

06:09

## Спектры поглощения объемных кристаллов нитрида алюминия, легированных ионами $\text{Er}^{3+}$

© Ю.В. Жилияев, В.В. Зеленин, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк,  
Н.К. Полетаев, А.П. Скворцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: A.Skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 сентября 2015 г.

Представлены результаты исследования спектров поглощения объемных кристаллов  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ . В спектральном диапазоне 370–700 nm обнаружены линии поглощения, отвечающие внутриконтинуальным электронным переходам из основного состояния  $^4\text{I}_{15/2}$  на уровни возбужденных состояний ионов  $\text{Er}^{3+}$ . При 2 К детально исследованы переходы на уровни  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  и  $^4\text{G}_{11/2}$  состояний. Число наблюдавшихся линий для перечисленных переходов полностью соответствует теоретически возможному для электронных  $f-f$ -переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , находящихся в некубическом кристаллическом поле. Малая ширина наблюдавшихся линий и их количество свидетельствуют о замещении ионами эрбия преимущественно одной регулярной кристаллической позиции. Наиболее вероятным представляется нахождение  $\text{Er}^{3+}$  в позиции Al. Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов.

Широкозонные полупроводники, легированные редкоземельными ионами (в том числе нитриды галлия и алюминия), вызывают непреходящий интерес в связи с возможными применениями в оптоэлектронике, в лазерных системах и в устройствах волоконно-оптической связи. Одним из таких перспективных материалов является  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ . В существующей до настоящего времени литературе представлены результаты исследований фотолюминесценции образцов  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  в виде тонких пленок [1], поликристаллических керамик [2], в аморфном состоянии [3], а также катодолуминесценции монокристаллов  $2H\text{-AlN}:\text{Er}^{3+}$  [4]. Спектры оптического поглощения объемных кристаллов AlN с примесью  $\text{Er}^{3+}$  не исследовались, по-видимому, из-за сложностей с внедрением примеси в достаточно высокой концентрации в этот материал.

В данной работе представлены результаты исследования  $f-f$  спектров поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в объемных кристаллах  $\text{AlN}$ , выращенных методом сублимации, а также полученных газотранспортной эпитаксией в хлоридной системе. Введение легирующей примеси производилось путем диффузии металлического эрбия.

Исходные объемные кристаллы  $\text{AlN}$  (пространственная группа симметрии  $C_{6v}^4$ ) были выращены в атмосфере азота (давление 0.2–0.8 АТМ) методом сублимации [5] при  $T = 1900\text{--}2300^\circ\text{C}$  на подложках карбида кремния ( $\text{SiC}$ ). Скорость роста  $\approx 100\ \mu\text{m/h}$ . После отделения подложки  $\text{SiC}$  кристаллы  $\text{AlN}$  доращивались до толщины 10–15 мм. Затем полученные кристаллы разрезались на пластины толщиной  $\approx 500\ \mu\text{m}$ . Для получения более полной и объективной информации были выращены эпитаксиальные слои  $\text{AlN}$  методом газовой эпитаксии в хлоридной системе  $\text{Al} - \text{HCl} - \text{NH}_3 - \text{H}_2$  на сапфировых ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) подложках с ориентацией (0001) при температуре 1050–1100 $^\circ\text{C}$ . Толщина эпитаксиального слоя  $\text{AlN}$  составляла  $\approx 4\ \mu\text{m}$ . В обоих случаях легирующая примесь — металлический эрбий — была нанесена на поверхность исследуемых образцов напылением в вакууме. После чего методом диффузии в атмосфере азота активатор—эрбий внедрялся в матрицу кристалла  $\text{AlN}$  при  $T \approx 1200^\circ\text{C}$  в течение 120 min. Для удаления остатков не продиффундировавшего эрбия с поверхности  $\text{AlN}$  все образцы подвергались травлению в растворе  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$ . Спектроскопические исследования проводились в поляризованном свете с вектором  $\mathbf{E} \perp C_6$  (где  $C_6$  — гексагональная ось кристалла) при температурах 293, 77 и 2 К. Измерения спектров проводились на спектрофотометре DF-170 и двойном монохроматоре ДФС-24.

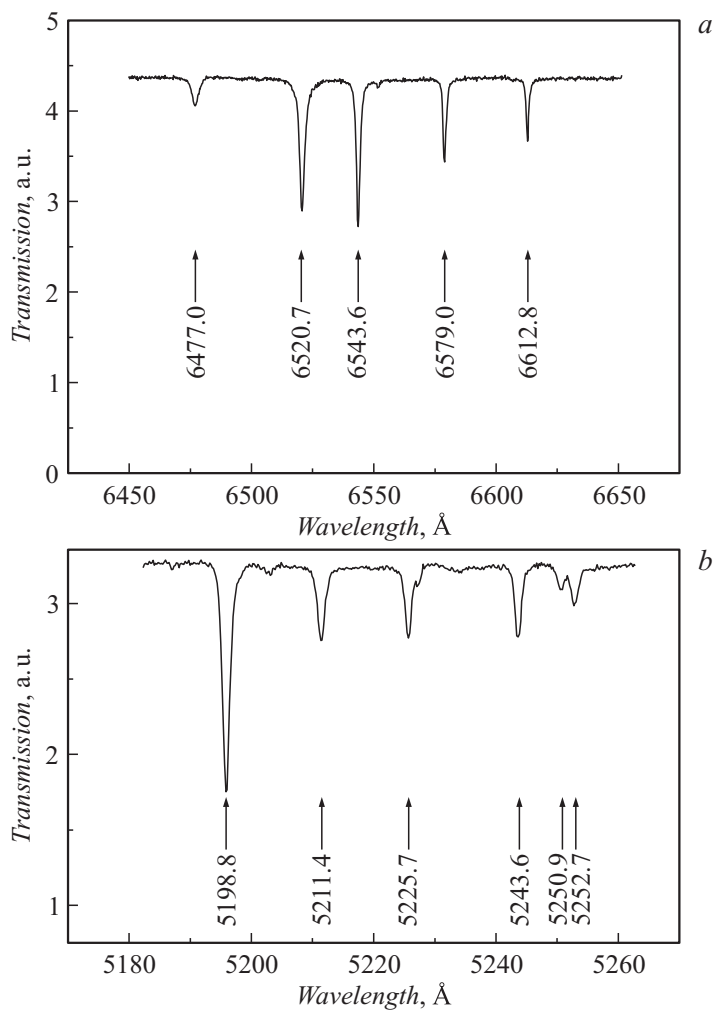
В предварительных опытах при  $T = 293\ \text{K}$  в оптических спектрах исследованных кристаллов наблюдались широкие бесструктурные полосы с максимумами поглощения при 650, 520 и 380 nm. При  $T = 77\ \text{K}$  полосы становились структурированными, а понижение температуры от 77 до 2 К приводило к уменьшению числа линий, их сужению и возрастанию интенсивностей оставшихся линий. При 2 К, когда переходы происходят только с самого нижайшего подуровня основного состояния, появилась возможность выявить структуру спектрально неразрешенных при 77 К мультиплетов возбужденных состояний и надежно определить число подуровней мультиплетов. Здесь следует заметить, что количество энергетических уровней в мультиплетах и соответственно спектральных линий, вызванных переходами между комбинирующими уровнями, решающим образом зависит от симметрии окружающего локаль-

Энергетические положения уровней мультиплетов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{AlN}$  при 2 К, теоретическое число компонент расщепления исследованных мультиплетов и полное расщепление мультиплетов

Мультиплет	Энергии штарковских подуровней, $\text{cm}^{-1}$	Теоретически ожидаемое число компонент	Экспериментально наблюдаемое число компонент	Полное расщепление мультиплетов, $\text{cm}^{-1}$
$^4\text{I}_{15/2}$	0, 39, ...	8		
$^4\text{F}_{9/2}$	15439, 15336, 15282, 15200, 15122	5	5	317
$^2\text{H}_{11/2}$	19246, 19189, 19136, 19071, 19044, 19038	6	6	208
$^4\text{G}_{11/2}$	26459, 26388, 26277, 26205, 26113, 26089	6	6	370

ного кристаллического поля, в котором находится ион примеси. Так, для ионов с нечетным числом электронов, к которым относится и  $\text{Er}^{3+}$  ( $4f^{11}$ ), количество подуровней мультиплетов различается для случаев кубического и некубического кристаллического поля. В кристаллах  $\text{AlN}$ , характеризуемых гексагональной пространственной группой симметрии  $\text{C}_{6v}^4$ , могут существовать только некубические локальные центры с максимально возможным числом подуровней мультиплетов, соответствующим полному снятию вырождения в кристаллическом поле для уровней Крамерса иона  $\text{Er}^{3+}$ . Теоретически возможное количество уровней мультиплетов для некубических центров приведено в таблице.

Наиболее детально были изучены спектральные области 644–662, 518–526 и 377–385 nm, где наблюдались группы линий поглощения, обусловленные внутриконтинуальными  $f-f$ -переходами с нижайших подуровней основного  $^4\text{I}_{15/2}$  состояния эрбия  $^4\text{I}_{15/2}$  на уровни возбужденных  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  и  $^4\text{G}_{11/2}$  состояний иона  $\text{Er}^{3+}$ . На рисунке *a-c* приведены спектры пропускания кристаллов  $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$  в области переходов  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ . Как видно из рисунков, при  $T = 2\text{ К}$  спектр перехода  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  состоит из 5 линий, перехода



Спектр пропускания AlN:Er<sup>3+</sup> в области перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  (a),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  (b),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  (c), T = 2 К.

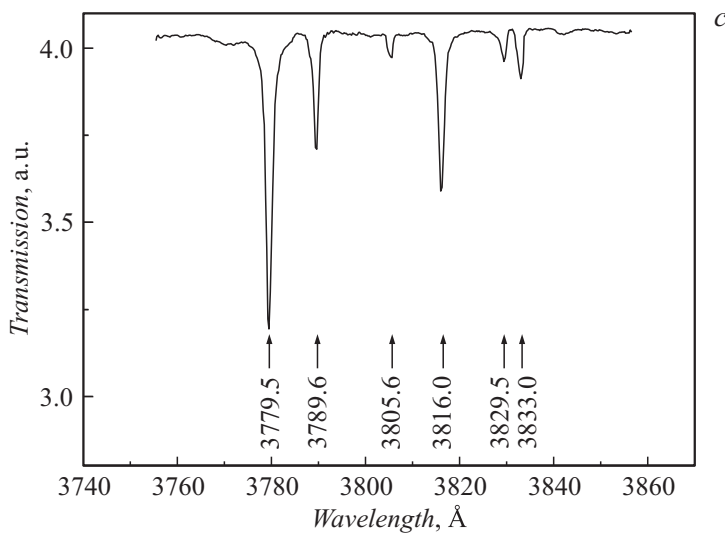


Рисунок (продолжение).

${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  из 6 линий и перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  тоже из 6 линий, что полностью совпадает с теоретически возможным числом линий для ионов  $Eg^{3+}$ , находящихся в некубическом кристаллическом поле. Анализ полученных спектров позволил определить энергетические положения подуровней исследованных возбужденных состояний. Кроме того, сравнение спектров, полученных при 77 и 2 К, дало возможность определить энергетическое положение нижайших подуровней основного  ${}^4I_{15/2}$  состояния. Результаты представлены в таблице. Важно заметить, что спектры исследованных переходов, как оказалось, практически совпадают как для кристаллов, выращенных методом сублимации, так и для кристаллов, полученных методом газовой эпитаксии. Экспериментально наблюдавшееся количество линий при 2 К и их узость (полуширина  $\approx 6-8 \text{ cm}^{-1}$ ) дают веские основания считать, что в исследованных образцах ионы  $E^{3+}$  занимают преимущественно одну регулярную позицию в кристаллической решетке AlN. Наиболее вероятным представляется нахождение  $Eg^{3+}$  в позиции Al.

Как известно, редкоземельные ионы ( $RE^{3+}$ ) имеют частично заполненную  $4f$ -оболочку, экранированную полностью заполненными

$5s^25p^6$ -оболочками. Экранирующее действие внешних оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконтинуальных переходов с окружающей кристаллической решеткой. Вследствие этого спектр конкретного  $RE^{3+}$ -иона сравнительно слабо меняется по спектральному положению при помещении его в различные кристаллические матрицы. Наиболее близкая к  $AlN:Er^{3+}$  структура уровней исследованных мультиплетов иона эрбия обнаружена в кристаллах  $Er_2O_3$  [6],  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  [7] и  $GaN : Er^{3+}$  [8].

Таким образом, число наблюдавшихся при температуре 2 К спектральных линий и их узость убедительно свидетельствуют о том, что примесные ионы  $Er^{3+}$  замещают в гексагональной решетке  $AlN$  одну регулярную позицию — позицию  $Al$ . Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний  $Er^{3+}$  для исследованных переходов в объемных кристаллах нитрида алюминия, выращенных методом сублимации и газофазной эпитаксией.

Результаты представленной работы являются, по нашему мнению, первым наблюдением  $f-f$ -спектров поглощения ионов эрбия в кристаллах нитрида алюминия.

## Список литературы

- [1] Oliveira J.C., Cavaleiro A., Vieira M.T. et al. // Opt. Mater. 2003. V. 24. P. 321–325.
- [2] Merkle Larry D., Sutorik Anthony C., Sanamyan Tigran et al. // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. N 1. P. 78–91.
- [3] Maqbool Muhammad, Corn Tyler R. // Opt. Lett. 2010. V. 35. N 18. P. 3117–3119.
- [4] John B.Gruber, Ulrich Vetter, Gary W. Burdick et al. // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. N 9. P. 1186–1202.
- [5] Mokhov E.N., Avdeev A.V., Barash I.S., Chemikova T.Yu., Roenkov A.D., Karpov S.Yu., Segal A.S., Wolfson A.A., Makarov Yu.N., Ramm M.G., Helava H. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 281. N 1. P. 93–1000.
- [6] Gruber J.B., Henderson J.R., Muramoto M. et al. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. N 2. P. 477–482.
- [7] Kisliuk P., Krupke W.F., Gruber J.B. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 12. P. 3606–3610.
- [8] Krivolapchuk V.V., Mezdrogina M.M., Raevskii S.D., Skvortsov A.P., Yusupova Sh.A., Zhilyaev Yu.V. // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. V. 195. N 1. P. 112–115.