а електричний вектор світлової хвилі E паралельний до осі b ($E \parallel b$), залежність коефіцієнта оптичного поглинання від енергії фотонів не досліджувалася. Для $E \parallel b$ край фундаментального поглинання описується правилом Урбаха. В цьому випадку виявлено взаємозв'язок між процесами формування краю власного поглинання оксиду галію і автолокалізацією електронних збуджень з наступним їх випромінювальним розпадом в ультрафіолетовій області спектра. Крім ультрафіолетової люмінесценції в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ виявлено ще й голубу і зелену смуги свічення, природа яких залишається нестановленою.

При введенні в оксид галію домішки хрому виникає характерне червоне свічення, інтенсивність якого зростає на два порядки величини в результаті високотемпературного відпалу в атмосфері кисню. В спектрах люмінесценції кристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ при кімнатній температурі спостерігається широка інтенсивна смуга випромінювання в області 730–780 нм (перехід ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$), на короткохвильовому крилі якої виділяються R-лінії (перехід ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$), характерні для іона Cr^{3+} в октаедричному оточенні. Величина розщеплення збудженого 2E -стану іона Cr^{3+} складає 150 см^{-1} . Збудження люмінесценції іонів Cr^{3+} відбувається в смугах з максимумами при 430 нм (перехід ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$), 600 нм (перехід ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$), в ультрафіолетовій смузі при 285–290 нм та в області краю фундаментального поглинання (~ 250 нм). В збудженні люмінесценції домішкових центрів в кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ важлива роль відводиться електронно-дірковим процесам. Висловлено припущення, що основним каналом передачі енергії іонам Cr^{3+} з її наступною трансформацією в випромінювання є рекомбінація електронів з дірками, локалізованими на домішкових рівнях.

Встановлено існування електронних пасток, пов'язаних з присутністю домішки хрому, глибина залягання яких складає 0,65 еВ. Зростання інтенсивності люмінесценції іонів хрому в кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, відпалених в атмосфері кисню, пояснюється валікуванням структурних дефектів і збільшенням внаслідок цього оптично активних центрів Cr^{3+} .

З метою поглиблення знань про природу центрів самоактивованої люмінесценції в широкозонних оксидах, встановлення взаємозв'язку оптико-люмінесцентних властивостей з дефектами структури кристалічної ґратки, цілеспрямованої зміни їх характеристик доцільно провести оптичні, фотоелектричні, люмінесцентні дослідження твердих розчинів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$.

Другий розділ присвячений розробці технології одержання монокристалів твердих розчинів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$. Їх рентгеноструктурному та мікроскопічному дослідженням. Описуються розроблені технологія синтезу гомогенних твердих розчинів системи $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ та методика вирощування монокристалів оксидних сполук методом оптичного зонного плавлення. Дається опис установки безтигельного зонного плавлення із світловим нагрівом. Встановлені оптимальні умови вирощування оптично якісних монокристалів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$.

В кристалографічних напрямках [010] і [100] отримані кристали твердих розчинів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ фіксованих складів в межах $0 \leq x \leq 0,22$. Методом локального рентгеноспектрального мікроаналізу досліджено вміст і характер розподілу індію по площі досліджуваних зразків. Рентгенівські дифрактограми кристалів вказували на наявність єдиної фази твердого розчину з відповідним вмістом індію. Приведені координати атомів та анізотропних теплових параметрів в твердому розчині з $x=0,22$. Встановлено, що індію входить тільки в одну із

двох можливих позицій і заміщує в кристалічній структурі октаедрично координований іон галію.

Для оцінки міри структурної досконалості кристалів використовувався поляризаційно-оптичний метод і хімічне травлення. Розроблено склад травника і режими травлення монокристалів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$. Встановлено, що дефектність найвища на поверхні вирощеної булі. Мікротвердість H максимальна в центрі монокристалічної пластинки і у випадку $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ дорівнює $8,6 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$, а на периферії зменшується на 12 %. Збільшення вмісту In в твердому розчині викликає зростання мікротвердості і для складу $\beta\text{-Ga}_{1,78}\text{In}_{0,22}\text{O}_3$ $H=1,1 \cdot 10^{10} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

В третьому розділі приведені результати оптико-люмінесцентних досліджень $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та подвійних оксидів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$. Аналізується вплив власних дефектів кристалічної структури на їх властивості.

Вивчалися керамічні зразки і монокристали $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0,36$). Зміна концентрації власних дефектів структури, їх зарядового стану здійснювалася шляхом високотемпературного відпалу зразків в атмосфері кисню або азоту, введенням іновалентних катіонних домішок Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} , Cr^{3+} , Si^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} та інших, атомарна доля яких змінювалася від 0,01 до 1 ат.%.

При дослідженнях спектрів оптичного поглинання монокристалів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ використовувалося лінійно-поляризоване світло. Для $E_{\parallel b}$ дисперсія коефіцієнта поглинання описується залежністю $\alpha_{\parallel b} \sim (\alpha_{\parallel b} - E_0)^{1/2}$, характерною для прямих дозволених переходів між екстремальними точками зон. Ширина забороненої зони при $T=100 \text{ К}$ складає 5,08 еВ. В поляризації $E_{\perp b}$ край власного поглинання підпорядковується правилу Урбха і зміщений, відносно випадку, коли $E_{\parallel b}$, в довгохвильову область спектра на 0,25 еВ. Анізотропія оп-

тичного поглинання пов'язується з наявністю в структурі $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$ окта- і тетраедрично координованих катіонів галію, різною координацією кисневих аніонів, що викликає розщеплення валентної зони, сформованої 2р-орбіталами кисню. Встановлено, що в неактивованих кристалах довгохвильова межа прозорості при 1,2 еВ зумовлена наявністю значної кількості F-центрів і дрібних донорів. Переходи електронів з глибоких рівнів, утворених дефектами типу $(\text{Me}_{\text{Ga}}^{2+3+})'$, асоціатами $(\text{V}_{\text{Ca}}\text{V}_{\text{O}})'$ і більш складними агрегатами дефектів, формують смуги на довгохвильовому краю фундаментального поглинання в області 3-4,6 еВ.

При збільшенні вмісту індію в твердому розчині $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ характер міжзонних переходів у відповідних поляризаціях не змінюється. Проте, спостерігається зсув краю фундаментального поглинання в область низьких енергій, що зумовлюється збільшенням міхатомних відстаней в тетра- і октаедрично координованих поліедрах і, як наслідок, зміною у взаємодіях 4s- і 4р-орбіталей галію з 02р-оболонками найближчих лігандів. Значення енергії фотонів для $E_{\parallel b}$ при $T=100\text{ K}$ на рівні коефіцієнта поглинання $\alpha=10^3\text{ см}^{-1}$ змінюється від 5,20 еВ в $\beta\text{-Ca}_2\text{O}_3$ до 4,87 еВ в твердому розчині з $x=0,16$; для $E_{\perp b}$ відповідні енергетичні зміни знаходяться в межах 4,5-4,62 еВ. При підвищенні температури край фундаментального поглинання зсувається в низькоенергетичну область. Температурний коефіцієнт зсуву складає $\sim 10^{-3}\text{ еВ}\cdot\text{K}^{-1}$.

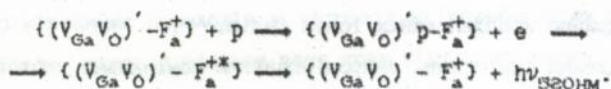
В твердих розчинах $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ з $x>0$ перед краєм фундаментального поглинання виникає широка смуга додаткового поглинання. В поляризаціях $E_{\parallel b}$ проявляється суперпозиція двох смуг з максимумами при 4,0 і 4,5 еВ. При зміні складу x твердого розчину від 0,05 до 0,16 коефіцієнт поглинання у вказаних смугах зростає від 40 до 310 см^{-1} і від 70 до 680 см^{-1} відповідно.

мінімальна енергія оптичних переходів, визначена екстраполяцією відповідних прямих в координатах $\alpha h\nu - (\alpha h\nu - E_0)^{1/2}$, дорівнює 3,83 і 4,04 еВ. Незалежність положення цих смуг від поляризації квантів світла викликає в випадку Е1в перекриття короткохвильової смуги з краєм власного поглинання. Вимірювання спектрів фотопровідності в поляризованому світлі монокристалів твердих розчинів показало, що фотострум генерується як в області краю фундаментального поглинання, так і в додаткових смугах, зумовлених присутністю індію. Зроблено висновок, що в довгохвильовій області спектрів оптичного поглинання і фотопровідності монокристалів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ проявляються електронні переходи з переносом заряду від лігандів до октаедрично координованих іонів індію.

Збудження іонізуючим випромінюванням номінально чистого оксиду галію викликає люмінесценцію. Були досліджені спектральний склад свічення, спектри збудження люмінесценції в поляризованому світлі та температурні залежності її інтенсивності, термостимульована люмінесценція як номінально чистих, так і легованих іновалентними катіонними домішками монокристалів та керамічних зразків $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,36$) в діапазоні температур 85-500 К. Спектр люмінесценції бездомішкового оксиду галію являє собою суперпозицію ультрафіолетової, голубої і зеленої смуг свічення з максимумами при 370 нм (3,35 еВ), 440 нм (2,82 еВ) і 520 нм (2,40 еВ) відповідно, а співвідношення їх інтенсивностей залежить від вмісту домішок і атмосфери синтезу. Залежність виходу самоактивованої люмінесценції від температури в обох смугах описується законом Мотта. Для смуги 440 нм енергія активації процесу гасіння люмінесценції дорівнює 0,29 еВ, а для смуги 520 нм - 0,47 еВ. Найбільш ефективно люмінесценція збуджується в області зона-зонних переходів. Зроблено висновок про рекомбінаційний механізм збуджен-

ня самоактивованої люмінесценції, центрами якої виступають складні донорно-акцепторні пари (ДАП) типу $(V_{Ga}V_O)^-F_A$ і $(V_{Ga}V_O)^-F_A^+$, де індекс A означає, що F^- і F^+ -центри розташовані поблизу асоціата вакансій $(V_{Ga}V_O)^-$. Голуба люмінесценція може бути результатом тунельної рекомбінації електрона F_A -центра і дірки, захопленої асоціатом $(V_{Ga}V_O)^-$ по схемі:

$((V_{Ga}V_O)^-F_A) + p \rightarrow ((V_{Ga}V_O)^-p-F_A) \rightarrow ((V_{Ga}V_O)^-F_A^+) + h\nu_{440nm}$.
Енергія, яка виділяється при рекомбінації електрона із зони провідності з діркою, локалізованою в околі акцепторної компоненти $(V_{Ga}V_O)^-F_A^+$, достатня для збудження F_A^+ -центра, перехід якого в основний стан дає зелене свічення:



Температурне гасіння смуги 440 нм зумовлене іонізацією донорної складової ДАП (F_A -центра), а смуги 520 нм - делокалізацією дірки з $(V_{Ga}V_O)^-$ р-рівня центра зеленого свічення.

Рівні захоплення носіїв заряду в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, які проявляються в термовисвічуванні і термостимульованій провідності при 354, 390 і 430 К, пов'язуються з власними дефектами кристалічної ґратки. Зокрема, піки при 354 і 430 К, термічна енергія іонізації яких складає 0,84 і 1,2 еВ, викликані наявністю в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ F_t^- і F_t -центрів, які відрізняються між собою координаційними числами (к.ч.=3 і к.ч.=4 відповідно). Ефективний негативний заряд ізольованих пар вакансій $(V_{Ga}V_O)^-$ викликає появу діркового рівня захоплення при 390 К з глибиною залягання 1,09 еВ. В твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ положення цих піків зміщується в область нижчих температур. Глибина рівнів захоплення в твердому розчині з $x=0,18$ зменшується на 0,15-0,20 еВ.

Зменшення ширини забороненої зони в твердих розчинах і зміна положення локальних рівнів власних дефектів структури призводить до довгохвильового зсуву кривої спектрального розподілу енергії випромінювання. Інтегральні максимуми цих кривих зміщуються від 3,3 еВ в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ до 2,65 еВ в $\beta\text{-Ga}_{1,84}\text{In}_{0,16}\text{O}_3$.

В четвертому розділі викладені основні результати оптико-люмінесцентних досліджень домішки хрому при варіації складу твердого розчину $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$.

В спектрах люмінесценції оксиду галію, активованого домішкою хрому, проявляються три види переходів: R-лінії (перехід ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$), фононні повторення R-ліній і широка смуга в області 730-780 нм (перехід ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$). Наявність останньої при 295 К свідчить про відносно малу величину $\Delta\text{E} ({}^4\text{T}_2 - {}^2\text{E}) \text{Cr}^{3+}$ в цих кристалах. При силі кристалічного поля $Dq=1724 \text{ см}^{-1}$ величина $\Delta\text{E}=685 \text{ см}^{-1}$, що значно менше, ніж в александриті, гранаті чи рубіні. Це призводить до того, що заселеність ${}^4\text{T}_2$ -рівня стає помітною вже при температурах дещо більших, ніж 150 К. В силу відсутності інтеркомбінаційної заборони переходи ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ володіють більшою силою осцилятора, ніж переходи ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, що викликає гасіння люмінесценції в R-лініях і їх фононних повтореннях і розгорання широкосмугової люмінесценції з ${}^4\text{T}_2$ -рівня. При температурах понад 340 К люмінесценція в R-лініях і їх фононних повтореннях повністю загашена і розпад збуджених Cr^{3+} -центрів відбувається з випромінюванням на переході ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Збільшення концентрації індю в твердому розчині до $x=0,36$ викликає зменшення сили кристалічного поля до $Dq=1639 \text{ см}^{-1}$ і, як наслідок, перекриття ${}^2\text{E}$ - і ${}^4\text{T}_2$ -рівнів. Зроблено висновок, що зміни в спектрах люмінесценції, збудження, кінетиці затухання свічення і їх температурних залежностях зумовлені взаємним зближенням ${}^4\text{T}_2$ - і ${}^2\text{E}$ -рівнів.

В спектрах збудження люмінесценції монокристалів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}$, відпалених в кисні, крім широких смуг в видимій області, характерних для Zd^3 -конфігурації, виявлена УФ-смуга перед краєм фундаментального поглинання. В поляризованому світлі вона розщеплюється на три підсмуги $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$. Встановлено, що ультрафіолетові смуги збудження $h\nu_1$ і $h\nu_2$ відповідають електронним переходам із валентної зони на розташовані під зоною провідності рівні центрів захоплення, утворені домішковими іонами Cr^{3+} . Наявність двох смуг переносу заряду є природним наслідком розщеплення валентної зони. При збудженні в цих смугах відбувається селективне заповнення пасток, які визначають основні піки термовисвічування, тоді як при міжзонному збудженні заповнюються всі наявні пастки в відповідності з їх перерізом захоплення. Добре співпадіння розрахованих в наближенні теорії кристалічного поля значення енергії V-смуги іона Cr^{3+} і величини $h\nu_3$ дає підстави ототожнити останню з внутрішньоцентровими ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_1e^2)$ -переходами в іонах Cr^{3+} .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Доведена можливість вирощування монокристалів твердих розчинів $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$, орієнтованих в напрямках $[010]$ і $[100]$. Вирощені оптичної якості монокристали $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0,22$) як номінально чисті, так і з домішками магнію, кальцію, хрому.
2. Утворення твердих розчинів системи $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ із структурою $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ відбувається шляхом заміщення іонів галію іонами індію в октаедричних позиціях.
3. Зміщення в довгохвильову область краю фундаментального поглинання в твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ при збільшенні вмісту індію викликано зміною міжатомних відстаней в тетра- і октаедрично координованих полідрах.

4. Самоактивована люмінесценція в кристалах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ і твердих розчинах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ виникає в результаті рекомбінаційних процесів в донорно-акцепторних парах, компонентами яких виступають вакансії катіонів і аніонів.
5. В твердих розчинах, активованих хромом, збільшення вмісту індію призводить до зменшення сили кристалічного поля і взаємного зближення збуджених 4T_2 - і 2E -рівнів. Додаткові ультрафіолетові смуги збудження люмінесценції іонів Cr^{3+} пов'язані з переносом заряду з валентної зони на відщеплені від зони провідності електронні рівні, локалізовані біля домішкових іонів.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рым Я.И. О природе голубой и зеленой полос люминесценции $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ // Укр.физ.журн.- 1988.- Т.33, №9.- С.1320-1324.
2. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рым Я.И. Роль собственных дефектов структуры в рентгено- и термолюминесценции $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ // Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Матер. VI Всесоюз. симпозиума. Львов.-1988.-С.7.
3. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рым Я.И. Делокализация возбуждения и температурное тушение люминесценции Cr^{3+} в твердых растворах $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ // IX Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. докл. Ленинград.- 1990.- С.149.
4. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рым Я.И. Глубокие уровни захвата и "зеленая" люминесценция в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ //Деп. в ВИНТИ.-1989.-11с.
5. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рым Я.И. Люминесценция хрома в твердых растворах β -оксида галлия - окиси индия // Журн. прикл. спектроскопии.- 1991.- Т.55, №1.- С.100-103.

6. Захарко Я.М., Васильців В.І., Рим Я.І. Власна люмінесценція твердих розчинів $(\text{Ca}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_3$ // Укр. фіз. журн.- 1991.- Т.36, №3.- С.-1171-1173.
7. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рим Я.И. УФ-полосы возбуждения и термолюминесценция твердых растворов $(\text{Ca}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_3:\text{Cr}$ // Журн. прикл. спектроскопии.- 1993.- Т.58, №3-4.- С.374-378.
8. Рим Я.І. Вирощування монокристалів твердих розчинів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ методом оптичної зонної плавки // Двілейна наукова конференція, присвячена 40-річчю фізичного факультету. Тези допов. Секція "Експериментальна фізика".- Львів.- 1993.- С.42.
9. Васильців В.І., Захарко Я.М., Рим Я.І. Оптичні та фотоелектричні властивості твердих розчинів $\beta\text{-Ca}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ // Двілейна наукова конференція, присвячена 40-річчю фіз. ф-ту. Тези допов. - Львів.- 1993.-С.44.
10. Vasiltsiv V.I., Zakharko Ya.M., Matkowskii A.O., Sugak D.Ju., Ubizskii S.B., Rim Ya.I., Gavrilyuk A.Yu. Luminescence and Photoconductivity of Gadolinium Gallium Single Crystals Irradiated by High-Energy Electrons and Neutrons // Phys. Stat. Sol. (a).- 1993.- Vol.140.- P.353-361.
11. Васильців В.И., Захарко Я.М., Рим Я.И., Матковский В.А., Сугак Д.Д., Убизский С.Б. Оптическое поглощение и термостимулированные релаксационные процессы в облученных высокоэнергетическими электронами и нейтронами кристаллах GGG // 8-я конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов. Тез. докл. Т.1.- Томск: Изд. ТПУ.- 1993.- С.92.

Я. Рим

Рым Ya.I. Single crystal growth and investigation of optical and luminescent properties of $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ solid solutions.

Ph. D. thesis in physics and mathematics for speciality 01.04.10 - physics of semiconductors and dielectrics, Ivan Franko Lviv State University, Lviv, 1994.

Crystal growth technology of $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ solid solution by floating zone method with optical heating has been developed. Within the concentration range $0 \leq x \leq 0.22$ the solid solution lattice conforms $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ structure and indium ions substitute gallium at octahedral sites. The long-wavelength shift of fundamental absorption edge with indium concentration increase is accounted for the changes of interatomic distances of structural polyhedron. The investigations of self activated luminescence and lighting of chromium admixture atoms have allowed to determinate the mechanism of recombination processes and the nature of charge carriers trap levels. The obtained results have been used for preparation of selective detectors and thermoluminescent dosimeters of ultraviolet radiation.

Рым Я.И. Получение монокристаллов твердых растворов $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ и исследование их оптико-люминесцентных свойств.

Ассертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков, Львовский государственный университет им.И.Франко, Львов, 1994.

Разработана технология выращивания монокристаллов твердых растворов $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ методом оптической зонной плавки. Доказано, что в пределах изменения состава $0 \leq x \leq 0,22$ твердые растворы имеют структуру $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а ионы индия замещают галлий в октаэдрических позициях. Сдвиг в длинноволновую область края фундаментального поглощения при увеличении содержания индия в твердом растворе связывается с изменением межатомных расстояний в структурных полиэдрах. Изучение самоактивированной люминесценции и свечения принесенных ионов хрома позволило выяснить механизмы рекомбинационных процессов и природу уровней захвата носителей заряда. Полученные результаты использованы при разработке селективных фотоприемников и термолюминесцентных дозиметров УФ радиации.

Ключові слова: монокристали, тверді розчини, дефекти, оптичне поглинання, фотопровідність, люмінесценція.

Підп. до друку 01.07.94. Формат 60×84/16. Друк. офсет. Папір д/мас. вид. Умов. друк. арк. 0,93. Умов. фарб-відб. 1,17. Обл.-вид. арк: 0.8. Тираж 100 прим. Зам. 2754.

Львівська обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаніка, 11.

AB 31.162

AB 31.162