

ИНФРАКРАСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА A^3B^5

Н.А. Рзакулиев, В.В. Ушаков, А.А. Гиппиус

В кристаллах GaP и GaAs, легированных Pr, Nd и Yb методом ионной имплантации, установлено существование нескольких типов центров люминесценции ($\lambda \approx 0,7 - 2,0$ мкм), включающих атомы редких земель и других примесей или дефекты.

Изучение оптических свойств ионов РЗ элементов в полупроводниках ранее ограничивалось соединениями типа A^2B^6 . Работы по изучению их свойств в полупроводниках типа A^3B^5 [1,2] развернулись позже благодаря перспективам создания на базе развитой технологии полупроводников A^3B^5 нового типа источников света, сочетающих низкие рабочие напряжения, характерные для инжекционных полупроводниковых устройств, с широким набором длин волн излучения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра.

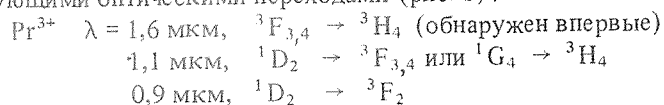
Трехвалентные ионы РЗ элементов (а именно они, как правило, ответственны за наблюдаемые в кристаллах оптические спектры) характеризуются незаполненной электронной оболочкой 4f, сильно локализованной и экранированной от внешних воздействий 5s- и 5p-электронами: ввиду этого энергетический спектр свободного иона может служить хорошей основой для истолкования оптических спектров, связанных с примесями РЗ элементов в твердых телах. Величина спин-орбитального расщепления термов РЗ ионов близка к расстоянию между ними, поэтому уровни по крайней мере некоторых РЗ ионов расположены почти равномерно на энергетической шкале. Энергии оптических переходов между такими уровнями довольно плотно перекрывают (в целом для группы РЗ элементов) интервал энергий 1 – 4 эВ, т. е. видимую и части инфракрасной и ультрафиолетовой областей спектра.

В кристаллической матрице вырожденные по величине полного момента уровни РЗ ионов расщепляются в соответствии с симметрией оптического центра, в состав которого входит ион. Величина расщепления существенно меньше, чем у переходных элементов (с незаполненными d-оболочками), ввиду большей локализации f-электронов и их экранировки внешними электронными оболочками.

С точки зрения физики полупроводников примеси РЗ элементов представляют собой весьма специфический тип сильно локализованных центров, исследование свойств которых интересно в плане развития общих представлений физики глубоких уровней. Положение уровней РЗ ионов по отношению к энергетическим зонам полупроводника, т. е., в частности, "глубина" тех уровней, которые оказываются в пределах запрещенной зоны, остается пока неясным. В публикуемых работах основное внимание уделялось повышению эффективности характерной люминесценции РЗ ионов и природе оптических центров, в состав которых они входят. Простейшим типом оптического центра является изолированный РЗ ион, занимающий узел кристаллической решетки и обладающий в алмазоподобных полупроводниках кубической симметрией. Ввиду тенденции РЗ элементов к образованию комплексов с дефектами решетки и другими примесями (что, в частности, позволяет использовать их в качестве внутренних геттеров) более вероятным представляется образование сложных оптических центров с пониженной симметрией.

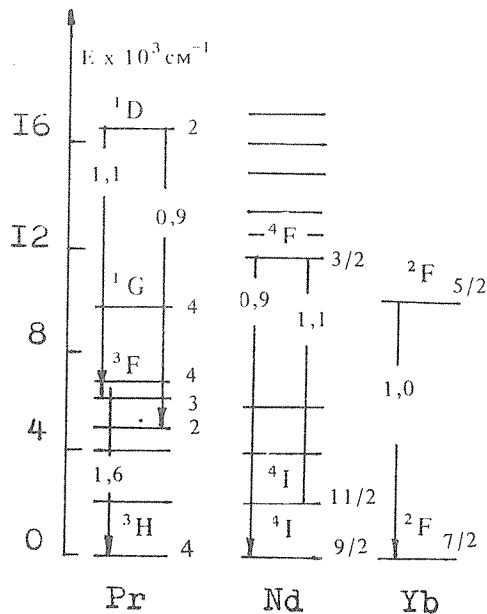
В данной работе приведены результаты исследования при 4,2 и 77 К спектров люминесценции в области 0,7 – 2 мкм оптических центров, связанных с имплантированными в GaP и GaAs ионами Pr, Nd и Yb (энергии ≤ 350 кэВ, дозы $\sim 10^{12} - 10^{14}$ см $^{-2}$, расчетные концентрации $\sim 10^{17} - 10^{19}$ см $^{-3}$). В отдельных случаях сразу после имплантации РЗ ионов проводилась дополнительная имплантация ионов Li (энергия ~ 40 кэВ, дозы $\sim 10^{14} - 10^{15}$ см $^{-2}$). Для устранения радиационных повреждений образцы, предварительно покрытые защитной пленкой SiO $_2$, отжигались в вакууме при температуре 600 и 700 °С в течение 30 минут.

Наблюдавшиеся характерные узколинейчатые спектры люминесценции РЗ ионов связаны со следующими оптическими переходами (рис. 1):

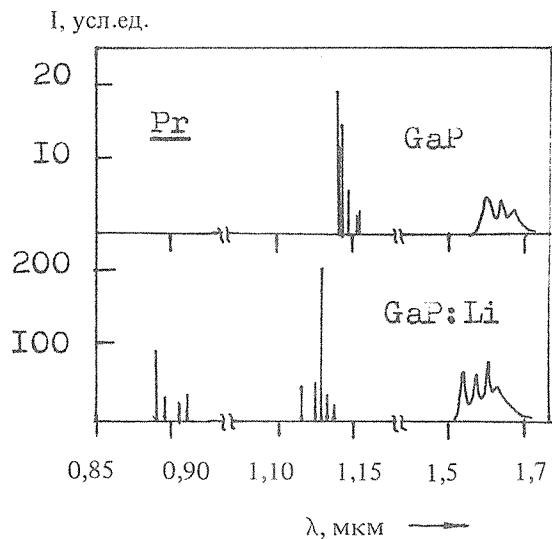


Nd^{3+} $\lambda = 1,1$ мкм, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (обнаружен впервые)
 $\lambda = 0,9$ мкм, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (обнаружен впервые)
 Yb^{3+} $\lambda = 1,0$ мкм, ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$

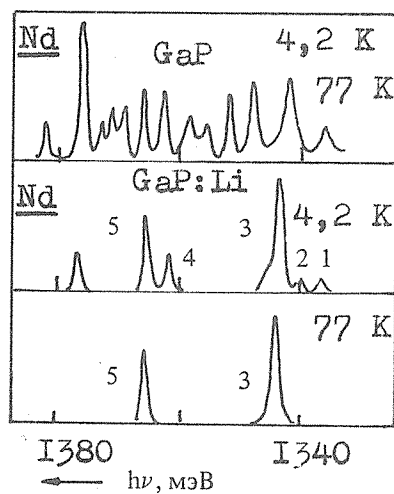
Соотношение интенсивностей люминесценции в разных спектральных областях и детальная структура спектров менялись от образца к образцу и зависели от температуры отжига и температуры измерений. Указанные особенности, вероятно, связаны с присутствием в исследованных спектрах линий излучения от нескольких типов РЗ центров. Проведенный анализ спектров позволил сделать ряд предварительных заключений о природе некоторых из этих центров.



Р и с. 1. Уровни энергий /3/ и наблюдаемые излучательные переходы трехвалентных редкоземельных ионов. Указаны длины волн в микрометрах.



Р и с. 2. Спектры люминесценции Pr в образцах GaP двух типов.



Р и с. 3. Спектры люминесценции Nd в образцах GaP двух типов при разных температурах.

Рисунки 2 и 3 иллюстрируют влияние дополнительной имплантации Li на спектры люминесценции GaP:Pr и GaP:Nd. Введение Li в случае GaP:Pr приводит к увеличению интенсивности люминесценции (примерно на порядок), появлению люминесценции в области 0,9 мкм и изменению спектров в области 1,6 и 1,1 мкм. Дополнительное введение Li в GaP:Nd также приводит к резкому видоизменению спектра.

Это позволяет заключить, что в образцах GaP, легированных одновременно PЗ ионами и Li, имеются сложные PЗ центры, включающие примесь Li.

Уровень $^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} интересен тем, что он расщепляется только в полях с симметрией ниже чем кубическая. Это позволяет сделать некоторые выводы о симметрии соответствующих центров, не проводя измерений во внешних полях.

В образце GaP:Nd, легированном дополнительно Li, при повышении температуры от 4,2 до 77 К происходило усиление интенсивностей линий 5 и 3 по сравнению с линиями соответственно 4 и (2 + 1) (рис. 3). Это можно связать с увеличением заселенности верхних уровней расщепленного возбужденного состояния $^4F_{3/2}$ PЗ центра с низкой локальной симметрией, естественной для сложных центров, включающих Nd и Li.

С другой стороны, в одном из образцов GaP:Nd вид спектра практически не менялся при повышении температуры от 4,2 до 77 К (рис. 3). Если считать, что это связано с отсутствием расщепления состояния $^4F_{3/2}$, то можно заключить, что в данном случае центры имели кубическую симметрию. Причем речь должна идти о нескольких таких центрах, так как нижнее состояние $^4I_{9/2}$ рассматриваемого перехода расщепляется в кубическом поле только на три уровня, тогда как общее число линий в спектре не менее десяти. Такую ситуацию следует признать весьма редкой, имея в виду тенденцию PЗ элементов к комплексообразованию.

В заключение отметим, что в данной работе продемонстрирована возможность введения методом ионной имплантации в полупроводниковые соединения типа A^3B^5 PЗ центров люминесценции, различающихся по симметрии и составу, а также выявлена роль Li как комплексообразующего элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин В. А. и др. ФТП, 15, 616 (1981).
2. Ennen H. et al. J. Cryst. Growth, 64, 165 (1983).
3. Dieke G. H., Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience, N.Y., 1968.

Поступила в редакцию 12 ноября 1985 г.