

06;07;12

©1993

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С.Г.Конников, Д.Мелебаев, В.Ю.Рудь

Интерес к исследованию полупроводниковых твердых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ в последние годы значительно возрос в связи с обнаружением высокой радиационной стойкостью материалов системы к коротковолновому излучению [1], созданием на их основе высокоэффективных светоизлучающих оптоэлектронных приборов для видимой области спектра [2,3] и изготовлением полупроводниковых фотоприемников ультрафиолетового спектрального диапазона [4,5]. Исследованию зависимости ширины запрещенной зоны (E_g) и пороговой энергии прямых оптических переходов (E_0) от состава твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ в фотодиодах с барьером Шоттки и p - n -переходом, либо однородно легированных кристаллах с использованием разных методов посвящен целый ряд работ [5-14]. Результаты этих исследований показали, что в твердых растворах $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ в области малых $x \leq x_c$ ширина запрещенной зоны определяется прямыми оптическими переходами (E_g^Γ), а при больших $x > x_c$ полупроводник становится непрямозонным (E_g^χ). Для состава $x = x_c$ междулинейные энергетические зазор ΔE_{12} между минимумами Γ и χ зоны проводимости обращается в ноль, т.е. $E_g^\Gamma = E_g^\chi$ [15]. Величина x_c в системе твердых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, согласно работам [6-14], при фиксированных температурах в интервале от 2 до 300 К заполняет достаточно широкий диапазон $x_c = 0.38-0.49$ ($x_c = 0.38$ [6], $x_c = 0.41$ [7], $x_c = 0.44$ [8,9], $x_c = 0.45$ [10,11], $x_c = 0.49$ [13,14]). Наблюдаемое различие, по-видимому, главным образом, связано с недостаточным совершенством кристаллической структуры твердого раствора в системе арсенид-фосфид галлия. Можно также полагать, что различные значения состава, отвечающего совпадению Γ и χ минимумов зоны проводимости, связаны также еще и с недостаточной изученностью параметров энергетических зонных структур наиболее привлекательных и многообещающих кристаллов твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$. В работе [6], основанный на явлении фотоэлектроактивного поглощения в поверхностно-барьерных структурах металл-полупроводник, впервые применен фотоэлектрический метод для исследования энергетической зонной структуры твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, и с его помощью получены параметры зонного спектра. Уже длительное время эта работа является объектом внимания многочисленных исследователей [16].

Настоящая работа посвящена исследованию энергетической зонной структуры твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ с использованием модернизированного фотоэлектрического метода [17].

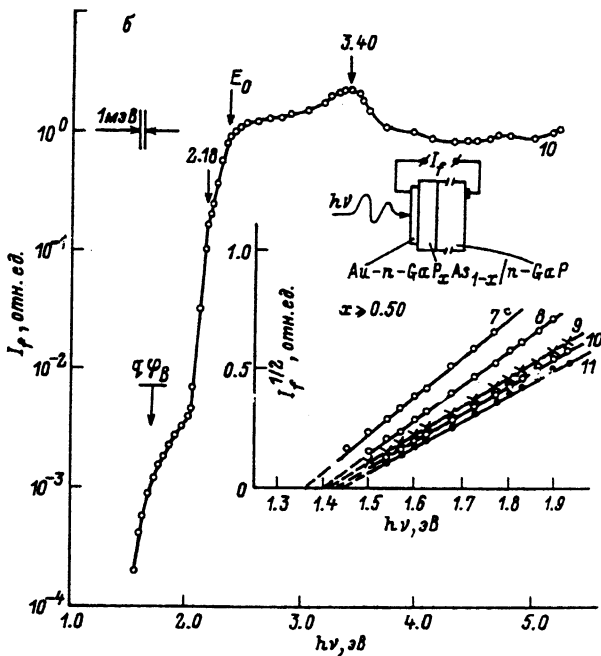
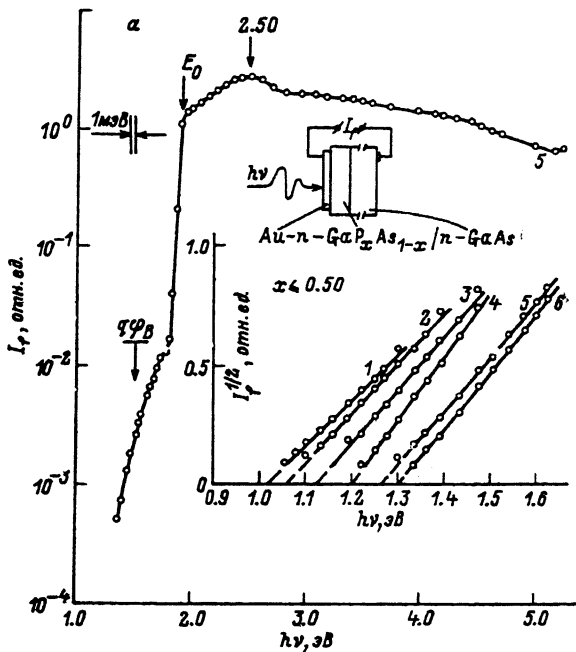
1. Объектом исследования служили поверхностно-барьерные структуры металл — полупроводник $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}/n\text{-GaAs}$ ($x \leq 0.50$) и $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}/n\text{-GaP}$ ($x > 0.50$). Эпитаксиальный слой $n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}$ был выращен методом газовой [18] и жидкофазной [19] эпитаксии на подложках из монокристаллов $n\text{-GaAs}$ и $n\text{-GaP}$, ориентированных по плоскости (100). Концентрация электронов в подложках обычно составляет $n \approx (2 - 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Толщина активного слоя $n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}$ постоянного состава, на котором создавался полупрозрачный переход металл — полупроводник, выбрана не менее 20–25 мкм. Между активным слоем и подложкой был преднамеренно создан пассивный переходный слой $n\text{-GaP}_y\text{As}_{1-y}$ переменного состава $0.3 \leq y \leq 1.00$ с толщиной 3–30 мкм. Состав активного слоя был определен методом микрорентгеноспектрального анализа, на основании этих измерений было установлено, что состав различных слоев изменялся в диапазоне $x = 0.10 - 0.80$. Полупрозрачный барьерный переход металл — полупроводник на поверхности активного слоя $n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}$ создавался химическим осаждением слоя палладий-золота по методике, описанной в [20,21]. Площадь барьерного перехода у разных структур составляла 0.1 – 0.4 см². Как правило, использованные слои $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ были n -типа проводимости с типичной концентрацией $n \approx N_d - N_a = 4 \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (300 К). Как показали результаты измерений вольт-амперных характеристик созданных $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}$ структур, в интервале температур 290–425 К термоэлектронная эмиссия является преобладающим механизмом протекания прямого тока, для которого характеристический коэффициент β [22] составляет 1.09 ± 0.05 .

2. Типичные спектральные характеристики фоточувствительных структур $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}/n\text{-GaAs}$ ($x \leq 0.50$) и $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}/n\text{-GaP}$ ($x > 0.50$) в области энергии фотонов 1.5–5.2 эВ при освещении со стороны слоя Au представлены на рис. 1, а и б. При анализе экспериментальных зависимостей фототока короткого замыкания I_f от энергии фотонов $h\nu$ с использованием известной методики [17] для различных структур с составами x в диапазоне от 0 до 1.0 были определены значения ширины запрещенной зоны E_g^I , а из фаулерского участка в спектрах фототока разных структур также найдены значения высоты потенциально-

Рис. 1.

а — зависимости фототока короткого замыкания I_f от энергии фотонов для поверхностно-барьерных структур $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}/n\text{-GaAs}$ при ($n < 0.5$) (состав твердого раствора x : 1 — 0.10, 2 — 0.15, 3 — 0.23, 4 — 0.32, 5 — 0.39, 6 — 0.43. Фототок приведен к равному числу падающих фотонов. $T = 300 \text{ К}$. На вставке указана конструкция структур).

б — зависимости фототока короткого замыкания I_f от энергии фотонов для поверхностно-барьерных структур $\text{Au-}n\text{-GaP}_x\text{As}_{1-x}/n\text{-GaP}$ при $x > 0.5$ (состав твердого раствора x : 7 — 0.52, 8 — 0.68, 9 — 0.70, 10 — 0.72, 11 — 0.78. Фототок приведен к равному числу падающих фотонов. $T = 300 \text{ К}$. На вставке указана конструкция структур).



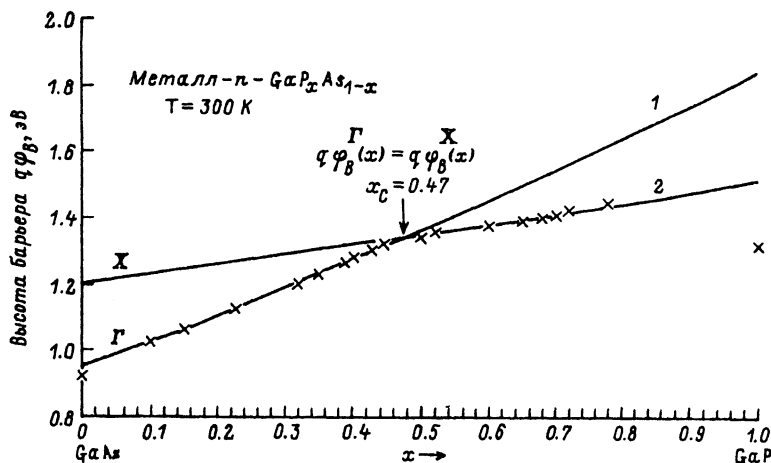


Рис. 2. Зависимость высоты потенциального барьера структур металл-полупроводник $q\varphi_B^\Gamma$ (1) и $q\varphi_B^X$ (2) от состава твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$.

го барьера $q\varphi_B(x)$ (рис. 1,а). Необходимо указать, что для определения ширины запрещенной зоны E_g^X [6] составов x , у которых абсолютным минимумом зоны проводимости, является (100) X, нами сначала определена величина $q\varphi_B^X(x)$ (рис.1,б), связанная с X минимумом зоны проводимости, и затем установлена связь E_g^X и $q\varphi_B^X$: согласно полученным данным она может быть представлена уравнением $E_g^X(x) = \frac{3}{2}q\varphi_B^X(x)$, которое принципиально отличается от представленной в работах [16,22]. Следует особо подчеркнуть, что высота потенциального барьера $q\varphi_B^X$ оказывается более чувствительной к изменению состава x ($x = 0.45 - 0.80$), чем $E_g^X(x)$, что позволяет высказать мнение о более высокой точности в определении таких зонных параметров твердых растворов, как $E_g^X(x)$, по измерениям параметров межфазных границ металл — полупроводник ($q\varphi_B$), чем по широко применяемому для этой цели анализу зависимостей $I_f \sim (h\nu - E_g^X)$ [6].

3. На рис. 2 представлены результаты определения высоты потенциального барьера $q\varphi_B$ от состава x твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$. Оказалось, что обнаруженные зависимости $q\varphi_B$ от x по характеру повторяют зависимости E_g от x [3]. Этот факт открывает возможности для получения новых данных о параметрах зонных структур широкозонных полупроводников GaAs , $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ и GaP . Согласно полученным экспериментальным данным, высота потенциального барьера, за которую ответственен Γ минимум зоны проводимости, в зависимости от состава может быть пред-

ставлена следующей квадратичной функцией:

$$q\varphi_B^\Gamma(x) = 0.953 + 0.766x + 0.12x^2. \quad (1)$$

Зависимость высоты потенциального барьера от состава твердого раствора, за которую ответственен χ минимум зоны проводимости, может быть представлена иной квадратичной функцией:

$$q\varphi_B^\chi(x) = 1.20 + 0.28x + 0.033x^2. \quad (2)$$

Совместное решение уравнений (1) и (2) позволило определить состав x твердого раствора, для которого $q\varphi_B^\Gamma(x) = q\varphi_B^\chi(x)$. При 300 К нами получена величина $x_c = 0.47$. Высота потенциально-го барьера для $\text{Au-}n\text{-GaP}_{0.47}\text{As}_{0.53}$ структур равна 1,34 эВ. Полученные экспериментальные данные $q\varphi_B^\Gamma(x)$ и $q\varphi_B^\chi(x)$ в исследованной области составов $x = 0.10 - 0.80$ хорошо описываются уравнениями (1) и (2) (рис. 2). Согласно уравнениям (1) и (2), при $x = 0.00$ $q\varphi_B^\Gamma(0) = 0.953$ эВ для GaAs структур, а при $x = 1.00$ $q\varphi_B^\chi(1.0) = 1.513$ эВ для GaP структур. Однако экспериментально для двойных бинарных соединений получают другие значения $q\varphi_B$: для $\text{Au-}n\text{-GaAs}$ структур $q\varphi_B = 0.92$ эВ и для $\text{Au-}n\text{-GaP}$ структур $q\varphi_B = 1.32$ эВ. Это различие может быть связано с особенностью структурных и электронных свойств границы раздела металл — GaAs и GaP [23]. В $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ($x = 0.10 \div 0.80$) структурах отклонение $q\varphi_B$ от зависимостей (1) и (2) не наблюдается, вероятно, потому, что в трехкомпонентных полупроводниках третий элемент способен “залечивать” дефекты. Кроме того, экспериментальные результаты подтверждают, что плотность поверхностных состояний на двойных полупроводниках GaAs и GaP больше [24], чем в трехкомпонентных. Как показали наши экспериментальные результаты [25], поверхностные дефекты “залечиваются” при соответствующих технологических приемах и поверхность двойного полупроводника GaAs становится стабильной и в зависимости от совершенства межфазной границы металл — полупроводник ($n\text{-GaAs}$, $n \simeq 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³) высота потенциального барьера структур изменяется от 0.71 до 0.92 эВ (300 К). При образовании высококачественных границ значений высота потенциального барьера металл- $n\text{-GaAs}$ становится равной 0.92 эВ (300 К), что близко к значению, даваемому формулой (1). Таким образом, присутствие третьего элемента в бинарных полупроводниках GaAs и GaP по разному сказывается на свойствах объема и поверхности.

4. На рис. 3 представлены определенные из спектров фототока значения ширины запрещенной зоны, за которую ответственен Γ — минимум зоны проводимости $E_g^\Gamma(x)$ и χ — минимум $E_g^\chi(x)$ в исследованных структурах. Значения E_g оказываются близки к вычисленным по формулам (1) и (2) значениям $q\varphi_B^\Gamma(x)$ и $q\varphi_B^\chi(x)$ соответственно, умноженным на 3/2 (штриховые кривые). Поэтому как для прямозонных, так и для непрямозонных твердых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ выполняется соотношение

$$q\varphi_B = \frac{2}{3} \cdot E_g. \quad (3)$$

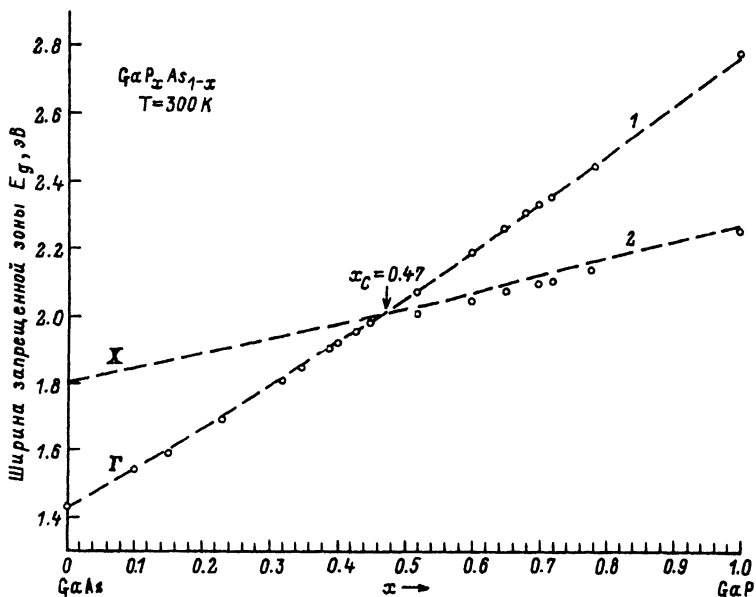


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g^Γ (1) и E_g^X (2) от состава твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$.

Параметры энергетических диаграмм структур металл-полупроводник $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ и зонной структуры материалов системы $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ($T = 300 \text{ K}$).

№	Фотодиоды	x , моль	$q\varphi_B^{I,0}$, эВ	E_g^Γ , эВ	E_g^X , эВ	ΔE_{12} , эВ
1	Au-n-GaAs	0.00	0.92	1.43	1.80	0.37
2	Au-n-GaP _x As _{1-x}	0.35	1.23	1.84	1.935	0.095
3	Au-n-GaP _x As _{1-x}	0.37	1.25	1.87	1.950	0.080
4	Au-n-GaP _x As _{1-x}	0.40	1.28	1.92	1.975	0.055
5	Au-n-GaP _x As _{1-x}	0.43	1.30	1.95	1.982	0.032
6	Au-n-GaP _x As _{1-x}	0.45	1.32	1.97	1.986	0.016
7	Au-n-GaP _x As _{1-x}	0.47	1.34	2.00	2.00	0

Для $E_g^\Gamma(x)$ совпадение экспериментальных точек и вычисленных кривых очень хорошее, а для $E_g^X(x)$ определенные из спектров фототока значения $E_g^X(x)$ оказывается на $\sim 30 \text{ мэВ}$ меньше вычисленных по формуле (3) по экспериментально определенным значениям $q\varphi_B^x(x)$. Это расхождение можно объяснить тем, что спектры фототока дают значения не $E_g^x(x)$, а $E_g(x) - \Delta E_D$, так как исследованные твердые растворы донорные, где ΔE_D — энергия ионизации донора в χ -минимуме зоны проводимости. Известно [2], что

уровень донора в χ -минимуме размазан по K -пространству вплоть до $K = 0$.

Совместное решение уравнений (1) и (2) позволило определить состав $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, для которого $E_g^\Gamma(x) = E_g^\chi(x)$ и $q\varphi_B^\Gamma(x) = q\varphi_B^\chi(x)$ т.е. $\Delta E_{12} = 0$. При температуре 300 К нами получена величина $x_c = 0.47$ (рис. 2 и 3). Ширина запрещенной зоны для $\text{GaP}_{0.47}\text{As}_{0.53}$ равна 2.00 эВ. Согласно нашим данным, зависимость величины энергетического зазора между минимумами (000) и (100) для $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ в области состава $0 \leq x \leq x_c$ можно представить в виде $\Delta E_{12} = 0.788 \cdot (0.47 - x)$ и хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными электрическими измерениями [10,26]. Подчеркиваем, что полученные нами зависимости E_g^Γ и E_g^χ для твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ хорошо согласуются с известными данными [11,27], определенными другими методами. В представленной таблице приведены параметры зонной структуры твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ с составом $x = 0.35 - 0.47$, который в настоящее время широко используется в оптоэлектронике для изготовления светодиодов и других приборов.

5. Таким образом, на основании результатов комплексных исследований барьеров Шоттки можно сделать вывод о том, что для определения параметров энергетических зон полупроводниковых твердых растворов A^3B^5 можно использовать контактный фотоэлектрический метод. Этот метод дает возможность определить параметры зонной структуры полупроводников непосредственно на готовом фотоприемнике без его разрушения. Данный метод особенно перспективен для изучения фундаментальных свойств межфазной границы раздела и новых полупроводниковых соединений, он также полезен при разработке новых технологий получения полупроводниковых структур на основе однородных и варизонных кристаллов.

В заключение авторы выражают благодарность Б.В.Паренкову за внимание к работе и А.Н.Именкову за полезные обсуждения экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] GaAsP Shottky diodes beat Silicon for UV // Laser Focus. Electr. Opt. 1985. V.21. N 2. P. 56-58.
- [2] Берг А., Дин Г. Светодиоды. М: Мир, 1979. 686 с.
- [3] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М: Мир, 1984. Т. 2. 455 с.
- [4] Вигдорович Е.Н., Гольдберг Ю.А., Дурдымурадова М.Г., Мелебаев Д., Паренков Б.В. // ФТП. 1991. Т. 25. Вып. 8. С. 1419-1422.
- [5] Конников С.Г., Мелебаев Д., Рудь В.Ю., Беркелиев А., Дурдымурадова М.Г. Корнякова О.В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 4. С. 57-64.
- [6] Spitzer W.G., Mead A.C. // Phys. Rev. 1964. V. 133. N 3A. P. A872-A875.
- [7] Алферов Ж.И., Амосов В.И., Гарбузов Д.З., Жилыев Ю.В., Конников С.Г., Копьев П.С., Трофим В.Г. // ФТП. 1972. Т. 6. Вып. 10. С. 1879-1887.
- [8] Rubenstein H. // J. Elect. Chem. Soc. 1965. V. 112. N 4. P. 426-429.
- [9] Пизтин А.Н., Разбегаев В.Н., Яськов Д.А. // ФТП. 1973. Т. 7. Вып. 3. С. 471-479.
- [10] Иглицын М.И., Юрова Е.С. // ФТП. 1968. Т. 2. Вып. 7. С. 951-954.
- [11] Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. М: Мир, 1981. Т. 2. 364 с.
- [12] Onton A., Foster L.M. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 12. P. 5084-5090.

- [13] Craford M.G., Shaw R.W., Herrog A.H., Groves W.O. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 10. P. 4075-4083.
- [14] Сирота Н.Н., Боднарь И.В., Лукомский А.И., Смирнова Л.Ф., Финкельштейн Л.М. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 6. С. 1129-1132.
- [15] Пизтин А.Н. // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 3. С. 425-455.
- [16] Rideout V. Leo // Solid. St. Electr. 1974. V. 17. P. 1107-1108.
- [17] Беркелиев А., Гольдберг Ю.А., Именков А.Н., Мелебаев Д., Розыева М.Х. // Изв. АН. ТССР. Сер. ФТХ и ГН. 1986. Вып. 1. С. 8-14.
- [18] Беркелиев А., Жиляев Ю.В., Федоров Л.М., Мелебаев Д., Тулегов С., Старобинец С.М. // Тез. докл. II Всес. конф. по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. Ашхабад, 1991. С. 147-148.
- [19] Melebaev D., Durdimuradova M.G., Berkeliev A., Cornikova O.V. // Crystal Properties and Preparation. Trans. Tech. Publications. Switzerland-Germany-USA. 1991. V.32-34. P. 573-575.
- [20] Беркелиев А., Гольдберг Ю.А., Мелебаев Д., Царенков Б.В. // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 8. С. 1532-1534.
- [21] Мелебаев Д., Беркелиев А., Корнякова О.В., Ильясов У.И. Тез. докл. II Всес. конф. по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. Ашхабад, 1991. С. 324.
- [22] Беркелиев А., Гольдберг Ю.А., Мелебаев Д. // Изв. АН. ТССР. Сер. ФТХ и ГН. 1975. № 6. С. 44-49.
- [23] Brillson L.J., Viturro R.E., Stale M.L. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 19. P. 1379-1381.
- [24] Takashi Sugino, Takashi Yamado, Junju Shiraffi. // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. N 6. P. 864-866.
- [25] Конников С.Г., Мелебаев Д., Мелебаева Г.Д., Рудь В.Ю., Сергинов М. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 24. С. 32-37.
- [26] Иглицын М.И., Овсянникова Н.В., Орлов П.Б., Рытова Н.С., Юрова Е.С. // ФТП. 1969. Т. 3. Вып. 12. С. 1781-1786.
- [27] Субашиев В.К., Чаликян Г.А. // ФТП. 1969. Т. 3. Вып. 10. С. 1447-1451.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург
Физико-технический институт
АН Туркменистана
Ашгабат

Поступило в Редакцию
31 мая 1993 г.