

ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В GaAs, ЛЕГИРОВАННОМ КИСЛОРОДОМ И ХРОМОМ

Ванем Р. А., Кикоин К. А., Мессерер М. А., Первова Л. Я.

Приводятся результаты измерения спектров оптически индуцированной модуляции поглощения (ОИМП) света кристаллами n -GaAs : Cr, O в сравнении с аналогичными спектрами кристаллов n -GaAs : Cr. Анализ показал наличие в этих образцах комплексов $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{O}_{\text{As}}$, электронные спектры которых сходны со спектрами исследованных ранее комплексов $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$.

1. Двойные дефекты в арсениде галлия, легированном хромом, в течение ряда лет привлекают внимание многих исследователей. Наиболее подробно изучены тригональные комплексы $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$, в которых наблюдаются оптические переходы с возбуждением d -оболочки атомов Cr [1, 2] и переносом заряда от Cr к вакансии V [3-6]. Исследование оптических свойств GaAs : Cr методом оптически индуцированной модуляции поглощения (ОИМП) в кристаллах p - [3, 4] и n -типа [5] позволило с уверенностью определить энергии переходов в комплексе, интерпретировать их как возбуждения с переносом заряда $[\text{Cr}^0\text{V}^+] \rightarrow [\text{Cr}^0\text{V}^0]$ и изучить медленную релаксацию конечных состояний этих переходов, оказавшихся метастабильными, с временами жизни $\tau \sim 10^{-1}$ с. Теоретическая интерпретация спектров ОИМП несколько затрудняется из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных о положении глубоких уровней изолированных анионных вакансий. Поэтому для углубления понимания природы двойных дефектов в GaAs, легированном Cr, представляется полезным попытаться отыскать другие комплексы, содержащие Cr и имеющие ту же геометрию.

На возможность существования таких комплексов указывало наличие нескольких резонансных переходов с большими временами релаксации в спектрах возбуждения ОИМП в GaAs : Cr, которые не укладывались в схему уровней пары $\text{Cr}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$ [5]. В настоящей статье сообщается о результатах исследования спектров ОИМП кристаллов n -GaAs, легированных хромом и кислородом. Полученные спектры интерпретируются в рамках теоретической модели двойных дефектов, содержащих примеси d -металлов, предложенной в [3, 4].

2. Исследовались полуизолирующие образцы n -GaAs, выращенные методом Чохральского с добавлением в лигатуру GaAs оксида Cr_2O_3 . Полученные таким способом кристаллы обладали удельным сопротивлением $\rho \sim 10^8$ Ом·см и подвижностью $\mu_n \geq 4 \cdot 10^3$ см²/В·с при $T=300$ К. По данным химического анализа, концентрация примеси Cr в образцах не превышала 10^{16} см⁻³.

В эксперименте снимались спектры поглощения и возбуждения ОИМП [5] при температуре 300 К. При измерении спектра поглощения кристалл возбуждается интенсивным прерывистым светом с энергией $h\nu_{\text{ex}}$ и частотой модуляции f_m , а модулированный спектр поглощения слабого зондирующего света с энергией $h\nu_p$ позволяет определить изменение коэффициента поглощения при перезарядке центров возбуждающим светом:

$$\Delta k_i (h\nu_p) = \Delta n_i (\sigma_n - \sigma_p), \quad (1)$$

где Δn_i — изменение концентрации электронов на уровне i под действием возбуждающего света, σ_{*i} и σ_{ri} — сечения фотоионизации для электронов и дырок соответственно.

На рис. 1 представлен спектр поглощения ОИМП, снятый при $f_m = 1.6$ Гц с энергией возбуждающего света $h\nu_{ex} = 1.41$ эВ. По своей структуре этот спектр

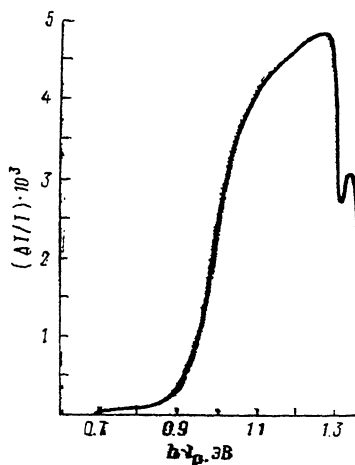


Рис. 1. Спектр ОИМП кристалла n -GaAs:Cr, O при $T=300$ К.

ΔI и I — интенсивности прошедшего через кристалл зондирующего света при действии и при отсутствии возбуждающего света соответственно.

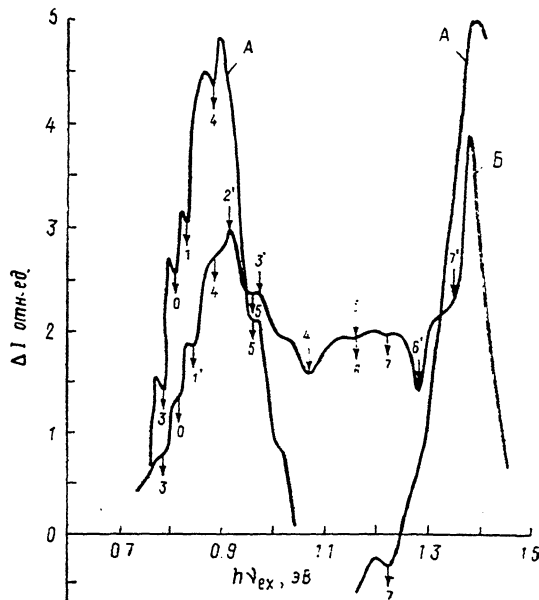


Рис. 2. Спектры возбуждения ОИМП кристаллов n -GaAs:Cr, O (A) и n -GaAs:Cr (B) при $T=300$ К.

Стрелками отмечены энергии внутривалентных переходов. Нумерация стрелок соответствует нумерации переходов в табл. 1, цифры со штрихами отвечают переходам для дефекта Cr-V_{As}.

напоминает (по крайней мере до энергии $h\nu \sim 1.3$ эВ) обнаруженную ранее [3, 4] примесную полосу поглощения в образцах GaAs:Cr без дополнительного легирования кислородом. В обоих случаях спектры поглощения характеризуются долговременной релаксацией фотовозбуждения, но в GaAs:Cr, O время релаксации составляет $\tau \sim 3 \cdot 10^{-1}$ с при $E=300$ К, т. е. оказывается в 3 раза больше, чем в GaAs:Cr [3]. Такое поведение спектра поглощения ОИМП позволяет предположить наличие в кристалле сложного дефекта с участием примеси Cr, по своей структуре сходного с комплексом $Cr_{Ga}-V_{As}$ в кристаллах GaAs:Cr.

Таблица 1

Экспериментальные значения пиков в оптических спектрах дефектов [Cr-V] [Cr-O] и их теоретическая интерпретация

	№ пика								
	0*	1	2	3	4	5	6	7	X**
$\Delta h\nu_m$ [Cr-O]		0.84	0.77	0.78	0.88	0.96	1.14?	1.22	
$\Delta h\nu_m$ [Cr-V]		0.85	0.90	0.98	1.06	1.14	1.27	~1.36	
Другие дефекты	0.82								1.02
Интерпретация	$T_2 \rightarrow E$	$E \rightarrow E^*$	$A_1 \rightarrow \alpha$	$E \rightarrow \alpha$	$A_1 \rightarrow \beta$	$E \rightarrow \beta$	$A_1 \rightarrow \gamma$	$E \rightarrow \gamma$	

Примечание. * Линия принадлежит изолированному Cr_{Ga}. ** Линия принадлежит неидентифицированному дефекту.

Это предположение подтверждается результатами измерения спектров возбуждения ОИМП на тех же кристаллах. Такие спектры получаются при фиксированной частоте ν_p и сканировании частоты возбуждающего света по всему спектральному интервалу. На рис. 2 представлен спектр возбуждения n -GaAs : Cr, O, снятый при $f_m = 30$ Гц и $h\nu_p = 1.13$ эВ (кривая А), в сравнении с аналогичным спектром для полужолирирующего n -GaAs : Cr, снятым при $h\nu = 1.10$ эВ, $f_m = 64$ Гц (кривая В). Сильный рассеянный свет не позволил получить качественного спектра в интервале энергий $1 < h\nu_p < 1.15$ эВ, но сравнение кривых в исследованной области позволяет сделать определенные выводы: а) опи-

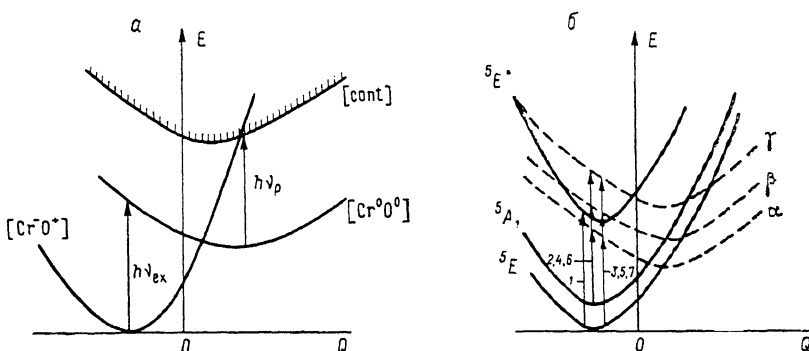


Рис. 3.

а — конфигурационные диаграммы для основного $[Cr^0+]$, метастабильного $[Cr^00]$ и ионизованного $[cont]$ состояния двойного дефекта; стрелками указаны переходы, отвечающие реакциям (2) и (3); б — конфигурационные диаграммы для состояний $[Cr^0+]$ (сплошные линии) и $[Cr^00]$ (штриховые) с учетом тригонального расщепления уровней; индексы у конфигурационных кривых соответствуют заполнению одноэлектронных d -состояний Cr и p -состояний кислорода в тригональном поле (табл. 2).

бающие спектров возбуждения с $\Delta k > 0$ в двух образцах практически одинаковы и отслеживают энергетическую зависимость сечения фотоионизации $\sigma_n(h\nu)$ центров, содержащих Cr, в зону проводимости (ср. [5]); б) резонансы в полосе $0.7 < h\nu_{ex} < 1.0$ эВ с $\Delta k < 0$ в кристаллах GaAs : Cr, O по своей форме сходны с соответствующими резонансами в кристалле GaAs : Cr (кривая В). Положения резонансов в спектре возбуждения кристалла GaAs : Cr, O по сравнению с системой возбужденных состояний кристалла GaAs : Cr приведены в табл. 1.

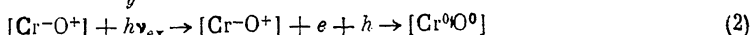
3. Основой для интерпретации спектров системы GaAs : Cr^[3, 4] явился тот факт, что наблюдаемые энергетические переходы могут быть сгруппированы в пары с $\Delta h\nu = 0.08$ эВ. Эта разность отождествлялась с энергией расщепления уровня 5T_2 d -оболочки Cr в тригональном поле партнера (вакансии). Если принять, что Cr_{Ga} и O_{As} образуют пару, подобную паре $Cr_{Ga} - V_{As}$ с тригональной симметрией, то аналогичное расщепление должно существовать и в энергетическом спектре пары Cr—O. Тогда наблюдаемые переходы можно объяснить с помощью конфигурационной диаграммы (рис. 3), подобной диаграмме, предложенной ранее для комплекса Cr—V. (Для обозначения переходов на рисунке и в табл. 2 сохранена нумерация, принятая в работах [4, 5]). При этом приходится предположить наличие у комплекса Cr—O уровней 2 и 6 с энергиями 0.7 и 0.14 эВ соответственно. Уровень 2 в нашем эксперименте не мог наблюдаться, поскольку он находится за порогом чувствительности приемника, а уровень 6 попал в область интенсивного рассеяния света.

Таблица 2

Заполнение одноэлектронных уровней Cr и O в основном (5E) и возбужденных состояниях тригонального комплекса Cr—O

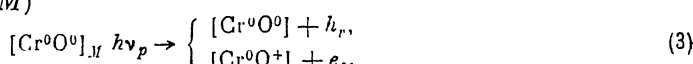
pa_1						↑
pe				↑	↑	
de	↑	↑↑	↑↑		↑	
da_1	↑		↑	↑		↑
de^*	↑↑	↑↑	↑	↑↑	↑↑	↑↑
	5E	5A_1	$^5E^*$	α	β	γ

В полуизолирующих кристаллах n -GaAs : Cr, O в отличие от GaAs : Cr n -типа, которые были дополнительно легированы мелкими донорами Sn [5], большая часть центров находится в нейтральном зарядовом состоянии [Cr⁻O⁺], и полоса с пороговой энергией 0.9 эВ и долговременной релаксацией в спектре поглощения (рис. 1) обязана своим существованием реакции перезарядки возбуждающим светом с $h\nu \sim E_p$



с образованием метастабильного состояния (рис. 3). Эта реакция аналогична реакции перезарядки комплексов Cr⁻—V⁺ в полуизолирующих кристаллах p -GaAs : Cr [3]. Поглощение зондирующего света происходит с фотоионизацией незаряженных комплексов [Cr⁰O⁰]. Медленная релаксация метастабильных состояний [Cr⁰O⁰] характеризуется временем $\tau \approx 3 \cdot 10^{-1}$ при комнатной температуре.

Сравнивая конфигурационные диаграммы, изображенные на рис. 3, а, б, с соответствующими диаграммами, предложенными для p -GaAs : Cr в работе [4], мы видим, что для интерпретации пиков и полос, наблюдающихся в спектрах ОИМП, следует принять, что метастабильный «кислородоподобный» уровень дефекта Cr_{Ga}—O_{As}, отвечающий конфигурации [Cr⁰O⁰], отстоит от края континуума на 0.9 эВ, как и в случае комплекса Cr_{Ga}—V_{As} [3, 4], поскольку край «медленной» полосы поглощения, отвечающей ионизации перезаряженного метастабильного состояния (M)



для обоих дефектов одинаков.

В то же время энергии переходов с переносом заряда, ответственных за пики 2—7 в спектрах возбуждения (рис. 2, табл. 1), в образцах с кислородом оказываются меньше, чем в кристаллах GaAs : Cr. Более «мягкий» спектр переходов с переносом заряда, как видно из конфигурационной диаграммы рис. 3, б, заставляет предположить, что связь O_{As}—Cr_{Ga} вдоль направления <111> в двойном дефекте Cr—O несколько менее жесткая, чем между примесью хрома и вакансией As.

Тщательный анализ спектров возбуждения ОИМП образцов GaAs : Cr показывает, что «кислородные» резонансы присутствуют и в этих кристаллах (рис. 2, кривая B). При этом резонанс б с энергией 1.14 эВ практически совпадает с резонансом б, принадлежащим дефекту Cr—V (табл. 1). Этот результат не должен вызывать удивления, поскольку в образцах, выращенных по методу Чохральского при герметизации образцов флюсом В₂О₃, всегда присутствует примесь кислорода в концентрации $\sim 10^{16}$ см⁻³.

Таким образом, изучение кристаллов GaAs : Cr показывает, что хром может образовывать тригональные комплексы как с собственными дефектами, так и с примесями в анионной подрешетке арсенида галлия. Метод ОИМП дает интегральные спектры, связанные с перезарядкой этих комплексов за счет внутрицентровых переходов с переносом заряда, а совокупность данных по образцам p - и n -типа с различными положениями уровня Ферми позволяет выделить серии переходов, связанных с каждым из этих дефектов.

Авторы выражают признательность М. Г. Мильвидскому за поддержку и стимулирующие обсуждения и благодарят С. П. Гришину за предоставление образцов GaAs : Cr, O.

Список литературы

- [1] Skolnick M. C., Brosel M. R., Tuck B. // Sol. St. Commun. 1982. V. 43. N 5. P. 379—384.
- [2] Deveaud B., Lambert B., Picoli G., Martinez G. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 12. P. 4356—4360.
- [3] Ванем Р. А., Кикоин К. А., Лыук П. А., Первова Л. Я. // Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 39. В. 9. С. 416—419.
- [4] Kikoin K., Lyuk P., Pervova L., Vanem R. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 23. P. 4561—4575.
- [5] Ванем Р. А., Кикоин К. А., Лыук П. А., Первова Л. Я. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 2. С. 255—261.
- [6] Yamashita A., Osada Y. // Japan. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. N 11. P. 1684—1690.