

©1995 г.

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Н.П.Ильин, В.Ф.Мастеров

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 10 октября 1994 г. Принята к печати 18 ноября 1994 г.)

В рамках двухзонного приближения с использованием модельной функции Грина разработан метод расчета структуры примесных центров, создаваемых редкоземельными атомами, замещающими атомы металла в решетке бинарных соединений $A^{III}B^V$. Определены условия стабилизации зарядового состояния $(3+)$ редкоземельного иона и появления уровней электронной и дырочной ловушек в запрещенной зоне полупроводника. В качестве примера рассмотрены примеси иттербия и эрбия в фосфиде индия и арсениде галлия.

Значительное внимание, которое уделяется в последние годы проблеме поведения редкоземельных (РЗ) элементов в полупроводниках, обусловлено как чисто научным интересом, так и возможностями практического применения этих материалов для создания температуростабильных когерентных и некогерентных источников света для ближней инфракрасной (ИК) области спектра, в частности, работающих на длине волны $\lambda = 1.54$ мкм. Особенностью полупроводников, легированных РЗ элементами является то, что они имеют достаточно интенсивное излучение, связанное с электродипольными $f-f$ -переходами как при возбуждении фотонами с энергией $\hbar\omega_f > E_g$, так и при электронном возбуждении, в частности, при инжекции носителей заряда через $p-n$ -переход. В первом случае говорят о фотолюминесценции, во втором — об электролюминесценции. Однако для понимания деталей процесса возбуждения f -электронов примесного центра в полупроводниках и обсуждения перспектив повышения эффективности $f-f$ -излучения необходимо знание электронной структуры РЗ центров, что может дать только совместное экспериментальное и теоретическое изучение этих объектов.

В то же время число теоретических работ по расчету энергетического спектра РЗ центров в полупроводниках очень невелико. Впервые попытка описания РЗ центра в полупроводниках (в кластерном приближении) была предпринята, по-видимому, в работе [1]. В дальнейшем чисто кластерный подход для тех же объектов использовался в [2,3]. Более последовательные методы сильной связи в различных

приближениях для решения этой задачи были использованы в [4,5] (см. также литературу в [5]) и в наших первых работах [6,7].

В данной работе, развивая модель локальной ионной связи, мы получили (полуколичественно) энергетический спектр кристаллов $\text{InP}:\text{Yb}$, $\text{InP}:\text{Er}$, $\text{GaAs}:\text{Yb}$, $\text{GaAs}:\text{Er}$ и установили при этом природу электронной и дырочной ловушек в $\text{InP}:\text{Yb}$, наблюдающихся экспериментально [8,9]. Как и предполагалось в чисто качественной модели локальной ионной связи [10], состояния этих ловушек практически полностью сформированы из $6s$ -волновых функций РЗ атома и s -, p -функций ближайшего окружения.

Из обзора экспериментальных результатов по исследованию электронной структуры РЗ центров в полупроводниках (см., например, [10]) следует, что устойчивым состоянием РЗ центра является состояние с электронной конфигурацией $4f^{n-1}$ (где n — число f -электронов в свободном атоме) независимо от типа проводимости матрицы. При этом основное состояние f -электронов очень слабо гибридизовано с состояниями атомов основной решетки, что и позволяет использовать в качестве первого приближения модель локальной ионной связи.

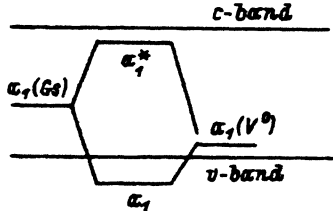
Метод

Рассмотрим простую модель основного состояния иона РЗ элемента в бинарном полупроводнике типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, позволяющую ответить на поставленные вопросы путем учета: 1) эффектов внутриаомной корреляции, приводящих к различию энергии занятых и свободных $4f$ -уровней, 2) стабилизирующего электростатического поля, создаваемого окружением иона Re^{3+} в матрице. В отличие от работ [4,5] мы не учитывали d -орбитали редкоземельных ионов, т.е. наша модель ближе к ионной, чем к металлической.

Метод расчета электронной структуры РЗ центров основан на модельных представлениях, развитых в работе [11] для d -примесей в бинарных полупроводниках. Основной вывод, следующий из результатов этой работы, 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 характеристический энергетический уровень нейтральной вакансии E_v^0 , относительно которого отсчитывается положение примесных уровней.

Для f -примесей, очевидно, необходимо учесть, что степень гибридизации f -состояний с зонными состояниями очень мала. Пренебрежение перекрытием волновых функций $4f$ -электронов с волновыми функциями атомов ближайшего окружения соответствует модели, которую можно назвать моделью «локальной ионной связи». Рассмотрим ее вначале чисто качественно, считая, что РЗ атом замещает атом металла в соединении $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. При удалении атома А в кристалле образуется нейтральная вакансия V_A^0 , электронная структура которой может быть определена в рамках одного из известных теоретических методов, в том числе в рамках предложенного нами метода [12]. В результате такого удаления в запрещенной зоне кристалла образуются состояния

Рис. 1. Схема возникновения электронной ловушки при замещении атома элемента III группы редкоземельным атомом в соединениях $A^{III}B^V$.



вакансии симметрии a_1 и t_2 (см., рис. 1). Далее, образование РЗ центра замещения можно рассматривать как взаимодействие РЗ атома и нейтральной вакансии V_A^0 . Основное состояние $4f$ -электронов содержит три группы уровней, преобразующихся по неприводимым представлениям (НП) a_2 , t_1 и t_2 группы T_d , а $6s$ -состояние РЗ атома имеет симметрию a_1 . Таким образом, взаимодействующие состояния a_1 вакансии и РЗ атома образуют связывающее и антисвязывающее состояния, одно из которых заполнено и лежит в валентной зоне (v -band) кристалла, а другое, пустое, может лежать вблизи дна зоны проводимости (c -band) и играть роль электронной ловушки. Подчеркнем еще раз, что это последнее состояние (a_1^*) генетически связано с РЗ центром замещения. По-видимому, экспериментально обнаруженный уровень электронной ловушки $E_c - 30$ мэВ в кристаллах $\text{InP} : \text{Yb}$ и соответствует антисвязывающему состоянию a_1^* .

В соответствии с нашим предположением, основанным на экспериментальных данных, $4f$ -электроны РЗ атома не взаимодействуют с окружением ковалентно. Поэтому в первом приближении энергетические уровни $4f$ -электронов и уровни вакансии симметрии t_2 не изменяются. Однако, снова исходя из экспериментально определенного зарядового состояния РЗ центра ($3+$), мы должны предположить, что один из f -электронов промотируется в t_2 -состояние вакансии, и такой переход непосредственно связан с проблемой стабилизации $4f^{n-1}$ -электронной конфигурации РЗ центра. Таким образом, в чисто ионном приближении РЗ центр предположительно имеет в бинарном полупроводнике следующий набор энергетических уровней: заполненные $4f$ -состояния ниже валентной зоны; электронную ловушку a_1^* около дна зоны проводимости; дырочную ловушку t_2 в нижней половине запрещенной зоны; «резонансный» заполненный уровень a_1 в валентной зоне (при этом два последних состояния сформированы из орбиталей атомов основной решетки, в первом приближении — атомов ближайших соседей). Заметим также, что с учетом «кулоновской дырки» в частично заполненной $4f$ -оболочке может существовать пустой f -уровень в резонансе с зоной проводимости. Очевидно, что в такой схеме теоретическая модель должна учитывать электростатическое взаимодействие $4f$ -электронов с отрицательным зарядом, локализованным на ближайшем окружении; это взаимодействие можно характеризовать некоторым интегралом ρ .

Для того чтобы описать основное состояние РЗ иона в бинарном полупроводнике, мы воспользуемся методом, предложенным в работе [11] для определения электронных уровней, создаваемых локальным возмущением в рамках двухзонной модели. Позже этот метод применялся для расчета электронной структуры примесей переходных [12] и РЗ [6,7] элементов в соединениях $A^{III}B^V$.

Согласно двухзонной модели идеального бинарного полупроводника, положение краев разрешенных энергетических зон определяется полюсами функций Грина, представленных в виде непрерывной дроби

$$G_0^\alpha(E) = \left\{ E - \Delta - b_1^2 [E + \Delta - b_2^2 G_0^\alpha(E)]^{-1} \right\}^{-1} \quad (1)$$

с различным положением середины запрещенной зоны $E_0^\alpha = 0$ для различных α , где α — индекс НП (a_1 или t_2). Параметры Δ , b_1 и b_2 связаны с положением краев разрешенных зон таким образом, что

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

где E_1^α — верх зоны проводимости и низ валентной зоны; E_2^α — дно зоны проводимости и верх валентной зоны; E_g^α — величина запрещенной зоны для данного НП. Реальная зонная структура идеального кристалла получается наложением описанных схем, соответствующих НП a_1 и t_2 [13]. При этом энергия $E_v^0 = -\Delta$ соответствует упомянутому выше уровню нейтральной вакансии V_A^0 . Следует отметить также, что, как и в любом локальном подходе, речь идет фактически о точке Г зоны Бриллюэна.

Замещение атома А в одном из узлов решетки бинарного полупроводника на атом РЗ элемента определяет переход от функций $G_0^\alpha(E)$ к функциям $G_r^\alpha(E)$, имеющих вид

$$G_r^\alpha(E) = \left\{ E - E_\alpha - b_{1\alpha}^2 [E - E_{v\alpha} - b_2^2 G_0^\alpha(E)]^{-1} \right\}^{-1}, \quad (3)$$

где E_α — эффективная энергия электронов РЗ атома ($6s$ или $4f$). Мы учли также возмущение связи с ближайшими соседями ($b_{1\alpha} \neq b_1$) и возможное (в результате переноса заряда) изменение эффективной энергии квазивакансии; эту энергию мы представим теперь в виде

$$E_{v\alpha} = -\Delta + \delta_\alpha, \quad (4)$$

где $\alpha = s$ для НП t_2 (отметим, что индекс α при E_α и $b_{1\alpha}$ есть $\alpha = s$ и $\alpha = f$ соответственно для тех же НП a_1 и t_2), δ — параметр, учитывающий сдвиг энергетических уровней вакансии при ее взаимодействии с РЗ атомами.

Уравнение для полюсов функции (3) можно записать в виде

$$\left[E - E_{v\alpha} - b_2^2 G_0^\alpha(E) \right] (E - E_\alpha) = b_{1\alpha}^2. \quad (5)$$

Обратим теперь внимание на обстоятельство, существенное для выбранной нами процедуры расчета. Если $b_{1\alpha}^2 = 0$ (отсутствует гибридизация орбиталей примесного атома с окружением), то уравнение (5) распадается на два уравнения, одно из которых дает энергетический уровень, занимаемый в полупроводнике электронами примесного атома ($E = E_\alpha$), а второе, имеющее вид

$$E - E_{v\alpha} - b_2^2 G_0^\alpha = 0, \quad (6)$$

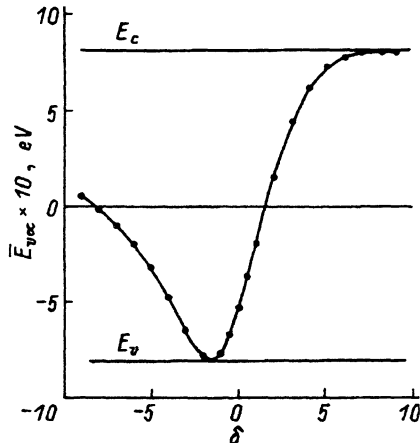


Рис. 2. Зависимость энергии уровня $\bar{E}_{v\alpha}$ квазивакансии от параметра δ .

позволяет определить уровень энергии $E = E_{v\alpha}$, соответствующий заряженной квазивакансии, который, вообще говоря, не совпадает с эффективной энергией $\bar{E}_{v\alpha}$. Уравнение (6) решается точно (с использованием выражения (1) для G_0^α), в результате чего находим

$$\bar{E}_{v\alpha} = \frac{1}{2\delta_\alpha} \left[b_1^2 + \delta_\alpha^2 - \sqrt{(b_1^2 - \delta_\alpha^2 + 2\Delta\delta_\alpha)^2 + \Delta\delta_\alpha^2 b_2^2} \right]. \quad (7)$$

Легко показать, что при $\delta_\alpha \rightarrow 0$ (т.е. в отсутствие переноса заряда) $\bar{E}_{v\alpha} \rightarrow E_{v\alpha} = -\Delta$. Общая зависимость $\bar{E}_{v\alpha}$ от δ_α приведена на рис. 2.

Полученный результат может быть использован для приближенного решения уравнения (5), когда $b_{1\alpha}^2 \neq 0$, но мало по сравнению с параметром гибридизации b_1^2 в идеальном кристалле. В этом случае мы используем линейную аппроксимацию функции в левой части уравнения (6), т.е. полагаем

$$E - E_{v\alpha} - b_2^2 G_0^\alpha = A_\alpha (E - \bar{E}_{v\alpha}), \quad (8)$$

где число A_α равно значению производной от указанной функции при $E = \bar{E}_{v\alpha}$. Отметим, что A_α является ничем иным, как обратным значением квадрата амплитуды волновой функции, соответствующей уровню $\bar{E}_{v\alpha}$, на sp^3 -орбиталях ближайших соседей примесного атома, направленных к этому атому (это нетрудно показать, используя общие формулы, приведенные в [11]). Таким образом, $A_\alpha = 1/C_{v\alpha}^2$, где

$$C_{v\alpha}^2 = \frac{b_2^2 - (b_1^2/\delta_\alpha^2)(\bar{E}_{v\alpha} + \Delta - \delta_\alpha)^2}{b_2^2 + (\bar{E}_{v\alpha} + \Delta - \delta_\alpha)^2}. \quad (9)$$

Можно убедиться, что $C_{v\alpha}^2$ обращается в нуль в точках, где уровень $\bar{E}_{v\alpha}$ переходит в состояние дна зоны проводимости или верха валентной зоны.

В результате указанной подстановки уравнение (5) принимает вид

$$(E - \bar{E}_{v\alpha})(E - E_\alpha) = b_\alpha^2, \quad (10)$$

где $b_\alpha^2 = C_{v\alpha}^2 b_{1\alpha}^2$. Решения этого уравнения даются формулой

$$E_{1,2}^\alpha = \frac{E_\alpha + \bar{E}_{v\alpha}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_\alpha - \bar{E}_{v\alpha}}{2}\right)^2 + b_\alpha^2}. \quad (11)$$

Энергии $E_{1,2}^\alpha$ соответствуют уровням, возникающим (в соответствующем НП) в результате гибридизации орбиталей $|\alpha\rangle$ примесного атома и орбиталей матрицы, образующих в целом волновую функцию $|y_\alpha\rangle$ уровня заряженной квазивакансии. Волновые функции смешанных состояний имеет вид $C_1|\alpha\rangle + C_2|V_\alpha\rangle$ для уровня E_1^α и $C_2|\alpha\rangle + C_1|V_\alpha\rangle$ для уровня E_2^α ; квадраты амплитуд этих функций даются формулой

$$C_{1,2}^2 = \left[1 + \frac{b_\alpha^2}{(E_{1,2} - \bar{E}_{v\alpha})^2}\right]^{-1}; \quad (12)$$

при этом, естественно, $C_1^2 + C_2^2 = 1$ (мы опускаем индекс α при коэффициентах $C_{1,2}$, а в дальнейшем и при энергии $E_{1,2}$, поскольку для РЗ элементов в используемом нами приближении гибридизация имеет место только в представлении a_1).

Применим теперь полученные результаты к НП a_1 и t_2 группы T_d .

1. Для НП a_1 имеем следующее.

Эффективная энергия $6s$ -электронов РЗ иона в кристалле определяется выражением

$$E_\alpha = E_s = E_s^0 - (U_{sf} - \rho)(N_f^0 - N_f) - (U_{ss} - \rho)(N_s^0 - 1 - N_s/2), \quad (13)$$

где E_s^0 — энергия $6s$ -электронов в свободном атоме; U_{sf} и U_{ss} — интегралы $s-f$ - и $s-s$ -взаимодействия (внутриатомного), ρ учитывает электростатическое взаимодействие электронов РЗ атома с зарядом лигандов; N_f^0, N_s^0, N_f, N_s — число f - и s -электронов в свободном РЗ атоме и на РЗ центре в кристалле соответственно. Последнее слагаемое записано с учетом необходимости исключить самодействие $6s$ -электронов (т.е. «взаимодействие» локализованной и делокализованной «частей» одного и того же электрона).

Для эффективной энергии катионной вакансии запишем

$$E_{vs} = -\Delta + (U_B - \rho)(q - N_s), \quad (14)$$

где U_B — интеграл взаимодействия электронов на ближайшем окружении РЗ примеси; $q = N_f^0 + N_s^0 - N_f$ — эффективный заряд примесного центра в случае полной делокализации $6s$ -электронов (если $N_s = 0$).

Используя выражения (11), (12), при $\alpha = s$ находим энергии E_1 и E_2 (и квадраты амплитуд C_1^2 и C_2^2), соответствующие указанным

выше уровнем a_1^* и a_1 , возникающим в результате гибридизации p -орбиталей РЗ элемента с орбиталями ближайших соседей. Как уже отмечалось, верхний уровень a_1^* (энергия E_1) — пустой, а нижний уровень a_1 (энергия E_2) занят двумя электронами. Поэтому эффективное число s -электронов, локализованных на примесном центре, определяется формулой $N_s = 2C_2^2 = 2 - 2C_1^2$. Используя это соотношение и формулы (11), (12), нетрудно получить два необходимых для процедуры численного расчета, описанной далее, уравнения:

$$E_1 - \bar{E}_{vs} = b_s \sqrt{\frac{2 - N_s}{N_s}}, \quad (15)$$

$$E_s - \bar{E}_{vs} = 2b_s \frac{1 - N_s}{\sqrt{N_s(2 - N_s)}}. \quad (16)$$

2. Для НП t_2 ситуация еще проще, поскольку здесь можно пренебречь гибридизацией орбиталей f -электронов РЗ элемента и орбиталей, образующих волновую функцию заряженной квазивакансии той же симметрии t_2 . Уровень энергии этой квазивакансии мы обозначим \bar{E}_{vp} ; выражение для него дается формулой (7) при $\alpha = p$. Соответствующая эффективная энергия E_{vp} задается в нашем подходе той же формулой (14), что и E_{vs} ; необходимо, однако, помнить, что речь идет о различных НП, т.е. начала отсчета энергии сдвинуты здесь относительно друг друга на учетверенную энергию sp -промотирования (см. подробнее [13]). Поскольку этот сдвиг существенно связан с положением зон, мы считаем, что он не меняется в случае изолированного примесного центра.

Опишем теперь процедуру численного расчета. Мы исходим из того, что для примесного центра иттербия в InP экспериментально установлены: 1) существование электронной ловушки $E_c - 0.03$ эВ [8], 2) существование дырочной ловушки $E_v + 0.05$ эВ [9]. Роль электронной ловушки в нашей модели играет уровень a_1^* с энергией E_1 , которая, таким образом, считается известной. В качестве дырочной ловушки в нашей модели выступает уровень заряженной квазивакансии симметрии t_2 с энергией \bar{E}_{vp} . Зная значение \bar{E}_{vp} , по кривой на рис. 2 мы находим значение δ , которое одинаково для НП t_2 и a_1 (ср. формулы (4) и (14)), и, следовательно, находим значение \bar{E}_{vs} . Из уравнений (15)–(16) мы сразу получаем уравнение

$$\frac{E_1 - \bar{E}_{vs}}{E_s - \bar{E}_{vs}} = \frac{1 - N_s/2}{1 - N_s}, \quad (17)$$

которое дает зависимость E_s от N_s . В выражении для E_s (13) известны (см. далее) все параметры, характеризующие свободный атом РЗ элемента поэтому зависимость $E_s(N_s)$ дает нам фактически зависимость ρ от N_s . Таким образом, эффективное число N_s оказывается единственным параметром нашей модели, подлежащим определению. Решающее значение имеет при этом вопрос устойчивости конфигурации $4f^n$.

Чтобы получить ответ на этот вопрос, необходимо учесть различие в эффективной энергии занятых и свободных f -орбиталей:

$$E_{fi} = E_f^0 - (U_{ff} - \rho)(N_f^0 - N_f) - (U_{fs} - \rho)(N_s^0 - N_s) + U_{ff}(1 - n_i), \quad (18)$$

где $n_i = 0, 1$. Заметим, что значения энергии свободного ($n_i = 0$) и занятого ($n_i = 1$) f -уровней отличаются на величину интеграла U_{ff} , как и в известной модели Халдейна-Андерсона [14].

Рассмотрим теперь переход $4f^{n-1} \rightarrow 4f^n$ или, точнее, переход

$$E_f^{n-1} E_{vp}^6 \rightarrow E_f^n E_{vp}^5, \quad (19)$$

т.е. промотирование электрона с уровня квазивакансии $E_{vp}(t_2)$ на свободный f -уровень, который всегда есть в конфигурации $4f^{n-1}$. Энергия такого перехода может быть получена из теоремы Янека-Слэтера, обобщенной нами в работе [15],

$$\Delta\varepsilon = \int_0^1 (E_{fi} - E_{vp}) dn_i. \quad (20)$$

В результате прямого интегрирования с учетом записанных выше выражений мы получаем

$$\Delta\varepsilon = -I_f + 2.5\rho + \Delta\varepsilon_s. \quad (21)$$

Здесь учтено, что $E_f^0 = -I_f + 2U_{sf}$, где I_f — третий потенциал ионизации РЗ атома [16]. Последнее слагаемое отражает поправку, связанную с изменением числа заполнения уровня a_1 в результате перехода (19), происходящего в представлении t_2 ; детальный расчет, подробности которого мы здесь опускаем, показывает, что эта поправка во всех случаях крайне незначительна.

Таким образом, используя зависимость ρ от N_s , мы определяем ту область значений N_s , в которой $\Delta\varepsilon > 0$, т.е. переход от конфигурации $4f^{n-1}$ к конфигурации $4f^n$ энергетически невыгоден.

Результаты и обсуждение

Рассмотренный выше метод был использован для расчета электронной структуры центров иттербия и эрбия в фосфиде индия. Иттербий в InP является наиболее изученной примесью и может быть использован для определения параметра ρ , как описано выше. Полученное значение ρ применяется в свою очередь для определения энергетического спектра эрбия. Исходные внутриатомные параметры для иттербия и эрбия определяются из атомных оптических спектров с помощью процедуры, описанной в [15]. Эти параметры приведены в таблице.

Дополнительно в силу сказанного в предыдущем параграфе для центра иттербия в фосфиде индия задаются положения электронной ловушки $E_1 = 1.39$ эВ и дырочной ловушки $E_{vp} = 0.05$ эВ (все относительно верха валентной зоны). В результате по формулам (13),

Исходные параметры для расчета энергетического спектра Yb и Er в InP; значения E_s^0 и I_f даны относительно верха валентной зоны [17]

Параметр	Yb	Er
E_s^0	-0.56	-0.42
I_f	19.36	17.01
U_{ss}	5.93	5.79
U_{sf}	8.07	7.87
U_{ff}	18.55	20.00

(17) и (21) мы определяем зависимость $\Delta\epsilon(N_s)$, она приведены на рис. 3. Отметим, что $\Delta\epsilon$ изменяется весьма слабо в достаточно широкой области значений N_s , достигая максимума при $N_s = 0.30$. Выбирая это последнее значение, мы получаем для иттербия в фосфиде индия $\rho = 7.99(5)$ эВ и $\Delta\epsilon = 0.56$ эВ. По формуле (15) или (16) определяется значение $b_s = 0.65$, которое достаточно мало по сравнению с параметром ковалентной связи в идеальном кристалле $b_1 = 3.59$ эВ.

Выбирая для эрбия в фосфиде индия те же значения ρ и b_s (т.е. величин электростатической и ковалентной связи примесного атома с окружением), мы находим $\Delta\epsilon = 2.91$ эВ и $N_s = 0.19$. Естественно, что при этом уже не должны сохраняться те же положения уровней E_1 и E_{vp} в силу других значений внутриатомных параметров эрбия по сравнению с иттербием.

Следует отметить, что значение ρ мало изменилось по сравнению со значением этой величины, полученным в простой модели РЗ центра без учета $6s$ -электронов (точнее, в предположении их полной делокализации) [6,7]. Положительные значения $\Delta\epsilon$ указывают на то, что электронная конфигурация f -оболочки примесного центра — $4f^{n-1}$, причем при переходе от Yb к Er $\Delta\epsilon$ заметно повышается, т.е. состояние центра с конфигурацией $4f^{n-1}$ при уменьшении атомного номера РЗ элемента становится более устойчивым. Значения N_s , отличные от нуля, указывают на то, что заряд центрального атома примесного центра не равен в точности $3+$, а немного меньше за счет частичной локализации $6s$ -электронов на РЗ ионе ($+2.70e$ для Yb и $+2.81e$ для Er). Очевидно, что перераспределение $6s$ -электронов никоим образом не скажется на спектрах ЭПР, а в оптических спектрах должно приводить к несколько меньшему расщеплению спин-орбитальных мультиплетов кристаллическим полем по сравнению с чисто ионными кристаллами.

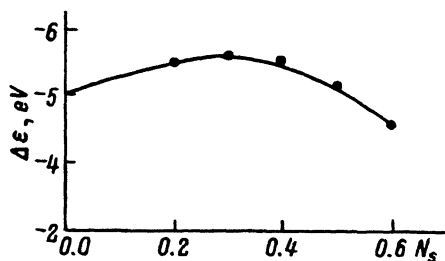


Рис. 3. Зависимость разности полных энергий центров Yb в InP с электронными конфигурациями $4f^{13}$ и $4f^{14}$.

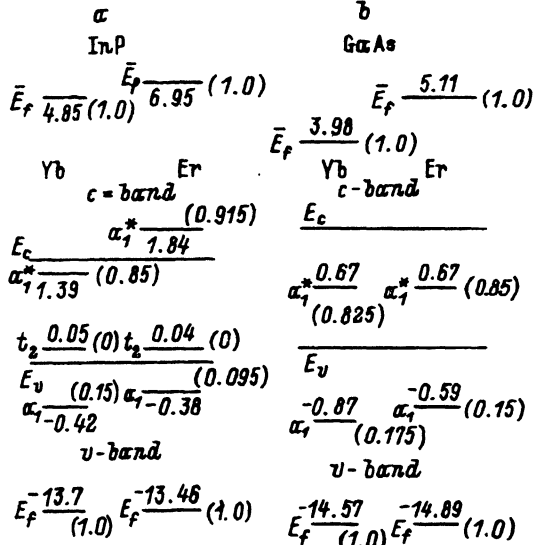


Рис. 4. Энергетические уровни, создаваемые РЗ центрами:

a — Yb и Er в InP; b — Yb и Er в GaAs. Слева от уровня указана его симметрия, справа в скобках — значение C_1^2 на РЗ центре, над (или под) уровнем — положение относительно верха валентной зоны.

Энергетический спектр центров Yb и Er в InP приведен на рис. 4, a . Там же в скобках указана локализация волновых функций ($C_{1,2}^2$) на орбиталях РЗ иона, а слева от уровня (тоже в скобках) — симметрия и заполнение соответствующих состояний электронами.

Два верхних уровня E'_f и E_1 не заполнены, при этом у центра Yb уровень $E_1(a_1^*)$ играет роль электронной ловушки, в то время как у центра Er он оказывается в резонансе с зоной проводимости ($E_c + 0.42$ эВ). Обращает на себя внимание относительно высокая степень локализации состояний E_1 на РЗ атоме, что существенно для интеграла перекрытия волновых функций электрона, захваченного на уровень ловушки, с f -электронами РЗ атома и, следовательно, для эффективности возбуждения f -электронов через оже-рекомбинацию [17]. Тем не менее функции $|a_1^*|$ можно считать блоховскими.

Три нижних уровня полностью заняты. Полная делокализация электронов на уровне E'_{vp} (квазивакансия), с одной стороны, и полная локализация f -электронов на уровне E_f — с другой, являются следствием выбранного приближения, согласно которому f -состояния не гибридизуются с состояниями атомов матрицы. Как уже отмечалось, уровень E'_{vp} и для Yb, и для Er может играть роль дырочной ловушки, однако относительно InP: Er экспериментальные результаты нам неизвестны. Вместе с тем необходимо отметить еще раз, что такого типа ловушка образуется только для центра замещения. Уровень $E_2(a_1)$ заполнен двумя электронами, а значительная делокализация волновой функции этого состояния и определяет в конечном счете достаточно большой положительный заряд центрального РЗ иона.

Как уже неоднократно указывалось в литературе (см., например, [10]), электронная ловушка играет важную роль в процессе возбуждения f -электронами центра иттербия в InP. Электрон, возбуждаемый светом, или свободный электрон захватывается на уровень E_1 ; будучи сильно локализованным, он подтягивает дырку (или дырка захватывается на уровень E'_{vp}), при этом энергия кулоновского взаимодействия в такой паре может достигать 100 мэВ и больше. Эффективность излучения центра Yb в InP обусловлена, очевидно, тем, что энергия связи в электронно-дырочной паре (связанном экситоне) оказывается такой, что при аннигиляции пары (оже-процесс) выделяется энергия, близкая к разности энергий между основным и возбужденным состояниями f -электронов примесного центра. Эта энергия через кулоновское взаимодействие передается f -электронам, что и приводит к возбуждению центра. Существование двух характеристических энергий, 30 и $180 \div 190$ мэВ, подтверждается в экспериментах по температурному гашению интегральной интенсивности f - f -фотолюминесценции в InP:Yb (см., например, [10]). Очевидно, что одна из этих энергий связана с тепловым выбросом электрона, захваченного на уровень электронной ловушки, а вторая — с термодиссоциацией связанного экситона.

Что же касается центра эрбия, то у него отсутствует электронная ловушка, и это, очевидно, затрудняет процесс возбуждения f -электронов. Это позволяет объяснить тот экспериментальный факт, что в InP:Er (где, по данным электронного парамагнитного резонанса, концентрация эрбия более 10^{18} см $^{-3}$) внутрицентральной f - f -фотолюминесценции не наблюдается.

Совсем недавно появились сообщения [18] о существовании глубоких донорных ловушек в GaAs:Yb ($E_c - 0.65$ эВ) и GaAs:Er ($E_c - 0.67$ эВ). Было бы интересно проанализировать в рамках предлагаемой модели возможность существования глубоких ловушечных уровней в этих материалах при сохранении электронной конфигурации f -оболочки РЗ центра в виде $4f^{n-1}$. Поэтому, принимая ширину запрещенной зоны GaAs $E_g = 1.54$ эВ и используя параметры идеального кристалла, полученные в работе [13], мы попытались оценить знак изменения полной энергии $\Delta\epsilon$ при переходе $4f^{n-1}t_2^6 \rightarrow 4f^n t_2^5$. При этом задавалось положение уровня $E_1 = 0.87$ эВ (от верха валентной зоны), одинаковое для обоих центров. Оказалось, что в случае иттербия $\Delta\epsilon$ слабо положительна (~ 0.1 эВ) при $\rho = 7.79$, а заполненный уровень E_2 лежит на 0.83 эВ ниже верха валентной зоны. При этом локализация волновых функций такова: $C_1^2 = 0.825$ и $C_2^2 = 0.175$. Для центра эрбия состояние с конфигурацией $4f^{11}$, как и в случае фосфида индия, оказывается более устойчивым ($\Delta\epsilon = 2$ эВ) при $\rho = 7.54$. При этом $E_2 = E_v - 0.81$ эВ $C_1^2 = 0.85$ и $C_2^2 = 0.15$, т.е. заряды центрального иона оказываются близкими к зарядам в InP.

Таким образом, в принципе возможно существование глубоких уровней электронных ловушек в GaAs:Yb и GaAs:Er, образуемых центрами замещения.

Таким образом, полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, и предлагаемая теоретическая модель может быть использована для определения электронной структуры центров замещения, создаваемых РЗ элементами в полупроводниках. Действительно, во-первых, ионная энергия центра с $4f^{n-1}$ -электронной конфигурацией оказывается ниже, чем энергия центра с конфигурацией $4f^n$, несмотря на то что заполненные f -уровни оказываются много ниже верха валентной зоны полупроводника. При этом при уменьшении атомного номера РЗ атома стабильность конфигурации $4f^{n-1}$ увеличивается. Во-вторых, для центра иттербия в InP определена природа электронной и дырочной ловушек, которые наблюдаются экспериментально и играют определяющую роль в процессе возбуждения внутрицентральной $f-f$ -люминесценции [8,9]. В то же время кубический центр замещения Eg в InP согласно нашим оценкам не имеет уровня электронной ловушки в запрещенной зоне. Уровень симметрии a_1^* расположен в зоне проводимости кристалла. Этим можно объяснить тот факт, что кубический центр эрбия, регистрируемый методом ЭПР, не удается возбудить [10].

В то же время в арсениде галлия уровни электронных ловушек, иницируемых Yb и Eg, оказываются вблизи середины запрещенной зоны, что качественно согласуется с результатами эксперимента, представленными в [18].

Список литературы

- [1] L.A. Hemstreet. Mater. Sci. Forum, 10-12, 85 (1986).
- [2] K. Saito, T. Kimuru. Phys. Rev. B, 46, 1423 (1992).
- [3] Д.Е. Онопоко, А.И. Рыскин. Опт. и спектр., 76, 751 (1994).
- [4] M. Lannoo, C. Delerue. Phys. Rev. Lett., 67, 3006 (1991).
- [5] M. Lannoo, C. Delerue. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 301, 385 (1993).
- [6] N.P. Pyin, V.F. Masterov. Semicond. Sci. Technol., 8, 1253 (1993).
- [7] N.P. Pyin, V.F. Masterov. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 301, 409 (1993).
- [8] P.S. Whitney, K. Uvai, H. Nakagome, K. Takahai. Appl. Phys. Lett., 53, 2074 (1989).
- [9] D. Seghier, T. Behyatton, G. Germond et al. Appl. Phys. Lett. 60, 983 (1992).
- [10] В.Ф. Мастеров. ФТП, 27, 1435 (1993).
- [11] N.P. Pyin, V.F. Masterov. Def. and Diffusion Forum, 103-105, 551 (1993).
- [12] Н.Р. Ильин, В.Ф. Мастеров, А.Э. Васильев. ФТП, 26, 1046 (1992).
- [13] Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров, А.Э. Васильев. ФТП, 25, 185 (1991).
- [14] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. Phys. Rev. B, 13, 2553 (1976).
- [15] А.Э. Васильев, Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. ФТП, 22, 1253 (1988).
- [16] А.А. Радциг, В.Ф. Смирнов. *Параметры атомов и атомных ионов* (М., Наука, 1986).
- [17] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 339 (1986).
- [18] T. Benyatton, D. Seghier, G. Bremond et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 301, 163 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

A calculation of energy spectra of binary semiconductors doped with rare-earth elements

N.P.Ilyin, V.F.Masterov

State Technical University, 195251 St.Petersburg, Russia

In two-band approximation by using Green model function a new method has been developed for calculation of impurity center's structure in binary semiconductors $A^{III}B^V$ when metal atoms are substituted by rare-earth ones. Conditions have been found which determine the stability of the charge state (3+) of a rare-earth ion and the emergence of electron and hole trap levels in the gap. Ytterbium and erbium impurity centers in indium phosphide and gallium arsenide have been examined in detail.
