

05

## Люминесцентные свойства керамик $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , синтезированных электронно-лучевым методом

© С.В. Никифоров<sup>1</sup>, Д.И. Прытков<sup>1</sup>, Д.В. Ананченко<sup>1</sup>, В.М. Лисицын<sup>2</sup>, М.Г. Голковский<sup>3</sup>,  
О.В. Денисова<sup>1</sup>, Е.И. Денисов<sup>1</sup>, А.В. Ищенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>3</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: d.v.ananchenko@urfu.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2024 г.

В окончательной редакции 8 августа 2024 г.

Принято к публикации 9 августа 2024 г.

Впервые произведен синтез керамик  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  электронно-лучевым методом. Установлено наличие полосы импульсной катодолуминесценции при 2.75 eV. Показано, что кривая термолуминесценции полученных керамик описывается суммой вкладов двух элементарных пиков второго порядка кинетики. Рассчитанные значения энергетических глубин ловушек и частотных факторов свидетельствуют о различиях в механизмах формирования люминесцентного отклика керамик, синтезированных электронно-лучевым методом, и монокристаллов и керамик, полученных другими способами.

**Ключевые слова:** оксидные керамики, термолуминесценция, катодолуминесценция, кинетические параметры.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59514.20061

Монокристаллы и керамики оксида галлия ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) ( $E_g = 4.8 \text{ eV}$ ) являются перспективными материалами для силовой электроники, оптоэлектроники, а также в качестве термолуминесцентных детекторов радиационных излучений [1]. Перспективным методом получения оксидных керамик является их синтез в поле мощного потока высокоэнергетической радиации. Радиационный метод синтеза был успешно реализован для получения керамик на основе  $\text{YAG:Ce}$  и  $\text{MgO}$  [2,3]. К достоинствам этого метода можно отнести отсутствие необходимости добавления каких-либо веществ и дополнительных технологических операций для облегчения процесса формирования новой фазы, а также высокую производительность (около 2 g/s в лабораторных условиях). Цель настоящей работы состоит в выяснении возможности синтеза керамики  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  радиационным методом и исследовании ее люминесцентных свойств.

Для синтеза керамик исходный порошок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (изготовитель — фирма „Ochv“, Москва) подвергался воздействию потока электронов, генерируемого ускорителем ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск), с энергией 1.4 MeV и плотностью мощности 19 kW/cm<sup>2</sup>. Порошок насыпался в медные тигли размером 120 × 60 × 40 mm. Тигель перемещался со скоростью 1 cm/s относительно плоскости сканирующего с частотой 50 Hz пучка электронов сечением 1 cm<sup>2</sup>. Таким образом, каждый участок поверхности шихты подвергался облучению в течение 1 s. Полное время сканирования всей поверхности шихты составляло 10 s.

Синтезированные указанным выше методом керамики имели вид стеклообразных непрозрачных пластин.

Для проведения измерений люминесцентных свойств пластины разрезались на кусочки неправильной формы массой 0.03 g.

Для возбуждения термолуминесценции (ТЛ) образцы облучались при комнатной температуре импульсным электронным пучком (60 A/cm<sup>2</sup>, 2 ns) ускорителя „РАДАН-ЭКСПЕРТ“ с энергией электронов 130 keV. Доза облучения составляла 1.5 kGy на один импульс. Данный ускоритель использовался также для возбуждения импульсной катодолуминесценции (ИКЛ). ТЛ измерялась при линейном нагреве с помощью ФЭУ-130 с областью спектральной чувствительности 200–650 nm. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов проводился с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex 600. Энергодисперсионный спектрометр ARL QUANT'X использовался для определения примесного состава образцов методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Анализ рентгеновских дифрактограмм синтезированных керамик показал, что исследуемые образцы представляют собой моноклинную  $\beta$ -фазу  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . По данным рентгенофлуоресцентного анализа исследуемые керамики на 98.5% состояли из оксида галлия. Также присутствовали примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в количестве не более 1.5%.

Для идентификации центров свечения были измерены спектры ИКЛ (рис. 1). Видно, что в спектре присутствует полоса люминесценции с максимумом при 2.75 eV. Известно, что в монокристаллах и керамиках оксида галлия наблюдается свечение в синей области спектра, обусловленное рекомбинацией между донорами и акцепторами [4]. При этом донорами являются кислородные

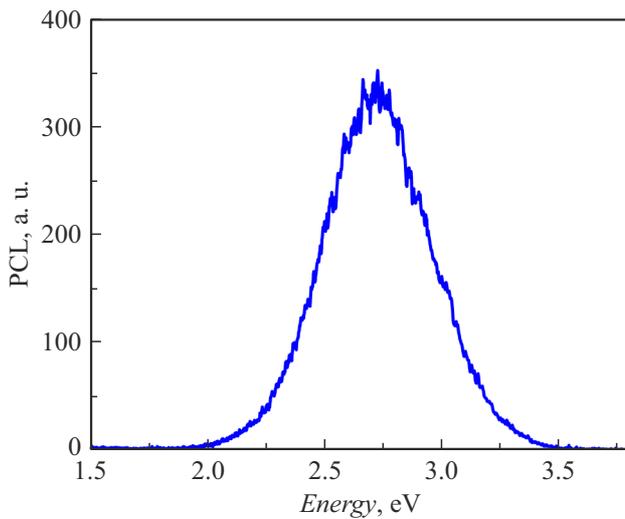


Рис. 1. Спектр импульсной катодолюминесценции.

вакансии, обуславливающие электропроводность  $n$ -типа. В качестве акцепторов выступают пары вакансий галлия и кислорода [4].

Указанные дефекты могут образовываться и в исследуемых нами образцах в результате мощного высокоэнергетического радиационного воздействия при синтезе. Согласно данным работы [5], при электронно-лучевом синтезе керамик оксидов металлов и иттрий-алюминиевых гранатов происходит ионизация материала, а при превышении порога плотности ионизации создаются условия для образования электронно-ионной плазмы. Релаксация термализованных электронно-дырочных пар, образуемых при ионизации материала, приводит к возникновению дефектов кристаллической структуры. Положение максимума свечения в исследуемых нами керамиках несколько отличается от значения, полученного в работе [4] (2.95 эВ), что может быть связано с вариацией энергетической структуры доноров и акцепторов при различных способах синтеза образцов [6]. Окончательное установление природы центров свечения в исследуемых нами керамиках требует дополнительных исследований.

Методом ТЛ нами были изучены свойства центров захвата в синтезированных образцах. При измерении ТЛ сразу после облучения на кривой ТЛ наблюдалось интенсивное свечение мелких ловушек при  $T = 300\text{--}350$  К. Указанное свечение затрудняет расчет параметров центров захвата, поэтому образцы после облучения выдерживались при  $T = 323$  К в течение 5 мин. При этом происходило практически полное опустошение мелких ловушек. ТЛ в этом случае наблюдалась при 330–525 К (рис. 2).

Для расчета кинетических параметров ТЛ (энергии активации  $E$ , частотного фактора  $S$ , порядка кинетики  $b$ ) нами была использована методика разложения кривых ТЛ на элементарные пики, описанная в работе [7].

Для более достоверного определения кинетических параметров использовались кривые ТЛ, измеренные при различных скоростях нагрева (от 1 до 8 К/с).

Известно, что в расчетах кинетики ТЛ необходимо учитывать температурное тушение люминесценции, которое, согласно литературным данным, наблюдается в  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  для свечения при 2.64 эВ в интервале  $T = 350\text{--}500$  К [4], совпадающем с температурным диапазоном высвечивания ТЛ в исследуемых нами образцах (рис. 2). Ранее было установлено, что при наличии температурного тушения наблюдается эффект падения светосуммы ТЛ-пика с ростом скорости нагрева [8]. По результатам наших измерений при вариации скорости нагрева от 1 до 8 К/с светосумма пика случайным образом изменялась не более чем на 20%, что сравнимо с погрешностью дозы облучения и может свидетельствовать об отсутствии температурного тушения ТЛ в наших образцах.

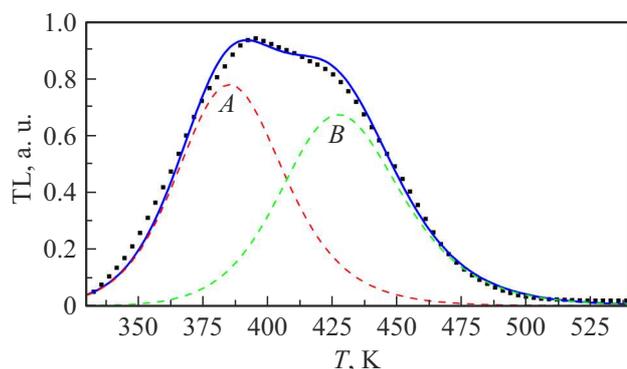
Полученные результаты определения кинетических параметров представлены в таблице. Погрешность аппроксимации экспериментальных ТЛ-кривых оценивалась по критерию FOM (figure of merit). Методика расчета этого показателя описана в работе [9]. При этом хорошей считается аппроксимация, при которой показатель FOM не превышает 5%. [9]. Пример разложения кривой ТЛ на элементарные пики при скорости нагрева 1 К/с приведен на рис. 2.

Полученные результаты показывают, что экспериментальные кривые ТЛ хорошо описываются (FOM < 5%) суперпозицией двух элементарных пиков с кинетикой, близкой ко второму порядку. Последний факт указывает на интенсивное протекание процессов повторного захвата носителей в ловушки при термостимуляции [9]. Определенные значения энергий активации ловушек в исследуемых нами керамиках (0.84 и 0.95 эВ) немного превышают рассчитанные в работе [6] (0.18–0.73 эВ), что свидетельствует о различии в энергетической структуре центров захвата. Полученные нами значения частотного фактора (порядка  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ) являются типичными для ловушек, опустошаемых в исследуемом интервале температур. При этом они на несколько порядков превосходят значения, определенные в работе [6] ( $1\text{--}10^5 \text{ s}^{-1}$ ). Отсутствие аномальных значений кинетических параметров ловушек в исследуемых нами керамиках может свидетельствовать о пренебрежимо малом вкладе в процесс ТЛ туннелирования электронов, наличие которого предполагалось ранее в [4,6].

Таким образом, в настоящей работе синтезированные керамики  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в потоке быстрых электронов. Обнаружено, что они характеризуются полосой ИКЛ при 2.75 эВ, предположительно связанной с вакансионными дефектами. Кривая ТЛ полученных керамик описывается суперпозицией двух элементарных пиков с порядком кинетики, близким ко второму. Отличие значений энергий активации ТЛ и частотных факторов в синтезированных нами керамиках от описанных в литературе может указывать на различие механизмов

## Кинетические параметры ТЛ

Скорость нагрева, К/с	Пик А				Пик В				FOM, %
	$T_m$ , К	$E$ , eV	$S$ , $10^9 \text{ s}^{-1}$	$b$	$T_m$ , К	$E$ , eV	$S$ , $10^9 \text{ s}^{-1}$	$b$	
1.0	385	0.84	6.1	1.9	427	0.95	9.2	2.0	4.4
2.0	395	0.84	6.1	1.9	437	0.95	9.7	2.0	3.4
4.0	411	0.84	4.4	1.9	452	0.95	7.8	2.0	3.5
6.0	431	0.84	1.8	1.9	471	0.95	4.0	2.0	4.4
8.0	432	0.84	2.5	1.9	472	0.95	5.0	2.0	4.1



**Рис. 2.** Кривая ТЛ исследуемых керамик при скорости нагрева 1 К/с. Символы — эксперимент, сплошная линия — результат разложения на элементарные пики А и В (показаны штриховыми линиями).

- M.G. Golkovski, A.V. Ishchenko, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (6), 6 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.06.53454.19174].
- [4] L. Binet, D. Gourier, *J. Phys. Chem Solids*, **59** (8), 1241 (1998). DOI: 10.1016/S0022-3697(98)00047-X
- [5] V. Lisitsyn, A. Tulegenova, M. Golkovski, E. Polissadova, L. Lisitsyna, D. Mussakhanov, G. Alpysova, *Micromachines*, **14** (12), 2193 (2023). DOI: 10.3390/mi14122193
- [6] Y. Usui, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *J. Lumin.*, **200**, 81 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.03.008
- [7] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 2636 (1998). DOI: 10.1088/0022-3727/31/19/037
- [8] A. Mandowski, A.J.J. Bos, E. Mandowska, J. Orzechowski, *Radiat. Meas.*, **45**, 284 (2010). DOI: 10.1016/j.radmeas.2009.12.037
- [9] R. Chen, S.W.S. McKeever, *Theory of thermoluminescence and related phenomena* (World Scientific, 1997), p. 559.

формирования ТЛ отклика, в частности на отсутствие заметной роли температурного тушения люминесценции и процессов туннелирования электронов в керамиках, синтезированных электронно-лучевым методом.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2023-0014).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim, M.J. Tadjer, M.A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5**, 011301 (2018). DOI: 10.1063/1.5006941
- [2] V. Lisitsyn, D. Mussakhanov, A. Tulegenova, E. Kaneva, L. Lisitsyna, M. Golkovski, A. Zhunusbekov, *Materials*, **16**, 3158 (2023). DOI: 10.3390/ma16083158
- [3] С.В. Никифоров, В.М. Лисицын, Д.В. Ананченко, Я.П. Касаткина, М.Г. Голковский, А.В. Ищенко, *Письма в ЖТФ*, **48** (11), 8 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.11.52605.19174 [S.V. Nikiforov, V.M. Lisitsyn, D.V. Ananchenko, Y.P. Kasatkina,