

УДК 621.315.592.3

ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ СИСТЕМЫ $InP:Yb$

В. М. Коннов, Н. Н. Лойко

Критически оцениваются устоявшиеся в восьмидесятые годы модельные представления для системы $InP:Yb$, сформированные в результате обобщения начальных экспериментов и основанные на преобладании в спектрах фотолюминесценции излучения "кубического" центра на базе иона Yb^{3+} . Накопленный за последние годы экспериментальный материал заставляет усомниться в реальности этих предельно простых модельных представлений. Выдвинута гипотеза о сложном строении центров, ответственных за редкоземельное излучение в системе $InP:Yb$.

Представления о свойствах и характере редкоземельного (РЗ) излучения в полупроводниковых соединениях III-V были сформированы в восьмидесятых годах на основе исследований кристаллов InP , легированных Yb . В 1980 – 1985 годах эта система была чуть ли не единственным доступным объектом для проведения исследований. В то время как, например, РЗ излучение системы $GaP:Yb$ было плохо воспроизводимо, а спектры излучения этих кристаллов часто менялись с течением времени, РЗ излучение системы $InP:Yb$ было лишено этих недостатков, являлось хорошо воспроизводимым и устойчивым во времени.

В настоящее время для получения полупроводниковых соединений III-V, легированных РЗ элементами, применяются самые разнообразные технологии: легирование объемных кристаллов в процессе роста методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [1], ионное внедрение [2], легирование при росте полупроводниковых пленок с использованием металлоорганических соединений [3], легирование в процессе роста монокристаллических слоев методом молекулярно-лучевой эпитаксии [4]. Диапазон концентраций введенного Yb в InP составляет от 10^{16} см^{-3} до 10^{19} см^{-3} . При этом оказалось, что

спектры излучения образцов $InP:Yb$, полученных разнообразными методами, независимо от концентрации Yb , очень похожи друг на друга.

В начале восьмидесятых годов сформировались две ведущие исследовательские группы, работы которых удачно дополняли друг друга. Ленинградская группа технологов и физиков сосредоточилась на совершенствовании методов легирования РЗ элементами полупроводников III-V в процессе выращивания этих кристаллов из расплава. Сложные, прежде всего, технологические проблемы, которые при этом пришлось решать, отражены в обзорах [1, 5]. Именно этой группой была разработана методика "глубокой очистки" кристаллов III-V с помощью РЗ элементов. Достижения этого направления в исследованиях очевидны. Если в начале восьмидесятых годов максимальная концентрация Yb в объемных кристаллах InP составляла, в лучшем случае, $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, то к 1990 году концентрация атомов Yb , занимающих узловые положения в этой матрице, была, по крайней мере, $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [6].

Этой же системе был посвящен большой цикл работ, выполненных группой немецких технологов и физиков. Эта группа впервые начала работы по легированию РЗ элементами слоев Si и $GaAs$ в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии, а также широко использовала ионное внедрение для получения разнообразных комбинаций типа "полупроводники III-V – РЗ элементы" [4]. Имплантация Yb в кристаллы InP с последующим термоотжигом приводила к надежной регистрации РЗ излучения.

На рис. 1 приведен спектр излучения ионов Yb^{3+} в кристаллах InP , взятый нами из работы [2]. Основная, наиболее интенсивная часть РЗ излучения расположена в спектральной области от 9800 до $\sim 10300 \text{ \AA}$. Эта область помечена индексами от 1 до 9. Эту область мы связываем с "чисто электронными" переходами в пределах 4f-оболочки иона Yb^{3+} . РЗ излучение, расположенное за пределами этого интервала (оно отмечено индексами от 10 до 17), как было показано в работе [7], связано уже с электронно-колебательными переходами.

К исследованиям этой системы был привлечен большой арсенал методов экспериментальной физики. Были проведены эксперименты по обратному рассеянию [8], по исследованию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [9, 10], по оптическому детектированию ЭПР и циклотронного резонанса [11, 12], исследовались спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) [3, 13], а также были поставлены эксперименты по исследованию эффекта Зеемана [14]. В результате этих работ была предложена структура РЗ центра, доминирующего в спектрах, и энергетическая схема переходов для этого центра. Было установлено, что ближайшее окружение РЗ ионов близко к кубическому

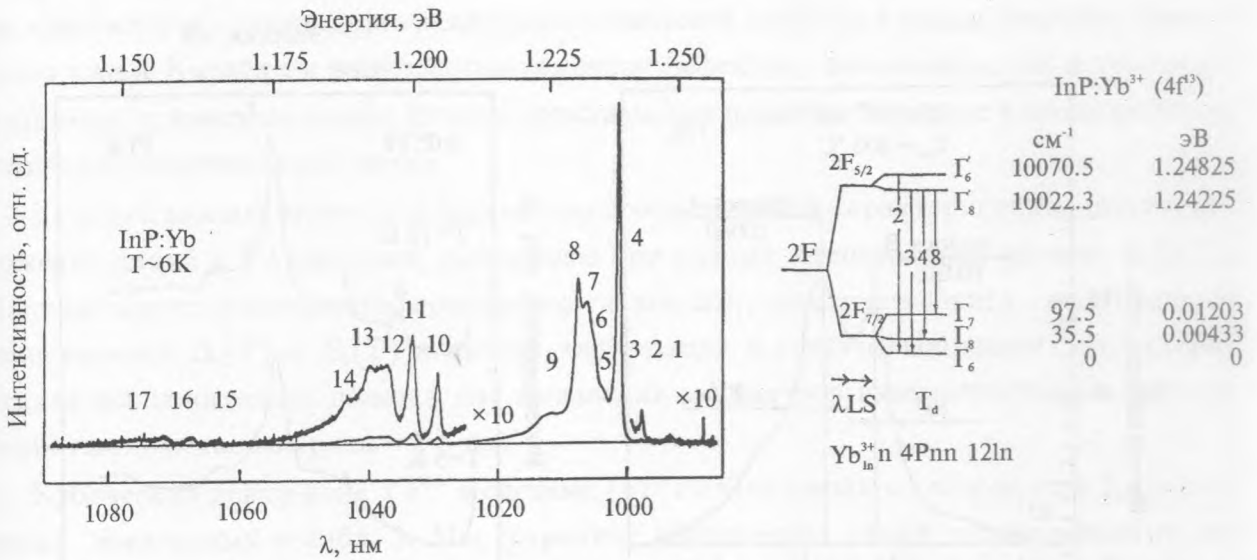


Рис. 1. Спектр ФЛ при 6 К образца InP, имплантированного Yb и отожженного при 750°С [2].

Рис. 2. Схема расщепления термов 2F_{5/2} и 2F_{7/2} иона Yb³⁺ для симметрии T_d [14].

(T_d), а структура этого центра следующая:



Это выражение означает, что ион Yb³⁺ занимает место узельного иона In в решетке InP; его первая координационная сфера (n) образована четырьмя ближайшими к нему ионами P; вторую координационную сферу (nn) образуют 12 ионов In.

Заметим, что в работу [14] вкралась досадная опечатка. Положения штарковских компонент расщепленного кристаллическим полем возбужденного терма 2F_{5/2}, указанные на рис. 5 работы [14], не соответствуют тексту той же самой статьи (раздел IV). На рис. 2 приведена энергетическая схема оптических переходов этого доминирующего РЗ центра, взятая нами из работы [14], но с исправленными значениями положения штарковских компонент терма 2F_{5/2}.

Как показал опыт, накопленный в исследованиях систем "ионные кристаллы – РЗ элементы", весьма полезно знание основных спектроскопических характеристик элементов РЗ спектра. Это, прежде всего, точное положение линий в РЗ спектрах и величина уширения каждой из этих линий.

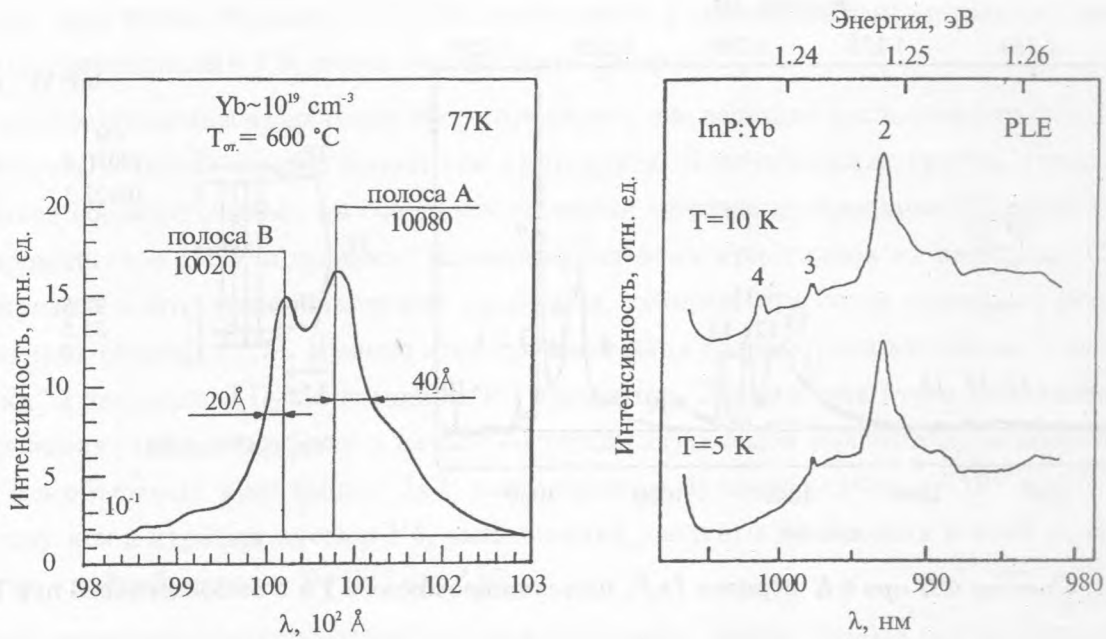


Рис. 3. Спектр ФЛ при 77 К образца InP, имплантированного Yb распределенной дозой до концентрации ~ 10¹⁹ см⁻³ после отжига при 600°C.

Рис. 4. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов InP:Yb. Мониторинг спектров осуществлялся на линии 8 [13].

Для качественной оценки степени взаимодействия РЗ иона с электронной подсистемой кристалла обычно используют полуширину спектральной линии на полувысоте, измеренную при разных температурах образца – $\Delta_i(T)$. Если величина $\Delta_i \geq 1$ мэВ, то такое РЗ излучение мы будем называть полосовым; если Δ_i составляет доли мэВ, то мы считаем, что излучение носит линейчатый характер.

При этом следует иметь в виду, что в физике реального кристалла для спектральной линии возможны два основных механизма уширения.

Первый механизм связан с наличием электрон-фононного взаимодействия в системе "кристаллическая матрица – примесный ион". Обычно учет этого взаимодействия приводит к однородному уширению спектральной линии с ростом температуры образца.

Второй механизм связан с флуктуациями кристаллического поля, создаваемого решеточными ионами, в месте расположения примесных атомов или ионов. Флуктуации кристаллического поля могут быть вызваны распределением разнообразных дефектов

по кристаллу и самими дефектами кристаллической решетки в самом широком смысле этого слова. Имеются в виду как протяженные дефекты – дислокации, так и точечные, например, примесные атомы. Вторым механизмом, как правило, приводит к неоднородному уширению спектральной линии.

Не менее важной является и другая спектроскопическая характеристика – точное положение линий в РЗ спектрах, измеренное при разных температурах образца – $E_i(T)$. Наличие или отсутствие температурного сдвига ΔE_i , знак этого сдвига, сопоставление зависимостей $\Delta_i(T)$ и $E_i(T)$ и другая информация о спектроскопических характеристиках исключительно полезна для выявления механизмов взаимодействия в системе "кристаллическая матрица – РЗ ион".

Кубический центр иона Yb^{3+} в системе $InP:Yb$ был связан с набором спектральных линий, показанных в табл. 1. Мы сохранили обозначения линий, использованные авторами работ [2, 4]. Обратим внимание, что далеко не все линии в интервале 9800 – 10300 Å приведены в табл. 1. Например, здесь нет линии 1 (рис. 1), расположенной ~ на 9877 Å (1,2550 эВ). Величина $\Delta_1(6 K)$ составляла ~ 0,06 мэВ. По данным работы [14], симметрия РЗ центра, связанного с этой линией, оказалась тригональной. Скорее всего, этот центр представлял собой ассоциацию иона Yb^{3+} с неустановленной фоновой примесью.

Т а б л и ц а 1

Обозначения линий	Положения линий в РЗ спектре при 6 K			Полуширины линий $\Delta_i(6 K)$, мэВ
	$см^{-1}$	Å	эВ	
2	10070,5	9930	1,24825	0,37 0,60
3	10022,3	9978	1,24225	
4	9986,8	10013	1,2379	
8	9924,8	10076	1,2302	

Значения Δ_i в работе [2] указаны не для всех спектральных линий. Судя по спектру рис. 1, величина Δ_2 примерно такая же, что и у линии 3 (или еще меньше). Линия 8 – самая широкая из всех РЗ линий, расположенных в интервале от 9800 до 10200 Å. В РЗ спектрах, измеренных при температурах образца от 1,6 до ~ 10 K, на линии 8 заметна дополнительная структура (помеченная индексами 5, 6, 7 на рис. 1). При этом линия 8 раза в 3–4 шире линии 4. Это позволило нам предположить, что величина $\Delta_8(6 K)$ заведомо больше 1 мэВ.

С повышением температуры измерения ФЛ из спектров уже при 10 – 15 K исчезали самые узкие линии 1, 2 и 3 [4, 3], а линии 4 и 8 начинали уширяться; при дальнейшем повышении температуры образца уширение линий 4 и 8 становилось все более заметным.

Наши измерения спектров ФЛ образцов $InP:Yb$, полученных имплантацией Yb в кристаллы InP с последующим термоотжигом, также показали, что при 77 K в спектрах уверенно регистрировались два максимума А и В (рис. 3) [5].

Максимум А был локализован на 10070 – 10080 Å, для него $\Delta_A(77 K)$ составляла $\sim 4,8 - 5,0$ мэВ (~ 40 Å). Максимум В был локализован на 10010 – 10020 Å, $\Delta_B(77 K)$ составляла $\sim 2,4 - 2,5$ мэВ (~ 20 Å). Интенсивность максимума А, как правило, превышала интенсивность максимума В.

Аналогичные результаты были приведены в работе [6]. Обратим внимание на следующее существенное обстоятельство. Интенсивность излучения кристаллов $InP:Yb$ линейно возрастала с увеличением интенсивности возбуждающего ФЛ света. Такая зависимость, по мнению авторов [6], характерна для достаточно чистых кристаллов InP . При этом максимум в спектре возбуждения ФЛ лежал вблизи энергии свободного экситона.

Можно отметить, что если при температурах образца порядка гелиевых спектр РЗ излучения системы $InP:Yb$ носит линейчатый характер (за исключением, может быть, линии 8 на рис. 1), то при температурах образца $\sim 80 K$ он носит явно полосовой характер.

Существенно было бы понять причину разного поведения двух пар линий РЗ спектра с ростом температуры образца. Первая пара включает в себя линии 2 и 3, а вторая – линии 4 и 8 (рис. 1 и 2).

Попытки объяснить ряд экспериментальных результатов, в том числе и по температурному уширению спектральных линий, были сделаны на основании исследований ЭПР, оптического детектирования ЭПР и эффекта Зеемана. Например, оценивалась степень гибридизации основного и возбужденного состояний иона Yb^{3+} с зонными состояниями кристалла. Делокализация электронов в возбужденном состоянии, обусловленная гибридизацией с зонными состояниями, оказалась значительно выше, чем в основном состоянии. Возможно, что такое различие в степени гибридизации обусловлено тем, что возбужденное состояние кубического центра Yb^{3+} в InP попадает в зону разрешенных энергий, что и приводит к уширению уровня энергии, соответствующего этому состоянию [5].

При всей своей привлекательности, эта гипотеза не объяснила разницу в поведении пар линий 2, 3 и 4, 8 с ростом температуры измерения спектров ФЛ.

Примерно к 1990 году были сформированы основные черты концепции кубического центра в РЗ спектрах системы $InP:Yb$. В наиболее полном виде они изложены в обзорах [1, 5].

На наш взгляд, есть нечто нелогичное в том, что линии, обладающие столь сильно отличающимися значениями Δ ; при гелиевых температурах, по-разному уширяющиеся с ростом температуры измерения и обладающие разными зависимостями интенсивностей линий от температуры образца, соответствуют одному центру. Из этого следует, что на сегодняшний день нет полного понимания причин температурных изменений спектроскопических характеристик излучения "кубического" центра Yb^{3+} в кристаллах.

Позднее были выявлены другие свойства РЗ излучения системы $InP:Yb$, на которые мы хотим обратить внимание.

Спектры РЗ излучения этой системы, измеренные при $\sim 10 - 77 K$, можно назвать устойчивыми, так как на качественном уровне они мало меняются под влиянием всякого рода дополнительных воздействий. Проиллюстрируем это на примерах.

Так, дополнительное облучение образцов $InP:Yb$ быстрыми электронами с энергией 2 МэВ (при дозе порядка $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$) больше чем на два порядка уменьшило интенсивность "краевого" излучения кристаллической матрицы, в то время как интенсивность РЗ излучения уменьшилась только в два раза. На качественном уровне спектры РЗ излучения до и после облучения электронами оказались очень близки друг к другу [2].

Путем проведения дополнительных имплантаций либо Li , либо F , либо O [15] мы попытались изменить спектры ФЛ системы $InP:Yb$, измеренные при 77 K. Дополнительное введение этих примесей не привело к существенному изменению структуры спектра, но наблюдалось изменение интенсивности излучения. Отметим, что характер зависимости интенсивности излучения иона Yb^{3+} от дозы имплантации в случае легирования $Yb, Yb + Li$ и $Yb + F$ резко отличался от того, что наблюдалось для образцов, облученных $Yb + O$. Например, интенсивность излучения ионов Yb^{3+} при концентрации введенного $Yb \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ возрастала более чем на порядок при дополнительном введении O (также на уровне $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Вероятно, как и для системы $GaAs:Yb$, в кристаллах InP кислород является наиболее эффективным "усилителем" РЗ излучения.

Кроме того, в спектрах кристаллов $InP:Yb$, имплантированных либо только Yb , либо $Yb + Li/F/O$, после проведения изохронного отжига, помимо основных максимумов

А и В, систематически появлялась и дополнительная структура. Чаще всего это были ступеньки в районе 9900 – 9930 Å и 10120 – 10150 Å (рис. 3).

В связи с повышенной устойчивостью спектров РЗ излучения кристаллов $InP:Yb$ к примесям значительный интерес представляют работы по исследованию оптической активности ионов Yb^{3+} в тройных соединениях III-V. В работах [8, 16] исследуемые кристаллы $Ga_{0,51}In_{0,49}P$, $GaAs$, $Al_{0,35}Ga_{0,65}As$, $GaAs_{0,6}P_{0,4}$ были имплантированы ионами Yb и отожжены в широком температурном интервале. В работах [17, 18] исследовались свойства слоев $InAs_xP_{1-x}$ и $In_{1-x}Ga_xP$, легированных Yb в процессе роста с использованием металлоорганических соединений. Из приведенных в этих работах спектров ФЛ видно, что РЗ излучение в кристаллах тройных соединений (In, Ga, As, P), легированных Yb , во-первых, имело, скорее, полосовой характер, чем линейчатый.

Во-вторых, заметные изменения в спектрах этих соединений наблюдались только при значительных концентрациях вводимых элементов, изоэлектронных решеточным атомам. Для металлов (In, Ga) эту концентрацию можно оценить на уровне от 1 до десятков атомных процентов. Для металлоидов (As, P) изменения в РЗ спектрах наблюдались при концентрациях от 0,1 до 1 атомного процента. Таким образом, прикидочные оценки показывают, что для того, чтобы вызвать изменения в РЗ спектрах системы $InP:Yb$, нужно ввести такую примесь как As до расчетной концентрации порядка 10^{20} см^{-3} .

Заметим, что если в спектрах излучения тройных соединений III-V, легированных РЗ элементами, появлялась дополнительная структура, то она была спектрально локализована между линиями 4 и 8 или их аналогами в этих системах.

Приведем еще один пример удивительной стабильности РЗ спектра системы $InP:Yb$. Помимо кубического центра иона Yb^{3+} в кристаллах InP при высоких концентрациях Yb ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) по данным ЭПР наблюдали и РЗ центры, имеющие аксиальную симметрию [5, 19, 20]. Достаточно часто эффективность излучения аксиальных центров Yb^{3+} оказывалась выше, чем кубических [5]. Однако спектры ФЛ кубических и аксиальных центров практически не отличались друг от друга.

При этом сразу возникает множество вопросов. Почему измерения, проведенные на одних и тех же образцах разными физическими методами, дают столь отличающиеся результаты? Насколько сопоставимы результаты, полученные разными методиками? Либо необходима оценка чувствительности и точности измерений для каждой из использованных методик, что является далеко не тривиальной задачей. Либо налицо противоречия между устоявшейся точкой зрения и экспериментальными результатами.

ми.

Для того, чтобы разобраться в сути дела, мы решили вернуться к работам, которые заложили фундамент концепции кубического центра иона Yb^{3+} в системе $InP:Yb$.

Первое замечание касается качества образцов, использованных в экспериментах. Ими являлись кристаллы $InP:Yb$, которые могли быть получены в то время двумя основными способами – либо легированием Yb объемных кристаллов в процессе роста методом ЖФЭ, либо имплантацией Yb в кристаллы, полученные также методом ЖФЭ. Для кристаллов, полученных методом ЖФЭ, характерна большая номенклатура и высокие концентрации фоновых примесей (ФП). Добавление РЗ элементов в расплав, если не предпринимать специальных мер, часто приводит к дополнительному увеличению числа фоновых примесей в расплаве за счет химического взаимодействия РЗ элементов, например, с материалом тигля, в котором находится расплав.

Таким образом, можно отметить, что концепция кубического центра была построена на обобщении ряда экспериментов, проведенных на достаточно "грязных" образцах.

Второе замечание касается схемы переходов для кубического центра. Исходя из схемы переходов (рис. 2), в РЗ спектрах должны были бы присутствовать 6 линий. Для симметрии T_d переходы с нижней штарковской компоненты терма ${}^2F_{5/2} - \Gamma'_6(5/2)$ на все компоненты расщепленного терма ${}^2F_{7/2}$ разрешены как в магнитодипольном (МД), так и в электродипольном (ЭД) приближении. Это линии 3, 4, 8 на рис. 2.

Все переходы с верхней штарковской компоненты $\Gamma'_6(5/2)$ также разрешены, но ситуация с действием правил отбора уже другая. В табл. 2 указаны все линии, которые должны были бы присутствовать в спектре, с указанием, разрешен (знак "+") или запрещен (знак "-") этот переход в соответствующем приближении.

Как видно из рис. 1 и 2, в РЗ спектрах с компонентой $\Gamma'_6(5/2)$ можно связать только линию 2. Правда, возможно, что переход $\Gamma'_6(5/2) \rightarrow \Gamma_7(7/2)$ соответствует линии 5 рис. 1. Но в спектре отсутствует линия перехода $\Gamma'_6 \rightarrow \Gamma_8$, который разрешен как для МД, так и для ЭД переходов.

Следовательно, можно отметить некую рассогласованность в действии правил отбора для переходов, связанных с верхней компонентой $\Gamma'_6(5/2)$.

Кроме того, линия 2 должна быть "горячей" по отношению, например, к линии 3, т.е. ее интенсивность (абсолютная или относительная) должна расти с увеличением температуры образца. Но, как мы уже указывали выше, в экспериментальных спектрах линии 2 и 3 гасли с ростом температуры от 2 до 10 – 15 К. Следовательно, включение линии 2 в состав линий, связанных с одним типом РЗ центра, кажется уже весьма

сомнительным.

Т а б л и ц а 2

Переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	Вид перехода		Положения линий в спектре			Обозначения линий [2]
	ЭД	МД	см^{-1}	Å	эВ	
$\Gamma'_6 \rightarrow \Gamma_6$	+	-	10070,5	9930	1,24825	2
$\Gamma'_6 \rightarrow \Gamma_8$	+	+	10035	9965	1,2457	-
$\Gamma'_6 \rightarrow \Gamma_7$	-	+	9973	10027	1,2362	5(?)

Противоречиво выглядят и результаты исследования спектров возбуждения ФЛ [13], которые являлись одним из аргументов для объединения линий 2, 3, 4, 8 в один центр. По смыслу, спектры возбуждения ФЛ должны были бы носить сугубо резонансный характер, так как они связаны с внутрицентровым поглощением одним "кубическим" центром. Но, как видно из рис. 4, при 5 К, помимо линии 3 и уширенной линии 2, в спектрах заметна и некая полоса, на фоне которой видны эти линии.

Отметим, что линия 4 появилась в спектрах возбуждения ФЛ только при 10 К на фоне той же полосы. Это может означать, что люминесцентный переход, связанный с линией 8, на которой проводился мониторинг спектра возбуждения ФЛ, не всегда напрямую связан с возбуждением линии 4.

Существенно, что помимо резонансного возбуждения, связанного с линиями 2, 3, 4 (при доминирующем положении линии 2), в спектрах возбуждения ФЛ присутствовало и возбуждение, носящее нерезонансный, полосовой характер. Нельзя исключить, что в формировании этой полосы возбуждения принимают участие, например, фоновые примеси.

Таким образом, концепция "кубического" центра изначально была внутренне противоречива. Нереалистично выглядит объединение в один центр линий, столь сильно различающихся по своим спектроскопическим характеристикам и температурным изменениям этих характеристик. Нелогично выглядит и использование структурной формулы (1) для этого центра, которая может быть применима только к идеальной кубической решетке, но не к реальному кристаллу, содержащему значительное число различных фоновых примесей.

В работах, опубликованных за последние семь лет, стоит обратить внимание на следующие тенденции. Стало ясно, что механизмов возбуждения РЗ ионов в кристаллической матрице может быть несколько. В относительно "грязных" кристаллах существенную роль играет межпримесное возбуждение [21], столь характерное для системы

”ионный кристалл – РЗ ион”. Для более чистых кристаллов, как уже отмечалось, характерно возбуждение через электронно-дырочные пары кристаллической матрицы, т.е. в системе взаимодействия ”кристаллическая матрица – РЗ ион” все большую роль начинает играть полупроводниковая специфика.

В исследованиях спектров ФЛ системы $InP:Yb$ основные тенденции следующие. Из большинства опубликованных спектров исчезла линия 2. Далеко не во всех работах в спектрах появляется и линия 3. Это стало особенно заметно после освоения более современных способов получения кристаллов $InP:Yb$. Так, в спектрах ФЛ кристаллов $InP:Yb$, полученных методом осаждения из паровой фазы при использовании металлоорганических соединений, линия 2 обычно отсутствует, а линия 3, если появляется, то, как правило, только при температурах образца 2 – 6 К [22, 23].

Стало обычной практикой, когда с характеристическим РЗ излучением системы $InP:Yb$ связывают только линии 4 и 8. Особый интерес вызывает дополнительная структура, локализованная вблизи линии 8, отмеченная индексами 5, 6, 7 (рис. 1).

По-нашему мнению, с получением более совершенных и, скорее всего, более чистых кристаллов системы $InP:Yb$ просматривается тенденция к упрощению РЗ спектра.

Как уже отмечалось, на сегодняшний день нет полного понимания причин температурных изменений спектроскопических характеристик излучения ”кубического” центра Yb^{3+} в системе $InP:Yb$. На это указывает и работа [23]. В этой работе приведены эволюции спектров излучения кристаллов $InP:Yb$ с ростом температуры образца от 8,5 до 80 К (рис. 5).

Отметим отсутствие в спектрах линий 2 и 3 и красное смещение в положении линии $\sim 10010 \text{ \AA}$ с ростом температуры образца. Этот сдвиг можно связать, например, с уменьшением ширины запрещенной зоны кристалла InP с повышением температуры.

Кроме того, достаточно отчетливо видно, что в спектральной области от 10040 до 10080 \AA локализовано, по крайней мере, две – три спектральные линии: $\sim 10045, 10055$ и 10070 \AA .

Более детальный анализ этих спектров показал, что температурные изменения спектроскопических характеристик $(E_i(T), \Delta_i(T))$ для линии 10010 \AA (линия 4 рис. 1, 2) можно попытаться объяснить в рамках простых моделей с учетом особенностей электрон-фононного взаимодействия в системе ”РЗ ион – кристаллическая матрица” (рис. 6) [23]. Для линии или группы линий, расположенных на участке 10040 – 10080 \AA (линия 8), спектроскопические характеристики зависят от температуры образца более сложным образом. Например, видно, что температурное уширение этой линии или

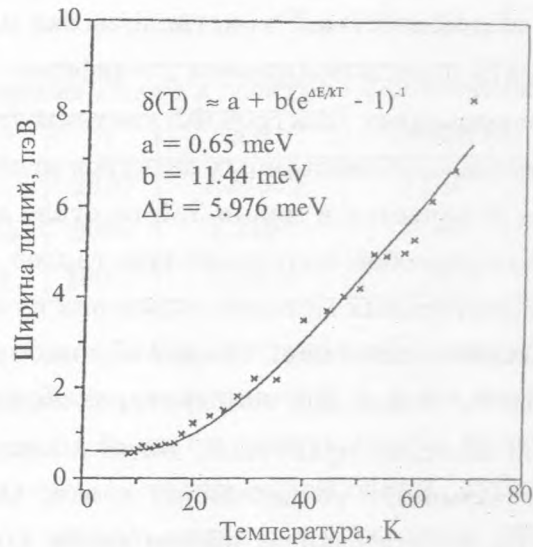
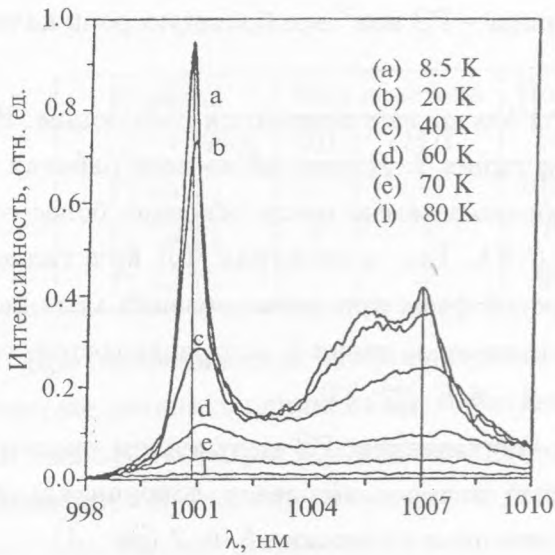


Рис. 5. Спектры ФЛ кристалла $InP:Yb$, записанные при температурах образца от 8,5 до 80 K [23].

Рис. 6. Зависимость ширины линии излучения 10010 \AA от температуры образца [23].

полосы в районе 10070 \AA носит несимметричный характер.

Из вышеизложенного следует, что за линию 4 (или максимум В) отвечает один тип РЗ центра на базе иона Yb^{3+} , а за группу линий 8 (полоса А) – другой или другие типы РЗ центров. Точнее, спектр излучения системы $InP:Yb$ (рис. 1) можно связать, по крайней мере, с несколькими типами ассоциаций иона Yb^{3+} с фоновой примесью ($Yb^{3+} + \Phi P_i$).

Основанием для появления модели кубического центра иона Yb^{3+} в системе $InP:Yb$ было представление о почти полной идентичности спектров РЗ излучения независимо от способа получения этой системы в диапазоне концентраций введенного Yb от 10^{16} см^{-3} до 10^{19} см^{-3} . Такой подход, с одной стороны, может подразумевать качественную независимость РЗ спектров от набора фоновых примесей, как имевшихся в исходных образцах, так и оказавшихся в них при проведении соответствующих технологических операций. Это означает, что исходные кристаллы InP , предназначенные для имплантации Yb , либо кристаллы InP , легированные Yb в процессе роста, бы-

ли настолько чистые, что взаимодействием Yb – фоновая примесь можно пренебречь. РЗ спектр при этом отражает взаимодействие в системе "кристаллическая матрица – РЗ ион". Тогда "кубический" центр иона Yb^{3+} в кристаллах InP не только удачное модельное представление, предназначенное для обобщения результатов начального периода исследований и дальнейших усовершенствований, но и вполне реальный физический объект. Это первая точка зрения.

С другой стороны, это может означать, что в исходных образцах концентрации фоновых примесей настолько велики, что дополнительная имплантация (помимо Yb) какой-либо одной примесью не способна существенно изменить ситуацию. Тогда близкий к полосовому характер излучения "кубического" центра отражает взаимодействие в более сложной системе, а именно, "кристаллическая матрица – фоновая примесь – РЗ ион". Это вторая точка зрения.

Учитывая уровень развития технологии роста кристаллов InP и кристаллов $InP:Yb$, особенно полученных методом ЖФЭ, мы считаем более реалистичной вторую точку зрения. Отмеченная в работе [5] удивительная стабильность спектров РЗ излучения системы $InP:Yb$ при росте концентрации Yb вплоть до 10^{20} см^{-3} , когда, по данным ЭПР, большинство РЗ центров имеют аксиальную симметрию, но положения нульфононных линий в спектре ФЛ остаются такими же, как и при "кубической" симметрии, может быть связана как с низкой разрешающей способностью спектральной аппаратуры, так и с высоким содержанием фоновых примесей в исходных кристаллах.

Исходя из опыта работы с кристаллами $GaP:Yb$ и $GaAs:Yb$, мы полагаем, что для РЗ спектров системы $InP:Yb$ более естественно выглядит схема переходов, представленная нами на рис. 7. Правила построения этой схемы аналогичны тем, что уже были предложены нами для системы $GaAs:Yb$ [24]. На схеме линия А изображает основное состояние иона Yb^{3+} – терм $^2F_{2/7}$. Линии В (9800 Å, 1,2648 эВ) и С (10300 Å, 1,2034 эВ) соответствуют верхней и нижней границам энергетического диапазона терма $^2F_{5/2}$, который включает в себя "чисто электронные" переходы иона Yb^{3+} в матрице InP . Каждой из линий, помеченных на рис. 1 индексами 1, 2, 3, 4, 8, на схеме соответствуют свои центры типа $Yb^{3+} + \Phi\Pi_i$. Для каждого типа центров указана величина нефелоксетического сдвига δ , т.е. расстояние между верхней границей спектрального диапазона (линия В) и энергетическим положением нижней штарковской компоненты возбужденного состояния для каждого типа центров.

Образование центров типа $Yb^{3+} + \Phi\Pi_i$ мы представляем себе таким образом. Учитывая строение электронных оболочек иона Yb^{3+} и экранирование электронов 4f-оболочки

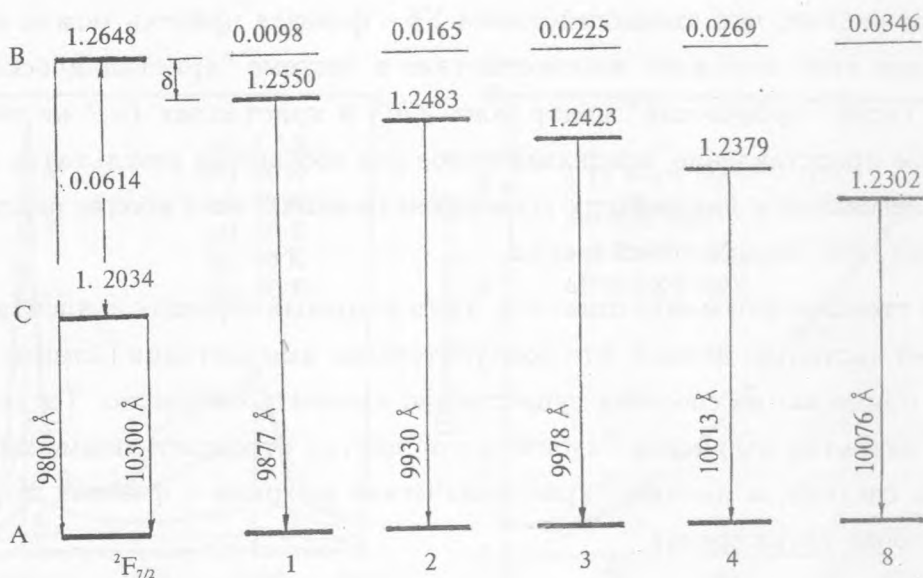


Рис. 7. Схема переходов ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ для различных РЗ центров системы $InP:Yb$.

5s- и 5p-электронными оболочками, фоновые примеси, участвующие в образовании РЗ центров, должны находиться в пределах первой координационной сферы иона Yb^{3+} . Как известно, ионы Yb^0 , Yb^{1+} и Yb^{2+} не обладают характеристическим РЗ излучением, так как на 4f-оболочке у них находятся 14 электронов, т.е. она полностью заполнена. Мы предполагаем, что ионы Yb^{3+} возникают благодаря химическому взаимодействию ионов Yb , не обладающих РЗ излучением, с некоторыми из фоновых примесей. Для превращения, например, иона Yb^0 в ион Yb^{3+} , необходимо, прежде всего, разрушение 6s²-оболочки иона Yb^0 . Решение именно этой задачи берут на себя фоновые примеси, способные к химическому взаимодействию с ионом Yb^0 .

По нашему мнению, такими примесями могут быть металлоиды IV, V, VI и VII групп Периодической системы. Учитывая хорошую воспроизводимость РЗ спектров при получении системы $InP:Yb$ разнообразными методами, речь должна идти о наиболее распространенных примесях. По нашим предварительным данным за РЗ-излучение в диапазоне от 10000 до 10030 – 10040 Å несут ответственность ассоциации иона Yb^{3+} с элементами VB подгруппы; в диапазоне от 10040 до 10100 – 10150 Å – с элементами VIB подгруппы. Заметим, что именно такие элементы, как N, As, S или Se, часто оказываются примесями замещения в подрешетке металлоида в полупроводниковых соединениях III-V.

Таким образом, можно предположить, что в простейшем случае структурная формула РЗ центра выглядит следующим образом:



Это выражение означает, что ион Yb^{3+} замещает ион In в решетке InP . Первую координационную сферу иона Yb_{In}^{3+} составляют 4 иона, занимающих узловые положения. Это три решеточных иона P и один ион X элемента VIB подгруппы, обладающий, например, зарядовым состоянием 2^- .

Ясно, что структурная формула (2) является развитием формулы (1) с учетом высокой химической активности РЗ элементов. Мы полагаем, что эта формула лучше отражает реальное положение дел в системе $InP:Yb$ по сравнению с формулой (1).

Для того, чтобы разобраться в тонкой структуре РЗ спектров, особенно в области от 10000 до 10090 Å, необходимо знать точные положения линий в РЗ спектре с указанием условий, при которых проводилась регистрация этого спектра, прежде всего, температуры образца. Для сравнения в табл. 3 мы приводим результаты, взятые нами из работ [2, 12, 16, 22, 23].

Т а б л и ц а 3

Обозначения линий	Положения линий в РЗ спектрах, Å при температурах образца, К				
	2,1 [22]	2,1 [12]	4,2 [16]	6 [2]	8,5 [23]
2	—	9927	9926	9930	—
3	9978	9976	—	9978	—
4	10017	10011	10012	10013	10008
5	10038		10035	10037	
				10045	10045
6	10055		10062	10053	10055
7	10067	10072			
8	10083		10076	10076	10070

Во-первых, бросается в глаза большой разброс в положениях линий, полученных нами из спектров, приведенных в указанных работах. Разброс таков, что если сохранять традиционные обозначения линий – 4, 5, 6, 7, 8, то линии, помеченные у разных авторов одним и тем же индексом, реально отстоят друг от друга на расстояние вплоть до ~ 10 Å.

Во-вторых, как уже подчеркивалось, мы считаем, что отнюдь не все линии, лежащие в диапазоне от 10000 до 10090 Å, связаны с одним и тем же РЗ центром.

Говоря о работе с системой $InP:Yb$, мы хотели обратить внимание на дополнительные трудности, возникающие при этом. Это необычно большая величина электрон-фононного взаимодействия для большинства центров системы $InP:Yb$, по сравнению с величинами характерными для систем $GaP:Yb$ или $GaAs:Yb$, что приводит к быстрому размыванию большей части линейчатого спектра системы $InP:Yb$ с ростом температуры образца выше гелиевых температур, т.е. к быстрому гашению линий РЗ спектра и уширению большинства этих линий. Например, по данным работ [2, 23], для кристаллов $InP:Yb$ у линии 10010 Å (линия 4) величина $\Delta_4(4, 2 K)$ составляла $\sim 0,6$ мэВ, а величина $\Delta_4(20 K)$ – порядка ~ 1 мэВ.

Из работы [25] можно получить оценки $\Delta_i(T)$ для линии 9956 Å в системе $CdS:Yb$. Величина $\Delta(9, 0 K)$ для этой линии оценивалась $\sim 0,3$ мэВ. Величина Δ достигала порядка ~ 1 мэВ при температуре образца $\sim 170 K$.

Оценки величин $\Delta_i(T)$, близкие к этой, были получены нами для большинства доминирующих линий РЗ спектров систем $GaP:Yb$ и $GaAs:Yb$.

Таким образом, в данной работе:

1. Критически оценивается концепция "кубического" центра, предложенная для системы $InP:Yb$.

2. Выдвинута гипотеза о сложном строении РЗ центров, ответственных за излучение системы $InP:Yb$. Учитывая высокую химическую активность РЗ элементов к ряду фоновых примесей, предложено рассматривать взаимодействие в системе: кристаллическая матрица – фоновая примесь – РЗ ион (КМ – ФП – РЗ).

3. Предложена структурная формула для относительно простых РЗ центров системы $InP:Yb$: $Yb_{In}^{3+}n[1X_P^{2-} + 3P]$.

4. Показана существенная роль электрон-фононного взаимодействия для большинства центров системы $InP:Yb$.

5. Показано, что дополнительное облучение кислородом образцов $InP:Yb$ способно резко увеличить интенсивность РЗ излучения.

Авторы выражают благодарность В. А. Дравину и О. М. Бородиной, принимавшим участие в подготовке образцов и проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96–02–18206а) и программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект 97–1046).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. ФТП, **24**, вып. 4, 610 (1990).
- [2] Ennen H., Pomrenke G., and Axmann A. J. Appl. Phys., **57** (6), 2182 (1985).
- [3] Takahai K. and Taguchi A. Mat. Scien. Forum, **83-87**, 641 (1992).
- [4] Ennen H. and Schneider J. Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors, **115**, Coronado, 1984, edited by Kimerling L. C., Parsey J. M.
- [5] Мастеров В. Ф. ФТП, **27**, вып. 9, 1435 (1993).
- [6] Мастеров В. Ф., Савельев В. П. Штельмах К. Р. и др. ФТП, **23**, вып. 12, 2229 (1989).
- [7] Ермаков Л. К., Касаткин В. А., Пасечник Л. П. Оптика и спектроскопия, **57**, N 1, 11 (1984).
- [8] Kozanekski A. and Groetzschel R. J. Appl. Phys., **68** (2), 517 (1990).
- [9] Касаткин В. А., Мастеров В. Ф., Романов В. В. и др. ФТП, **16**, вып. 1, 173 (1982).
- [10] Мастеров В. Ф., Романов В. В., Штельмах К. Ф. ФТТ, **25**, вып. 5, 1435 (1983).
- [11] Kallenbach R., Reyher H. J., Unruh J. et al. Mat. Scien. Forum, **10-12**, 681 (1986).
- [12] Gregorkiewicz T., Heijmink Liesert B. J., Tsimperidis I. et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **301**, 1993, editors Pomrenke G., Klein P., Langer D., p. 239.
- [13] Wagner J., Windscheif J., and Ennen H. Phys. Rev. B, **30** (10), 6230 (1984).
- [14] Aszodi G., Weber J., Uihlein Ch. et al. Phys. Rev. B, **31** (12), 7767 (1985).
- [15] Коннов В. М., Лойко Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11 - 12, 63 (1993).
- [16] Kozanekski A. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **301**, 1993, editors Pomrenke G., Klein P., Langer D., p. 219.
- [17] Neuhalfen A. J., Williams D. M., Wessels B. W. Mat. Scien. Forum, **83-87**, 689 (1992).
- [18] Buyanova I. A., Neuhalfen A. J., Wessels B. W. et al. J. Appl.

- Phys., **76** (2), 1180 (1994).
- [19] Katsumata H., Uekusa S., Majima A. et al. J. Appl. Phys., **77** (5), 1881 (1995).
- [20] Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф., Захаренков Л. Ф. и др. ФТП, **25**, вып. 8, 1375 (1991).
- [21] Касаткин В. А., Савельев В. П. ФТП, **18**, вып. 9, 1634 (1984).
- [22] Scholz F., Weber J., Pressel K. et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **301**, 1993, editors Pomrenke G., Klein P., Langer D., p. 3.
- [23] Lozykowski H. J., Alshawa A. K., Pomrenke G. et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **301**, 1993, editors Pomrenke G., Klein P., Langer D., p. 263.
- [24] Коннов В. М., Лойко Н. Н., Гиппиус А. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9 - 10, 18 (1995).
- [25] Alshawa A. K., Lozykowski H. J., Li T. et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **301**, 1993, editors Pomrenke G., Klein P., Langer D., p. 281.

Поступила в редакцию 3 июня 1997 г.