

Собственная фотопроводимость фосфида галлия, компенсированного медью

© Н.Н. Прибылов, В.А. Буслов, С.И. Рембеза, А.И. Спирин, С.А. Сушков

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 5 августа 1998 г. Принята к печати 2 февраля 1999 г.)

Исследована собственная проводимость фосфида галлия, легированного медью. Обнаружено, что увеличение интенсивности падающего на образец светового потока приводит к появлению в области полосы фундаментального поглощения дополнительного максимума фотопроводимости, что можно рассматривать как аномалию. Установлена зависимость вида спектра фотопроводимости от энергии квантов дополнительной подсветки образца. Результаты объясняются изменением времени жизни неосновных носителей заряда по глубине образца из-за реконструкции центров меди. Приводится выражение для спектра фотопроводимости, качественно описывающее эксперимент.

Об аномалиях кинетики собственной фотопроводимости и ее инфракрасного гашения в GaP:Cu сообщалось ранее [1,2]. В настоящей работе приводятся и обсуждаются новые спектры фотопроводимости, полученные нами в компенсированных медью образцах фосфида галлия.

Основные экспериментальные результаты

Исходный фосфид галлия представлял собой пластины толщиной 1 мм, вырезанные из монокристалла, выращенного методом Чохральского, легированного теллуром, с концентрацией электронов $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $130 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Диффузионное насыщение медью осуществлялось в вакуумированных кварцевых ампулах из напыленного на поверхность образцов слоя металла. Температура легирования в течение 24 ч составляла $900 \div 910^\circ\text{C}$. По окончании диффузионного отжига образцы закалялись путем сбрасывания ампул в воду, обрабатывались абразивными порошками, полировались и травились в смеси плавиковой и азотной кислот. Контакты из эвтектики In–Ga наносились на полированную поверхность образцов в виде двух параллельных полосок, длиной $6 \div 8 \text{ мм}$ с зазором между ними $2 \div 3 \text{ мм}$. Интерес представляет прежде всего область межзонных переходов, где вид спектра фототока через образец изменялся в зависимости от интенсивности излучения, контролируемой путем изменения размеров щелей монохроматора. Сигнал фотопроводимости измерялся в режиме постоянного поля по модуляционной методике с синхронным детектированием. Световой поток галогеновой лампы накаливания мощностью 500 Вт фокусировался на входной щели монохроматора МДР-23 и модулировался после его выходной щели. Модулированный с частотой около 300 Гц свет проходил через светофильтр и фокусировался на поверхности образца. На рис. 1 приведены спектры, полученные при равномерном освещении межэлектродного зазора нормально падающим светом. Все приведенные в работе спектры соответствуют режиму

сильного возбуждения, т.е. ток в цепи при освещении образца значительно превышал темновое значение.

Важной особенностью изучавшихся образцов являются большие времена жизни в них электронов $\tau_n \sim 1 \text{ с}$, что соответствует значениям диффузионной длины $L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = \sqrt{\mu_n k T \tau_n / e} \approx 1 \text{ см}$ (D_n — коэффициент диффузии, μ_n — подвижность электронов, T — температура), превышающей все характерные размеры образца. Подтверждением сказанному является возможность регистрировать спектр фотопроводимости образца толщиной $\sim 1 \text{ мм}$ в собственной области, освещая его светом со стороны, противоположной той, на которую нанесены контакты.

Увеличение интенсивности светового потока приводит к появлению в области полосы фундаментальных переходов дополнительного максимума фотопроводимости. Выбрав произвольным образом длину волны излучения, можно на основании данных рис. 1 получить сверхлинейную люкс-амперную характеристику, о чем свидетельствовали результаты [1]. Появление в области собственного поглощения GaP особенности на спектральной зависимости фототока можно рассматривать как аномалию, поскольку здесь выполняется условие приповерхностной генерации и должно иметь место насыщение фотопроводимости [3]. Мы полагаем, что эта аномалия определяется спецификой поведения меди, очувствляющей собственную фотопроводимость фосфида галлия. Для выяснения возможных причин появления наблюдаемых спектров нами были проведены измерения фотопроводимости при наличии дополнительной засветки поверхности образца монохроматическим излучением и изучено влияние контактов на вид спектров.

Установлено, что в собственной области спектра фотопроводимости, вызываемая модулированным излучением, резко возрастает при дополнительном освещении поверхности образца немодулированным коротковолновым излучением от второго источника. Вид спектра в этом случае сильно зависит от длины волны излучения немодулированного светового потока (рис. 2). Осве-

шение сравнительно слабо поглощаемым собственным светом просто увеличивает величину фотопроводимости по сравнению с той, что регистрируется без подсветки. Переход подсветки в коротковолновую область (энергия фотонов $h\nu_0 \geq 2.58$ эВ), когда величина коэффициента поглощения фосфида галлия начинает превышать $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ [4], приводит к качественному изменению вида спектра и проявлению в нем четко выраженной структуры. Из рис. 2 видно, что положение максимумов наблюдаемых полос находится в зависимости от энергии квантов немодулированной подсветки $h\nu_0$.

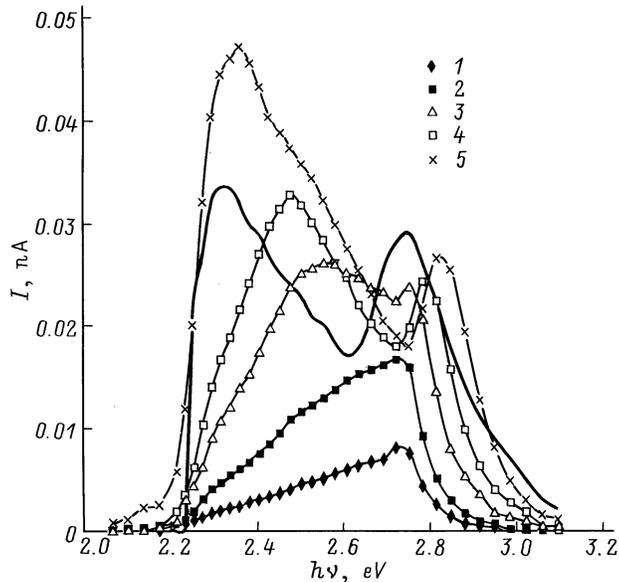


Рис. 1. Спектры фототока (I) образца GaP, легированного Cu при 900°C , в зависимости от раскрытия щелей монохроматора d , мм: 1 — 0.5, 2 — 0.6, 3 — 0.7, 4 — 0.8, 5 — 1.1. Сплошная линия — результат вычислений по формуле (1).

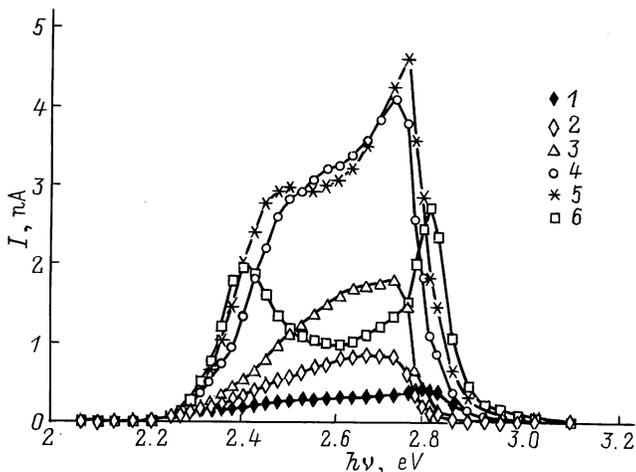


Рис. 2. Вид спектра фототока (I) образца GaP:Cu без подсветки (I) и при немодулированной подсветке с энергией квантов $h\nu_0$, эВ: 2 — 2.29, 3 — 2.38, 4 — 2.53, 5 — 2.58, 6 — 2.88.

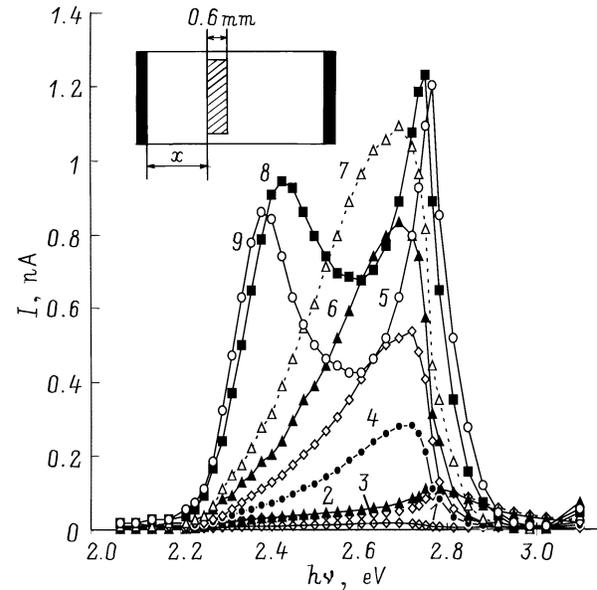


Рис. 3. Спектры фототока (I) GaP:Cu в зависимости от расстояния x возбуждаемой светом области относительно контакта с отрицательным потенциалом. x , мм: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 1, 4 — 1.4, 5 — 1.5, 6 — 1.6, 7 — 1.7, 8 — 1.9, 9 — 2.

Вольт-амперные характеристики образца с контактами в темноте при измерениях на постоянном токе имеют практически линейный вид, однако, как показали измерения частотной зависимости полного сопротивления, контакты к образцу являются запирающими. При локальном освещении полоской модулированного света области вблизи контакта с отрицательным потенциалом наблюдается наименьший фототок. Смещение светового зонда в сторону противоположного электрода сопровождается ростом фототока с одновременным изменением его спектра (рис. 3).

Для выяснения роли контактов в наблюдаемом эффекте были выполнены измерения величины фототока, вызванного собственным модулированным освещением с фиксированной длиной волны. Свет направлялся в зазор между электродами, а немодулированное сканирующее по спектру излучение фокусировалось в ограниченной области вблизи положительного контакта. Из рис. 4 видно, что дополнительное локальное освещение образца вблизи контакта одинаково увеличивает фототок в цепи независимо от энергии фотона $h\nu_0$. Это объясняется увеличением концентрации электронов в зоне проводимости за счет оптического возбуждения, что может быть обеспечено только благодаря их большому времени жизни.

Воздействие подсветки на ток фотопроводимости I у отрицательного контакта мало, что связано, по нашему мнению, с малым временем жизни здесь электронно-дырочных пар.

Обсуждение экспериментальных данных

Возможных причин наблюдаемых закономерностей может быть несколько: резкое изменение под действием света в узком спектральном диапазоне скорости поверхностной рекомбинации фосфида галлия, проявление эффектов возбуждения d -оболочки примеси меди, индуцированная светом и связанная с примесью неоднородность материала.

Первое предположение носит чисто гипотетический характер, поскольку, как нам известно, ничего подобного на других образцах GaP ранее не наблюдалось. Если бы имело место оптическое подавление поверхностной рекомбинации, то вид спектров на рис. 4 должен был бы повторять ход зависимостей на рис. 1–3, что на самом деле отсутствует.

Второе предположение частично может оправдываться близостью энергии коротковолнового максимума резонансного вида $\sim 2.7 \div 2.8$ эВ и энергии возбуждения $3d^9$ -оболочки меди в неорганических соединениях [5]. Ввиду сравнительно высокой растворимости меди в образцах оно не столь маловероятно, однако трудно предположить, что внутрицентровое возбуждение примеси способно доминировать в полосе собственных переходов. Кроме того, положение линии внутрицентрового возбуждения не должно изменяться.

Влияние неоднородности полупроводникового материала на спектр его фоточувствительности рассматривалось в работе [6], где на примере арсенида галлия было показано, что распределение по образцу рекомбинационного параметра и абсорбционных характеристик может привести к наблюдению в спектрах фотопроводимости дополнительных экстремумов за краем полосы фундаментального поглощения.

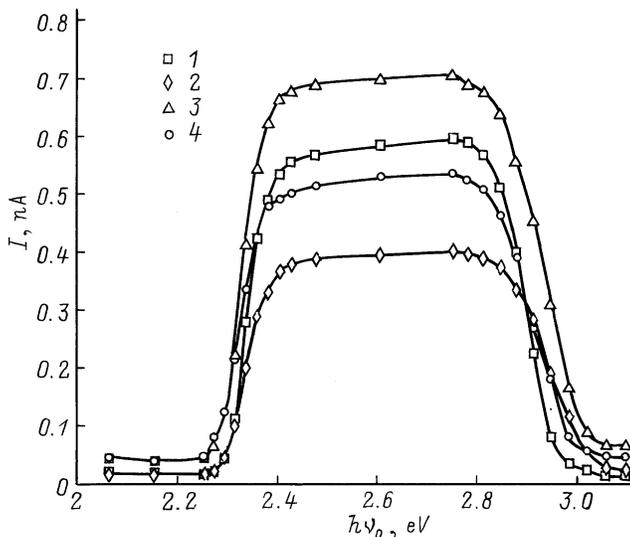


Рис. 4. Влияние немодулированного освещения контакта на фототок (I), вызванный квантами с разной энергией $h\nu$, эВ: 1 — 2.58, 2 — 2.48, 3 — 2.34, 4 — 2.29.

В нашем случае можно использовать схему [6], где каждый i -й слой образца характеризуется своим временем релаксации τ_i , но при одинаковом коэффициенте поглощения α . Полагается, что плотность генерации приведена к единице площади, квантовый выход η постоянен в каждом слое, изменение подвижности μ от слоя к слою мало.

Поглощение излучения в образце может быть записано в виде $G_i = J_i[1 - \exp(-\alpha t_i)]$, и соответственно прозрачность слоя полупроводника для потока излучения — $J_{i+1} = J_i \exp(-\alpha t_i)$. Здесь G_i — поглощенный поток квантов в i -м слое, J_i, J_{i+1} — соответственно падающий и прошедший поток квантов через i -й слой толщиной t_i .

Принимая фотопроводимость $\Delta\sigma$ всего образца как включающую аддитивно вклады от каждого слоя, можно записать

$$\Delta\sigma = A \{ 1 - \exp(-\alpha t_1) + \theta_2 \exp(-\alpha t_1) [1 - \exp(-\alpha t_2)] + \theta_3 \exp(\alpha t_1 - \alpha t_2) [1 - \exp(-\alpha t_3)] + \dots \}, \quad (1)$$

где $A = J_1 e \mu \eta \tau_1$, $\theta_i = \tau_i / \tau_1$.

В нашем случае для объяснения наблюдаемых экспериментально экстремумов спектральной зависимости фототока необходимо рассмотреть по крайней мере четырехслойную структуру, обеспечивающую качественное согласие с экспериментом. Условия наблюдения экстремумов описываются выражением

$$\alpha_{\text{extr},j} = \frac{1}{t_{i+1}} \ln \left[\frac{\theta_{i+1}}{\theta_{i+1} - 1} \left(1 + t_{i+1} / \sum_{i=1}^4 t_i \right) \right]. \quad (2)$$

Из (2) следует, что для четырехслойной структуры с монотонной спектральной зависимостью α при выполнении условия $\tau_1 < \tau_2 > \tau_3 < \tau_4$ возможно образование трех экстремумов. Поскольку величина коэффициента поглощения α при межзонных переходах изменяется в широких пределах, в спектре фотопроводимости проявляются особенности, отмеченные в [6].

1) $\alpha(\lambda) \leq \alpha_{\text{extr}1}$. В этом случае спектр фотопроводимости повторит ход $\alpha(\lambda)$ в соотношении $\Delta\sigma \sim [\alpha(\lambda)]^n$ — область слабого поглощения, когда оптическая генерация идет преимущественно в объеме образца (слой t_4), где постоянная времени жизни электронов τ_4 велика. Здесь и далее $n \geq 1$ [6].

2) $\alpha(\lambda) \sim \alpha_{\text{extr}1}$. В точке $\alpha(\lambda) = \alpha_{\text{extr}1}$ появляется пик фотопроводимости, а при $\alpha_{\text{extr}2} > \alpha(\lambda) > \alpha_{\text{extr}1}$ ход спектра фотопроводимости зеркально перевернут относительно $\alpha(\lambda)$, $\Delta\sigma \sim [\alpha(\lambda)]^{-n}$ — в этом диапазоне излучение в основном поглощается в слое t_3 с малым временем жизни электронов τ_3 .

3) $\alpha_{\text{extr}3} > \alpha(\lambda) > \alpha_{\text{extr}2}$. Спектр фотопроводимости имеет вид зависимости $\alpha(\lambda)$, $\Delta\sigma \sim [\alpha(\lambda)]^n$ — это случай генерации в слое t_2 с большим временем жизни электронов τ_2 .

4) $\alpha(\lambda) > \alpha_{\text{extr}3}$. Спектр имеет вид $\Delta\sigma \sim [\alpha(\lambda)]^{-n}$ и соответствует спаду фотопроводимости в области 2 из-за сильного поглощения света в приповерхностном слое t_1 с малым временем жизни электронов τ_1 .

Объяснение эффекта расслоения образца по признаку рекомбинационного параметра под действием собственного света можно осуществить исходя из представлений о характере поведения примесных центров меди, рассмотренных ранее [2]. В компенсированном образце GaP:Cu помимо ионизованных примесных атомов исходной мелкой примеси теллура доминируют в основном фотосенсибилизирующие ионизованные глубокие акцепторные центры меди A^- ($E_A = E_v + 0.51$ эВ) при относительно небольшой концентрации рекомбинационных ионизованных центров меди — доноров B^+ ($E_B = E_v + 0.7$ эВ). Предполагается возможность осуществления обратимого перехода центров A в центры B , понижающего энергию кристалла. В условиях равновесия эти центры распределяются в объеме образца практически равномерно, поддерживая концентрационный баланс между собой.

Фотогенерация электронно-дырочных пар происходит в пределах слоя, определяющегося коэффициентом поглощения света на данной длине волны. При наличии в материале эффекта очувствления собственной фотопроводимости дырки практически полностью захватываются центрами меди в области генерации состояниями A^- , а электроны, имеющие большие времена жизни, диффундируют с учетом поля захватываемых дырок в объем образца. При они захватываются в основном центрами B^+ . По мере увеличения интенсивности засветки уровень B заполняется электронами, а объем образца приобретает электронный тип проводимости. Избыточность электронов, определяющаяся их диффузией из области оптической генерации, приводит к реконструкции центров B в центры A , которые в ионизованном состоянии становятся очувствляющими фотопроводимость ловушками для дырок. При этом время жизни электронов в объеме образца увеличивается.

Если свет поглощается сильно и оптическая генерация осуществляется у поверхности образца в области пространственного заряда t_1 , t_2 , то неравновесные дырки за счет диффузии и дрейфа накапливаются в центрах A за ее пределами. Здесь формируется слой t_3 с дырочным типом проводимости и происходит реконструкция ловушечных центров A в рекомбинационные центры B . Время жизни электронно-дырочных пар в слое t_3 при этом уменьшается. Таким образом, в результате освещения происходит "расслоение" образца по отношению к временам жизни электронов и дырок. Это расслоение должно усиливаться по мере увеличения интенсивности падающего на поверхность излучения. Вблизи поверхности, в области дебаевского экранирования $\sim L_D = \sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 kT / \epsilon^2 n_0}$, накоплению дырок препятствует поле поверхностного потенциала, поэтому здесь должны преобладать преимущественно акцепторные состояния A^- примеси меди даже при отсутствии освещения. На такую возможность указывают результаты рис. 3, где возрастание чувствительности образца к свету имеет место вблизи контакта с положительным потенциалом. Таким образом, время жизни электронов проводимости в образцах GaP:Cu может изменяться в направлении распростра-

нения собственного света, проходя через максимум в области дебаевского экранирования и через минимум в соседней области реконструкции центров. В ситуации, когда образец возбуждается двумя потоками, пространственная неоднородность рекомбинационного параметра индуцируется немодулированным излучением. В случае единственного светового потока неоднородность формируется им же, что приводит к наблюдаемой зависимости вида спектра от уровня возбуждения. Принимая в (1) за t_1 толщину нарушенного слоя ~ 0.3 мкм, в качестве t_2 — длину дебаевского экранирования $L_D \sim 3$ мкм, t_3 — размер области реконструкции ~ 20 мкм, в качестве t_4 — толщину образца 1 мм, можно получить на основе известного вида спектра поглощения $\alpha(\nu)$ [4] рассчитанную спектральную зависимость фототока (рис. 1). Подбор параметров $\theta_1 = 10^{-4}$, $\theta_2 = 5$, $\theta_3 = 10^{-2}$, $\theta_4 = 3.5$, $A = 10^{-2}$ осуществлялся с целью получения согласия расчетной зависимости с экспериментом. На спектрах рис. 1 видно, что в ограниченной области энергий квантов может наблюдаться как сверхлинейный рост фототока, так и дифференциальная отрицательная фотопроводимость. В обоих случаях это происходит из-за изменения времени жизни электронов в разных слоях образца. Экспериментальные данные, обсуждаемые нами, имеют некоторые аналоги. Появление дополнительных экстремумов в спектрах собственной фотопроводимости германия наблюдали ранее [7]. В этих экспериментах осуществлялась перезарядка поверхностных состояний и изменялся изгиб зон разрешенных энергий полупроводника при подаче напряжения на ячейку, включающую контакт Ge-электролит.

Список литературы

- [1] В. Goldstein, S.S. Perlman. Phys. Rev., **148**, 715 (1966).
- [2] Н.Н. Прибылов, С.И. Рембеза, А.И. Спирин, В.А. Буслов, С.А. Сушков. ФТП, **32**(10), 1165 (1998).
- [3] И. Аут, Д. Генцов, К. Герман. *Фотоэлектрические явления* (М., Мир, 1980).
- [4] В.В. Соболев. *Оптические фундаментальные спектры соединений группы A^3B^5* (Кишинев, Штиинца, 1979) с. 46.
- [5] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах* (М., Наука, 1976) с. 119.
- [6] К. Кустов, В.П. Орлов, В.А. Преснов, Б.С. Азиков. ФТП, **4**(4), 669 (1970).
- [7] Г.Г. Карева, П.П. Коноров. ФТП, **4**(2), 271 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова

Intrinsic photoconductivity of copper-doped gallium phosphide

N.N. Pribylov, V.A. Buslov, S.I. Rembeza, A.I. Spirin,
S.A. Sushkov

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract Intrinsic photoconductivity of copper-doped gallium phosphide was investigated. It was found that the increase in light intensity gives an additional photoconductivity peak in the fundamental band region. The abnormal photoconductivity phenomenon was studied by analyzing the photoconductivity spectrum dependence on additional illumination of the sample. Interpretation of experimental results is given in terms of variation of the minor carrier life time throughout the sample as a result of copper impurity center reconstruction. Photoconductivity spectra are described qualitatively by a formula presented.

E-mail: spirin@ns1.vstu.ac.ru