

08,09

Спектры оптического поглощения и схема уровней энергии ионов Er^{3+} в объемных кристаллах нитрида алюминия

© Н.К. Полетаев, А.П. Скворцов[†]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

[†] E-mail: A.Skvortsov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 31 мая 2017 г.)

В окончательной редакции 15 июня 2017 г.)

Исследованы спектры поглощения ионов Er^{3+} , внедренных в матрицу AlN . Примесь эрбия вводилась в объемные кристаллы AlN диффузией. В спектральном диапазоне 370–700 nm наблюдались линии поглощения, связанные с внутриконтинуальными электронными $f-f$ -переходами из основного $^4I_{15/2}$ -состояния на уровни возбужденных состояний ионов Er^{3+} . При температуре $T = 2$ К детально исследованы переходы на уровни состояний $^4F_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$ и $^4G_{11/2}$. Количество наблюдавшихся линий для указанных переходов полностью совпадает с теоретически возможным для электронных $f-f$ -переходов в ионах Er^{3+} , находящихся в кристаллическом поле с симметрией ниже кубической. Узость наблюдавшихся линий и их число убедительно свидетельствуют о замещении ионами эрбия преимущественно одной регулярной кристаллической позиции. Наиболее вероятным представляется внедрение Er^{3+} в позицию Al^{3+} с локальной симметрией C_{3v} . Определены энергетические положения уровней возбужденных состояний для исследованных переходов. Построена схема уровней энергии ионов Er^{3+} в кристаллах AlN .

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45236.175

1. Введение

Легированные редкоземельными ионами полупроводники A^3B^5 с широкой запрещенной зоной (в том числе нитриды галлия и алюминия), вызывают в последнее время большой интерес в связи с возможными практическими применениями в качестве источников света, детекторов, сенсоров, а также в лазерных системах и в устройствах волоконно-оптической связи. Одним из таких перспективных материалов является $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 6.1$ eV). В литературе представлены результаты исследований фотолюминесценции образцов $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ в виде тонких пленок [1], поликристаллических керамик [2], в аморфном состоянии [3], катодолуминесценции монокристаллов $2H\text{-AlN}:\text{Er}^{3+}$ [4], а также спектры ЭПР объемных монокристаллов $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ [5]. Спектры оптического поглощения кристаллов AlN с примесью Er^{3+} не были исследованы, по всей вероятности, из-за сложностей с внедрением в материал примеси в достаточно высокой концентрации. В нашей недавней статье [6] приведены предварительные сведения о спектрах поглощения кристаллов $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$. Настоящая работа является развитием наших исследований [6] и посвящена детальному изучению $f-f$ -спектров поглощения ионов Er^{3+} в объемных кристаллах AlN , выращенных эпитаксией и сублимацией. Эрбий вводился в исследованные образцы AlN диффузионным способом.

2. Образцы и эксперимент

Исходные объемные гексагональные кристаллы AlN были выращены в атмосфере азота (давление 0.2–0.8 ATM) методом сублимации [7] при $T = 1900\text{--}2300^\circ\text{C}$ на подложках карбида кремния (SiC). Скорость роста $\approx 100 \mu\text{m/h}$. После отделения подложки SiC кристаллы AlN доращивались до толщины 10–15 mm. Затем, полученные кристаллы были разрезаны на пластины толщиной около $500 \mu\text{m}$. Для получения более полной и объективной информации были также выращены эпитаксиальные слои AlN методом газовой эпитаксии в хлоридной системе $\text{Al-HCl-NH}_3\text{-H}_2$ на сапфировых (Al_2O_3) подложках с ориентацией вдоль (0001) при температуре 1050–1100°C. Толщина эпитаксиального слоя AlN составляла около $4 \mu\text{m}$. 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 кристаллическую матрицу AlN при $T \approx 1200^\circ\text{C}$ в течение 120 min. Для удаления остатков не продифундировавшего эрбия с поверхности AlN все образцы подвергались травлению в „царской водке“ ($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$). Спектроскопические исследования проводились в неполяризованном свете, направленном вдоль гексагональной оси кристалла C_6 , при температурах 293, 77 и 2 К в спектральном диапазоне 370–700 nm. Для измерения спектров поглощения при комнатной температуре использовался спектрофотометр DF-170

Энергетические положения уровней мультиплетов Er^{3+} в AlN при 2 К

Мультиплет	Энергии штарковских подуровней, cm^{-1}	Ожидаемое число компонент для некубического центра	Наблюдаемое число компонент	Полное расщепление мультиплетов, cm^{-1}
${}^4I_{15/2}$	0, 39, ...	8		
${}^4F_{9/2}$	15439, 15336, 15282, 15200, 15122	5	5	317
${}^2H_{11/2}$	19246, 19189, 19136, 19071, 19044, 19038	6	6	208
${}^4F_{7/2}$	20585, 20534, 20509, 20440	4	4	145
${}^4F_{5/2}$	22233, 22201, 22179	3	3	54
${}^2H_{9/2}$	24618, 24601, 24564, 24532, 24495	5	5	123
${}^4G_{11/2}$	26459, 26388, 26277, 26205, 26113, 26089	6	6	370

„Jouan“, а эксперименты при низких температурах проводились на двойном монохроматоре ДФС-24.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В предварительных опытах при комнатной температуре в оптических спектрах исследованных образцов наблюдались очень слабые широкие бесструктурные полосы с максимумами поглощения при 650, 520 и 380 нм (рис. 1). Природа, присутствующей в спектре кристаллов, выращенных сублимацией, слабой полосы поглощения 290 нм, не ясна. При $T = 77$ К появлялись дополнительные группы линий, а полосы становились структурированными. Дальнейшее понижение температуры от 77 до 2 К приводило к существенному уменьшению количества линий, их сужению и возрастанию интенсивностей оставшихся линий. При 2 К, когда переходы происходят только с нижайшего подуровня основного состояния, появилась возможность надежно определить число подуровней мультиплетов и их энергетические

положения. Здесь следует заметить, что количество подуровней в мультиплетах и соответственно спектральных линий, вызванных переходами между комбинирующими уровнями, коренным образом зависят от симметрии локального кристаллического поля, окружающего ион примеси. Так, для ионов с нечетным числом электронов, к которым относится и Er^{3+} ($4f^{11}$), количество подуровней мультиплетов существенно различается для случаев кубического и некубического локального кристаллического поля. В кристаллах AlN , характеризующихся гексагональной пространственной группой симметрии C_{6v}^4 ($P6_3mc$), могут существовать только некубические локальные центры с максимально возможным числом подуровней мультиплетов, соответствующим полному снятию орбитального вырождения в кристаллическом поле для уровней Крамерса иона Er^{3+} . Теоретически возможное количество штарковских подуровней мультиплетов ${}^{2S+1}L_J$ для некубических центров равно $J + 1/2$ и приведено в таблице.

Наиболее тщательно были изучены спектральные области 644–662, 518–526, 485–490, 450–452, 406–409 и 376–384 нм, где при температуре 2 К наблюдались полосы поглощения, обусловленные внутриконтрационными электронными $f-f$ -переходами с нижайших подуровней основного состояния эрбия ${}^4I_{15/2}$ на уровни возбужденных ${}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$ и ${}^4G_{11/2}$ состояний иона Er^{3+} . В качестве примера на рис. 2–4 приведены спектры пропускания кристаллов $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ в области переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4G_{11/2}$. Как видно, при $T = 2$ К спектр перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ состоит из пяти линий, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ -перехода из четырех линий и перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ из шести линий, что в точности совпадает с теоретически максимально возможным числом спектральных линий для ионов Er^{3+} , находящихся в некубическом кристаллическом поле. Такая же картина наблюдается и для других исследованных переходов ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ и ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$. Поскольку при 2 К переходы происходят только с нижайшего подуровня основного состояния ${}^4I_{15/2}$, то из анализа полученных спектров непосредственно определены энергетические положения подуровней исследованных

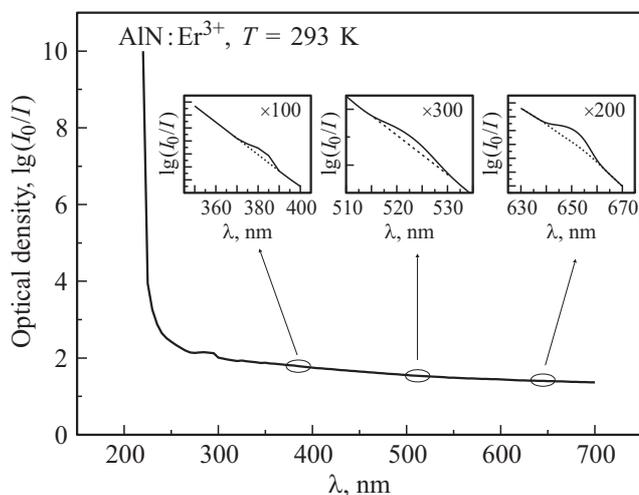


Рис. 1. Спектр поглощения $\text{AlN}:\text{Er}^{3+}$ при 293 К. Кристаллы выращены методом сублимации.

возбужденных мультиплетов. Кроме того, сравнение спектров, полученных при 77 К и 2 К, позволило определить энергетическое положение нижайшего возбужденного состояния основного $^4I_{15/2}$ мультиплета (см. таблицу). Важно отметить, что спектры исследованных переходов практически совпадают как для кристаллов, выращенных методом сублимации, так и полученных методом газофазной эпитаксии, отличаясь только соотношением интенсивностей нескольких линий. Таким образом, экспериментально наблюдавшееся количество линий в спектрах исследованных мультиплетов при температуре 2 К полностью совпадающее с теоретически возможным для некубических центров, а также их узость

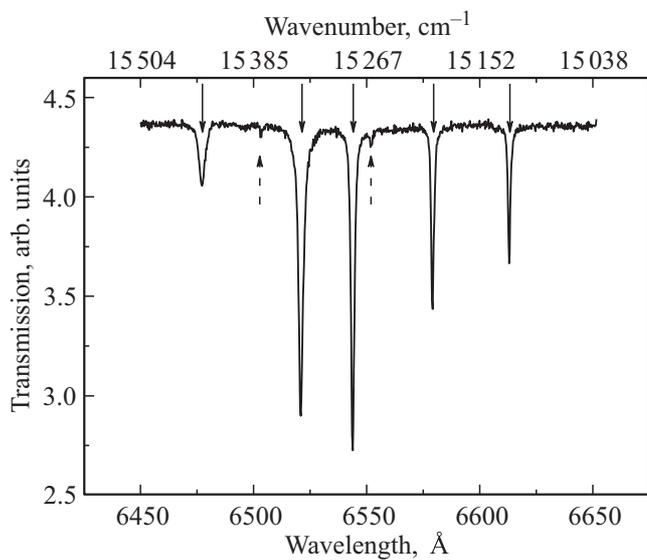


Рис. 2. Спектр пропускания $AlN:Er^{3+}$ в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. $T = 2$ К.

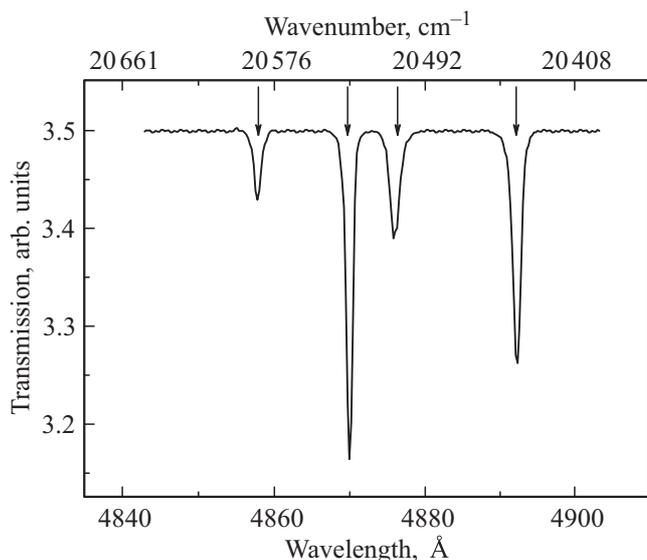


Рис. 3. Спектр пропускания $AlN:Er^{3+}$ в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$. $T = 2$ К.

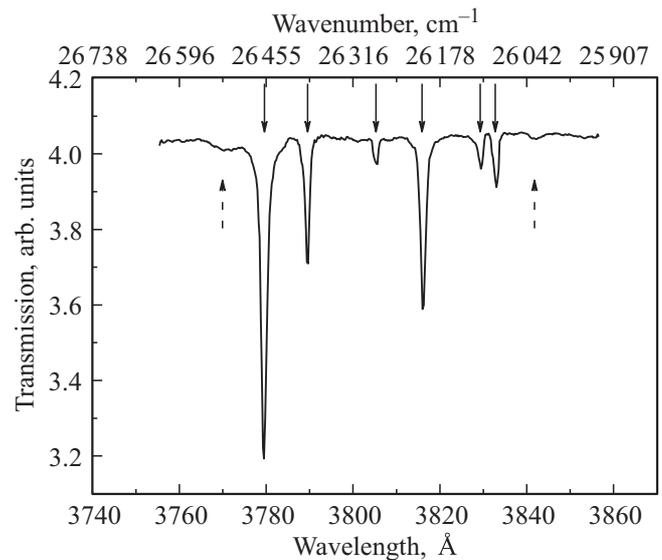


Рис. 4. Спектр пропускания $AlN:Er^{3+}$ в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$. $T = 2$ К.

(полуширина $\approx 6-8$ cm^{-1}) дают веские основания считать, что в исследованных образцах ионы Er^{3+} занимают преимущественно одну регулярную позицию в кристаллической решетке AlN . Полученные количественные результаты позволили построить схему уровней иона Er^{3+} в кристаллах нитрида алюминия (рис. 5).

Существенным является установление кристаллографической позиции примесного иона Er^{3+} в гексагональной решетке AlN . Рассмотрим наиболее реалистичные модели для основного эрбиевого центра. В первую очередь это Er^{3+} , изозарядно замещающий Al^{3+} , что не требует компенсации избыточного заряда, хотя и приводит к существенному искажению окружающей кристаллической решетки из-за заметного различия размеров ионов (ионные радиусы $Al^{3+} \sim 0.5$ Å, а Er^{3+} около 1 Å). Симметрия окружающего Al^{3+} кристаллического поля тригональная C_{3v} . Другой вариант — это нахождение Er^{3+} в междоузлии. В этом случае, принимая во внимание частично ионную природу AlN , для сохранения электронейтральности кристалла необходима компенсация избыточного заряда. Компенсация в свою очередь может быть как не локальной — далеко расположенным компенсирующим дефектом (с сохранением симметрии окружения), так и локальной с помощью близко расположенного заряженного дефекта, что обычно приводит к понижению симметрии окружающего кристаллического поля. Наиболее вероятным представляется нахождение иона Er^{3+} в позиции Al^{3+} . В пользу этого свидетельствуют и результаты исследования ЭПР в монокристаллах, выращенных сублимацией [5]. В этой работе установлена аксиальная симметрия примесных центров, что строго указывает на то, что ионы Er^{3+} занимают только одну кристаллографическую позицию, отражающую симметрию решетки.

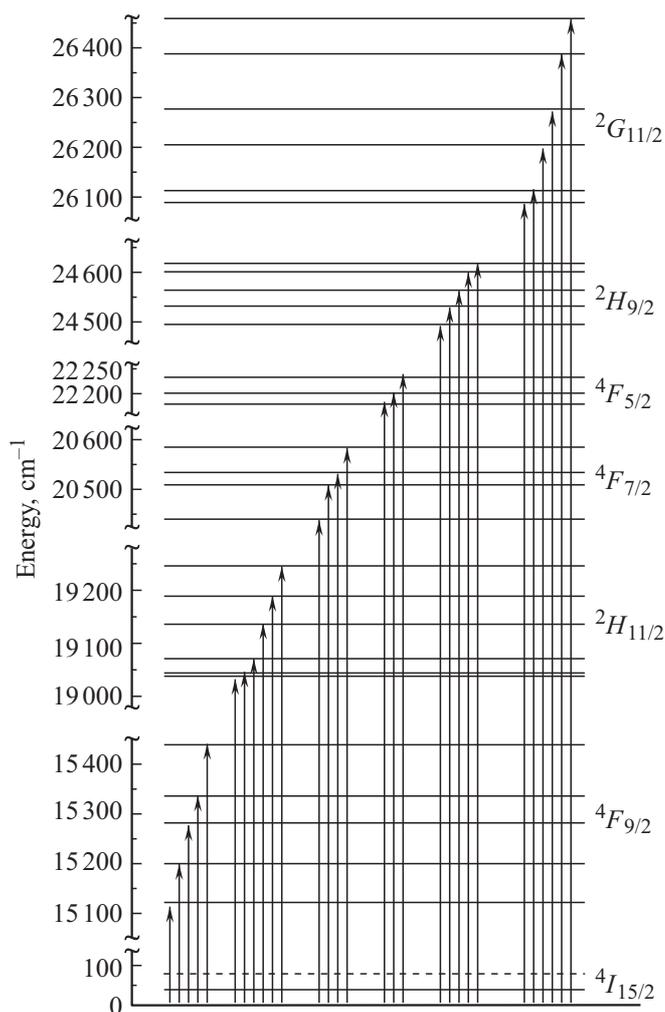


Рис. 5. Схема экспериментально определенных при $T = 2$ К энергий уровней мультиплетов ионов Er^{3+} в объемных кристаллах AlN.

Следует обратить внимание, что в спектрах поглощения Er^{3+} в AlN наряду с интенсивными линиями, которые мы связываем с переходами в основных Er^{3+} -центрах, проявляются линии со значительно меньшей интенсивностью (например, отмеченные стрелками на рис. 2, 4). Это указывает на присутствие в кристаллах AlN: Er^{3+} в существенно меньшей концентрации центров, находящихся в позициях с другой локальной симметрией. Это может быть, например, ион Er^{3+} в междоузлии с близко расположенным не аксиальным зарядовым компенсатором. В ряде опубликованных работ по люминесценции [1,2,4] также имеются сведения о существовании в AlN нескольких типов эрбиевых центров, отличающихся величиной или симметрией локального кристаллического поля. Здесь уместно отметить, что в спектрах люминесценции родственных кристаллов GaN: Er^{3+} наблюдалось девять различных эрбиевых центров [8]. Многоцентровость в кристаллах с примесями и дефектами — достаточно общее явление, особенно,

при гетерозарядной активации (см., например, [9–12]). Это связано как с замещением примесными ионами отличных друг от друга регулярных позиций в кристаллической решетке, так и с разнообразием способов компенсации избыточного заряда.

В существующей на данный момент литературе практически отсутствуют сведения об энергетической структуре ионов Er^{3+} в кристаллах AlN, определяющей оптические переходы в видимой области спектра. Единственная возможность для сравнения с нашими результатами — это схема уровней мультиплета $4F_{9/2}$, определенная из спектров катодолуминесценции в образцах, выращенных раствор-расплавным методом при высоком давлении и высокой температуре [4]. Приведенная в [4] схема уровней существенно отличается от полученной в настоящей работе как по энергетическим положениям отдельных подуровней мультиплета $4F_{9/2}$, так и по величине полного расщепления мультиплета. Следует также заметить, что положение 1-го возбужденного подуровня основного состояния в наших кристаллах (см. таблицу) отличается от определенного в работе [4]. Такие количественные различия могут быть связаны с разными способами выращивания AlN, с различными методами активации редкоземельными ионами и, кроме того, с возможностью существования в поликристаллических и тонкопленочных образцах дефектных положений на поверхности и на границах зерен.

Как известно, редкоземельные ионы (RE^{3+}) имеют частично заполненную внутреннюю $4f$ -оболочку, которая экранирована полностью заполненными внешними $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочками. Экранирующее действие внешних оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконфигурационных переходов с окружающей кристаллической решеткой. По этой причине спектр конкретного RE^{3+} -иона сравнительно слабо меняется при помещении его в различные кристаллические матрицы. Наиболее близкая к AlN: Er^{3+} структура уровней исследованных мультиплетов иона эрбия обнаружена в кристаллах GaN: Er^{3+} [13], Er_2O_3 [14] и Y_2O_3 : Er^{3+} [14]. Интересно отметить, что в поликристаллах Al_2O_3 : Er^{3+} [15], где примесные ионы Er^{3+} также замещают Al^{3+} и находятся в кристаллическом поле тригональной симметрии, энергетическая схема уровней эрбия существенно отличается от установленной нами в AlN: Er^{3+} .

Для более точного определения позиционной симметрии примесных центров Er^{3+} в кристаллах AlN необходимо, на наш взгляд, проведение экспериментов во внешних полях (например, в электрическом поле или в поле одноосной деформации).

4. Заключение

Исследованы спектры оптического поглощения объемных кристаллов AlN: Er^{3+} , выращенных двумя способами: методом сублимации и газозащитной эпитаксией.

Количество спектральных линий в спектрах исследованных переходов, наблюдавшихся при температуре 2 К, и их узость убедительно свидетельствуют о том, что примесные ионы Er^{3+} оккупируют в гексагональной решетке AlN одну регулярную позицию — позицию Al^{3+} , характеризуемую тригональной симметрией C_{3v} . Из анализа спектров поглощения при 2 К определены энергетические положения уровней возбужденных состояний ${}^4F_{9/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$ основных эрбиевых центров в объемных кристаллах нитрида алюминия, полученных разными методами: сублимацией и эпитаксией. Спектры исследованных переходов полностью совпадают для образцов, выращенных обоими способами. Построена схема экспериментально определенных при $T = 2$ К уровней энергии ионов Er^{3+} в кристаллах AlN .

Результаты наших исследований являются, по-видимому, первым наблюдением $f-f$ -спектров поглощения Er^{3+} в кристаллах нитрида алюминия.

Список литературы

- [1] J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier. *Opt. Mater.* **24**, 321 (2003).
- [2] L.D. Merkle, A.C. Sutorik, T. Sanamyan, L.K. Hussey, G. Gilde, C. Cooper, M. Dubinskii. *Opt. Mater. Express* **2**, 78 (2012).
- [3] M. Maqbool, T.R. Corn. *Opt. Lett.* **35**, 3117 (2010).
- [4] J.B. Gruber, U. Vetter, G.W. Burdick, Z.D. Fleishman, L.D. Merkle, T. Taniguchi, Y. Xiaoli, T. Sekiguchi, D. Jurgens, H. Hofsass. *Opt. Mater. Express* **2.9**, 1186 (2012).
- [5] S. Yang, S.M. Evans, L.E. Halliburton, G.A. Slack, S.B. Schujman, K.E. Morgan, R.T. Bondokov, S.G. Mueller. *J. Appl. Phys.* **105**, 023714 (2009).
- [6] Ю.В. Жилиев, В.В. Зеленин, Е.Н. Мохов, С.С. Нагалюк, Н.К. Полетаев, А.П. Скворцов. *Письма в ЖТФ* **42**, 3, 91 (2016).
- [7] E.N. Mokhov, A.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Yu. Chemikova, A.D. Roenkov, S.Yu. Karpov, A.S. Segal, A.A. Wolfson, Yu.N. Makarov, M.G. Ramm, H. Helava. *J. Cryst. Growth* **281**, 93 (2005).
- [8] S. Kim, S.J. Rhee, X. Li, J.J. Koleman, S.G. Bishop. *J. Electron. Mater.* **28**, 140 (1999).
- [9] К. Полгар, А.П. Скворцов. *Оптика и спектроскопия* **58**, 229 (1985).
- [10] V. Dierolf, M. Koerd. *Phys. Rev.* **61**, 8043 (2000).
- [11] А.А. Каплянский, З. Капхан, А.Б. Куценко, К. Полгар, А.П. Скворцов. *Письма в ЖТФ* **33**, 46 (2007).
- [12] В.В. Криволапчук, Н.К. Полетаев, А.П. Скворцов, В.А. Трепаков, З. Капхан, А. Дейнека, Л. Ястрабик. *Письма в ЖТФ* **35**, 60 (2009).
- [13] V.V. Krivolapchuk, M.M. Mezdrogina, S.D. Raevskii, A.P. Skvortsov, Sh.A. Yusupova, Yu.V. Zhilyaev. *Phys. Status Solidi A* **195**, 112 (2003).
- [14] J.B. Gruber, G.W. Burdick, S. Chandra, D.K. Sardar. *J. Appl. Phys.* **108**, 023109 (2010).
- [15] А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, А.Б. Куценко, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя, Т.Н. Василевская. *ФТТ* **40**, 1442 (1998).