

Исследование Cr^{3+} примесной люминесценции в протонно-облученном $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

© В.Ю. Давыдов¹, А.Н. Смирнов¹, И.А. Елисеев¹, Ю.Э. Китаев¹, Ш.Ш. Шарофидинов¹,
А.А. Лебедев¹, Д.Ю. Панов², В.А. Спиридонов², Д.А. Бауман²,
А.Е. Романов^{1,2}, В.В. Козловский³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 18 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Установлено, что протонное облучение $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ приводит к существенному увеличению количества ионов Cr^{3+} , активных в люминесценции. С использованием люминесценции с угловым разрешением изучены особенности спектров ионов Cr^{3+} . Обнаружена высокая чувствительность спектров люминесценции и правил отбора для них к локальной симметрии ионов Cr^{3+} в матрице $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Полученные результаты свидетельствуют о потенциальной возможности использования кристаллов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в качестве оптических дозиметров протонного облучения

Ключевые слова: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, протонное облучение, фотолюминесценция, симметричный анализ.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56794.5202C

Политип $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с шириной запрещенной зоны ~ 4.9 эВ обладает электронными и электрофизическими свойствами, которые перспективны для использования в детекторах УФ-излучения, высокотемпературных газовых сенсорах, нанофотонных переключателях и т.д. Существует довольно значительное количество исследований, посвященных изучению влияния радиационного воздействия на устройства на основе оксида $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (см., например, обзор [1] и ссылки в нем). Однако многие вопросы, связанные с влиянием радиационного воздействия на природу примесных состояний и структурных дефектов в этом материале, изучены недостаточно полно. Задача настоящего исследования заключалась в получении новой информации о возможности использования электронного и протонного облучения для контролируемого изменения зарядового состояния примесей в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с целью их идентификации оптическими методами.

Изучались исходно не легированные и легированные хромом объемные кристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенные методом Чохральского [2], а также эпитаксиальные слои $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, выращенные на подложке Al_2O_3 (0001) методом хлорид-гидридной эпитаксии. Нелегированные кристаллы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ были подвергнуты облучению электронами с энергией 0.9 МэВ дозами $2.0 \cdot 10^{16}$ и $5.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на ускорителе электронов РТЭ-1В и протонами с энергией 15 МэВ дозой $1.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на изохронном циклотроне МГЦ-20 в СПбПУ Петра Великого. Измерения колебательных и электронных характеристик кристаллов методами микрокомбинационного

рассеяния света ($\mu\text{-KPC}$) и микро-фотолюминесценции ($\mu\text{-ФЛ}$) проводились с помощью спектрометра LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, France). Для возбуждения спектров $\mu\text{-KPC}$ использовалась линия $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ) Nd:YAG-лазера. Спектры $\mu\text{-ФЛ}$ с угловым разрешением в диапазоне температур (80–300 К) были измерены с использованием широкого набора энергий возбуждающего излучения (2.33–5.82 эВ).

Исследования методом $\mu\text{-KPC}$ подтвердили принадлежность объемных нелегированных и легированных Cr образцов Ga_2O_3 к β -политипу, а эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — к α -политипу. В спектрах $\mu\text{-KPC}$ образцов, облученных электронами или протонами, не было обнаружено каких-либо заметных изменений по сравнению со спектрами исходных образцов. Также не было обнаружено заметных изменений в спектрах $\mu\text{-ФЛ}$ электронно-облученных образцов. Однако спектр $\mu\text{-ФЛ}$ протонно-облученного образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ существенно отличался от спектра необлученного образца.

Спектры $\mu\text{-ФЛ}$ необлученного, облученного протонами и легированного хромом образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, измеренные при комнатной температуре и $T = 80$ К, показаны на рис. 1. Во всех спектрах в УФ области наблюдается широкая полоса с максимумом при ~ 3.25 эВ, параметры которой слабо зависят от типа исследуемого образца. Об этой особенности сообщалось в работах, связанных с исследованиями спектров ФЛ кристаллов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, выращенных различными способами [3–5]. В большинстве случаев эту полосу разлагают на три компонента: ультрафиолетовую (УФ), голубую (ГЛ) и зеленую (ЗЛ).

УФ компонента, как правило, не зависит от примесей, и ее относят к рекомбинации свободных электронов и автолокализованных дырок. ГЛ компонента была приписана переходам донорно-акцепторных пар с участием глубоких доноров и глубоких акцепторов. Что касается ЗЛ компоненты, природа ее происхождения нуждается в дальнейших исследованиях.

Как видно на рис. 1, спектр облученного протонами $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, в дополнение к полосе в УФ диапазоне, демонстрирует широкую полосу в красном диапазоне с максимумом около 1.75 эВ (710 нм) и двумя узкими линиями, которые имеют энергии 1.782 и 1.801 эВ при $T = 80$ К. Этот спектр имеет небольшую интенсивность, однако полностью аналогичен представленному на том же рисунке спектру $\mu\text{-ФЛ}$ образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, в котором регистрируемые в спектре узкие особенности приписываются ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ внутренним переходам Cr^{3+} . Широкая полоса с максимумом около 1.75 эВ (710 нм), имеющая значительную интенсивность в спектре ФЛ образца $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ при $T = 300$ К, приписывается ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ внутренним переходам Cr^{3+} (при этом в большинстве работ нижние индексы g опускаются) [6–8].

С уменьшением температуры заселенность ${}^4T_{2g}$ состояний уменьшается и широкая полоса при $T = 80$ К

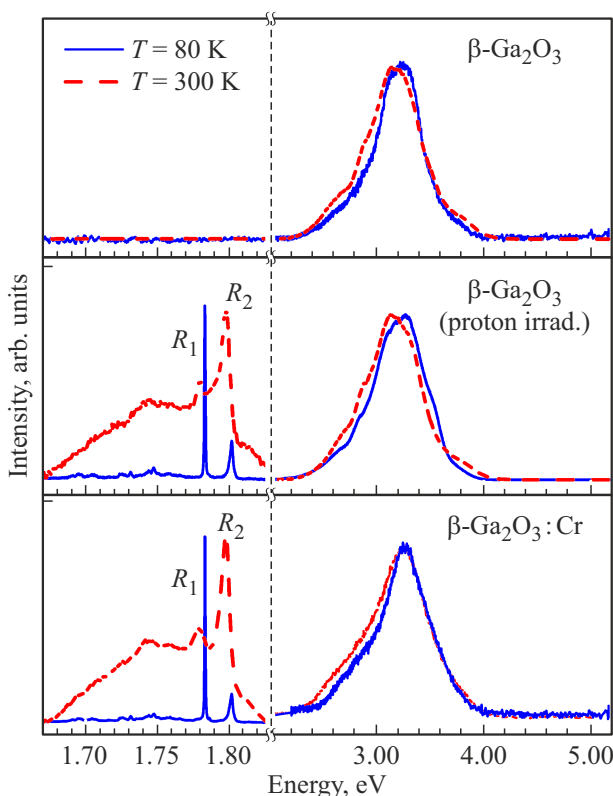


Рис. 1. Спектры ФЛ необлученного, облученного протонами и легированного хромом объемных образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, измеренные при комнатной температуре и $T = 80$ К. Спектры в УФ области получены с использованием возбуждающего излучения 4.66 эВ, а в видимой области — с использованием возбуждающего излучения 2.33 эВ.

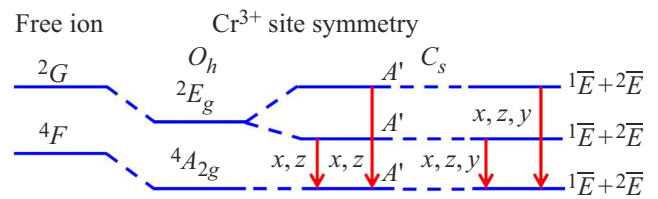


Рис. 2. Эволюция электронных состояний иона Cr^{3+} в матрице $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. На этом же рисунке показаны разрешенные правилами отбора поляризации ФЛ иона Cr^{3+} .

практически не наблюдается. В литературе за узкими особенностями закрепилось обозначение R_1 (1.78 эВ) и R_2 (1.80 эВ) линий, температурное поведение которых будет рассмотрено далее. Таким образом, можно сделать заключение, что в результате протонного облучения $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ происходит изменение зарядового состояния неактивной в ФЛ фоновой примеси Cr^{2+} , приводящее к существенному увеличению количества ионов Cr^{3+} , активных в ФЛ. Насколько нам известно, в литературе имеется только одна работа, где обнаружен эффект сильного увеличения красной ФЛ в образцах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ при протонном облучении [9]. Однако в отличие от наших исследований в указанной работе исследовались образцы, уже легированные Cr, а регистрация спектров ФЛ осуществлялась только при $T = 300$ К.

В статьях [10,11] классификация состояний иона Cr^{3+} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ приводится исходя из неприводимых представлений локальной кубической группы O_h . При этом симметрия состояний с учетом спин-орбитального взаимодействия (на основе неприводимых представлений двойных групп) вообще отсутствует. В результате не удастся получить корректные правила отбора для спектров ФЛ. Для определения правил отбора в спектрах ФЛ иона Cr^{3+} в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в настоящей работе были заданы структура кристалла (т.е. его пространственная группа симметрии и размещение атомов по позициям симметрии) и группа локальной симметрии иона Cr^{3+} . Изучаемая нами β -фаза кристалла Ga_2O_3 принадлежит к моноклинной системе и ее симметрия описывается пространственной группой $C_{12}/m1 = C_{2h}^3$ (No 12) с осью симметрии 2-го порядка, направленной вдоль вектора трансляции \mathbf{b} [010] (ось y). Векторы трансляции \mathbf{a} (ось x) и \mathbf{c} (ось z) направлены вдоль кристаллографических направлений [100] и [001] соответственно. В β -фазе имеются две неэквивалентные орбиты из 4 атомов Ga $4i$ (xOz), имеющие одинаковую локальную симметрию, описываемую точечной группой $C_s(m)$. Одна из орбит атома Ga имеет октаэдрическое окружение атомов кислорода, а другая — тетраэдрическое. Примесные ионы Cr^{3+} занимают орбиту с октаэдрическим окружением [12]. Результаты выполненного нами симметричного анализа представлены на рис. 2, на котором показана эволюция электронных состояний от свободного иона Cr^{3+} (через промежуточную кубическую локальную симметрию O_h) к его позиции

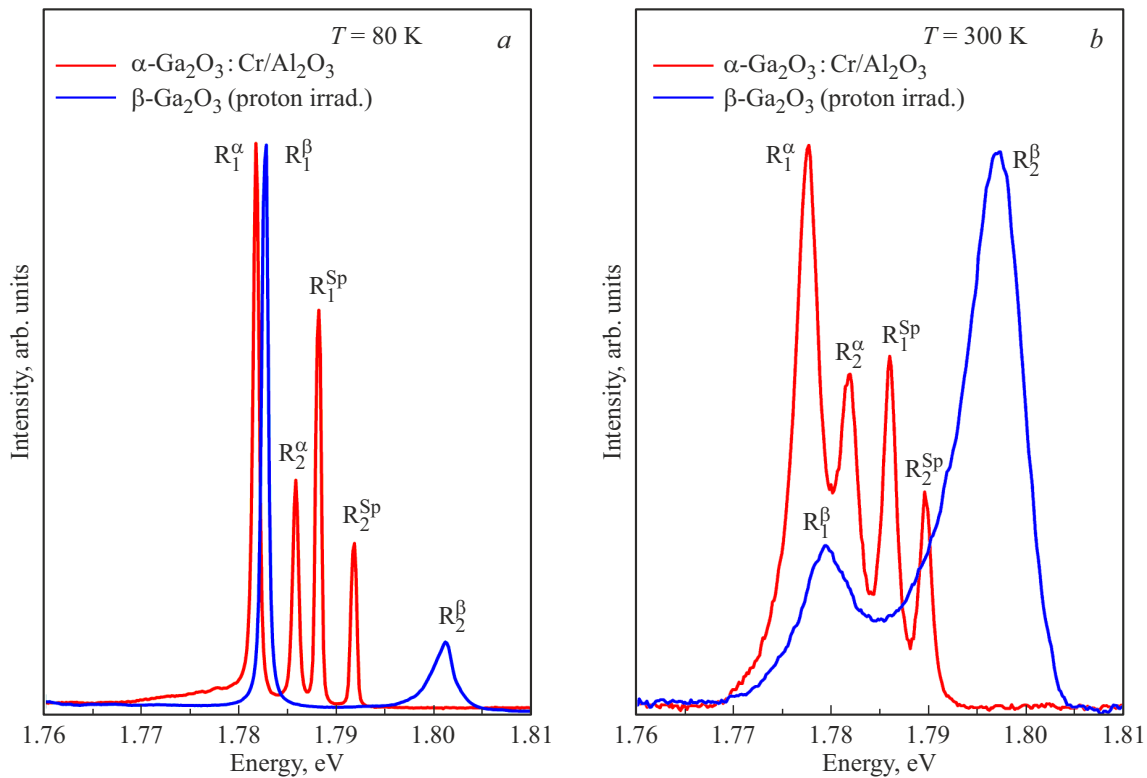


Рис. 3. Спектры μ -ФЛ при $T = 80$ и 300 К для α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и протонно-облученного β - Ga_2O_3 в области проявления R_1 и R_2 линий. Спектры получены с использованием возбуждающего излучения 2.33 эВ. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

с локальной симметрией C_s в β - Ga_2O_3 . На этом же рисунке показаны разрешенные правилами отбора поляризации ФЛ иона Cr^{3+} как без учета, так и с учетом спин-орбитального взаимодействия. Нами был выполнен аналогичный анализ и для α - Ga_2O_3 , в котором локальная симметрия иона Cr^{3+} описывается группой C_3 .

На рис. 3, *a* представлены низкотемпературные спектры ФЛ протонно-облученного β - Ga_2O_3 и эпитаксиального слоя α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ в области проявления R_1 и R_2 линий. Так как эпитаксиальный слой α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ был выращен на подложке Al_2O_3 , в ФЛ спектре образца также хорошо видны линии, относящиеся к спектру подложки. Они обозначены R_1^{Sp} (1.788 эВ) и R_2^{Sp} (1.792 эВ); энергетическое расстояние между ними составляет 3.65 мэВ (~ 30 cm^{-1}). Несомненно, что эти линии связаны с внутренними (${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$) переходами Cr^{3+} , примесь которого в большинстве случаев содержится в подложках сапфира. В спектре образца α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ регистрируется еще один дублет линий R_1^α (1.781 эВ) и R_2^α (1.785 эВ), энергетическое расстояние между которыми составляет 3.65 мэВ (~ 30 cm^{-1}). С высокой долей вероятности, это линии, также связанные с внутренними (${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$) переходами в Cr^{3+} , но уже в матрице α - Ga_2O_3 .

Спектр ФЛ протонно-облученного образца β - Ga_2O_3 также представлен двумя линиями, имеющими обозначения R_1^β (1.782 эВ) и R_2^β (1.801 эВ), однако энергетическое расстояние между ними составляет 18.5 мэВ

(~ 149 cm^{-1}). Известно, что энергия внутренних переходов в переходных металлах, каким являются Cr^{3+} , зависит от локального кристаллического поля, сформированного атомами ближайшего окружения. В литературе встречаются утверждения, что увеличение энергетического расстояния между линиями $R_{1,2}$ β - Ga_2O_3 по сравнению с их расстоянием в Al_2O_3 есть результат изменения величины локального кристаллического поля. Однако в работе [13] приводятся аргументы, что для Cr^{3+} только энергии переходов ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ существенно зависят от величины локального кристаллического поля, в то время как энергия перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ не зависит от этого параметра. Таким образом, предлагаемые в литературе объяснения увеличения энергетического расстояния между линиями $R_{1,2}$ в β - Ga_2O_3 не кажутся однозначными и нуждаются в дальнейшей проверке.

Отметим также значительные различия в ширине линий $R_{1,2}$, регистрируемые в спектрах ФЛ α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ и протонно-облученного β - Ga_2O_3 . Узкие линии R_1 и R_2 (их FWHM $\sim 0.6 - 0.7$ мэВ при $T = 80$ К) в Al_2O_3 и α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ типичны для ФЛ, обусловленной внутренними переходами в ионах. Однако для протонно-облученного β - Ga_2O_3 при $T = 80$ К только линия R_1 имеет малую ширину (FWHM $_{R_1} \sim 0.8$ мэВ), в то время как FWHM $_{R_2} \sim 2.7$ мэВ. Следует также отметить, что ширина линий R_1 и R_2 в спектре протонно-облученного β - Ga_2O_3 , в отличие от их ширины в спектре α - $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}$,

очень сильно увеличивается с повышением температуры. Еще одним отличием является различие в температурной зависимости интенсивностей линий I_{R1} и I_{R2} в α -Ga₂O₃:Cr и протонно-облученном β -Ga₂O₃. Из спектров, представленных на рис. 3, *a* и *b*, видно, что для Al₂O₃ и α -Ga₂O₃:Cr отношение интенсивностей $k = I_{R1}/I_{R2} > 1$ как при $T = 80$ К, так и при комнатной температуре. Это согласуется со схемой перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$, где R_2 линия возникает при переходе с верхнего, менее заселенного уровня E_g , на нижний уровень A_{2g} . Однако для протонно-облученного образца β -Ga₂O₃ условие $k > 1$ имеет место только при $T = 80$ К, в то время как для $T = 300$ К параметр $k < 1$. Более того, как следует из наших измерений угловой зависимости параметра k для плоскости (100) протонно-облученного образца β -Ga₂O₃, его величина при одной и той же температуре зависит от соотношения между кристаллографическими направлениями и вектором поляризации линейно поляризованной ФЛ.

Суммируя полученные результаты, следует отметить высокую чувствительность спектров ФЛ и правил отбора для них к локальной симметрии ионов Cr³⁺ в матрице β -Ga₂O₃. Установлено, что в результате протонного облучения β -Ga₂O₃ происходит изменение зарядового состояния неактивной в ФЛ фоновой примеси Cr²⁺, приводящее к существенному увеличению количества активных в ФЛ ионов Cr³⁺. Полученные результаты свидетельствуют также о недостаточно полном понимании особенностей поведения линий R_1 и R_2 , наблюдаемых в спектрах β -Ga₂O₃, что требует дальнейших исследований природы их происхождения.

Финансирование работы

Исследования частично поддержаны Российским научным фондом (проект № 22-12-00003) и Министерством науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-1349).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Manikantababu, H. Sheoran, P. Siddham, R. Singh. Crystals, **12**, 1009 (2022). DOI: 10.3390/cryst12071009
- [2] 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. Bogurov, A.E. Romanov. Phys. Status Solidi A, **218**, 2100335 (2021). DOI: 10.1002/pssa.202100335
- [3] L. Dong, R. Jia, B. Xin, Y. Zhang. J. Vac. Sci. Technol. A, **34**, 060602 (2016). DOI: 10.1116/1.4963376
- [4] T. Onuma, Y. Nakata, K. Sasaki, T. Masui, T. Yamaguchi, T. Honda, A. Kuramata, S. Yamakoshi, M. Higashiwaki. J. Appl. Phys., **124**, 075103 (2018). DOI: 10.1063/1.5030612
- [5] T.T. Huynh, L.L.C. Lem, A. Kuramata, M.R. Phillips, C. Ton-That. Phys. Rev. Mater., **2**, 105203 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.105203
- [6] Y. Tokuda, S. Adachi. J. Appl. Phys., **112**, 063522 (2012). Doi.org/10.1063/1.4754517
- [7] A. Luchechko, V. Vasylytsiv, Ya. Zhydachevskyy, M. Kushlyk, S. Ubizskii, A. Suchocki. J. Phys. D: Appl. Phys., **53**, 354001 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab8c7d
- [8] G. Naresh-Kumar, H. MacIntyre, S. Subashchandran, P.R. Edwards, R.W. Martin, K. Daivasigamani, K. Sasaki, A. Kuramata. Phys. Status Solidi B, **258**, 2000465 (2021). DOI: 10.1002/pssb.202000465
- [9] 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
- [10] A. Fiedler, Z. Galazka, K. Irmscher. J. Appl. Phys., **126**, 213104 (2019). DOI: 10.1063/1.5125774
- [11] 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
- [12] H.H. Tippins. Phys. Rev., **137**, A865 (1965). DOI: 10.1103/PhysRev.137.A865
- [13] R. Sun, Y.K. Ooi, P.T. Dickens, K.G. Lynn, M.A. Scarpulla. Appl. Phys. Lett., **117**, 052101 (2020). DOI: 10.1063/5.0012967

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of the Cr³⁺ impurity luminescence in proton-irradiated β -Ga₂O₃

V.Yu. Davydov¹, A.N. Smirnov¹, I.A. Eliseyev¹, Yu.E. Kitaev¹, S.S. Sharofidinov¹, A.A. Lebedev¹, D.I. Panov², V.A. Spiridonov², D.A. Bauman², A.E. Romanov^{2,1}, V.V. Kozlovski³

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² National Research University ITMO,

197101 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,

195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Proton irradiation of β -Ga₂O₃ crystals has been established to lead to a significant increase in the amount of Cr³⁺ ions being active in luminescence. Using angle-resolved luminescence, the features of the spectra of Cr³⁺ ions were studied. The high sensitivity of photoluminescence spectra and the related selection rules to the local symmetry of Cr³⁺ ions in the β -Ga₂O₃ matrix has been found. The results obtained indicate the potential possibility of using β -Ga₂O₃ crystals as optical dosimeters of proton irradiation.