

Фотопроводимость фосфида галлия, компенсированного медью

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

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 14 июля 1997 г. Принята к печати 23 декабря 1997 г.)

Эффекты автокомпенсации фосфида галлия при его диффузионном легировании медью, амфотерность электрической активности примеси, аномалии кинетики собственной фотопроводимости и ее ИК гашения объяснены в модели реконструкции связей примесного атома меди с ближайшим окружением. При этом акцепторное состояние связывается с узельной медью в тетраэдрической координации, а донорное обусловлено медью, связанной лишь с двумя из четырех атомов фосфора.

Введение

Поведение примеси меди в фосфиде галлия, в том числе методами фотопроводимости (ФП), исследовалось рядом авторов [1–7]. Основным интерес к GaP:Cu был обусловлен высокой чувствительностью материала к излучению в коротковолновой части видимого диапазона спектра, что связывают с наличием у примеси меди в запрещенной зоне энергий глубокого уровня с большой асимметрией сечений захвата для электронов и дырок [1].

В работе [2] было установлено наличие эффектов автокомпенсации фосфида галлия при диффузионном легировании медью: вне зависимости от типа проводимости исходного материала после его легирования получаются образцы с удельным сопротивлением от 10^4 до 10^{14} Ом·см при 300 К.

Результаты разных авторов, обобщенные в [3], сопоставимы: во всех работах отмечается присутствие доминирующих состояний "А" в полосе энергий $E = E_v + (0.5–0.55)$ эВ и, иногда, наличие состояний "В", определяемых в диапазоне энергий $E_v + (0.68–0.82)$ эВ. Принадлежность уровня В меди является дискуссионной, так как концентрации уровней А и В в исследовавшихся образцах не коррелировали между собой [3].

Поскольку до сих пор природа уровня В не определена, а его влияние на фотоэлектрические свойства GaP:Cu не исследовано, представляет интерес изучение ФП материала с разным уровнем легирования медью.

Методика эксперимента

Исходные образцы фосфида галлия представляли собой пластины толщиной 1 мм, вырезанные из монокристаллов, выращенных методом Чохральского и легированных теллуром с концентрацией электронов $4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и холловской подвижностью 130 см²/В·с. Диффузионное насыщение медью осуществлялось в вакуумированных кварцевых ампулах из напыленных на обе поверхности образцов слоев металла. Температура легирования варьировалась в диапазоне 800–1200°С, а время от 8 до 24 ч. По окончании отжига образцы

закачивались путем сбрасывания ампул в воду, обрабатывались абразивными порошками, полировались и травились в смеси плавиковой и азотной кислот. Контакты из индия наносились на свежеприготовленные образцы и обеспечивали линейность вольт-амперных характеристик (ВАХ) в широком интервале значений приложенного напряжения. Наиболее высокоомные образцы получены в температурном интервале 800–930°С. При комнатной температуре их удельное сопротивление составляло величины $3 \cdot 10^{10}$ Ом·см.

Измерения спектров ФП проводились при обычном и комбинированном возбуждении. В первом случае монохроматическое излучение от одного источника падало на поверхность образца нормально; при регистрации спектров комбинированного возбуждения, с использованием излучения двух монохроматоров — под углом примерно 45 градусов. Использовались модуляционная методика регистрации ФП, токовый сигнал усиливался и синхронно детектировался селективным фазочувствительным нановольтметром "UNIPAN 232В" с последующей регистрацией измерительно-вычислительным комплексом, входящим в состав спектрометра СДЛ-2, или на ленту самописца. Источниками излучения служили галогенная лампа накаливания "NARVA" мощностью 1 кВт и ксеноновая газоразрядная лампа. Во всех измерениях реализовывался режим постоянного поля. В качестве источника напряжения в случае высокоомных образцов использовался стабилизированный блок питания для фотоэлектронного умножителя УБПВ-1.

Основные экспериментальные результаты

1. Спектры фотопроводимости образцов GaP:Cu. ФП образцов при комнатной температуре (рис. 1) в длинноволновой части спектра характеризуется примесной полосой с порогом 0.7 эВ, имеющей максимум при 1.05 эВ, простирающейся до энергий квантов ~ 2 эВ, где имеет место резкое возрастание фототока вплоть до края полосы собственных переходов. Ввиду близости суммы энергий порогов полос к значению ширины запрещенной зоны фосфида галлия, можно полагать, что они связаны с

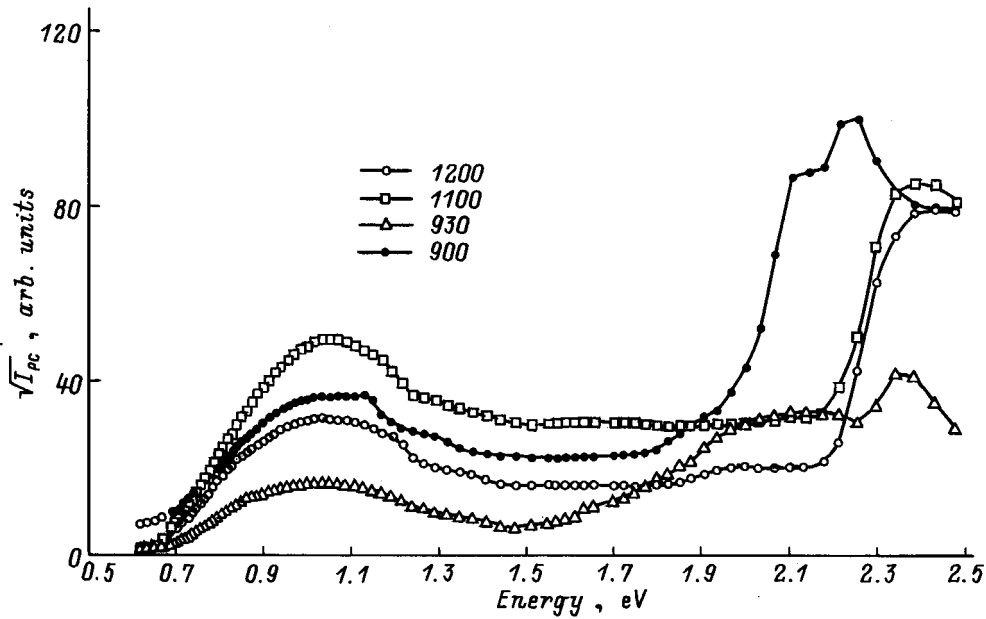


Рис. 1. Спектры ФП образцов GaP:Cu, легированных медью при различных температурах.

уровнем B , лежащим в нижней части запрещенной зоны и заполненным электронами частично.

Вид спектров фототока, протекающего через образец при комбинированном возбуждении, сильно зависит от интенсивности любого из потоков: можно получить как уменьшение величины модулированного тока, так и изменение его фазы, т.е. эффект гашения фотопроводимости. На рис. 2 показан спектр гашения собствен-

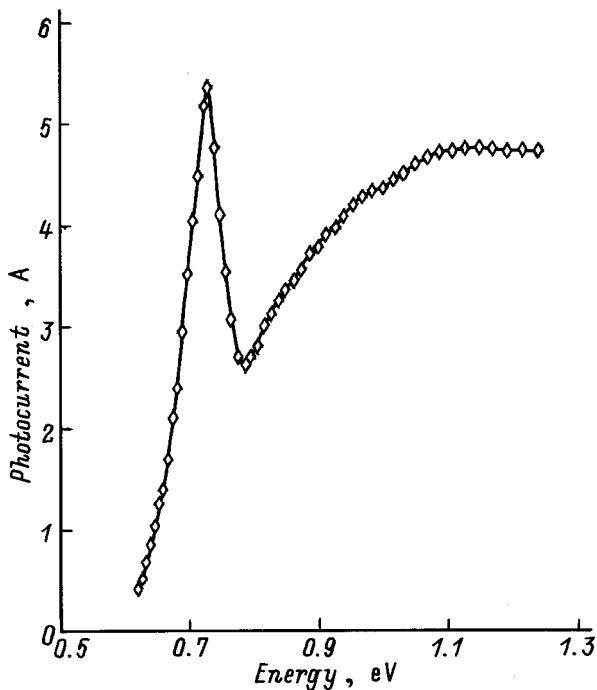


Рис. 2. Спектр гашения собственной ФП образца GaP:Cu, легированного при 930°C.

ной фотопроводимости. Видно, что в длинноволновой части немодулированная межзонная засветка выявляет новую полосу с порогом около 0.6 эВ. Очевидно, что этот результат подтверждает присутствие в исследуемых образцах центров, очувствляющих собственную фотопроводимость, а наблюдаемые пороги близки к данным других авторов [4,5].

2. *Релаксации собственной фотопроводимости.* Кинетика изменения ФП рис. 3 зависит от интенсивности возбуждения. При возбуждении после выдержки образца в темноте включение немодулированного света с длиной волны 547 нм ($h\nu = 2.27$ эВ $> E_g$) приводит сначала к быстрому, а потом к медленному нарастанию фототока до стационарного значения. Установлено, что скорость нарастания фототока на начальном участке зависит от времени между выключением и повторных включением света. Вид этой зависимости приведен на вставке рис. 3. После выключения света наблюдается экспоненциальное уменьшение тока в цепи образца практически до темнового значения с постоянной времени 1.2 с. Если повторное включение света осуществить сразу после достижения темнового фототока, то наблюдается только его быстрое нарастание до стационарного значения. Таким образом, образцы проявляют при комнатной температуре эффект памяти.

3. *Кинетика инфракрасного гашения собственной фотопроводимости.* В исследованных образцах наблюдается эффект инфракрасного (ИК) гашения собственной фотопроводимости. Кинетика гашения регистрировалась при энергия квантов 0.7 и 1.24 эВ, обеспечивающих возбуждение дырок только с уровня A в первом случае и с обоих уровней — во втором. При одинаковой глубине гашения, достигавшейся изменением ширины

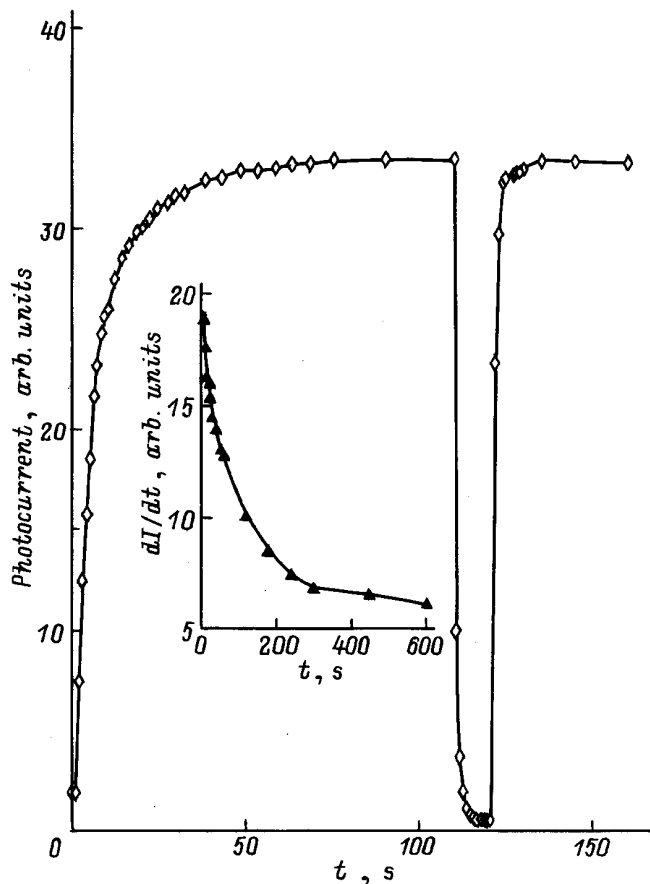


Рис. 3. Кинетика собственной ФП образца GaP:Cu, легированного при 930°C. На вставке — зависимость скорости нарастания фототока (dI/dt) в произвольных единицах от времени выдержки образца в темноте при комнатной температуре.

щелей монохроматора, релаксация фототока в пределах погрешности регистрирующих приборов не зависела от энергии квантов (рис. 4). Выключение ИК возбуждения вызывает еще большее уменьшение тока в цепи образца с последующим медленным восстановлением. Темп нарастания фототока после ИК гашения не зависит от интенсивности и длительности ИК облучения, определяется лишь глубиной гашения собственной фотопроводимости, и при постоянном уровне собственного света значительно ниже, чем после выдержки образца в темноте.

Обсуждение экспериментальных результатов

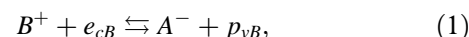
В приведенных экспериментальных результатах очевидны аномалии свойств GaP:Cu, выражающиеся в сильной зависимости вида кинетики нарастания фототока от времени выдержки образца в темноте и наблюдаемом при этом превышении скорости спада фотопроводимости над темпом ее нарастания. Этот феномен наблюдался в [1], но предметно не обсуждался. Качественное

объяснение наблюдаемых в фотопроводимости эффектов возможно на основе следующих предположений:

— при введении меди в запрещенной зоне фосфида галлия могут возникать два энергетических уровня: нижний, акцепторный — A и верхний, донорный — B , состояния которых, в зависимости от присутствия или отсутствия на них электронов, обозначаются как A^- , B^0 и A^0 , B^+ соответственно;

— нейтральное состояние примеси меди, являющееся акцептором (A^0), и нейтральное состояние меди, являющееся донором (B^0), эквивалентны по заряду и могут быть получены одно из другого при смене типа проводимости материала.

Эффект компенсации любого типа проводимости определяется протеканием квазихимической реакции вида



из которой следует, что избыток электронов в зоне проводимости приводит к преобладанию акцепторных состояний A^- , а избыток дырок компенсируется за счет донорных свойств состояний B^0 .

Кинетика нарастания собственной ФП (рис. 1), исходя из сделанных предположений, определяется следующими причинами: генерация светом электронно-дырочных пар в начале возбуждения не может обеспечить значительной концентрации свободных носителей заряда из-за того, что дырки эффективно захватываются состояниями A^- , а электроны — состояниями B^+ . Наличие в исходных образцах мелких доноров приводит к тому, что концентрация состояний A^- превышает концентрацию состояний B^+ и заполнение последних электронами наступает раньше, чем заполнение уровня A дырками. Генерация дополнительных пар приводит к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости, увеличению их времени жизни за счет продолжающейся локализации дырок на нижнем уровне. Наблюдаемое следом за непродолжительным участком быстрого роста ФП весьма медленное нарастание фототока связывается нами с процессами перехода нейтральных состояний B^0 в нейтральные состояния A^0 . Эта реконструкция диктуется фотогенерированными электронами, определяющими проводимость образца. В результате происходит уменьшение числа уровней B и соответствующее увеличение числа уровней A . Повышение концентрации центров A^0 увеличивает термическую генерацию дырок с этого уровня в валентную зону и вызывает насыщение фототока. После выключения освещения термически генерируемые дырки рекомбинируют с электронами, приводя к быстрому падению фототока и установлению дырочной проводимости образца, стимулирующей смену направления протекания реакции (1). Высокий темп нарастания фототока после быстрого повторного включения света определяется перераспределением плотности состояний между уровнями B и A в пользу последнего, а также тем, что скорость захвата дырок уровнем A существенно выше скорости захвата электронов уровнем B . Если

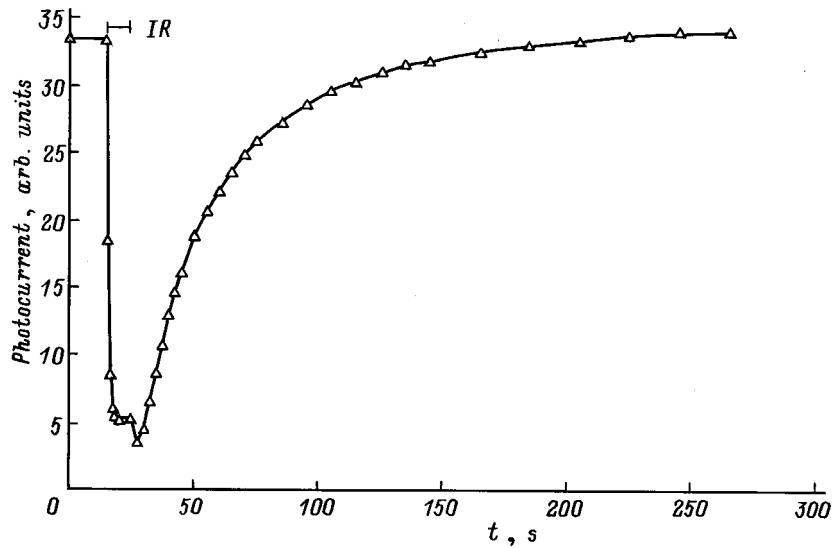


Рис. 4. Кинетика гашения и восстановления собственной ФП в образце, легированном при 930°C.

между выключением и включением света делается временная пауза, то в зависимости от ее величины меняется кинетика нарастания участка 1, отражающая процесс восстановления равновесного распределения состояний меди. Постоянная времени процесса, определенная из рис. 3, составляет около 135 с.

Кинетика рис. 4 объясняется тем, что ИК излучение обеспечивает генерацию только дырок и увеличение его интенсивности приводит к инверсии типа доминирующих носителей при существенном превышении темпа оптической генерации дырок над термической. В результате рекомбинации величина тока сильно падает, образец приобретает дырочный тип проводимости и баланс уравнения (1) смещается влево, что приводит к перераспределению числа уровней A и B в пользу последнего. После выключения ИК подсветки рекомбинация электронно-дырочных пар происходит в основном через уровень B из-за малой концентрации чувствительных центров A . Однако по мере локализации части дырок на уровне A происходит смена типа проводимости образца и накопление состояний B^0 . Скорость процесса реконструкции донорных состояний в акцепторные определяется как конкуренцией механизмов рекомбинации электронно-дырочных пар на центре, так и энергетическими затратами, необходимыми для перестройки $A \leftrightarrow B$. Переход под действием ИК подсветки центров из акцепторных в донорные состояния происходит достаточно быстро.

Нам неизвестны какие-либо работы об исследовании электронной структуры примесных состояний меди в соединениях $A^{III}B^V$ методом электронного парамагнитного резонанса, поэтому обсуждение возможных причин донорных свойств центров B^0 мы можем проводить только по аналогии с известными моделями для амфотерных примесей Pt и Au в Si [8,9]. В нашем случае акцепторное состояние меди реализуется при ее изовалентном замещении галлия за счет того, что один электрон

из заполненной d -оболочки примеси возбуждается на уровень валентных электронов, а еще один принимается из решетки. Донорное состояние меди реализуется путем образования центра, представляющего собой ион меди, связанный лишь с двумя из четырех атомов фосфорного окружения, два других атома замыкают свои валентные электроны друг на друга. Данный центр должен иметь пониженную точечную симметрию из-за смещения иона Cu из галлиевого узла в направлении [110]. Возможность понижения точечной симметрии центра меди в галлиевой вакансии экспериментально доказана для GaAs [10]. Поляризация фотолюминесценции наблюдалась и в GaP:Cu [7].

Список литературы

- [1] B. Goldstein, S.S. Perlman. Phys. Rev., **148**, 715 (1966).
- [2] R.G. Schulze, P.E. Petersen. J. Appl. Phys., **45**, 5307 (1974).
- [3] P.O. Fagerstorm, H.G. Grimmeiss, H.H. Titze. J. Appl. Phys., **49**, 3341 (1978).
- [4] H.G. Grimmeiss, H. Scholz. Phil. Res. Rep., **20**, 107 (1965).
- [5] H.G. Grimmeiss, B. Monemar. Phys. St. Sol., **19**, 505 (1973).
- [6] B. Monemar, H.P. Gislason, P.J. Dean, D.C. Herbert. Phys. Rev. B, **25**, 7719 (1982).
- [7] И.А. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнман. ФТП, **20**, 1791 (1986).
- [8] H.H. Woodbury, G.W. Ludwig. Phys. Rev., **126**, 466 (1962).
- [9] Н.Т. Баграев, В.А. Машков. Письма ЖЭТФ, **39**, 211 (1984).
- [10] Н.С. Аверкиев, В.А. Ветров, А.А. Гуткин, И.А. Меркулов, Л.П. Никитин, И.И. Ремина, Н.Г. Романов. ФТП, **20**, 1617 (1986).

Редактор В.В. Чалдышев

Photoconductivity of copper-compensated gallium phosphide

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

Voronezh State Technological University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract Autocompensation effects of GaP after diffusional doping by Cu; amphotericity of electrical activity of impurities; kinetics of interband photoconductivity and infrared quenching are discussed in supposition of impurity bonding reconstruction. In this case acceptor states relate to Cu substitutional atoms in tetrahedral coordination, while donor states relate to Cu bond with two nearest phosphorous atoms.