09

Исследование угловой и температурной зависимости примесной Cr^{3+} люминесценции β-Ga_2O_3

© В.Ю. Давыдов[1], Ю.Э. Китаев[1], Н.С. Аверкиев[1], А.Н. Смирнов[1], И.А. Елисеев[1], Д.К. Нельсон[1], Д.Ю. Панов[2], В.А. Спиридонов[2], Д.А. Бауман[2], А.Е. Романов[2,1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
[2] Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valery.davydov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

С использованием спектроскопии с угловым разрешением и симметрийного анализа системы уровней ионов Cr^{3+} в матрице β-Ga_2O_3, изучены особенности примесной Cr^{3+} люминесценции моноклинного β-Ga_2O_3, легированного Cr. Впервые экспериментально получены угловые зависимости интенсивностей линий R_1 и R_2 Cr^{3+} для трех кристаллографических плоскостей (100), (010) и (001) и проанализированы теоретически. Впервые в спектрах β-Ga_2O_3:Cr обнаружены не наблюдавшиеся ранее две линии R_3 и R_4, природа которых проанализирована в модели парных $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ дефектов.

Ключевые слова: β-Ga_2O_3, Cr^{3+} примесь, фотолюминесценция, симметрийный анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59591.6594PA

Благодаря своей высокой прозрачности, широкозонный полупроводник β-Ga_2O_3 является хорошей матрицей для оптически активных центров, излучающих в спектральной области, простирающейся от ближнего УФ до ближнего ИК диапазонов. В частности, легирование Cr^{3+} обеспечивает эффективное излучение в красной области спектра, обусловленное внутренними переходами в примесном ионе [1,2]. С учетом этого β-Ga_2O_3:Cr демонстрирует большой потенциал для использования в детекторах ионизирующего излучения [3,4]. Он также перспективен для исследования живых организмов, поскольку излучение находится в так называемом первом биологическом окне (700−950 nm), где биологическая ткань имеет минимум поглощения [5]. Цель настоящей работы заключалась в получении с использованием экспериментальных и теоретических методов новой информации об особенностях примесной люминесценции Cr^{3+} в матрице β-Ga_2O_3 в широком температурном диапазоне.

Исследовались легированные хромом объемные кристаллы β-Ga_2O_3, выращенные методом Чохральского в ИТМО [6]. Измерения колебательных и электронных характеристик кристаллов методами микрокомбинационного рассеяния света (μ-КРС) и микрофотолюминесценции (μ-ФЛ) проводились с помощью спектрометра LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, France). Для возбуждения спектров μ-КРС и μ-ФЛ использовалась линия $\lambda = 532$ nm (2.33 eV) Nd:YAG-лазера. Спектры μ-ФЛ с угловым разрешением были измерены в диапазоне температур (10−300 K).

В спектре μ-ФЛ β-Ga_2O_3:Cr представленном на рис. 1, *a* наблюдаются два резких пика R_1 и R_2, длины волн которых при $T = 80$ K равны 695.5 nm (1.783 eV) и 688.4 nm (1.801 eV) соответственно. Их генезис, как было установлено правилами отбора [4], связан с ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ переходами в ионе Cr^{3+} с октаэдрическим окружением атомами кислорода. На этом же рисунке представлены угловые зависимости интенсивностей R_1 и R_2 линий моноклинного β-Ga_2O_3:Cr^{3+} для трех кристаллографических плоскостей (100), (010) и (001), впервые экспериментально полученные в рамках настоящего исследования.

Для интерпретации экспериментальных данных, в рамках теоретико-группового анализа были выведены правила отбора для разрешенных поляризаций оптических переходов в различных геометриях эксперимента. Для определения правил отбора в спектрах ФЛ примесных ионов в кристаллах необходимо задать структуру кристалла (то есть его пространственную группу симметрии и размещение атомов по позициям симметрии — позициям Уайкофа) и локальную симметрию примеси. Изучаемая нами β-фаза кристалла Ga_2O_3 принадлежит к моноклинной системе и ее симметрия описывается пространственной группой $C2/m$ с осью симметрии второго порядка, направленной вдоль вектора трансляции **b** (рис. 1, *b*). Вектор **b** [010] перпендикулярен плоскости ac, то есть кристаллической грани (010). Векторы трансляции **a** и **c**, угол между которыми составляет 103.83°, направлены вдоль кристаллографических направлений [100] и [001] соответственно и не совпадают с декартовыми осями x и z.

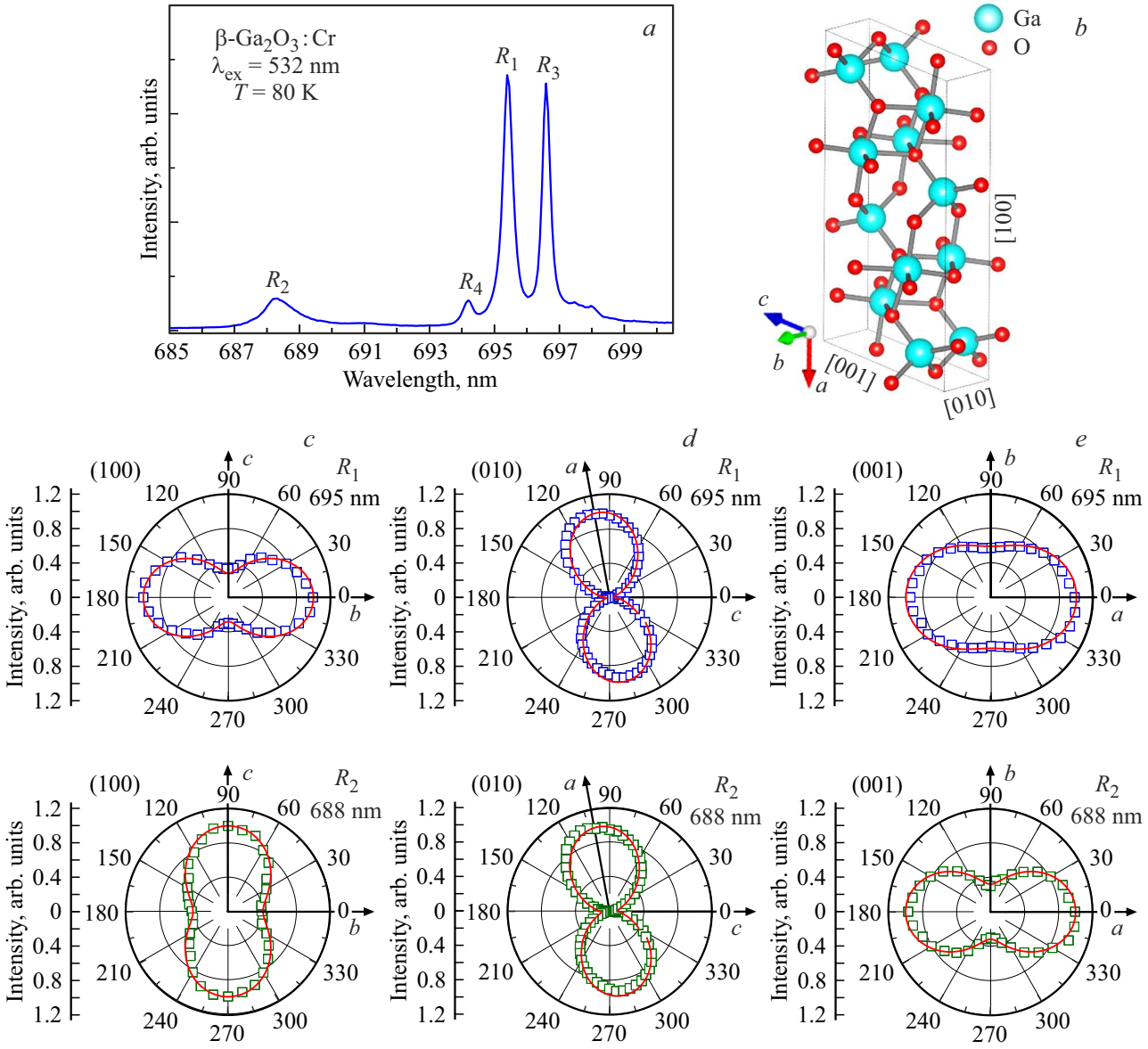


Рис. 1. *a* — Спектр ФЛ образца β-Ga_2O_3:Cr, полученный от плоскости (100); *b* — кристаллическая структура β-Ga_2O_3; *c*–*e* — зависимости интенсивности линий ФЛ R_1 и R_2 β-Ga_2O_3, полученные от плоскостей (100) (*c*), (010) (*d*) и (001) (*e*), как функции угла между направлением вектора поляризации **E** и кристаллографическими осями.

В β-фазе кристалла Ga_2O_3 имеются две неэквивалентные орбиты Ga1 и Ga2, каждая из которых состоит из 4 атомов Ga. При этом каждый из атомов Ga обеих орбит имеет одинаковую локальную симметрию, описываемую точечной группой $C_s = \{m_{010}|0\}$, содержащей зеркальную плоскость симметрии *m*, перпендикулярную оси симметрии второго порядка. Атомы галлия первой орбиты Ga1 имеют тетраэдрическое окружение атомов кислорода, а второй орбиты Ga2 — октаэдрическое. Ионы Cr^{3+}, как было показано в работе [7], замещают атомы Ga2 с октаэдрическим окружением.

В статьях [8,9] классификация состояний иона Cr^{3+} в β-фазе кристалла Ga_2O_3 приводится исходя из неприводимых представлений локальной кубической группы O_h, а не C_s, при этом симметрия состояний с учетом спин-орбитального взаимодействия на основе неприводимых представлений двойных групп вообще не приводится.

В локальном поле с симметрией C_s уровни ^2E_g и $^4A_{2g}$ иона Cr^{3+} в октаэдрическом окружении переходят в $2A'$ и A' соответственно, а при учете спин-орбитального взаимодействия каждый из трех уровней переходит в двукратно-вырожденное состояние $^1\overline{E} + {}^2\overline{E}$, симметрия которого описывается двумя комплексно-сопряженными двузначными неприводимыми представлениями. В случае присутствия даже очень слабого магнитного поля происходит снятие вырождения и состояния $^1\overline{E}$ и $^2\overline{E}$ становятся независимыми. На рис. 2 эти состояния показаны разными цветами.

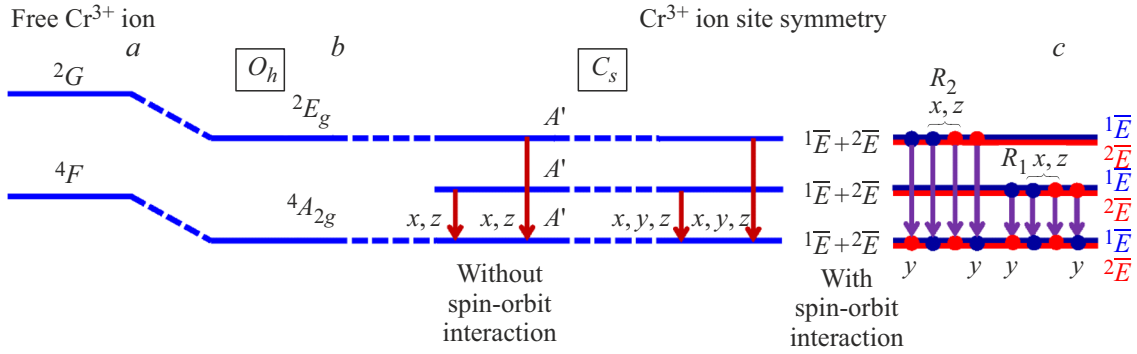


Рис. 2. Эволюция электронных состояний иона хрома Cr^{3+}: *a* — свободный ион; *b* — одиночный ион с октаэдрическим окружением кислородными атомами, находящийся в поле с симметрией O_h; *c* — одиночный ион Cr^{3+}, занимающий в матрице β-Ga_2O_3 позицию Ga с локальной симметрией C_s.

Правила отбора для разрешенных поляризаций переходов между начальным D^i и конечным D^f электронными состояниями определяются следующими условиями:
– между состояниями с одинаковой симметрией разрешены переходы в поляризации x, z

$$(^1\overline{E})^* x\, ^1\overline{E} = (^2\overline{E})^* x\, ^2\overline{E} = A'(x, z),$$

– между состояниями с разной симметрией разрешены переходы в поляризации y

$$(^1\overline{E})^* x\, ^2\overline{E} = (^2\overline{E})^* x\, ^1\overline{E} = A''(y).$$

Исходя из полученных правил отбора, можно определить пространственные диаграммы распределения интенсивности ФЛ для каждого из разрешенных переходов.

Рассмотрим три имеющихся у нас геометрии эксперимента, соответствующие различным плоскостям поляризации ФЛ (100), (010) и (001), в каждой из которых наблюдаются две линии люминесценции R_1 и R_2 (см. рис. 1, *c*–*e*).

Для плоскости (100), результаты угловой зависимости ФЛ для которой показаны на рис. 1, *c*, вектор поляризации **E** имеет компоненты вдоль осей y и z и является суперпозицией полей двух некогерентных по отношению друг к другу переходов, так как они относятся к переходам между различными состояниями. В этом случае угловая зависимость интенсивности ФЛ $I(\varphi)$ в плоскости y, z, где направление, в котором измеряется интенсивность, задается углом φ, отсчитываемым от оси y, и имеет следующий вид: $I(\varphi) = E_z^2 \cos^2\varphi + E_y^2 \sin^2\varphi$. Моделирование экспериментальных результатов, представленных на рис. 1, *c*, приводит к заключению, что для линий R_1 и R_2 соотношения модулей E_z и Ey различно: для линии R_1 $E_z < E_y$, а для линии R_2 $E_z > E_y$.

Для плоскости (010), результаты угловой зависимости ФЛ для которой показаны на рис. 1, *d*, в каждую линию R_1 и R_2 ФЛ могут давать вклад два перехода ($^1\overline{E} \to {}^1\overline{E}$ и ($^2\overline{E} \to {}^2\overline{E}$, разрешенные в поляризациях x, z (то есть в плоскости, определяемой векторами **a** и **c**). Согласно указанным выше правилам отбора, в этом случае для каждого перехода вектор поляризации **E** имеет компоненты вдоль осей x и z, $\mathbf{E_x} = E_x\mathbf{e_x}$ и $\mathbf{E_z} = E_z\mathbf{e_z}$, которые являются когерентными, поскольку относятся к одному и тому же переходу. Направление вектора **E** в плоскости ac задается углом ψ, где $\mathrm{tg}\,\psi' = E_z'/E_x'$ ($\mathrm{tg}\,\psi'' = E_z''/E_x''$, а направление, в котором измеряется интенсивность ФЛ $I(\varphi)$ — углом φ. Очень важно отметить, что отношение E_z/E_x может существенно отличаться как для линий R_1 и R_2, так и для переходов $^1\overline{E} \to {}^1\overline{E}$ и $^2\overline{E} \to {}^2\overline{E}$, дающих вклад в одну и ту же линию. В общем случае угловая зависимость интенсивности люминесценции, являющейся суперпозицией интенсивностей обоих переходов $^1\overline{E} \to {}^1\overline{E}$ и $^2\overline{E} \to {}^2\overline{E}$, в плоскости ac должна имеет вид

$$I(\varphi) = (E_x'^2 + E_z'^2)\cos^2(\varphi - \psi') + (E_x''^2 + E_z''^2)\cos^2(\varphi - \psi'').$$

Из угловых зависимостей интенсивности люминесценции (рис. 1, *d*) мы можем определить отношения амплитуд E_z'/E_x' и E_z''/E_x'' для переходов $^1\overline{E} \to {}^1\overline{E}$ и $^2\overline{E} \to {}^2\overline{E}$ для каждой из линий R_1 и R_2. Моделирование экспериментальных результатов, представленных на рис. 1, *e*, приводит к заключению, что переходы $^1\overline{E} \to {}^1\overline{E}$ и $^2\overline{E} \to {}^2\overline{E}$ приблизительно одинаковы по интенсивности и в обоих случаях модули $E_x > E_z$. Однако направления поляризации излучения для каждого перехода различны и угол между ними составляет 40–65°.

Для плоскости (001), результаты угловой зависимости ФЛ для которой показаны на рис. 1, *e*, вектор поляризации **E** имеет компоненты вдоль осей y и x. Так же, как и в случае геометрии (100), он является суперпозицией полей двух некогерентных по отношению друг к другу переходов, поскольку они относятся к переходам между различными состояниями. В этом случае угловая зависимость интенсивности люминесценции в плоскости y, x имеет следующий вид $I(\varphi) = E_x^2 \cos^2\varphi + Ey^2 \sin^2\varphi$, где угол φ отсчитывается от оси x. Моделирование экспериментальных результатов, представленных на рис. 1, *e*, приводит к заключению, что для обеих линий R_1 и R_2 модули $E_x > E_y$.

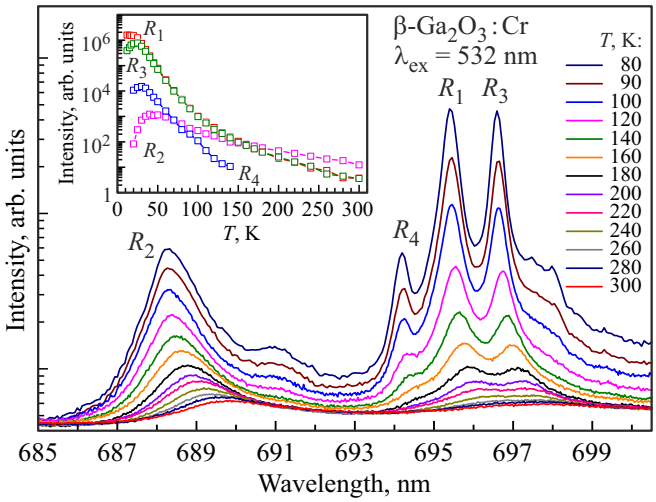


Рис. 3. Спектры ФЛ β-Ga_2O_3:Cr в диапазоне температур 80–300 K. Спектры получены от плоскости (100). На вставке показана зависимость интенсивности линий R_1, R_2, R_3 и R_4 в диапазоне температур 10–300К. Все данные представлены в полулогарифмическом масштабе.

Суммируя все вышеизложенное, можно заключить, что соотношение модулей величин E_i для различных линий разное. Для R_1 это соотношение имеет вид: $E_x > E_z$, $E_x > E_y$ и $E_z < E_y$; а для R_2 оно другое: $E_x > E_z$, $E_x > E_y$ и $E_z > E_y$. Так как величины E_i связаны с видом базисных функций неприводимых представлений группы C_s, то преобладание E_x означает, что волновые функции дефекта сформированы из орбиталей, ориентированных вдоль оси x. Эти данные могут быть полезны при идентификации других переходов, если они по энергии близки к линиям R_1 и R_2 и для построения микроскопической модели дефекта (Cr) дающего эти линии.

Наряду с R_1 и R_2 линиями впервые в спектрах ФЛ β-Ga_2O_3:Cr обнаружены два новых резких пика R_3 и R_4, длины волн которых при $T = 80$ K равны 696.7 nm (1.780 eV) и 694.3 nm (1.786 eV) соответственно (рис. 1, a). Изучение угловой зависимости их интенсивности позволило установить, что обе эти линии наблюдаются только в плоскости (100), имеют линейную поляризацию, совпадающую с направлением кристаллографической оси с моноклинного β-Ga_2O_3 и характеризуются необычными температурными зависимостями (рис. 3).

Для интерпретации этих результатов нами была предложена модель парных Cr^{3+}–Cr^{3+} дефектов. В орбите с октаэдрическим окружением атомов Ga2 атомами кислорода наряду с одиночными ионами Cr^{3+}, замещающими один из атомов Ga2, имеются и пары ионов Cr^{3+}, замещающих атомы Ga2. Этот парный дефект с центром в начале координат (000) можно рассматривать как систему, обладающую собственной симметрией. Его локальная симметрия описывается точечной группой C_{2h}. В рамках этой модели были установлены система энергетических уровней этой пары и правила отбора для разрешенных поляризаций ФЛ таких пар. Было установлено, что в случае парного дефекта без учета спин-орбитального взаимодействия излучение с поляризацией вдоль направления оси второго порядка $b(y)$ запрещено правилами отбора. Излучение с поляризациями вдоль осей x и z разрешено. На основе такого подхода удалось интерпретировать полученные в эксперименте поляризационные зависимости. Результаты анализа температурных зависимостей параметров ФЛ линий R_3 и R_4 будут представлены в расширенной публикации.

Финансирование работы

Исследования частично поддержаны в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования ФТИ им. А.Ф. Иоффе (FFUG-2024-0018 и FFUG-2024-0043) и Российского научного фонда (проект № 24-12-00229).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H.H. Tippins. Phys. Rev., **137**, A865 (1965). DOI: 10.1103/PhysRev.137.A865
[2] E. Nogales, J.A. Garcia, B. Mendez, J. Piqueras. J. Appl. Phys., **101**, 33517 (2007). DOI: 10.1063/1.2434834
[3] M. Peres, D.M. Esteves, B.M.S. Teixeira, J. Zanoni, L.C. Alves, E. Alves, L.F. Santos, X. Biquard, Z. Jia, W. Mu, J. Rodrigues, N.A. Sobolev, M.R. Correia, T. Monteiro, N. Ben Sedrine, K. Lorenz. Appl. Phys. Lett., **120**, 261904 (2022). DOI: 10.1063/5.0089541
[4] В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, И.А. Елисеев, Ю.Э. Китаев, Ш.Ш. Шарофидинов, А.А. Лебедев, Д.Ю. Панов, В.А. Спиридонов, Д.А. Бауман, А.Е. Романов, В.В. Козловский. ФТП, **56**, 573 (2023). https://doi.org/10.61011/FTP.2023.07.56794.5202C
[5] E. Hemmer, A. Benayas, F. Legare, F. Vetrone. Nanoscale Horiz., **1**, 168 (2016). DOI: https://doi.org/10.1039/C5NH00073D
[6] D.A. Bauman, D.I. Panov, D.A. Zakgeim, V.A. Spiridonov, A.V. Kremleva, A.A. Petrenko, P.N. Brunkov, N.D. Prasolov, A.V. Nashchekin, A.M. Smirnov, M.A. Odnoblyudov, V.E. Bougrov, A.E. Romanov. Phys. Status. Solidi A, **218**, 2100335 (2021). DOI:10.1002/pssa.202100335
[7] S. Sugano, Y. Tanabe. J. Phys. Soc. Japan, **13**, 880 (1958). DOI: 10.1143/JPSJ.13.880
[8] A. Fiedler, Z. Galazka, K. Irmscher. J. Appl. Phys., **126**, 213104 (2019). DOI: 10.1063/1.5125774
[9] J.E. Stehr, M. Jansson, D.M. Hofmann, J. Kim, S.J. Pearton, W.M. Chen, I.A. Buyanova. Appl. Phys. Lett., **119**, 052101 (2021). DOI: 10.1063/5.0060628

Редактор Ю.Э. Китаев