

УДК 621.315.592.3

НАЧАЛЬНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЦЕНТРОВ НА ОСНОВЕ ИОНОВ Yb^{3+} В КРИСТАЛЛАХ GaP

В. М. Коннов, Н. Н. Лойко, С. Г. Черноок, О. М. Бородина¹

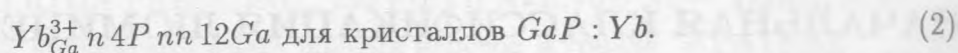
Проведенные исследования спектров фотолюминесценции разнообразных по своему происхождению кристаллов GaP, имплантированных совместно иттербием и кислородом ($Yb+O$) и прошедших изохронный фотостимулированный отжиг, позволили предложить классификацию излучательных центров на базе ионов Yb^{3+} . В основу данной классификации заложена гипотеза о том, что тонкая структура редкоземельных спектров определяется взаимодействием ионов Yb^{3+} с некоторыми из фоновых примесей, изначально присутствующими в исходных образцах.

Данная работа является продолжением наших исследований кристаллов GaP и InP, имплантированных Yb [1, 2]. Относительная простота получения кристаллов InP:Yb и GaP:Yb методами жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), почти полное совпадение спектров излучения ионов Yb^{3+} , измеренных при гелиевых температурах для этих двух кристаллических матриц, на которое обратили внимание авторы работ [3, 4], служили иллюстрацией общности модельных представлений, которые развивались в восьмидесятие годы на базе исследований, прежде всего кристаллов InP:Yb, и естественным образом распространялись и на кристаллы GaP:Yb.

Это были достаточно простые представления, основанные на преобладании в редкоземельных (РЗ) спектрах фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов InP:Yb излучения так

¹Государственный научный центр Российской Федерации институт ГИРЕДМЕТ.

называемого "кубического" центра иона Yb^{3+} , структура которого выглядит следующим образом:



Эти выражения означают, что ион Yb^{3+} занимает место узельного положения иона металла в кристаллической решетке; его первая координационная сфера (n) представляет собой тетраэдр, образованный из четырех ближайших к нему ионов P ; его вторую координационную сферу (nn) составляют 12 решеточных ионов металла. Симметрия этого центра оказывалась кубической (T_d), что оправдывало название этого вида РЗ центров.

Таким образом, спектрам излучения ионов Yb^{3+} в кристаллах GaP и InP , изображенным на рис. 1а и 1б, были поставлены в соответствие атомно-ионные структуры, выраженные формулами 1 и 2. Такая трактовка спектров излучения ионов Yb^{3+} в этих двух кристаллах была исключительно полезна для понимания взаимоотношений в системе "кристаллическая матрица – РЗ ион". Использование простых модельных представлений вполне естественно для начального периода исследований, но явно недостаточно для отражения основных тенденций в последующем развитии такой специфической и многогранной проблемы, как поведение РЗ элементов в кристаллической полупроводниковой матрице.

Прежде всего, как это видно из сравнения рис. 1а, б, с, далеко не всегда достигается полное совпадение спектров излучения систем InP и GaP . Более того, оказалось, что для кристаллов GaP , имплантированных Yb , характерно большое разнообразие в спектрах РЗ излучения, которое вряд ли может быть понято в рамках простых модельных представлений [2].

Таким образом, мы пришли к необходимости построения более сложных моделей, включающих в себя взаимодействие Yb не только с кристаллической матрицей, но и, как мы предполагаем, с целым рядом фоновых примесей, исходно присутствующих в кристаллах. Условно эту новую систему можно выразить следующим образом:

кристаллическая матрица – фоновые примеси – ион Yb^{3+} , или КМ – Фп – Yb^{3+} .

Накопленный опыт работы с кристаллами $GaAs:(Yb + O)$ показал, что в этой кристаллической матрице отнюдь не все ионы Yb обладают зарядовым состоянием +3. Получить это зарядовое состояние помогает химическое взаимодействие между атомами или ионами Yb и рядом элементов, прежде всего, IV и VI групп Периодической

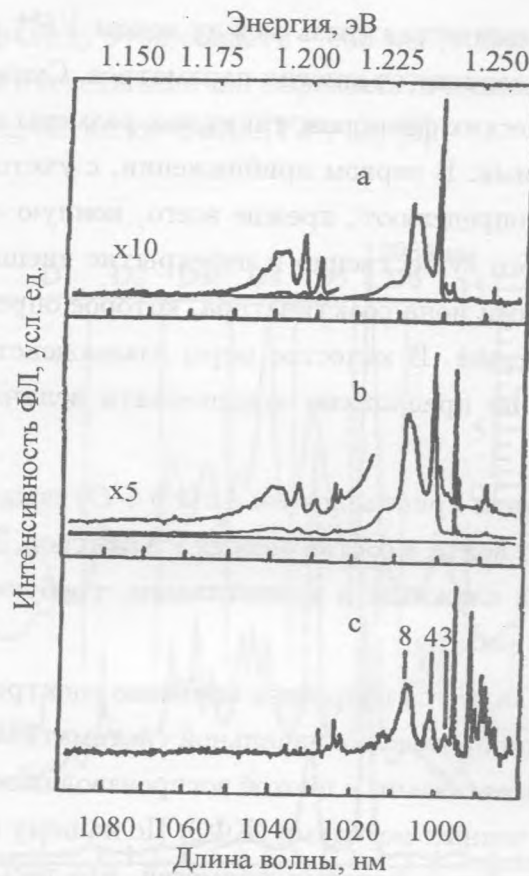


Рис. 1. Спектры ФЛ, измеренные при 6 К. Образец InP , имплантированный Yb (a); образец GaP , исходно легированный Te и имплантированный Yb (b); образец GaP , специально нелегированный и имплантированный Yb (c).

системы. Эти элементы обычно присутствуют в кристаллах в качестве фоновых примесей. Мы назвали их соактиваторами первой координационной сферы.

Специфика интересующих нас РЗ оптических переходов заключается в том, что они происходят в пределах незавершенной $4f$ -оболочки РЗ иона, экранированной от внешних воздействий завершенными $5s^2$ - и $5p^6$ -оболочками, расположенными на больших расстояниях от ядра, чем $4f$ -оболочка.

По этой причине для РЗ иона наибольшее значение имеет взаимодействие с атомами или ионами, образующими его ближайшее окружение, т.е. составляющими его первую координационную сферу. Появление соактиватора в первой координационной сфере способно изменить зарядовое состояние иона, например, Yb^{1+} до требуемого значения $3+$.

Образующаяся при этом химическая связь между ионом Yb^{3+} и ионом-соактиватором носит сложный характер и зависит от многих параметров. Существенное значение имеет при этом ряд геометрических факторов, таких как размеры взаимодействующих ионов и расстояния между ними. В первом приближении, с учетом зарядовых состояний этих ионов, эти факторы определяют, прежде всего, ионную составляющую химической связи. Но помимо этого существенно и перекрытие внешних $5p^6$ -орбиталей иона Yb^{3+} с внешними орбиталями иона-соактиватора, которое определяет ковалентную составляющую химической связи. В качестве меры взаимодействия между ионом Yb^{3+} и соактиватором нами было предложено использовать величину нефелоксетического сдвига [5].

Проведенные исследования кристаллов $GaAs:(Yb + O)$ показали, что один и тот же химический элемент может войти в состав разных РЗ центров. Это делает расшифровку РЗ спектров делом весьма сложным и кропотливым, требующим достаточно четкой систематизации всей этой работы.

Целью данной работы является подробное описание спектров излучения кристаллов $GaP:Yb$ и $GaP:(Yb + O)$ для проведения начальной систематизации этих спектров. Наибольшие трудности при этом связаны с плохой воспроизводимостью спектров излучения кристаллов $GaP:Yb$, полученных методами ЖФЭ. По нашему мнению, это обусловлено большим разнообразием наборов фоновых примесей, что весьма характерно для кристаллов, полученных этим методом.

Как уже отмечалось в работе [1], для эпитаксиальных пленок GaP , полученных методом химических газотранспортных реакций, имплантированных либо только одним Yb , либо совместно Yb и кислородом ($Yb + O$), были получены спектры излучения ионов Yb^{3+} , воспроизводимость которых была существенно выше. Заметим, что толщина этих эпитаксиальных слоев составляла несколько десятков микрон. Именно такие образцы $GaP:(Yb + O)$ и были выбраны в качестве исходных для начала работы по систематизации РЗ спектров, которая проводилась на основе измерений спектров ФЛ кристаллов, прошедших фотостимулированный отжиг (ФСО) при температуре $850^\circ C$. На качественном уровне спектры РЗ излучения приобретали черты стабильности после ФСО при температурах $780^\circ C - 800^\circ C$, однако дальнейшее увеличение температуры не приводило к росту интенсивности большинства наиболее ярких линий.

Область "чисто электронных" переходов в пределах $4f$ -оболочки РЗ иона в кристаллах GaP лежит в диапазоне от 980 до 1030 нм [2]. В этой работе мы будем рассматривать именно эту спектральную область.

Коротковолновую границу этой области – 980 нм (1.2648 эВ) – как в работе [5], мы будем использовать для отсчета величин нефелоксетических сдвигов, аналогично тому, как мы поступили для кристаллов $GaAs:(Yb + O)$ [5].

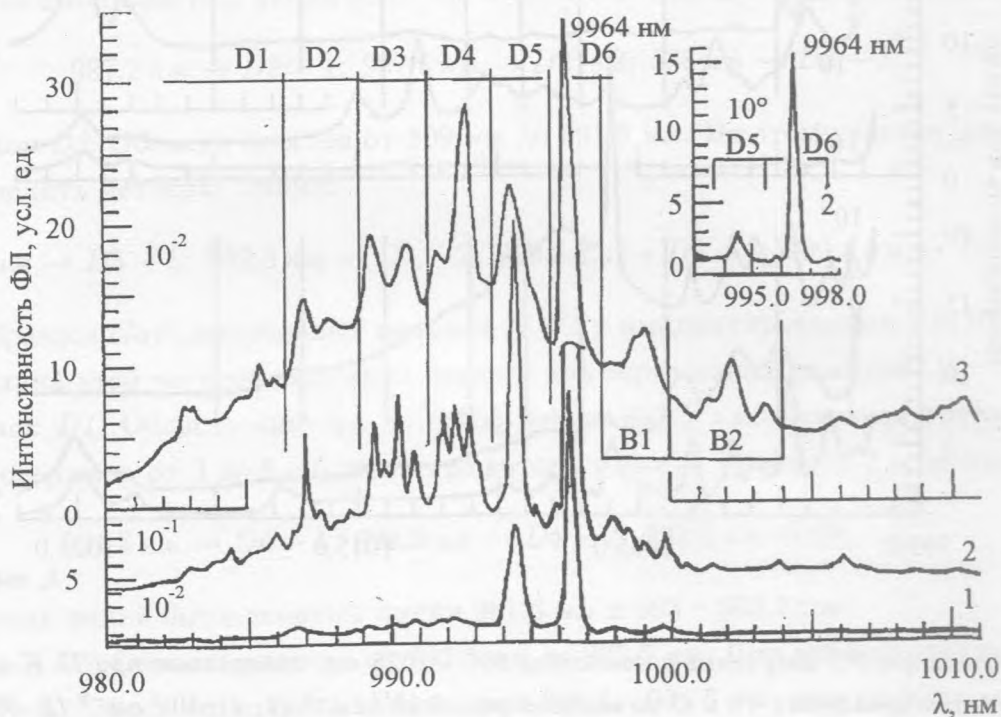


Рис. 2. Спектры РЗ излучения в диапазоне 980 – 1010 нм, измеренные при 77 К: на образцах GaP , имплантированных Yb и O до концентраций 10^{17} см^{-3} (1); 10^{18} см^{-3} (2); 10^{19} см^{-3} (3); после ФСО при 850°C длительностью 5 минут.

На рис. 2 и 3 приведены спектры РЗ излучений трех образцов GaP , имплантированных ($Yb + O$) распределенными дозами до расчетных концентраций 10^{17} см^{-3} , 10^{18} см^{-3} и 10^{19} см^{-3} . Эти образцы прошли серию изохронных отжигов от 600°C до 850°C . Длительность каждого этапа ФСО составляла 5 минут, а температурный шаг – $25 - 30^\circ\text{C}$. На рис. 3, помимо упомянутых, приведены спектры излучения этих же образцов после ФСО при 720°C , чтобы показать характерные изменения в РЗ излучении с ростом температуры ФСО. Регистрация РЗ излучения проводилась при температурах образца 77 К.

Мы считаем целесообразным разбить всю спектральную область от 980 нм до 1030 нм на ряд более узких диапазонов, указав при этом наиболее характерные линии или

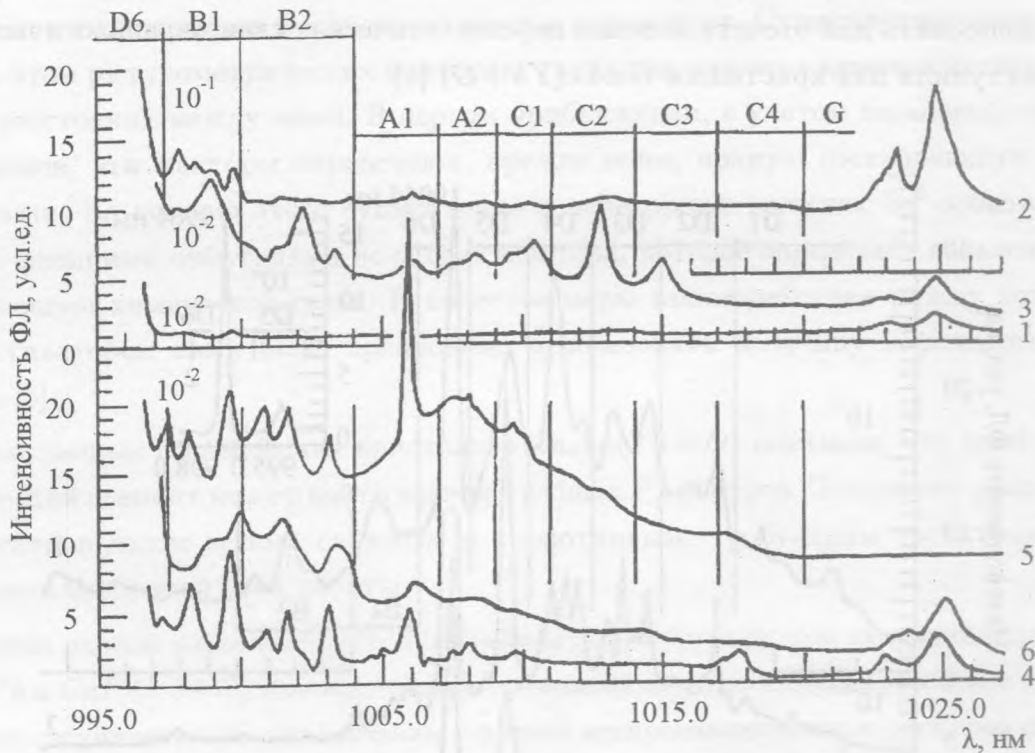


Рис. 3. Спектры РЗ излучения в диапазоне 995 – 1025 нм, измеренные при 77 К на образцах GaP, имплантированных Yb и O до концентраций 10^{17} см^{-3} (1, 4); 10^{18} см^{-3} (2, 5); 10^{19} см^{-3} (3, 6); (1, 2, 3) – после ФСО при 850°C , (4, 5, 6) – после ФСО при 720°C длительностью 5 минут.

группы линий, принадлежащие этим участкам.

Область спектра от 980 нм до 997.5 нм, которую мы обозначили как *D*, была одной из самых сложных по своей структуре. Для образцов GaP, полученных методом жидкофазной эпитаксии, в указанном интервале была расположена полоса *D* [1]. Для более чистых образцов именно в этой спектральной области была локализована основная часть наиболее интенсивного линейчатого РЗ излучения, которое было заметно на фоне той же самой полосы *D*. Максимум интенсивности этой полосы чаще всего был расположен в районе 990 нм.

Участок D1. Область спектра от 980 нм до 986 нм. Этот участок спектра относится к числу маловыразительных. Яркие линии, если появлялись, то только после некоторых отжигов и часто исчезали при последующих. Основная тенденция, характерная для

этого участка, – это постепенный спад интенсивности РЗ излучения с ростом энергии фотона излучения. Излучение имеет здесь скорее полосовой характер.

Участок D2. Область спектра от 986 нм до 989 нм. На этом участке преобладала по интенсивности линия 987.2 нм, отчетливо были видны линии 987.6 нм и 988 нм; менее четко были заметны линии 986.7 нм и 988.5 нм. Введем следующие обозначения:

$$987.2 \text{ нм} \rightarrow D2 - 1; 987.6 \text{ нм} \rightarrow D2 - 2; 988 \text{ нм} \rightarrow D2 - 3.$$

Участок D3. Область спектра от 809 нм до 991.5 нм. На этом участке можно уверенно выделить четверку линий:

$$989.5 \text{ нм} \rightarrow D3 - 1; 989.8 \text{ нм} \rightarrow D3 - 2; 990.3 \text{ нм} \rightarrow D3 - 3; 990.8 \text{ нм} \rightarrow D3 - 4.$$

Для образцов *GaP*, полученных методом ЖФЭ и имплантированных $Yb (10^{17} \text{ см}^{-3})$, одна из линий этой четверки служила основой для образования полосы *D* [1].

Участок D4. Область спектра от 991.5 нм до 993.5 нм. Основная группа этого участка содержала от 3 до 5 – 6 линий, из которых можно выделить 3 основные:

$$991.8 \text{ нм} \rightarrow D4 - 1; 992.3 \text{ нм} \rightarrow D4 - 2; 992.8 \text{ нм} \rightarrow D4 - 3.$$

Помимо этих линий были заметны линии 991.6 нм и 993 – 993.2 нм.

Участок D5. Область спектра от 993.5 нм до 995.5 нм. При концентрациях *Yb* и *O* 10^{17} и 10^{18} см^{-3} здесь четко была видна линия 994.4 – 994.5 нм; иногда была заметна и линия 995.2 нм. При концентрациях *Yb* и *O* 10^{19} см^{-3} излучение было явно уширено и часто имело максимум на 994.2 нм. Введем обозначения:

$$994.2 \text{ нм} \rightarrow D5 - 1; 994.5 \text{ нм} \rightarrow D5 - 2; 995.2 \text{ нм} \rightarrow D5 - 3.$$

Участок D6. Область спектра от 995.5 нм до 997.5 нм. Линия 996.4 – 996.5 нм в РЗ спектрах этих образцов занимала по интенсивности абсолютно доминирующее положение. На некоторых образцах были видны линии 995.9 – 996 нм и 997.2 нм. Обозначим

$$996 \text{ нм} \rightarrow D6 - 1; 996.4 \text{ нм} \rightarrow D6 - 2; 997.2 \text{ нм} \rightarrow D6 - 3.$$

Укажем, что наиболее интенсивные линии в спектрах, приведенные в работе [1], были следующими: 987.2, 993, 996.5, 997.8, 998.8 и 1004 нм. Первые три линии из этого списка принадлежат области *D*. Оставшиеся три – принадлежат уже следующей области – области *B*. Область *B* лежит от 997 нм до 1004 нм. Это область полосы *B* на спектрах, приведенных в работе [1].

Участок В1. Область спектра от 997 нм до 1000 нм. На этом участке были заметны следующие линии:

$$997.8 - 998 \text{ нм} \rightarrow B1 - 1; 998.4 \text{ нм} \rightarrow B1 - 2; 999 \text{ нм} \rightarrow B1 - 3; 999.6 \text{ нм} \rightarrow B1 - 4.$$

Чаще других в спектрах присутствовали линии 998 нм и 999.6 нм.

Участок В2. Область спектра от 1000 нм до 1004 нм. После отжига при 750 – 775°С на этом участке были заметны следующие линии:

$$1000.6 - 1000.8 \text{ нм} \rightarrow B2 - 1; 1001.6 \text{ нм} \rightarrow B2 - 2;$$

$$1002.2 \text{ нм} \rightarrow B2 - 3; 1003 - 1003.2 \text{ нм} \rightarrow B2 - 4.$$

РЗ центры, связанные именно с этими линиями, были ответственны за положение максимума полосы В [1].

Отметим, что при температурах ФСО свыше 750 – 800°С РЗ излучение в области В носило уже нестабильный характер для образцов с концентрацией $Yb 10^{18}$ и 10^{19} см^{-3} . Для образцов с концентрацией $Yb \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ РЗ излучение на участке В2 полностью отсутствовало (рис. 2 и 3).

Мы бы хотели выделить особо область от 1004 нм до 1009 нм. Это область полосы А [1]. Часто, но далеко не всегда, это полосовое излучение обладало несколько большей устойчивостью к температуре ФСО по сравнению с полосовым излучением, локализованным в области В.

Интенсивность в максимуме полосы А (1007.5 – 1008 нм) достигала своего наибольшего значения после ФСО при 650 – 700°С. При этих же температурах ФСО достигала максимальной интенсивности и одна из самых ярких линий этого спектрального участка – линия 1005.8 нм – 1006.2 нм. Помимо этой линии достаточно часто были видны и другие:

$$1004.6 \text{ нм} \rightarrow A1 - 1; 1005 \text{ нм} \rightarrow A1 - 2; 1005.4 \text{ нм} \rightarrow A1 - 3; 1006 \text{ нм} \rightarrow A1 - 4.$$

Участок А2. Область от 1006.5 нм до 1008.5 нм. Здесь были заметны следующие линии:

$$1007.4 \text{ нм} \rightarrow A2 - 1; 1008 \text{ нм} \rightarrow A2 - 2.$$

Отметим, что с ростом температуры отжига до 750 – 800°С РЗ излучение в этой области было относительно устойчивым и воспроизводимым.

Для образцов с концентрацией $Yb \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ полоса А была явно уширена с длинноволновой стороны. После ФСО при температурах $800 - 850^\circ\text{C}$ часто оставалась только полоса, локализованная в диапазоне от 1010 до 1016 нм, которую мы обозначили как полосу С. В более явном виде эта полоса заметна у образцов, имплантированных Yb до концентрации $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Основные линии, которые можно было заметить на этом участке, лежали на следующих длинах волн:

$$1009 \text{ нм} \rightarrow C1 - 1; 1009.6 \text{ нм} \rightarrow C1 - 2; 1010.6 \text{ нм} \rightarrow C1 - 3;$$

$$1012.8 \text{ нм} \rightarrow C2 - 1; 1015 \text{ нм} \rightarrow C3 - 1; 1017.8 \text{ нм} \rightarrow C4 - 1.$$

Еще раз отметим, что исчезновение или распад полос А, В и С для разных образцов с ростом температуры изохронного ФСО часто носили некоррелированный друг с другом характер.

Область G (1020 – 1030 нм). Это самый длинноволновый участок области "чисто электронных" переходов в пределах $4f$ -оболочки иона Yb^{3+} . На этом участке РЗ излучение было стабильным и устойчивым у образцов GaP , прошедших ФСО при температурах от $700 - 750^\circ\text{C}$ до $\sim 900^\circ\text{C}$. Обычно это излучение состояло из двух линий: 1023.2 нм (G1-1) и 1024.8 нм (G2-1). Иногда в районе линии 1023.2 нм была заметна и дополнительная структура – чаще всего это была линия 1022.6 нм (G1-2).

Линии, принадлежащие участку G, выглядели более уширенными по сравнению с линиями из области D (например, для образцов, имплантированных Yb до концентраций $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и 10^{18} см^{-3}). Причем уширение линий области G явно не было связано с концентрациями имплантированного Yb .

Отметим, что основная часть РЗ излучения для образцов $GaP:(Yb + O)$ оказалась сосредоточенной в областях D и G. В областях А, В и С излучение ионов Yb^{3+} было заметным лишь для образцов, прошедших ФСО при температурах $700 - 750^\circ\text{C}$, причем большая часть наблюдаемых линий гасла при дальнейшем повышении температуры отжига.

По нашим, пока предварительным данным, в полупроводниках групп III-V, легированных Yb , за РЗ излучение в области D несут ответственность ассоциации ионов Yb^{3+} с элементами, прежде всего, IV группы Периодической системы элементов; в областях А, В, С – с элементами V и VI групп; в области G – по-видимому, с элементами VII группы.

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., Л о й к о Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9-10, 41 (1997).
- [2] Ко н н о в В. М., Л о й к о Н. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9-10, 59 (1997).
- [3] Е п п е н Н., Р о м г е н к е Г., А х м а н А. J. Appl. Phys., **57**(6), 2182 (1985).
- [4] М а с т е р о в В. Ф., З а х а р е н к о в Л. Ф. ФТП, **24**, вып. 4, 610 (1990).
- [5] Ко н н о в В. М., Л о й к о Н. Н., Г и п п и у с А. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9-10, 18 (1995).

Поступила в редакцию 17 сентября 1998 г.