

16,03

Исследование токов, ограниченных объемным зарядом в слоях β -ZnP₂ дырочной проводимости

© А.В. Воронов, И.Г. Стамов[†]Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Физико-технический институт
3300 Тирасполь, Молдова[†] E-mail: istamov51@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 июня 2024 г.

В окончательной редакции 25 июня 2024 г.

Принята к публикации 25 июня 2024 г.

Представлены результаты исследования токов ограниченных пространственными зарядами в тонких слоях β -ZnP₂ при освещении светом из области фундаментального поглощения. Показано, что на границе кристалла развиваются электрические поля достаточные для образования микроплазм и разрушения кристалла. При освещении катода напряженность электрического поля падает вплоть до нулевых значений. Моделирование явлений переноса заряда показывает, что удовлетворительное совпадение эксперимента с теорией достигается при учете рекомбинационного донорного уровня в запрещенной зоне полупроводника.

Ключевые слова: дифосфид цинка, тонкие пленки, вольт-амперные характеристики, спектры экситонного отражения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58616.153

1. Введение

Дифосфид цинка моноклинной модификации (β -ZnP₂) известен как материал для солнечных преобразователей [1,2], фотоприемников, чувствительных к поляризации света [3,4], и ряда других приборов оптоэлектроники [5,6]. В кристаллах β -ZnP₂ обнаружены физические явления, характеризующие эффекты понижения кристаллической симметрии такие как, поляризованные оптические переходы в синглетные и триплетные экситонные состояния [7], значительный дихроизм при распространении света в определенных кристаллических направлениях, долговременная релаксация проводимости и эффекты памяти при низких температурах [8]. Особенности электрических свойств кристаллов и оптоэлектронных эффектов в структурах на их основе, связанных с энергетической структурой точечных дефектов в запрещенной зоне [9], также представляют определенный интерес для изучения. Однако реализация особенностей физических свойств этого материала в приборных структурах ограничивается недостаточной изученностью возможностей управления этими свойствами и процессов, протекающих в материалах и структурах.

Ниже приводятся результаты исследований токов, ограниченных объемным зарядом (ТОПЗ), и распределения электрического поля в кристаллических пленках дырочной проводимости β -ZnP₂, которые могут быть актуальными в связи с возросшим в последние годы интересом к явлениям на границах интерфейсов в фотоэлектронной эмиссии, наноэлектронике и фотонике для управления структурными свойствами материалов [10–13].

2. Методика эксперимента

Объемные кристаллы ZnP₂ и кристаллические слои были получены газотранспортным методом. Тип проводимости и концентрация свободных носителей заряда в исследуемых нелегированных кристаллах β -ZnP₂ определяются уровнями собственных дефектов. Изменение электрофизических свойств кристаллов в некоторых пределах было произведено за счет варьирования давления пара фосфора и средней температуры в ампуле при их росте в двухзонной печи. Исследования были проведены на нелегированных кристаллах дырочной проводимости с концентрацией носителей заряда (10^{14} – 10^{17}) cm⁻³ (300 К). Структуры для исследований получены термическим распылением металлов в вакууме или магнетронным распылением пленок ИТО на плоскости {100} пластин полупроводника, предварительно обработанные в полирующем травителе. С кристаллами моноклинного ZnP₂ *p*-типа металлы и проводящие пленки окислов индия и олова [ИТО] не образуют запорных слоев, что удобно при исследовании этих материалов. Измерение спектров отражения проведено в поляризованном свете при падении луча близком к нормальному и ориентации вектора поляризации света $E \parallel C$, где C — кристаллографическая ось кристалла.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) тонкопленочных структур ИТО-(β)-ZnP₂-ИТО при нескольких температурах. При температурах $T \geq 77$ К ВАХ содержит несколько участков, на которых $I \sim U$ и $I \sim U^2$, и переходную область к напряжению полного заполнения ловушек ($U_{\text{фт}}$). Анализ спектров

экситонного отражения света при азотной температуре показывает, что влияние приповерхностного электрического поля на эти спектры зависит от полярности приложенного напряжения к электроду структуры. При положительной полярности напряжения, энергетические характеристики спектров экситонного отражения сохраняются, а при отрицательной, происходит штарковский сдвиг в красную область спектра и уширение экситонных резонансов.

Характер поведения ВАХ и спектров экситонного отражения указывают на то, что ток в них ограничивается объемным зарядом ловушек для основных носителей заряда при монополярной инжекции дырок из электродов в полупроводник. В отсутствие освещения ВАХ-структуры описывается простой моделью ТОПЗ в полупроводниковых кристаллах при монополярной инжекции [14,15].

Из экспериментальных зависимостей тока от напряжения в области резкого его роста можно произвести оценку концентрации ловушек: $U_{\text{cft}} = 0.9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{L^2 N_t}{\varepsilon}$ где: L — толщина кристалла, N_t — концентрация ловушек для основных носителей заряда, ε — диэлектрическая постоянная полупроводника.

Концентрация ловушек, определенная из U_{cft} , составляет в исследуемых кристаллах $N_t = 2.3 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

Освещение структуры светом с энергией квантов $\hbar\omega > E_g$, в том числе мощным лазерным излучением, приводит к значительному изменению сопротивления тонкопленочных структур, в то время как структуры металл–полупроводник на объемных кристаллах имеют линейные ВАХ и не обладают фоточувствительностью. Для построения модели, описывающей процессы протекания тока при его ограничении объемным зарядом при освещении кристалла, необходимы данные по величинам электрического поля на границах.

В настоящей работе для контроля электрического поля на поверхности кристалла использовалась высокая чувствительность спектров экситонного отражения света к электрическому полю и состоянию поверхности. Влияние электрического поля на спектры экситонного отражения и поглощения света проведено в работах [16–18]. Следует отметить, что в этих работах измерение оптических спектров проведено в неоднородном поле барьера Шоттки при некотором „среднем“ его значении. На точность определения величины электрического поля в барьере оказывают влияние неоднородность приповерхностной области, глубокие уровни, поверхностные состояния. В полупроводниках, на которых разработаны технологии получения омических контактов, предельные значения электрических полей ограничены конечной проводимостью кристаллов. Кроме того, исследования влияния электрического поля на полосы экситонного поглощения возможно на достаточно тонких кристаллах из-за больших значений коэффициента поглощения. Распределение электрического поля в этом случае также может оказаться неоднородным из-за ТОПЗ в высокоомных кристаллах. Измерение оптических спектров в конденсаторных структурах дают оценочные значения напряженности электрического поля.

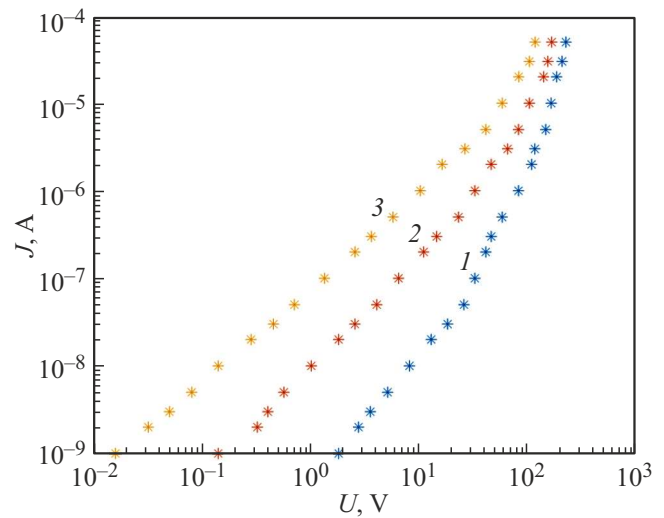


Рис. 1. Зависимость тока от приложенного напряжения на кристаллы ZnP_2 при температурах T, K : 1 — 87, 2 — 119, 3 — 182.

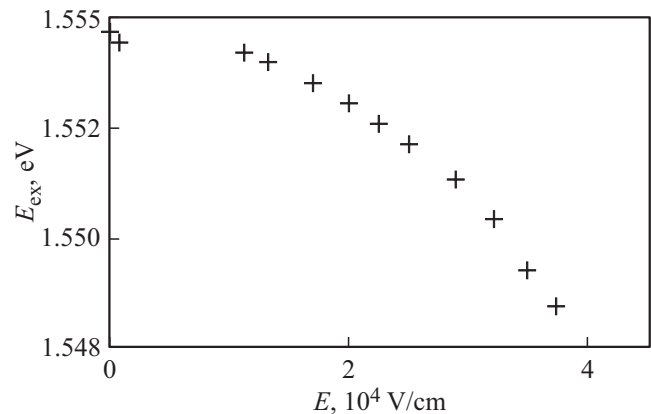


Рис. 2. Зависимость полевого сдвига экситонной полосы поглощения $C_{n=1}$.

Для определения граничного значения электрического поля при построении модели ТОПЗ при освещении использовались данные работ [16–18]. На рис. 2 представлена зависимость смещения полосы $n = 1C$ — серии экситонного поглощения от напряженности электрического поля. Данные по смещению полосы поглощения в электрических полях, начиная с нулевых в структурах ИТО- ZnP_2 -ИТО, даны в работе [16].

Контактная фотоЭДС в исследуемых структурах, при любых уровнях освещенности структуры, не превышала 1 мВ.

4. Теоретическая модель и обсуждение

Для описания наблюдаемых экспериментальных результатов была предложена модель описывающая кристаллы ZnP_2 как полупроводник с глубокими примесны-

ми уровнями. При этом полагалось, что полупроводник имеет p тип проводимости, то есть концентрация акцепторов превышает концентрацию доноров.

Концентрации дырок, электронов, ионизованных акцепторов и доноров в невырожденном полупроводнике в термодинамическом равновесии связаны с химическим потенциалом следующими соотношениями [18,19]:

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - \mu}{kT}\right), \quad (1)$$

$$n = N_c \exp\left(\frac{\mu - E_c}{kT}\right), \quad (2)$$

$$N_a^- = N_a \frac{1}{g_a \exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (3)$$

$$N_d^+ = N_d \frac{1}{g_d \exp\left(\frac{\mu - E_d}{kT}\right) + 1}, \quad (4)$$

где N_c, N_v, N_a, N_d — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, валентной зоне, концентрация акцепторной примеси и концентрация донорной примеси соответственно; g_a, g_d — фактор вырождения акцепторных и донорных уровней соответственно (в численных расчетах эти параметры положили равными двум); k, T — постоянная Больцмана и температура.

В случае, когда $kT \ll E_g$ и $N_d < N_a$, доноры полностью ионизованы, концентрация ионизированных акцепторов равна

$$p_0 + N_d^+ = N_a^-, \quad (5)$$

а уравнение, связывающее равновесную концентрация дырок (p_0) и концентрацию примесных центров, определяется следующим уравнением:

$$\frac{N_a^-}{N_a} = \frac{p_0 + N_d}{N_a} = \frac{1}{1 + g_a \frac{p_0}{N_v} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}, \quad (6)$$

где E_a — глубина залегания акцепторных уровней.

В общем случае уравнение (6) квадратично относительно концентрации дырок, но в виду громоздкости выражений аналитическое решение здесь мы не приводим. Однако при низких температурах, когда $kT \ll E_a$, выражение (6) может быть линеаризовано

$$p_0 = N_v \left(\frac{\frac{N_a}{N_d^+} - 1}{2}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (7)$$

В случае инжекции носителей заряда (дырок) из контакта в полупроводник, когда условие электронейтральности не выполняется, уравнение (6) может быть переписано

$$\frac{N_a}{N_a} = g_a \frac{p_0 + \Delta p}{N_v} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) + 1. \quad (8)$$

Уравнение, связывающее изменение концентрации ионизированных акцепторов (ΔN_a^-) и неравновесных дырок,

имеет следующий вид:

$$\Delta N_a^- = -\frac{g_a N_d^+ \Delta p \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\frac{N_a N_v}{N_d} + g_a \Delta p \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}, \quad (9)$$

где $\Delta p = p - p_0$ — изменение концентрации дырок.

При оптической генерации электронов и дырок, система не является термодинамически равновесной и может быть описана квазихимическими потенциалами для электронов и дырок [20,21].

В этом случае уравнение (6) для электронов может быть переписано

$$\frac{N_d^+}{N_d} = \frac{1}{1 + \frac{g_d \Delta n}{N_c} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)}, \quad (10)$$

Δn — концентрация инжектированных электронов.

Изменение концентрации ионизованных доноров описывается формулой

$$\Delta N_d^+ = -N_d \frac{g_d \frac{\Delta n}{N_c} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)}{g_d \frac{\Delta n}{N_c} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) + 1}, \quad (11)$$

где E_d — глубина залегания донорных уровней.

С учетом вышеизложенного, уравнение Пуассона, связывающее напряженность электрического поля с дополнительно инжектированными носителями заряда (электронами и дырками) и связанные с ними изменения в концентрации ионизованных акцепторов и доноров имеют вид

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 dE}{e dx} = \Delta p - \Delta n - \Delta N_a^- + \Delta N_d^+, \quad (12)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость кристалла, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Изменение концентрации дырок и электронов, с учетом рекомбинации, оптической генерации носителей заряда и уравнение непрерывности, определяется следующими соотношениями:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\Delta n(\Delta p + p_0)}{\gamma} + gI(x) - \frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx}, \quad (13)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\Delta n(\Delta p + p_0)}{\gamma} + gI(x) + \frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx}, \quad (14)$$

где γ — константа рекомбинации носителей заряда, $gI(x)$ — скорость оптической генерации; e — элементарный заряд; j_p, j_n — дырочный и электронный ток соответственно; x, t — пространственная и временная координата.

В квазистационарном случае

$$\frac{dp}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dn}{dt} = 0. \quad (15)$$

Для полного описания системы дополним уравнения законом Ома для дырок и электронов (с учетом направления тока) и уравнением, связывающим напряженность

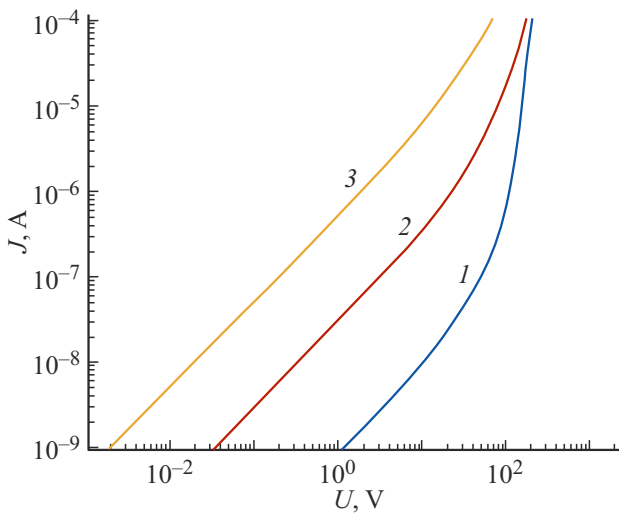


Рис. 3. Зависимость тока от приложенного напряжения структуры ITO-ZnP₂-ITO (расчет) при температурах T, K : 1 — 87, 2 — 119, 3 — 182.

электрического поля с напряжением U , приложенным к исследуемой структуре:

$$j_p = e(\Delta p + p_0)\mu_p E, \tag{16}$$

$$j_n = -e\Delta n\mu_n E, \tag{17}$$

$$U = \int_0^L E(x) dx, \tag{18}$$

где μ_p, μ_n — подвижности дырок и электронов; L — толщина кристалла.

Система уравнений (6), (12)–(18) описывает распределение электрического поля в полупроводнике с глубокими примесными центрами в условиях инжекции носителей заряда из электродов и освещении полупроводника светом из фундаментальной области поглощения. В общем случае полученная нелинейная система дифференциальных уравнений не может быть проинтегрирована аналитически, поэтому ниже представлены результаты численного расчета и произведено сравнение с экспериментальными результатами. В расчетах принимались параметры, соответствующие эксперименту (геометрия образца) и данные известные из литературы (рекомбинационная постоянная, эффективные массы носителей заряда, подвижности) [22–23]. Глубины залегания примесных центров и их концентрация были варьируемыми параметрами, подбираемыми исходя из соответствия данных расчетов и эксперимента.

На рис. 3 представлены ВАХ, полученные в результате численного расчета по уравнениям (1)–(17).

Из сравнения ВАХ на рис. 2 и 3 следует, что представленная модель достаточно адекватно описывает экспериментальные результаты ВАХ. При низких токах инжекции дырок с анода ВАХ имеет линейный характер, описываемый классическим законом Ома.

Возрастание проводимости с ростом температуры связано с забросом носителей заряда (дырок) из глубоких центров. Полная ионизация акцепторов достигается при температурах $> 200 K$.

С увеличением токов инжекции (дырок), при некотором пороговом значении приложенного к структуре напряжения, наблюдается скачкообразный рост дифференциальной проводимости, в особенности в области низких температур, связанный с полным заполнением ловушек (акцепторных ловушек). Данный переход описывался ранее в работе [24]. Так же как и в классической модели ТОПЗ с участием ловушек, полному заполнению ловушек предшествует квадратичная зависимость ВАХ. В нашем случае перед полным заполнением ловушек ВАХ имеет линейный характер, что подтверждается экспериментом.

Интересно отметить, что в области насыщения ловушек зависимость тока от температуры практически отсутствует, кривые ВАХ сливаются. При более высоких токах инжекции ВАХ приобретает классический квадратичный закон. Экспериментально данный участок не был исследован в виду того, что по периферии проводящей пленки наблюдались области (ямки), где вещество пленки и полупроводника на поверхности полностью испарены. Это указывает на шнурование тока и образование микроплазм. Проводимость участка образца после пробоя оказывалась на несколько порядков выше проводимости до пробоя, и ток определялся сформированными микроплазменными пробойными областями, статистически равномерно распределенными по всей

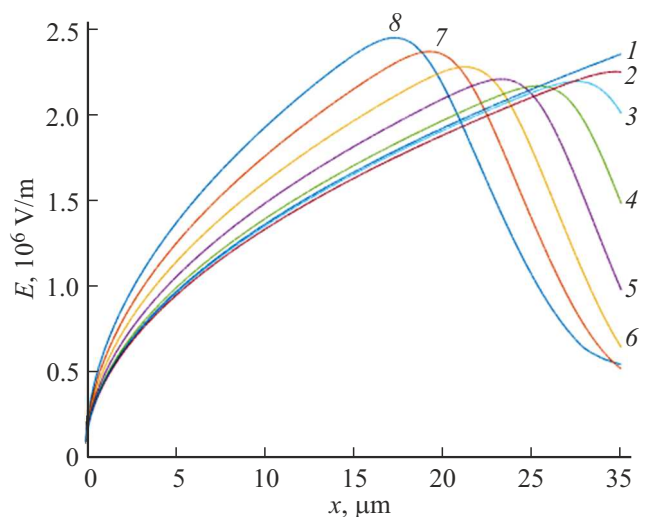


Рис. 4. Распределение напряженности электрического поля вдоль кристалла в зависимости от уровня освещенности катода $I, mW/cm^2$: 1 — 0, 2 — 0.001, 3 — 0.01, 4 — 0.1, 5 — 1, 6 — 10, 7 — 100, 8 — 1000. (Параметры расчета: $T = 87 K$, $E_g = 1.6 eV$, $\mu_p = 65 cm^2/Vs$, $\mu_n = 150 cm^2/Vs$, $L = 30 \mu m$, $m_e = 0.57m_0$, $m_h = 2.5m_0$, $\epsilon = 12$, $\gamma = 10^{-7} cm^3/s$, $N_a = 2 \cdot 10^{13} cm^{-3}$, $N_d = 1.9 \cdot 10^{13} cm^{-3}$, $E_a = 0.18 eV$, $E_d = 0.3 eV$, коэффициент поглощения $10^4 cm^{-1}$), приложенное напряжение 45 V.

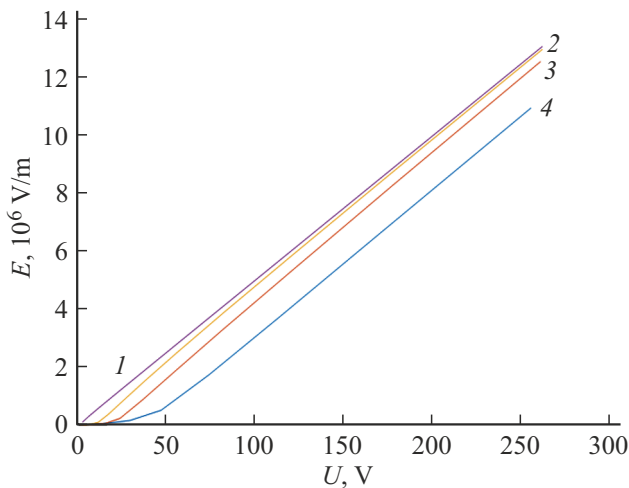


Рис. 5. Зависимость напряженности электрического поля на катоде от приложенного напряжения, при уровнях освещенности катода I , mW/cm^2 : 1 — 0, 2 — 0.001, 3 — 0.01, 4 — 1 (Параметры расчета: $T = 87 \text{ K}$, $E_g = 1.6 \text{ eV}$, $\mu_p = 65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $m_{in} = 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $L = 30 \mu\text{m}$, $m_e = 0.57m_0$, $m_h = 2.5m_0$, $\epsilon = 12$, $\gamma = 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$, $N_a = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $N_d = 1.9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $E_a = 0.18 \text{ eV}$, $E_d = 0.3 \text{ eV}$, коэффициент поглощения 10^4 cm^{-1}).

поверхности. При отсутствии контроля тока на участке $U_{ПЗД}$ происходило взрывное разрушение кристалла.

Полученная модель также позволяет исследовать процессы в кристалле ZnP₂ при оптической генерации носителей заряда. В моделировании освещался катод светом с длиной волны в области фундаментального поглощения (632.8 nm). Уровень оптической накачки брался в широком диапазоне от микроватт до ватт на квадратный сантиметр. Расчет показывает, что при относительно небольших уровнях освещения (100 mW/cm^2) электрическое поле на катоде существенно падает, обращаясь практически в ноль. При этом с ростом оптической накачки происходит усиление поля внутри кристалла (рис. 4). Интересно отметить, что данный эффект реализуется только при непосредственном участии глубоких донорных центров (их заполнением).

ВАХ-структуры при различных уровнях освещения катода не содержит никаких значительных особенностей (рис. 5). Влияние оптической накачки катода — эквивалентно увеличению температуры, которая проявляется увеличением проводимости на линейном участке ВАХ.

В представленной выше модели диффузия носителей заряда не учитывалась. Сравнение результатов численных расчетов с экспериментом показывает, что ее роль, по-видимому, незначительна.

Не исключено, что на катоде в области максимальных напряженностей электрического поля подвижность и другие кинетические параметры материала являются функциями электрического поля. Их учет может внести коррективы в представленную модель переноса заряда.

Таким образом, благоприятная комбинация свойств в моноклинном дифосфиде цинка, а именно, монополярная инжекция дырок в структурах металл-, ПГО-ZnP₂ и ярко выраженное экситонное отражение света, позволяет в деталях исследовать ТОПЗ при освещении полупроводника и отработать модели этих явлений в тонкопленочных полупроводниках.

5. Заключение

Экспериментальными методами показано, что электрическое поле при монополярной инжекции дырок в слоях моноклинного дифосфида цинка дырочной проводимости изменяется от нулевых значений на аноде до предельных величин на катоде. Показано, что электрическое поле при ТОПЗ достигает предельных величин, приводя к образованию микроплазм и разрушению кристалла. Светом, из области фундаментального поглощения, можно управлять электрическим полем в приповерхностной области катода от максимальных значений до нуля. Предложена модель, описывающая эволюцию напряженности электрического поля в кристаллах в условиях ТОПЗ, при освещении не инжектирующего носители заряда контакта, результаты расчета в которой согласуются с экспериментальными данными.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Mowles. High efficiency solar photovoltaic cells produced with inexpensive materials by processes suitable for large volume production. Patent No.: US 6,541,695 B1, (2003).
- [2] С.И. Радауцан, Н.Н. Сырбу, И.Г. Стамов. Докл. АН СССР **236**, 1, 72 (1977).
- [3] Н.Н. Сырбу, И.Г. Стамов. ФТП **25**, 2115 (1991).
- [4] Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ЖТФ **79**, 11, 36 (2009).
- [5] И.Г. Стамов, Д.В. Ткаченко. ФТГ **64**, 1, 74 (2022).
- [6] С.Ф. Маренкин, В.М. Трухан. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Изд. А.Н. Вараксин, Минск (2010). 224 с.
- [7] А.Б. Певцов, С.А. Пермогоров, А.В. Селькин, Н.Н. Сырбу, А.Г. Уманец. ФТП **16**, 8, 1399 (1982).
- [8] И.Г. Стамов, Д.В. Ткаченко. ФТП **42**, 6, 679 (2008).
- [9] И.Г. Стамов, Д.В. Ткаченко. ФТП **40**, 10, 1196 (2006).
- [10] А. Игитян, Н. Агамалиян, Р. Овсепян, С. Петросян, Г. Бадалян, И. Гамбарян, А. Папикян, Е. Кафадарян. ФТП **54**, 2, 117 (2020).
- [11] А.С. Тарасов, Д.В. Ищенко, А.Н. Акимов, И.О. Ахундов, В.А. Голяшов, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, С.П. Супрун, Е.В. Федосенко, В.Н. Шерстякова, О.Е. Терещенко. ЖТФ **89**, 11, 1795 (2019).
- [12] V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, D.R. Islamov. Mater. Res. Express. **6**, 7, 076411 (2019).
- [13] Ю.Г. Нуруллаев, Э.С. Гараев, Н.Ф. Гахраманов. Молодой ученый **41**, 488, 3 (2023).
[URL: <https://moluch.ru/archive/488/106647/>].

- [14] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. Мир, М. (1973).
- [15] Т.Ю. Мусабеков, В.Б. Сандомирский. Динамическая вольт-амперная характеристика диэлектрического диода с ловушками. В сб.: „Вопросы пленочной электроники“. Изд-во „Сов. радио“, М. (1966). С. 288–323.
- [16] С.О. Романовский, А.В. Селькин, И.Г. Стамов, ФТТ **40**, 5, 884 (1998).
- [17] А.Б. Новиков, Б.В. Новиков, Г. Роппишер, А.В. Селькин, А.Е.Н. Штайн, Р.Б. Юферев, Ю.А. Бумай. ФТТ **40**, 5, 879 (1998).
- [18] R.J. Dumburg, V.V. Kolosov. J. Phys. B **9**, 18, 3149 (1976).
- [19] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 7th ed. Wiley (1996).
- [20] Chih-Tang Sah. Fundamentals of Solid-State Electronics. World Scientific (1991). P. 404.
- [21] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. — 2-е переработ. и доп. изд. Мир, М. (1984). 456 с.
- [22] S. Taguchi, T. Goto, M. Takeda, G. Kido. J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 9, 3256 (1988).
- [23] I.J. Hegyi, E.E. Loebner, E.W. Poor, Jr., J.G. White. J. Phys. Chem. Solids. **24**, 333 (1963).
- [24] A. Rose. Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).

Редактор Ю.Э. Китаев