

©1994 г.

## ДИОДНЫЕ СТРУКТУРЫ Pd-p-GaP(Mn): ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ВОДОРОДА

*С.В.Слободчиков, Г.Г.Ковалевская, М.М.Мередов,  
Е.В.Руссу, Х.М.Сализов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 7 ноября 1993 г. Принята к печати 7 декабря 1993 г.)

Проведены исследования вольт-амперных характеристик, спектральной фотоэдс и влияния на них водорода в диодных структурах Pd-p-GaP, где p-GaP получен методом Чохральского, легирован Mn и имел  $p_0 = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Установлено, что механизм токопрохождения определяется двойной инжекцией носителей тока в слой p-GaP, ограниченной пространственным зарядом на центрах захвата, созданных Mn. Вольт-амперная характеристика включает омический участок, переходящий в квадратичный. Спектральная кривая фотоэдс не имеет участка собственного (межзонного,  $\lambda < 0.55 \text{ мкм}$ ) возбуждения и содержит только фаулеровский длинноволновой хвост, из которого определена высота барьера Шоттки  $\varphi_B = 1.2 \text{ эВ}$ . Под импульсным воздействием водорода темновые токи уменьшаются в 2-2.5 раза, а фотоэдс убывает в 2.5 раза, и эти изменения связаны с изменением коэффициента инжекции контакта Pd-p-GaP в связи с увеличением высоты барьера в атмосфере водорода на 20 мэВ.

Исследования диодных структур на основе фосфида галлия, легированного переходными металлами, представляют интерес в нескольких отношениях. В частности, они позволяют сделать оценку целесообразности выбора полуизолирующего материала в качестве подложки для создания малоинерционных полупроводниковых приборов (переключателей, светодиодов и др.). Далее, анализ механизма токопрохождения, а это, как правило, тот или иной вид тока, ограниченного пространственным зарядом, позволяет установить роль коэффициентов инжекции электронов и дырок и их изменение при вариации свойств того или другого контакта. Эта вариация, в частности, может быть осуществлена действием соответствующей газовой сферы. В ряде работ [1-5], выполненных нами в последние годы на диодных структурах различных видов (диоды Шоттки, МДП структуры и др.) с палладиевым контактом на основе InP, InGaAsSi, было выявлено сильное влияние водорода на фотоэлектрические и электрические характеристики, причем фотоэдс (или фототок) изменяются больше,

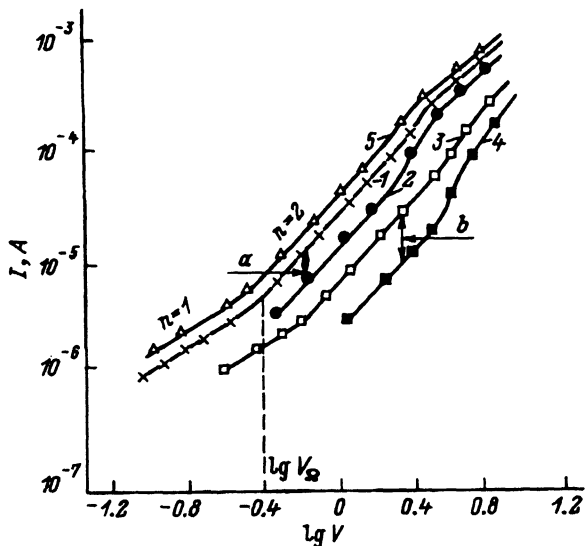


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики диодных структур Pd-p-GaP(Mn): 1 и 3 — прямая и обратная ветви соответственно, 2 и 4 — то же в атмосфере с H<sub>2</sub>, 5 — вольт-амперная характеристика образца без барьера Шоттки; изменение прямого тока в H<sub>2</sub> I<sub>0</sub>/I<sub>H<sub>2</sub></sub> = 2 (точка a), обратного I<sub>0</sub>/I<sub>H<sub>2</sub></sub> = 2.5 (точка b).

чем темновой ток. Это дало возможность предложить использование фотоэлектрического метода регистрации для создания детекторов водорода и других газов. В [6] нами приведены предварительные данные по влиянию водорода на темновой ток структуры Pd-n-GaP.

В данной работе изложены некоторые результаты исследований электрических и фотоэлектрических характеристик диодных структур Pd-p-GaP(Mn) и изменение их в атмосфере водорода.

Для создания диодных структур использовались кристаллы GaP, легированные марганцем в процессе выращивания по методу Чохральского. Концентрация дырок при T = 295 К составляла p<sub>0</sub> = 3 · 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>, а ρ = 2 · 10<sup>4</sup> Ом · см. После стандартных операций полировки и химической очистки поверхности наносился палладий напылением в вакууме 10<sup>-5</sup> Тор; толщина нанесенных слоев ~ 400–500 Å и площадь 3.14 · 10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>. Омические контакты создавались напылением сплава Ag/Zn.

На рис. 1 приведены типичные вольт-амперные характеристики исследованных структур в прямом («+» на GaP(Mn)) и обратном направлении (кривые 1, 3). За начальным омическим участком в прямой ветви следует квадратичная зависимость тока от напряжения I = αV<sup>2</sup>, переходящая далее в область с менее резкой зависимостью. Обратная ветвь имеет те же характерные зависимости, но со смещенными критическими напряжениями перехода одной области в другую. Наличие квадратичной зависимости свидетельствует о токопрохождении, ограничиваемом пространственным зарядом либо свободных носителей, либо связанных с присутствием глубоких ловушек. Следует ожидать, что глубокие центры Mn [7] при высокой степени компенсации их донорами начального фона Nd должны быть ловушками инжектированных носителей тока. Образцы, исследованные нами, по своим электрическим характеристикам очень близки к образцам серии E работы [7], имея практически одинаковые концентрации и подвижности дырок. Начальный фон донорных примесей в наших образцах

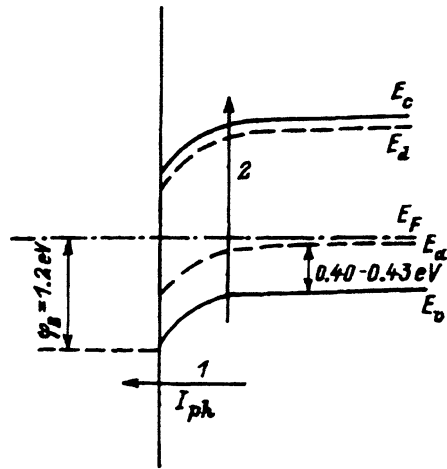


Рис. 2. Зонная схема структуры Pd-p-GaP(Mn).

$N_d \simeq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , и, с учетом того что  $g(m^*/m_0)^{3/2}(N_a - N_d)/N_d = 1.8$  [7] при  $g = 4$ ,  $m^* = 0.6m_0$ , будем иметь  $N_a \simeq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Тогда равновесный уровень Ферми  $\xi_p = E_a + kT \ln [N_d/(N_a - N_d)]$  практически совпадает с  $E_a = 0.40-0.43 \text{ эВ}$  [7] (рис. 2). В нашем случае, таким образом, следует учитывать наличие равновесных тепловых носителей тока, и пространственный заряд создается не инжектированными свободными носителями, а зарядами, находящимися на глубоких рекомбинационных центрах  $N_a$ . В этом случае, согласно [8], плотность тока

$$J = J_n = \frac{9}{8} q T_n \mu_n \mu_p \frac{V^2}{L^3}, \quad (1)$$

где  $L$  — толщина подложки p-GaP, а все остальные символы имеют обычное значение. Мы полагаем, что  $\sigma_p \gg \sigma_n$  благодаря кулоновскому захвату отрицательно заряженными скомпенсированными центрами

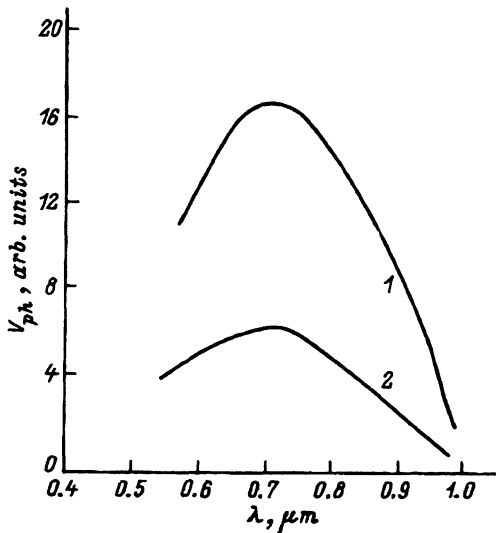


Рис. 3. Спектральная фотоэдс структуры Pd-p-GaP(Mn): 1 — без  $\text{H}_2$ , 2 — с  $\text{H}_2$ .

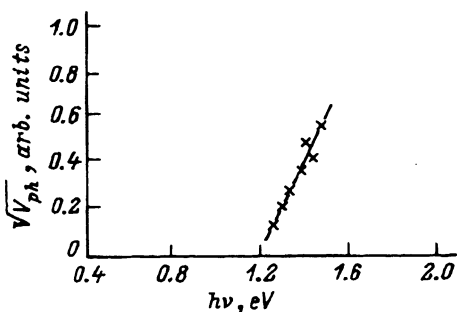


Рис. 4. Зависимость фотоответа в длинноволновой области от энергии фотонов в координатах  $V_{ph}^{1/2} = f(h\nu)$ .

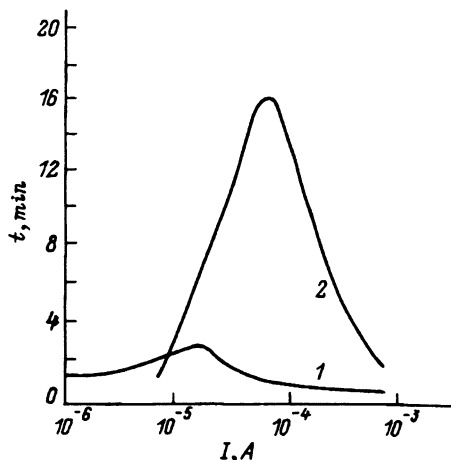


Рис. 5. Зависимость времен релаксации прямого (1) и обратного (2) тока от уровня инжекции после импульсного действия  $H_2$ .

$N_a$ . Оценка  $\tau_n$  по (1) при  $\mu_n \approx \mu_p \approx 10^2$  см<sup>2</sup>/В·с,  $L = 5 \cdot 10^{-2}$  см дает относительно большое значение времени жизни электронов  $\tau_n \approx 4 \cdot 10^{-5}$  с. Другая оценка  $\tau_n$  по критическому напряжению  $V_\Omega$  (рис. 1), соответствующему переходу омического участка вольт-амперной зависимости в квадратичный, когда время пролета электронов становится приблизительно равным времени их жизни, дает тот же порядок величины  $\tau_n \approx L^2/\mu_n V_\Omega \approx 7 \cdot 10^{-5}$  с (с  $V_\Omega = 0.35$  В). Время жизни дырок должно быть очень малым. В этой связи характерным является измерение спектральной фотоэдс (рис. 3). В области собственного поглощения ( $\lambda < 0.55$  мкм) фотоэдс резко падает, становясь исчезающе малой, и выявляется только на более длинноволновом участке спектральной кривой. Длинноволновый хвост, перестроенный в зависимости  $V_{ph}^{1/2} = f(h\nu)$  (рис. 4), дает отсечку на оси энергии фотонов, равную высоте барьера Шоттки  $\varphi_B \approx 1.2$  эВ (рис. 2). Эта фаулеровская фотоэдс связана с переходом неравновесных дырок из *p*-GaP в Pd (переход 1), т.е. электронов в *p*-GaP, в то время как фотоэдс из-за межзонного перехода (переход 2) крайне мала вследствие невысокого коэффициента поглощения, малой диффузионной длины дырок  $L_p$ , обусловленной захватом их на глубокие центры марганца, и высокой поверхностной рекомбинацией у границы с палладием.

Под воздействием газовой атмосферы, содержащей водород, изменяются как электрические, так и фотоэлектрические характеристики структуры. На рис. 1 представлена типичная картина изменения вольт-амперной характеристики под импульсным действием водорода (кривые 1–4). Ток уменьшается примерно в 2 раза в прямой ветви (кривые 1, 2), в обратной ветви уменьшение несколько больше — в 2.5 раза (кривые 3, 4). Изменение токов определяет только контактную область Pd-*p*-GaP и связано с наличием барьера Шоттки. Так, например, вольт-амперные зависимости образцов, где барьера Шоттки не было (кривая 5), не изменялись под действием водорода. Изменение

токов в атмосфере водорода вполне объясняется изменением коэффициента инжекции палладиевого контакта. Ранее [5] мы уже отмечали, что в диодных структурах на основе  $p$ -Si в атмосфере водорода барьер Шоттки возрастает. В данном случае поведение контакта Pd- $p$ -GaP аналогично. Величина дырочной компоненты тока  $J_p$  (ток насыщения) определяется известным соотношением

$$J_p = A^* T^2 \exp(-q\varphi_B/kT), \quad (2)$$

где  $A^*$  — эффективная постоянная Ричардсона. Тогда из (2) с учетом определенного значения  $\varphi_B$  и изменения прямого тока в атмосфере  $H_2$  получим, что высота барьера Шоттки возрастает на  $\approx 20$  мэВ. Уменьшение фаулеровской фотоэдс в атмосфере водорода (рис. 3, кривая 2), достигающее в  $\lambda_{\max} \approx 0.72$  мкм около 2.5 раз, также связано с отмеченным ростом барьера Шоттки. Качественно, но не количественно, подобны и времена релаксации темнового тока фотоэдс после импульсного воздействия водорода. Если нарастание тока и фотоэдс практически безынерционно, то спад фотоэдс составляет 40–60 с, а спад прямого тока в зависимости от уровня инжекции — от 30 с до 3 мин и обратного тока может достигать 16 мин (рис. 5). Как было показано в [9], есть основания считать, что молекулы водорода, диффундируя в глубь палладия, диссоциируют на положительно заряженные ионы, и, кроме того, последние могут образовывать дипольные слои у контакта с полупроводником. Основываясь на этих представлениях, можно полагать, что более высокие времена релаксации обратного тока по сравнению с прямым связаны с тем, что приложенное электрическое поле замедляет дрейф ионов  $H^+$  из приповерхностной области  $p$ -GaP, и резкий спад времени релаксации при высоких уровнях инжекции обусловлен нейтрализующим влиянием собственного пространственного заряда полупроводника на глубоких ловушках. Спад прямого тока и фотоэдс имеет один порядок величины и определяется скоростью ре-диффузии и дрейфа ионов водорода.

#### Список литературы

- [1] Г.Г. Ковалевская, А.М. Маринова, С.В. Слободчиков. ЖТФ, **59**, 155 (1989).
- [2] Г.Г. Ковалевская, Л. Кратена, М.М. Мередов, А.М. Маринова, С.В. Слободчиков. Письма ЖТФ, **15**, 55 (1989).
- [3] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков, В.М. Фетисова. ФТП, **26**, 1750 (1992).
- [4] С.В. Слободчиков, Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, А.В. Пенцов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов. Письма ЖТФ, **17**, 1 (1991).
- [5] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков. ЖТФ, **63**, 185 (1993).
- [6] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, А.В. Пенцов, Е.В. Руссу, С.В. Слободчиков, В.М. Фетисова. ЖТФ, **61**, 173 (1991).
- [7] A.O. Evwagaye, H.H. Woodbury. J. Appl. Phys., **47**, 1595 (1976).
- [8] K.I. Ashley, A.G. Milnes. J. Appl. Phys., **35**, 369 (1964).
- [9] H. Dannelun, I. Lundström, L.-G. Peterson. Surf. Sci., **193**, 109 (1988).

Редактор В.В. Чалдышев

# The Diode Structures Pd-*p*-GaP(Mn): Electrical and Photoelectrical Characteristics and the Effect of Hydrogen on Them

*S.V. Slobodchikov, G.G. Kovalevskaya, M.M. Meredov, E.V. Russu and Kh.M. Salikhov*

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute Russian Academy of Sciences, 194021  
St. Petersburg, Russia

Investigations of the current-voltage characteristics and the spectral photo-emf of Pd-*p*-GaP(Mn) diode structures have been carried out. The current transport mechanism, structure parameters and their variation in hydrogen atmosphere were determined.

---