

О.М. Бордун, І.І. Медвідь, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун

## Центри люмінесценції в тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна, e-mail: [bordun@electronics.lnu.edu.ua](mailto:bordun@electronics.lnu.edu.ua)

Досліджено спектри фотолюмінесценції та збудження люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$  отриманих високочастотним іонно-плазмовим розпиленням в атмосфері аргону. Методом Алєнцева-Фока проведено розклад спектрів фотолюмінесценції на елементарні складові. Розглянено природу двох інтенсивних смуг свічення з максимумами в області 3,00 і 3,15 еВ, а також двох слабоінтенсивних смуг свічення з максимумами в області 4,00 і 4,25 еВ. Визначено постійні часу загасання для смуг з максимумами в області 3,00 та 3,15 еВ для різних типів плівок.

**Ключові слова:** оксид галію, оксид ітрію, тонкі плівки, фотолюмінесценція.

Стаття поступила до редакції 20.10.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

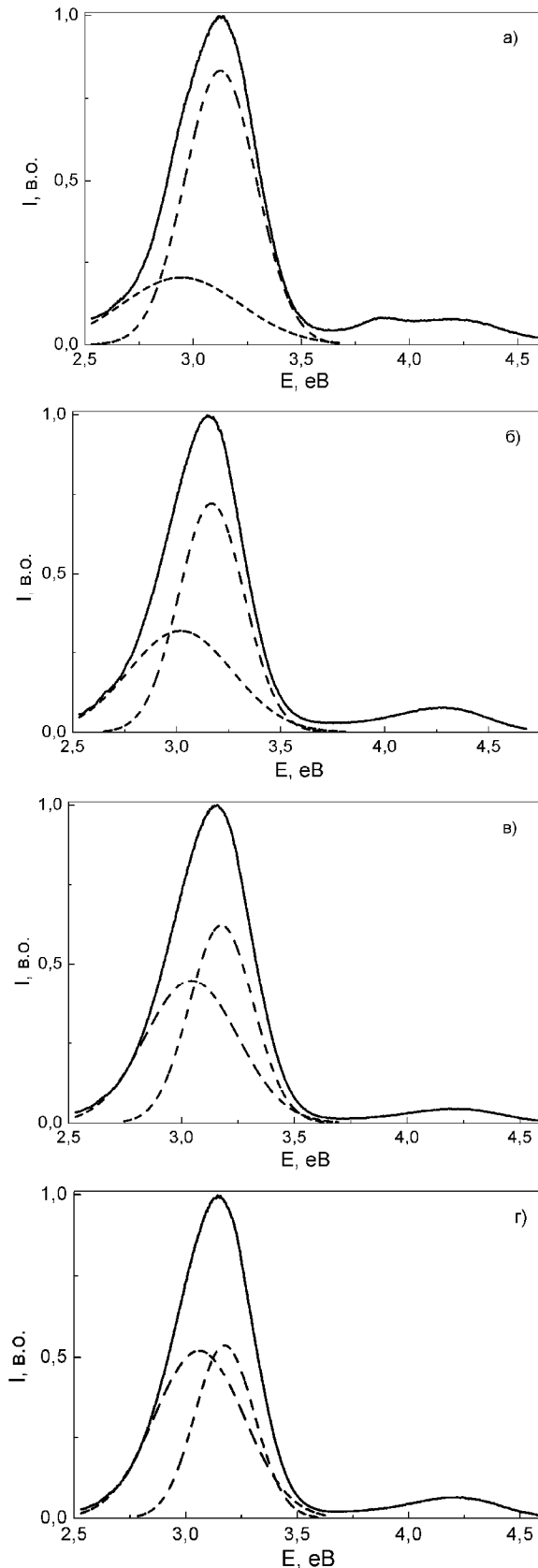
### Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе місце займають люмінесцентні матеріали, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису та візуалізації інформації. В цьому плані широке застосування у якості тонкоплівкових матеріалів набувають плівки на основі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , які є перспективними для польових транзисторів (FET) [1], газових сенсорів [2] і електродів, прозорих у УФ-області [3]. Залежно від способу одержання і легуючої домішки, такі плівки використовуються як фотолюмінофори [4, 5], катодолумінофори або електролюмінофори [6, 7]. В загальному, оптичні та електричні характеристики плівок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  визначаються методами одержання, режимами нанесення і наступними технологічними прийомами, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати властивості тонких плівок. З цією метою нами були досліджені тонкі плівки  $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ , у яких частина іонів  $\text{Ga}^{3+}$  була замінена на іони  $\text{Y}^{3+}$ , що не вимагало локальної компенсації електричного заряду. Це зумовлене тим, що плівки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  є також доволі перспективними з точки зору їх використання в оптоелектроніці і люмінесцентній техніці [8, 9]. Такі дослідження дають можливість краще дослідити центри люмінесценції у тонких плівках на основі  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , оскільки ефективність люмінесценції в цих плівках у значній мірі визначається особливостями

рекомбінаційного процесу, зумовленого як правило центрами свічення дефектного походження [10]. У зв'язку з цим в роботі досліджуються спектри фотолюмінесценції і збудження люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$ , отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання напівпровідникових та діелектричних плівок.

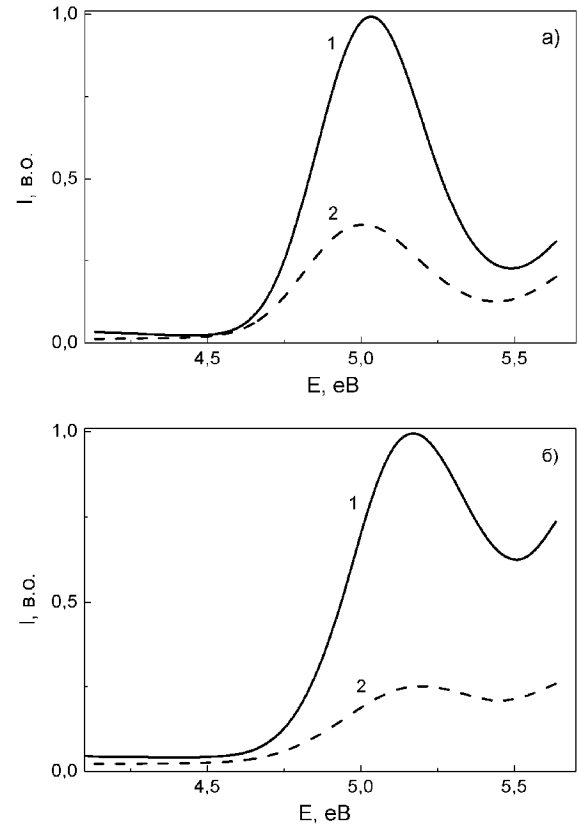
### I. Методика експерименту

Тонкі плівки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  і  $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$  товщиною 0,2 – 1,0 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу  $\nu\text{-SiO}_2$ . Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000 - 1100°C, а також відновлення у водні при 600 -650°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури, яка дещо відрізняється залежно від хімічного складу та способу термообробки плівок. При цьому аналіз дифрактограм показує, що структура обох типів плівок відповідає моноклінній кристалічній структурі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Отримані результати свідчать, що при відпалі у кисні переважна орієнтація плівок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  спостерігається у площинах (400), (002), (111) і (512). Для плівок  $(\text{Y}_{0,06}\text{Ga}_{0,94})_2\text{O}_3$  при відпалі у кисні спостерігається подібна картина, однак замість рефлексу від площини (400) більш інтенсивно проявляється рефлекс від площини (110) і



**Fig. 1.** Photoluminescence spectra of annealed oxygen thin films  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (a) and  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  thin films annealed in oxygen (б), in argon (в), in hydrogen (г) in the excitation energy of 5.05 eV,  $T = 295$  K. Dashed lines - elementary components.

переважаюча орієнтація таких плівок спостерігається у площинах (110), (002), (111) і (512). При відпалі в



**Fig. 2.** Luminescence excitation spectra for UV luminescence band with a maximum in the region 3.15 eV (1) and the blue luminescence band with a maximum in 3.0 eV (2) films annealed in oxygen  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (a) and  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  films annealed in argon (б).

аргоні переважає орієнтація плівок у площинах (002) і (111) та має місце відносно зменшення орієнтації у площинах (110) і (512). Для плівок відпалених у водні, спостерігається перерозподіл рефлексів відбивання і орієнтація таких плівок переважає у площинах (201),  $(31\bar{1})$ ,  $(40\bar{3})$  і  $(31\bar{3})$ . Детальніше дослідження фазового складу отриманих плівок описані нами в [11].

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 виконано елементарний аналіз зразків у ряді точок на поверхні плівок. Розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів в отриманих плівках їх процентному вмісту у сполучі  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ .

Спектри збудження люмінесценції і фотолюмінесценції (ФЛ) реєструвались на спектрофлуориметрі CM-2203 з реєструючою головкою Hamamatsu R 928 і на спектрофлуориметрі HORIBA FLUOROMAX-4P в спектральній області 220–800 нм при  $T=295$  К. Крім цього, на спектрофлуориметрі HORIBA FLUOROMAX-4P проводились кінетичні дослідження люмінесценції.

## II. Результати і обговорення

Проведені дослідження люмінесценції тонких

**Table 1**

The relative intensity of the PL peak spectral position, and half-width strips UV and blue luminescence and distance between donor and acceptor centers in thin films  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$

Плівка (атмосфера відпалу)	$I_{\text{пл}}$ , relative units	UV luminescence		Blue luminescence		$R_{\text{max}}$ , Å
		$h\nu_{\text{max}}$ , eV	$\Delta$ , eV	$h\nu_{\text{max}}$ , eV	$\Delta$ , eV	
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (no annealing)	70	3.18	0.36	3.03	0.57	4.37 - 4.81
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (oxygen)	125	3.14	0.34	2.95	0.42	4.56 - 5.02
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (argon)	160	3.16	0.35	3.03	0.48	4.48 - 4.93
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (no annealing)	120	3.18	0.35	3.03	0.55	4.42 - 4.88
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (oxygen)	230	3.15	0.34	3.03	0.46	4.5 - 4.97
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (argon)	195	3.18	0.34	3.03	0.47	4.49 - 4.95
$(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ (hydrogen)	135	3.18	0.36	3.04	0.59	4.22 - 4.65

плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  показали, що свічення обох типів плівок є близьким між собою і утворює дві широкі неелементарні смуги, форма яких залежить від хімічного складу, умов одержання та енергії збудження. Такі спектри свічення малоінформативні, оскільки важливі дані можна отримати, визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу складного спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність розділення складного спектру на елементарні складові, тобто визначення кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі енергій. Найбільш поширеним методом розкладу таких спектрів є метод Алєнцева-Фока [12], який використано в даній роботі. Для цього використано спектри люмінесценції, виміряні в області збудження 4,6 - 5,6 eV (270 - 220 nm). Розрахунки проведено за допомогою стандартних програм для обробки оптичних спектрів у математичному пакеті Origin. Для додаткової перевірки знаходження максимумів елементарних складових використовувався метод похідної спектроскопії.

Зазначимо, що даний розклад проводився для широкої смуги свічення даних плівок в спектральній області 2,6 - 3,6 eV (475 - 345 nm).

Характерні спектри ФЛ отриманих тонких плівок, відпалених у різних атмосферах наведені на рис. 1, (а-г). Як видно з рис. 1, незалежно від атмосфери термообробки у спектрах люмінесценції обох типів плівок домінують дві смуги свічення з максимумами в області 3,15 та 3,00 eV (395 та 415 nm).

Спектральне положення максимуму даних смуг дещо змінюється при зміні атмосфери відпалу. Зокрема при переході від окислювальної атмосфери (у кисні) до відновної атмосфери (у водні) максимумами обох типів смуг дещо зміщуються у більш високоенергетичну область. Характерні максимума виділених смуг люмінесценції для різних типів плівок наведені у таблиці 1. При цьому у спектрах плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  відпалених у кисні до 80% світлового потоку випромінюється в короткохвильовій УФ смузі випромінювання з максимумом в області 3,15 eV. У невідпалених та відпалених у водні плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  у смузі з максимумом в області 3,15 eV випромінюється лише до 55% від загального випромінювання. Крім цього, у спектрах випромінювання обох типів плівок спостерігається слабке свічення в області 3,7 - 4,6 eV (335 - 270 nm), яке у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у кисні, проявляється у виді широкої смуги з максимумами в області 4,25 eV (290 nm) і 3,90 eV (315 nm), а у інших плівках спектр свічення має лише один максимум в області 4,20 eV (295 nm).

Характерні смуги збудження УФ люмінесценції з максимумом при 3,15 eV і синього свічення з максимумом при 3,00 eV наведені на рис. 2 (а, б). Як видно з рисунку при переході від плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  до  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  максимумами смуг збудження дещо зсуваються у високоенергетичну область. Зокрема, незалежно від атмосфери термообробки, для УФ люмінесценції він зміщується від 5,05 eV (245 nm) до 5,15 eV (240 nm), а для синьої люмінесценції – від 5,00 eV (250 nm) до 5,15 eV (240 nm). Враховуючи наявність таких спектральних зміщень максимумів свічення даних смуг люмінесценції і те, що вони збуджуються практично в одній низькоенергетичній спектральній області 4,6-5,4 eV (270-230 nm), можна зробити припущення, що УФ і синя смуга люмінесценції в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  найімовірніше мають різну природу, хоча центри, відповідальні за дані смуги досить сильно взаємодіють між собою. Якщо врахувати, що ширина забороненої зони в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  становить 4,80 eV [13], то збудження обох смуг люмінесценції відбувається в області зона-зонних переходів.

Зазначимо, що для плівок  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  спостерігається вища відносна інтенсивність свічення люмінесценції порівняно з плівками  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (таблиця 1). Крім того, в обох типах плівок відпал у атмосфері кисню приводить до зростання інтенсивності люмінесценції приблизно у два рази відносно невідпалених зразків. Для плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  відпал в аргоні чи у водні збільшує інтенсивність свічення приблизно у 2,5 рази. Для плівок  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  таке зростання буде меншим, особливо для плівок відпалених у водні (таблиця 1). Це можна пояснити тим, що при відпалі у інертній чи відновній атмосфері відносно окисної атмосфери

зростає густина дефектів (зокрема вакансій кисню), яка приводить до зростання міграцій електронів на безвипромінювальні центри.

Крім того, зміна атмосфери термообробки по різному впливає на півширини смуг люмінесценції з максимумом 3,15 еВ та 3,00 еВ. Характерні півширини смуг наведені у таблиці 1. Звертає на себе увагу те, що півширина смуги з максимумом в області 3,15 еВ практично не залежить від наявності чи атмосфери термообробки. При цьому смуга з максимумом 3,00 еВ досить чутлива до наявності та атмосфери термообробки.

Великий стоксів зсув ( $> 1,8$  еВ) і півширини ( $> 0,33$  еВ) виділених смуг у спектрах люмінесценції при 295 К вказують на існування досить сильної електрон-фононної взаємодії, яка відображає локальний характер електронних збуджень, що зазнають випромінювального розпаду. Це дає можливість стверджувати, що виділені смуги у спектрах ФЛ тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з максимумами в області 3,15 та 3,00 еВ пов'язані з радіаційним розпадом збудження, локалізованого в межах релаксованого в найнижчий коливний стан структурного комплексу (GaO<sub>6</sub>)<sup>9-</sup>, який містить іон Ga<sup>3+</sup>, октаедрично координований іонами O<sup>2-</sup>.

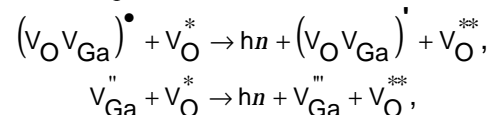
Розглянемо можливі моделі центрів самоактиваторного свічення в тонких плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Виходячи з результатів роботи [14] впливає, що двоцентрова автолокалізація екситонів в оксидах малоімовірна. Імовірність одноцентрової автолокалізації суттєво залежить від відношення іонних радіусів  $r^+/r^-$  і найбільш сприятлива у системах з великим значенням даного співвідношення. Це величина для Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рівна 0,45, що вказує на малу імовірність автолокалізації екситона. Логічніше припустити, що люмінесценція зумовлена рекомбінацією екситонів на дефектах ґратки. Вивчення впливу атмосфери відпалу на півширині смуг свічення (таблиця 1) показує, що півширина смуги свічення з максимумом в області 3,15 еВ дуже слабо залежить від наявності і атмосфери відпалу. Незалежність півширини даної смуги і досить слабкий вплив атмосфери відпалу (нестехіометрія ґратки за киснем) на вихід самоактиваторної люмінесценції свідчить на користь асоціативної природи дефекта локалізації екситона.

При відпалі тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при високих температурах частина іонів галію і кисню можуть залишити регулярні положення у вузлах кристалічної ґратки з утворенням вакансій кисню V<sub>O</sub>, галію V<sub>Ga</sub> і міжвузлового галію Ga<sub>i</sub>. Міжвузлові атоми галію і оксигену в основному дифундують з об'єму на поверхню. Вакансії галію V<sub>Ga</sub><sup>'''</sup> і оксигену V<sub>O</sub><sup>\*\*</sup>, що володіють відповідно трикратним від'ємним і двократним додатнім відносно потенціалу в ідеальній ґратці зарядом, притягуються за рахунок кулонівських взаємодій. Електростатична взаємодія приводить до того, що в умовах зростання рухливості вакансій при високих температурах створюються пари дефектів, що дозволяє частково скомпенсувати надлишковий електричний заряд. Об'єднуючись,

V<sub>O</sub><sup>\*\*</sup> і V<sub>Ga</sub><sup>'''</sup> створюють однократно від'ємно заряджений відносно ґратки центр (V<sub>O</sub>V<sub>Ga</sub>)', який може захоплювати вільні дірки.

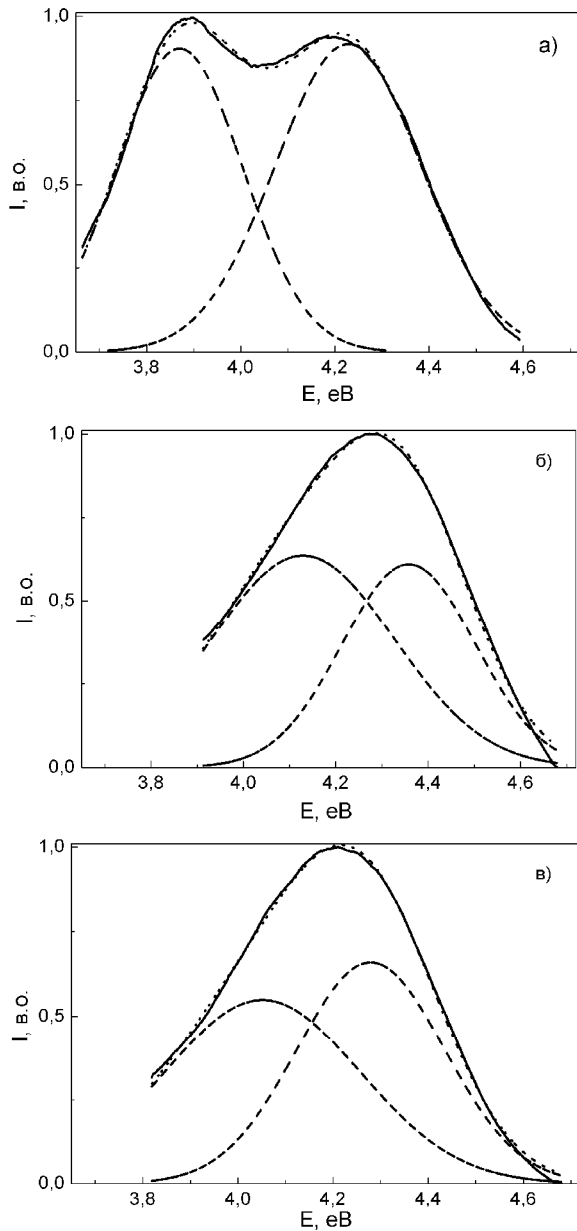
Враховуючи, що ширина забороненої зони в тонких плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становить 4,80 еВ [13], створені в процесі збудження в смугі з максимумом в області 5,05 еВ (245 нм) вільні дірки захоплюються акцепторними центрами (V<sub>O</sub>V<sub>Ga</sub>)'. У подальшому на такому комплексі може захоплюватись електрон із зони провідності. Неглибока потенціальна яма для електрона виникає внаслідок порушення періодичності потенціалу в околі дефекту. Таку пару захоплених носіїв можна розглядати як екситон, пов'язаний з асоціатом (V<sub>O</sub>V<sub>Ga</sub>)'. В результаті УФ випромінювання тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна розглядати як результат анігіляції зв'язаного екситона. Внаслідок взаємодії з фонами спектр люмінесценції розширюється і перетворюється у смугу. Можливо, що форма УФ смуги та її розширення зумовлені також наявністю нееквівалентних вакансій галію та оксигену. Це зумовлює дещо більшу півширину смуги випромінювання з максимумом в області 3,15 еВ у невідпалених плівках та відпалених у безкисневій атмосфері відносно плівок, відпалених у кисні.

Синя смуга люмінесценції  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з максимумом в області 3,00 еВ пов'язується з рекомбінацією на донорно-акцепторних парах [15 - 17]. Донорними компонентами пари розглядають вакансії оксигену V<sub>O</sub><sup>\*</sup> або міжвузлові атоми галію Ga<sub>i</sub><sup>\*\*</sup>. Акцепторними компонентами спочатку розглядалися вакансії галію V<sub>Ga</sub><sup>''</sup> [15], але пізніші і більш широкі дослідження вказують на більшу імовірність акцепторної компоненти у виді пари (V<sub>O</sub>V<sub>Ga</sub>)' [16, 17]. У результаті можливі, наприклад, наступні рекомбінаційні процеси [16, 17]:



Отримані нами результати підтверджують запропоновану модель центрів свічення синьої смуги люмінесценції в тонких плівках  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зокрема, відносна інтенсивність даної смуги люмінесценції у невідпалених плівках значно вища ніж у відпалених. Крім того, вона вища у плівках, відпалених у безкисневій атмосфері відносно плівок, відпалених у атмосфері кисню. Зрозуміло, що невідпалені плівки, нанесені в атмосфері аргону та плівки, відпалені в аргоні чи водні мають більшу кількість вакансій оксигену, ніж такі плівки, відпалені у кисні. Це приводить до більшої кількості вакансій оксигену і надлишкової кількості міжвузлового галію, як можливих донорних складових пар і більшої кількості пар (V<sub>O</sub>V<sub>Ga</sub>) як можливих акцепторних складових пар.

Крім того, при дослідженні спектрів люмінесценції невідпалених та відпалених у безкисневій та кисневій атмосферах тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та (Y<sub>0,06</sub>Ga<sub>0,94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, встановлено, що при



**Fig. 3.** Photoluminescence spectra of annealed oxygen thin films  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (a) and thin films  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  annealed in oxygen (b) and in argon (c) at the excitation energy of 4.95 eV,  $T = 295$  K. Dashed lines show the Gaussians and appreciating the overall line.

переході від спектрів люмінесценції тонких плівок, відпалених у кисні, до спектрів невідпалених плівок або відпалених у безкисневій атмосфері, спостерігається розширення смуги синьої люмінесценції (таблиця 1). За півшириною спектру випромінювання донорно-акцепторної люмінесценції  $W_{1/2}$  (ширина спектру на рівні половини максимуму інтенсивності) можна визначити енергію донорно-акцепторної взаємодії  $e^2/(\epsilon R)$ , де  $\epsilon$  – діелектрична проникливість,  $R$  – відстань між донорним і акцепторним центрами. При цьому, при значних концентраціях донорів та акцепторів (характерно для власних центрів люмінесценції) справедлива рівність [18]:

$$W_{1/2} = \frac{0.76e^2}{\epsilon R_{\max}}$$

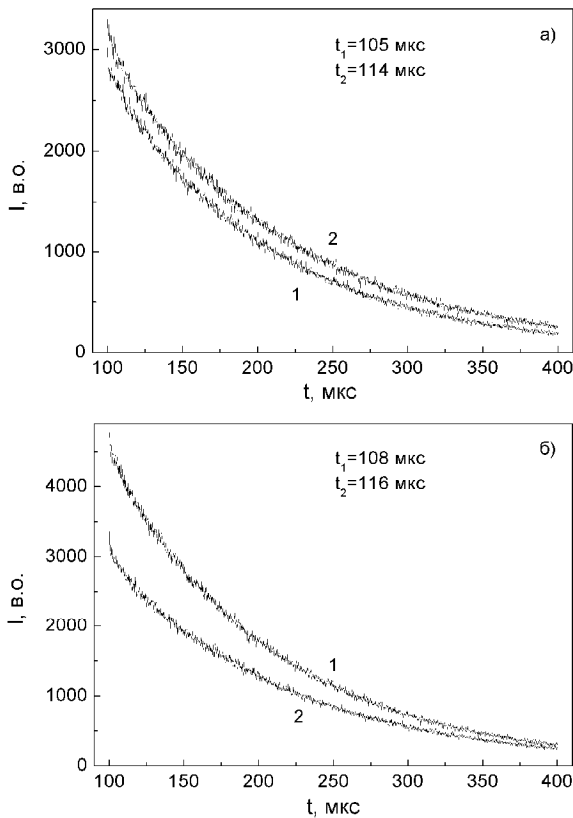
тобто розширенню смуг свічення відповідає зменшення відстані між донором і акцептором. Це узгоджується з експериментальними результатами, так як при відпалі у кисні проходить заповнення вакансій кисню і збільшення віддалі між вузлами кристалічної ґратки. При великій кількості вакансій ґратка ніби стискається, що і приводить до виявленого зменшення віддалей між донорним і акцепторним центрами.

На основі отриманих значень  $W_{1/2}$  для смуги синьої люмінесценції, яка відповідає рекомбінації в донорно-акцепторних парах визначимо відстані  $R_{\max}$  між донорним і акцепторним центрами. При цьому враховуємо, що діелектрична проникність плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , отриманих високочастотним магнетронним розпиленням  $\epsilon = 5,0 - 5,5$  [19]. Отримані величини для різних типів плівок наведені у таблиці 1.

Враховуючи, що кристалічна ґратка  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  має моноклінну структуру з параметрами елементарної комірки  $a = 12,214 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,0371 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,7981 \text{ \AA}$  і  $\beta = 103,83^\circ$  [20, 21] видно, що віддалі між компонентами донорно-акцепторних пар перебувають у межах елементарної комірки, що свідчить про локальний характер електронних збуджень, які зазнають випромінювального розпаду. Це також підтверджує наявність сильної електрон-фононної взаємодії, яка для смуги синьої люмінесценції визначається великим Стоксовим зсувом і півшириною смуги. Такі ж міркування цілком тотожні і для плівок  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  оскільки, як показали дифрактограми їх структура відповідає моноклінній структурі  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Зазначимо також, що при слабкій і середній електрон-фононній взаємодії у спектрі випромінювальної рекомбінації на донорно-акцепторних парах спостерігаються фононні повторення основного максимуму. При сильній електрон-фононній взаємодії у спектрі випромінювання окремі фононні повторення вже не проявляються. Смуги люмінесценції мають дзвоноподібну форму, яка описується функцією Гауса [18]. Така ситуація має місце і для синьої смуги люмінесценції в отриманих нами плівках з максимумом в області 3,0 eV.

Відносно слабого люмінесцентного свічення отриманих плівок в більш високоенергетичній УФ області спектру 3,7 - 4,6 eV, то найбільш імовірно воно, згідно з [22], може бути пояснено за допомогою моделі квантових ям, сформованих акцепторними кластерами. Виходячи з даної моделі [22], в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  чи аналогічно в  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  відбувається групування ряду акцепторів у кластери і формування потенціальних ям, на яких локалізуються дірки. Коли електрон захоплюється діркою на більш глибокій акцепторній квантовій ямі, формується більш високоенергетичний екситон, який випромінює у більш високоенергетичній області УФ спектру. Детальні дослідження монокристалів  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , проведені у [23], показали, що в даній спектральній області смуга випромінювання люмінесценції може



**Fig. 4.** Kinetics attenuation of luminescence of thin films  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (a) and  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  (b) after oxygen annealing for UV luminescence with maximum in the 3.15 eV (1) and the blue glow of maximum in 3.0 eV area (2).

бути описаною суперпозицією двох гаусіанів, що дозволило авторам зробити припущення, що дана смуга формується за рахунок емісії двох екситонів, сформованих у різних квантових ямах. Така ж ситуація, найімовірніше реалізується і в нашому випадку при люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , відпалених у кисні, де в спектральній області 3,7-4,6 eV проявляються два локальних максимуми і експериментальний спектр добре моделюється двома незалежними гаусіанами (модель лінійного електрон-фононного зв'язку) з максимумами в області 3,87 eV (320 nm) і 4,23 eV (293 nm) (рис. 3, а).

Зазначимо також, що згідно з [23], емісійна смуга, зумовлена випромінюванням екситонів з різних квантових ям, може визначатись об'єднаними окремих смуг випромінювання за рахунок термічного розширення або зміни структурної досконалості. По другій причині у спектрах невідпалених чи відпалених в аргоні плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та плівок  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  у даній спектральній області імовірно і проявляється доволі широка смуга випромінювання з максимумом в області 4,20 eV (295 nm), яка також добре моделюється двома незалежними гаусіанами з максимумами, наприклад, для плівок  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  відпалених у кисні при 4,13 eV (300 nm) і 4,35 eV (285 nm) і відпалених у аргоні при 4,05 eV (305 nm) і 4,28 eV (290 nm) (рис. 3, б і в). Порівняння отриманих результатів для обох типів плівок показує, що у відпалених у кисні тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  за

рахунок структурної досконалості енергетична віддаль між квантовими ямами 0,36 eV є дещо більшою ніж у плівках  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  – 0,23 eV і це пояснює наявність двох локальних максимумів на спектрі люмінесценції. У невідпалених плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  і плівках  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  у загальному спектрі внаслідок меншої енергетичної віддалі між квантовими ямами проходить досить сильне перекривання смуг свічення двох екситонів і у спектрі люмінесценції спостерігається широка смуга з одним максимумом.

Вимірювання часу загасання люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  проводилось для двох найбільш інтенсивних смуг свічення з максимумами в області 3,15 eV і 3,0 eV при збудженні у максимумі фотозбудження при 5,05 eV (245 nm). Було встановлено, що незалежно від типу плівки, кінетика загасання люмінесценції для обох смуг свічення у досліджуваних плівках добре апроксимується моноекспоненціальними функціями (рис. 4).

Постійна часу загасання в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  для УФ смуги люмінесценції з максимумом в області 3,15 eV становить 105 мкс і для синьої смуги свічення з максимумом в області 3,0 eV – 114 мкс. Для плівок  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  ці величини відповідно становлять 108 мкс і 116 мкс.

Досить близькі значення постійної часу загасання для обох смуг і для обох типів плівок найбільш імовірно зумовлені тим, що їх природа пов'язана з однаковим асоціатом  $(\text{V}_\text{O}\text{V}_\text{Ga})'$ . Зазначимо також, що одержані нами результати досить близькі до проведених раніше досліджень загасання люмінесценції в монокристалах  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [16], де встановлено, що при гасінні спостерігається досить тривале після свічення з характерним часом біля 120 мкс.

## Висновки

Отримані результати з використанням методу Алєнцева-Фока показують, що спектри люмінесценції тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  та  $(\text{Y}_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$  складаються з двох інтенсивних смуг, які перекриваються між собою і максимумами яких розташовані в області 3,0 та 3,15 eV і двох більш слабких смуг в УФ області з максимумами в області 4,00 eV і 4,25 eV. Отримані результати підтверджують зв'язок смуги з максимумом в області 3,15 eV з анігіляцією зв'язаного екситона і смуги з максимумом в області 3,0 eV з рекомбінацією на донорно-акцепторній парі. При цьому обидві смуги пов'язуються з асоціатом, зумовленим взаємодією вакансій оксигену і галію  $(\text{V}_\text{O}\text{V}_\text{Ga})'$ . Це найімовірніше визначає близькість часів загасання для даних смуг. Смуги з максимумами в області 4,00 і 4,25 eV пов'язуються з рекомбінацією екситонів на квантових ямах, сформованих акцепторними кластерами.

**Бордун О.М.** – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Кухарський І.Й.** – канд. фіз.-мат. наук, асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

**Медвідь І.І.** – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;  
**Бордун Б.О.** – магістр кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 88 (9), 092106 (2006).
- [2] N.D. Cuong, Y.W. Park, S.G. Yoon, Sens. Actuat. B 140(1), 240 (2009).
- [3] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 77(25), 4166 (2000).
- [4] J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie, Chinese Phys. Lett. 25(10), 3787 (2008).
- [5] Y. Tokida, S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (10R), 101102 (2013).
- [6] P. Wellenius, A. Suresh, J.V. Foreman, H.O. Everitt, J.F. Muth, Mater. Sci. Eng. B 146, 252 (2008).
- [7] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (6A), L524 (2000).
- [8] K. Mishra, Y. Dwivedi, S. B. Rai, Appl. Phys. B 106 (1), 101 (2012).
- [9] C. Shang, X. Shang, Y. Qu, M. Li, Chem. Phys. Lett. 501 (4-6), 480 (2011).
- [10] T. Onuma, S. Fujioka, T. Yamaguchi, M. Higashiwaki, K. Sasaki, T. Masui, T. Honda, Appl. Phys. Lett. 103, 041910 (2013).
- [11] O.M. Bordun, I.J. Kuhars'kij, B.O. Bordun, V.B. Lushhanec', Fiz. i him. tverd. tila 16 (2), 302 (2015).
- [12] M.V. Fok, Tr. FIAN 59, 3 (1972).
- [13] N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 70, 3561 (1997).
- [14] Ch.B. Lushhik, A.Ch. Lushhik, Raspad jelektronnyh vobuzhdenij s obrazovaniem defektov v tverdyh telah (Nauka, Moskva, 1989).
- [15] T. Harwig, F. Kellendonk, J. Solid State Chem. 24 (3-4), 255(1978).
- [16] L. Binet, D. Gourier, J. Phys. Chem. Solids 59 (8), 1241 (1998).
- [17] K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, K. Aoki, Appl. Phys. Lett. 92(20), 201914 (2008).
- [18] T.P. Peka, V.F. Kovalenko, V.N. Kucenko, Ljuminescentnye metody kontrolja parametrov poluprovodnikovyh materialov i priborov (Tehnika, Kiev, 1986).
- [19] S.-A. Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwang, J.-P. Kim, M.-G. Ha, C.-R. Cho, Integr. Ferroelectr. 74(1), 173 (2005).
- [20] B. Liu, M. Gu, X. Liu, Appl. Phys. Lett. 91(17), 172102 (2007).
- [21] M. Mohamed, C. Janowitz, I. Unger, R. Manzke, Z. Galazka, R. Uecker, R. Formari, J. R. Weber, J. B. Varley, C. G. Van der Walle, Appl. Phys. Lett. 97(21), 211903 (2010).
- [22] L. Binet, D. Gourier, Appl. Phys. Lett. 77(8), 1138 (2000).
- [23] J. Zhang, B. Li, C. Xia, G. Pei, Q. Deng, Z. Yang, W. Xu, H. Shi, F. Wu, Y. Wu, J. Xu, J. Phys. Chem. Solids 67 (12), 2448 (2006).

O.M. Bordun, I.I. Medvid, I.Yo. Kukharsky, B.O. Bordun

## The Luminescent Centra in thin Films of $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Y<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine,  
 e-mail: [bordun@electronics.wups.lviv.ua](mailto:bordun@electronics.wups.lviv.ua)

Photoexcitation and photoluminescence spectra of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Y<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by high-frequency ion-plasmas sputtering was investigated. Luminescence spectra were factorized on ultimate constituents using Alentsev-Fock method. The nature of two intensive luminescent band with maxima in region 3.00 and 3.15 eV and two faint intensive luminescent band with maxima in region 4.00 and 4.25 eV was discussion. Luminescence decay time for band with maximum in region 3.00 and 3.15 eV in different types of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Y<sub>0.06</sub>Ga<sub>0.94</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films was established.

**Keywords:** gallium oxide, yttrium oxide, thin films, photoluminescence.