

Фоточувствительные структуры на монокристаллах фосфида бора

© Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь[†], Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 февраля 2003 г. Принята к печати 4 февраля 2003 г.)

Методом стационарной кристаллизации выращены монокристаллы фосфида бора. Предложены и созданы новые фоточувствительные структуры $\text{In}/p\text{-BP}$ и $\text{H}_2\text{O}/p\text{-BP}$. Исследованы стационарные вольт-амперные характеристики и спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования полученных структур. Определены характер и энергии прямых и непрямых межзонных переходов. Сделан вывод о возможностях практического применения полученных структур из фосфида бора.

Интерес к твердым телам, в составе которых имеются элементы с низким атомным номером, в последние годы резко вырос [1–4], что вызвано уникальными свойствами таких соединений, открывающими возможности высокотемпературных применений и создания электрооптических систем коротковолнового спектрального диапазона. Среди семейства алмазоподобных полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ бориды BN, BP и BA3 изучены весьма слабо, что объясняется трудностями технологического плана [5,6]. Следует указать также на то обстоятельство, что по параметру решетки кристаллы BP считаются одним из наиболее подходящих материалов для формирования лазеров на кремниевых подложках [7]. Фотоэлектрические свойства структур из соединений бора практически не изучены [6]. Данная работа направлена на расширение круга фоточувствительных структур на монокристаллах BP и экспериментальных исследований их оптоэлектронных свойств.

Структуры создавались на монокристаллах BP, выращенных стационарным методом кристаллизации из растворов–расплавов. Полученные монокристаллы имеют форму октаэдров с размерами естественных зеркальных граней $\sim 0.5 \times 0.5$ мм. Такие кристаллы в проходящем белом свете имеют темно-оранжевую окраску. По знаку термоэдс выращенные монокристаллы BP имеют проводимость p -типа и удельное сопротивление $\sim 10^3$ Ом·см при $T = 300$ К, причем его величина с понижением температуры до 77 К, как правило, возрастает не более чем в 2 раза. Это позволяет предположить, что проводимость выращенных монокристаллов p -BP определяется акцепторными центрами с неглубокими уровнями.

Выпрямляющие структуры $\text{In}/p\text{-BP}$ получены вакуумным термическим напылением тонких слоев чистого индия (~ 0.05 мм) на естественную зеркальную плоскость кристаллов BP. Типичная стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) одной из таких структур при $T = 300$ К представлена на рис. 1. Пропускное направление соответствует положительной полярности смещения на кристалле BP. Начальный участок прямых

ВАХ ($U < 0.6$ В) описывается диодным уравнением, однако фактор неидеальности из-за высокого последовательного сопротивления структур оказывается высоким ($n' \cong 5\text{--}10$). При напряжениях смещения выше напряжения отсечки U_0 прямые ВАХ начинают следовать закону

$$U = U_0 + R_0 I, \quad (1)$$

где R_0 — остаточное сопротивление. В таблице дан диапазон величин U_0 и R_0 для полученных барьеров. Довольно широкий диапазон их изменения может свидетельствовать о влиянии условий выращивания кристаллов и формирования барьеров на ВАХ полученных структур. Коэффициент выпрямления для лучших структур, определяемый как отношение прямого тока к обратному при $U \cong 1$ В, составляет $K \cong 25$

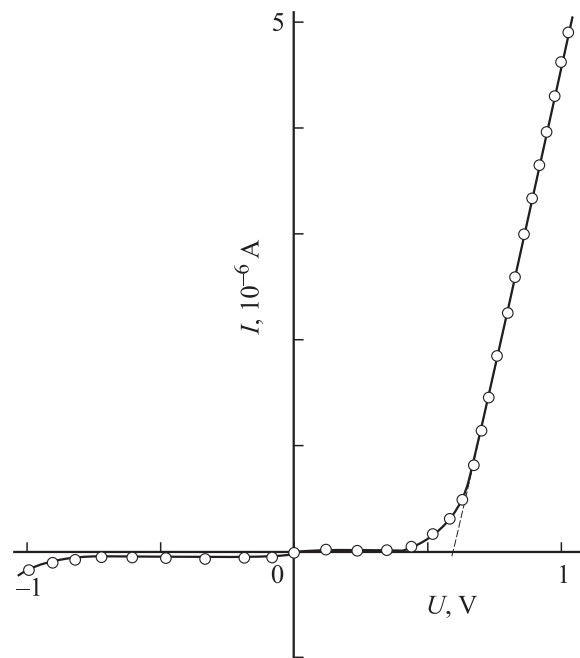


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структур $\text{In}/p\text{-BP}$ при $T = 300$ К. Пропускное направление соответствует положительной полярности внешнего смещения на подложке $p\text{-BP}$, образец 5.

[†] E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

Фотоэлектрические свойства структур на основе монокристаллов p -BP при $T = 300$ К

Тип структуры	R_0 , Ом	U_0 , В	ξ_B , эВ	$\hbar\omega^m$, эВ	S_U^m , В/Вт
In/ p -BP	$10^3 - 10^5$	0.6–3	1.7–1.84	3.2–3.6	180
H ₂ O/ p -BP	$5 \cdot 10^4$			3.1–3.6	30

при $T = 300$ К. Обратный ток с ростом напряжения $U \leq 1-1.5$ В следует степенному закону $I \propto U^{1.2-1.4}$, что может быть отнесено на счет недостаточного совершенства периферии структур, возникающего из-за ограниченных размеров (≤ 1 мкм) и специфического габитуса монокристаллов.

При освещении структур In/ p -BP возникает фотовольтаический эффект, причем знак фотонапряжения не зависит от энергии фотонов и положения светового зонда (диаметр ~ 0.2 мм) на поверхности структур. Подложки p -BP в структурах In/ p -BP при освещении заряжаются положительно, что соответствует направлению выпрямления.

Наряду с барьерами Шоттки была обнаружена также возможность создания фоточувствительных структур приведением поверхности монокристаллов p -BP в контакт с жидким электролитом. В качестве электролита обычно применялась дистиллированная вода, а контрэлектродом служило острие платинового проводника (диаметр ~ 0.2 мм), которое погружалось в электролит напротив освещаемой плоскости монокристалла BP. Оказалось, что фотоэлектрохимические ячейки H₂O/ p -BP, как и твердотельные структуры In/ p -BP, обнаруживают выпрямление и фотовольтаический эффект. Коэффициент выпрямления полученных ячеек $K \cong 10^2$ при $U \cong 10$ В, причем пропускное направление и знак фотонапряжения отвечают положительной полярности p -BP. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших ячеек достигает $S_U^m = 30$ В/Вт при $T = 300$ К и не обнаруживает выраженных признаков деградации, связанной обычно с фотокоррозией поверхности полупроводника.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для типичных структур In/ p -BP и H₂O/ p -BP при их освещении со стороны барьерных контактов приведены на рис. 2. Видно, что спектры $\eta(\hbar\omega)$ различных по природе барьеров оказались сходными между собой. Это обстоятельство может быть следствием того, что фоточувствительность определяется фотоактивным поглощением в одном и том же полупроводнике BP. Как видно из рис. 2, быстрый рост η в полученных структурах начинается при энергиях фотонов $\hbar\omega \geq 1.9-2.0$ эВ, что близко к энергии непрямых оптических переходов $E_G^{in} \cong 2$ эВ в кристаллах p -BP [5]. Важно отметить, что во всех полученных структурах при $\hbar\omega < E_G^{in}$ фоточувствительность резко падает, что может быть связано с низкой концентрацией дефектов решетки в выращенных кристаллах, тогда

как в спектрах η для структур на фосфидах галлия и индия обычно в длинноволновой области $\hbar\omega < E_G$ наблюдается значительная структурированная фоточувствительность, обусловленная переходами с участием уровней дефектов решетки [8,9]. Поэтому низкая фоточувствительность полученных структур из BP в области $\hbar\omega < 2$ эВ может быть принята в качестве важного отличия таких структур от хорошо изученных на кристаллах фосфидов галлия и индия.

Другим важным свойством полученных структур In/ p -BP и H₂O/ p -BP следует считать то обстоятельство, что с ростом энергии фотонов $\hbar\omega > E_G$ их фоточувствительность возрастает на 2–3 порядка и в диапазоне 3.1–3.6 эВ сохраняется на максимальном уровне S_U^m (см. таблицу), не обнаруживая выраженного коротковолнового спада. Здесь уместно подчеркнуть, что в работе [5] для структур Au/ p -BP фоточувствительность исследована только при $\hbar\omega \leq 2.3$ эВ. В связи с ограниченными размерами монокристаллов BP (≤ 1 мм) возможность получения тонких пластин необходимой площади для применения абсорбционной спектроскопии практически нереализуема, и в этом плане полученные на фоточувствительных структурах из столь малых кристаллов p -BP спектры $\eta(\hbar\omega)$ пока являются единственной

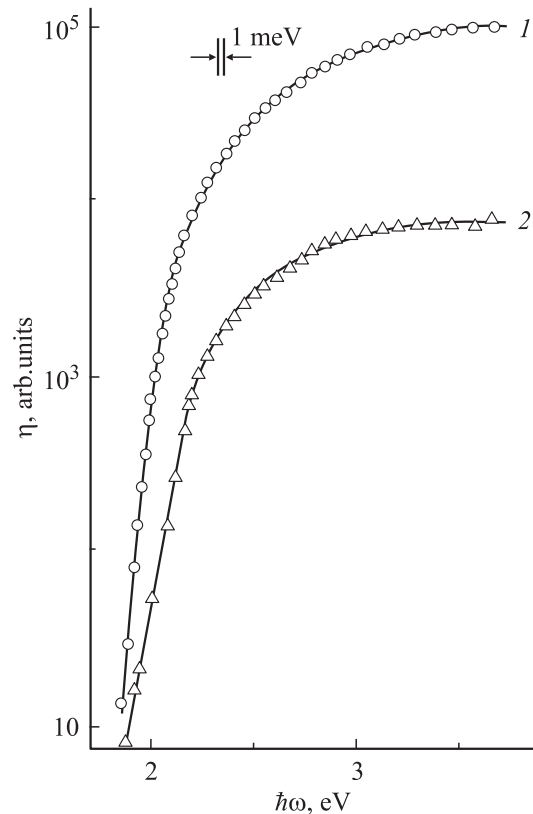


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерной структуры In/ p -BP (кривая 1) и фотоэлектрохимической ячейки H₂O/ p -BP (кривая 2) в неполяризованном излучении при $T = 300$ К (освещение со стороны барьерного контакта и электролита).

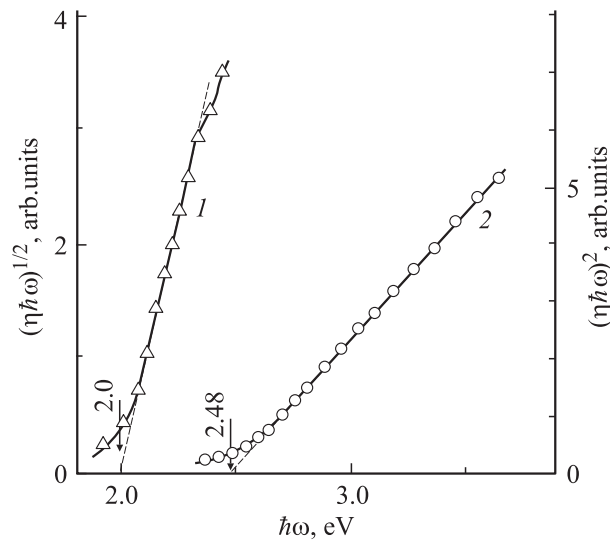


Рис. 3. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2}-\hbar\omega$ (кривая 1) и $(\eta\hbar\omega)^2-\hbar\omega$ (кривая 2) для фотоэлектрохимической ячейки $\text{H}_2\text{O}/p\text{-BP}$ при $T = 300\text{ K}$.

реальной возможностью анализировать энергетический спектр такого вещества в глубине фундаментального поглощения ВР ($\hbar\omega > E_G^{in}$).

На рис. 3 приведены результаты анализа спектров фоточувствительности на основании теории межзонного поглощения полупроводников [8,9]. Из него следует, что длинноволновый край фоточувствительности полученных структур $\text{H}_2\text{O}/p\text{-BP}$ подчиняются закону

$$\eta\hbar\omega \propto (E_G^{in} - \hbar\omega)^2. \quad (2)$$

Действительно, в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2}-\hbar\omega$ в области энергий 1.9–2.2 эВ спектры фоточувствительности спрямляются. Поэтому с учетом [8,10] длинноволновый рост η при $\hbar\omega > 1.9\text{ эВ}$ можно приписать непрямым межзонным переходам в ВР. Экстраполяция зависимостей $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ позволяет определить $E_G^{in} \cong 1.9-2.0\text{ эВ}$ для структур на различных кристаллах ВР при $T = 300\text{ K}$. Наблюдаемое изменение величины E_G^{in} можно, по-видимому, связывать с изменениями отклонений от стехиометрии ВР в пределах области гомогенности. Это предположение подтверждается наблюдениями других авторов по изменению параметра решетки кристаллов ВР в достаточно значительном интервале [4,11,12].

В высокоэнергетической области $\hbar\omega > 2.3\text{ эВ}$ спектры $(\eta\hbar\omega)$ барьеров Шоттки и фотоэлектрохимических ячеек (рис. 3, кривая 2) описываются законом

$$\eta\hbar\omega \propto (E_G^{dir} - \hbar\omega)^{1/2}, \quad (3)$$

где E_G^{dir} — энергия прямых межзонных переходов. Выполнение закона (3) может быть свидетельством наступления в кристаллах ВР прямых межзонных переходов, энергия которых определяется экстраполяцией типа $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$. На основании полученных спектров

$\eta(\hbar\omega)$ можно оценить ширину прямой запрещенной зоны кристаллов ВР $E_G^{dir} \cong 2.5\text{ эВ}$. Следует отметить, что оцененное из спектров $\eta(\hbar\omega)$ значение E_G^{dir} для ВР отличается от имеющихся в литературе весьма противоречивых данных [5,11]. Поэтому вопрос о ширине запрещенной зоны ВР нуждается в расширении работ в этом направлении.

В случае барьеров $\text{In}/p\text{-BP}$ длинноволновый рост фоточувствительности подчиняется характерному для эмиссии фотогенерированных носителей из металла в фосфид бора (рис. 4). Результаты оценки высоты барьера металл/полупроводник ξ_B приведены в таблице. Для различных структур экстраполяция $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ приводит к значениям $\xi_B = 1.7-1.84\text{ эВ}$ на разных структурах. Наблюдаемое изменение ξ_B может быть следствием зависимости высоты барьера $\text{In}/p\text{-BP}$ от условий его формирования и качества поверхности кристаллов ВР.

С понижением температуры $T < 300\text{ K}$ длинноволновый край спектров $\eta(\hbar\omega)$ смещается в коротковолновую спектральную область (рис. 5, кривые 1–4). Энергетическое положение точки $\hbar\omega_{1/2}$, отвечающей полуспаду $\eta_{1/2}^m$ на длинноволновом краю спектров фоточувствительности структур из ВР, как видно из рис. 5 (кривая 5), подчиняется линейной зависимости от температуры. Это позволяет оценить температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны полученных кристаллов ВР $\beta = -6 \cdot 10^{-4}\text{ эВ/К}$.

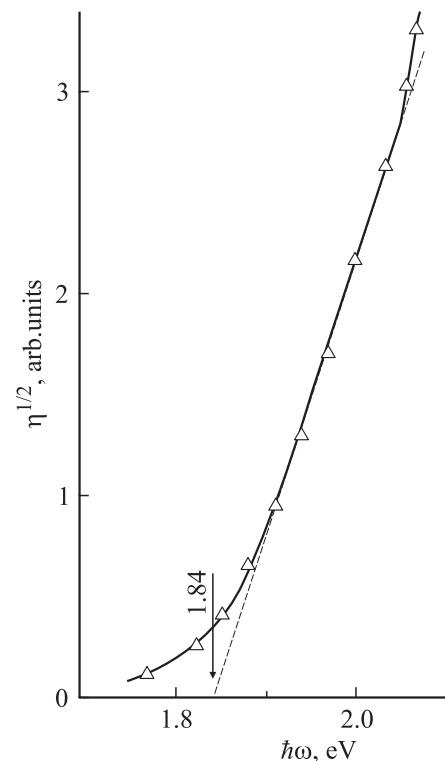


Рис. 4. Зависимости $\eta^{1/2}-\hbar\omega$ для структур $\text{In}/p\text{-BP}$ при $T = 300\text{ K}$ (образец 1).

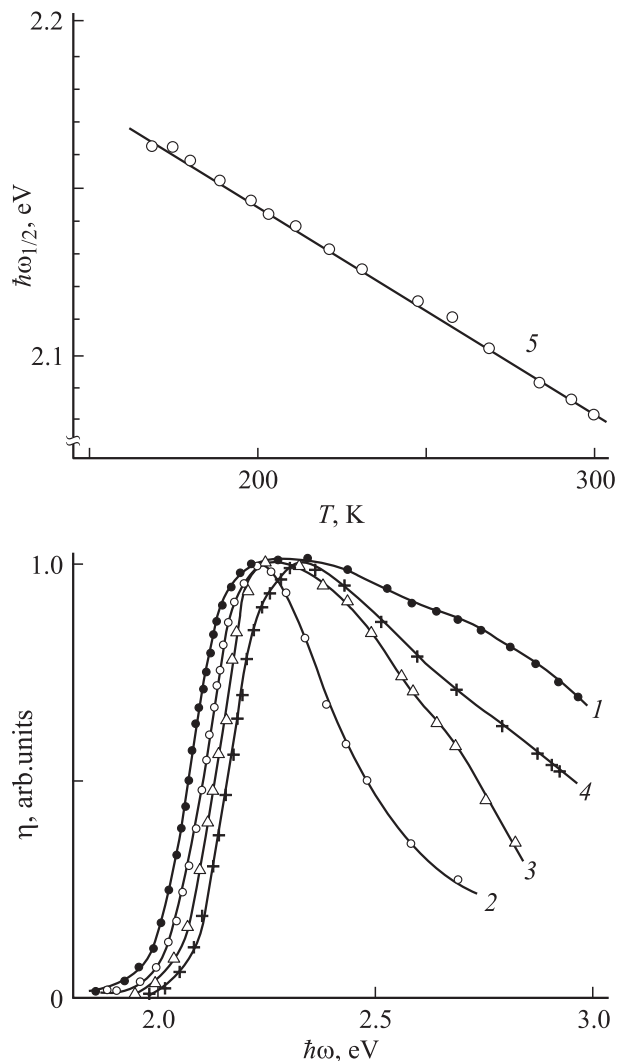


Рис. 5. Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры In/p-BP в зависимости от температуры (T, K : 1 — 300, 2 — 289, 3 — 203, 4 — 169; спектры η нормированы на абсолютный максимум при каждой температуре) и температурная зависимость энергетического положения точки $0.5\eta^m$ на длинноволновом краю $\eta(\hbar\omega)$.

Таким образом, получены новые фоточувствительные структуры (барьеры In/BP, фотоэлектрохимические ячейки H_2O/BP), позволяющие реализовать широкополосный режим фоторегистрации с максимальной квантовой эффективностью фотопреобразования в спектральной области 3.1–3.6 эВ. Установлено, что такие структуры практически „слепые“ по отношению к излучению с энергией фотонов $\hbar\omega < 2$ эВ. Резкий длинноволновый обрыв фоточувствительности полученных структур свидетельствует о низкой концентрации дефектов решетки в выращенных монокристаллах фосфида бора. Оценены энергия прямых межзонных оптических переходов и температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны монокристаллов фосфида бора, равный $\sim -6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Список литературы

- [1] J.T. Glass, R. Messier, N. Fujimori. *Diamond Silicon and Related Wide Bangap Semiconductors*, MRS Symp. Proc. № 162 (Pitsburg, PA; Materials Research Society, 1990).
- [2] M. Ferhat, A. Zaoui, M. Certier, M. Aourag. *Physica B*, **252**, 229 (1998).
- [3] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat, M. Certier. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 5781 (1999).
- [4] A. Zaoui, F. El Hag Hassan. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 253 (2001).
- [5] R.J. Archer, R.Y. Koyama, E.E. Loebner, R.C. Lucas. *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 538 (1964).
- [6] Landolt-Bornstein. *New Series*, **17a**, ed. by O. Madelung (Berlin, Springer, 1982).
- [7] S. Nishimura, S. Matsumoto, K. Tarashima. *Opt. Mat.*, **19**, 223 (2002).
- [8] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (Мир, М., 1975).
- [9] С.Г. Конников, Д. Мелебаев, В.Ю. Рудь, М. Сергинов, С. Тилевов, Ж. Ханов. *Письма ЖТФ*, **18** (24), 11 (1992).
- [10] Ю.А. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (Наука, М., 1977).
- [11] P. Mori-Sanchez, A.M. Pendas, V. Luana. *Phys. Rev. B*, **63**, 125 103 (2001).
- [12] L. Lin, G.T. Woods, T.A. Callcott. *Phys. Rev. B*, **63**, 235 107 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

The photosensitive structures on grown boron phosphide single crystals

Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The single crystals p -BP have been grown by a stationary crystallization method. New photosensitive In/ p -BP and H_2O/p -BP structures were proposed and made. The permanent current-voltage characteristics and spectra of quantum efficiency of obtained structures were studied. The energy of direct and indirect optical transitions of the BP were estimated. A conclusion was drawn on possibilities of practical applications of structures obtained.