

# Электронная структура комплекса Er–O<sub>6</sub> в кремнии

© Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 4 января 1997 г. Принята к печати 22 января 1997 г.)

Вычислен энергетический спектр комплекса Er–O<sub>6</sub> в кремнии. Определены квадраты амплитуд волновых функций состояний комплекса на атоме эрбия. Результаты расчета показывают, что октаэдрический комплекс Er–O<sub>6</sub> является акцептором в кремнии. Кроме того, в запрещенной зоне кристалла может образовываться энергетический уровень электронной ловушки. В целом результаты расчета подтверждают предложенную ранее модель квантовой точки Er–O в кремнии.

## 1. Введение

Изучению физических и особенно оптических свойств кремния, легированного эрбием, в последние годы уделяется большое внимание исследователями во многих странах. Это в первую очередь обусловлено тем, что в указанном материале наблюдается электро- и фотолюминесценция на длине волны 1.54 мкм, обусловленная внутрицентровыми переходами  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$  иона Er<sup>3+</sup>. Как известно, при  $\lambda \approx 1.5$  мкм имеют место минимум потерь и минимальная дисперсия в волоконно-оптических линиях связи.

Многочисленные исследования [1,2] показали, что оптически активным центром в кремнии является комплекс, образующийся в результате взаимодействия эрбия с кислородом. В работе [3] методом EXAFS был идентифицирован оптически активный комплекс, состоящий из иона Er<sup>3+</sup> с шестикратным кислородным окружением (комплекс Er–O<sub>6</sub>). Наиболее симметричная конфигурация из шести атомов кислорода соответствует октаэдрическому комплексу. Однако в этом случае, в силу запрета  $f-f$ -переходов по четности, внутрицентровая люминесценция ионов Er<sup>3+</sup> наблюдаться не может. Поэтому естественно предположить, что симметрия комплекса Er–O<sub>6</sub> в кремнии ниже кубической, как это имеет, например, место для эрбиевых узлов в Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4], где наблюдаются две позиции ионов Er<sup>3+</sup> симметрии C<sub>2</sub> и C<sub>3i</sub>. Более того, в работе [5] на основании анализа структурных исследований кристаллов Si:Er, O было сделано предположение, что оптимальными излучающими объектами в кремнии являются кластеры Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющие размеры 1 нм × 2.5 нм. Недавние исследования аморфного кремния a-Si:H(Er) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [6] указывают на то, что и в аморфном кремнии оптически активным центром является низкосимметричный комплекс Er–O.

Очевидно, что актуальной становится задача определения электронной структуры таких комплексов, поскольку она играет важную роль в механизме возбуждения  $f-f$ -люминесценции. В работе [7] была предложена модель квантовой точки Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кремнии, которая аппроксимировалась сферической прямоугольной ямой второго типа. Параметры ямы при этом оценивались по

параметрам зонных спектров Si и окиси эрбия. Предполагалось, что возбуждение внутрицентровой люминесценции осуществляется при оже-рекомбинации "непрямого" экситона, образующегося в результате захвата электрона на уровень в потенциальной яме, взаимодействующего с зонной дыркой кремния.

В настоящей работе представлены результаты расчета энергетического спектра октаэдрического комплекса Er–O<sub>6</sub> в кремнии, полученные в рамках кластерно-зонного метода. Мы сознательно выбрали симметричный октаэдрический комплекс, чтобы решить задачу аналитически, понимая, что полученный результат носит приближенный характер. Однако мы полагали, что основные особенности электронной структуры центра сохранятся при переходе к низкосимметричному кластеру, но при этом появятся дополнительные расщепления отдельных уровней, которые в нашей задаче оказываются вырожденными.

## 2. Модель комплекса [ErO<sub>6</sub>]<sup>q</sup> в матрице кремния

Согласно имеющимся экспериментальным данным [3], можно предположить, что атом располагается в междоузлии с искаженной октаэдрической конфигурацией ближайших узлов тетраэдрической решетки [8]. В этих узлах атомы Si замещаются атомами O, в результате возникает комплекс ErO<sub>6</sub>, внедренный в матрицу Si. Поскольку формальная валентность кислорода равна 2, каждый атом O, помимо связи с атомом Er, сохраняет связь только с одним атомом кремния.<sup>1</sup> Можно предположить, что остальные тетраэдрические связи атомов Si, разрываясь, замыкаются друг на друга (рис. 1) аналогично тому, как это происходит при образовании A-центра в Si.

Пренебрегая искажением, будем рассматривать комплекс ErO<sub>6</sub> как комплекс октаэдрического типа; на рис. 2 указаны орбитали кислорода, которые участвуют в образовании связей с Er ( $sp_z, p_x, p_y$ ) и Si ( $\bar{sp}_z$ ). Далее будет показано, что расчет электронных состояний такой системы можно свести к расчету обладающего общим

<sup>1</sup> Связи Er с кислородным окружением имеют, конечно, "диффузный" характер, существенно отличный от характера связей O–Si.

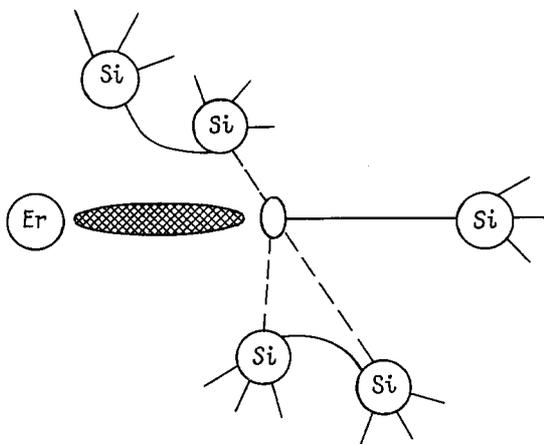


Рис. 1. Характер химических связей вблизи кислородного узла в системе "комплекс  $\text{ErO}_6$  в матрице Si".

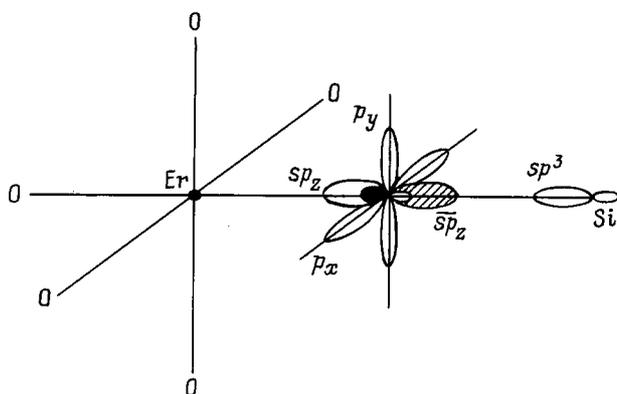


Рис. 2. Октаэдрический комплекс  $\text{ErO}_6$ ; указаны орбитали кислорода, образующие "внутренние" и "внешние" связи кислорода.

электрическим зарядом  $Q$  комплекса  $\text{ErO}_6$ , квантово-химические параметры которого перенормированы с учетом связей O с матрицей Si. Симметрия системы уровней октаэдрического комплекса описана в литературе (см., например, [9]) и включает по 2 уровня симметрии  $a_{1g}$  (связь  $6s$ -орбиталей Er с  $sp_z$ -орбиталями O), уровень  $e_g$  [связи  $5d(\text{Er})-sp_z(\text{O})$ ] и уровень  $t_{2g}$  [связи  $5d(\text{Er})-p_x, p_y(\text{O})$ ], а также группу несвязывающих уровней, которую можно разбить на 2 подгруппы: 1) уровни кислорода симметрии  $t_{1u}(sp_z)$  и симметрии  $t_{1u}, t_{2u}, t_{1g}(p_x, p_y)$ ,<sup>2</sup> 2)  $4f$ -уровни Er, расщеплением которых на уровни симметрии  $a_{2u}, t_{1u}, t_{2u}$  мы пренебрегаем ввиду слабого влияния кристаллического поля на эту оболочку [10]. В итоге, помимо уровней  $4f$ , имеется 10 уровней комплекса  $\text{ErO}_6$ , на которых располагаются "валентные" электроны Er и электроны O, за исключением тех, которые участвуют в связях с Si.

<sup>2</sup> Каждый раз, когда указаны атомные орбитали кислорода, имеются в виду построенные из них симметризованные орбитали  $\sigma$ - и  $\lambda$ -типа.

Определим теперь полное число "внутренних" электронов комплекса, заполняющих перечисленные выше уровни. Для этого возьмем за основу комплекс  $\text{Er}^{+3}\text{O}_6^{-2}$ , а затем внесем поправки, связанные с отклонением от чисто ионного характера связей Er-O и O-Si. В приближении полной поляризации этих связей валентная оболочка иона кислорода принимает вид  $2s^2 2p^6$ ; при этом из 8 электронов 6 локализованы на "внутренних" орбиталях  $sp_z, p_x, p_y$  и 2 — на "внешней" орбитали  $\bar{sp}_z$ . Таким образом, комплекс  $[\text{ErO}_6]^{-9}$  включает 36 электронов, формально приписанных ионами кислорода, плюс 11 электронов иона в оболочке  $4f$ . Первую группу электронов надо разместить на 10 уровнях различной симметрии, указанных выше. С учетом данных о строении окислов редкоземельных элементов [11] можно предположить, что эти электроны займут нижние (связывающие) уровни  $a_{1g}, e_g, t_{1g}$ , а также несвязывающие кислородные уровни  $\pi$ -типа ( $t_{1u}, t_{2u}, t_{1g}$ ) и  $\sigma$ -типа ( $t_{1u}$ ). Верхние (разрыхляющие) уровни  $a_{1g}^*, e_g^*, t_{2g}^*$  останутся пустыми и составят аналог зоны проводимости. Схематично эта ситуация изображена на рис. 3. Мы исключили из рассмотрения  $4f$ -уровни, поскольку в дальнейшем будем пренебрегать их гибридизацией с состояниями атомов O. Это автоматически означает, что  $f$ -состояния, как заполненные, так и пустые, не принимают участия в процессе переноса заряда. Поэтому на рис. 3 эти уровни не указаны, но учтено, что атом Er отдает на образование связи 3 электрона — два  $6s$  и один  $4f$ .

Что произойдет, если мы откажемся от предположения о полной поляризации связей? Что касается связей Er-O, то перераспределение внутренних электронов комплекса скажется только на эффективных зарядах ионов Er и O, которые следует записать в виде  $q = 3 - \chi$  и  $q_0 = -2 + \chi/6$  соответственно. Полный заряд комплекса  $Q = q + 6q_0$  при этом, естественно, не изменится.

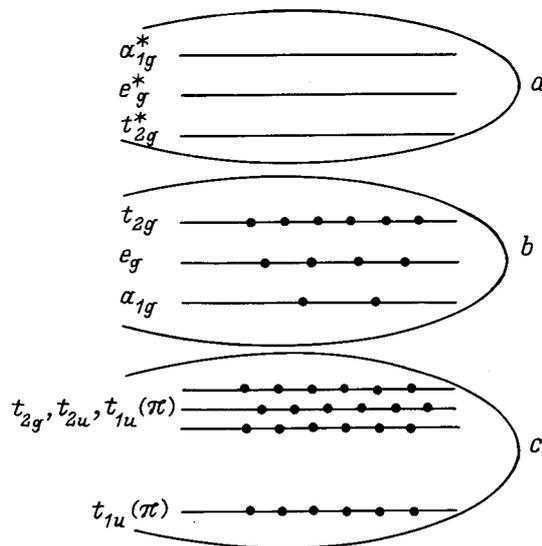


Рис. 3. Схема заполнения одноэлектронных уровней в комплексе  $[\text{ErO}_6]^Q$  ( $Q < 0$ ); a — разрыхляющие уровни, b — связывающие уровни, c — несвязывающие уровни.

Несколько иначе обстоит дело со связями O-Si. Ясно, что перераспределение электронов вдоль этих связей не повлияет на число "внутренних" электронов.

В любом случае мы считаем, что при образовании комплекса атомы O отдают во внешние связи в целом 3 электрона, компенсируя эту потерю за счет 3 электронов Er. Тем самым подразумевается, что матрица Si вносит в связи с комплексом 9 электронов (а не 6, как можно было бы предположить, просто "перерезая" связь Si-Si посередине и замещая нейтральный атом Si нейтральным атомом O). Другими словами, мы предполагаем, что электроотрицательность O (сродство к электрону) проявляется уже в самом процессе образования комплекса, а не только задним числом, при распределении вдоль связи O-Si электронов, полученных от O и Si на паритетных началах (по одному от каждого атома). Очевидно, что это должно привести к появлению дырок в Si. В этом смысле комплекс такого типа должен играть роль акцептора.

Это перераспределение повлияет, однако, на полный заряд комплекса за счет изменения эффективного заряда O, который следует теперь записать в виде  $q_0 = -2 + \chi/6 + \delta$ , где  $\delta$  равно той доле электронов, образующих связь O-Si, которая эффективно принадлежит Si. Для оценки  $\delta$  можно воспользоваться данными о связи Si-O в оксидах Si. Известно, что средняя энергия связи здесь равна приблизительно 8 эВ, причем доля ионного и ковалентного вкладов примерно одинакова [12]. Обозначим эффективные энергии  $sp^3$ -орбитали Si и  $sp$ -орбитали O через  $E_1$  и  $E_2$  соответственно, а через  $\beta$  — интеграл их перекрытия (взаимодействия). Тогда из элементарных квантово-химических соображений мы получаем систему из связывающего и разрыхляющего уровней:

$$E_{a,b} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2)^2 + \beta^2}.$$

Энергия связи определяется, в первом приближении, как расстояние между этими уровнями, т.е.

$$E_b = \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4\beta^2}.$$

Отсюда, учитывая сказанное выше, находим  $\beta^2 = 8$  эВ. Квадрат амплитуды волновой функции нижнего связывающего уровня  $E_b$  на  $sp$ -орбитали O задается выражением

$$C_0^2 = \left[ 1 + \frac{(E_b - E_2)^2}{\beta^2} \right]^{-1} \cong 0.85.$$

Таким образом, на атоме O эффективно локализован электронный заряд, численно равный 1.7, т.е.  $\delta = 0.3$ . Следовательно, при более точном описании, исходный кластер ErO<sub>6</sub> имеет общий заряд  $Q = q + 6g_0 = -7.2$ , а заряды Er и O равны соответственно  $q = 3 - \chi$  и  $q_0 = -1.7 + \chi/6$ . Поправка  $\chi$ , связанная с перераспределением электронов между Er и 6 атомами O, оценивается далее.

### 3. Метод и результаты расчета

В рамках кластерно-зонного метода, различные аспекты которого были рассмотрены нами в ряде работ (см., например, [13,14]), основные характеристики электронной структуры примесного центра могут быть получены с помощью одноэлектронной функции Грина, представленной в виде

$$G_{il}(E) = \left[ E - E_i - \frac{b_{il}^2}{E - E_l - b_{lm}^2 G_m(E)} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $E_i$  и  $E_l$  — эффективные энергии орбиталей центрального атома (Er) и орбиталей лигандов (в данном случае атомов O),  $b_{il}$  и  $b_{lm}$  — интегралы гибридизации (ковалентной связи) между орбиталями Er и O, а также O и Si;  $G_m(E)$  — модельная функция Грина для матрицы Si. Полюса функции  $G_{il}(E)$  определяют положение локализованных уровней примесного центра относительно зон Si, задаваемых функцией  $G_m(E)$ . Выражение (1) позволяет также вычислить квадрат амплитуды волновой функции соответствующих примесных уровней на орбиталях Er, а также локальную плотность состояний в разрешенных зонах.

Структура функции  $G_m(E)$  для идеальных полупроводников с тетраэдрическими связями детально рассмотрена в работе [15]. Не входя в подробности, отметим только следующее. Положив  $b_{lm} = 0$ , мы получили бы чисто кластерное приближение для комплекса ErO<sub>6</sub>. Однако, используя разложение  $G_m(E)$  вблизи центра запрещенной зоны Si, задаваемого энергией  $E_m$  [13], мы можем записать  $G_{il}(E)$  в квазикластерном виде:

$$G_{il}(E) = \left[ E - E_i - \frac{\tilde{b}_{il}^2}{E - \tilde{E}_l} \right], \quad (2)$$

где параметры  $b_{il}$  и  $E_l$  перенормированы с учетом влияния матрицы, а именно

$$\tilde{E}_l = (E_l + \gamma E_m) / (1 + \gamma), \quad (3)$$

$$\tilde{b}_{il} = \frac{b_{il}}{\sqrt{1 + \gamma}},$$

где  $\gamma = b_{lm}^2 / (b_1^2 - b_2^2)$ ; величины  $b_1$  и  $b_2$  характеризуют зонную структуру Si, и однозначно определяются по ширине запрещенной зоны и по ширине зоны проводимости. Оценка с использованием данных о связи Si-O, рассмотренных выше, дает значение  $\gamma = 0.40$ .

Рассмотрим теперь эффективные энергии  $6s$ - и  $5d$ -орбиталей Er и  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей O в комплексе ErO<sub>6</sub>. Начнем с ситуации, которая соответствует чисто ионному характеру связей внутри комплекса ( $b_{il}^2 = 0$ ,  $\chi = 0$ ,  $Q = 0$ ,  $q = -1.7$ ). В этом случае мы получаем, во-первых, незанятые уровни  $6s$ - и  $5d$ -орбиталей в ионе Er<sup>+3</sup>; их эффективные энергии можно представить в виде

$$E_s = E_s^c + 11U_{sf} + \rho Q, \\ E_d = E_d^c + 11U_{df} + \rho Q, \quad (4)$$

**Таблица 1.** Значения внутриатомных параметров для Eг и О

Параметры	Eг	О
$E_f^c$	-222.69	-
$E_d^c$	-117.41	-
$E_s^c$	-106.34	-140.62
$E_p^c$	-	-117.64
$U_{ff}$	20.00	-
$U_{sf}$	7.87	-
$U_{df}$	8.77	-
$U_{dd}$	9.40	-
$U_{sd}$	7.44	-
$U_{ss}$	5.79	24.22
$U_{sp}$	-	21.98
$U_{pp}$	-	20.02

*Примечание.* Значения энергий приведены в эВ (относительно вакуума).

где  $E_s^c$  и  $E_d^c$  — вклад остова Eг (с зарядом  $Q_c = 14.0$ ) в энергию соответствующей орбитали;  $U_{sf}$ ,  $U_{df}$  — интегралы внутриатомного взаимодействия с участием электронов в  $4f$ -оболочке (их значения наряду со значениями других внутриатомных параметров получены методом, изложенным в [16], и приведены в табл. 1); число 11 в выражениях (4) соответствует числу  $f$ -электронов, а  $\rho$  — параметр электростатического взаимодействия. Последнее слагаемое, принципиальное значение которого для стабилизации состояний ионов редкоземельных элементов в полупроводниках рассмотрено в [17], формально учитывает суммарное электростатическое взаимодействие с окружением. Но поскольку система "EгO<sub>6</sub> + матрица" в целом электронейтральна, данное слагаемое фактически определяет вклад в эффективную энергию со стороны электронов Eг, перемещенных на ионы О; эффективное число таких электронов равно эффективному заряду ионов Eг. Используя данные, представленные в табл. 1, получаем для комплекса Eг<sub>6</sub><sup>+3</sup>O<sub>6</sub><sup>-1.7</sup>:

$$E_s = -19.77 + 3\rho; \quad E_d = -20.94 + 3\rho. \quad (5)$$

Здесь и далее значения энергии приведены в эВ.

Аналогичным образом определяются эффективные энергии  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей иона О, с той лишь разницей, что речь идет о занятых состояниях и, следовательно, необходимо исключить "самодействие" электрона на соответствующей орбитали. С учетом этого записываем:

$$\begin{aligned} \bar{E}_s &= \bar{E}_s^c + \bar{U}_{ss}(\bar{N}_{ss} - 1) + \bar{U}_{sp}\bar{N}_p + \bar{\rho}q, \\ \bar{E}_p &= \bar{E}_p^c + \bar{U}_{pp}(\bar{N}_p - 1) + \bar{U}_{sp}\bar{N}_s + \bar{\rho}q. \end{aligned} \quad (6)$$

Черта над величинами в выражении (6) необходима для того, чтобы отличить параметры О от аналогичных по смыслу параметров Eг. Выше для иона с эффективным зарядом  $q = -1.7$  были определены значения эффективных числе заполнения  $\bar{N}_s = 1.85$  и  $\bar{N}_p = 5.85$ . Используя

данные табл. 1, находим

$$\begin{aligned} \bar{E}_s &= 8.55 - 1.7\bar{\rho}, \\ \bar{E}_p &= 20.12 - 1.7\bar{\rho}. \end{aligned} \quad (7)$$

Обратим внимание на роль "внешнего" электростатического поля, которое учитывается через параметры  $\rho$  (для Eг) и  $\bar{\rho}$  (для О). Потеря атомом Eг 3 электронов ведет к резкому понижению эффективных энергий  $6s$ - и  $5d$ -орбиталей, поскольку притяжение к остову существенно доминирует теперь над кулоновским взаимодействием с  $4f$ -оболочкой. Это отражается в значительной отрицательной величине первых слагаемых в (5). Напротив, в ионе О, который приобрел почти максимальный отрицательный заряд, происходит обратное явление: без учета электростатического взаимодействия с окружением мы получили бы здесь резкое повышение эффективных энергий (первое слагаемое в (7)). Учет этого взаимодействия позволяет стабилизировать состояния соответствующих ионов в смысле уменьшения их отклонения от состояний в нейтральном атоме.

Естественно, что оценить  $\rho$ ,  $\bar{\rho}$  по данным для свободных атомов и ионов невозможно. Поэтому воспользуемся данными о состоянии ионов Eг и О в полупроводниках. При этом следует учесть, что в результате взаимодействия с матрицей происходит перенормировка энергий орбиталей О, и в расчете фактически фигурируют энергии  $\bar{E}_l$  ( $l = s, p$ ), определенные выше (3). Значение  $E_m$  можно определить, исходя из того, что данные о пороге фотоионизации в Si дают положение верха валентной зоны  $E_v = -5.20$  эВ [18]; следовательно,  $E_m = -4.64$  эВ (все значения энергий даны относительно вакуума). Из выражений (5) и (7) ясно, что нижним уровнем для иона Eг<sup>+3</sup> является уровень  $E_d$ , а верхним для иона О — уровень  $\bar{E}_p$ . Используя значение ширины запрещенной зоны Eг<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7,11], расстояние между этими уровнями можно положить равным 5.4 эВ. С другой стороны, для оценки положения уровня  $\bar{E}_p$  можно воспользоваться данными работы [19] о положении  $2p$ -уровня фтора относительно верха валентной зоны Si. Это дает значение  $\bar{E}_p = -12.2$  эВ (относительно вакуума), и в итоге, переходя от  $\bar{E}_p$  к  $\bar{E}_p$ , находим  $\rho = 4.87$  эВ,  $\bar{\rho} = 20.46$  эВ.

Столь резкая разница значений параметра электростатического взаимодействия для ионов Eг и О в какой-то мере понятна. Как значение  $\rho$ , так и значение  $\bar{\rho}$  оказываются близкими к величинам соответствующих внутриатомных кулоновских интегралов в этих ионах (см. табл. 1). Именно эта близость и обеспечивает эффект стабилизации: теряя (или приобретая) электронный заряд в кристалле, примесный ион "чувствует" заряд противоположного знака, расположенный на окружающих атомах, и в итоге не испытывает сильного отклонения от электронейтрального состояния. Заметим, что сказанное не относится к эффективной энергии  $4f$ -орбиталей; для них разница между значениями  $\rho$  и  $U_{ff}$  оказывается весьма существенной и поэтому уровни  $4f$ -электронов лежат в ионе Eг<sup>+3</sup> значительно ниже,

**Таблица 2.** Энергетические параметры  $Eg$  и  $O$  для свободных атомов и в кластере  $EgO_6$

Атом	Состояние	Свободный атом	Кластер
$Eg$	$E_d$	2.71	-6.33
	$E_s$	-6.11	-5.16
	$E_f$	-6.95	-28.08
$O$	$E_p$	-13.62	-14.66
	$E_{sp}$	-21.05	-20.44

*Примечание.* Значения энергий приведены в эВ (относительно вакуума) без учета нормировки.

чем в свободном атоме. Система уровней для свободных атомов  $Eg$  и  $O$  и для соответствующих ионов в комплексе  $Eg^{+3}O_6^{-1.7}$  представлена в табл. 2. Конечно, использованная нами оценка параметров  $\rho$  и  $\bar{\rho}$  носит качественный характер, как и предлагаемая модель в целом.

Перейдем теперь к учету гибридизации орбиталей  $Eg$  и  $O$  ( $b_{il} \neq 0, \chi \neq 0$ ), принимая во внимание основные симметричные аспекты задачи. В каждом неприводимом представлении (НП) группы  $O_h$ , где имеет место гибридизация, уравнение  $[G_{il}^\alpha(E)]^{-1} = 0$  дает пару уровней, задаваемых выражением

$$E_{1,2}^\alpha = \frac{E_i + \tilde{E}_l}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_i - \tilde{E}_l}{2}\right)^2 + \tilde{b}_{il}^2}, \quad (8)$$

где  $\alpha$  — индекс НП; естественно, что различным значениям  $\alpha$  соответствуют, вообще говоря, различные  $i$  и  $l$ . В частности, для НП  $a_{1g}$  индекс  $i = s$ , а индекс  $l$  соответствует "гибридной"  $sp_z$ -орбитали  $O$  (см. рис. 2), эффективная энергия которой определяется выражением  $\tilde{E}_{sp} = (1/2)(\tilde{E}_s + \tilde{E}_p)$ . Для НП  $e_g$  индекс  $i = d$ , а индекс  $l$  также соответствует  $sp_z$ -орбитали. Для НП  $t_{2g}$  индекс  $i = d$ , но  $l = p$ , поскольку соответствующие  $5d$ -орбитали  $Eg$  гибридизуются здесь с молекулярными  $\pi$ -орбиталями, построенными из  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей  $O$ .

Далее, в каждом из этих НП квадрат амплитуды волновой функции, которая соответствует уровню  $E_k^\alpha$  ( $k = 1, 2$ ), на орбитали  $Eg$  определяется выражением

$$C_{k\alpha}^2 = \left[ 1 + \frac{(E_k^\alpha - E_i)^2}{\tilde{b}_{il}^2} \right]^{-1}. \quad (9)$$

При этом выполняется условие нормировки  $C_{1\alpha}^2 + C_{2\alpha}^2 = 1$ , что позволяет в дальнейшем рассматривать только значения  $C_{1\alpha}^2$  для нижнего (связывающего) уровня в НП  $\alpha$ . Из выражений (8), (9) с учетом (2) нетрудно получить соотношение, которое связывает величины  $C_{1\alpha}^2$  непосредственно с эффективными энергиями  $E_i$  и  $\tilde{E}_l$ :

$$E_i - \tilde{E}_l = |\tilde{b}_{il}| \frac{1 - 2C_{1\alpha}^2}{\sqrt{(1 - C_{1\alpha}^2)C_{1\alpha}^2}}. \quad (10)$$

Отметим простой смысл этого соотношения. Если в данном НП эффективная энергия орбитали  $Eg$  лежит выше

(ниже) эффективной энергии орбитали  $O$ , то локализация электрона на орбитали  $Eg$  оказывается меньше (больше), чем 0.5. Случай полной локализации ( $C_{1\alpha}^2 = 1$ ) или полной делокализации ( $C_{1\alpha}^2 = 0$ ) подразумевает, что параметр гибридизации  $\tilde{b}_{il} = 0$ . Наконец, гомеополлярная связь ( $C_{1\alpha}^2 = 0.5$ ) соответствует равенству эффективных энергий  $E_i = \tilde{E}_l$ . Поскольку при  $\tilde{b}_{il} \neq 0$  происходит частичное заполнение "валентных" орбиталей  $Eg$ , эффективная энергия последних записывается теперь в виде

$$\begin{aligned} E_s &= -19.77 + U_{ss}N_s + U_{sd}N_d + \rho Q; \\ E_d &= -20.94 + U_{dd}N_d + U_{sd}N_s + \rho Q, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $Q = 3 - N_s - N_d$ ,  $N_s$  и  $N_d$  — эффективные числа заполнения. Что касается валентных орбиталей  $O$ , то выражения для эффективной энергии последних остаются прежними (6), однако значения  $\bar{N}_s$  и  $\bar{N}_p$  изменяются. При этом выполняется условие

$$N_s + N_d = -6 (\Delta \bar{N}_s + \Delta \bar{N}_p), \quad (12)$$

так как перераспределение электронного заряда происходит между орбиталями иона  $Eg$  и шести ионов  $O$ . Для упрощения записи обозначим величины  $C_{1\alpha}^2$  для неприводимых представлений  $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{2g}$  через  $C_{11}^2$ ,  $C_{12}^2$  и  $C_{13}^2$  соответственно. Тогда, учитывая число электронов на нижних (заполненных) уровнях (рис. 3), получаем для эрбия

$$N_s = 2C_{11}^2, \quad N_d = 4C_{12}^2 + 6C_{13}^2. \quad (13)$$

Чтобы записать аналогичные выражения для  $O$ , надо учесть: 1) распределение электрона, занимающего соответствующую молекулярную орбиталь в НП  $\alpha$ , между орбиталями 6 ионов  $O$ ; 2) участие в образовании молекулярных орбиталей для НП  $a_{1g}$  и  $e_g$  "гибридной"  $sp$ -орбитали  $O$ ; электронный заряд, локализованный на такой орбитали, мы считаем распределенным между  $2s$ - и  $2p_z$ -орбиталями поровну. Тогда получаем

$$\begin{aligned} \bar{N}_s &= 1.85 - \frac{1}{6}C_{11}^2 - \frac{1}{3}C_{12}^2, \\ \bar{N}_p &= 5.85 - \frac{1}{6}C_{11}^2 - \frac{1}{3}C_{12}^2 - C_{13}^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Нетрудно догадаться, что при этом выполняется условие сохранения полного заряда комплекса  $EgO_6$  (12).

Расчет значений  $C_{1\alpha}^2$  по формулам (10) имеет, в силу выражений для эффективных энергий (6) и (11) и эффективных чисел заполнения (13)–(14), самосогласованный характер, если нам известны значения интегралов гибридизации  $b_{il}$ . Для оценки последних можно воспользоваться соотношениями, полученными Харрисоном на основе метода псевдопотенциалов [20]. С учетом межатомных расстояний в комплексе  $EgO_6$  и характеристик средних радиусов  $5d$ -оболочки для ионов редкоземельных элементов, полученных тем же автором, находим, что значения  $b_{il}^2$  в НП  $a_{1g}$ ,  $e_g$  и  $t_{2g}$  равны 5.66, 3.39 и 0.34 (эВ)<sup>2</sup> соответственно. Очевидно, что в первом приближении

**Таблица 3.** Самосогласованные значения эффективных параметров комплекса ErO<sub>6</sub> в Si

Параметры	Er	O
$E_f$	-27.52	-
$E_d$	-5.68	-
$E_s$	-5.00	-26.94
$E_p$	-	-15.18
$N_f$	11.0	-
$N_d$	0.21	-
$N_s$	0.06	1.83
$N_p$	-	5.83
$Q$	2.73	-1.66

*Примечание.* Значения энергий приведены в эВ (относительно вакуума).

гибридизацией 5*d*-орбиталей Er и 2*p*-орбиталей O в НП *t*<sub>2*g*</sub> можно пренебречь, т.е. положить  $C_{13}^2 = 0$ . Самосогласованные значения  $C_{11}^2$  и  $C_{12}^2$  оказываются при этом равными 0.03 и 0.05 соответственно. Окончательные значения эффективных энергий и чисел заполнения для Er и O в комплексе ErO<sub>6</sub> приведены в табл. 3.

Значения энергии связывающих и разрыхляющих орбиталей  $a_{1g}^*$ ,  $a_{1g}^*$  и  $e_g$ ,  $e_g^*$  могут быть получены теперь по формуле (8); что касается уровней  $t_{2g}$  и  $t_{2g}^*$ , то в силу сделанного сейчас приближения они считаются несвязывающими, причем пустой уровень  $t_{2g}^*$  соответствует энергии  $E_d$ , а заполненный уровень  $t_{2g}$  — энергии  $\tilde{E}_p$ . Мы имеем также систему несвязывающих кислородных уровней в неприводимых представлениях  $t_{1g}$ ,  $t_{2u}$ ,  $t_{1u}$ , причем в последнем случае — 2 уровня с энергиями  $\tilde{E}_p$  и  $\tilde{E}_{sp}$ , которые вычисляются, как описано выше.

Кроме того, мы имеем 2 уровня, которые соответствуют занятому и пустому состоянию в оболочке 4*f*<sup>11</sup>. Энергия занятых уровней задается выражением

$$E_f = E_f^c + 10U_{ff} + U_{sf}N_s + U_{df}N_d + \rho Q, \quad (15)$$

где учтено отсутствие "самодействия" электрона (или наличие "кулоновской дырки", по терминологии Ф. Андерсона [21]). Энергия пустого уровня определяется при этом как  $\tilde{E}_f = E_f + U_{ff}$ . Окончательная система уровней для комплекса ErO<sub>6</sub> внедренного в матрицу Si, приведена на рис. 4, с указанием степени локализации каждого уровня на соответствующих орбиталях иона Er.

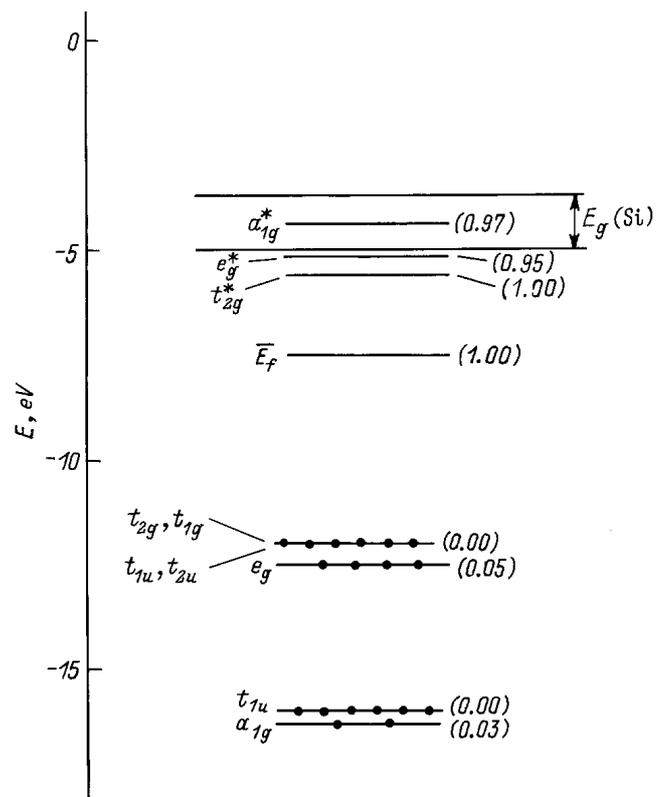
### 4. Обсуждение

Рассмотрим энергетический спектр кластера Er–O<sub>6</sub>, представленный на рис. 4. Как уже отмечалось выше, 4*f*-состояния иона Er в силу отсутствия их гибридизации с состояниями ионов O не участвуют в процессах переноса заряда даже внутри комплекса, не говоря уже о Si. Очевидно, такое же утверждение может быть сделано в отношении состояний  $t_{2g}^*$ , генетически связанных с 5*d*-состояниями атома Er, поскольку квадрат их волновой функции на ионе Er практически оказался равным 1.

Таким образом, мы имеем две системы уровней — верхние пустые  $a_{1g}^*$  и  $e_g^*$ , генетически связанные с 6*s*- и 5*d*-состояниями атома Er и заполненные, делокализованные энергетические уровни, расположенные глубоко в валентной зоне Si, верхние из которых  $t_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$  и  $e_g$  генетически связаны с 2*p*-состояниями атомов O. Полученный энергетический спектр комплекса Er–O<sub>6</sub> соответствует зонной структуре окислов редкоземельных металлов (см., например, [11]), у которых дно зоны проводимости формируется 5*d*-состояниями редкоземельных атомов, а верх валентной зоны — 2*p*-состояниями атомов O.

Необходимо отметить, что в данном расчете матрица Si учитывалась только путем "перенормировки" параметров функции Грина для кластера, поэтому энергетический спектр, представленный на рис. 4, не содержит уровней, которые могут возникать из-за перестройки связей атомов Si на границе кластера, в частности, образования двойных связей Si–Si, показанных на рис. 1.

Полученный энергетический спектр комплекса Er–O<sub>6</sub>, как нам представляется, подтверждает основные положения модели квантовой ямы, создаваемой кластером Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Si. Действительно, дно электронной ямы, образуемое состояниями  $e_g^*$ , находится вблизи верха валентной зоны (рис. 5), а энергетический уровень симметрии  $a_{1g}^*$ , расположенный посередине запрещенной



**Рис. 4.** Энергетический спектр комплекса Er<sup>+2.74</sup>O<sub>6</sub><sup>-1.66</sup>; положения уровней и запрещенной зоны Si даны относительно вакуума. Заполненный уровень  $E_f(4f^{11})$ , расположенный существенно ниже, не указан.

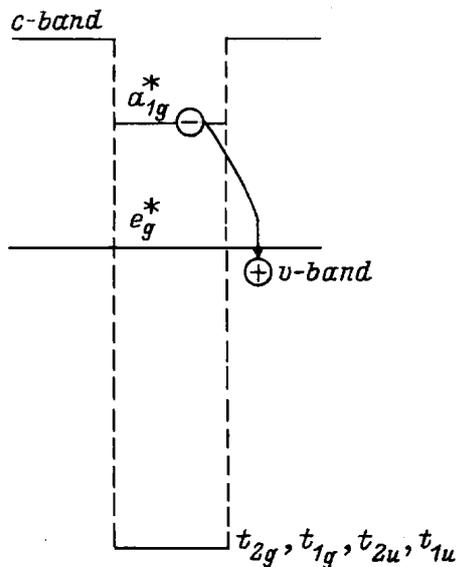


Рис. 5. Энергетическая структура кластера  $\text{ErO}_6$  в кремнии в "ямном" представлении.

зоны, играет роль уровня "размерного квантования" в потенциальной яме. Для дырок существует "потенциальный барьер" высотой около 8 эВ. Таким образом, электрон, возбужденный в основной матрице Si может захватываться на пустой уровень симметрии  $a_{1g}^*$ , и, кулоновски взаимодействуя с дыркой из валентной зоны Si, образовывать непрямой экситон, связанный на комплексе  $\text{Er-O}_6$ . Оже-рекомбинация этого экситона сопровождается возбуждением  $4f$ -электрона эрбия.

Еще раз отметим, что результаты, полученные в приближении симметричного октаэдрического комплекса  $\text{Er-O}_6$ , следует рассматривать как качественные, дающие правильные представления об электронной структуре комплекса  $\text{Er-O}$  в кремнии, порядок энергетических уровней, их симметрию и расположение относительно энергетических зон Si.

## 5. Заключение

Результаты расчета электронной структуры октаэдрического комплекса  $\text{Er-O}_6$  в Si подтверждают основные положения модели сферической прямоугольной ямы, предложенной в работе [7] для объяснения процесса возбуждения  $f-f$ -люминесценции в кластерах  $\text{Er-O}$  в Si. При этом возбуждение осуществляется путем захвата электрона из зоны проводимости Si на локализованный уровень комплекса с последующим образованием связанного на комплексе непрямого экситона и его оже-рекомбинации.

Существенно, что комплекс  $\text{Er-O}_6$  является акцептором в Si. Это утверждение справедливо только для такого комплекса, но не для кластера  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , который скорее всего ответствен за оптические свойства Si:Er, O.

Наконец, отметим, что аналогичные комплексы могут образовываться в других полупроводниках (например,  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ) легированных редкоземельными металлами и дополнительно кислородом.

Работа поддержана ИНТАС-РФФИ в рамках гранта INTAS-RFBR № 95 0531.

## Список литературы

- [1] *Rare-Earth doped semiconductors*, ed. by G.S. Pomrenke, P.B. Klein, D.W. Langer. MRS Symp. Proc. (Pittsburg, MRS, 1993) v. 301.
- [2] *Rare-Earth doped semiconductors II*, ed. by A. Polman, S. Coffa, R.N. Schwartz. MRS Symp. Proc. (Pittsburg, MRS, 1996) v. 422.
- [3] D.I. Adler, D.C. Jacobson, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2181 (1992).
- [4] K.M. Moon, W.C. Kochler, H.K. Child, I.J. Raubenheimer. *Phys. Rev.*, **176**, 722 (1968).
- [5] J.C. Phillips. *J. Appl. Phys.*, **76**, 5896 (1994).
- [6] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, В.Х. Кудоярова, А.Н. Кузнецов, Е.И. Теруков. *Письма ЖТФ*, **22**, вып. 23, 25 (1996).
- [7] V.F. Masterov, L.G. Gerchikov. In: *Rare-Earth doped semiconductors*, ed. by A. Polman, S. Coffa, R.N. Schwartz. MRS Symp. Proc. (Pittsburg, MRS, 1996) v. 422, p. 227.
- [8] М. Ланно, Ж. Бургуэн. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1984) с. 19.
- [9] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений* (Л., Химия, 1976) с. 120.
- [10] В.Ф. Мастеров. *ФТП*, **27**, 1435 (1993).
- [11] А.А. Самохвалов. В кн.: *Редкоземельные полупроводники*, под ред. В.П. Жузе и И.А. Смирнова (Л., Наука, 1977) с. 5-47.
- [12] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, А.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Справочник. Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987) с. 465.
- [13] Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров, А.Э. Васильев. *ФТП*, **26**, 1866 (1992).
- [14] N.P. Ilyin, V.F. Masterov. In: *Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transition Metal Ions*, ed. by A. Ryskin and V. Masterov. *SPIE*, **2706**, 226 (1996).
- [15] Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров, А.Э. Васильев. *ФТП*, **25**, 185 (1991).
- [16] А.Э. Васильев, Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров. *ФТП*, **25**, 1253 (1988).
- [17] N.P. Ilyin, V.F. Masterov. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1253 (1993).
- [18] A. Zunger. *Sol. St. Phys.*, **39**, 275 (1986).
- [19] T. Tiedje, K.M. Colbow, J. Gao, J.K. Kahn, J.N. Reimers, D.C. Houghton. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1296 (1992).
- [20] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1993).
- [21] R.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **124**, 41 (1961).

Редактор Т.А. Полянская

## Electron structure of Er–O<sub>6</sub> complex in silicon

N.P. Ilyin, V.F. Masterov

St.Petersburg State Technical University,  
195251 St.Petersburg, Russia

**Abstract** The energy diagram of the Er–O<sub>6</sub> complex in silicon is calculated. Amplitudes of wave functions of the complex on erbium atom are found. Results of calculations show Er–O<sub>6</sub> complex to be an acceptor in silicon. Besides, the electron trap energy level might occur in the energy gap of silicon. By and large, the results of calculation correspond to the quantum dot model proposed previously.