

06

Катодолюминесцентные свойства керамики β -Ga₂O₃, полученной газотермическим плазменным синтезом

© А.Э. Муслимов¹, М.Х. Гаджиев², А.С. Тюфтяев², А.М. Исмаилов³, И.С. Волчков¹,
Ю.В. Григорьев¹, В.М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

³ Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 октября 2024 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2024 г.

Принято к публикации 20 ноября 2024 г.

Синтезирована керамика β -Ga₂O₃ с применением метода газотермического плазменного осаждения (скорость синтеза 2 μ m/s). Представлены результаты исследования ее микроскопических параметров, структурно-фазового состава и катодолюминесцентных свойств. В спектре собственной катодолюминесценции присутствует только широкая синяя полоса, которая в результате деконволюции разделяется на две полосы с максимумами в областях спектра 426 и 488 nm. Наибольшей интенсивностью обладает полоса в области 426 nm. Увеличение энергии налетающих электронов с 40 до 70 keV приводит лишь к незначительным изменениям спектра катодолюминесценции, что связано с особенностями природы центров излучения.

Ключевые слова: оксид галлия, керамика, катодолюминесценция, плазменный синтез.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.06.59931.20146

Оксид галлия (Ga₂O₃) является перспективным материалом в связи с возможностью его применения в силовой электронике, оптоэлектронике солнечно-слепого диапазона, высокотемпературной сенсорике, сцинтилляционной технике [1–4]. В структуре оксида галлия ионы галлия имеют тетраэдрическую и октаэдрическую координацию. В β -модификации Ga₂O₃ координационные полиэдры имеют общие ребра, поэтому она является самой устойчивой.

Несмотря на широкую востребованность, существует проблема синтеза материалов на основе β -Ga₂O₃. Дело в том, что рост объемных кристаллов сопряжен с технологическими трудностями. При нагревании выше 1200 °C [5] оксид галлия диссоциирует с образованием активного газообразного галлия, который взаимодействует с материалом тигля. Керамические технологии являются одними из самых быстроразвивающихся направлений современной электроники. Известны исследования [6,7], связанные с синтезом и изучением свойств керамики β -Ga₂O₃, однако производительность использованных в них методов остается низкой. Нам представляется весьма эффективным метод газотермического синтеза керамики с использованием низкотемпературной термической квазиравновесной плазмы с температурой до 10⁴ K [8,9]. Основная идея заключается в следующем: исходный порошок экстремально быстро прогревается до температуры плавления, расплывается в потоке плазмы на поверхность основы, где он затвердевает и отделяется от основы. Основной проблемой при этом методе синтеза керамики являются возмож-

ный перегрев образцов и инициирование интенсивной десорбции галлия. Температура синтезируемых образцов зависит от времени воздействия плазмы, поэтому предлагается использовать кратковременный (до 1 min) синтез. Несмотря на кратковременность, весьма вероятны изменения стехиометрии, структурно-фазового состава, кристаллического качества синтезируемой керамики β -Ga₂O₃ в сравнении с исходным порошком. Одной из важных характеристик керамики β -Ga₂O₃ являются ее люминесцентные свойства при возбуждении ионизирующим излучением. Известно [10], что люминесцентные свойства весьма чувствительны к структурно-фазовому составу β -Ga₂O₃ и его кристаллическому совершенству.

В настоящей работе синтезированы образцы керамики β -Ga₂O₃ с применением метода газотермического плазменного осаждения и изучены особенности их люминесцентных свойств при возбуждении потоком быстрых электронов.

Для синтеза керамики β -Ga₂O₃ использовалась установка газотермического плазменного напыления, разработанная на основе плазмотрона с расширяющимся газоразрядным трактом [11]. Образец порошка β -Ga₂O₃ с частицами размером до 50 μ m подавался вместе с транспортирующим газом (смесь аргона с азотом) в анод генератора низкотемпературной плазмы постоянного тока (расход транспортирующего газа 0.2 g/s, сила тока дуги 250 A). Затем обработанный порошок подавался на подложку из монокристаллического сапфира, расположенную на расстоянии 7 см от выходного отверстия плазмотрона. Спекание образца керамики было

ассоциировано с процессом синтеза и проводилось при воздействии потока плазмы. Время синтеза 25–30 с. После охлаждения керамика оксида галлия механически отделялась от подложки.

Для структурных исследований керамики β -Ga₂O₃ использовали метод рентгеновской дифракции и дифрактометр Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) (CuK α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, геометрия Брэгга–Брентано). Параметры сканирования: диапазон углов съемки от 20 до 80°, шаг сканирования 0.008°, время сканирования 240 min.

Катодолюминесцентный анализ проводился на электронографе ЭГ-75 (Россия), оснащенный оптическим спектрометром. Спектры катодолюминесценции (КЛ) регистрировались при следующих параметрах электронного пучка: энергия электронов 40 и 70 keV, диаметр 2 mm. Микроскопические исследования проводились на растровом электронно-ионном микроскопе (РЭМ) Scios (FEI, США), оснащенный приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ).

В процессе газотермического синтеза был получен образец керамики (рис. 1) длиной 24 mm и шириной 16 mm. Средняя толщина образца составляет 60 μm , скорость синтеза порядка 2 $\mu\text{m/s}$.

По данным электронной микроскопии формируется однородный керамический материал с незначительным содержанием крупных пор. Внутренняя микроструктура керамики является слоистой. По данным ЭРМ состав (атомное содержание) исходного порошка: O — 60.52 %, Ga — 39.48 %; состав керамики: O — 55.71 %, Ga — 44.29 %, т.е. в образце керамики наблюдалось избыточное содержание галлия сверх стехиометрии.

Данные рентгеновской дифрактометрии образца керамики Ga₂O₃ приведены на рис. 2. Дифракционные отражения указывают на то, что в процессе газотермического плазменного синтеза формируется моноклинная β -модификация Ga₂O₃ (JCPDS # 43-1012). Параметры решетки: $a = 11.85 \text{ nm}$, $b = 2.92 \text{ nm}$, $c = 5.62 \text{ nm}$, $\beta = 103.65^\circ$. Объем элементарной ячейки $V = 0.189 \text{ nm}^3$.

Спектры КЛ снимались при ускоряющих напряжениях 40 и 70 kV (рис. 3). Как видно, спектры КЛ практически не претерпевают изменения при увеличении ускоряющего напряжения, за исключением локальных особенностей. При напряжении 70 kV имеет место незначительное увеличение максимума интенсивности основной полосы, а также небольшое уширение спектра в длинноволновую область. Кроме того, в области максимума 426 nm нарушается плавность спектра КЛ (проявляются тонкие эффекты). В результате деконволюции спектр КЛ разделяется на две широкие полосы с максимумами в областях спектра 426 и 488 nm. Наибольшей интенсивностью обладает полоса в области 426 nm.

Процесс газотермического плазменного синтеза можно описать следующим образом: микрочастицы исходного порошка нагреваются в плазме дугового разряда

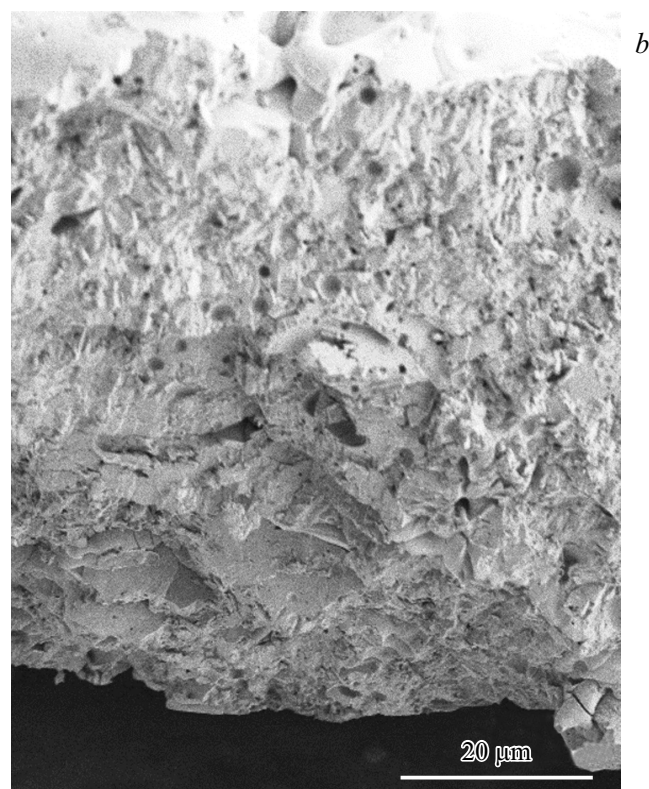
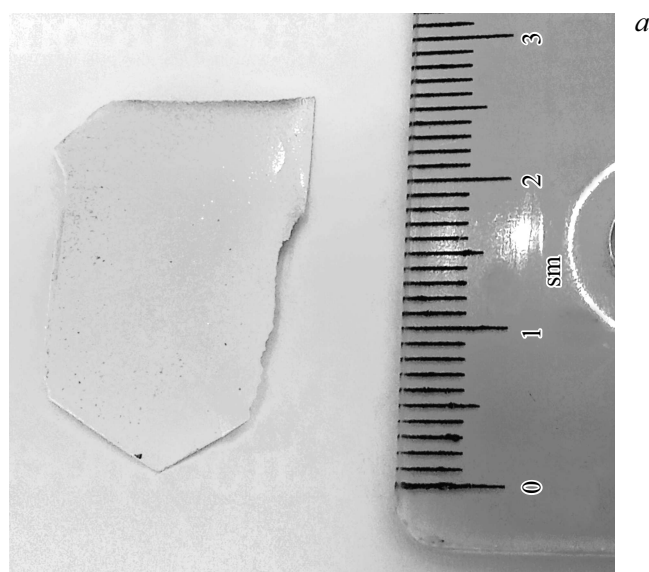


Рис. 1. Оптическое изображение (a) и РЭМ-изображение (b) среза керамики β -Ga₂O₃.

и ускоренные потоком плазмы ударяются о формирующуюся поверхность керамики. Поскольку синтезируемая керамика оксида галлия постоянно находится в зоне теплового и ионизационного воздействия плазмы дугового разряда, велика вероятность десорбции атомов галлия. С этим связано сжатие объема ($V = 0.189 \text{ nm}^3$) решетки керамики β -Ga₂O₃ по сравнению с объемом решетки кристаллического образца $V = 0.208 \text{ nm}^3$ [7]. Одновре-

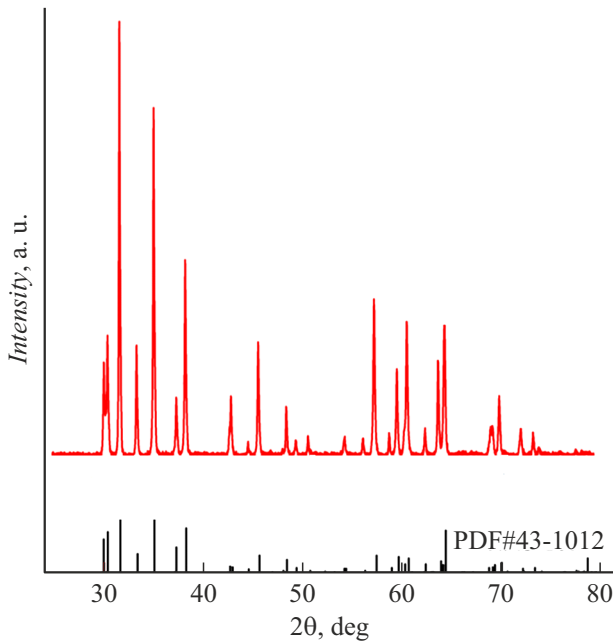


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма керамики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: в верхней части (красная кривая) — экспериментальные данные, в нижней части (черная кривая) — табличные значения. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

менно по данным ЭРМ наблюдался избыток галлия, и можно предположить, что атомы галлия диффундируют к границам зерен.

В спектрах собственной люминесценции $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ традиционно [12] наблюдаются три полосы свечения: в ультрафиолетовой (380–390 nm), синей (420–490 nm), зеленой (520–540 nm) областях. Ультрафиолетовая полоса характерна для объемных кристаллов или совершенных монокристаллических пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Синяя люминесценция связана с рекомбинацией экситонов, захваченных на акцепторные ловушки, и определяется туннелированием электрона из донорного кластера на акцепторную ловушку. Зеленая люминесценция связана с изолированными вакансиями галлия [13].

В синтезированной керамике $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ полосы в ультрафиолетовой области не наблюдалось (рис. 3), что свидетельствует о ее низком кристаллическом качестве. Зеленая полоса, хотя и визуализируется на спектре, не проявляется в результате его деконволюции. Полоса в синей области в результате деконволюции разделяется на две полосы. Уширение полос связано с взаимодействием с фононами и различием расстояний между взаимодействующими ионизованными донорами и акцепторами в соответствии с выражением [12]:

$$E = E_g - (E_a + E_d) + e^2/4\pi\epsilon R \pm nE_{ph}, \quad (1)$$

где E — энергия фотонов, E_g — ширина запрещенной зоны, E_a — энергия ионизации акцептора, E_d — энергия ионизации донора, R — расстояние между взаимодей-

ствующими (кулоновское взаимодействие) ионизованными донорами и акцепторами, E_{ph} — энергия фононов, участвующих в излучательном переходе с $n = 0, 1, 2, \dots$

Обращают на себя внимание слабая зависимость интенсивности КЛ от ускоряющего напряжения и отсутствие спектрального смещения (рис. 3). Незначительное усиление максимума интенсивности КЛ при увеличении энергии налетающих электронов связано с повышением вероятности туннелирования электронов. Отсутствие спектрального смещения полос КЛ следует из (1): энергия излучаемых фотонов определяется только особенностями зонной структуры и распределением доноров и акцепторов.

Таким образом, в работе приводятся результаты получения и исследования морфологии, состава и катодолуминесцентных свойств керамики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, синтезированной с применением метода газотермического плазменного осаждения. Была достигнута экстремально высокая скорость синтеза $2\mu\text{m/s}$. Особенностью катодолуминесцентных свойств синтезированной керамики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ является отсутствие ультрафиолетовой и зеленой полос. В спектре катодолуминесценции присутству-

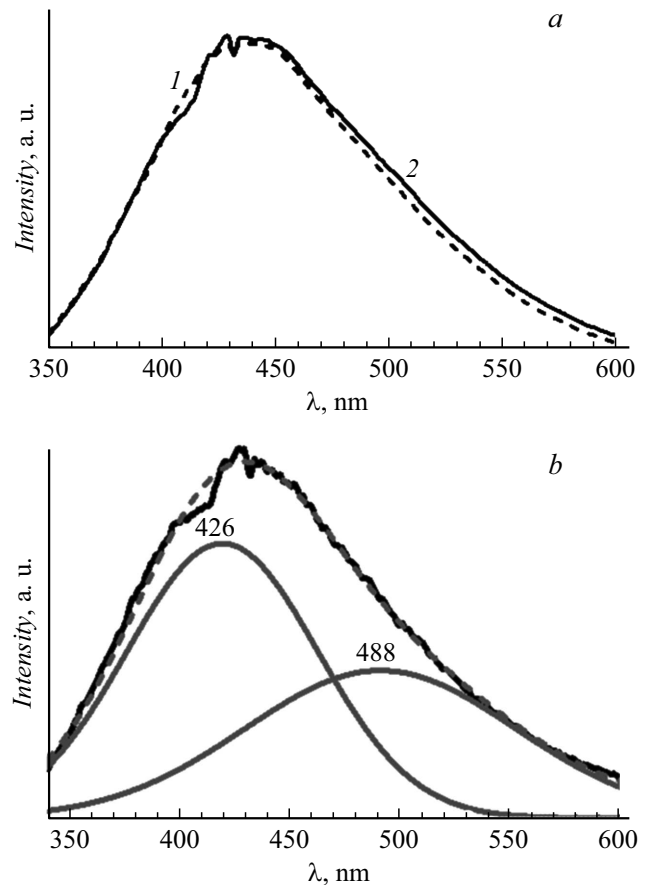


Рис. 3. *a* — спектры собственной КЛ керамики $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при ускоряющих напряжениях 40 (1) и 70 kV (2). *b* — результат деконволюции спектра КЛ при ускоряющем напряжении 70 kV. Черная сплошная линия — эксперимент, серая штриховая — результат подгонки.

ет только широкая синяя полоса, которая в результате деконволюции разделяется на две полосы с максимумами в областях спектра 426 и 488 nm.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ НИЦ „Курчатовский институт“ и Объединенного института высоких температур РАН (ИИТ RAS № 075-00270-24-00).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Zhang, W. Dou, X. Yang, H. Zang, Y. Chen, W. Fan, S. Wang, W. Zhou, X. Chen, C. Shan, *Materials*, **16**, 4742 (2023). DOI: 10.3390/ma16134742
- [2] J. Zhu, Z. Xu, S. Ha, D. Li, K. Zhang, H. Zhang, J. Feng, *Materials*, **15**, 7339 (2022). DOI: 10.3390/ma15207339
- [3] Y. He, F. Zhao, B. Huang, T. Zhang, H. Zhu, *Materials*, **17**, 1870 (2024). DOI: 10.3390/ma17081870
- [4] Z. Yan, S. Li, Z. Liu, J. Yue, X. Ji, J. Wang, S. Hou, G. Wu, J. Lei, G. Sun, *Crystals*, **14**, 625 (2024). DOI: 10.3390/cryst14070625
- [5] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, R. Fornari, *Cryst. Res. Technol.*, **45**, 1229 (2010). DOI: 10.1002/crat.201000341
- [6] W. Wang, C. Du, X. Wang, D. Xu, H.-S. Qiu, B.-B. Jin, Z.-Q. Shi, F. Hussain, M.A. Darwish, T. Zhou, Y.-W. Chen, Q.-X. Liang, M.-R. Zhang, D. Zhou, *Inorg. Chem. Front.*, **10**, 3723 (2023). DOI: 10.1039/D3QI00578J
- [7] A.B. Usseinov, Z.T. Karipbayev, J. Purans, A.B. Kakimov, A. Bakytkyzy, A.M. Zhunusbekov, T.A. Koketai, A.L. Kozlovskiy, Y. Suchikova, A.I. Popov, *Materials*, **16**, 6997 (2023). DOI: 10.3390/ma16216997
- [8] A.E. Muslimov, M.K. Gadzhiev, V.M. Kanevsky, *Materials*, **15**, 8514 (2022). DOI: 10.3390/ma15238514
- [9] A.E. Muslimov, M.K. Gadzhiev, V.M. Kanevsky, *Coatings*, **11**, 1369 (2021). DOI: 10.3390/coatings11111369
- [10] K. Aurangzeb, W.M. Jadwisienczak, H.J. Lozykowski, M.E. Kordesch, *MRS Proc.*, **951**, 0951-E09-42 (2006). DOI: 10.1557/PROC-0951-E09-42
- [11] Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов, *ТВТ*, **48** (1), 105 (2010). [E.Kh. Isakaev, O.A. Sinkevich, A.S. Tyuftyaev, V.F. Chinnov, *High Temp.*, **48** (1), 97 (2010). DOI: 10.1134/S0018151X10010141].
- [12] L. Binet, D. Gourier, *J. Chem. Solids*, **59** (8), 1241 (1998). DOI: 10.1016/s0022-3697(98)00047-x
- [13] Y. Nie, S. Jiao, S. Li, H. Lu, S. Liu, S. Yang, D. Wang, S. Gao, J. Wang, Y. Li, *J. Alloys Compd.*, **900**, 163431 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163431