

УДК 621.315.592.3

ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ СИСТЕМЫ GaP:Yb

В. М. Коннов, Н. Н. Лойко

Предпринимается попытка связать изменения в редкоземельных (РЗ) спектрах различных образцов кристаллов GaP:Yb с набором фоновых примесей, который определяется, прежде всего, спецификой технологии получения этих кристаллов. Кристаллам GaP:Yb с большим набором и концентрацией фоновых примесей присущ полосовой характер РЗ излучения. С повышением чистоты кристаллов в РЗ спектрах доминирует линейчатое излучение. При этом ярче проявляется роль кислорода как "усилителя" всего РЗ излучения.

Эта статья является продолжением наших попыток оценить положение дел в полупроводниковых соединениях III-V, легированных редкоземельными (РЗ) элементами. В работе [1] нами была выдвинута гипотеза о сложном строении РЗ центров, ответственных за полосовое излучение системы *InP:Yb*. Судя по литературным данным [2 - 4], другим примером системы, в РЗ спектрах которой при определенных условиях преобладает полосовой характер излучения, являются кристаллы *GaP:Yb*.

В работе [4] приведены спектры излучения при 18 К образцов *GaP:Yb* и *InP:Yb*, полученных модифицированным вариантом метода Чохральского. В этой работе акцент делался на почти полное совпадение спектров РЗ излучения этих систем. Авторы впервые обратили внимание на то, что в РЗ спектрах, помимо излучения, связанного с "чисто электронными" переходами в пределах 4f-оболочки иона Yb^{3+} , присутствует и излучение, связанное с электронно-колебательными переходами.

Группа немецких физиков в своих исследованиях использовала образцы, полученные прямой имплантацией Yb в кристаллы *GaP* с последующим термоотжигом. Было приведено два типа спектров РЗ излучения системы *GaP:Yb*, что связано, скорее всего, с

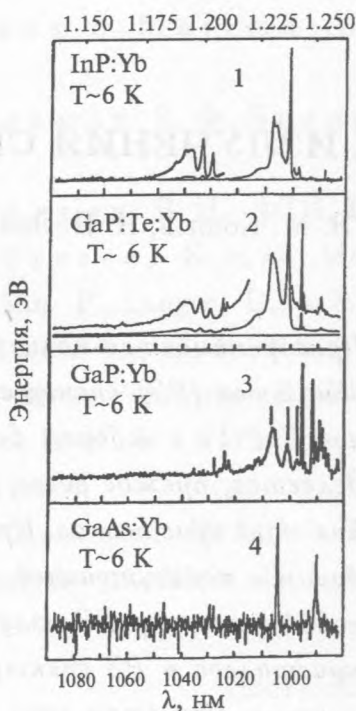


Рис. 1. Люминесцентные переходы ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} в кристаллах InP (1), GaP (2, 3) и $GaAs$ (4). Рисунки 1, 2, 4 взяты из работы [5], рисунок 3 – из работы [6].

использованием двух различных видов исходных кристаллов (рис. 1). Первый тип спектров (рис. 1.2) имел явно уширенные линии $\lambda \simeq 10080$ и 10010 \AA [5] и был очень близок к спектрам, опубликованным в работе [4], т.е. к спектрам системы $InP:Yb$. Второй тип спектров системы $GaP:Yb$ (рис. 1.3) был опубликован в работах [6, 7]. Видно, что в целом спектр имеет более сложный характер. Помимо линий 3, 4, 8, положение которых практически совпадает с соответствующими линиями спектра системы $InP:Yb$, в спектре присутствуют и более узкие (чем 3, 4, 8) линии, локализованные большей частью в области от 9800 до 10000 \AA (мы сохранили обозначения линий, использованные авторами работ [5 – 7]). Заметим также, что в работах [2 – 6] концентрация Yb в системах InP и GaP оценивалась на уровне $\leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

По нашему мнению, различный характер РЗ излучения при одной и той же по порядку величины концентрации Yb в кристаллических матрицах, а именно – ближе к полосовому по данным работ [2 – 4] и ближе к линейчатому по данным работ [6, 7], связан, прежде всего, с более высокими температурами, которые необходимы при росте

кристалла из расплава, по сравнению с температурами, необходимыми для удаления постимплантационных дефектов при ионном внедрении Yb в кристаллы GaP . При высоких температурах резко повышается химическая активность всех РЗ элементов [8, 9]. Известно, что при жидкофазном способе получения кристаллов $GaP:Yb$ основные трудности связаны с высокой химической активностью РЗ лигатуры. Например, РЗ элементы активно взаимодействуют с материалом тигля, в котором находится расплав, увеличивая набор и концентрацию примесей в расплаве. Часть этих примесей попадает в кристалл. Таким образом, полосовой характер РЗ излучения кристаллов системы $GaP:Yb$, полученных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), может быть связан с образованием большого числа комплексных центров типа $Yb^{3+} +$ фоновая примесь ($Yb^{3+} + \Phi\Pi_i$).

При проведении постимплантационного отжига также возможно образование центров типа $Yb^{3+} + \Phi\Pi_i$, но сам отжиг проводится при гораздо более низких температурах, и образование подобных центров идет в твердой фазе, когда перемещаться по кристаллу способны далеко не все примеси.

Оценивая спектры, опубликованные в работах [5 – 7], отметим, что спектр системы $GaP:Yb$ был явно богаче по числу линий, чем спектры систем $InP:Yb$ и $GaAs:Yb$.

Дальнейшая работа показала, что одним из качеств системы $GaP:Yb$ являлось отсутствие воспроизводимости в РЗ спектрах, в связи с чем интерес к исследованию этой системы явно уменьшился. Заметим, что плохая воспроизводимость тонкой структуры РЗ спектров является характерной особенностью не только системы $GaP:Yb$, и других полупроводниковых соединений, таких как III-V и II-VI, легированных РЗ элементами.

Мы решили повторить эксперименты по имплантации Yb в кристаллы GaP с некоторыми изменениями. Для этого были взяты кристаллы GaP двух типов. Образцы обоих типов были сначала имплантированы Yb по всей поверхности каждого образца, а затем половина каждого образца была дополнительно облучена кислородом. Таким образом, каждый образец состоял из двух частей: контрольной, имплантированной только Yb (часть А), и рабочей (часть В), имплантированной Yb и O ($Yb + O$). Имплантации проводились до расчетных концентраций 10^{17} , 10^{18} , 10^{19} $см^{-3}$ каждой примеси таким образом, чтобы слой толщиной 1500 Å был равномерно легирован и Yb , и O . Далее образцы проходили процедуру ступенчатого фотостимулированного отжига (ФСО) в интервале температур от 550° до $900^\circ C$ с шагом $20 - 50^\circ C$ и длительностью каждого отжига ~ 5 мин. После каждого этапа ФСО проводились измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) при температуре образца $77 K$.

Образцы первого типа были изготовлены из кристаллов GaP , полученных методом Чохральского. По данным масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) для них был характерен обширный набор фоновых примесей, включающий в себя металлоиды IV, V, VI и VII групп Периодической системы с концентрациями на уровне $5 \cdot 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для этой серии образцов при всех концентрациях вводимых примесей, во всем диапазоне проведения ФСО мы не сумели выявить различий в спектрах частей кристаллов А и В.

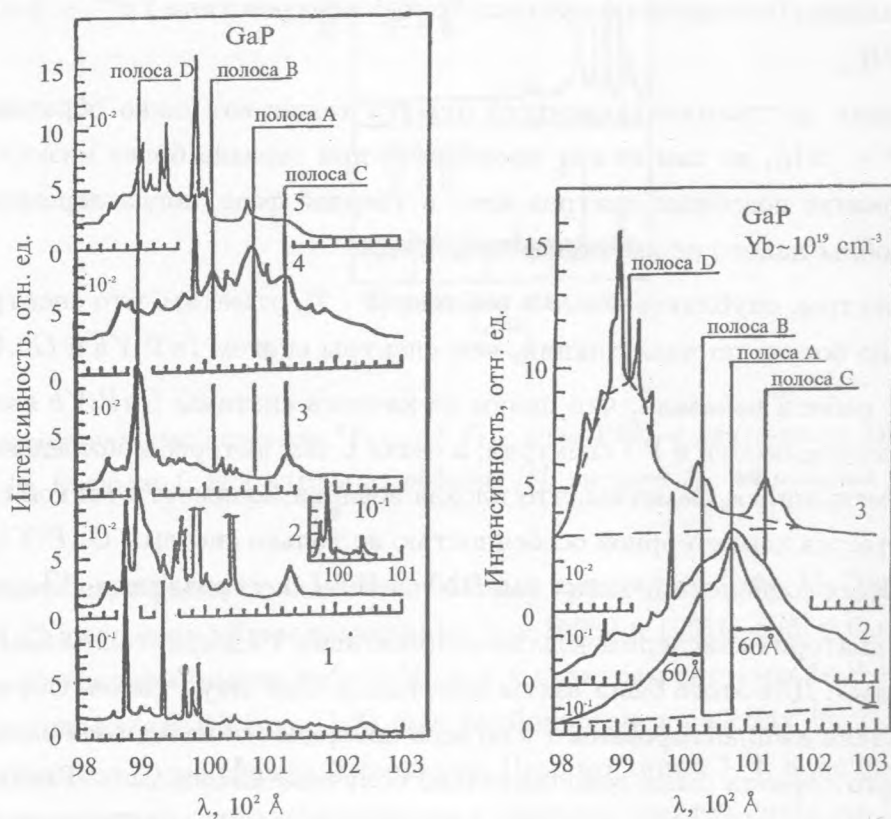


Рис. 2. Спектры ФЛ при 77 К образцов GaP , имплантированных Yb до расчетных концентраций $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1, 2, 3) и $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (4, 5, 3), после ФСО при 650°C (1, 4); 750°C (2, 5); 850°C (3).

Рис. 3. Спектры ФЛ при 77 К образца GaP , имплантированного Yb до расчетной концентрации $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, после ФСО при 650°C (1), 750°C (2), 850°C (3).

При концентрациях введенного $Yb \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после ФСО при температурах от 600°C до $700 - 750^\circ\text{C}$ в спектрах доминировало линейчатое излучение (рис. 2.1). После ФСО при $750 - 800^\circ\text{C}$ в спектрах было заметно образование полосового излучения, основные максимумы которого были локализованы на 9900 \AA (полоса D) и на $10120 - 10130 \text{ \AA}$ (полоса C) (рис. 2.2). С повышением температуры ФСО до $800 - 850^\circ\text{C}$ полоса D оказывалась доминирующей во всем РЗ спектре (рис. 2.3).

При концентрациях имплантированного $Yb \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ после ФСО при температурах $600 - 750^\circ\text{C}$ спектры носили сложный характер: помимо ряда широких и частично перекрывающихся полос присутствовали и отдельные линии (рис. 2.4). Самыми заметными были следующие полосы: полоса А, обычно с максимумом на $\sim 10080 \text{ \AA}$, и полоса В с максимумом на $10010 - 10020 \text{ \AA}$. С повышением температуры ФСО до $750 - 800^\circ\text{C}$ полосовое излучение уменьшалось по интенсивности, его центр тяжести перемещался из области $10000 - 10100 \text{ \AA}$ в область $9900 - 10000 \text{ \AA}$, образуя пьедестал, на фоне которого было заметно и линейчатое излучение (рис. 2.5). Повышение температуры ФСО до $850 - 900^\circ\text{C}$ приводило к тому, что на качественном уровне спектры образцов, имплантированных Yb до концентраций $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, становились похожими на спектры образцов с концентрацией $Yb \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2.3).

При концентрациях введенного $Yb \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ после ФСО при температурах $600 - 750^\circ\text{C}$ спектры носили ярко выраженный полосовой характер (рис. 3.1). В спектрах выделялись два максимума – полоса А ($\sim 10080 \text{ \AA}$) и полоса В ($10010 - 10030 \text{ \AA}$). Полоса А была обычно несколько шире полосы В. Величина Δ_A (77 K) доходила до $\sim 9 \text{ мэВ}$, а величина Δ_B (77 K) не превышала $\sim 7 \text{ мэВ}$.

С ростом температуры ФСО свыше 750°C происходило сужение и гашение полосового излучения с максимумами А и В. На фоне этого угасающего излучения стали появляться и отдельные узкие линии (рис. 3.2).

После ФСО при 850°C в РЗ спектрах доминировало полосовое излучение, локализованное на 9900 \AA – полоса D (рис. 3.3). На некоторых образцах были заметны либо полосы А и С, либо полосы В и С. На фоне полосы D были заметны и уширенные линии.

Существенным, на наш взгляд, здесь является следующее. Если после ФСО при $600 - 750^\circ\text{C}$ в спектрах образцов, имплантированных Yb до концентраций $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, доминировало линейчатое излучение (рис. 2.1), то у образцов, имплантированных Yb до концентраций $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, доминировало полосовое излучение (рис. 3.1).

Таким образом, при достаточно большом наборе и концентрации примесей, имеющих в исходных кристаллах GaP , при концентрациях $Yb \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ система $GaP:Yb$

близка по своим спектроскопическим характеристикам к системе $GaAs:Yb$, а при концентрациях $Yb \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – к системе $InP:Yb$ (после ФСО при температурах порядка $600 - 750^\circ C$) [10].

Следует обратить внимание на то, что в системе $GaP:Yb$ полосы А и В распадались на отдельные линии и гасли при разных температурах ФСО, т.е. поведение максимумов полос А и В на различных образцах с ростом температуры изохронного ФСО носило некоррелированный характер. По-видимому, эти полосы связаны с наборами РЗ центров, возникших на основе ассоциаций иона Yb^{3+} с разными фоновыми примесями.

Можно предположить, что изменения в характере спектров с ростом концентрации введенного Yb связаны, прежде всего, с усилением гетерирующих способностей слоя, содержащего РЗ элементы, т.е. с увеличением числа фоновых примесей, активно взаимодействующих с Yb .

Во второй серии экспериментов в качестве исходных образцов были использованы более чистые эпитаксиальные слои GaP , выращенные на подложках GaP методом химических газотранспортных реакций. При росте эпитаксиальных пленок температура на подложке не превышала $800^\circ C$. Набор основных фоновых примесей в этих пленках был ограничен 4 – 5 наименованиями: C, Si, S, Se, Cl . Концентрация каждой из этих примесей по данным ВИМС составляла порядка $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На этих образцах при концентрациях введенного $Yb \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ спектры частей образцов А и В имели ярко выраженный линейчатый характер во всем температурном интервале проведения ФСО от $550^\circ C$ до $850 - 900^\circ C$. Интенсивность ряда линий для частей В была приблизительно в два раза больше, чем для частей А. На качественном уровне спектры обеих частей слабо отличались друг от друга – набор линий для частей А и В был примерно одинаков.

На рис. 4А и 5А показана эволюция спектров частей А образцов, имплантированных до концентраций $\sim 10^{18}$ и 10^{19} см^{-3} на разных этапах изохронного ФСО. В первом приближении, для этих частей кристаллов характерны те же тенденции, что и для образцов первой серии. Видно, что полосовое излучение с максимумами А и В заметно на относительно ранних стадиях ФСО. По сравнению с более "грязными" образцами первой серии уменьшение интенсивности и распад полос А и В начинался при меньших температурах ФСО как для концентраций $Yb \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, так и для $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. С ростом температуры изохронного ФСО первой гасла полоса В ($10010 - 10030 \text{ \AA}$); полоса А ($\sim 10080 \text{ \AA}$) обладала, как правило, несколько большей термостабильностью. На месте угасших полос оставались отдельные слабые линии. Существенным является то, что,

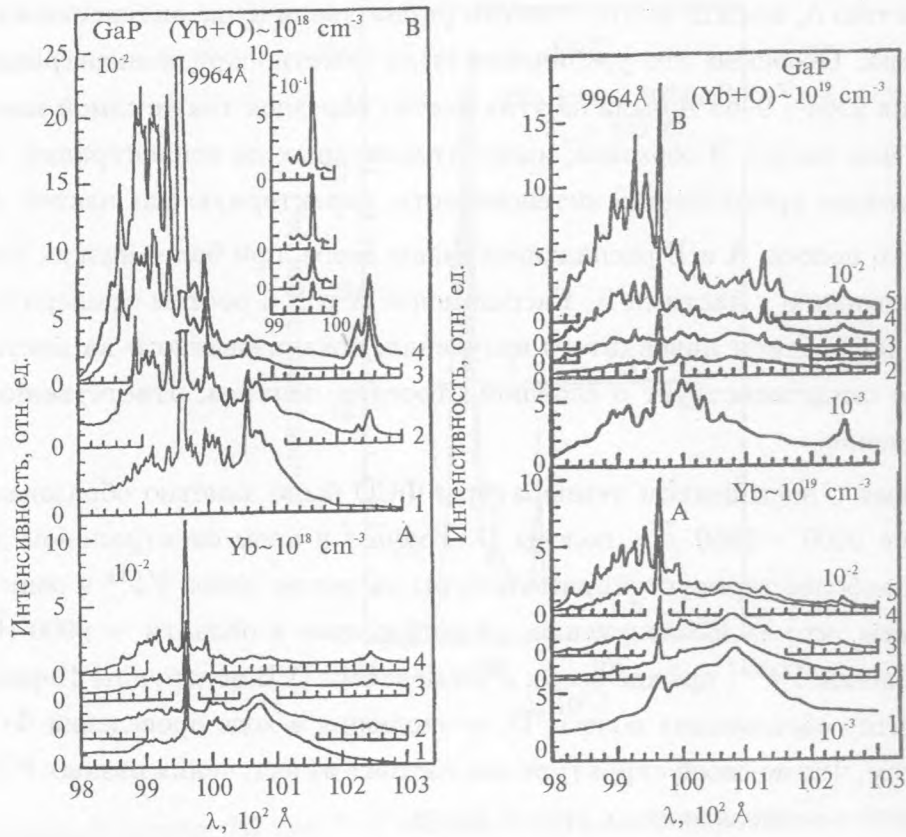


Рис. 4. Спектры ФЛ при 77 К образца GaP, имплантированного до расчетной концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, после ФСО при 720°C (1), 750°C (2), 780°C (3), 800°C (4). А – часть образца, имплантированная Yb, В – часть образца, имплантированная Yb + O.

Рис. 5. Спектры ФЛ при 77 К образца GaP, имплантированного до расчетной концентрации $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, после ФСО при 720°C (1), 750°C (2), 780°C (3), 800°C (4), 850°C (5). А – часть образца, имплантированная Yb, В – часть образца, имплантированная Yb + O.

по сравнению с образцами первой серии, у этих образцов менее выражена тенденция к образованию полосового излучения (даже при концентрации Yb $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Наиболее яркой линией у образцов этой серии, как правило, была линия 9964 Å. Интенсивность этой линии у образцов с концентрацией Yb $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ была раза в два выше, чем у образцов с концентрацией $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Эволюции спектров излучения с ростом температуры ФСО для частей В образцов, имплантированных до концентраций $\sim 10^{18}$ и 10^{19} см^{-3} , показаны на рис. 4В и 5В. По

сравнению с частью А, прежде всего, отметим резкое увеличение интенсивностей линий всего РЗ спектра. Особенно это увеличение было заметно при концентрациях $Yb \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Линия 9964 – 9965 Å была на этих частях образцов также самой заметной. Ее интенсивность для частей В образцов, имплантированных до концентраций 10^{18} см^{-3} , примерно на порядок превосходила интенсивность, характерную для частей А.

Отметим, что полосы А и В распадались, чаще всего, при более низких температурах ФСО по сравнению с частями А. Распад полос А и В с ростом температуры ФСО сопровождался появлением линейчатого излучения, локализованного на месте полос А и В, что также свидетельствует о сложном строении центров, ответственных за это полосовое излучение.

В то же время с повышением температуры ФСО было заметно образование новой полосы в районе 9900 – 9950 Å – полосы D. Именно в этом спектральном диапазоне локализованы наиболее термоустойчивые центры на основе ионов Yb^{3+} в решетке *GaP*. Мы предполагаем, что за РЗ излучение, расположенное в области $\sim 9900 \text{ Å}$, отвечают ассоциации ионов Yb^{3+} , прежде всего, с элементами IVB подгруппы Периодической системы. Характер образования полосы D, ее эволюция в ходе проведения ФСО свидетельствуют о том, что по своей структуре она состоит из излучения разных РЗ центров, спектрально близко расположенных друг к другу.

Таким образом, дополнительная имплантация кислородом образцов второй серии существенно уменьшила относительную интенсивность полосового излучения с максимумами А и В по сравнению с интенсивностью линейчатого излучения, вызвала появление (или усиление) нового полосового излучения, локализованного в районе 9900 – 9950 Å (полоса D), на фоне которого доминировало усиленное в несколько раз, по сравнению с частями А, линейчатое излучение. Отметим, что на качественном уровне тонкая структура спектров линейчатого излучения для частей А и В существенно не менялась.

Обратим внимание еще на одно качество, характерное для этих более чистых образцов. Это достаточно высокая степень воспроизводимости РЗ спектров, что было не свойственно кристаллам, полученным методом ЖФЭ.

На рис. 6 показан обзорный спектр образца эпитаксиального *GaP*, имплантированного $Yb + O$ до концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, после ФСО при 800°C . Из рисунка видно, что самая интенсивная часть РЗ излучения локализована в диапазоне от 9800 до 10300 Å. РЗ излучение, расположенное за этими пределами, обладало гораздо меньшей интенсивностью. Излучение, лежащее в спектральном интервале от 9800 до 10300 Å (I спектральный интервал), мы связываем с "чисто электронными" переходами в

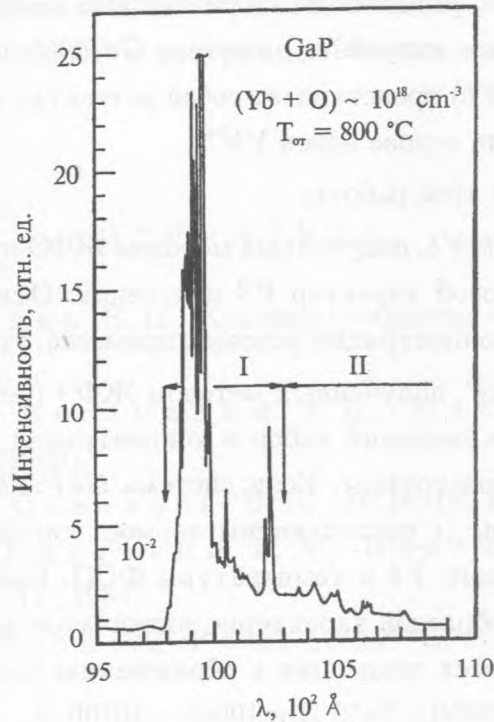


Рис. 6. Обзорный спектр ФЛ при 77 К образца GaP, имплантированного Yb+O до расчетной концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, после ФСО при 800°C. I спектральный интервал 9800 – 10300 Å – область "чисто электронных" переходов ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, II спектральный интервал длин волн более 10300 Å – область электронно-колебательных переходов.

пределах 4*f*-оболочки РЗ иона, а излучение, с длинами волн больше, чем 10300 Å (II спектральный интервал), мы связываем с электронно-колебательными переходами.

Таким образом, дополнительное облучение относительно "чистых" кристаллов GaP:Yb приблизило эту систему к системе GaAs:(Yb + O). Появилась надежда, что хотя бы часть линейчатого спектра системы GaP:(Yb + O) удастся связать с ассоциациями типа Yb³⁺ + ФП_{*i*} + O, аналогично тому, как это было проделано для системы GaAs:(Yb + O). Пока мы можем только отметить совпадение (с точностью до $\pm 1 \text{ Å}$) положений целого ряда линий в спектрах систем GaAs:(Yb + O) и GaP:(Yb + O).

С другой стороны, появление полосы А или В в зависимости от набора фоновых примесей, разные реакции полос А и В на дополнительное облучение образцов O, разные термостабильности полос А и В, динамика распада этих полос и появление здесь линейчатого излучения в ходе проведения ФСО – все это заставило нас предположить,

что эти полосы связаны с разными по своей природе центрами на основе ионов Yb^{3+} . Мы считаем, что полосовое излучение в системе $GaP:Yb$ (в отличие от традиционного взгляда на систему $InP:Yb$) представляет собой результат слияния спектров излучения разнообразных центров на основе ионов Yb^{3+} .

Обобщим результаты этой работы.

1. Для кристаллов $GaP:Yb$, полученных методом ЖФЭ при добавлении Yb в расплав, более свойственен полосовой характер РЗ излучения. Отметим, что у этих образцов самый большой набор и концентрация фоновых примесей, это самые "грязные" образцы.

2. Для кристаллов GaP , полученных методом ЖФЭ (без добавления Yb в расплав), скорее всего, свойственен меньший набор и концентрация фоновых примесей по сравнению с образцами первой группы. Если система $GaP:Yb$ была получена имплантацией Yb в эти кристаллы (с последующим термоотжигом), то вид спектров зависел от концентрации введенного Yb и температуры ФСО. При низких концентрациях Yb ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) для этих образцов характерно линейчатое излучение. С ростом концентрации Yb просматривается тенденция к образованию полос, локализованных в двух спектральных областях: 9850 – 9950 Å и 10000 – 10100 Å.

3. Если в качестве исходных образцов для имплантации взять более чистые кристаллы GaP , то для этих образцов более типичен линейчатый РЗ спектр. Тенденция к образованию полосового излучения для этих кристаллов выражена слабее, чем у образцов первой и второй группы.

Таким образом, можно заключить, что вид РЗ спектров образцов системы $GaP:Yb$ существенно зависит от способа и технологии получения этих кристаллов. Именно особенности проведения технологических операций при получении системы $GaP:Yb$ определяют конкретный набор фоновых примесей; максимальная температура, при которой проходит один из этапов технологического процесса, определяет концентрации этих примесей. Таким образом, можно констатировать, что полосовой характер РЗ излучения в системе $GaP:Yb$ во многом определяется большим набором фоновых примесей, имеющихся в образцах. Дополнительная имплантация O этих образцов не оказала существенного влияния на РЗ излучение. Линейчатый РЗ спектр системы $GaP:Yb$ более характерен для кристаллов GaP с ограниченным набором фоновых примесей. Дополнительная имплантация O таких образцов способна существенно увеличить интенсивность, прежде всего, линейчатого излучения.

Авторы выражают благодарность В. А. Дравину за проведение имплантации образцов.

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ко н н о в В. М., Ло й к о Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9-10, (1997).
- [2] Ка с а т к и н В. А., Ке с а м а н л ы Ф. П., Ма к а р е н к о В. Г. и др. ФТП, **14**, вып. 9, 1832 (1980).
- [3] Ка с а т к и н В. А., Са в е л ь е в В. П. ФТП, **18**, вып. 9, 1634 (1984).
- [4] Ер ма к о в Л. К., Ка с а т к и н В. А., Па с е ч н и к Л. П. Оптика и спектроскопия, **57**, N 1, 11 (1984).
- [5] Е н н е н Н., Ка у ф м а н н V., Ро м г р е н к е G. et al. J. Cryst. Growth, **64**, 165 (1983).
- [6] Е н н е н Н., Ро м г р е н к е G., А х м а н н А. J. Appl. Phys., **57** (6), 2182 (1985).
- [7] Е н н е н Н., Shneider J. Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors, **115**, Coronado, 1984, eds. Kimerling L. C., Parsey J. M.
- [8] Ма с т е р о в В. Ф., За х а р е н к о в Л. Ф. ФТП, **24**, вып. 4, 610 (1990).
- [9] Ма с т е р о в В. Ф. ФТП, **27**, вып. 9, 1435 (1993).
- [10] Ко н н о в В. М., Ло й к о Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 11-12, 63 (1993).

Поступила в редакцию 11 июня 1997 г.