

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ $A^{III}B^V$

В. Ф. Мастеров

Обзор

Санкт-Петербургский технический университет, 195251, Санкт-Петербург, Россия
(Получен 24 мая 1993 г. Принят к печати 24 мая 1993 г.)

Дан обзор результатов исследований полупроводников $A^{III}B^V$, легированных редкоземельными элементами, методами ЭПР, ОДМР, ФЛ и обратного розерфордского рассеяния. Обсуждаются возможные положения атомов редкоземельных элементов в решетке различных полупроводников и их электронная структура. Приведена простая теоретическая модель редкоземельного центра замещения в бинарных полупроводниках. Рассмотрен возможный механизм возбуждения $f-f$ -переходов с участием оже-рекомбинации электронно-дырочной пары в связанном на редкоземельном центре экситоне. Предложены пути развития дальнейших исследований полупроводников $A^{III}B^V$, легированных редкоземельными элементами.

Интерес, проявляемый к полупроводникам, легированным редкоземельными элементами, обусловлен двумя причинами. Во-первых, их поведение и электронная структура в значительной степени отличаются от других примесей, их изучение представляет научный интерес. Во-вторых, такой центр, как Er^{3+} , дает в спектре люминесценции узкую температурно-независимую линию при $\lambda = 1.54$ мкм, что соответствует минимуму дисперсии и потерь в системах волоконно-оптической связи, и поэтому имеет большое прикладное значение.

С момента начала систематических исследований полупроводников, легированных редкоземельными элементами, прошло более десяти лет. За это время получили развитие технологические методы получения и легирования полупроводников, содержащих примеси редкоземельных элементов, значительно расширился диапазон экспериментальных методов, привлекаемых для исследования полупроводников, легированных редкоземельными элементами. Наряду с традиционными для многоэлектронных центров методами оптической и резонансной радиоспектроскопии в последние годы стали применяться такие методы, как обратное розерфордское рассеяние, фотоэлектронная спектроскопия и др. Увеличилось и число исследуемых материалов. Кроме кремния и соединений III—V, примеси редкоземельных элементов изучаются в твердых растворах на основе III—V соединений в соединениях III—VI. Получено много новых экспериментальных результатов о возможных положениях редкоземельного атома в различных полупроводниковых матрицах и при различных способах легирования, о положении $4f$ -уровней относительно энергетических зон кристалла и степени взаимодействия состояний примесного центра с ближайшим окружением. Тем не менее приходится констатировать, что до настоящего времени мы не в состоянии однозначно определить ни электронную структуру большинства примесных центров, создаваемых редкоземельными элементами, ни механизм

возбуждения внутрицентровых оптических переходов при межзонном возбуждении.

В данной работе мы предпринимаем попытку на основании обобщения известных литературных данных, а также последних результатов, полученных нами по теоретическому исследованию электронной структуры многоэлектронных центров (в том числе создаваемых редкоземельными элементами) в полупроводниках, классифицировать различные редкоземельные центры и предлагаем механизм возбуждения $f-f$ -люминесценции центров замещения в решетке полупроводника. В заключение рассмотрены пути дальнейшего повышения эффективности внутрицентрального излучения при межзонном возбуждении.

1. Особенности технологии получения полупроводников, легированных редкоземельными элементами

Для выращивания легированных редкоземельными элементами монокристаллов и пленок используется весь известный в настоящее время арсенал технологических методов — метод Чохральского, при помощи которого удается получить эффект «рафинирования» кристаллов (но не больше) [1], выращивание дендритных кристаллов из нестехиометрических расплавов [2, 3], метод синтеза и диффузии через расплав [4], метод Бриджмена [5], молекулярно-пучковая эпитаксия [6], ионное легирование [7, 8], газотранспортная эпитаксия [9, 10] и другие.

Основные трудности работы с РЗЭ связаны с их высокой химической активностью. В силу этого серьезными проблемами являются как получение высокочистых редкоземельных элементов, так и их хранение. Особую проблему в технологии полупроводников, легированных редкоземельными элементами, представляет выбор материала контейнера. Применяемую обычно кварцевую оснастку редкоземельные элементы раскисляют и тем самым загрязняют выращиваемый кристалл или слой кремнием, а сам редкоземельный атом связывается при этом в комплексы с кислородом. Поэтому предпочтительными являются методы, в которых отсутствует непосредственный контакт материала контейнера с легирующей примесью или этот контакт минимален (ионное легирование, молекулярно-пучковая эпитаксия, газотранспортная эпитаксия и т. д.). В случае необходимости получения объемных кристаллов следует использовать кислородонесодержащие тигли, например, из пиролитического нитрида бора или кварцевые тигли с покрытием из оксидов редкоземельных элементов.

2. Обзор экспериментальных результатов

ЭПР, ОДМР, эффект Зеемана и обратное розерфордовское рассеяние

ЭПР является одним из наиболее эффективных методов исследования основного состояния парамагнитных примесных центров, его зарядового состояния и локальной симметрии. ОДМР и эффект Зеемана могут дать полезную информацию о возбужденном состоянии центра, в частности, о степени его гибридизации с зонными состояниями кристалла.

Исследования ЭПР кристаллов фосфида индия, легированного иттербием [11–15], гадолинием [16], эрбием [17]; арсенида галлия, легированного эрбием [18, 19], показали, что эти примесные атомы имеют зарядовое состояние $3+$ независимо от типа проводимости материала. Параметры спектров ЭПР приведены в табл. 1.

Отметим характерные особенности основного состояния редкоземельных центров в соединениях III—V, которые следуют из анализа параметров спингамильтониана.

Параметры спектров ЭПР редкоземельных центров в соединениях $A^{III}B^V$

Центр	g -фактор	$A, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$B, \text{ Гс}$	$\frac{\Delta H_{pp}}{\text{Гс}}$	k	Литература
Основное состояние						
InP : Yb ³⁺ (cub.)	3.291	886 (Yb ¹⁷)	3—4	3	≤0.05	[13]
		247 (Yb ¹⁷³)				
InP : Yb ³⁺ (ax.)	3.09	910 (Yb ¹⁷¹)	0.1 ()	12	0.05	[14]
	3.39	249 (Yb ¹⁷³)	12 (⊥)			
InP : Er ³⁺ (ax.)	5.699	210 (Er ¹⁶⁷)	—	12	0.05	[17]
	5.954					
GaAs : Er ³⁺	5.921	208 (Er ¹⁶⁷)	—	11	—	[19]
InP : Gd ³⁺	1.985	$c = 38.6$				
		$d = -0.06$		12	—	[16]
Возбужденное состояние						
InP : Yb ³⁺	$g_j(5/2) = 0.578$				0.244	[22]
	$g_j(5/2) = 0.62$				0.21	[23]

Примечание. A — постоянная сверхтонкой структуры, B — постоянная суперсверхтонкой структуры, c, d — параметры кубического кристаллического поля, k — параметр гибридизации f -состояний с состояниями атомов окружения.

1. Центры, создаваемые редкоземельными элементами в полупроводниках $A^{III}B^V$, имеют зарядовое состояние $3+$.

2. Малая степень гибридизации основного состояния f -электронов с состояниями основной решетки ($K \sim 0.05$), что следует из малой ширины линии ЭПР и сдвига g -фактора.

3. Регистрируемые ЭПР центры, создаваемые редкоземельными элементами в соединениях $A^{III}B^V$, имеют кубическую или слабо искаженную от кубической симметрию, что следует из угловой зависимости спектров ЭПР ионов Re^{3+} в InP.

Исключение составляет европий, который до настоящего времени не удается зарегистрировать в виде одиночных центров. По данным ЭПР, он образует обменно-связанную пару с косвенным обменом через атом кислорода [20, 21].

Особый интерес представляют возбужденные состояния примесей редкоземельных элементов. Эти состояния исследуются либо методом ОДМР, либо зеемановской спектроскопией. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что степень гибридизации возбужденного состояния центра иттербия практически в 5 раз превышает степень гибридизации основного состояния. Можно предположить, что возбужденное ($^2F_{5/2}$) состояние Yb³⁺ оказывается в резонансе с валентной зоной фосфида индия. Возбужденное состояние центра иттербия в фосфиде индия исследовалось методами оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) [22] и зеемановской спектроскопии [23] и, как видно из таблицы, в обоих случаях были получены близкие результаты.

Необходимо отметить, что все результаты, приведенные в табл. 1, получены на образцах, легирование которых проводилось в процессе выращивания.

Важным является решение проблемы определения местоположения примесного атома в решетке кристалла. По данным ЭПР, исследованные ионы редкоземельных элементов имеют либо тетраэдрическое окружение, либо тетраэдр слабо искажен в направлении кристаллографической оси [111]. Однако в решетке соединений III—V существуют три тетраэдрические позиции, которые может занять редкоземельный атом-узел и два межузлия с окружением из четырех атомов A или четырех атомов B . Согласно результатам недавних исследований обратного розер-

фордовского рассеяния (ООР) [²⁴⁻²⁷], только иттербий в фосфиде индия при любом способе легирования (в процессе роста или ионная имплантация) замещает атом индия. Эрбий в арсениде галлия находится либо в тетраэдрическом межузлии типа 4As или 4Ga, либо имеет некубическое окружение (тетраэдрическое окружение плюс дефект или атом примеси) [^{25, 26}]. Похожие результаты получены для GaAs : Yb [²⁷]. В настоящее время нет данных о положении эрбия в фосфиде индия, но если предположить, что он, как и в арсениде галлия, занимает тетраэдрическое межузлие (по не понятным пока причинам), то это может служить одной из причин отсутствия внутрицентральной люминесценции в InP, содержащем кубические Eg^{3+} центры, о чем будет сказано далее.

Концентрация иттербия в фосфиде индия может достигать, по данным ЭПР и ООР, $10^{19}-10^{20}$ см⁻³, а эрбий в фосфиде индия — до $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ по данным ЭПР. Концентрация кубических центров в арсениде галлия, по-видимому, выше 10^{18} см⁻³, так как эти центры уверенно регистрируются методом ООР [²⁴]. Гадолиний в фосфиде индия по данным ЭПР в тетраэдрических позициях присутствует в концентрациях не выше 10^{18} см⁻³.

Резюмируя результаты исследования состояний примесных атомов редкоземельных элементов в полупроводниках $A^{III}B^V$, можно сделать заключение:

1. Основное зарядовое состояние примесей редкоземельных элементов в соединениях $A^{III}B^V$ — 3+.

2. Атом иттербия в InP замещает атом индия и при этом может иметь место либо чисто кубическое окружение, либо аксиальное искажение в направлении [111].

3. Атом эрбия в GaAs при легировании в процессе выращивания занимает тетраэдрическое межузлие.

4. Атом эрбия в InP имеет слабоискаженное кубическое окружение, его положение однозначно не определено.

5. Атомы других примесей редкоземельных элементов, а также атом эрбия при ионном имплантировании и атом иттербия в других соединениях $A^{III}B^V$ имеют некубическую симметрию и, скорее всего, образуют комплексы с другими примесными атомами или атомами пятой группы.

6. Основное состояние редкоземельных центров слабо гибридизовано с состояниями атомов основной решетки ($k < 0.05$). В то же время возбужденное состояние центра Y^{3+} имеет значительную степень гибридизации ($k = 0.25$).

Фото- и электролюминесценция

В отличие от примесей элементов переходной группы железа в полупроводниках, у которых оптические переходы осуществляются между состояниями иона, расщепленными кристаллическим полем, в случае редкоземельных ионов основным является спин-орбитальное расщепление. Вследствие электростатической экранировки компактной 4f оболочки 5p и 5s электронами кристаллическое поле слабо возмущает спин-орбитально расщепленные f-уровни. Расщепление КП имеет величину порядка 10meV, в то время как энергия спин-орбитального взаимодействия — 1eV.

Именно потому, что оптические переходы в редкоземельных ионах — это f—f-переходы между спин-орбитально расщепленными состояниями, как правило, слабо гибридизованными с состояниями основного кристалла, линии f—f-излучения температурно стабильны и их положение практически не меняется для данного иона при переходе от одного кристалла к другому.

Снятие запрета по четности для f—f-электродипольных переходов может осуществляться: а) за счет гибридизации основного и (или) возбужденного состояния редкоземельного иона с состояниями атомов окружения, что приводит к перемешиванию состояний с различной четностью; б) в результате смешивания состояний разной четности нечетной компонентой кристаллического поля (ме-

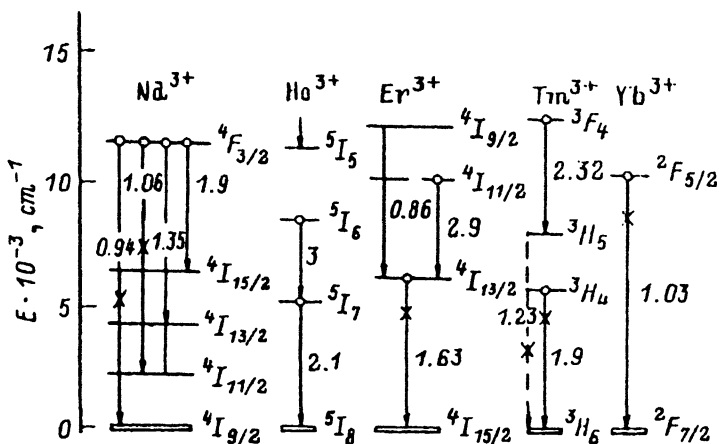


Рис. 1. Некоторые оптические переходы Re^{3+} ионов в кристаллах-гранатах [27]. Энергии переходов в мкм; крестиками отмечены переходы, наблюдающиеся в полупроводниках, легированных редкоземельными элементами.

ханизм Джадда—Офельта), что реализуется при отсутствии центра инверсии в кристалле (T_d -симметрия) или еще в большей степени — при нарушении кубической симметрии кристаллического поля; в) в результате действия механизма Джадда—Йоргенса (динамическая поляризация решетки). Для кристаллов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ основными являются две первые причины снятия запрета по четности для f — f -оптических электродипольных переходов. Таким образом, f — f -переходы могут являться эффективными источниками излучения, Re^{3+} ионы используются в качестве активаторов в лазерных кристаллах (например кристаллах-гранатах) [28]. Некоторые из лазерных каналов Re^{3+} ионов в кристаллах-гранатах приведены на рис. 1 [28]; там же крестиками отмечены переходы, наблюдающиеся в спектрах люминесценции полупроводников, легированных редкоземельными элементами.

Отличительной особенностью полупроводниковых кристаллов, легированных редкоземельными элементами, является то, что f — f -излучение в них может осуществляться двояким способом: либо «прямым» возбуждением редкоземельного иона, либо возбуждением кристалла с последующей передачей энергии от кристалла редкоземельному центру. Последнее открывает широкие возможности для получения источников f — f -излучения в полупроводниковых структурах с использованием инжекции неосновных носителей, на чем мы остановимся позже. Здесь же дадим краткую характеристику спектров люминесценции Re^{3+} ионов в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Как отмечалось выше, иттербий в InP является центром замещения и при определенных технологических условиях могут быть получены кристаллы, в которых центр Yb^{3+} имеет чисто кубическую симметрию (см. табл. 1). При этом концентрация иттербия $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При высоких уровнях легирования n (Yb^{3+}) $\sim 10^{19}$ — 10^{20} см^{-3} , по данным ЭПР, центр Yb^{3+} является аксиальным. Однако положение нульфононных линий в спектре ФЛ Yb^{3+} при этом остается неизменным для обоих типов центров, оптические излучательные переходы осуществляются между $F_{5/2}$ и $F_{7/2}$ состояниями Yb^{3+} (рис. 1) и наблюдаются в области длин волн. $\sim 1 \text{ мкм}$.

Отметим основные особенности спектров фотолюминесценции и возбуждения ФЛ центров Yb^{3+} в InP .

1. Положение нульфононных линий в спектре внутрицентральной люминесценции остается практически неизменным в интервале температур 4—80 К.

2. Интенсивность люминесценции при повышении температуры до 40—50 К (в зависимости от типа проводимости образца) также остается постоянной. Дальнейшее увеличение температуры приводит к гашению свечения по закону

$$I_{\rho L} \sim [1 + C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT)]^{-1}, \quad (1)$$

где, согласно последним данным [29], $E_1 = 190$ meV, $C_1 = 3.3 \cdot 10^7$ и $E_2 = 30$ meV, $C_2 = 0.07$.

Следует, однако, отметить, что при высоких концентрациях (10^{19} — 10^{20} см⁻³) изменения интегральной интенсивности люминесценции не наблюдается до температур 80—90 К, и спектр ФЛ перестает наблюдаться из-за большого уширения линии (рис. 2).

3. Максимум в спектре возбуждения ФЛ лежит вблизи энергии свободного экситона. В спектре фотопроводимости ему соответствует минимум [30].

Факт наблюдения f — f -фотолюминесценции кубических центров замещения Yb^{3+} в InP можно объяснить смешиванием состояний с разной четностью за счет гибридизации возбужденного состояния этого иона с зонными или (и) отсутствием центров инверсии. О важном значении механизма Джадда—Офельта свидетельствует то, что эффективность f — f -излучения аксиальных центров Yb^{3+} оказывается значительно выше, чем кубических (рис. 2).

Другая ситуация имеет место в полупроводниках, легированных эрбием. Внутрицентровая люминесценция Er^{3+} не наблюдается в тех случаях, когда примесный центр имеет кубическую или близкую к кубической симметрию [18]. В то же время, если эрбий образует комплекс (например, с кислородом в кремнии [31]) или является нецентральной (см., например, [6]) то, спектр ФЛ, соответствующий переходам между термами ${}^4I_{13/2}$ — ${}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} , в области длин волн $\lambda = 1.54$ мкм регистрируется до температур выше комнатной.

Отметим основные особенности излучения центров, связанных с Er^{3+} , в полупроводниках: 1) как правило, наблюдается спектр ФЛ от нескольких центров Er^{3+} , имеющих различное некубическое окружение; 2) интенсивность люминесценции и время жизни в возбужденном состоянии мало изменяются при повышении температуры до 200 К. При этом $\tau = 1$ мс, что на два порядка больше, чем для центров Yb^{3+} .

Внешний квантовый выход внутрицентральной люминесценции оценивается как $\eta_Q = 0.1$ — 1% . При получении слоев InP (Er) методом MOCVD было обнаружено, что интенсивность фотолюминесценции растет линейно с увеличением концентрации эрбия до 10^{18} см⁻³ и резко падает при достижении значений $n(Er) \cong 10^{19}$ см⁻³ [32].

Спектры внутрицентральной люминесценции Nd^{3+} изучались в GaP [33] и GaAs [34]. Спектр состоит из двух групп линий при $\lambda = 0.9$ и 1.1 мкм и соответствует переходам из верхнего возбужденного состояния ${}^4F_{3/2}$ в состояние ${}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{11/2}$ соответственно (рис. 1). Обнаружено три типа центров, создаваемых неодимом в фосфиде галлия. Прежде чем обсуждать характерные особенности этих центров, отметим одну очень важную с нашей точки зрения деталь: интенсивность внутрицентральной ФЛ в арсениде галлия быстро спадает при температурах порядка 200 К [34], в то время как в фосфиде галлия внутрицентровая фотолюминесценция наблюдается до температур выше комнатной. Причинами такого различия могут быть либо разные механизмы возбуждения, либо различная электронная структура центров Nd^{3+} в этих материалах. Что касается природы неодимовых центров в фосфиде галлия, то она в настоящее время хорошо известна (см., например, [34—36]). Они в первую очередь различаются по спектрам возбуждения: тип I — центры излучают при энергии возбуждающего кванта больше ширины запрещенной зоны; тип II — дают относительно сильное свечение при энергии возбуждающего кванта несколько меньше ширины запрещенной зоны; наконец, тип III возбуждается только резонансно [36]. Авторы [36] обратили внимание на то,

что спин-орбитальное расщепление центров (типа III) меньше, чем в соединении YAlO_3 . На самом деле это общая для редкоземельных центров проблема. Иногда, особенно в твердых растворах на основе $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, центр тяжести спектра ФЛ начинает смещаться в зависимости от состава на величину порядка начального расщепления состояний Re^{3+} в кристаллическом поле. Поэтому коротко остановимся здесь на возможных причинах такого смещения. Обычно указывают одну из них — изменение параметров кристаллического поля. Однако, как уже отмечалось выше, влияние кристаллического поля на $4f$ -состояния редкоземельного иона в значительной степени ослаблено из-за экранирующего действия $5s$ и $5p$ -оболочек, так что изменением параметров КП можно объяснить только небольшие (порядка нескольких миллизлектронвольт) смещения нульфононных линий. Следовательно, необходимо обратиться к другому возможному источнику такого смещения — изменению констант спин-орбитального взаимодействия, оператор которого записывается в виде

$$\hat{V}_{s,l} = \sum_i \alpha_i l_i S_i, \quad (2)$$

где

$$\alpha_i \sim \left(\frac{d}{dr_i} \right) \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} r_i^{-2}. \quad (3)$$

Таким образом, второй возможной причиной может служить изменение волновых функций f -электронов вследствие гибридизации их состояний с состояниями окружающих атомов. Поскольку (dU/dr_i) максимальна вблизи ядра, то любая делокализация электронов будет приводить к уменьшению α_i ; кроме того, при этом уменьшается $\langle r_i^{-2} \rangle$, что также приводит к уменьшению α_i .

Совсем недавно были исследованы спектры внутрицентральной люминесценции центров Tm^{3+} в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и кремнии [37, 38]. В работе [37] изучалась ФЛ центров Tm, имплантированных при 350 keV, в AlGaAs, GaAs, InP и Si. В работе [38] те же спектры исследовались в InP, GaS, GaP и InGaP, полученных методом МOCVD. В первой из цитируемых работ был зарегистрирован спектр, соответствующий внутрицентровым переходам между уровнями спин-орбитально расщепленных термов ${}^3H_5 - {}^3H_6$ иона Tm^{3+} ($4f^2$) в области значений длин волн 1.20—1.35 мкм с изменяющимся центром тяжести спектра в различных матрицах, что авторы связывают с изменением параметров кристаллического поля в различных решетках. Авторы [38] дополнительно в GaAs и GaInP наблюдали спектр внутрицентральной люминесценции, соответствующий переходу ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ при 1.9 мкм. Как видим, здесь существует та же проблема зависимости величины спин-орбитального взаимодействия от решетки, т. е. проблема взаимодействия состояний с окружением. Другими словами, эту проблему можно сформулировать так: почему, гибридизуясь с атомами основной решетки, f -состояния не заполняются полностью и электронная конфигурация ионов редкоземельных элементов остается $4f^{n-1}$. На этот вопрос мы постараемся ответить далее.

В заключение данного раздела остановимся на очень важном с точки зрения практического применения полупроводников, легированных редкоземельными элементами, вопросе — возбуждении внутрицентральной f — f -люминесценции при инжекции носителей заряда, другими словами, на спектрах электролюминесценции.

Было очевидно с самого начала исследований спектров редкоземельных элементов в полупроводниках, что, исходя из спектров возбуждения внутрицентральной ФЛ, т. е. возбуждения энергией кванта больше (равной) ширине запрещенной зоны, можно ожидать люминесценции и при инжекции носителей заряда в область полупроводника, легированную редкоземельным элементом. Действитель-

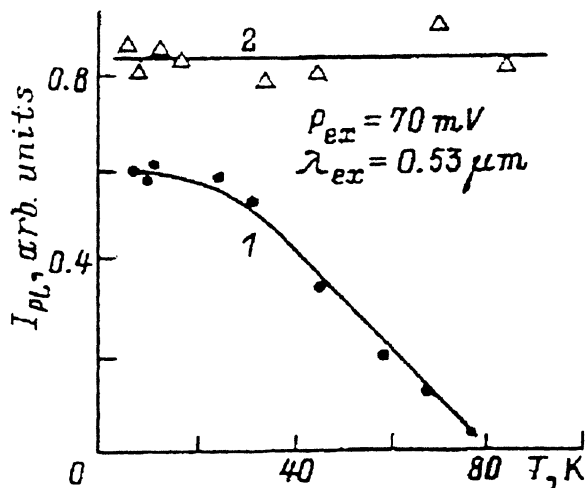


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности основной линии фотолюминесценции в InP:Yb. 1 — n [Yb] = 10^{18} см $^{-3}$ (кубический центр), 2 — n [Yb] = $5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (аксиальный центр).

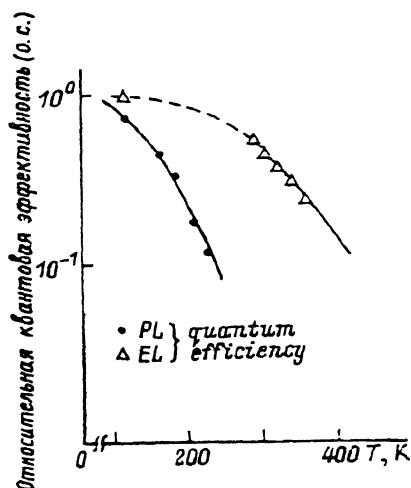


Рис. 3. Температурная зависимость эффективности ФЛ (1) и ЭЛ (2) структуры InP:Er — n-InP [40].

но, уже первые эксперименты на структурах InP (Yb) показали наличие спектров электролюминесценции при $T = 77$ К [39]. В дальнейшем эти результаты были подтверждены исследованиями ЭЛ структур на основе Si (Er) [40], GaAs (Er) [41], InP (Yb) [42], InP (Er) [43]. Структура, использованная [43] для изучения ЭЛ эрбия в InP, представляла собой $n^+ - n$ -переход. В этом случае $f - f$ -излучение наблюдается до температур выше комнатной (рис. 3). Отметим одну характерную особенность: спектр ЭЛ более интенсивен в области высоких температур по сравнению со спектром ФЛ. В дальнейшем мы попытаемся объяснить это различие.

Аналогичный спектр ЭЛ наблюдался в $p - n$ -структурах на основе GaAs (Er) при температурах 77 и 300 К. При повышении температуры положение главного пика в спектре ЭЛ смещается незначительно (~ 0.5 нм), а ширина линии увеличивается от 0.5 до 2 нм. Согласно оценкам, сделанным авторами [41], внешний квантовый выход MOCVD выращенных Er легированных светодиодов на основе GaAs ниже, чем у светодиодов InP (Yb), приготовленных по той же технологии.

Следует отметить, что все проведенные до настоящего времени исследования электролюминесценции проводились на неоптимизированных с точки зрения $f - f$ -излучения структурах и тем не менее подчеркнем еще раз очень важный факт: эффективность электролюминесценции выше эффективности ФЛ для одной и той же структуры [43].

Основные параметры излучательных $f - f$ -переходов в соединениях $A^{III}B^V$ представлены в табл. 2.

3. Теоретическая модель редкоземельного центра замещения

Из обзора экспериментальных результатов по исследованию электронной структуры редкоземельных центров в полупроводниках $A^{III}B^V$ следует, что основным состоянием примеси является зарядовое состояние $3+$, слабо гибридизованное с зонными состояниями матрицы. Теория должна в первом приближении ответить на два основных вопроса: каков энергетический спектр примеси в зонной схеме кристалла и каким образом стабилизируется состояние $4f^{n-1}$ в кристалле. На первом этапе решения этой проблемы мы исключим из рассмотрения спин-

Таблица 2

Центр	Группа симметрии	Переход	$\lambda_{\text{изл.}}^{\text{мкм}}$	τ	T_{max} , К	Примечание
Yb ³⁺	Td	$2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$	1	10 мкс	100	[³⁰]
Er ³⁺	C _{2v} (C _{3v})?	$4I_{13/2} \rightarrow 4I_{16/2}$	1.54	1 мс	>300 (ФЛ)	в InP [⁴³]
					360 (ЭЛ)	в InP [⁴³]
Nd ³⁺	C _{2v} (C _{3v})?	$4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$	0.9	25 мкс	150	«dominant»
		$4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$	1.1	—	300	в GaP
Tm ³⁺	C _{2v} (C _{3v})?	$3H_5 \rightarrow 3H_6$	~1.23	0.5 мкс	240	[^{37, 38}]
				2.6 мкс		
		$3H_4 \rightarrow 3H_6$	1.9	—		в GaAs [³⁸] GaInP

Примечание. Основные параметры излучательных $f-f$ -переходов в соединениях A^{III}B^V ($\lambda_{\text{изл.}}$ — основная длина волны излучения, τ — время гашения ФЛ, T_{max} — максимальная температура, при которой наблюдается излучение).

орбитальное взаимодействие, приводящее к расщеплению основного термина f -иона, и попытаемся определить какие энергетические уровни возникают в бинарном полупроводнике при легировании его редкоземельными элементами.

Рассмотрим простую модель основного состояния редкоземельного элемента в бинарном полупроводнике типа A^{III}B^V, позволяющую ответить на поставленные вопросы путем учета: 1) эффектов внутриатомной корреляции, приводящих к различию энергии занятых и пустых $4f$ -уровней; 2) стабилизирующего электростатического поля, создаваемого окружением иона Re³⁺ в матрице. В отличие от работы [⁴⁴] мы не учитываем d -орбиталей редкоземельных ионов, т. е. наша модель ближе к ионной, чем к металлической.

Метод расчета электронной структуры редкоземельных центров основан на модельных представлениях, развитых в работе [⁴⁵], для d -примесей в бинарных полупроводниках. Основной вывод, следующий из этих представлений, заключается в том, что в энергетическом спектре кристалла положение примесных уровней, генетически связанных с d -состояниями примесного атома, в основном определяется степенью гибридизации d -орбиталей с орбиталями матрицы. При этом существует характеристическая энергия — уровень «квазивакансии» E_v , относительно которого отсчитывается положение примесных уровней.

Для f -примесей, очевидно, необходимо учесть, что степень гибридизации f -состояний с зонными очень мала, $\lambda \ll 1$, где λ — параметр, характеризующий величину резонансного интеграла β_f для связи «примесь — матрица».

Пренебрежение перекрытием волновых функций $4f$ -электронов с волновыми функциями атомов ближайшего окружения соответствует модели, которую можно назвать моделью «локальной ионной связи». Рассмотрим вначале ее чисто качественно, считая, что редкоземельный атом замещает атом металла в соединениях A^{III}B^V (рис. 4). При удалении атома A в кристалле образуется нейтральная вакансия V_A , электронная структура которой может быть определена в рамках одного из известных теоретических методов, в том числе в рамках ранее предложенного нами метода [⁴⁶]. Качественно в запрещенной зоне кристалла образуются состояния вакансии симметрии a_1 и t_2 , как это показано на рис. 4. Далее, образование редкоземельного центра замещения можно рассматривать как взаимодействие редкоземельного атома и нейтральной вакансии V_A . Основное состояние $4f$ -электронов содержит три группы уровней, преобразующиеся по неприводимым представлениям a_2 , t_1 и t_2 группы T_d , а $6s$ -состояние редкоземельного атома имеет симметрию a_1 . Таким образом, взаимодействующие состояния a_1 вакансии и редкоземельного атома образуют связывающее и антисвязывающее состояния, первое из которых заполнено и лежит

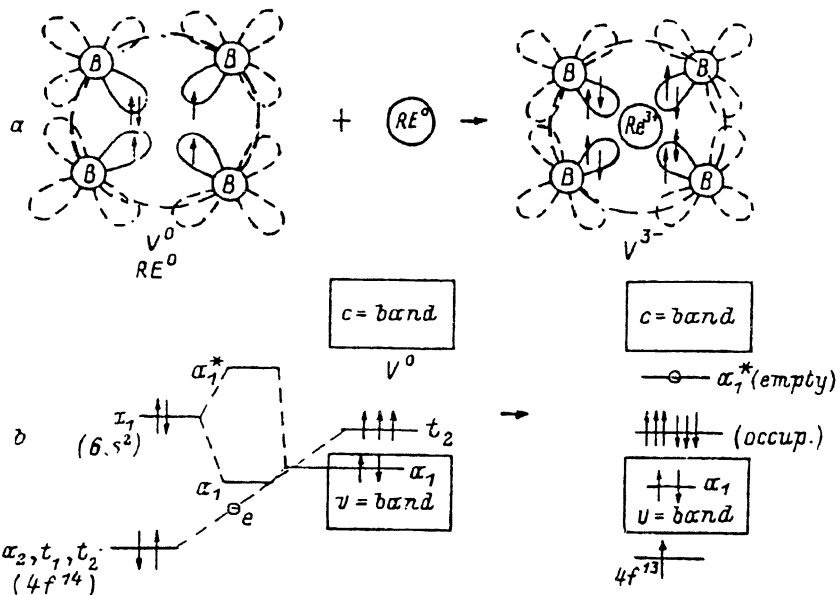


Рис. 4. Процесс образования редкоземельного центра в бинарном полупроводнике типа $A^{III}B^V$ (а) и соответствующая качественная энергетическая диаграмма (б):

в валентной зоне кристалла, а второе (пустое) может лежать вблизи дна зоны проводимости и играть роль электронной ловушки (рис. 4). Подчеркнем еще раз, что это состояние (α_1^*) генетически связано с редкоземельным центром замещения. По-видимому, экспериментально обнаруженный уровень электронной ловушки $E_c - 30$ meV в кристаллах $\text{InP} : \text{Yb}$ (см., например, [36]) и соответствует антисвязывающему состоянию α_1^* (рис. 4).

В соответствие с нашим предположением, основанным на экспериментальных данных (табл. 1), 4f-электроны редкоземельного атома не взаимодействуют с окружением. Поэтому в первом приближении энергетические уровни 4f-электронов и t_2 -вакансии не меняются. Однако, исходя из экспериментально определенного зарядового состояния редкоземельного центра (3+), мы должны предположить, что один из f-электронов промотирует в t_2 -состояние вакансии (рис. 4), что непосредственно связано с проблемой стабилизации $4f^{m-1}$ электронной конфигурации редкоземельного центра. Таким образом, в чисто ионном приближении редкоземельный центр имеет в бинарном полупроводнике следующий набор энергетических уровней: 4f-состояния ниже валентной зоны; электронную ловушку α_1^* около дна зоны проводимости; дырочную ловушку t_2 в нижней половине запрещенной зоны; при этом два последних состояния сформированы из состояний атомов основной решетки (в первом приближении — атомов первой координационной сферы), как это показано на рис. 4. Очевидно, что в такой схеме теоретическая модель должна учитывать электростатическое взаимодействие 4f-электронов с отрицательным зарядом, локализованным на ближайшем окружении, которое можно характеризовать некоторым интегралом ρ .

Для того чтобы описать основное состояние редкоземельного иона в бинарном полупроводнике, мы воспользуемся методом, предложенным нами в работе [45], для определения электронных уровней, создаваемых локальным возмущением, с использованием двухзонной модели бинарного полупроводника. Позже этот

метод применялся для вычисления состояний примесных переходных $[^{40}]$ и редкоземельных $[^{47}]$ элементов в соединениях $A^{III}B^V$.

Согласно двухзонной модели идеального бинарного полупроводника, положения краев разрешенных энергетических зон определяются как полюса функции Грина, представленной в виде непрерывной дроби

$$G_0^\alpha(E) = \{E - \Delta - b_1^2 [E + \Delta - b^2 G_0^\alpha(E)]^{-1}\}^{-1} \quad (4)$$

с различным положением середины запрещенной зоны $E=0$ для различных α , где α — индекс неприводимого представления (a_1 или t_2). Параметры Δ , b_1 и b_2 связаны с положением краев энергетических зон так, что

$$E_{1,2}^\alpha = \pm \sqrt{\Delta^2 + (b_1 \pm b_2)^2}; \quad E_g^\alpha = \sqrt{\Delta^2 + (b_1 - b_2)^2}, \quad (5)$$

где E_1 — верх зоны проводимости и низ валентной зоны, E_2 — дно зоны проводимости и верх валентной зоны, E_g — величина запрещенной зоны $[^{48}]$. Реальная зонная структура кристалла получается наложением двух схем, соответствующих неприводимым представлениям a_1 и t_2 . Следует отметить, что как и в любом локальном подходе получаемая схема соответствует точке Γ зоны Бриллюэна.

Чтобы определить уровни нейтральной вакансии $E_v = -\Delta$, необходимо определить полюса функции Грина вида

$$G_r^\alpha(E) = [E + \Delta - b_2^2 G_0^\alpha(E)]^{-1}, \quad (6)$$

которую условно можно назвать «вакансионной функцией Грина».

Для определения энергетических уровней редкоземельного центра в бинарном полупроводнике мы используем функцию Грина (4), подставив в нее эффективные энергии E_r^α для $6s$ и $4f$ -электронов

$$G_r^\alpha(E) = \{E - E_r^\alpha - b_{1\alpha}^2 [E + \Delta - b^2 G_0^\alpha(E)]^{-1}\}^{-1}. \quad (7)$$

Здесь мы также учли: 1) возмущение связи ($b_1 \neq b_2$) и 2) возможность переноса заряда от примеси к атомам окружения ($\Delta' \neq \Delta$).

Мы не будем обсуждать решение для $\alpha = a_1$, т. е. состояния s -типа, а постараемся проанализировать в рамках рассматриваемой модели проблему стабилизации электронной конфигурации $4f^{m-1}$ для редкоземельного центра, т. е. оценим полюса функции Грина (7) для $\alpha_{1\alpha} = f_2$ при условии отсутствия гибридизации $4f$ -состояний с зонными состояниями, т. е. $b_1 \alpha^2 = 0$ для $\alpha = t_2$. В этом случае мы получим чисто f -уровни с энергией $E_r = E_f$ и уровень катионной вакансии симметрии t_2 с энергией

$$E_v = \frac{1}{2\delta} [b_1^2 + \delta^2 - \{(b_1^2 - \delta^2 + 2\Delta\delta)^2 + 4\delta^2 b_2^2\}^{1/2}], \quad (8)$$

где $\delta = \Delta - \Delta' = (u_B - \rho)q$ характеризует возмущение связи, обусловленное переносом отрицательного заряда q от примесного атома к окружающим атомам В. v_B — внутриатомный интеграл межэлектронного взаимодействия для атомов В, а параметр ρ определен выше. На рис. 5 представлена зависимость $E_v(\delta)$ и качественное изменение положения уровня E_v при изменении зарядового состояния редкоземельного иона. Очевидно, что возникает вопрос, каким следует выбирать заряд, переносимый на лиганды с учетом взаимодействия $6s$ электронов с окружением. Для поставленной задачи этого вопрос не является существенным,

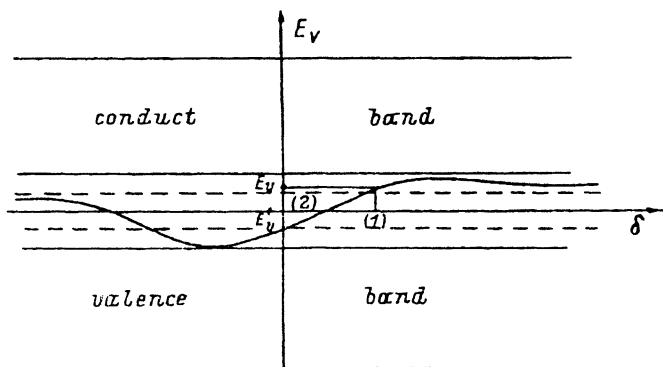


Рис. 5. Положение уровня заряженной вакансии (V_A) в запрещенной зоне кристалла $A^{III}B^V$ в зависимости от заряда q . Точки — положения уровня для двух условных зарядов q_1 и q_2 .

поскольку мы считаем, что f -электрон переносится полностью и зарядовое состояние центров редкоземельных элементов с электронными конфигурациями $4f^{n-1}$ и $4f^n$ отличается на единицу.

Для определения устойчивости той или иной конфигурации иона необходимо вычислить разность полных энергий, соответствующих этим двум состояниям центра. Эффективная энергия E_f в кристалле может быть записана с учетом чисел заполнения n_i в виде [46]

$$E_{fi} = E_f^{\text{cor}} + v_{fs}N_s + v_{ff}(N_f - n_i) + \rho_i q, \quad (9)$$

где $N_f = \sum n_i$ и $q = N_f^0 + N_s^0 - N_f - N_s$; N_{fs}^0 — числа $4f$ и $6s$ электронов в свободном редкоземельном атоме; N_f , N_s — то же самое в ионе. Можно положить $N_s = 0$, поскольку уровень a_1^* не занят, хотя, разумеется, это является определенным приближением.

Для численных оценок рассмотрим атом иттербия ($N_f^0 = 14$, $N_s^0 = 2$) в фосфиде индия, поскольку для этой системы однозначно установлено, что Yb^{3+} находится на месте атома индия (см. выше). Сравним полные энергии состояний примеси Yb^{3+} ($4f^{13}$, $q = 3$) и Yb^{2+} ($4f^{14}$, $q = 2$). Используя формулу (9), мы можем получить значения энергий как для занятых (E_f), так и для пустых (E_f') f -уровней в кристалле. Принимая $v_{ff} = 18.5$ eV и $E_f^0 - 2v_{fs} = -1f = -19.3$ eV, полученные нами из данных для свободного атома Yb [44], для Yb^{3+} (f^{13}) из (9) получаем следующие значения энергий:

$$E_f = -I_f + 3\rho - v_{ff} \quad (\text{занятый}) \quad (10a)$$

$$E_f' = -I_f + 3\rho \quad (\text{пустой}) \quad (10b)$$

и аналогично для Yb^{2+} (f^{14})

$$E_f = -I_f + 2\rho. \quad (11)$$

Дополнительно необходимо учесть энергии вакансии E_v^1 : V_A^{3-} в первом случае, а V_A^{2-} — во втором. Соответствующие схемы энергетических уровней в кристалле представлены на рис. 6. Следует отметить, что уровень $E_v(V_A^{2-})$ лежит ниже уровня $E_v(V_A^{3-})$, но эти изменения незначительны; как видно из рис. 5 они ограничены значением ширины запрещенной зоны (~ 1 eV) и ни в какое сравнение не идут со значением интеграла v_{ff} .

Рис. 6. Положения энергетических уровней центра $\text{Yb}^{3+} - \text{V}_A^{3-}$ (слева) и $\text{Yb}^{2+} - \text{V}_A^{2-}$ (справа) в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Для оценки изменения полной энергии перехода $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ воспользуемся теоремой Слэтера—Янека, доказанной нами, для рассматриваемой модели в работе [49]

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_i} = E_{fi}. \quad (12)$$

Откуда

$$\Delta \varepsilon = \int_0^1 E_{fi} dn_i + \int_3^2 E_v(q) dq = \Delta \varepsilon_f + \Delta \varepsilon_v, \quad (13)$$

где учтено, что $dq = -dn_i$.

Первое слагаемое в (13) может быть вычислено аналитически прямым интегрированием выражения (9), что приводит к формуле

$$\Delta \varepsilon_f = -I_f + 2.5\rho. \quad (14)$$

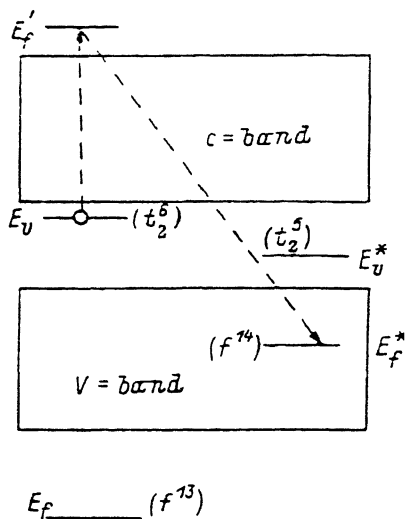
Вторым членом в (13) можно пренебречь (рис. 5). В результате приходим к выводу, что состояние $\text{Yb}^{3+} (f^{13})$ устойчиво, если интеграл $\rho > 8.0 \text{ eV}$.

Таким образом, можно констатировать, что электронная структура редкоземельного центра замещения в бинарном полупроводнике в значительной степени отличается от структуры $3d$ -центров. Во-первых, существует стабилизация зарядового состояния Re^{3+} , при этом изменение типа проводимости не влияет на него; причиной тому является слабая гибридизация f -состояний с зонными состояниями кристалла и перенос заряда от прилесного атома на лиганды. Во-вторых, редкоземельный атом примеси создает дополнительные уровни в запрещенной зоне кристалла типа «электронная ловушка» и «дырочная ловушка», сформированные из состояний ближайшего окружения центра.

Здесь нет необходимости приводить численные значения энергий $E(a_i^*)$ и $E(t_2)$, поскольку расчет носил чисто оценочный характер, и лучше эти значения брать из эксперимента, что и будет сделано в следующей части работы.

4. О механизме возбуждения f — f -люминесценции редкоземельного центра замещения

Рассмотрим возможный механизм возбуждения внутрицентральной люминесценции редкоземельного иона в бинарном полупроводнике при «непрямом» возбуждении, т. е. в том случае, когда энергия возбуждающего кванта равна или близка по величине запрещенной зоне кристалла. Очевидно, что это наиболее интересный вариант возбуждения f — f -излучения в полупроводнике, поскольку при инжекции неравновесных носителей реализуется процесс подобного типа. Для определенности будем рассматривать систему $\text{InP} : \text{Yb}$, поскольку, во-первых, однозначно установлено, что иттербий замещает атом индия в основной решетке, а, во-вторых, в предыдущем разделе мы установили его электронную структуру. Существует несколько модельных механизмов f — f -излучения при «межзонном» возбуждении рассматриваемой системы [26, 50, 51], которые имеют одно общее



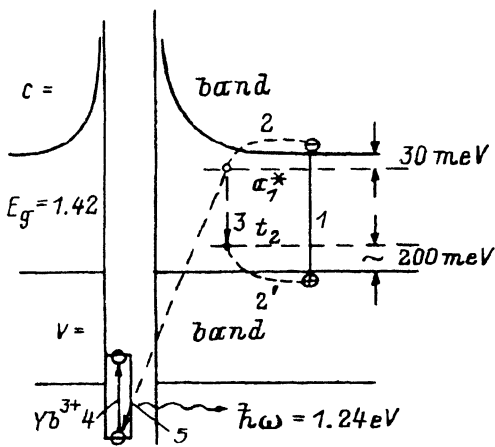


Рис. 7. Процесс возбуждения центра Yb^{3+} в фосфиде индия: 1 — возбуждение решетки с образованием свободного экситона или электронно-дырочной пары, 2 — захват электрона на a_1^* уровень $E(a_1^*) = 30 \text{ meV}$, 2' — захват дырки на уровень t_2 $E(t_2) = 190 \text{ meV}$, 3 — аннигиляция электронно-дырочной пары, 4 — возбуждение иона Yb^{3+} , 5 — излучение фотона с $\lambda = 1 \text{ мкм}$.

предположение: передача энергии от возбужденной решетки к f -электронам редкоземельного центра осуществляется через оже-процесс. В отличие от предложенных ранее моделей мы будем основываться на «расчетной» электронной структуре центра Yb в InP , соответствующей кубической симметрии. Энергетическая диаграмма центра

иттербия в фосфиде индия приведена на рис. 7. Значения энергии электронной ловушки (a_1^*) и дырочной (E_v) взяты из эксперимента и равны соответственно $E_c - 30 \text{ meV}$ и $E_v + 190 \text{ meV}$, т. е. энергия активации E_1 и E_2 [формула (1)] температурного гашения фотолюминесценции согласно данным работы [29]. Как указывалось выше, значение $E_c - 30 \text{ meV}$ для электронной ловушки получено также методом DLTS и из температурной зависимости холловской эдс.

Согласно диаграмме, приведенной на рис. 7, процесс возбуждения f -электронов редкоземельного центра происходит следующим образом.

1. При облучении полупроводника светом с энергией $\hbar\omega_{ex} \sim E_g$ образуются либо свободный экситон, либо электронно-дырочная пара.

2. На втором этапе происходит захват свободного экситона (электрона и дырки) на уровни a_1^* , E_v , что приводит к образованию «связанного» экситона на редкоземельном центре.

3. При безызлучательной рекомбинации электрона и дырки в связанном экситоне выделяется энергия $\Delta E = E_g - 30 \text{ meV} - 190 \text{ meV}$, которая через оже-механизм передается f -электронам редкоземельного центра.

Отсюда видно, насколько важна роль оже-процесса как позитивного фактора для эффективного $f-f$ -излучения в полупроводниках, легированных редкоземельными элементами. При этом должны выполняться закон сохранения энергии $\Delta E = E(^2F_{5/2}) - E(^2F_{7/2})$ и закон сохранения импульса, который при объемной оже-рекомбинации приводит к пороговому механизму оже-процесса.

Оценим скорость «объемной» оже-рекомбинации, а затем сделаем то же самое для случая, благоприятного для выполнения закона сохранения импульса — квантово-размерной ямы [52]. Потенциал примеси, изображенный на рис. 7, можно аппроксимировать потенциалом нулевого радиуса

$$u(r) \sim \delta(r). \quad (15)$$

Тогда волновая функция примесного центра может быть представлена в виде

$$\psi(r) = (2\pi r_0)^{-1/2} r^{-1} \exp(-r/r_0), \quad (16)$$

где $r_0 = \hbar/(2m\epsilon)^{1/2}$ — размер локализованного состояния, E — энергия примесного центра.

В случае $r_0 > a$ (a — постоянная решетки), $r_0 \ll a_B$ (a_B — боровский радиус) скорость оже-рекомбинации может быть представлена в виде

$$G \sim \frac{E_B}{\hbar} \lambda_{cc}^s n p N I_{cc} I_{ch}, \quad (17)$$

где E_B — боровская энергия электрон-электронного взаимодействия, λ_{cc} — характерная длина электрон-электронного взаимодействия, n — концентрация электронов, p — концентрация дырок, N — концентрация редкоземельных атомов, I_{cc} — интеграл перекрытия электронов примесного центра, I_{ch} — интеграл перекрытия электрона зоны проводимости с дыркой валентной зоны. Очевидно, что $\lambda \sim r_0$, тогда

$$G \sim \frac{E_B}{\hbar} r_0^6 n p N I_{cc} I_{ch}, \quad (18)$$

где $I_{cc} \sim 1$. В объеме полупроводника мы имеем

$$I_{ch} \sim (kT/E_g) \text{ и} \\ G^0 \sim \frac{E_B}{\hbar} r_0^6 n p N (kT/E_g). \quad (19)$$

Другая ситуация имеет место в квантовой яме. В этом случае $I_{ch} \sim (\epsilon_0/E_g)$, где $\epsilon_0 \sim \frac{(\pi\hbar)^2}{md^2}$; d — ширина ямы. Если яма достаточно узкая ($\epsilon_0 \gg kT$), то скорость оже-рекомбинации в яме выше, чем в объеме полупроводника

$$G^{qw} \sim \frac{E_B}{\hbar} r_0^6 n p N (\epsilon_0/E_g) \gg G^0. \quad (20)$$

При $E_B \sim 10 \text{ meV}$, $r_0 \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $n = p = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T = 300 \text{ К}$, $E_g \sim 1 \text{ eV}$ мы получаем значение $G^0 \sim 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Если же сделать подобную оценку для ямы шириной 100 \AA , то скорость оже-рекомбинации увеличивается на порядок $G^{qw} \sim 4 \cdot 10^{29} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Разумеется, здесь приведены лишь оценки значений G для двух случаев, но они с очевидностью показывают выигрыш в эффективности оже-процесса в случае локализации электрона и дырки. По-видимому, этот факт может служить объяснением достаточно высокой эффективности f — f -излучения в полупроводниках, легированных редкими землями, при межзонном возбуждении в свете выше предложенного механизма возбуждения, когда образуется связанный на редкоземельном центре экситон, который можно рассматривать как электрон-дырочную пару в нуль-мерной яме. Однако при этом энергия ионизации электрона оказывается достаточно низкой ($\sim 30 \text{ meV}$), поэтому было бы целесообразно провести эксперименты на реальных квантово-размерных структурах с различной шириной ямы, на чем мы остановимся далее.

Здесь же необходимо отметить еще один важный вывод, к которому пришли авторы работы [53], изучавшие влияние гетерограницы на скорость оже-рекомбинации неравновесных носителей заряда. Авторы показали, что наличие гетерограницы приводит к возникновению нового беспорогового механизма оже-рекомбинации. Аннигиляция электронно-дырочной пары происходит в объеме узкозонного полупроводника, а выброс быстрой оже-частицы осуществляется из области подбарьерного движения, локализованной непосредственно вблизи гетерограницы. Этот механизм рекомбинации имеет слабую степенную зависимость от температуры [53]. В принципе аналогичная ситуация должна иметь место вблизи всякого потенциального барьера (стенки), которому может быть передан импульс при оже-рекомбинации. Как нам представляется, именно этим можно

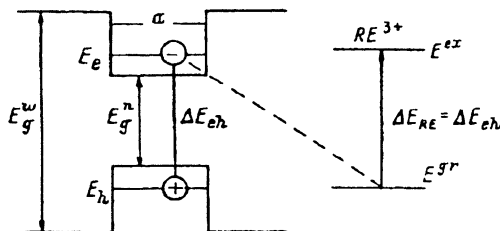


Рис. 8. Возможный процесс возбуждения редкоземельного центра в квантово-размерной структуре.

объяснить отличие температурных зависимостей эффективности фотолюминесценции и электролюминесценции структуры $n^+ - \text{InP} - n^- - \text{InP} : \text{Yb}$, полученных в работе [43]. Действительно, при электролюминесценции рекомбинация носителей заряда идет в области потенциального барьера, в этом случае применимы выводы работы [53]. В то же время при фотолюминесценции оже-рекомбинация имеет «объемный» характер, хотя и с теми поправками на локализацию носителей заряда, которые были сделаны выше.

Результаты работы [53] и приведенные здесь сравнительные оценки скорости оже-рекомбинации позволяют предложить конкретные пути повышения эффективности $f-f$ -излучения в полупроводниках, легированных редкоземельными элементами: создание квантово-размерных структур, широкозонная область которых легирована редкоземельными элементами, как это показано на рис. 8. При этом, подбирая ширину узкозонной области (a), всегда можно найти оптимальные условия для выполнения закона сохранения энергии $\Delta E_{ch} = \Delta E_{KE}$, а наличие стенки снимет ограничения, накладываемые законом сохранения импульса. Такая схема возбуждения пригодна для любого редкоземельного центра любой симметрии, поскольку возбуждение f -оболочки осуществляется при аннигиляции электронно-дырочной пары, локализованной в искусственно созданной потенциальной яме, и не зависит от электронной структуры конкретного центра. Очевидно, что в этом случае эффективность $f-f$ -излучения может быть повышена, если использовать не одну яму, а сверхрешетку.

Представляет также интерес исследование квантово-размерных структур с двойным легированием эрбием и иттербием, используя тот факт, что энергия излучаемого Yb^{3+} фотона (разность энергий уровней ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$) практически равна энергии возбуждения Er^{3+} (${}^4I_{9/2} - {}^4I_{13/2}$), как это видно из рис. 1. Именно этот переход используется для возбуждения спонтанного излучения с $\lambda = 1.5$ мкм в эрбийсодержащих системах.

Заключение

Необходимо отметить, что в последние годы значительно расширились и углубились наши представления об электронной структуре примесных центров, создаваемых редкоземельными элементами в полупроводниках $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, благодаря как новым экспериментальным, так и теоретическим исследованиям. Однако это в большей степени относится к центрам замещения, имеющим кубическую или близкую к кубической симметрию. В то же время число таких центров, по-видимому, весьма ограничено. Пока с уверенностью к ним можно отнести только центр Yb^{3+} в фосфиде индия. С другой стороны, большинство центров, дающих узкие линии $f-f$ -излучения при межзонном возбуждении полупроводника, являются некубическими и, скорее всего, представляют собой комплексы, образуемые редкоземельным атомом с дефектами решетки или другими примесными атомами. Электронная структура такого типа в настоящее время не известна и предстоит проделать большую как экспериментальную, так и теоретическую работу для решения этой проблемы, тем более, что эффективность возбуждения $f-f$ -люми-

сценции конкретного редкоземельного центра во многом определяется его электронной структурой.

Одновременно для определения возможных практических применений полупроводников, легированных редкоземельными элементами, перспективным представляется исследование оптических свойств квантово-размерных структур, содержащих редкоземельные элементы, как отмечалось выше, в этом случае эффективность возбуждения должна определяться параметрами квантовой ямы, а не электронной структурой конкретного центра. Технологически изготовление такого рода квантово-размерных структур проще всего осуществить с использованием МОС VD или молекулярно-пучковой эпитаксии. Одиночные квантовые ямы, по-видимому, могут быть получены и ионной имплантацией редкоземельных ионов в широкозонную область структуры.

В заключение автор приносит благодарность Г. Г. Зегре за выполненные по просьбе автора оценки скорости оже-рекомбинации в объеме полупроводника и в квантовой яме, а также Л. Ф. Захаренкову, Н. П. Ильину, В. П. Савельеву, К. Ф. Штельмаху за помощь в подготовке материала для данного обзора и М. И. Бондиной за подготовку рукописи к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л. Ф. Захаренков, В. Ф. Мастеров, О. Д. Хохрякова. ФТП, 21, 1524 (1987).
- [2] В. Ф. Мастеров, В. В. Романов, Б. Е. Саморуков. ФТП, 12, 1619 (1978).
- [3] В. А. Касаткин, Ф. П. Кесаманлы, В. Ф. Мастеров и др. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 16, 1901 (1980).
- [4] A. Stapor, J. Raczynska, H. Przybylinska et al. Mater. Sci. Forum, 10—12, 633 (1986).
- [5] G. Jsoek., J. Raczynska, J. Gorecka. J. Cryst. Growth, 78, 105 (1986).
- [6] H. Ennen, J. Wagner, H. D. Muller et al. J. Appl. Phys., 61, 4877 (1987).
- [7] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke et al. Appl. Phys. Lett., 43, 943 (1983).
- [8] G. Pomrenke, H. Ennen, W. Haydl. J. Appl. Phys., 59, 601 (1986).
- [9] K. Uwai, K. Takahei. Appl. Phys. Lett., 51, 977 (1987).
- [10] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. Appl. Phys. Lett., 51, 1010 (1987).
- [11] В. А. Касаткин, В. Ф. Мастеров, В. В. Романов и др. ФТП, 16, 173 (1982).
- [12] В. Ф. Мастеров, В. В. Романов, К. Ф. Штельмах. ФТП, 25, 1435 (1983).
- [13] В. Ф. Мастеров, В. П. Савельев, К. Ф. Штельмах, Л. Ф. Захаренков. ФТП, 23, 2229 (1989).
- [14] В. Ф. Мастеров, К. Ф. Штельмах, Л. Ф. Захаренков и др. ФТП, 25, 1375 (1991).
- [15] B. Lambert, Y. Toudie, G. Grandpierre et al. Electron. Lett., 24, 1446 (1988).
- [16] В. Ф. Мастеров, В. В. Романов, Б. Е. Саморуков и др. ФТП, 17, 948 (1983).
- [17] В. Ф. Мастеров, К. Ф. Штельмах, Л. Ф. Захаренков. ФТП, 21, 365 (1987).
- [18] M. Baumler, J. Schneider, F. Kohl et al. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 20, 1963 (1987).
- [19] P. V. Klein, F. G. Moore, H. V. Dietrich. Appl. Phys. Lett., 58, 502 (1991).
- [20] Л. Ф. Захаренков, С. И. Марков, В. Ф. Мастеров, К. Ф. Штельмах. ФТП, 19, 1841 (1985).
- [21] К. Ф. Штельмах, Л. Ф. Захаренков, В. В. Романов и др. ФТП, 24, (1990).
- [22] R. Kullenbach, H. J. Reyher, J. Unruh et al. Proc. 14th Int. Conf. Def. Semicond., 214. Paris (1986).
- [23] G. Aszodi, J. Weber, Ch. Uihlein et al. Phys. Rev. B, 31, 7767 (1985).
- [24] A. Kozanecki, R. Groetzschel. J. Appl. Phys., 68, 517 (1990).
- [25] A. Kozanecki, M. Chan, C. Jeynes et al. Sol. St. Commun., 78, 763 (1991).
- [26] J. Nakota, M. Taniguchi, K. Takahei. Appl. Phys. Lett., 61, 2665 (1992).
- [27] A. Kozanecki, R. Groetzschel. J. Appl. Phys., 64, 3315 (1988).
- [28] А. А. Каминский, А. К. Аминов, В. Л. Ермолаев и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов, 23. М., (1986).
- [29] A. Kozanecki, K. Karpinska, Z. Kalinski. Appl. Phys. Lett., 62, 84 (1993).
- [30] K. Thonke, K. Pressel, G. Bohnert et al. Semicond. Sci. Technol., 5, 1124 (1990).
- [31] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham et al. Appl. Phys. Lett., 61, 2181 (1992).
- [32] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei. J. Cryst. Growth, 93, 583 (1988).
- [33] J. Wagner, H. Ennen, H. D. Muller. J. Appl. Phys., 59, 1202 (1986).
- [34] M. Taniguchi, H. Nakagome, K. Takahei. Appl. Phys. Lett., 58, 2930 (1991).
- [35] K. Takahei, H. Nakagome. J. Appl. Phys., 72, 3674 (1992).
- [36] M. Taniguchi, K. Takahei. J. Appl. Phys., 73, 943 (1993).
- [37] G. S. Pomrenke, K. Silkowski, J. K. Colon et al. J. Appl. Phys., 71, 1919 (1992).
- [38] K. Pressel, J. Weber, C. Hiller et al. Appl. Phys. Lett., 61, 560 (1992).
- [39] А. Г. Дмитриев, Л. Ф. Захаренков, В. А. Касаткин и др. ФТП, 17, 1879 (1983).
- [40] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann et al. Appl. Phys. Lett., 46, 381 (1985).

- [41] K. Takahei, P. Whitney, H. Nakagome, K. Uwai. *J. Appl. Phys.*, **65**, 1257 (1989).
- [42] W. H. Haydl, H. D. Muller, H. Ennen et al. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 870 (1985).
- [43] H. Isshiki, H. Koboyashi, S. Yugo. *Japan J. Appl. Phys.*, **30**, L225 (1991).
- [44] C. Delerue, M. Lannoo. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3006 (1991).
- [45] Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров, А. Э. Васильев. *ФТП*, **26**, 1866 (1992).
- [46] Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров, А. Э. Васильев. *ФТП*, **25**, 185 (1991).
- [47] N. P. Ilyin, V. F. Masterov. *Semicond. Sci. Techn.*, (в печати).
- [48] А. Э. Васильев, Н. П. Ильин, В. Ф. Мастеров. *ФТП*, **22**, 1253 (1988).
- [49] А. А. Радциг, В. М. Смирнов. *Параметры атомов и атомных ионов*, 344. М. (1986).
- [50] В. А. Касаткин, В. Ф. Мастеров, В. П. Савельев, В. А. Харченко. *Тезисы докл. VII Всес. симп. спектроскопии кристаллов*. 167 (1982).
- [51] K. Takahei, A. Taguchi. *Mat. Sci. Forum* **83—87**, 641 (1992).
- [52] Г. Г. Зегря. (Частное сообщение).
- [53] Г. Г. Зегря, В. А. Харченко. *ЖЭТФ*, **100**, 327 (1992).

Редактор Т. А. Полянская
