

Спектры глубоких уровней в слоях $\text{ZnTe}:\text{Cr}^{2+}$, полученных эпитаксией из молекулярных пучков

© Ю.Г. Садофьев[¶], М.В. Коршков*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

* Рязанская государственная радиотехническая академия,
391000 Рязань, Россия

(Получена 25 сентября 2001 г. Принята к печати 17 октября 2001 г.)

Выращенные методом эпитаксии из молекулярных пучков на подложках GaAs (001) слои $\text{ZnTe}:\text{Cr}^{2+}$, легированные хромом как из металлического источника, так и из соединения CrI_3 , исследованы методом токовой спектроскопии глубоких уровней. Спектры показали наличие глубокого уровня с энергией активации (1.09 ± 0.03) эВ, связанного с центром, возникшим в результате перехода $\text{Cr}^{2+}-\text{C}^+$ под действием электрического поля. Легирование хромом из соединения CrI_3 приводит к исчезновению ряда характерных для эпитаксиальных слоев ZnTe точечных дефектов, при этом уровень загрязнения выращиваемых пленок йодом значителен.

Соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, легированные хромом, исследуются с начала 60-х годов. В последние пять лет повышенный интерес к этим материалам обусловлен рядом специфических особенностей спектров поглощения и излучения ионов Cr^{2+} , замещающих катионы с характерной для кристаллических решеток сфалерита и вюрцита тетраэдрической симметрией химических связей. Данный тип симметрии кристаллического поля обуславливает наличие лишь одного излучательного перехода ${}^5E-{}^5T_2$ между нижним возбужденным (5E) и основным (5T_2) состояниями иона Cr^{2+} . Стоксов сдвиг между полосами поглощения и излучения превышает 1000 см^{-1} , вследствие чего потери на самопоглощение в данных материалах малы. Квантовый выход люминесценции близок к 100%. Полоса излучения занимает диапазон от 1.9 до 3 мкм. Эти особенности, наряду с рядом других, позволяют создавать компактные перестраиваемые лазеры инфракрасного диапазона, эффективно работающие при комнатной температуре [1]. В настоящее время достигнут существенный прогресс в изготовлении лазеров такого типа [2]. В качестве активного элемента лазера использовались образцы, вырезанные из монокристаллического материала, концентрация хрома в котором находилась в пределах $10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Информация о свойствах примеси хрома в материалах $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ получена в основном с помощью оптических методов исследования (пропускание, фотолюминесценция, электронный парамагнитный резонанс с фотовозбуждением). В связи с этим представляет интерес изучение влияния внедренных в соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ атомов хрома на спектр глубоких уровней (ГУ) с привлечением электрофизических методов контроля.

В данной работе приведены результаты исследования эпитаксиальных слоев $\text{ZnTe}:\text{Cr}^{2+}$, выращенных эпитаксией из молекулярных пучков на подложках n^+ -GaAs ориентации (100). Особенности получения описаны в [3].

Для сравнения был выращен нелегированный слой ZnTe . Толщина эпитаксиальных слоев находилась в пределах 3–9 мкм. Используемые для испарения цинка и теллура температуры (как и температура подложки) на $800-900^\circ\text{C}$ ниже температуры испарения металлического хрома. Дополнительный нагрев источником хрома создает проблемы со стабилизацией температуры подложки при эпитаксии. Поэтому в качестве легирующего источника был использован также и один из представителей класса летучих галогенидов хрома — химическое соединение CrI_3 . Как показывают профили распределения элементов, полученные методом масс-спектропии вторичных ионов, (рис. 1) в последнем случае имеет место подлегирование выращиваемых слоев йодом.

Для исследования параметров ГУ нами был использован метод токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (токовой РСГУ). Из-за высокого сопротивления полученных эпитаксиальных слоев емкость

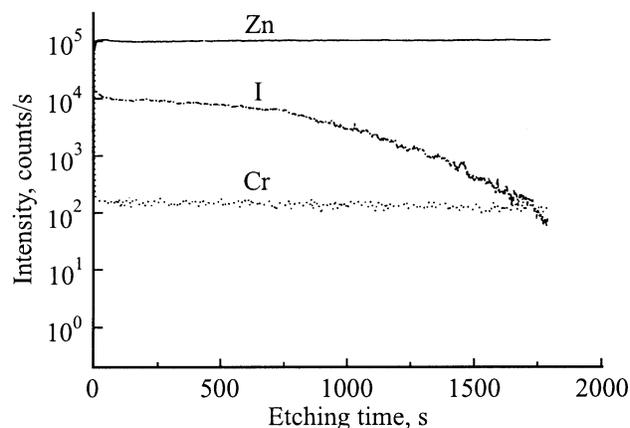


Рис. 1. Профиль распределения некоторых элементов в эпитаксиальном слое ZnTe при легировании из соединения CrI_3 , полученный с помощью масс-спектропии вторичных ионов.

[¶] E-mail: sadofyev@sci.lebedev.ru
Fax: (095)1357880

Параметры исследуемых эпитаксиальных слоев ZnTe и глубоких уровней, обнаруженных методом токовой РСГУ

Номер образца	Источник хрома	$N_{Cr}, \text{см}^{-3}$	Уровень	$\Delta E_i, \text{эВ}$	Сечение захвата $\sigma, \text{см}^2$	$N_i, \text{см}^{-3}$
1	Нет	Нет	E1	0.21 ± 0.01	$4.0 \cdot 10^{-16}$	$1.8 \cdot 10^{13}$
			E2	0.58 ± 0.02	$8.6 \cdot 10^{-17}$	$3.8 \cdot 10^{13}$
2	Cr	10^{18}	E3	0.09 ± 0.01	$2.7 \cdot 10^{-18}$	$9.1 \cdot 10^{12}$
			E1	0.22 ± 0.01	$2.1 \cdot 10^{-18}$	$2.0 \cdot 10^{13}$
			E2	0.60 ± 0.02	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$1.0 \cdot 10^{14}$
			E4	1.09 ± 0.03	$7.8 \cdot 10^{-11}$	$7.2 \cdot 10^{13}$
3	CrI ₃	10^{17}	E3	0.08 ± 0.01	$3.9 \cdot 10^{-16}$	$1.3 \cdot 10^{11}$
			E4	1.09 ± 0.03	$4.2 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{13}$

структур, подобно плоскому конденсатору, не изменяется с напряжением. Это не позволяет применять традиционно используемый метод емкостной релаксационной спектроскопии. Контакты к структурам получали вакуумным напылением Ni на поверхность слоя ZnTe через маску с диаметром отверстий 0.8 мм и сплошным напылением In на обратную сторону подложки CaAs.

Параметры исследуемых слоев (концентрация хрома N_{Cr}) и обнаруженных ГУ (энергия активации ΔE_i , сечение захвата σ , концентрация N_i) приведены в таблице. Спектр, полученный методом токовой РСГУ, нелегированного слоя ZnTe (образец 1) содержит 2 пика, обусловленных глубокими центрами (рис. 2). Их энергии активации ΔE_i составляют (0.21 ± 0.01) эВ (E1) и (0.58 ± 0.02) эВ (E2). Эти же центры были обнаружены и в образце 2, который был легирован посредством испарения металлического хрома (см. таблицу). Первый центр связывают с ловушкой, обусловленной вакансиями цинка V_{Zn} [4], второй — с наличием в материале вакансий теллура либо межузельных атомов цинка [5,6]. Проблемы с термостабилизацией при эпитаксии, а также значительные размеры иона хрома приводят к различию величин сечений захвата ГУ E1 и E2 в образцах 1 и 2. В образце 2 наблюдался дополнительный ГУ E4 с энергией активации (1.09 ± 0.03) эВ. Этот же ГУ был обнаружен и в образце 3, легированном испарением CrI₃ в процессе эпитаксии ZnTe.

Ранее при исследовании электронного парамагнитного резонанса [7] в монокристаллах ZnTe:Cr²⁺ было обнаружено наличие метастабильных однократно ионизированных ионов Cr⁺, формируемых оптическим возбуждением. Энергия термической активации для перехода Cr²⁺—Cr⁺ составляла 1.14 эВ. В пределах погрешности эксперимента это практически совпадает с полученным нами для E4 значением (1.09 ± 0.03) эВ и позволяет связать наблюдаемый ГУ с однократно заряженным ионом хрома. Концентрация ионов Cr⁺ составляет 10^{-5} от общего количества легирующей примеси. Необходимо отметить также и гигантское значение сечения захвата для обнаруженных ГУ, близкое к 10^{-10} см².

Применение методики измерения сечения захвата посредством изменения длительности заполняющего им-

пульса дает для ГУ E4 значение 10^{-13} см² по порядку величины, тогда как для центра E2 величина составляет 10^{-16} см². Различие величин сечений захвата ГУ, определяемых при опустошении или заполнении уровней, не является неожиданным для РСГУ. При обоих использованных вариантах сечение захвата ГУ E4 существенно (на 3 порядка и более) превышает величины сечений захвата остальных наблюдаемых ГУ.

В эпитаксиальном слое ZnTe, легированном испарением CrI₃, не наблюдались ГУ E1 и E2, имевшиеся в остальных образцах. По-видимому, ионы йода, встраиваясь в решетку матрицы, играют роль геттерирующих центров по отношению к другим дефектам. Образующиеся комплексы являются электрически нейтральными и не регистрируются методом токовой РСГУ. В области низких температур в образцах 2 и 3 наблюдался также и ГУ E3 с энергией активации ~ 90 мэВ. Данный уровень образуется в независимости от типа используемого источника для легирования хромом, и концентрация этих центров на 4 порядка величины ниже обнаруженной методом масс-спектропии вторичных ионов концен-

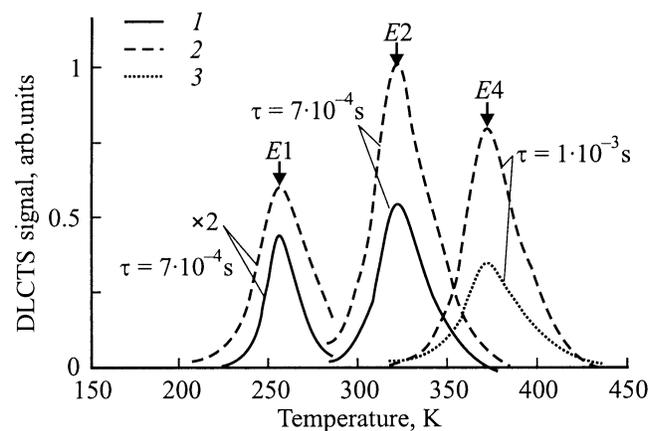


Рис. 2. Спектры токовой РСГУ (deep level current transient spectroscopy — DLCTS) для нелегированного (1) и легированных хромом эпитаксиальных слоев ZnTe (2, 3). Для легирования структур использован металлический хром (2) и CrI₃ (3). Номера кривых соответствуют номерам образцов. τ — длительность импульса.

трации йода в образце 3. Кроме того, в образце 2 концентрация центров E3 почти на 2 порядка превосходит их концентрацию в образце 3. Следовательно, этот ГУ не связан с примесью йода.

Таким образом, в эпитаксиальных слоях ZnTe:Cr²⁺ методом токовой РСГУ с электрическим возбуждением обнаружен глубокий уровень с энергией активации (1.09 ± 0.03) эВ и сечением захвата, близким к 10^{-10} см², причем концентрация таких центров по порядку величины составляет 10^{-5} от концентрации легирующих атомов хрома. Данный уровень связан, по нашему мнению, с переходом Cr²⁺–Cr⁺ в ZnTe:Cr²⁺ под действием электрического поля. Легирование хромом из соединения CrI₃ приводит к исчезновению ряда характерных для эпитаксиальных слоев ZnTe точечных дефектов, по-видимому, из-за геттерирующего действия ионов йода, однако уровень загрязнения выращиваемых слоев йодом значителен. Причиной этого является, вероятно, неполная диссоциация CrI₃ при испарении из молекулярного источника.

Список литературы

- [1] L.D. De Loach, R.H. Page et al. IEEE J. Quant. Electron., **32**, 885 (1996).
- [2] G.J. Wagner, T.J. Carrig, R.H. Page, K.I. Schaffers, J.O. Ndad, X. Ma, A. Burger. Optics Lett., **24**, 19 (1999).
- [3] Yu.G. Sadofyev, V.F. Pevtsov, E.M. Dianov, P.A. Trubenko, M.V. Korshkov. *19th NA Conf. on MBE* (Tempe, AZ, 2000) p. 42.
- [4] H. Tubota. J. Appl. Phys., **1**, 259 (1973).
- [5] C.B. Norris. J. Appl. Phys., **53**, 5171 (1982).
- [6] П.С. Киреев, А.Г. Корницкий, В.Н. Мартынов, Ю.В. Платонов, А.В. Ванюков. ФТП, **4**, 900 (1970).
- [7] M. Godlewsky, M. Kaminska. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **13**, 6537 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

Deep level spectra of ZnTe:Cr²⁺ epilayers grown by MBE

Yu. G. Sadofyev, M.V. Korshkov*

P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
117924 Moscow, Russia

* State Radio-Engineering Academy,
391000 Ryazan, Russia

Abstract ZnTe:Cr²⁺ epilayers grown by molecular-beam epitaxy and doped both from elemental chromium and CrI₃ compound source have been studied by deep level current transient spectroscopy (DLCTS). The center with the activation energy of (1.09 ± 0.03) eV that was brought about by a Cr²⁺–Cr⁺ transition under the excitation by electric field has been revealed. The chromium doping from CrI₃ source leads to disappearance of some point defects typical for ZnTe thin films, the contamination level of grown epilayers with iodine being rather high.