

Излучение редкоземельных центров в системе ZnTe : (Yb + O)/GaAs

© В.М. Коннов, Н.Н. Лойко, Ю.Г. Садофьев, А.С. Трушин, Е.И. Махов[†]

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 2 апреля 2002 г. Принята к печати 11 апреля 2002 г.)

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии получены слои теллурида цинка, легированные иттербием. Проведены исследования фотолюминесценции. Установлено, что для активации излучения редкоземельных ионов требуется дополнительное легирование кислородом. Определены условия для получения интенсивного излучения ионов Yb³⁺. Экспериментально измерено штарковское расщепление уровней Yb³⁺ в кристаллическом поле.

1. Введение

Данная работа посвящена исследованию редкоземельных (РЗ) центров в полупроводниковых пленках ZnTe. Выбор иттербия в качестве модельного элемента для исследований особенностей образования редкоземельных центров обусловлен следующими причинами. На сегодняшний день до конца не ясны причины образования в кристаллической матрице того или иного зарядового состояния РЗ иона. В кристаллах, легированных РЗ элементами, могут присутствовать РЗ ионы в различных зарядовых состояниях, что способно существенно усложнить интерпретацию спектров излучения. Атом иттербия имеет полностью заполненную *f*-оболочку. Она заполнена также и у ионов Yb¹⁺ и Yb²⁺, поэтому излучение, характерное для РЗ центров, возникает только на ионах Yb³⁺. Кроме того, схема оптических переходов у иона Yb³⁺ одна из самых простых. В первом приближении в ней задействованы только два терма: основное состояние ²F_{7/2} и единственное возбужденное состояние ²F_{5/2}. Все это упрощает расшифровку спектров излучения.

Из-за „4*f*-сжатия“ ионы Yb³⁺ обладают минимальными геометрическими размерами ~ 0.8 Å, что должно способствовать более успешному встраиванию ионов Yb³⁺ в кристаллическую решетку. Еще одним достоинством иттербия является его более низкая химическая активность по сравнению с другими РЗ элементами.

В [1–6] уже обсуждались способы и методы получения пленок GaAs и Al_xGa_{1-x}As, легированных иттербием в процессе молекулярно-пучковой эпитаксии. Результаты говорят о том, что для получения устойчивого и воспроизводимого излучения РЗ центров в слоях (III–V):РЗ необходимо выполнение, как минимум, трех условий.

Во-первых, кристаллы (III–V):Yb должны содержать примесь кислорода. Для этого достаточно провести имплантацию образцов ионами кислорода. Во-вторых, слои полупроводниковой матрицы, содержащей РЗ элемент, должны обладать достаточно высоким кристаллическим совершенством для уменьшения числа каналов безызлучательной рекомбинации. Отсюда следует необходимость проведения дополнительного термоотжига после

имплантации кислорода. В-третьих, в кристалле должны находиться хотя бы некоторые из примесей, способных при определенных условиях к химическому взаимодействию с ионами Yb⁰, Yb¹⁺ или Yb²⁺. Согласно нашим представлениям, именно эти примеси способны перевести ионы в зарядовое состояние „3+“ и удерживать их в этом зарядовом состоянии.

В данной работе исследовались процессы синтеза Yb-содержащих слоев ZnTe методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и особенности формирования излучения РЗ центров в этой системе. Проведены исследования более 80 образцов ZnTe с Yb. Одной из наших задач было проверить правильность выводов, сделанных на основе исследований системы III–V с иттербием, для широкозонных полупроводников, в частности ZnTe.

В экспериментальной части мы рассказываем о технологических аспектах получения монокристаллических пленок ZnTe и легирования их иттербием. Далее рассказывается об отработке оптимальных процессов отжига и легирования для получения устойчивого воспроизводимого излучения. Следующая часть посвящена исследованию температурных особенностей фотолюминесценции (ФЛ). Затем приводится интерпретация некоторых полученных результатов.

2. Экспериментальная часть

При использовании метода МПЭ несомненным преимуществом соединений II–VI является сравнительно низкая температура их синтеза, что обуславливает низкую скорость процессов десорбции РЗ атомов с поверхности подложки при эпитаксии и таким образом обеспечивает возможность получения слоев с концентрацией РЗ элемента, ограниченной лишь допустимым уровнем искажения кристаллической решетки матрицы.

На первом этапе был проведен цикл ростовых процессов, в результате которых была отработана технология выращивания на подложке GaAs монокристаллических пленок ZnTe, имеющих высокое кристаллическое совершенство. На следующем этапе определялся оптимальный режим для легирования пленок иттербием непосредственно в процессе роста. При этом были использованы полуизолирующие или *n*⁺-подложки GaAs

[†] E-mail: mahov@ffke-campus.mipt.ru
Fax: (095) 1357880

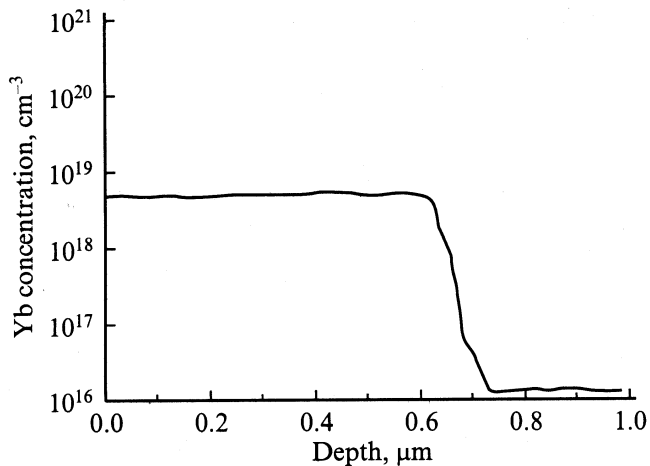


Рис. 1. Распределение концентрации Yb от поверхности по глубине образца по данным ВИМС.

ориентации (100). В наших экспериментах получены структуры с концентрацией ионов иттербия от 10^{18} до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При превышении уровня легирования $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдалась отчетливая перестройка картин дифракции быстрых электронов, указывающая на сосуществование кристаллических решеток сфалерита и каменной соли. Это послужило одной из причин для сознательного ограничения концентрации Yb в слое ZnTe до величины $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Масс-спектрокопия вторичных ионов (ВИМС) показала, что распределение иттербия однородно во всем диапазоне используемых уровней легирования (рис. 1).

Для сравнения нами был использован и другой способ введения примеси Yb в кристаллы ZnTe. Не легированные иттербием слои ZnTe были выращены на подложках GaAs методом МПЭ. Далее в эти слои был имплантирован Yb распределенными дозами до расчетной концентрации $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Сразу укажем, что образцы, полученные таким способом, содержали существенно большее количество радиационных дефектов, соответственно для достижения приемлемого уровня излучения требовались и большие температуры отжига; само излучение при этом было слабее, чем в пленках, выращенных и легированных иттербием в процессе МПЭ. Однако в целом тенденции в изменении спектров у обеих групп образцов совпадали.

После введения иттербия образцы ZnTe:Yb облучались ионами кислорода с концентрациями и энергиями, подобранными таким образом, чтобы в слое толщиной $\sim 0.5 \text{ мкм}$ получить постоянную концентрацию атомов кислорода. Для того чтобы понизить число радиационных повреждений, внесенных в образцы при имплантации кислорода, и активировать введенные примеси, проводился постимплантационный фотостимулированный отжиг в атмосфере водорода в диапазоне температур $T_a = 70\text{--}600^\circ\text{C}$. На каждом этапе отжига заданную температуру образца выдерживали в течение 5 мин.

3. Результаты

3.1. Общая характеристика излучения

На рис. 2 представлен обзорный спектр фотолюминесценции. Как видно, излучение сконцентрировано в двух спектральных интервалах: первый — от 980 до 1030 нм, второй — выше 1030 нм. Полосы, относящиеся к первому интервалу, обозначены как Z , G , ко второму — Z' , G' . Излучение Z -полосы оказалось наиболее стабильным и интенсивным вплоть до температуры образца, существенно превышающей комнатную (370 K). В дальнейшем, говоря об интенсивности излучения в целом, мы прежде всего имеем в виду излучение в области полосы Z . Наименьшей интенсивностью обладает полоса G' , которая видна только на лучших образцах.

3.2. Влияние кислорода на фотолюминесценцию Yb в слоях ZnTe

Сразу отметим, что, как и в случае с полупроводниками группы III-V, излучение ионов Yb^{3+} для слоев ZnTe:Yb, легированных как в процессе МПЭ, так и при имплантации, зарегистрировать не удалось, несмотря на то что данные рентгеновского спектрального анализа и ВИМС указывали на наличие в кристаллах ZnTe иттербия в значительных концентрациях.

Имплантация кислорода до концентрации $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ позволила активировать ионы Yb^{3+} . Дальнейшее увеличение (до определенного предела) концентрации приводило к росту интенсивности излучения РЗ центров, при этом тонкая структура спектров от концентрации кислорода не зависела.

Серию образцов с концентрацией иттербия $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ мы использовали для определения оптимальных соотношений кислорода и иттербия (рис. 3). Как видно из приведенных на рисунке спектров, максимальный уровень люминесценции наблюдался на образце, легированном кислородом до концентрации

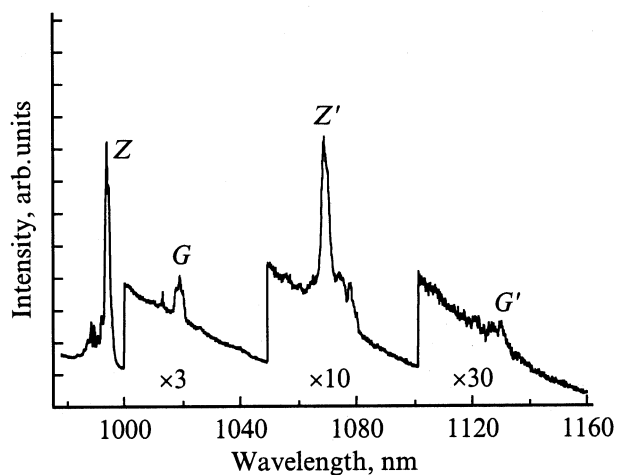


Рис. 2. Обзорный спектр фотолюминесценции системы ZnTe:(Yb + O) при температуре 77 K.

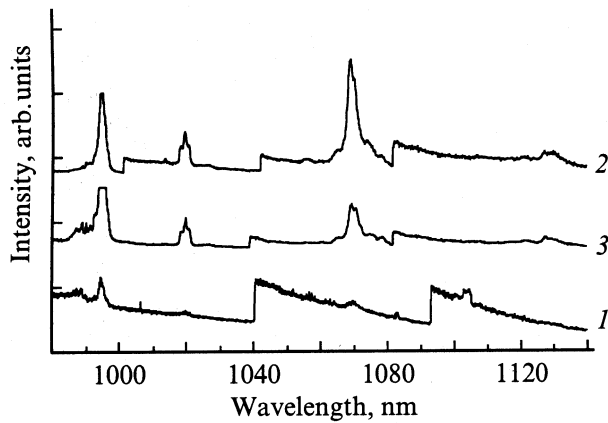


Рис. 3. Зависимость спектров фотолюминесценции от концентрации имплантированного кислорода [O], см^{-3} : 1 — 10^{20} , 2 — $3 \cdot 10^{19}$, 3 — $3 \cdot 10^{18}$.

$\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. После увеличения количества кислорода до 10^{20} см^{-3} излучение становилось существенно более слабым. Если иттербий находился в количестве $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то оптимальная концентрация кислорода составляла $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

3.3. Влияние термического отжига на фотолюминесценцию Yb в слоях ZnTe

Интенсивность излучения и положение линий в спектре зависели от температуры отжига. Без отжига или на ранних его этапах, при температурах $T_a = 75\text{--}150^\circ\text{C}$, излучение было относительно слабым или отсутствовало вообще. При этом наблюдался большой разброс результатов, полученных не только на разных образцах, выколотых из одной шайбы, но и в пределах одного образца. По мере роста температуры ситуация стабилизировалась, уменьшалась фоновая люминесценция, обусловленная постимплантационными дефектами решетки, при этом росла интенсивность излучения редкоземельных центров. С ростом температуры отжига излучение выходило на насыщение и в некотором диапазоне температур почти не изменялось.

Главная тенденция заключалась в следующем: чем больше концентрации иттербия и кислорода, тем большие температуры отжига требовались для получения максимума излучения — при концентрациях кислорода 10^{18} , 10^{19} и 10^{20} см^{-3} соответственно $140\text{--}200$, $200\text{--}250$ и $450\text{--}500^\circ\text{C}$. Затем наблюдался спад интенсивности, при температурах $T_a > 600^\circ\text{C}$ происходила деградация пленки и излучение пропадало полностью. В образцах с оптимальным соотношением иттербия и кислорода наибольшая интенсивность излучения самой яркой Z-полосы наблюдалась при температуре отжига $T_a = 400\text{--}450^\circ\text{C}$.

С изменением температуры отжига интенсивность полосы Z' изменялась пропорционально интенсивности полосы Z. Аналогичная ситуация имела место для

пары G и G'. Если излучение полос Z и Z' достигало своего максимума при температурах $400\text{--}450^\circ\text{C}$, то G и G' обладали наибольшей интенсивностью после отжига при температуре 460°C . Кроме того, тонкая структура полосы Z совпадала с тонкой структурой полосы Z'. Для G и G' установить такое соответствие было затруднительно, так как тонкая структура практически не разreshалась.

3.4. Температурные измерения фотолюминесценции

Детальное исследование спектров люминесценции было проведено в температурном диапазоне $T = 4.2\text{--}350 \text{ K}$. Как видно из рис. 4, наиболее интенсивная при $T = 77 \text{ K}$ полоса, имевшая ширину на полувысоте 1.6 nm и максимум на длине волны 995.2 nm , при гелиевых температурах распадается на 5 узких линий со спектральной шириной менее 0.1 nm . Из них 4 линии соответствуют длинам волн 995.1 , 995.8 , 996.4 и 996.8 nm . Что касается 5-й (997.4 nm), то она не коррелирует с 4 первыми, ее спектральное положение и интенсивность изменяются от образца к образцу. Таким образом, мы вправе предположить, что она относится к другому типу редкоземельного центра на основе иттербия.

С ростом температуры в диапазоне от 4.2 до 350 K происходило монотонное уменьшение интенсивности всех 4 линий излучения, при этом наблюдалось их спектральное уширение, в результате которого при температуре $140\text{--}160 \text{ K}$ они сливались в полосу Z_A с одним четко выраженным максимумом (996 nm). При дальнейшем нагреве этот максимум постепенно смещался в длинноволновую сторону (при 250 K — 996.4 nm). Характер уменьшения интенсивности люминесценции с температурой близок к линейному. При достижении 300 K полоса полностью исчезала.

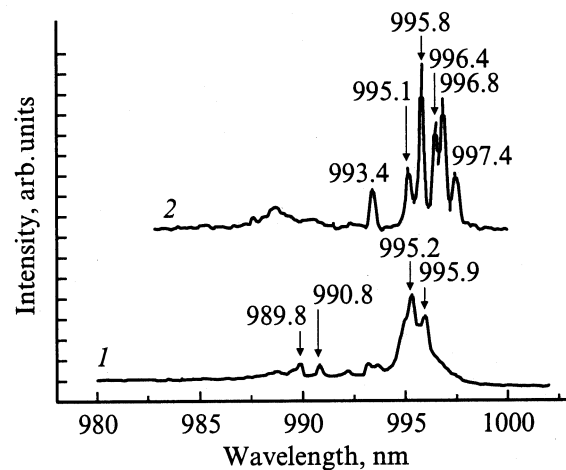


Рис. 4. Изменение вида Z_A-полосы при переходе от азотных (1) к гелиевым (2) температурам.

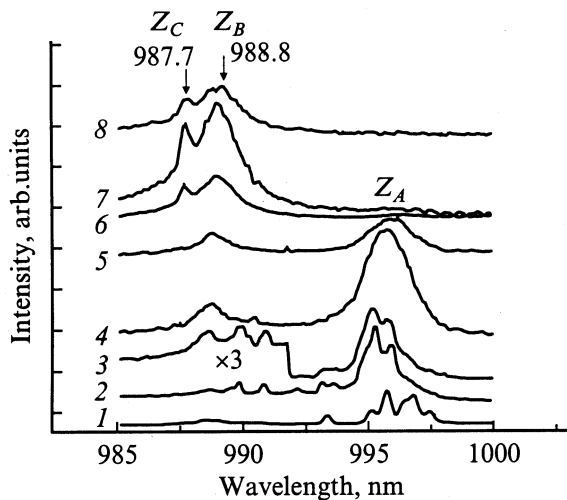


Рис. 5. Зависимость вида спектра фотолюминесценции от температуры образца. T , К: 1 — 4.2, 2 — 80, 3 — 100, 4 — 160, 5 — 200, 6 — 273, 7 — 300, 8 — 330. Левая часть спектра 3 и спектры 4–8 приведены с увеличением интенсивности в 3 раза по отношению к остальным.

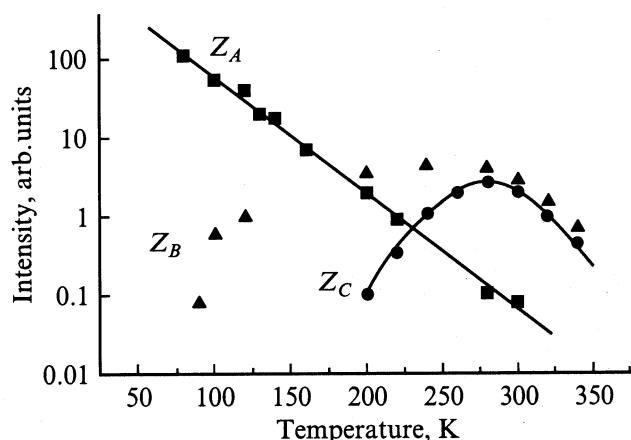


Рис. 6. Зависимость интенсивностей полос Z_A , Z_B и Z_C от температуры образца.

Наиболее интересная эволюция спектра происходила начиная с температуры 150 К. На фоне постепенного уменьшения интенсивности полосы 996 нм на длине волны 988.8 нм начинала разгораться новая полоса, ранее отсутствовавшая в спектре. Затем при температуре 250 К появлялась еще одна полоса с длиной волны 987.7 нм. Мы обозначили эти полосы Z_B и Z_C соответственно. Обе они достигали максимума при температуре 300 К, затем интенсивность излучения начала падать, однако даже при температуре 370 К излучение оставалось еще заметным. Заметим также, что при температурах $T > 250$ К из спектров практически исчезает фоновое излучение, обусловленное примесно-дефектными комплексами. Таким образом, полосы Z_B и Z_C оказались наиболее термостойчивыми. На рис. 5

показано изменение формы и положения линий Z_A , Z_B и Z_C с температурой, на рис. 6 — температурная зависимость интенсивностей полос.

4. Обсуждение результатов

Отсутствие излучения, характерного для РЗ центров, в образцах ZnTe:Yb можно объяснить двумя основными причинами: ионы иттербия не обладают зарядовым состоянием „3+“ и в самой системе нет условий для реализации одного из возможных механизмов возбуждения РЗ иона.

Наши исследования полупроводниковых слоев группы III–V, легированных Yb, показали, что для активации излучения иона Yb^{3+} в решетке кристалла необходимо присутствие двух видов примесей, в результате химического взаимодействия с которыми образуются комплексы на основе иона Yb^{3+} . Проведение тройных имплантаций в эпитаксиальные пленки GaAs (иттербия, кислорода и ряда других примесей, таких как Te, Se, S) показало, что имплантация ионов кислорода приводит к появлению излучения РЗ центров. Однако, как мы полагаем, в формировании редкоземельного центра при этом участвуют и атомы фоновых примесей (именно S, Se, Te). Вместе с тем сознательное введение этих химических элементов в высоких концентрациях изменяет тонкую структуру излучения в пределах десятков мэВ. При этом каждому типу примеси соответствует появление своей полосы в спектре люминесценции. Изменение концентрации кислорода не изменяет положение этих линий и не приводит к появлению новых. Однако увеличение его содержания вызывает усиление уже существующих полос. При концентрации кислорода ниже 10^{17} см $^{-3}$ излучение отсутствует независимо от количества введенной примеси второго типа — Te, Se, S.

Как видим, похожая ситуация имеет место для кристаллических пленок ZnTe. Для того чтобы сделать окончательное сравнение, необходимо проведение имплантаций примесей второго типа. Однако уже сейчас по аналогии с пленками GaAs есть все основания полагать, что полоса Z обусловлена присутствием большого количества углерода.

Можно предположить, что в процессе отжига различные примеси, такие как S, C, N, диффундируют по кристаллу и, химически взаимодействуя с иттербием, образуют ион Yb^{3+} . При этом происходит значительное уменьшение геометрических размеров РЗ иона, что способствует встраиванию иттербия в кристаллическую решетку на место атома Zn.

Однако для возникновения излучения РЗ ионов присутствия в кристаллической матрице таких примесей, по-видимому, недостаточно. Необходимо еще снабдить РЗ ион энергией для его возбуждения. Известно, что кислород в кристаллах ZnTe ведет себя как изоэлектронная ловушка [7]. Находясь на периферии РЗ центра, атом кислорода захватывает электрон. При рекомбинации

захваченного электрона со свободной дыркой энергия этой пары (например, через оже-процесс) передается на $4f$ -оболочку иона Yb^{3+} , переводя его в возбужденное состояние. Слабое влияние кислорода на тонкую структуру спектра излучения указывает на то, что он находится достаточно далеко от самого РЗ иона.

Качество кристаллической матрицы важно для процессов активации излучения РЗ иона, так как они напрямую связаны с процессами диффузии целого ряда фоновых примесей. Существенную роль здесь играют как радиационные, так и протяженные ростовые дефекты (малоугловые границы, двойники, дислокационные петли и т.д.). В процессе отжига, когда идет рекристаллизация нарушенного имплантацией слоя, тепловому воздействию подвергается весь объем образца. Помимо аннигиляции точечных дефектов исчезает целый ряд протяженных дефектов, например, малоугловых границ. Вполне вероятно, что при этом образуется (или освобождается) большое количество точечных дефектов. С ростом температуры отжига выше 600°C происходит удаление цинка из объема. Начинается процесс деградации кристаллических свойств полупроводниковой пленки. Это приводит к резкому уменьшению соотношения между излучательными и безызлучательными каналами рекомбинации вплоть до полного исчезновения ФЛ. Относительно небольшая концентрация, например, вакансий цинка (до $\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$) скорее всего даже оказывается весьма полезной для встраивания ионов Yb^{3+} в кристаллическую решетку, но избыток дефектов, как уже говорилось выше, способен привести к полному исчезновению излучения РЗ ионов. Скорее всего именно большей концентрацией дефектов можно объяснить малую интенсивность излучения РЗ центров образцов, имплантированных до концентраций кислорода $\sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$.

Как уже говорилось, Yb^{3+} имеет один терм, который за счет спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два: $F_{5/2}$ и $F_{7/2}$. В кристаллическом поле с симметрией ниже кубической возбужденное состояние расщеплено на три штарковские компоненты с расстоянием между ними $\sim 10\text{ мэВ}$, нижнее — на 4 компоненты, отстоящие друг от друга на величину $\sim 2\text{ мэВ}$. Если в ближайшем окружении РЗ иона один из атомов кристалла заменен на атом примеси, то симметрия центра понижается до C_{3v} , что ведет именно к такому расположению уровней. Мы полагаем, что картину, полученную в результате температурных измерений, можно интерпретировать именно с такой точки зрения. При температурах ниже 100 К заселена только нижняя штарковская компонента состояния $F_{5/2}$. Четыре линии полосы Z_A соответствуют электронным переходам с нее на четыре компоненты основного состояния $F_{7/2}$. При увеличении температуры за счет электронно-колебательного взаимодействия происходит уширение линий, и при температуре более 100 К начинается термическое заселение следующей компоненты терма $F_{5/2}$, что приводит к появлению полосы Z_B , а

затем, с заселением верхней компоненты, появляется полоса Z_C . Таким образом экспериментально было определено расщепление термов иттербия в кристаллическом поле кристалла.

Первые работы по получению излучения иона иттербия в матрице широкозонных полупроводников относятся к началу 80-х годов [8]. Общий вид полученных спектров близок к тому, что наблюдается в наших экспериментах. Так, наиболее сильно проявляется полоса при 995.2 нм , присутствуют также более слабые полосы при 1024 , 1070 , 1075 нм . Однако имеется ряд существенных отличий в технологии получения образцов и интерпретации результатов. Прежде всего излучение наблюдалось без дополнительного введения в кристалл водорода. Это можно объяснить тем, что монокристаллы $ZnTe$, выращенные методом Бриджмена, содержали на несколько порядков большее количество фоновых примесей и дефектов (в том числе кислорода) по сравнению с пленками, полученными методом МПЭ. В последнем случае фоновое содержание кислорода оказывается недостаточным для активации излучения РЗ ионов. Благодаря большой концентрации нестехиометрических дефектов оптимальные температуры отжига в работе [8] были в среднем на 100°C выше, чем в случае применения МПЭ.

Наблюдая зависимость интенсивности излучения различных полос от температуры отжига, авторы [8] показали, что часть линий излучения имеет максимум интенсивности после отжига при $T_a = 250^\circ\text{C}$ (затем эти линии гаснут), другая группа линий достигает максимума при более высокой температуре — 550°C . В результате было сделано предположение о существовании двух типов центров — ион иттербия в узле или в междоузлии. При этом все излучение полагается обусловленным чисто электронными переходами. Мы же пришли к выводу, что линии, коррелирующие друг с другом при изменении температуры отжига, связаны с электронным переходом и его фонным повторением с участием локального фонона. В свою очередь группы линий излучения, имеющие максимум при различных температурах отжига, относятся к редкоземельным центрам различного примесного состава.

5. Заключение

Получено воспроизводимое излучение редкоземельных центров, определены необходимые режимы отжига и оптимальные концентрации примесей.

Показано, что одним из условий для оптической активации излучения ионов Yb^{3+} в слоях $ZnTe : Yb$ является присутствие примеси кислорода, который участвует в передаче энергии от кристаллической матрицы РЗ центру, а также в компенсации избыточного заряда иона Yb^{3+} .

Выдвинута гипотеза о том, что в процессе активации ионов иттербия участвуют некоторые примеси, которые химически взаимодействуя с иттербием, переводят его в зарядовое состояние „3+“.

Проведены измерения температурной зависимости спектров люминесценции. Экспериментально измерено штарковское расщепление уровней Yb^{3+} в кристаллическом поле.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-02-17521).

Список литературы

- [1] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко, А.А. Гиппиус. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 9–10, 18 (1995).
- [2] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко, Т.В. Ларинова. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 3–4, 67 (1996).
- [3] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 9–10, 41 (1997).
- [4] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 9–10, 59 (1997).
- [5] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко, С.Г. Черноок, О.М. Бородина. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 3, 3 (1999).
- [6] В.М. Коннов, Н.Н. Лойко, А.М. Гишинский, К.С. Журавлев, И.П. Казаков, О.М. Бородина, М.Ю. Часовских. Кр. сообщ. по физике ФИАН, № 8, 17 (1999).
- [7] M.J. Seong, I. Miotkowski, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B, **58** (12) 7734 (1998).
- [8] F.J. Bryant. Rad. Eff., **65** (1–4), 81 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Characteristics radiation of rare-earth centres in $\text{SnTe}:(\text{Yb} + \text{O})$

V.M. Konnov, N.N. Loiko, Yu.G. Sadofiev, A.S. Trushin, E.I. Makhov

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Layers of $\text{ZnTe}:\text{Yb}$ were grown and doped by Yb by molecular beam epitaxy. Photoluminescence of such structures was investigated. The necessity of oxygen presence for the photoluminescence activation was established. Conditions were found for achievement of Yb^{3+} photoluminescence high level. The Stark splitting of Yb^{3+} levels in a crystal field was experimentally measured.