

УДК 621.315.592

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{III}B^V$

Обзор

Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф.

Обзор посвящен рассмотрению поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) с незаполненной $4f$ -оболочкой в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$.

Обсуждены особенности технологии и проблема «очистки» полупроводников, легированных РЗЭ.

Приводятся данные по электронной структуре РЗЭ в полупроводниках (радиоспектроскопия и оптика); рассматриваются механизм возбуждения внутрицентральной люминесценции центров РЗЭ и влияние РЗЭ на электрические свойства полупроводников.

Особо обсуждается поведение европия в фосфидах галлия и индия.

Введение. Систематическое исследование полупроводников, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), началось немногим более десяти лет назад. При этом вначале ставились две основные задачи: во-первых, изучение возможности получения полупроводниковых материалов с новыми магнитными и оптическими свойствами; во-вторых, изучение электронной структуры примесных центров с незаполненной $4f$ -оболочкой и ее сравнительный анализ со структурой центров с незаполненной $3d$ -оболочкой.

Разумеется, эти две задачи взаимосвязаны и решаются с помощью одних и тех же экспериментальных методов, в частности (и в основном) оптической и резонансной радиоспектроскопии. В первой половине 80-х годов как у нас в стране, так и за рубежом были проведены исследования такого плана на ряде примесей редкоземельных элементов в соединениях $A^{III}B^V$ и кремнии, результатом которых явилось определение зарядового состояния Re^{3+} и положения атома РЗЭ в решетке полупроводника. Эти результаты освещены в специальном обзоре Еннена и Шнайдера [1], а также в ряде обзоров, посвященных глубоким центрам и переходным элементам в полупроводниках [2-4]. После этого были опубликованы работы, с одной стороны, расширяющие круг исследованных примесных центров, с другой — углубляющие наши знания о поведении атомов РЗЭ в полупроводниках. Несмотря на то что решение проблемы далеко от завершения, появилась необходимость, с нашей точки зрения, провести анализ имеющихся в литературе результатов исследования РЗЭ в полупроводниках с тем, чтобы выяснить, что достоверно определено и что необходимо дополнительно изучить для получения общей картины поведения атомов РЗЭ в полупроводниках. Это позволит, как нам кажется, более четко определить возможные пути применения этих материалов.

Практически одновременно с исследованием электронной структуры атомов РЗЭ в полупроводниках было отмечено одно их замечательное свойство — способность при определенных условиях производить «очистку» материала. При этом в отдельных случаях удается понизить концентрацию фоновых примесей в соединениях $A^{III}B^V$ на 3—4 порядка и на порядок увеличить подвижность электронов. Эта проблема не является темой настоящего обзора, и мы рассмотрим ее лишь кратко при описании технологических особенностей получения и легирования полупроводников редкоземельными элементами.

В основном обзор посвящен электронной структуре примесных атомов РЗЭ в полупроводниках, причем только экспериментальным исследованиям. Нам

известна одна работа Хэмстрита [8], посвященная теории примесей замещения РЗЭ в фосфиде индия. В основном же при интерпретации экспериментальных результатов авторы пользуются традиционной теорией слабого кристаллического поля. По-видимому, она справедлива во многом для основного состояния центров Re^{3+} , слабо гибридизованного с зонными состояниями, но не дает полного описания возбужденных состояний, гибридизация которых с зонными значительна. Поэтому вопрос о разработке теории центров, создаваемых РЗЭ в ковалентных кристаллах, — это один из вопросов, требующих скорейшей разработки.

Отдельно существует проблема европия по крайней мере в соединениях $A^{III}V$. Можно ожидать, что подобно марганцу европий будет проявлять акцепторные свойства, сохраняя $4f^7$ -оболочку невозмущенной, и таким образом иметь зарядовое состояние Eu^{2+} . Действительно, по данным ЭПР, европий в $A^{III}V$ находится в двухвалентном состоянии. Однако проявляются его свойства химически активного атома, что приводит к корреляции в его распределении по объему кристалла.

Наконец, одним из важных вопросов является влияние РЗЭ на электрические свойства. В большинстве своем атомы замещения ведут себя как изоэлектронные, и влияние на электрические свойства в основном сводится к «очистке» материала, но это уже не узельные центры. Влияние же одиночных атомов РЗЭ на кинетические явления в полупроводниках как центров рассеяния изучено мало. Исключением является иттербий в фосфиде индия, на котором обнаружено резонансное рассеяние электронов. Тем не менее эта проблема, безусловно, представляет интерес.

Особенности технологии и проблема «очистки» полупроводников, легированных РЗЭ

Для выращивания легированных РЗЭ монокристаллов и эпитаксиальных слоев (ЭС) использован весь арсенал технологических методов: метод Чохральского для InP , $GaAs$ и $InSb$ [6-8]; выращивание дендритных кристаллов GaP и InP из нестехиометрических расплавов [9, 10]; метод синтеза и диффузии через расплав для $GaAs$ и InP [11]; горизонтальная зонная плавка $GaAs$, $GaSb$ [12]; жидкофазная эпитаксия InP и $InGaAs$ [13, 14], $GaAs$ [15, 16] и GaP [17]; молекулярно-лучевая эпитаксия Si и $GaAs$ [18]; ионное легирование InP , GaP , $GaAs$ и Si [19, 20]; МОС гидридная технология InP [21] и $GaAs$ [22].

Основная трудность работы с РЗЭ заключается в их чрезвычайной химической активности. В силу этого серьезными проблемами являются как получение высокочистых исходных РЗЭ, так и их хранение. РЗЭ (и особенно европий) покрыты пленкой соответствующего оксида, удаление которого практически невозможно.

Особую проблему в технологии полупроводников составляет выбор материала контейнера (тигля или кассеты при ЖФЭ). Применяемую обычно кварцевую оснастку РЗЭ раскисляют и тем самым загрязняют выращиваемый кристалл кремнием, а сам редкоземельный элемент связывается в комплексы с кислородом. Как правило, исследователи не обращают на этот факт должного внимания.

Попытки ухода от кварцевых тиглей при выращивании кристаллов фосфидов галлия и индия предприняты в работах [7, 10, 23, 24]. Авторы [23] использовали тигли из алунда, а [7, 10, 24] — из пиролитического нитрида бора и кварцевые с покрытием из оксидов и (или) ортосиликатов РЗЭ (в частности, иттербия).

В случае ЖФЭ графитовые кассеты заменяют на изготовленные из лейкосапфира [13] либо на графит наносят SiC [25].

При работе с РЗЭ необходимо учитывать и факт их взаимодействия с атмосферой, в которой происходит процесс выращивания. РЗЭ образуют гидриды в атмосфере водорода [16] и дают соединения с аргоном [14]. Существенное влияние оказывает и наличие в атмосфере водорода или форминг-газа следов кислорода.

Активно ведут себя РЗЭ и в расплаве. В [14] проведен подробный анализ системы In—P—Yb. Показано, что часть иттербия выводится из расплава в шлак вследствие образования как интерметаллического соединения In_3Yb с температурой плавления 630 °С, так и поверхностной пленки YbP. В литературе отсутствуют данные об энтальпии образования YbP. Для сравнения для YbAs она равна 61.8 ккал/моль, что значительно превышает величину 22.4 ккал/моль для InP.

Указанные обстоятельства заставляют вносить в процесс ЖФЭ следующие коррективы: повышать температуру выращивания (в системе In—P, например, до 700 °С), увеличивать навески РЗЭ и элемента V группы против равновесных, для исключения влияния поверхностных пленок на качество ЭС первое наращивание производить на нерабочие пластины.

Аналогичное удаление атомов РЗЭ из расплава наблюдается при выращивании монокристаллов методом Чохральского с жидкостной герметизацией борным ангидридом. По результатам измерения статической магнитной восприимчивости [26] при выращивании монокристаллов InP <Yb, Er> часть атомов

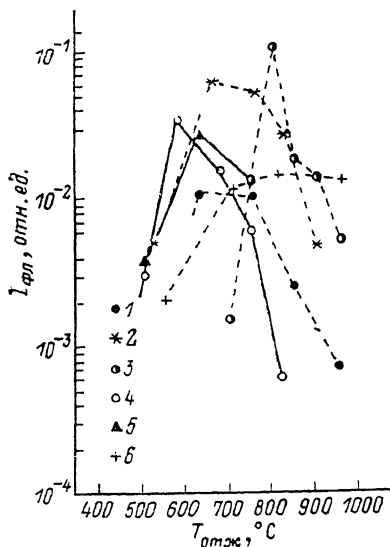


Рис. 1. Зависимость интенсивности f -люминесценции от режимов отжига образцов $Al^{III};IV$, легированных эрбием [20].

1 — GaAs (q), 2 — GaAs (f), 3 — GaAs (sh), 4 — InP (q), 5 — InP (f), 6 — GaP (f); режимы обработки: q — в кварцевой ампуле, f — в фюринг-газе, sh — на ленточном нагревателе. $T = 10$ К.

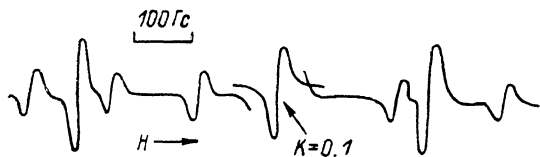


Рис. 2. Спектр ЭПР Yb^{3+} в InP [39].

РЗЭ перераспределяется между расплавом и флюсом B_2O_3 (до концентраций РЗЭ $\approx 10^{19}$ см $^{-3}$), что естественно понижает их концентрацию в твердой фазе.

Как правило, при выращивании кристаллов легирующие примеси РЗЭ вводятся в расплав в металлическом виде в концентрациях от 10^{-3} до 0.5 мас%, а в [12] — до 1 ат%. При МОС гидридной технологии легирование РЗЭ проводят из соединений $Yb(C_5H_5)_3$, $Er(C_5H_5)_3$ [21, 22] или $Er(CH_3C_5H_4)_3$ [27].

Вопросы растворимости РЗЭ в соединениях $Al^{III}V$ изучены крайне недостаточно. Из имеющихся в литературе данных следует, что концентрация РЗЭ в твердой фазе достигает 10^{18} см $^{-3}$. Об этом свидетельствуют результаты измерения статической магнитной восприимчивости дендритных кристаллов GaP, легированных Yb, Gd, Tb, Er и Tm [23], и данные атомно-абсорбционного анализа объемных кристаллов InP<Yb> [28].

В ЭС растворимость РЗЭ существенно ниже. При помощи метода «меченых атомов» с использованием радиоактивного изотопа ^{169}Yb показано, что концентрация РЗЭ в ЭС GaAs, выращенных ЖФЭ, составляет не более 10^{13} см $^{-3}$ [25]. Большое количество атомов РЗЭ находится в виде крупных (≈ 10 –30 мкм) включений второй фазы на поверхности слоев, что является следствием неравномерного распределения РЗЭ в расплаве в процессе гомогенизации.

При выращивании ЭС InP<Yb> ЖФЭ [14] определено, что не все атомы иттербия, встроенные в кристаллическую решетку, дают внутрицентровую люминесценцию. Введение в ЭС высокой концентрации иттербия было подтверждено данными SIMS, но концентрация равномерно распределенного иттербия была на уровне 10^{14} см $^{-3}$, а остальные атомы встраиваются как микрочастицы соединений иттербия, возможно, фосфидов, оксидов и In_3Yb .

Растворимость гадолиния в ЭС GaAs можно существенно повысить, если производить рост из раствора в расплаве висмута [29].

Основные результаты по электронной структуре РЗЭ центров были получены на дендритных кристаллах и ионно-легированных образцах. В последнем случае важную роль играет послеимплантационный отжиг. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты, полученные авторами работы [20] при измерении интенсивности внутрицентральной f - f -люминесценции при различных режимах отжига на образцах $A^{III}B^V$, легированных эрбием.

Высокую химическую активность РЗЭ впервые было предложено использовать для рафинирования кристаллов GaP [9]. Позднее применение РЗЭ позволило снизить концентрацию электронов в InP и InGaAs до $\approx 10^{15}$ см $^{-3}$ [30], а в эпитаксиальных слоях этих же материалов до $n \approx 10^{13}$ см $^{-3}$ и получить высокую подвижность носителей $\approx 10^6$ и $6.5 \cdot 10^4$ см 2 /В·с при 77 К соответственно [13, 31].

При объяснении эффекта «очистки» кристаллов и слоев исследователи интересуют вопросы: какие фоновые примеси [доноры и (или) акцепторы] выводят РЗЭ? Выводят ли РЗЭ эти примеси из области кристаллизации при выращивании кристаллов и ЭС или образуют электрически неактивные комплексы в составе твердой фазы? Что является причиной инверсии знака проводимости при увеличении концентрации РЗЭ в расплаве?

В настоящее время общепризнанным является мнение, что в основном РЗЭ взаимодействуют с элементами VI группы (доноры) и в значительно меньшей степени — с элементами II группы (акцепторы).

Интересные исследования проведены в [17, 32] по рафинированию ЭС GaP, в которых методом емкостной спектроскопии и по спектрам электролюминесценции структур определено, что РЗЭ активно связывают глубокий донор — кислород ($E_a = 0.9$ эВ) и теллур. При этом существенно возрастает интенсивность рекомбинации через донорно-акцепторные пары при полном исчезновении семейства азотных линий и переходов, традиционно приписываемых кислороду и его комплексам (Zn—O). Концентрация остаточного кислорода в ЭС GaP<Yb> не превышала 10^{13} см $^{-3}$.

Оригинальная методика идентификации геттерлируемых примесей применена в [33]. При выращивании ЭС InP и InGaAs авторы вводили в расплав совместно с РЗЭ доноры (элементы IV группы Si, Ge, Sn и VI группы Te, Se, S) и акцепторы (цинк, кадмий). Проведенные гальваномангнитные измерения образцов показали, что РЗЭ активно взаимодействуют в расплаве с элементами VI группы с образованием халькогенидов РЗЭ. Причем это взаимодействие тем сильнее, чем меньше атомная масса донора и чем выше его химическая активность, т. е. уменьшение концентрации примесей имеет место в ряду O—S—Se—Te. В рамках этой модели укладывается известный факт, что легирование РЗЭ вызывает сток кислорода.

Перейдем к вопросу о концентрации РЗЭ в расплаве, при которой достигается глубокая «очистка» материала. Это — параметр комплексный, зависящий от ряда факторов — начальной концентрации фоновых примесей, температуры роста, технологии выращивания и, наконец, активности самого РЗЭ. Максимальный эффект очистки в ЖФЭ получен при использовании итербия и гадолиния в концентрациях 0.003—0.007 ат% для InP, InGaAs [13, 31, 33] и GaAs [11]; 0.03 мас% для GaAs [15] и 0.1—0.4 ат% для GaP [34, 35].

В настоящее время существует два мнения о механизме очистки: первое — химические реакции РЗЭ с атомами фоновых примесей происходят в жидкой фазе, и образовавшиеся соединения остаются в шлаке и не входят в твердую фазу; второе — комплексы РЗЭ с примесями неметаллов входят в растущий кристалл или ЭС, но при этом они электрически нейтральны.

В пользу первой модели говорят данные работ [33, 35, 36]. Из исследований электрофизических свойств ЭС GaP<Yb> доказана неизменность характера зависимости μ (T), как и для нелегированных образцов, что свидетельствует о не-вхождении примесных комплексов в ЭС.

Можно предполагать, что образование соединений РЗЭ с другими примесями в случае их попадания в твердую фазу должно приводить к возникновению напряжений в кристаллической решетке и появлению крупномасштабных

флуктуаций потенциала. В [33] в качестве параметра неоднородностей, характеризующего рассеяние носителей заряда, использован параметр Вайсберга — произведение концентрации неоднородностей N_s на их сечение рассеяния Q . Показано, что добавление в расплав РЗЭ при выращивании ЭС InP, несмотря на высокую степень компенсации, препятствует возникновению областей пространственного заряда и, как следствие, развитию микронеоднородностей, о чем свидетельствует значительное уменьшение $N_s Q$.

В [36] приводятся результаты исследования комбинационного рассеяния света (КРС) связанными продольными плазмон-фононными колебаниями для кристаллов InP. Анализ спектров КРС в области частот поперечных $TO(\Gamma)$ -фононов показывает отсутствие искажений кристаллической решетки InP при замещении атома индия редкоземельным атомом.

Вместе с тем, сравнивая подвижности электронов в ЭС GaAs<Yb, Sc> и слоях, очищенных длительными отжигами растворов-расплавов, авторы [15] приходят к выводу об образовании в легированных РЗЭ образцах микровключений РЗЭ с примесями неметаллов. В пользу этого предположения свидетельствуют и данные по измерениям температурной зависимости статической магнитной восприимчивости кристаллов GaP [37], и результаты работы [38].

Несколько иной подход к решению вопроса об эффективности очистки в ряду лантаноидного ряда предлагается в [7] на примере кристаллов InP, выращенных методом Чохральского. Авторы предполагают, что наилучшие результаты по «очистке» следует ожидать при легировании элементами из конца лантаноидного ряда (иттербий, например), поскольку эти РЗЭ, радиус которых вследствие эффекта лантаноидного сжатия уменьшается, встраиваются в катионные узлы решетки и являются стоками других примесей с образованием нейтральных комплексов.

На наш взгляд, следует признать правомочными оба механизма «очистки», которые могут успешно сочетаться даже в едином технологическом процессе.

Электронная структура РЗЭ в полупроводниках (радиоспектроскопия и оптика)

Имеющиеся в настоящее время в литературе результаты исследования электронной структуры центров, создаваемых РЗЭ в полупроводниках, получены на фосфиде индия. По-видимому, наиболее тяжелый атом In из A^{III} легче замещается редкоземельным атомом, чем, например, галлий. Поэтому в настоящем разделе приводятся данные ЭПР только по материалам InP<РЗЭ>. Тем не менее можно ожидать, что в других $A^{III}B^V$ будут различия количественные, но не качественные. Об этом свидетельствует структура спектров внутрицентральной люминисценции в различных полупроводниках.

Иттербий ($4f^{14}6s^2$) является наиболее изученной примесью РЗЭ в полупроводниках. Этому отчасти способствовала его большая по сравнению с другими РЗЭ растворимость в $A^{III}B^V$, отчасти — «хорошая» электронная конфигурация. Действительно, ион $Yb^{2+}(4f^{14})$ имеет нулевой электронный магнитный момент, а $Yb^{3+}(4f^{13})$ — отличный от нуля полный момент, что по ЭПР позволяет достаточно однозначно определить его зарядовое состояние.

Электронный парамагнитный резонанс Yb^{3+} наблюдался на дендритных кристаллах [39, 40], кристаллах, выращенных по методу SSD [11], и на поликристаллическом синтезированном фосфиде индия [41]. В первом и последнем случаях концентрацию узельных центров удалось повысить до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Спектр ЭПР Yb^{3+} в InP приведен на рис. 2 и описывается спин-гамильтоном вида

$$\mathcal{H} = g^2 H S + A S \cdot I$$

с параметрами $g = 3.291$, $^{171}A = 886 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $^{173}A = 247 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Соотношение интенсивностей сверхтонких компонент и центральной линии соответствует естественной распространенности изотопов ^{171}Yb ($I=1/2$) и ^{173}Yb ($I=5/2$).

¹ В работе [40] по вине авторов допущена опечатка в значениях констант сверхтонкого взаимодействия. Правильные значения в [39] и [11].

Ширина центральной линии $\Delta H_{pp} = 8 \div 12$ Гс, по данным разных авторов [11, 39, 40], более чем на порядок меньше ширины линии $3d$ -примесей в фосфиде индия (см., например, [2]). Это свидетельствует о малой степени гибридизации основного состояния Yb^{3+} с зонными состояниями (но не нулевой, поскольку диполь-дипольное взаимодействие с ядрами фосфора из ближайшего окружения дает вклад в ширину линии только ~ 2 Гс [40]). Более точный учет степени гибридизации может быть сделан при анализе сдвига g -фактора, что и было сделано в [40]. При этом значение коэффициента, учитывающего степень ковалентности кристалла K , оказалось равным ~ 0.05 , что также на порядок меньше, чем для $3d$ -элементов в соединениях АШВ^v.

Основным отличием электронной структуры $4f$ -от $3d$ -примесей является то, что сильно экранированная внутренняя $4f$ -оболочка слабо взаимодействует с внутренним кристаллическим полем, создаваемым атомами ближайшего окру-

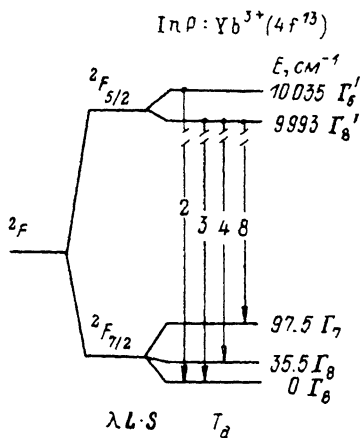


Рис. 3. Схема энергетических уровней иона Yb^{3+} в кубическом поле тетраэдрической симметрии в InP [41].

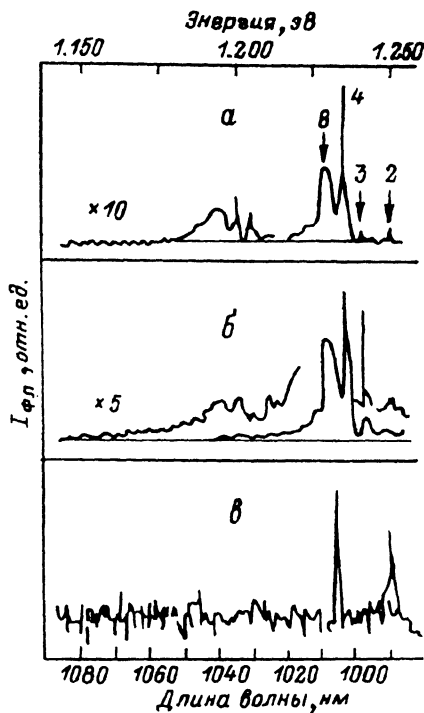


Рис. 4. Спектры внутрицентральной фотолуминесценции Yb^{3+} в полупроводниках АШВ^v [44].

а — $InP : Yb$, б — $GaP : Te : Yb$, в — $GaAs : Yb$. $T \sim 6$ К.

жения (случай слабого поля). Поэтому основное расщепление иона Re^{3+} происходит в результате спин-орбитального взаимодействия. Так, ион Yb^{3+} имеет два спин-орбитальных уровня — $2F_{5/2}$ и $2F_{7/2}$, последний из которых является нижним. Кристаллическое поле частично снимает вырождение этих состояний. Спин-орбитальное взаимодействие $\lambda L \cdot S$ приводит к расщеплению нижнего состояния на три ($\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$), а верхнего — на два (Γ_6, Γ_8). Основным состоянием в поле тетраэдрической симметрии оказывается спиновый дублет Γ_6 , параметры которого и определены методом ЭПР. Полная схема энергетических уровней иона Yb^{3+} в кубическом поле тетраэдрической симметрии, предложенная в работе [42], приведена на рис. 3. Там же указаны возможные оптические переходы, наблюдаемые в спектре фотолуминесценции GaP [43], InP [44] и $GaAs$ [45], легированных иттербием. На рис. 4 приведены спектры внутрицентральной фотолуминесценции Yb^{3+} в различных полупроводниках. При этом, как правило, возбуждение производится квантом с энергией $\hbar \omega_{возб} \geq E_g$. Авторы работы [46] исследовали спектр возбуждения ФЛ в $InP \langle Yb \rangle$ в области энергий внутрицентральных переходов ($\lambda_{возб} = 993$ нм), что соответствует переходу $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_6$ (рис. 3). Спектры возбуждения излучения (линия 8) приведены на рис. 5 как для области внутрицентральных переходов, так и для переходов вблизи края фундаментального поглощения. Возможные механизмы возбуждения внутрицентральной люми-

несценции при $\hbar\omega_{\text{возб}} \geq E_g$, мы рассмотрим далее. Здесь же отметим, что время жизни центра Yb^{3+} в InP в возбужденном состоянии составляет, по данным [47], 9 мкс при 77 К, по данным [48], 4 мкс при 77 К и 12 мкс при 4 К, что значительно превышает времена оптических переходов ($10 \div 100$ пс).

Особый интерес представляет определение параметров возбужденного состояния Yb^{3+} в InP , сделанное в работе [42] при исследовании эффекта Зеемана на внутрицентровых переходах и в работе [48] методом оптического детектирования электронного парамагнитного резонанса. При этом было показано, что делокализация электронов в возбужденном состоянии иона Yb^{3+} , обусловленная гибридизацией с зонными состояниями $(1-k)$, значительно выше, чем в основном состоянии. Значение величины $(1-k)$ равно 0.79, по данным работы [42], и 0.75, по данным [48]. Как указывалось выше, в основном состоянии $(1-k) \approx 0.95$. Возможно, что такое различие в степени гибридизации обусловлено тем, что воз-

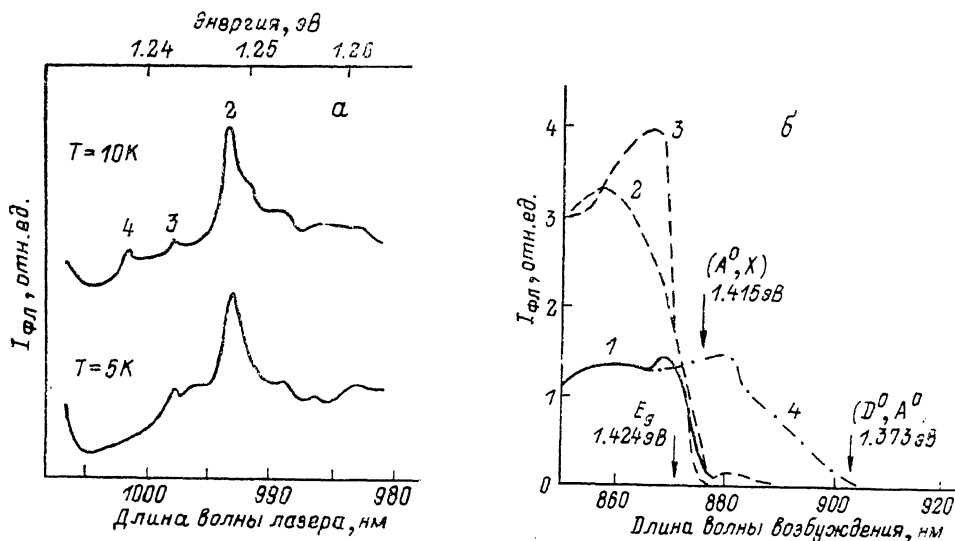


Рис. 5. Спектры возбуждения фотолуминесценции в $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$.

а) внутрицентральной [48], б) в области края: 1 — $\text{InP}:\text{Yb}(p^+)$, 2 — $\text{InP}:\text{Yb}+D(p)$, 3 — $\text{InP}:\text{Yb}(n^-)$ ($T=1.6\text{K}$) [42], 4 — $\text{InP}:\text{Yb}(i)$ [48].

бужденное состояние центра Yb^{3+} в InP попадает в зону разрешенных энергий, что и приводит к уширению уровня энергии, соответствующего этому состоянию.

Исследование температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} центра Yb^{3+} в основном состоянии в InP [40] показало, что основным релаксационным процессом при $T > 4.5\text{K}$ является процесс Орбаха—Аминова $T_1^{-1} = 1.1 \cdot 10^{12} e^{-\Delta/kT} \text{c}^{-1}$, где Δ — расстояние до первого возбужденного состояния внутри мультиплета ${}^2F_{7/2}$, т. е. $\Delta = E(\Gamma_8) - E(\Gamma_6)$. Эта величина оказалась равной $(39 \pm 3) \text{cm}^{-1}$, что совпадает с той же величиной, определенной из оптических спектров ($\Delta = 35.5 \text{cm}^{-1}$ [42]).

Положение энергетических уровней, соответствующих основному и возбужденному состояниям центра Yb^{3+} , в энергетическом спектре полупроводников (впрочем, как и остальных РЗЭ) в настоящее время не определено.

Эрбий $(4f^{12} 6s)^2$ интересен тем, что внутрицентровая люминесценция Er^{3+} наблюдается при длине волны $\lambda \approx 1.5 \text{мкм}$, т. е. в области минимума потерь и дисперсии волоконно-оптических линий связи.

Электронный парамагнитный резонанс Er^{3+} исследовался на поликристаллических синтезированных образцах фосфида индия [50]. Вид спектра ЭПР и его температурная зависимость приведены на рис. 6. Спектр состоит из одиночной линии, соответствующей изотопу ${}^{168}\text{Er}$ ($I=0$), и восьми линий сверхтонкой структуры, обусловленной ${}^{167}\text{Er}$ ($I=7/2$). Форма центральной части спектра

и отдельных компонент СТС указывает на существование незначительного искажения симметрии центра, так что спектр описывается спин-гамильтонианом вида

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H S_z' + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + AS \cdot I$$

с параметрами $g_{\parallel} = 5.699$, $g_{\perp} = 5.954$, $A(^{167}\text{Er}) = 210 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Основной терм иона $\text{Er}^{3+} 4I_{15/2}$ в поле тетраэдрической симметрии расщепляется на два дублета Γ_6 , Γ_7 и три квартета Γ_8 (рис. 7). Данные ЭПР указывают на то, что нижним состоянием центра Er^{3+} является дублет Γ_6 . Теоретическое значение g -фактора при этом равно 6. Наблюдающиеся различия экспериментально определенного значения g опять-таки связаны с небольшой степенью гибридизации основного состояния центра с зонными. Минимальная ширина линии $\Delta H_{pp} = 12 \text{ Гс}$, т. е. близка к ширине линии Yb^{3+} . Таким образом, основные состояния этих двух центров близки по параметрам. Однако максимальная концентрация Er^{3+} ,

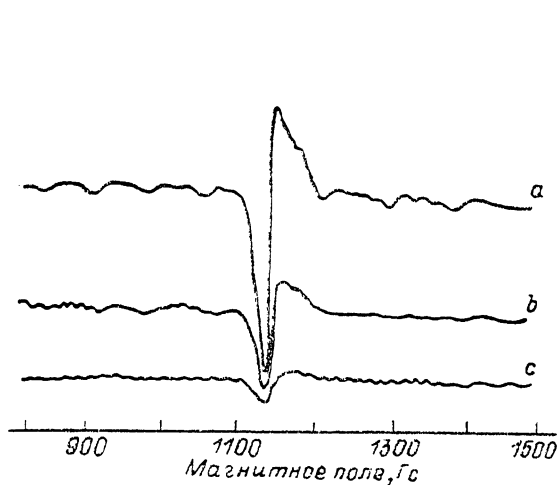


Рис. 6. Спектр ЭПР Er^{3+} в InP и его температурная зависимость [49].

T , К: а — 4.0, б — 5.0, с — 7.1.

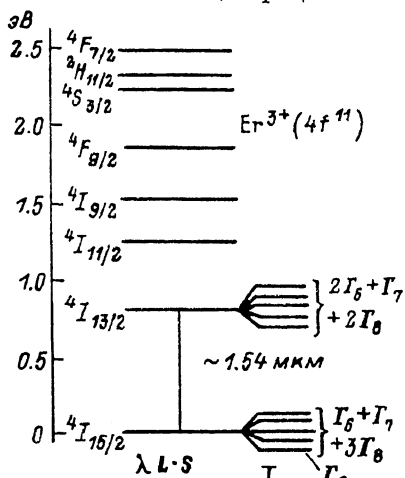


Рис. 7. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} в кубическом поле тетраэдрической симметрии [1].

достигнутая в настоящее время в фосфиде индия, не превышает $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [41], а в слоях GaAs , полученных молекулярно-пучковой эпитаксией, — $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [51].

Спектры внутрицентральной люминесценции Er^{3+} исследовались в ионно-легированных эпитаксиальных слоях, слоях, полученных МОС гидридной и молекулярно-пучковой эпитаксиями, монокристаллах, выращенных по Бриджмену [18, 19, 51-53]. Спектры фотолюминесценции Er^{3+} в различных полупроводниках представлены на рис. 8.

В [51] отмечалось, что в эпитаксиальных слоях арсенида галлия внутрицентральной люминесценция Er^{3+} наблюдалась при комнатной температуре и ниже. Зависимость интенсивности излучения при $\lambda = 1.54 \text{ мкм}$ от концентрации эрбия в GaAs -слое имеет максимум при $N(\text{Er}) = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При этом увеличение концентрации эрбия от 10^{17} до $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ приводит к возрастанию интенсивности спектра в 600 раз, а дальнейшее увеличение Er до $1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ вызывает падение интенсивности в 4 раза.

Насколько однозначны эти результаты, в настоящее время судить трудно. Так, авторы [16] отмечают, что люминесценция слоев $\text{GaAs}\langle\text{Er}\rangle$ в области $\lambda \approx 1.5 \text{ мкм}$ исчезает при механической полировке, но возгорается вновь после отжига при $T = 850^\circ \text{C}$ в течение 30 мин. В работах [14, 41] сообщается, что в образцах $\text{InP}\langle\text{Er}\rangle$ вообще не удалось зарегистрировать внутрицентральной люминесценции Er^{3+} . Такая ситуация возможна, если оптически активными являются комплексы Er^{3+} или существуют особенности в механизме возбуждения этих центров, которые нам в настоящее время не известны. Согласно данным ЭПР, в InP существуют искажения кубического поля центров Er^{3+} .

Изучая спектры возбуждения внутрицентральной люминесценции МВЕ-слоев GaAs<Er> (рис. 9), авторы [18] также пришли к выводу о существовании некубических центров Er³⁺. При этом вырождение квартетов Г₈ основного и возбужденного центров частично снимается, так что терм ⁴I_{13/2} расщепляется на восемь дублетов, а терм ⁴I_{15/2} — на семь (рис. 10). Напротив, авторы [16] считают, что в эпитаксиальных слоях GaAs<Er> с концентрацией эрбия 10¹⁶–10¹⁸ см⁻³ присутствуют кубические центры. К этому выводу приходят в результате исследований внутрицентральной фотолюминесценции в магнитном поле. В поле 53 кГс при T=4.2 К две наиболее интенсивные из пяти линий спектра расщепляются на дублеты (рис. 11). При этом величина расщепления не зависит от взаимной ориентации магнитного поля и вектора E в электромагнитной волне. На этом

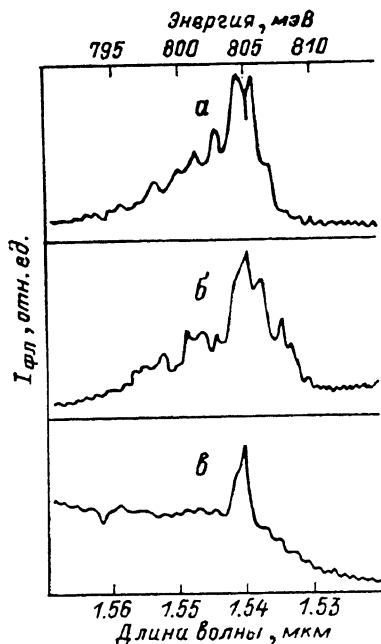


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции Er³⁺ в полупроводниках A^{III}B^V [44].
а — GaAs : Er, б — GaP : Er, в — InP : Er. T = 20 К.

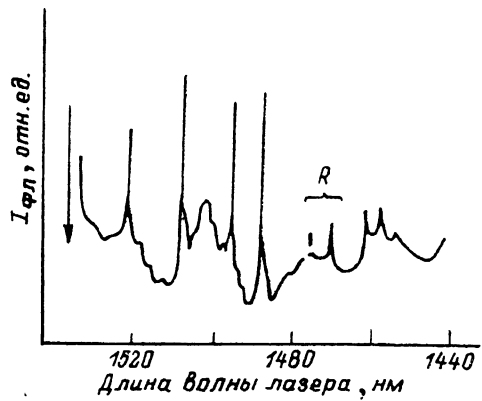


Рис. 9. Спектр возбуждения внутрицентральной люминесценции некубических центров Er³⁺ в GaAs [18] (T=5 К).

основании авторы [16] приходят к заключению об изотропном характере центра и определяют величину g-фактора, равную 0.85, что находится в явном противоречии с данными ЭПР (см. выше). Нет никаких оснований считать, что основное состояние Er³⁺ различно в InP и GaAs. Очевидно, и в GaAs нижним является уровень Г₆. Возникает вопрос, зеемановское расщепление какого уровня обуславливает появление дублетов в спектре, приведенном на рис. 11, а. Следует признать неудачным выбор направления магнитного поля H || <111>, поскольку магнитное расщепление основного состояния при этом оказывается минимальным. Для сравнения на рис. 11, б приведена угловая зависимость зеемановского расщепления кубического центра Yb³⁺ в InP [42] в том же поле 53 кГс. Очевидно, что переход между двумя дублетами в магнитном поле должен состоять из четырех линий. Можно предположить, что в [16] (рис. 11, а) из-за геометрии эксперимента проявилось расщепление только возбужденного состояния и этим состоянием является дублет.

Возбуждение f-f-люминесценции центра Er³⁺ производится, как правило, с энергией ħω_{возб} ≥ E_g. При этом, как и в случае Yb³⁺ [41], интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего света (рис. 12, а, б). Это сам по себе замечательный факт, на котором мы остановимся далее при обсуждении возможных механизмов возбуждения внутрицентральной f-f-люминесценции в полупроводниках.

Гадолиний (4f⁷5d¹6s²) имеет дополнительный электрон на 5d-орбитали и наполовину заполненную 4f-оболочку. На раствор-расплавных монокристаллах InP<Gd> с концентрацией гадолиния ~10¹⁶ см⁻³ исследовались электронный парамагнитный резонанс и температурная зависимость скорости спин-решеточ-

ной релаксации [54] (рис. 13, а, б). Величины $g=1.985$ и $\Delta H_{pp}=11$ Гс свидетельствуют о том, что гадолиний находится в трехвалентном состоянии Gd^{3+} и основное состояние слабо связано с зонными. В [54] определены параметры расщепления состояния $^8S_{7/2}$, Gd^{3+} в кубическом поле симметрии T_d . Кроме кубических центров, методом ЭПР зарегистрированы также некубические центры Gd^{3+} в InP .

Скорость спин-решеточной релаксации (рис. 13, б) кубического центра Gd^{3+} оказалась незначительной. Ее температурная зависимость определяется выражением

$$T_1^{-1} = 2.37 + 2.1 \cdot 10^{-4} T^6 \text{ с}^{-1},$$

т. е. при температуре ниже 10 К преобладающим механизмом релаксации является прямой процесс, а выше — процесс Орбаха—Блюма. Малая скорость спин-решеточной релаксации указывает на слабое электрон-фононное взаимодействие, характерное для центра Gd^{3+} .

Поскольку центр Gd^{3+} имеет нулевой орбитальный момент, спин-орбитальное взаимодействие отсутствует и оптические $f-f$ переходы не наблюдаются.

Неодим ($4f^7 6s^2$) является одной из активных примесей в лазерных материалах, например в иттрий-алюминиевом гранате. Однако данных об $f-f$ -люминесценции неодимового центра в полупроводниках в литературе очень мало. Работы по ЭПР в настоящее время отсутствуют. Очевидно, это связано в первую очередь с тем, что РЗЭ из начала ряда вообще имеют малую растворимость

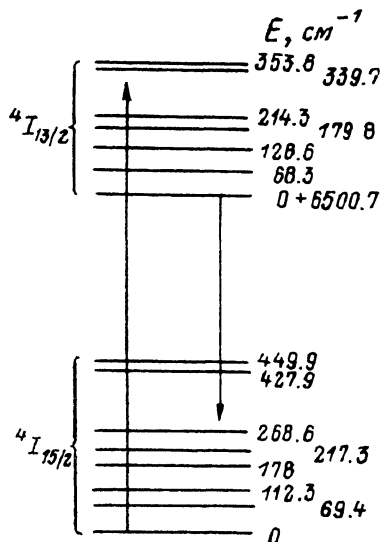


Рис. 10. Схема энергетических уровней некубического Er^{3+} -комплекса в $GaAs$ [18] [$GaAs : Er (4f^{11})$].

в полупроводниках и склонны к образованию сложных комплексов и ассоциатов.

В работе [55] исследовалась фотолюминесценция ионно-имплантированных кристаллов $GaAs\langle Nd \rangle$ и $GaP\langle Nd \rangle$. Возбуждение ФЛ осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda = 514.5$ или 457.9 нм). При комнатной температуре излучения, характерного для неодима, зарегистрировано не было. При низких температурах наблюдалась характерная для Nd^{3+} люминесценция, спектр которой состоял из трех групп линий (рис. 14, а, б). Предполагается, что наблюдаемые спектры обусловлены переходами с возбужденного $^4F_{7/2}$ -терма на низлежащие $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ при 0.9, 1.1 и 1.4 мкм соответственно. Большое число линий в отдельных группах, по мнению авторов [55], обусловлено существованием двух типов некубических центров Nd^{3+} , энергетическая структура которых приведена на рис. 15. Более полная информация о поведении неодима в полупроводниках в настоящее время отсутствует.

В литературе имеются сообщения о наблюдении $f-f$ -люминесценции в раствор-расплавных кристаллах $GaP\langle Pr \rangle$ [56] и ионно-имплантированных образцах $GaAs\langle Tm \rangle$ [1]. В первом случае после высокотемпературного отжига наблюдается серия групп линий, простирающаяся на всю область длин волн от 1 мкм (предел чувствительности ФЭУ) до края фундаментального поглощения. При этом с течением времени спектр исчезает. В $GaAs\langle Tm \rangle$ наблюдались внутрицентровые переходы $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ центра Tm^{3+} ($4f^{12}$) в области длин волн 1.2 мкм.

Можно констатировать, что атомы РЗЭ в полупроводниках находятся в состоянии Re^{3+} (исключение составляет Eu^{2+} , см. далее) и при уменьшении атомного номера проявляют увеличивающуюся склонность к комплексообразованию.

О механизме возбуждения внутрицентральной люминесценции центров РЗЭ в полупроводниках

Одной из нерешенных проблем на сегодняшний день является механизм возбуждения внутрицентральной люминесценции в полупроводниках. Кроме воз-

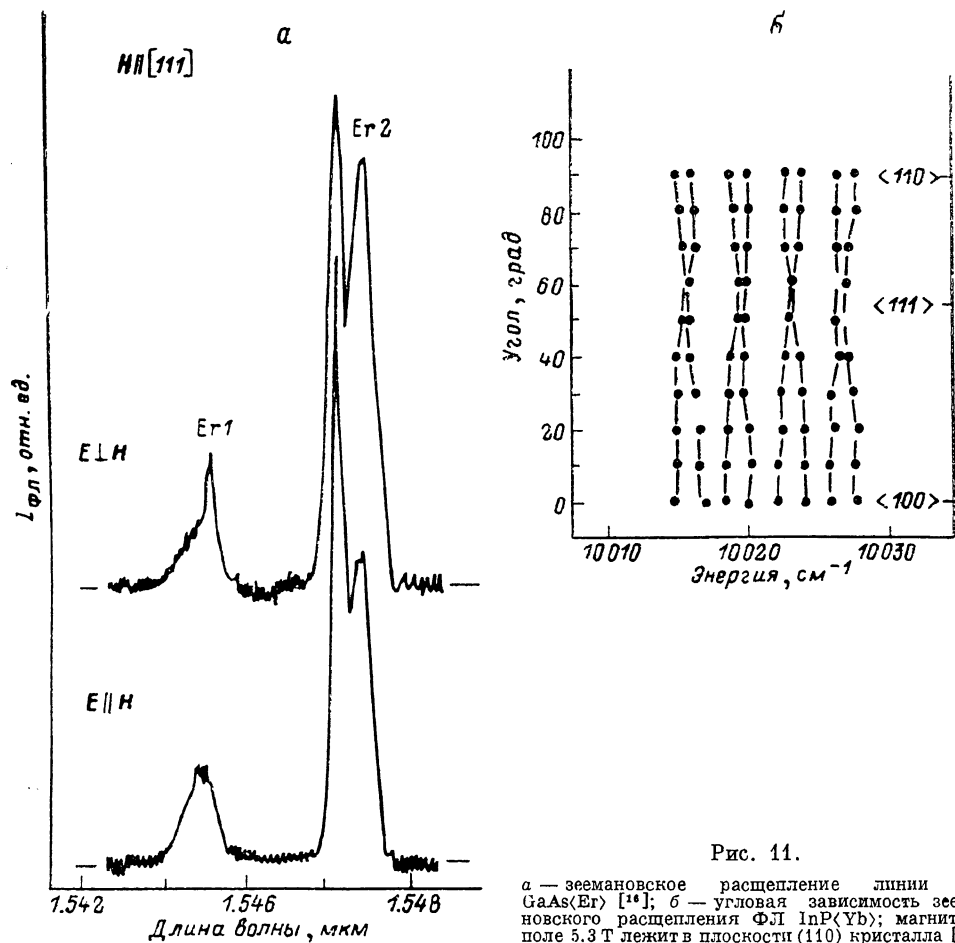


Рис. 11.

а — зеемановское расщепление линии ФЛ GaAs(Er) [18]; б — угловая зависимость зеемановского расщепления ФЛ InP(Yb); магнитное поле 5.3 Т лежит в плоскости (110) кристалла [41].

буждения через переходы с энергией, равной разности возбужденного и основного спин-орбитально расщепленных термов, что наблюдается для центров

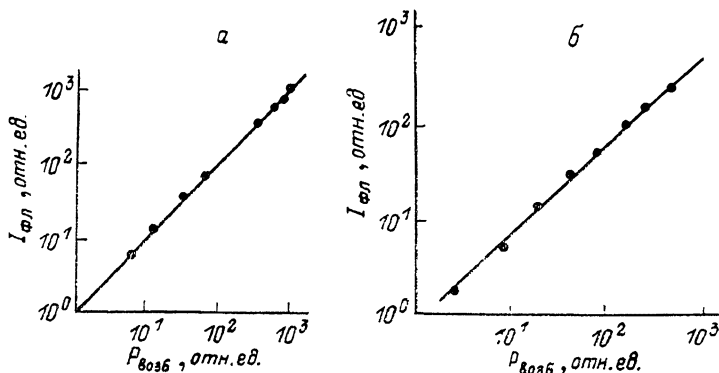


Рис. 12. Зависимость интенсивности внутрицентральной люминесценции от интенсивности возбуждающего света в кристаллах InP(Yb) [40] (а), GaAs(Er) [18] (б).

Yb³⁺ и Er³⁺ (рис. 5 и 9), *f-f*-люминесценция эффективно возбуждается светом с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны полупроводника. Допол-

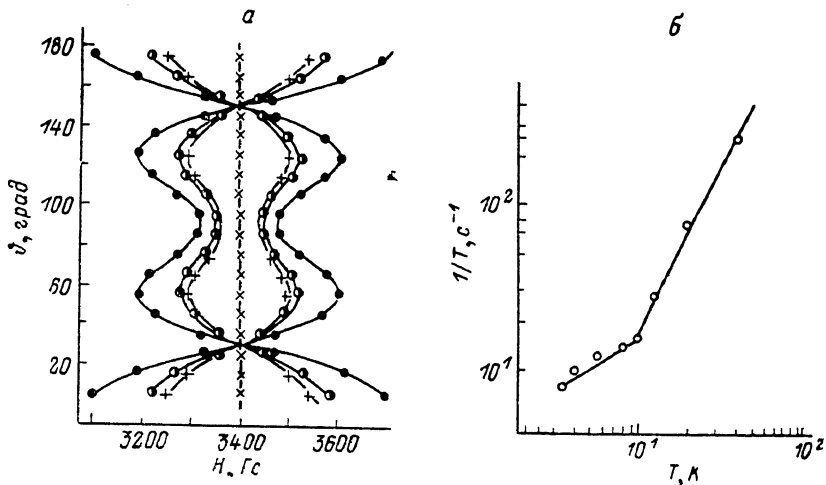


Рис. 13. Угловая зависимость спектра ЭПР $\text{InP}\langle\text{Gd}\rangle$ [53] (а); температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации центров Gd^{3+} в InP [53] (б).

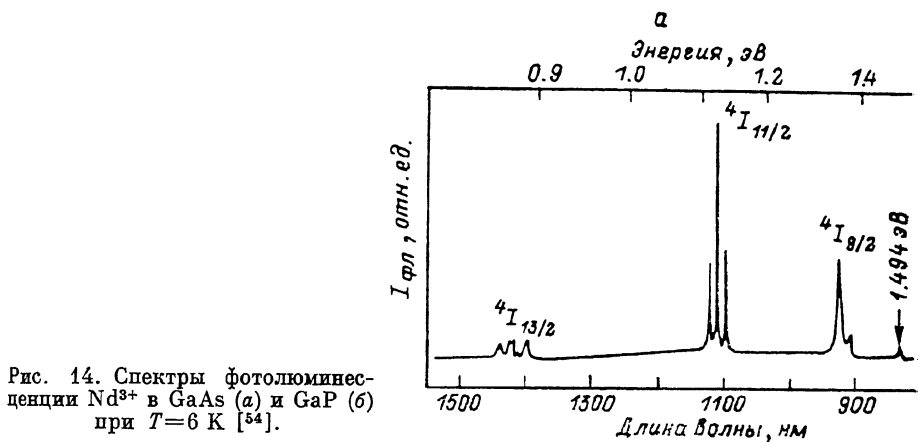
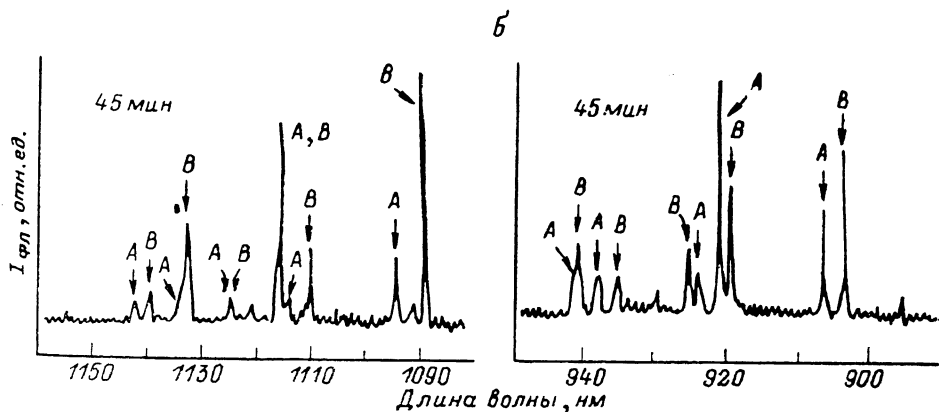


Рис. 14. Спектры фотолуминесценции Nd^{3+} в GaAs (а) и GaP (б) при $T=6\text{ K}$ [54].



нительно необходимо отметить, что на $p-n$ -структурах на основе $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$ [1, 57] и $\text{Si}\langle\text{Er}\rangle$ [58] внутрицентровая люминесценция эффективно возгорается при инжекции носителей заряда (рис. 16). Наконец, как отмечалось выше, при фотовозбуждении интенсивность внутрицентральной ФЛ пропорциональна интенсивности возбуждающего света. Последние два момента указывают на то, что возбуждение $f-f$ -люминесценции пропорционально концентрации электронно-дырочных пар.

При этом надо помнить, что возбуждение центра происходит без изменения его зарядового состояния, а основное состояние настолько слабо гибридизовано с зонными, что захват дырки в основное состояние центра, по-видимому, можно исключить. Поэтому первые предположения о возможном механизме были осно-

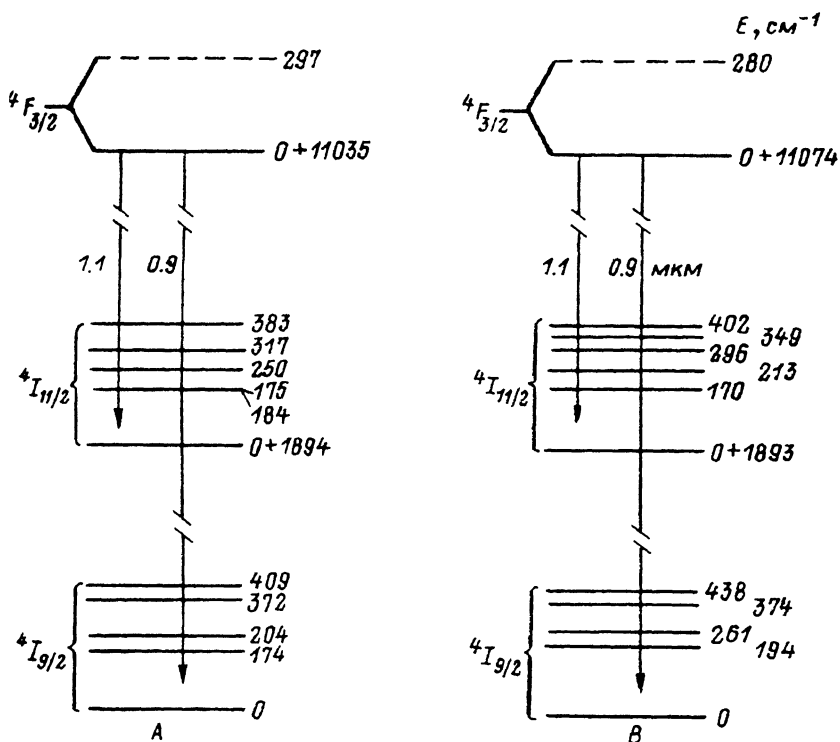


Рис. 15. Энергетическая структура некубических центров Nd^{3+} в GaP [64] [$\text{GaP} : \text{Nd} (4f^3)$].

ваны либо на безызлучательной рекомбинации экситона, связанного на центре РЗЭ [59], либо на безызлучательном переходе в донорно-акцепторной паре [60] с передачей энергии близлежащему центру РЗЭ (оже-процесс).

Авторы [48], исходя из значений времени высвечивания $f-f$ -переходов в $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$, предложили механизм затухания люминесценции с участием безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар. На рис. 17 приведены температурные зависимости времени затухания τ линии люминесценции, соответствующей переходу $\Gamma'_s \rightarrow \Gamma_s$ центра Yb^{3+} в InP [48] для образцов различного типа проводимости. Как видно из рисунка, τ постоянно в интервале температур от 4 до 50—80 К и имеет величину 12.7 мкс. При более высоких температурах время затухания фотолюминесценции быстро падает. Для объяснения полученного значения τ авторы [48] предположили, что после действия импульса возбуждения происходят безызлучательные процессы распада возбужденного состояния Yb^{3+} , которые и определяют время затухания люминесценции. Если предположить, что иттербий создает мелкий акцепторный уровень, то возбужденное состояние Yb^{3+} можно рассматривать как «экситон, локализованный на нейтральном акцепторе», который, распадаясь безызлучательно (оже-процесс), передает энергию электрону в валентной зоне (глубоко), возбуждая его на

уровень акцептора. Для объяснения неэкспоненциального и активационного ($\sigma \Delta E \approx 160$ мэВ) участков на зависимости $\tau(T)$ (рис. 17) авторы [48] предположили, что могут существовать еще два процесса: а) передачи энергии между

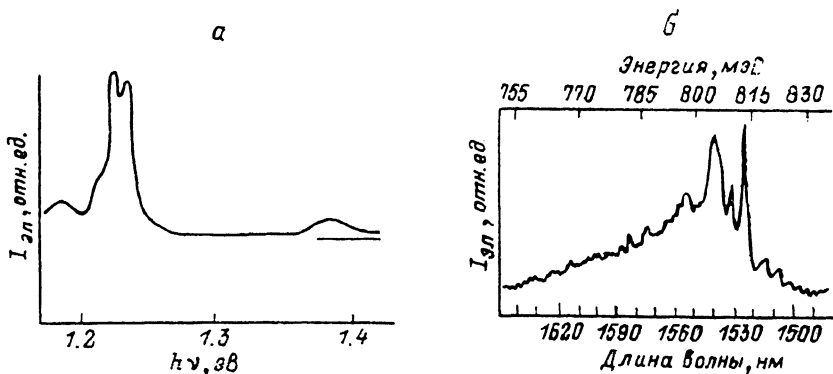


Рис. 16. Спектры электролюминесценции InP<Yb> (а) [56] и Si<Er> (б) [64].

возбужденным состоянием Yb^{3+} и ионизованным акцептором Yb^{2+} , б) термического выброса электрона из возбужденного состояния Yb^{3+} , поскольку энергия активации $\Delta E = 160$ мэВ близка к разности $E_g - \Delta E (F_{7/2} - F_{7/2}) = 170$ мэВ при $T = 100$ К.

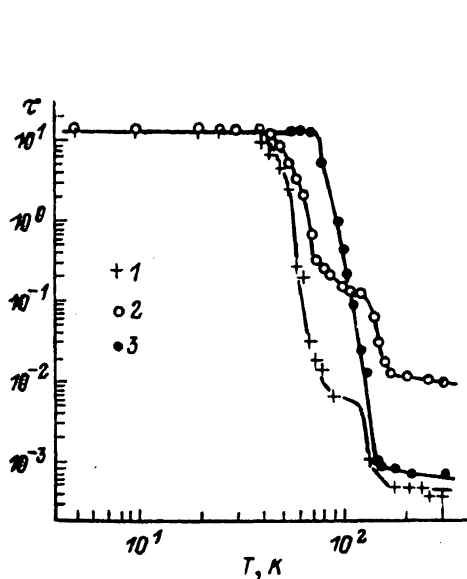


Рис. 17. Температурные зависимости времени затухания τ линии люминесценции, соответствующей переходу $\Gamma_8' \rightarrow \Gamma_8$ центра Yb^{3+} в InP [47].

1 — InP : Yb (p+), 2 — InP : Yb + D (p), 3 — InP : Yb (n-).

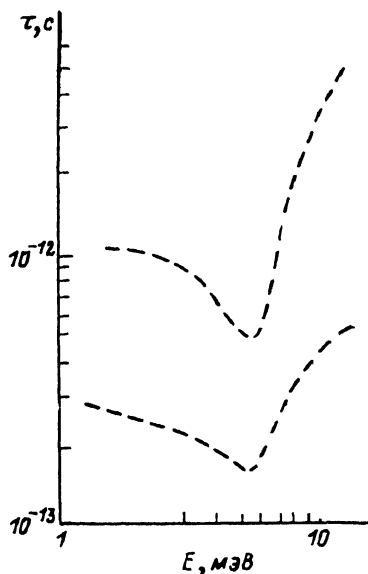


Рис. 18. Зависимость времени релаксации импульса от энергии электрона для $E_p = 5.5$ мэВ, $\Gamma = 1.25$ мэВ [60].

Необходимо отметить, что существование мелкого акцепторного уровня, создаваемого иттербием, однозначно не определено. Более того, даже если он существует вблизи центра иттербия, то в n -материале он заполнен, и не ясно, куда при этом сбрасывается энергия при безызлучательном переходе $F_{7/2} \rightarrow F_{7/2}$ центра Yb^{3+} . Поэтому очевидна необходимость поиска других механизмов возбуждения и затухания внутрицентральной люминесценции РЗЭ в полупроводниках.

Тщательные исследования спектров возбуждения $f-f$ -люминесценции $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$ [48] показывают, что возбуждение через донорно-акцепторные пары, предложенное в [60], маловероятно, поскольку возбуждение начинается при энергиях, больших $\Delta E_{\text{дап}}$. С другой стороны, как уже отмечалось выше, линейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения и возбуждение ФЛ при инжекции носителей заряда в $p-n$ -структурах прямо указывают на определяющую роль электронно-дырочных пар в процессе возбуждения. Что касается механизма затухания $f-f$ -люминесценции или времени жизни возбужденного состояния, то, очевидно, активационный процесс здесь должен быть исключен, поскольку в широком интервале температур τ остается постоянной. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что $f-f$ -люминесценцию Er^{3+} не всегда удается возбудить, — факт, очевидно, каким-то образом связанный с механизмом возбуждения или временем жизни возбужденного состояния этого центра.

Можно предложить альтернативный механизм возбуждения внутрицентральной люминесценции по крайней мере Yb^{3+} в InP , исходя из предположения о том, что возбужденное состояние этого центра попадает в зону проводимости, т. е. является резонансным с зоной проводимости. Такое предположение оправдано, во-первых, значительную степень делокализации этого состояния, во-вторых, аномалиями в температурных зависимостях кинетических коэффициентов $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$ [61, 62] (см. далее). В этом случае электрон в зоне проводимости, рассеиваясь на центре Yb^{3+} , некоторое время живет на этом центре и может безызлучательно рекомбинировать со свободной дыркой, находящейся вблизи Yb^{3+} , передавая энергию центру, т. е. возбуждение происходит в результате оже-рекомбинации практически свободных носителей вблизи Yb^{3+} . Поскольку передаваемая при этом энергия порядка E_g , электрон центра при возбуждении оказывается почти на 0.2 эВ выше дна зоны проводимости и при низких температурах может туннелировать через стенки потенциальной ямы вследствие ее узости либо при высоких температурах перебрасываться через барьер, поглощая фононы. Это в свою очередь может объяснить безызлучательный процесс гашения люминесценции. Разумеется, предлагаемый качественный процесс возбуждения и затухания $f-f$ -люминесценции нуждается в тщательной проработке.

Влияние РЗЭ на электрические свойства полупроводников

Этой проблеме посвящено достаточно большое количество работ, но в основном в них рассматриваются вопросы очистки полупроводников при легировании в процессе выращивания. Нас же интересует проблема влияния узельных центров Re^{3+} на транспорт носителей заряда в полупроводниках. Эти два вопроса трудно разделить, поскольку всегда существует вероятность того, что даже при наличии узельных центров Re^{3+} РЗЭ частично связывают фононые примеси, в частности мелкие доноры, изменяя тем самым не только их концентрацию, но и тип проводимости. В работе [51] сообщается, что в слоях GaAs , полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, при легировании эрбием инициируются электронные ловушки, концентрация которых при низком уровне легирования коррелирует с содержанием Er (до 10^{16} см^{-3}). Положение энергетического уровня этих ловушек не определено. Как уже сообщалось выше, в работе [56] предполагается, что иттербий в InP инициирует образование мелких акцепторов с энергией 45 мэВ, что не подтверждается другими исследователями. Так, даже при концентрации Yb^{3+} в InP порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ образец становится высокоомным, но не низкоомным p -типа [41]. Более того, при низких уровнях легирования ($10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$) $\text{GaP}\langle\text{Yb}\rangle$ и $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$ сохраняют n -тип проводимости. Напомним, что по зарядовому состоянию Re^{3+} РЗЭ, замещающая As^{III} в $\text{As}^{\text{III}}\text{V}$, являются изоэлектронными примесями. Компенсация материала может происходить из-за введения акцепторных примесей, исходно содержащихся в коммерческих редкоземельных элементах. Эта идея была высказана в ряде работ [14, 16, 19, 25].

Изоэлектронные примеси могут создавать локальные уровни в резонансе с зоной проводимости. В качестве таких уровней у центров РЗЭ в полупроводниках могут выступать возбужденные состояния $(\text{Re}^{3+})^*$. В этом случае примеси играют роль центров резонансного рассеяния. Именно из этих предположений исходили авторы работ [61, 62] для объяснения температурных зависимостей кинетических коэффициентов эпитаксиальных слоев фосфида индия, легированного иттербием. В качестве образцов выбирался фосфид индия, легированный иттербием, n -типа. Наличие узельных центров Yb^{3+} определялось по внутрицентральной люминесценции в области $\lambda \sim 1$ мкм. Изучалось влияние резонансного рассеяния электронов зоны проводимости на дрейфовую и холловскую подвижности, фактор Холла, магнитосопротивление. Существование резонансного уровня значительно увеличивает сечение рассеяния носителей заряда на центре с короткодействующим (некулоновским) потенциалом, которое в этом случае определяется формулой Брейта—Вигнера

$$\sigma = \frac{4\pi\hbar^2}{2m_c E} \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2},$$

где E — энергия рассеиваемого электрона, Γ — ширина резонансного уровня, E_r — его положение относительно дна зоны проводимости, m_c — эффективная масса.

Время релаксации импульса, обусловленное резонансным рассеянием, имеет вид

$$\tau_r = \frac{1}{N_r \sigma_r v} = \frac{m_c^{3/2} \sqrt{E}}{2^{3/2} \pi \hbar^2 \Gamma^2 N_r} [(E - E_r)^2 + \Gamma^2],$$

где N_r — концентрация резонансно рассеивающих центров. Эти формулы справедливы, когда E незначительно отличается от резонансной энергии E_r .

Поскольку в образце имеются заряженные (кулоновские) центры, в частности ионизованные доноры, необходимо учесть рассеяние и на этих центрах. Для оценки τ воспользуемся формулой Конуэла—Вайскопфа

$$\tau_q = \frac{\kappa^2 (2m_c)^{1/2} E^{3/2}}{\pi N_q e^4 \ln \left[1 + \left(\frac{\kappa E}{e^2 N_q^{1/2}} \right)^2 \right]}.$$

Здесь κ — диэлектрическая проницаемость, N_q — концентрация кулоновских центров.

Полное время релаксации определяется как $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_q}$, а дрейфовая подвижность невырожденного полупроводника начинается усреднением $\tau(E)$ по распределению Масквелла $f(E)$

$$\mu = \frac{e}{m_c} \int \tau(E) f(E) dE.$$

Можно ввести параметр $\gamma = N_r/N_q$, который определяет вклад в процесс рассеяния того или иного механизма. На рис. 18 приведены зависимости $\tau(E)$ для двух значений $\gamma=1$ и 10. Из рис. 18 видно, что при $\gamma \geq 10$ резонансный механизм является доминирующим в области энергий вблизи E_r .

Рассмотренный выше механизм рассеяния носителей заряда позволяет объяснить результаты, полученные при изучении температурной зависимости фактора Холла $r_H = \langle \tau^2 \rangle / \langle \tau \rangle^2$ и холловской подвижности $\mu_H = \frac{e}{m_c} \langle \tau \rangle r_H$ на образцах $\text{InP} \langle \text{Yb} \rangle$ [60]. Результаты приведены на рис. 19, 20. Видно, что температурный ход холловской подвижности, полученный из эксперимента, функционально совпадает с расчетным. Отличие в абсолютной величине наблюдаемых r_H от расчетных, вероятно, связано с тем, что в расчетах не учитывались другие возможные механизмы рассеяния. Наиболее интересной особенностью проявления механизма резонансного рассеяния является температурная зависимость коэффициента Холла, т. е. появление асимметричного максимума в за-

зависимости $R_H(T)$. Отметим, что сравнение расчетной и экспериментальной кривых справедливо только при условии слабой зависимости концентрации свободных электронов от температуры в области $T \sim E_p$. Как нам представляется, подход, основанный на существовании возбужденного состояния локального центра в резонансе с зоной проводимости, позволяет внести определенную ясность и в другие проблемы физики РЗЭ в полупроводниках. Однако он требует дальнейшей проработки.

В заключение этого раздела остановимся на ширине резонансного уровня Γ , являющейся также параметром модели. В рассматриваемом примере она оказалась равной 1.25 мэВ, т. е. именно при этом значении Γ получается наиболее удовлетворительное согласие расчета с экспериментом. Обращает на себя вни-

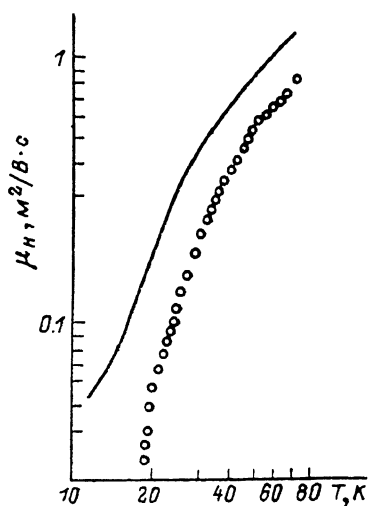


Рис. 19. Температурная зависимость холловской подвижности при $\gamma=10$, $N_g=10^{17}$ см⁻³, $N_p=10^{18}$ см⁻³ [60] (точки — эксперимент).

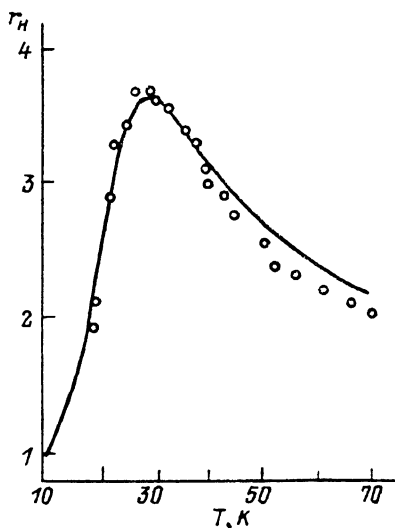


Рис. 20. Температурная зависимость фактора Холла при $\gamma=10$ [60] (точки — эксперимент).

мание то, что она близка к расщеплению кристаллическим полем возбужденного состояния $^2F_{7/2}$ центра Yb^{3+} , по данным [41] ($\Delta E=42$ см⁻¹). При температурах $T \geq \Delta E$ уровни Γ'_8 и Γ'_6 (рис. 3) могут восприниматься как один уширенный.

Е в р о п и й в ф о с ф и д а х г а л л и я и и н д и я

Электронная конфигурация свободного атома европия $4f^7 6s^2$, т. е. его f -оболочка, заполнена наполовину и симметрична. В определенном смысле это аналог марганца из $3d$ -ряда. Последний, как известно, сохраняет внутреннюю оболочку невозмущенной, отдавая на связь только два s -электрона. Такого же поведения можно ожидать и от европия в соединениях $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. В этом случае основное зарядовое состояние европия должно быть Eu^{2+} , следовательно, он является акцептором.

Имеющиеся в литературе данные отчасти подтверждают это предположение. Действительно, как сообщалось в [63], в эпитаксиальных слоях $\text{InP}\langle\text{Eu}\rangle$ наблюдается p -тип проводимости. При этом концентрация дырок коррелирует с концентрацией европия вплоть до образования примесной зоны при высоких концентрациях европия. Однако нельзя не принимать во внимание и возможное «загрязнение» кристалла примесями, сопутствующими европию. Следует отметить, что вследствие высокой химической активности атомов европия легирование этим элементом полупроводников сопряжено с большими трудностями.

Более однозначный ответ на вопрос о зарядовом состоянии европия дают исследования электронного парамагнитного резонанса раствор-расплавных кристаллов $\text{GaP}\langle\text{Eu}\rangle$ и $\text{InP}\langle\text{Eu}\rangle$ [64] и эффекта Мессбауэра на ядрах ^{151}Eu

в $\text{InP}\langle\text{Eu}\rangle$ [65]. Оба метода указывают на то, что европий в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ находится в состоянии Eu^{2+} ($4f^7$). Спектр ЭПР при высоких температурах состоит из широкой линии с $g=1.9$ (рис. 21), а мессбауэровский спектр — из одиночной линии с параметрами, соответствующими состоянию Eu^{2+} (рис. 22). При низких температурах наблюдается взаимодействие центров Eu^{2+} , что проявляется как в трансформации спектра ЭПР, так и в появлении сверхтонкой струк-

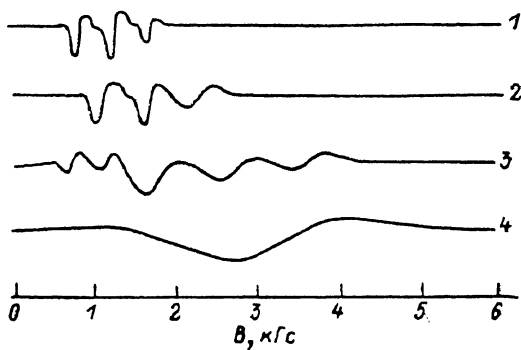


Рис. 21. Температурная зависимость спектра ЭПР кристалла $\text{InP}\langle\text{Eu}\rangle$ [62].
 $T, \text{K}: 1 - 3.8; 2 - 5.9; 3 - 3.0; 4 - 17.$

туры в мессбауэровском спектре. Характерной особенностью спектра ЭПР $\text{InP}\langle\text{Eu}\rangle$ и $\text{GaP}\langle\text{Eu}\rangle$ является появление угловой зависимости положения линий ЭПР (рис. 23), что свидетельствует о замещении европием позиции в решетке кристалла $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и об отсутствии предвыделений второй фазы в образцах. С дру-

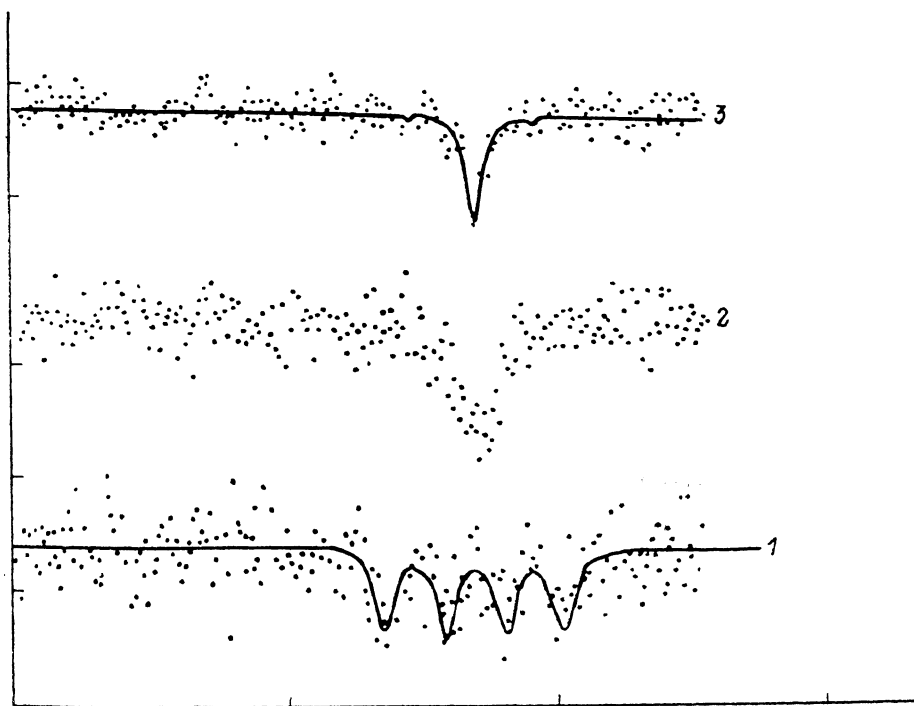


Рис. 22. Мессбауэровский спектр Eu^{2+} в InP [63].
 $T, \text{K}: 1 - 5, 2 - 8, 3 - 10.$

гой стороны, концентрация Eu в GaP более чем на 2 порядка меньше, чем в InP ($5 \cdot 10^{17}$ и $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно), но спектры ЭПР этих образцов при низких температурах идентичны. На основании этого можно сделать вывод о том, что имеется определенная корреляция в распределении атомов европия в исследованных образцах.

Как видно из температурных зависимостей спектров ЭПР и эффекта Мессбауэра (рис. 21, 22), в $\text{InP}\langle\text{Eu}\rangle$ с концентрацией $n_{\text{Eu}} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T \approx 8 \text{ K}$ наблюдается фазовый магнитный переход, т. е. этот материал является полумангнитным полупроводником.

К сожалению, полупроводники, содержащие европий в узельных положениях решетке, изучены в настоящее время явно недостаточно.

Заключение. Еще раз подчеркнем, что в настоящем обзоре мы не рассматривали детально проблемы рафинирования полупроводников редкоземельными элементами. В этом смысле обзор нельзя считать полным. Вопросы получения чистых материалов при легировании РЗЭ и создания приборов на их основе — это самостоятельное направление, имеющее большое практическое значение.

Основное внимание мы уделили электронной структуре одиночных центров РЗЭ и их влиянию на свойства полупроводников. Это направление, с нашей точки зрения, представляет, несомненно, научный интерес и имеет определенную

практическую ценность, особенно теперь, когда показана принципиальная возможность получения сильно легированных РЗЭ полупроводников.

С точки зрения физики этих центров остаются не выясненными до конца вопросы, связанные с положением состояния РЗЭ в энергетическом спектре

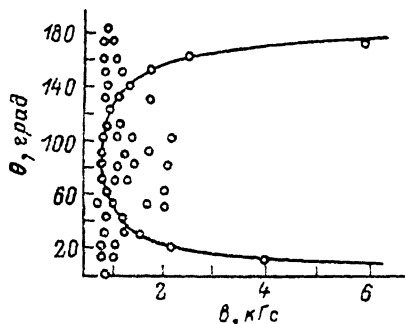


Рис. 23. Угловая зависимость спектра ЭПР кристалла $\text{InP} \langle \text{Eu} \rangle^{[62]}$.

кристалла, механизмом возбуждения $f-f$ -люминесценции, влиянием примесей РЗЭ на электрические и магнитные свойства полупроводников. Безусловно, интерес представляют одновременное легирование РЗЭ и мелкими донорами до получения узкой зоны резонансных состояний РЗЭ в зоне разрешенных энергий и исследование транспорта носителей заряда по этой зоне. Разумеется, необходимо представить, что получение таких образцов сопряжено с большими технологическими трудностями вследствие активного взаимодействия атомов РЗЭ с металлоидами. Явно недостаточно изучены магнитные свойства полупроводников, легированных редкоземельными элементами.

Развитие исследований в указанных направлениях откроет, как нам представляется, новые перспективы практического использования этих материалов.

Список литературы

- [1] Ennen H., Schneider J. // *J. Electron. Mater.* 1984. V. 13. N 12. P. 114—125.
- [2] Мастеров В. Ф. // *ФТП.* 1984. Т. 18. В. 1. С. 3—23.
- [3] Clerjand B. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1985. V. 18. N 19. P. 3615—3661.
- [4] Zunger A. // *Sol. St. Phys.* 1986. V. 39. P. 275—464.
- [5] Nemstreet L. A. // *Mater. Sci. Forum.* 1986. V. 10-12. P. 85—90.
- [6] Романенко В. Н., Хейфец В. С. // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1973. Т. 9. В. 2. С. 190—196.
- [7] Захаренков Л. Ф., Мастеров В. Ф., Хохрякова О. Д. // *ФТП.* 1987. Т. 21. В. 2. С. 347—349.
- [8] Зайтов Ф. А., Горшкова О. В., Поляков А. Я. и др. // *Электрон. техн. Сер. 6. Материалы.* 1983. № 1 (174). С. 29—31.
- [9] Пышкин С. Л., Радаудан С. И., Слободчиков С. В. // *ФТП.* 1967. Т. 1. В. 7. С. 1013—1016.
- [10] Захаренков Л. Ф., Касаткин В. А., Макаренко В. Г. и др. // *Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов.* Алма-Ата, 1988. Т. 2. С. 9—12.
- [11] Starop A., Raczynska J., Przybylinska H. et al. // *Mater. Sci. Forum.* 1986. V. 10-12. N 2. P. 633—638.
- [12] Jasiolek G., Raczynska J., Gorecka J. // *J. Cryst. Growth.* 1986. V. 78. N 1. P. 105—112.
- [13] Баграев Н. Т., Власенко Л. С., Гацоев К. А. и др. // *ФТП.* 1984. Т. 18. В. 1. С. 83—85.
- [14] Nakagome H., Takahai K., Homma Y. // *J. Cryst. Growth.* 1987. V. 85. N 3. P. 345—356.
- [15] Воронина Т. И., Лагунова Т. С., Саморуков Б. Е. и др. // *ФТП.* 1988. Т. 22. В. 1. С. 147—149.
- [16] Bautien F., Bauser E., Weber J. // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. N 8. Pt. 1. P. 2803—2806.
- [17] Касаткин В. А., Макаренко В. Г., Сидоров В. Г. и др. // *Электрон. техн. Сер. 6. Материалы.* 1983. В. 5 (178). С. 29—31.
- [18] Ennen H., Wagner J., Müller H. D. et al. // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. N 10. P. 4877—4879.

- [19] Ennen H., Schneider J., Pomrenke G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 10. P. 943—945.
- [20] Pomrenke G. S., Ennen H., Haydl W. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 2. P. 601—610.
- [21] Kunihiko Uwai, Hiroshi Nakagome, Kenichiro Takahei. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 15. P. 977—979.
- [22] Uwai Kunihiko, Nakagome Hiroshi, Takahei Kenichiro. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 13. P. 1010—1012.
- [23] Мастеров В. Ф., Романов В. В., Саморуков Б. Е. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 8. С. 1616—1618.
- [24] Бондина М. И., Вавилов Е. В., Захаренков Л. Ф. и др. // Тез. докл. I Всес. конф. по физико-химическим основам микроэлектроники. Вильнюс, 1987. С. 106—108.
- [25] Беспалов В. А., Елкин А. Г., Журкин Б. Г. и др. // Кратк. сообщ. по физ. 1987. № 9. С. 32—34.
- [26] Хохрякова О. Д. // Автореф. канд. дис. Л., 1987.
- [27] Uwai Kunihiko, Nakagome Hiroshi, Takahei Kenichiro. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 93. N 1-4. P. 583—588.
- [28] Захаренков Л. Ф., Зыков А. М., Макаренко В. Г. и др. // Легированные полупроводниковые материалы. М., 1985. С. 52—56.
- [29] Василенко Н. Д., Краснов В. А., Малышев В. Д. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1988. С. 179.
- [30] Factor M. M., Haigh J. // Patent USA N4339302 from 13.07.82.
- [31] Köber W., Weber D. H., Hangleiter A. et al. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. N 1-3. P. 741—744.
- [32] Касаткин В. А., Макаренко В. Г., Целищева Н. С. // Электрон. техн. Сер. 6. Материалы. 1982. № 5 (166). С. 20—22.
- [33] Гореленок А. Т., Груздов В. Г., Кумар Ракеш и др. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 35—43.
- [34] Касаткин В. А., Любченко А. В., Макаренко В. Г. и др. // УФЖ. 1987. Т. 32. В. 11. С. 1721—1725.
- [35] Баранский П. И., Беляев А. Е., Городничий О. П. и др. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 158—161.
- [36] Байрамов Б. Х., Захаренков Л. Ф., Ильменков Г. В. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1496—1499.
- [37] Романов В. В., Саморуков Б. Е. // Изв. вузов СССР. Физика. 1980. Т. 23. В. 9. С. 103—104.
- [38] Касаткин В. А., Кесаманлы Ф. П., Мастеров В. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 16. В. 11. С. 1904—1905.
- [39] Касаткин В. А., Мастеров В. Ф., Романов В. В. и др. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 1. С. 173—175.
- [40] Мастеров В. Ф., Романов В. В., Штельмах К. Ф. // ФТП. 1983. Т. 25. В. 5. С. 1435—1438.
- [41] Мастеров В. Ф., Савельев В. П., Штельмах К. Ф. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 12. С. 2229—2231.
- [42] Aszodi G., Weber J., Uihlein Ch. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 12. P. 7767—7771.
- [43] Касаткин В. А., Кесаманлы Ф. П., Макаренко В. Г. и др. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 9. С. 1832—1833.
- [44] Захаренков Л. Ф., Касаткин В. А., Кесаманлы Ф. П. и др. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 8. С. 1631—1632.
- [45] Ennen H., Kaufmann U., Pomrenke G. et al. // J. Cryst. Growth. 1983. V. 64. N 1. P. 165—168.
- [46] Wagner J., Windscheif J., Ennen H. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 10. P. 6230—6231.
- [47] Касаткин В. А., Лаврентьев А. А., Родный П. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 2. С. 353—355.
- [48] Köber W., Hangleiter A. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 11. P. 114—116.
- [49] Kullenbach R., Reyher H. J., Unruh J. et al. // Proc. 14 Int. Conf. Def. in Semicond. Paris, 1986. P. 214.
- [50] Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф., Захаренков Л. Ф. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 2. С. 365—366.
- [51] Smith R. S., Müller H. D., Ennen H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 1. P. 49—51.
- [52] Ушаков В. В., Гиппиус А. А., Дравин В. А. и др. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 1127—1128.
- [53] Ennen H., Kaufmann U., Pomrenke G. et al. // J. Cryst. Growth. 1983. V. 64. N 1. P. 165—168.
- [54] Мастеров В. Ф., Романов В. В., Саморуков Б. Е. и др. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 5. С. 948—950.
- [55] Müller H. D., Ennen H., Schneider J. et al. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 6. P. 2210—2212.
- [56] Касаткин В. А., Кесаманлы Ф. П., Саморуков Б. Е. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 3. С. 616—618.
- [57] Дмитриев А. Г., Захаренков Л. Ф., Касаткин В. А. и др. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 10. С. 1879—1880.
- [58] Ennen H., Pomrenke G., Axman A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. N 4. P. 381—383.
- [59] Касаткин В. А., Мастеров В. Ф., Савельев В. П. и др. // Тез. докл. VII Всес. симп. по спектроскопии кристаллов. Л., 1982. С. 167.
- [60] Касаткин В. А., Савельев В. П. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1634—1636.

- [61] Мастеров В. Ф., Хохрякова О. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 3. С. 489—493.
- [62] Мастеров В. Ф., Харченко В. А., Хохрякова О. Д. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 118—122.
- [63] Мастеров В. Ф., Хохрякова О. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1727—1730.
- [64] Захаренков Л. Ф., Марков С. И., Мастеров В. Ф. и др. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1841—1843.
- [65] Мастеров В. Ф., Кобелев В. Ф., Марков С. И. и др. // Тез. докл. XI Всес. конф. по физике полупроводников. Кишинев, 1988. Т. 1. С. 82—83.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Получен 31.10.1989
Принят к печати 1.12.1989