УДК 621.315.592.3

НАЧАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕНТРОВ НА ОСНОВЕ ИОНОВ Yb^{3+}, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В КРИСТАЛЛЫ GaAs

В. М. Коннов, Н. Н. Лойко, А. А. Гиппиус

На основе экспериментальных данных, полученных при совместных имплантациях $Yb + O$ и $Yb + VIB + O$ (где $VIB - O, S, Se, Te$) в кристаллы $GaAs$, оценивается влияние лигандов, входящих в первую, вторую и третью координационные сферы, окружающие ион Yb^{3+}. В качестве количественной меры для оценки такого влияния предлагается использовать величину нефелоксетического сдвига. Показано, что изменения в первой координационной сфере вызывают нефелоксетические сдвиги $\sim$ 10 мэВ, а изменения во второй координационной сфере – сдвиги $\sim$ 1 мэВ. Ионы, входящие в третью координационную сферу, участвуют в передаче энергии, необходимой для возбуждения $4f$-оболочки иона Yb^{3+}.

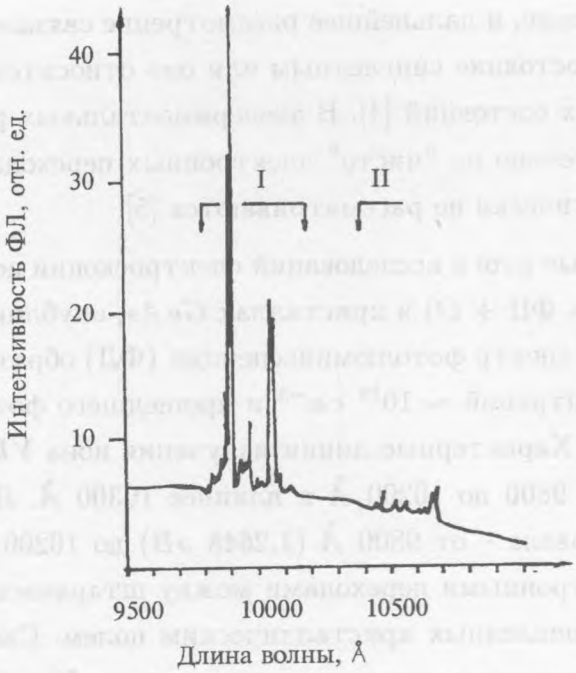
Расчеты спектров излучения или поглощения редкоземельных (РЗ) ионов обычно основаны на точечной электростатической модели кристаллического поля [1, 2]. Сравнение теории и экспериментов, проведенных на ионных кристаллах, активированных РЗ, показывает, что один и тот же РЗ ион в одной и той же матрице способен дать целый набор излучающих центров в зависимости, прежде всего, от состава и структуры своего ближайшего окружения. Это показано в цикле работ, выполненных под руководством П. П. Феофилова [3]. Ближайшее окружение, помимо величины и характера расщеплений основного и возбужденных состояний РЗ иона, отвечает и за величину нефелоксетического сдвига. Принято считать, что величина нефелоксетического сдвига является мерой влияния эффектов ковалентности на $4f$ переходы [1].

В настоящее время совокупность явлений и закономерностей, возникающих из-за смешивания электронных состояний в результате ядерных смещений, принято называть вибронными эффектами в молекулах или кристаллах. Исходным моментом теории здесь является адиабатическое приближение, и дальнейшее рассмотрение связано с тем, является ли исследуемое электронное состояние синглетным или оно относится к группе вырожденных или квазивырожденных состояний [4]. В экспериментальных работах все внимание исследователей сосредоточено на "чисто" электронных переходах, и электронно-колебательные переходы практически не рассматриваются [5].

В этой работе мы подводим промежуточные итоги исследований спектроскопии центров типа Yb + фоновая примесь + O (Yb + ФП + O) в кристаллах $GaAs$, опубликованных нами ранее [6 – 9]. На рис. 1 показан спектр фотолюминесценции (ФЛ) образца $GaAs$, имплантированного Yb и O до концентраций $\sim 10^{19}$ $см^{-3}$ и прошедшего фотостимулированный отжиг (ФСО) при 700°C. Характерные линии излучения иона Yb^{3+} заметны в двух спектральных областях: от 9800 до 10200 $\AA$ и длиннее 10300 $\AA$. Линии, лежащие в первом спектральном интервале – от 9800 $\AA$ (1,2648 $эВ$) до 10200 $\AA$ (1,2152 $эВ$) – мы связываем с "чисто" электронными переходами между штарковскими компонентами термов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, расщепленных кристаллическим полем. Сама полоса спектра, относящаяся к "чисто" электронным переходам, занимает $\sim$ 50 $мэВ$. Для некоторых образцов в этом спектральном интервале можно насчитать более 100 линий излучения иона Yb^{3+}. Сопоставляя результаты масс-спектрометрических исследований примесного состава исходных кристаллов $GaAs$ с результатами по ФЛ тех же самых кристаллов, но уже после имплантации, можно заметить, что чем обширнее набор фоновых примесей в исходных кристаллах, тем богаче спектры РЗ излучения образцов.

На наш взгляд, появление линий, лежащих во втором спектральном интервале – длиннее 10300 $\AA$ (меньше 1,2034 $эВ$) – вряд ли можно объяснить "чисто" электронными переходами, для этого требуется учет колебаний ионов, окружающих ион Yb^{3+} и образующих локальное кристаллическое поле. В ряде случаев нам удалось установить связь между линиями из электронной части спектра и линиями из электронно-колебательной части спектра. Нам кажется, что наличие локальных фононных повторений (vibronics) может оказать существенную помощь в расшифровке структуры сложных центров на основе ионов Yb^{3+}.

На рис. 2 приведены типичные спектры излучения центров на основе ионов Yb^{3+}, полученные при имплантации $Yb + O$ в кристаллы $GaAs$. Изменения в спектрах излу-



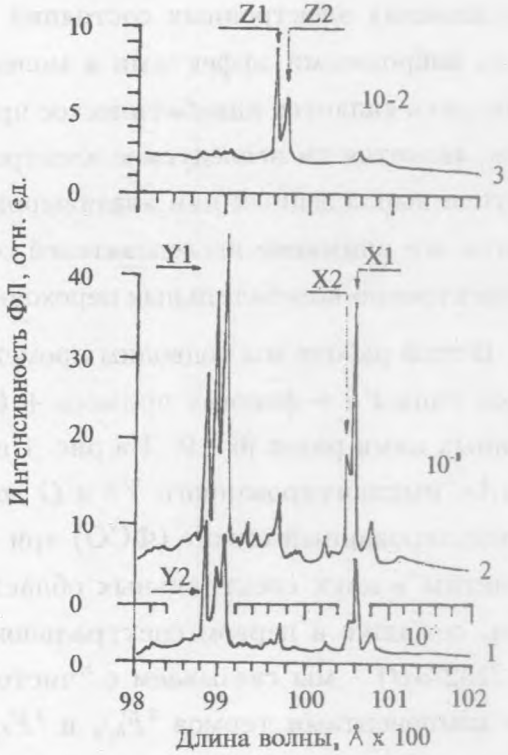


Рис. 1. *Обзорный спектр ФЛ образца GaAs, имплантированного $Yb+O$ до расчетных концентраций $\sim 10^{19}$ cm^{-3}, после ФСО при 700°C длительностью 5 минут: I – спектральный диапазон 9800 Å – 10200 Å – область "чисто" электронных переходов $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$; II – спектральный диапазон – длиннее 10300 Å – область электронно-колебательных переходов.*

Рис. 2. *Спектры ФЛ образцов GaAs, имплантированных $Yb+O$ до расчетных концентраций $\sim 10^{19}$ cm^{-3}: (1, 2) – после ФСО при 650°C длительностью 5 минут. Образцы 1 и 2 отличаются разным набором фоновых примесей. В спектре образца 1 доминируют Y2-центры, а в спектре образца 2 – Y1-центры. В обоих спектрах отчетливо видны X1 и X2-центры [7]. (3) – образец, дополнительно облученный H^+, после ФСО при 400°C длительностью 5 минут [8].*

чения иона Yb^{3+} при переходе от имплантаций $Yb+O$ к имплантациям $Yb+VIB+O$, где $VIB-S, Se, Te$, приведены на рис. 3.

Попробуем свести воедино результаты наших работ по имплантациям Yb и соактиваторов в кристаллы $GaAs$. На рис. 4 линия А изображает основное состояние иона

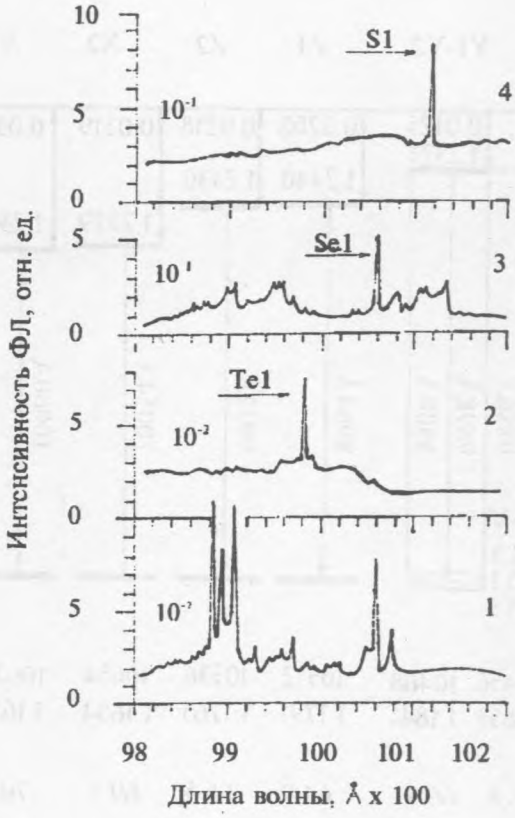
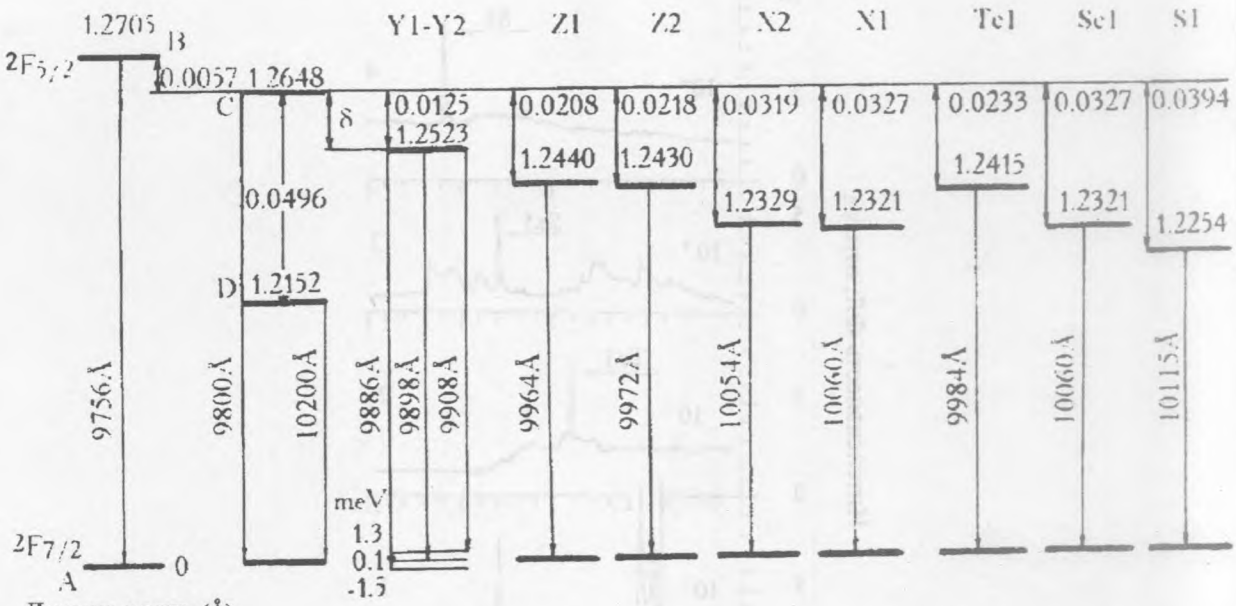


Рис. 3. *Спектры ФЛ образцов GaAs, имплантированных до расчетных концентраций ~ 10^{19} $см^{-3}$, после ФСО длительностью 5 минут: (1) – образец, имплантированный $Yb+O$, после ФСО при 700°C; (2) – образец, имплантированный $Yb+Te+O$, после ФСО при 700°C; (3) – образец, имплантированный $Yb+Se+O$, после ФСО при 660°C; (4) – образец, имплантированный $Yb+S+O$, после ФСО при 660°C.*

Yb^{3+} – терм $^2F_{7/2}$. На энергетической шкале положение этого терма примем за нулевое. Линия B изображает энергетическое положение возбужденного состояния – терм $^2F_{5/2}$ – в приближении свободного иона, то есть в вакууме. По данным [10] терм $^2F_{5/2}$ лежит от 10100 до 10500 $см^{-1}$, а согласно теоретическим оценкам [11, 12] положение терма $^2F_{5/2}$ – 10250 $см^{-1}$, что соответствует 1,2705 $эВ$ (9756 $Å$). Эту величину примем в качестве условного положения терма $^2F_{5/2}$ в вакууме.

Линии C и D изображают соответственно верхнюю и нижнюю границы энергетического положения терма $^2F_{5/2}$ в матрице $GaAs$, наблюдаемые нами экспериментально. На энергетической шкале положение линии C соответствует 1,2648 $эВ$ (9800 $Å$), а линии D – 1,2152 $эВ$ (10200 $Å$). На рисунке также изображены установленные нами типы



Длины волн (Å) и энергии (эВ) фотонов электронно.-колеб. переходов	10444 1.1868	10456 1.1855	10468 1.1841	10512 1.1791	10536 1.1765	10654 1.1634	10672 1.1615	10462 1.1848	10672 1.1615	10924 1.1347
Энергии локальных фононов (мэВ)	67.0	66.8	66.9	64.9	66.5	69.5	70.6	56.7	70.6	90.7

Рис. 4. *Энергетическая схема центров излучения на основе иона Yb^{3+} в кристаллах GaAs на переходе $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$.*

центров в следующем порядке: Y, Z, X – то есть в порядке уменьшения характерных энергий фотонов РЗ излучения каждого из этих центров. Для каждого центра отметим также длины волн и энергии соответствующих электронно-колебательных переходов и энергии локальных фононных повторений. Добавим к этим схемам схемы переходов для центров S1, Se1 и Te1. Для каждого типа центров укажем величину нефелоксетического сдвига δ, где δ – расстояние между верхней границей установленного нами спектрального диапазона (линия C – 1,2648 *эВ*) и энергетическим положением нижней штарковской компоненты возбужденного состояния для каждого центра.

Из приведенной схемы оценим порядок величин нефелоксетических сдвигов при переходе от одного центра к другому. Обратим внимание на то, что между центрами Z1 и Z2, X1 и X2 изменение величины δ составляет ~ 1 *мэВ*, а при переходе от Y к Z-центрам

и от Z к X-центрам это изменение составляет уже порядка десятка или десятков *мэВ*. Такая же картина наблюдается и для центров S1, Se1 и Te1.

Заметим также, что для центров S1, Se1 и Te1 изменения в величинах локальных фононов при переходе от центра к центру также составляют несколько десятков *мэВ*. Эта часть схемы позволяет выявить еще две тенденции, характерные для однотипных изоструктурных центров.

1. Чем больше размеры иона-соактиватора, тем меньше величина соответствующего нефелоксетического сдвига.

2. Чем тяжелее ион-соактиватор, тем меньше энергия соответствующего локального фонона.

Можно предположить, что изменения на десятки *мэВ* величины нефелоксетического сдвига и, отчасти, величин локальных фононных повторений связаны с изменениями в первой координационной сфере, окружающей ион Yb^{3+}. Теоретически ион Yb^{3+} в решетке $GaAs$ может занять одно из трех возможных положений: замещающее положение в узле Ga, и два вида междоузельных положений – тетраэдрическое и октаэдрическое. При положении Yb в узле Ga, т.е. Yb_{Ga}, первая координационная сфера представляет собой тетраэдр, составленный из 4 ближайших к этому узлу ионов As. Вторую координационную сферу составляют 12 ионов Ga, а третью – 36 ионов As. Для Yb, занимающего тетраэдрическое междоузлие, Yb_i, первую координационную сферу составляют 4 иона Ga, а вторая координационная сфера – это октаэдр из 6 ионов As. Для октаэдрического междоузельного Yb характерно, что и в первой, и во второй координационных сферах находятся как ионы Ga, так и ионы As.

Рассмотрев возможные размещения иона Yb^{3+} в решетке $GaAs$ и предполагая, что S, Se или Te, по-видимому, занимают узельные положения в подрешетке As, мы пришли к выводу, что для центров S1, Se1 и Te1 ион Yb^{3+} находится в узлах подрешетки Ga, то есть Yb_{Ga}.

Величины нефелоксетических сдвигов δ для центров Te1, Se1 и S1 составляют соответственно 23,3, 32,7 и 39,4 *мэВ*. Эти величины нефелоксетических сдвигов мы связываем с присутствием в первой координационной сфере, окружающей ион Yb^{3+}, соответственно по одному иону либо Te, либо Se, либо S.

Электронная конфигурация иона Yb^0 имеет вид

$$[Xe]4f^{14}5s^25p^66s^2.$$

Электронная конфигурация иона Yb^{3+} имеет вид

$$[Xe]4f^{13}5s^25p^6.$$

Валентность элементов VIB группы в химических соединениях чаще всего равна двум. Мы предполагаем, что 2 электрона орбитали $6s$ иона Yb^0 переходят к атомам VIB группы, образуя при этом ковалентно-ионную связь между ионом Yb^{3+} и отрицательным двухкратно заряженным ионом VIB^{2-}. Атомная структура центра S1, например, выглядит в обозначениях [2] следующим образом – $Yb_{Ga}n\,3As\,1S_{As}nn\,12Ga$. Связь иона Yb^{3+} с ионами As, входящими в первую координационную сферу, носит более "ионный" характер по сравнению со связью иона Yb^{3+} с VIB элементом. Ион Yb^{3+} вместе со своей первой координационной сферой составляет как бы ядро центра, которое почти целиком определяет положение его линий в спектре.

Рассматривая нашу схему переходов для центров иона Yb^{3+}, легко заметить, что центры Se1 и X1 эквивалентны. Центры X1 и X2 спектрально близки друг к другу. Разница в величине нефелоксетического сдвига и в величинах локальных фононных повторений для них составляет ~ 1 *мэВ*. По нашим данным эти центры отличаются друг от друга прежде всего термостабильностью [7]. Мы предполагаем, что эти центры имеют одно и то же ядро, но разное окружение на уровне второй координационной сферы. Аналогичная картина складывается и для центров Z1 и Z2 – одно общее ядро центра, но разные атомные составы во второй координационной сфере.

Центры Y1 и Y2 практически не отличаются по спектральному положению линий, то есть у них одинаковая величина нефелоксетического сдвига. Они отличаются друг от друга прежде всего разным распределением интенсивностей между линиями (рис. 2). Примерно у 80% просмотренных нами образцов распределение интенсивностей между линиями 9908 Å, 9898 Å и 9886 Å соответствовало центру YI, а у остальных – центру Y2. Напомним, что у некоторых образцов в ходе проведения изохронного ФСО при температурах отжига 650 – 680°C происходила замена центров Y1 на Y2. Такие изменения в спектрах РЗ излучения мы также связываем с изменениями либо во второй, либо в третьей координационной сфере.

Таким образом, можно оценить степень влияния окружения РЗ иона Yb^{3+} на его спектральное положение в зависимости от удаленности этого окружения от РЗ иона. Первая координационная сфера отвечает за нефелоксетические сдвиги в десятки *мэВ*, а вторая – в единицы *мэВ*. Влияние же третьей координационной сферы на положение линий в спектрах ФЛ уже столь мало, что оно вполне сопоставимо с точностью

определения положения линий в спектрах РЗ излучения. Поэтому мы и не можем зарегистрировать изменения положения линий при температуре образца 77 K. Тем не менее, влияние третьей координационной сферы может оказаться весьма существенным для интенсивностей линий РЗ излучения или при рассмотрении механизмов возбуждения РЗ ионов.

Как мы уже отмечали [9], среди элементов VIB группы прослеживаются определенные закономерности во взаимодействии с ионами Yb^{3+}. Если S, Se и Te входят в ближайшее окружение РЗ иона и во многом определяют тонкую структуру спектров излучения, то O не изменяет тонкую структуру спектров излучения, а вызывает повышение интенсивностей излучения всех РЗ центров. По аналогии с S, Se, Te можно предположить, что появление одного иона O в первой координационной сфере должно вызвать появление линии или группы линий на длинноволновом краю первого спектрального интервала, приблизительно в районе 10170 $\AA$ (1,2188 $эВ$) – 10200 $\AA$ (1,2152 $эВ$). На ряде образцов, либо после ФСО при относительно низких температурах 560 – 600°C, либо после ФСО при сравнительно высоких температурах 720 – 750°C, в указанном спектральном интервале видны отдельные слабые линии. Но излучение носит неустойчивый характер – оно регистрируется на отдельных этапах проведения изохронного ФСО, резко меняясь или исчезая совсем на следующем этапе. Возможно это связано с относительно малой массой иона O. При образовании центров на основе иона Yb^{3+} в процессе интенсивной диффузии примесей, легкие примеси, по-видимому, вытесняются более тяжелыми из ближайшего окружения РЗ иона, если сила их связи с ионом Yb^{3+} недостаточно велика.

По нашему мнению, основная роль O заключается в том, что он способствует передаче энергии от электронно-дырочных пар иону Yb^{3+} и обеспечивает возбуждение его 4f-оболочки. Причем это достаточно общий механизм, действующий практически для всех РЗ центров, с которыми нам приходилось иметь дело в кристаллах $GaAs$. Мы полагаем, что ионы O не входят в первую координационную сферу, а расположены на уровне третьей координационной сферы.

Следовательно, если первая и вторая координационные сферы определяют спектральное положение центра на основе иона Yb^{3+}, то третья координационная сфера обеспечивает его энергией для возбуждения 4f-оболочки. По нашему мнению, геометрические размеры центра должны включать в себя по крайней мере первые 3 координационные сферы.

Таким образом, на основе экспериментальных данных, полученных при совместных

имплантациях $Yb+O$ и $Yb+VIB+O$ (где $VIB-O,S,Se,Te$) в кристаллы $GaAs$, мы оценили влияние лигандов, окружающих ион Yb^{3+}, в зависимости от степени их удаленности от иона Yb^{3+}. В качестве количественной оценки влияния лигандов предлагается использовать величину нефелоксетического сдвига. Первая и вторая координационные сферы практически полностью определяют спектральное положение соответствующего центра на основе иона Yb^{3+}. Изменения в первой координационной сфере вызывают нефелоксетические сдвиги порядка десятка или десятков *мэВ*, а во второй координационной сфере – порядка одного *мэВ*. Роль третьей координационной сферы заключается в обеспечении центра энергией, необходимой для возбуждения 4f-оболочки РЗ иона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-16122).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов, Москва, Наука, 1977.

[2] Boyn R., Physica Stat. Sol. (B), **148**, N 1, 11 (1988).

[3] Феофилов П. П. в сборнике "Спектроскопия кристаллов", Москва, 1966, с. 87.

[4] Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., Наука, 1983, с. 12 – 34.

[5] Ермаков Л. К., Касаткин В. А., Пасечник Л. П. Оптика и спектроскопия, **57**, 1, 11 (1984).

[6] Коннов В. М., Лойко Н. Н., Дравин В. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 3 – 4, 23 (1994).

[7] Дравин В. А., Коннов В. М., Ларикова Т. В., Лойко Н. Н., Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5 – 6, 18 (1995).

[8] Коннов В. М., Ларикова Т. В., Лойко Н. Н., Ушаков В. В. Фармери Б. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5 – 6, 25 (1995).

[9] Коннов В. М., Ларикова Т. В., Лойко Н. Н., Ушаков В. В. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5 – 6, 50 (1995).

[10] Bryant B. W., J. Opt. Soc. Am., **55**, N 7, 771 (1965).

[11] Carnall W. T., Fields P. R., Wybourne B. G., J. Chem. Phys., **42**, N 11, 3797 (1995).

[12] Freeman A. J. and Watson R. E., Phys. Rev., **17**, N 6, 2058 (1962).

Поступила в редакцию 25 апреля 1995 г.