

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОДНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК НА ОСНОВЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ GaP

© C. В. Слободчиков, Е. В. Руссу, Х. М. Салихов,  
М. М. Мередов, А. И. Язлыева

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 13 февраля 1995 г. Принята к печати 27 февраля 1995 г.)

Созданы разупорядоченные слои на кристаллах GaP, полученных как методом Чохральского, так и жидкокристаллической эпитаксией. Разупорядоченные слои получены электролитическим травлением в режиме анодного окисления GaP в водных растворах цитрата аммония. В диодных структурах, созданных на основе этих разупорядоченных слоев Pd-n-GaP и Au-n-GaP, исследованы статические вольт-амперные характеристики и переходные токи.

Установлено, что токоперенос определяется токами двойной инжекции в диффузионном приближении  $I \sim \exp \frac{qV}{mkT}$  с высокими значениями  $m$  с учетом набора уровней захвата большой плотности. Переходные характеристики токов двойной инжекции имеют широкую дисперсию в виде  $I(t) \sim t^{-(1-\alpha)}$  с  $\alpha = 0.5 - 0.9$ , связанную с процессами захвата и освобождения носителей из ловушек. Подтверждено высказанное ранее предположение об образовании «дефектного» слоя в результате напыления Pd на кристаллы GaP.

В опубликованных нами ранее работах [1,2] были изложены результаты исследования электрических характеристик диодных структур металл-проводник на основе фосфида галия с напыленным палладием. При этом было обнаружено практически полное отсутствие фотоэдс (либо ее очень низкая величина) в изученных структурах при возбуждении светом из области собственного поглощения. Анализ механизма токопереноса из вольт-амперных характеристик, влияния газовой среды с водородом на прямые и обратные токи позволил высказать предположение об образовании промежуточного «дефектного» слоя под слоем палладия с набором уровней захвата неравновесных носителей тока и повышенным сопротивлением. Учитывая практическую значимость фосфида галлия в создании гетеродиодных структур различного назначения, светодиодов и других применениях, представлялось интересным провести исследования электрических свойств диодных структур металл-полупроводников на основе специально созданых разупорядоченных слоев GaP.

# 1. Эксперимент

Для создания разупорядоченных слоев использовались кристаллы—подложки GaP двух типов: монокристаллические пластины  $n$ -GaP, вырезанные перпендикулярно оси (111) из кристалла, полученного методом Чохральского и имевшего концентрацию электронов  $n_0 = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , и эпитаксиальные слои с примерно той же концентрацией носителей, полученные жидкофазной эпитаксией. Морфологическое разупорядочение поверхности (111) достигалось электролитическим травлением в режиме анодного окисления GaP в водных растворах цитрата аммония при  $M = 1$ ,  $pH = 9.5$  и плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2 < j < 50 \text{ mA/cm}^2$ . Были созданы разупорядоченные слои толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$  на пластинах, полученных по методу Чохральского и толщиной  $\sim 2 \text{ мкм}$  на эпитаксиальных подложках. Диодные структуры металл—полупроводник создавались двух видов: на эпитаксиальных разупорядоченных слоях напылением золота в вакууме через металлическую маску с круглыми отверстиями площадью  $s = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ , а на соответствующих слоях в пластинах, полученных по методу Чохральского—напылением палладия через маску  $s = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ . Омические контакты создавались электрохимическим осаждением Ni с дальнейшим дополнительным напылением In и последующим вжиганием в потоке водорода при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Диодные структуры (рис. 1, a) некоторое время выдерживались на воздухе и в дальнейшем служили объектом измерений. Были проведены измерения статических вольт-амперных характеристик, кинетики спада тока при ступенчатом изменении напряжения смещения и влияние водорода на величину обратного тока.

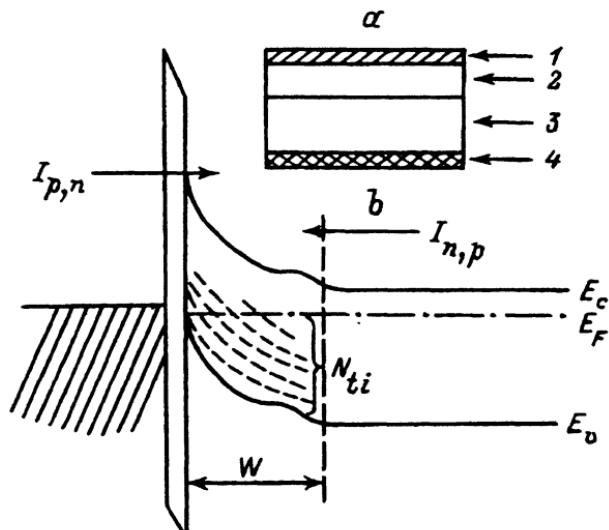


Рис. 1. a) — Схема диодных структур Pd- $n$ -GaP и Au- $n$ -GaP с разупорядоченным слоем. 1 — барьерный контакт Au или Pd, 2 — разупорядоченный слой GaP толщиной 1–2 мкм, 3 — кристаллический GaP, 4 — омический контакт Ni/In. b) — зонная схема и направления инжекционных токов.

## 2. Результаты и их обсуждение

Исследование дебаеграмм и фотографий поверхности и скола разупорядоченного слоя GaP позволило установить, что поверхность представляет собой систему хаотически расположенных «гребней» и «впадин», протяженность которых зависит от плотности тока и времени травления.

а. *Статические вольт-амперные характеристики.* На рис. 2 и 3 представлены, соответственно, прямые и обратные ветви ВАХ структур Pd-n-GaP и Au-n-GaP. Характерным свойством этих характеристик является наличие экспоненциальной зависимости  $I = I_0 \exp qV/mkT$  в обеих ветвях с высокими значениями коэффициента  $m$ , изменяющимися в интервале  $7 \div 30$  для структур Au-n-GaP и в интервале  $3 \div 17$  для структур Pd-n-GaP. Полученные вольт-амперные зависимости в большой степени похожи на соответствующие характеристики диодных структур Pd-n-GaP, также имеющие высокие значения  $m$  и созданные на обычных кристаллах с концентрацией электронов  $n_0 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и ориентацией (100) и (111) [2]. В этой связи, высказанное в [2] предположение об образовании тонкого «дефектного» слоя в процессе нанесения паладия, влияние которого на процесс токопереноса оказывается решающим, находит свое подтверждение. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении механизма токоизъятия, рассмотренного в [1].

Двойная инжекция носителей тока в диффузационном приближении в разупорядоченный слой фосфида галлия (рис. 1, б) в данном случае является более обоснованной, поскольку условием экспоненциальной зависимости тока от напряжения с высокими значениями  $m$  является превышение длины области повышенного сопротивления над длиной диффузационного смещения  $W > L_{n,p}$ . Двойная диффузия неравновесных электронов и дырок в разупорядоченные слои, толщины которых, как

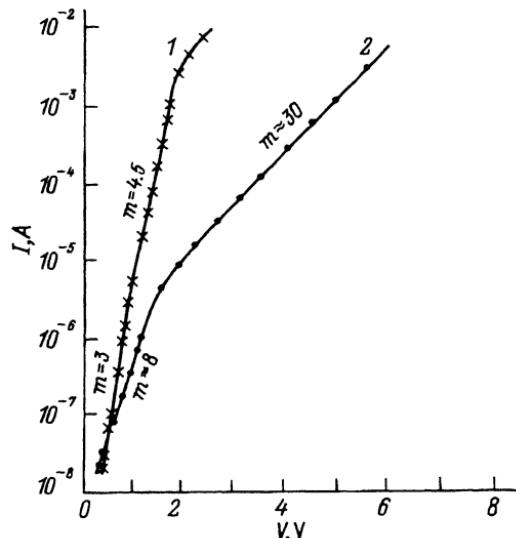


Рис. 2. Прямые ветви вольт-амперной зависимости структур с разупорядоченным слоем Au-n-GaP (1) и Pd-n-GaP (2).

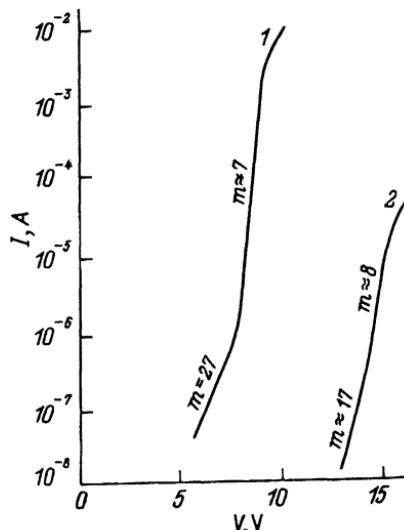


Рис. 3. Обратные ветви вольт-амперной зависимости структур с разупорядоченным слоем Pd-n-GaP (1) и Au-n-GaP (2).

уже упоминалось, 1–2 мкм. Повышенное сопротивление разупорядоченного слоя связано с дефектообразованием, причем дефекты создают спектр мелких и глубоких уровней  $\sum_i N_{ti}$  в основном, вероятно, акцепторного типа (рис. 1, б), компенсация которых электронами приводит к увеличению сопротивления. Другая важная роль глубоких уровней состоит в том, что они являются эффективными центрами захвата носителей в процессе двойной инжекции, что существенно влияет на вид и количественные характеристики вольт-амперной зависимости. Прямые и обратные ветви ВАХ имеют два участка прямолинейной зависимости  $\lg I = f(V)$ , различающиеся своими наклонами; условно можно считать, что они соответствуют областям низкого и высокого уровня инжекции. В прямой ветви в области низкого уровня инжекции коэффициент инжекции  $I_{n-n^+}^n / I = 1$  из-за наличия потенциального барьера на границе  $n - n^+$  и возможного преобладания рекомбинации в  $n^+$ -области, а коэффициент инжекции дырок  $I_{Pd}^p / I \approx 1$ . В этом случае, согласно<sup>[3]</sup>, коэффициент

$$m = \frac{\left[ 2b(\gamma + 1) + \operatorname{ch} \frac{W}{L_{n,p}} + 1 \right]}{[b(\gamma + 1) + 1]}, \quad (1)$$

где  $b = \mu_n / \mu_p$ ,  $\gamma = \sum_i N_{ti} / \sum_i p_{ti}$ , а  $p_{ti}$  — концентрация захваченных дырок.

При этих условиях, благодаря сильному захвата дырок на отрицательно заряженные центры  $\sum N_{ti}$ , значительно изменяется сопротивление разупорядоченного слоя, что снижает  $I_0$  и  $m$ . В частности, для ВАХ образцов, представленных на рис. 2,  $I_0 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А}$  и  $m = 8$  ( $\text{Pd}-n\text{-GaP}$ ) и  $I_0 = 10^{-11} \text{ А}$ , а  $m = 3$  ( $\text{Au}-n\text{-GaP}$ ). В области высоких уровней инжекции основную компоненту тока составляет ток электронов  $I_{n-n^+}^n / I \approx 1$  и  $I_{Pd}^p / I \neq 1$  из-за преобладания рекомбинации в приконтактной области. В этом случае

$$m = \frac{\left[ b(\gamma + 1)(1 + \operatorname{ch} \frac{W}{L_{n,p}} + 2) \right]}{[b(\gamma + 1) + 1]}, \quad (2)$$

а  $I_0$  и  $m$  увеличиваются, соответственно, до  $5 \cdot 10^{-7} \text{ А}$ ,  $m = 30$  ( $\text{Pd}-n\text{-GaP}$ ) и  $I_0 = 10^{-9} \text{ А}$ ,  $m = 4.5$  ( $\text{Au}-n\text{-GaP}$ ). Качественная оценка изменения коэффициента  $m$  соответствует предложенной модели. Поскольку нам не удалось определить величину  $L_{n,p} \approx L_p$  из-за ее малых значений, мы воспользовались результатами определения ее в кристаллах GaP с одинаковой концентрацией электронов<sup>[4]</sup>. Из данных работы<sup>[4]</sup> следует, что в слоях GaP, полученных жидкофазной эпитаксией с ориентацией (111)В и  $n_0 = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $L_p \approx (2 - 3) \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . Очевидно, что в наших разупорядоченных слоях  $L_p < 0.2 \text{ мкм}$ . Однако если взять значение  $L_p \approx 0.2 \text{ мкм}$ , то при подстановке в (1) и (2) значений  $W = 1 \text{ мкм}$ ,  $b = 1$  для GaP динамика изменения коэффициента  $m$  полностью соответствует описанной выше модели. Обратные ветви ВАХ (рис. 3) показали противоположное первому случаю изменение коэффициентов  $m$ , и это связано с соответствующей сменой влияния коэффициентов инжекции  $I_{n-n^+}^n / I$  и  $I_{Pd}^p / I$ .

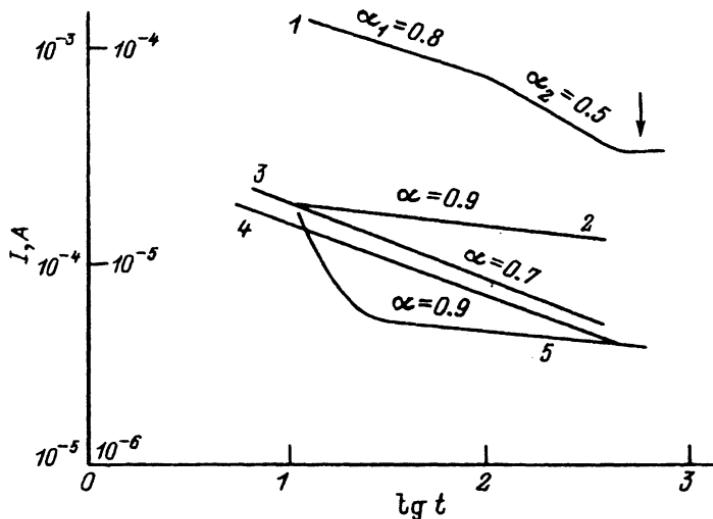


Рис. 4. Кинетика спада обратного тока двойной инжекции для диодных структур металло-полупроводник на основе GaP с разупорядоченным слоем при различных напряжениях смещения в координатах  $\lg I = f(\lg t)$ : 1-4 — Au-n-GaP; 5 — Pd-n-GaP.  $V$ , В: 1 — 20; 2 — 5; 3,4 — 4; 5 — 10. Для кривой 4 — правая шкала на оси ординат.

б. Переходные характеристики токов двойной инжекции. В условиях ступенчатого изменения напряжения смещения следовало ожидать существенного влияния набора уровней захвата  $\sum_i N_{ti}$  на процессы релаксации тока. Это влияние должно было выявиться в обратной ветви, когда область пространственного заряда, созданного заряженными центрами захвата, не может быть нейтрализована инжектированными носителями. На рис. 4 представлены характеристические зависимости спада обратного тока со временем в координатах  $\lg I = f(\lg t)$ , снятые для различных образцов Au-n-GaP при фиксированных значениях напряжения смещения в интервале 4–20 В. Аналитически полученные переходные характеристики могут быть представлены зависимостью

$$I \sim t^{-(1-\alpha)}. \quad (3)$$

При небольших смещениях наблюдается один наклон с  $\alpha = 0.7\text{--}0.9$  для различных образцов; при высоких смещениях — два наклона с  $\alpha = 0.8$  и  $\alpha = 0.5$ . Спад во времени растягивается до  $\sim 3 \cdot 10^2$  с, а затем ток перестает изменяться (плато на рис. 4). Таким образом, представленные зависимости показывают высокую степень дисперсии времени спада. Ток падает в 2–7 раз в интервале времени, растянутом более чем на 2 порядка величины. Теоретический анализ стохастического процесса переноса носителей тока в аморфных полупроводниках выполнен в работе [5]. Согласно этой теории, перенос носителей осуществляется вследствие прыжковой проводимости через систему локализованных состояний. Поскольку расстояния между соседними состояниями варьируются относительно средней величины, то естественно, что как скорости перехода, так и их времена будут иметь широкую статистическую дисперсию. Расчет показал, что квантово-механическая скорость перехода между локализованными состояниями определяется функцией распределения скачков  $\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$ , где  $0 < \alpha < 1$  при

больших  $t$ . В электрическом поле  $E$  среднее смещение для одного скачка  $\bar{l}(E)$  постулируется линейным с  $E$ . Тогда среднее положение движущегося пакета носителей  $\langle l \rangle = \bar{l}t^\alpha$ , а зависимость спада тока от времени дается (3). В [6] теоретические результаты [5] применены к анализу спада тока пространственного заряда в поликристаллическом CdS с учетом беспорядочных процессов захвата и освобождения носителей ловушками. Мы так же, как и в [6], предполагаем, что разупорядоченные слои фосфida галлия имеют экспоненциальное распределение по энергии уровней захвата  $\sum_i N_{ti}$  в запрещенной зоне

$$g(E)dE = \exp(-\beta E)dE, \quad (4)$$

где  $E$  — уровень энергии  $E_c - E$ , а  $\beta$  — параметр, зависящий от температуры. Очевидно, что при наличии набора уровней  $\sum_i N_{ti}$  с различной глубиной залегания в запрещенной зоне и с различным сечением захвата неравновесных носителей тока нельзя ожидать одной постоянной времени. Поскольку процесс токопереноса во времени в сущности определяется вероятностью захвата и освобождения зарядов из ловушек, последний можно представить как идущий со временем жизни  $\tau = \tau_0 \exp E/kT$ . С этим значением  $\tau$  и (4) функция распределения  $\psi(t)$  оказывается равной [6]

$$\Psi(t) = kT \tau_0^{\beta kT} \Gamma(1 + \beta kT) t^{-(1+\beta kT)}, \quad (5)$$

где для  $0 < \beta kT < 1$  оказывается применимой модель [5] с  $\alpha = \beta kT$ . Для исследованных нами образцов Au-n-GaP  $\beta = (0.7 - 0.9)/kT$ . Разброс значений  $\beta$ , вероятно, связан с некоторой неоднородностью распределения центров захвата по энергии, с одной стороны, а также их сечений захвата для неравновесных носителей тока, с другой. Наличие двух наклонов в некоторых образцах (рис. 4, кривая 1), возможно, свидетельствует о наличии в них как механизма прыжковой проводимости по определенному виду дефектов, так и токопереноса через зону проводимости с процессами захвата на ловушки другого вида дефектов.

В структурах Pd-n-GaP также выявлена зависимость  $I(t) \sim t^{-(1-\alpha)}$  с  $\alpha = 0.9$  (рис. 4, кривая 5), однако начальный участок спада не подчиняется этому закону. В этой связи можно предположить, что этот участок отражает движение потока носителей с Гауссовой функцией распределения  $\psi(t) \sim \exp(-(\lambda t))$ , которое затем сменяется рассмотренным выше негауссовским. Можно предположить, что на начальном участке спада более существен вклад относительно неглубоких ловушек, и вследствие более частых переходов носителей в зону проводимости или валентную зону высока скорость их последующей рекомбинации. В целом же стохастический процесс переноса, определяемый (3), приводит к снижению эффективной подвижности носителей и к падению тока. При больших  $t$  в процессах захвата участвуют наиболее глубокие ловушки. В исследованных диодных структурах тепловое равновесие достигается при  $t \approx 5 \cdot 10^2$  с (участок плато на рис. 4). Грубую оценку положения наиболее глубокого уровня можно сделать из упомянутого выше соотношения для экспоненциальной зависимости  $\tau$  от энергии уровня  $E$ . При  $t \approx \tau = 5 \cdot 10^2$  с и  $\tau_0 < 10^{-10}$  с получим  $E > 0.7$  эВ.

В [1,2] мы исследовали влияние водорода на вольт-амперные характеристики структур металл-полупроводник на основе кристаллического GaP с напыленным Pd. Аналогичные измерения проведены нами в данной работе. Установлено, что под импульсным действием водорода прямые токи не изменяются, а обратные увеличиваются для различных образцов на 14–30%. Характер изменения тока и его величина того же порядка, что в [1,2], что также подтверждает образование разупорядоченного слоя при напылении Pd на кристаллический GaP. Как следует из проведенных в данной работе измерений влияния водорода, можно сделать вывод, что увеличение обратного тока связано с увеличением коэффициента инжекции электронов из палладиевого контакта  $I_{\text{Pd}}^n / I$  вследствие снижения потенциального барьера Шоттки, определяемого уменьшением работы выхода палладия. Однако основное влияние на токоперенос оказывает наличие разупорядоченного слоя с набором уровней захвата.

Таким образом, выполненные исследования электрических характеристик диодных структур металл-полупроводник на основе разупорядоченных слоев GaP позволили: а) установить, что основным механизмом токопереноса является двойная инжекция в диффузионном приближении; б) подтвердить высказанное ранее предположение об образовании «дефектного» слоя при напылении палладия на кристаллический GaP; в) установить, что переходные характеристики тока двойной инжекции обладают широкой дисперсией в виде  $I(t) \sim t^{-(1-\alpha)}$ , обусловленной процессами захвата и освобождения носителей из ловушек  $\sum_i N_{ti}$ , включая и глубокие с  $E > 0.7 \text{ эВ}$ .

### Список литературы

- [1] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мамедов, А.В. Пенцов, Е.В. Руссу, С.В. Слободчиков, В.М. Фетисова. ЖТФ, **61**, 173 (1991).
- [2] С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Б.Е. Саморуков, Е.В. Руссу, Г.Г. Ковалевская. ФТП, **28**, 237 (1994).
- [3] Э.И. Адирович, Л.М. Карагеоргий-Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. Токи двойной инжекции в полупроводниках (М., 1978) с. 70.
- [4] B.L. Smith, M. Abbot. Sol St. Electron., **15**, 361 (1972).
- [5] H. Scher, E.W. Montroll. Phys. Rv. B, **12**, 2455 (1975).
- [6] J. Wang. J. Appl. Phys., **75**, 332 (1975).

Редактор В.В. Чалдышев

**Electrical properties of metal-semiconductor structures on the basis of disordered GaP layers.**

*S.V. Slobodchikov, E.V. Russu, Kh.M. Salikhov, M.M. Meredov, A.I. Yazlieva*

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, 194021 St.Petersburg, Russia