

研究快报

# GaAs:Cr 中的 $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$ 态的光激发 电子顺磁共振研究

毛晋昌 傅济时 吴恩 泰国刚  
(北京大学物理系, 北京, 100871)

王永鸿 马碧春  
(北京有色金属研究总院, 北京, 100088)

1990 年 6 月 21 日收到

本文报道 GaAs:Cr 中  $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$  态的光激发电子顺磁共振 (EPR) 研究结果。实验表明,  $\text{Cr}^{4+}$  的 EPR 信号强度对温度关系在 20—30K 间达极大值。中子辐照能抑制  $\text{Cr}^{4+}$  的 EPR 信号, 但对  $\text{Cr}^{2+}$  的 EPR 信号基本无影响。实验首次发现  $\text{Cr}^{4+}$  EPR 信号在光照停止后先陡然增大然后逐渐下降, 而不是光照停止后随即单调下降的现象。

主题词 半导体中深能级, 砷化镓中的铬, 电子顺磁共振

在早期水平生长半绝缘 GaAs 工艺中, Cr 曾是用以补偿浅施主 Si 而实现半绝缘性的重要杂质。虽然现在普遍采用的 LEC 生长工艺中, 主要是靠 EL2 中心的补偿作用而生长半绝缘材料, 但是为了更可靠地制备具有绝缘性能的 GaAs 单晶, 人们往往在生长 GaAs 单晶的过程中掺入少量的 Cr。国外已有人用电子顺磁共振 (EPR) 方法陆续对 GaAs 中的 Cr 作了不少研究<sup>[1]-[12]</sup>, 尽管如此, 关于 GaAs 中的 Cr, 仍然有些问题值得人们进一步探讨<sup>[13]</sup>。我们在光激发的条件下测得了 GaAs 中  $\text{Cr}^{4+}$  的 EPR 信号, 发现它具有与以往的报道不同的光响应现象。

本实验所用的 LEC 半绝缘 GaAs 单晶样品(整锭电阻率都高于  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , Cr 与 GaAs 的重量比为  $4 \times 10^{-5}$ , 含 C 约  $1 \times 10^{16}$ ), 分别取自同一单晶锭的头、中、尾不同部位。中部的一块样品, 测量前经过辐照比为 10, 剂量约  $2 \sim 6 \times 10^{16} \text{n/cm}^2$  的中子辐照处理。样品都切成  $2.8 \times 3 \times 20 \text{mm}^3$  的长方体, 端面为 (110)。EPR 实验中转动样品时, 外磁场方向始终平行于 (110) 面。

实验是在 BRUKER 公司配备有 Oxford ESR-900 低温系统的 ER 200D-SRC 电子顺磁共振谱仪上的 X 波段进行的。光激发时用 1kW 的卤钨灯作为白光光源。

所有样品的  $\text{Cr}^{4+}$  EPR 信号都只在光激发条件下才能观测到。该谱呈各向同性, 其 g 因子值为 1.997, 微分谱的峰-峰线宽为 120G。这与以往的结果是一样的<sup>[1, 2, 6]</sup>。

我们在从液氮温度至室温的范围内观察了  $\text{Cr}^{4+}$  信号强度随温度的变化。发现这一

变化是非单调的。从 5.6K 起,信号先随样品温度的升高而增大,约在 20—30K 范围内达到极大,然后随温度上升而下降,直至消失。据我们所知,还没有过  $\text{Cr}^{4+}$  EPR 信号对温度关系存在极大值的报道。信号开始消失的温度因单晶锭的部位而不同。单晶尾部  $\text{Cr}^{4+}$  信号约在 120K 开始消失,而头部的要到 150K 左右才消失,中部的居二者之间。

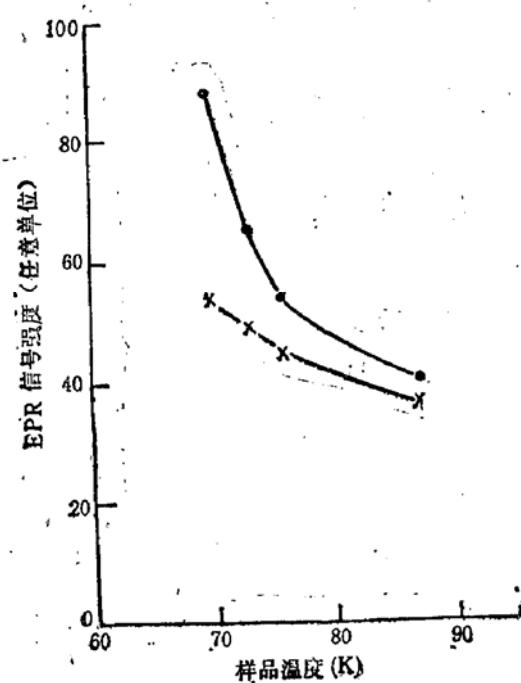


图 1 白光照停止前(×)和停止后(·)  $\text{Cr}^{4+}$  EPR 信号强度与样品温度的关系

我们首次发现,  $\text{Cr}^{4+}$  信号强度在白光照射停止后光陡然增大, 然后才单调下降。光照射停止后信号增大的幅度  $\Delta s$  随温度显著变化(见图 1)。 $\Delta s$  与单晶部位也有关。用上述白光经  $500 \mu\text{m}$  厚的单晶 Si 片滤波后的光照射样品, 在 70K 时, 单晶头部样品的  $\text{Cr}^{4+}$

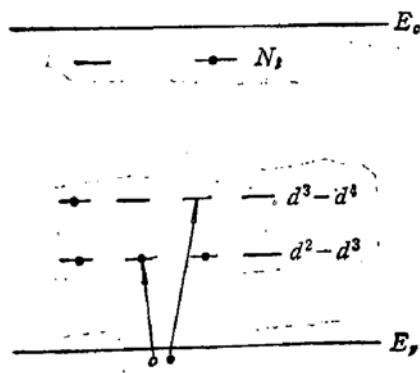


图 2 GaAs 中 Cr 的两个能级和其它有关能级示意图  
处于禁带中部与下部的是 Cr 的能级, 接近导带的是电子陷阱

信号在光照停止后约增大了一倍, 中部的增大约 10%, 尾部的没有增大。

光照停止后信号反而先增大的现象, 不能用停光后样品电阻率增大从而导致谐振腔的  $Q$  值增大来解释, 也不能用停光后样品电阻率的变化致使趋肤厚度的改变来说明。因为在出现这一现象的样品中, 同时还存在  $\text{Fe}^{3+}$  的 EPR 信号, 而  $\text{Fe}^{3+}$  的信号并不因光照停止而增大。我们初步认为, 这一现象可以由禁带中某些深能级对电子的陷阱效应得到解释。以往的实验已经证实<sup>[6, 13]</sup>, 在 GaAs:Cr 单晶的禁带中有两个与 Cr 有关的深能级(如图 2 所示):  $d^2-d^3$  和  $d^3-d^4$ .  $d^2-d^3$  能级与  $\text{Cr}^{4+}(3d^2)$  和  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$  两个电荷态相联系, 而  $d^3-d^4$  能级与  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$  和  $\text{Cr}^{2+}(3d^4)$  两个电荷态相联系。 $d^2-d^3$  能级上没有电子占据时, 就是  $\text{Cr}^{4+}$  态 ( $3d^2$  组态); 有电子占据时, 就是  $\text{Cr}^{3+}$  态 ( $3d^3$  组态),  $\text{Cr}^{4+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  都是顺磁性的。光照时,  $d^2-d^3$  能级上的部分电子被激发至导带或与价带的空穴复合, 生成  $\text{Cr}^{4+}$  态。 $\text{Cr}^{4+}$  态的数目大到一定程度, 我们就可以检测到它的 EPR 信号。在出现上述现象的样品中, 由于存在对电子有明显陷阱效应的深能级, 使价带中的空穴  $\Delta p$  多于导带的电子  $\Delta n$ , 即  $\Delta p > \Delta n$ . 光照停止后, 在低温条件下, 有两种过程使  $d^2-d^3$  能级上的电子数发生变化, 一是该能级俘获导带中的电子, 使该能级上的电子数增加, 表现为  $\text{Cr}^{4+}$  EPR 信号的减小; 二是该能级俘获价带的空穴, 使  $\text{Cr}^{4+}$  态 ( $3d^2$  组态) 成分增加, 表现为  $\text{Cr}^{4+}$  EPR 信号的增大。但是, 在光照停止后的短时间内, 由于陷阱中电子不能马上

上被释放出来,故仍有  $\Delta p > \Delta n$ , 空穴俘获过程起主导作用,因而导致 Cr<sup>4+</sup> EPR 信号在光照停止后反而增大。当陷阱电子的逐渐激发入导带而价带空穴很快被俘获完以后,电子的俘获起主导作用时, Cr<sup>4+</sup> 的 EPR 信号才表现为下降。

实验表明,光照停止后 Cr<sup>4+</sup> EPR 信号幅度衰减速度有很大差别。温度为 70K 时,有的样品中 Cr<sup>4+</sup> 信号的衰减时常数可达数十分钟,而有的则短至几十秒。估计,这也与是否存在对电子有陷阱作用的深能级有关。

中子辐照对 Cr<sup>4+</sup> 态 EPR 信号的影响的研究表明,在经上述条件中子辐照的样品中,无论在什么温度下,都检测不到 Cr<sup>4+</sup> 的信号。一种可能的解释是,中子辐照使 Cr 脱变为 Mn,从而检测不到 Cr<sup>4+</sup>。但是这种解释在这里是不能成立的,因为,在我们的 EPR 实验中既没有见到中照后样品中有 Mn 的信号,也没有发现 Cr<sup>2+</sup> 的 EPR 信号幅度因中照而发生明显变化。所以,我们倾向于如下解释。以往的研究认为<sup>[6,13]</sup>, Cr<sup>4+</sup>(d<sup>2</sup>) 态的形成过程是由于 d<sup>2</sup>-d<sup>3</sup> 能级上的一个 d<sup>3</sup> 中心在光照时从价带获得一个电子形成 d<sup>4</sup> 中心(Cr<sup>2+</sup> 态),另一个 d<sup>3</sup> 中心随即俘获价带中的这一空穴变为 d<sup>2</sup> 中心(Cr<sup>4+</sup> 态),即



据此,我们认为, GaAs:Cr 样品经中子辐照后在禁带中产生大量复合中心,致使 d<sup>3</sup> 中心俘获空穴的几率大大降低,也就不能检测到 Cr<sup>4+</sup> 的 EPR 信号了。

我们至今未发现 Cr<sup>3+</sup>(3d<sup>3</sup>) 态的 EPR 信号。据报道<sup>[3(a)]</sup>,当样品测试温度高于 5K 时, Cr<sup>3+</sup> 的 EPR 信号幅度就大大下降。我们之所以没见到 Cr<sup>3+</sup> 的 EPR 信号,估计是我们的测试温度还不够低。

## 参 考 文 献

- [1] U. Kaufmann and J. Schneider, *Solid State Commun.*, **20**, 143(1976).
- [2] G. H. Stauss and J. J. Krebs, *Gallium Arsenide and Related Compounds* (Edinburgh-1976), edited by C. Hilsman (Institute of Physics and Physical Society, London, 1977), p. 84.
- [3] J. J. Krebs and G. H. Stauss, (a) *Phys. Rev.*, **B15**, 17(1977), (b) *Phys. Rev.*, **B16**, 971(1977).
- [4] B. Frick and D. Siebert, *Phys. Stat. Sol.*, **a41**, K187(1977).
- [5] A. Colzene, C. Poiblaud and C. Schwab, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5431(1979).
- [6] G. H. Stauss, J. J. Krebs, S. H. Lee and E. M. Swiggard, *Phys. Rev.*, **B22**, 3141(1980).
- [7] N. K. Gozwami, R. C. Newman and J. E. Whitehouse, *Solid State Commun.*, **36**, 897(1980).
- [8] J. E. Whitehouse, N. K. Gozwami and R. C. Newman, *J. Phys.*, **C14**, L139(1981).
- [9] O. V. Yakunenko, V. A. Sklysherskii and V. V. Teslenko, *Sov. Phys. Semicond.*, **17**, 918(1983).
- [10] J. P. J. McCann, M. R. Brozel and L. Eaves, *J. Phys.*, **D17**, 1851(1984).
- [11] R. Jablonski and M. Palczewska, *Acta Phys. Pol.*, **A73**, 415(1988).
- [12] M. A. Reschikov, A. E. Vasil'ev, N. P. Il'in and V. F. Masterov, *Sov. Phys. Semicond.*, **23**, 506(1989).
- [13] J. W. Allen 1985 Deep Centres in Semiconductors ed. S. Pantelides (New York: Gordon and Breach).

## Photo-EPR Study of Cr<sup>4+</sup>(3d<sup>2</sup>) State in GaAs:Cr

Mao Jinchang, Fu Jishi, Wu En, Qin Guogang

(Department of Physics, Beijing University)

Wang Yonghong and Ma Bichun

(Beijing General Research Institute of Non-Ferrous Metals)

### Abstract

The photo-EPR Study of Cr<sup>4+</sup> in Semi-insulated GaAs:Cr is reported. The experimental results show that there is a maximum of the Cr<sup>4+</sup> EPR signal amplitude as a function of temperature in the temperature range 20—30K. It is discovered for the first time that after turning off the white light the Cr<sup>4+</sup> EPR signal increased before coming to decay. The neutron irradiation can restrain the Cr<sup>4+</sup> EPR signal, but almost has no influence on the Cr<sup>2+</sup> signal.

**Key words** Deep levels in semiconductors, Chromium in gallium arsenide, Electron paramagnetic resonance