

Стимулированная фотопроводимость фосфида галлия, компенсированного медью

© Н.Н. Прибылов¹, А.А. Кожевников^{1*}

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 13 марта 2006 г. Принята к печати 6 апреля 2006 г.)

Изучено влияние собственного возбуждения на спектр фотопроводимости GaP:Cu. Проявляющиеся в виде дополнительного максимума особенности в области энергий фотонов ~ 1.8 эВ связываются с эффектами перераспределения неравновесных носителей заряда, генерируемых с двух уровней меди в поле поверхностного потенциала. Обсуждается природа полосы примесной фотопроводимости с максимумом при 1.05 эВ и краем около 0.6 эВ.

PACS: 72.40.+w, 73.50.Pz

1. Введение

Фосфид галлия, легированный медью, обладает высокой фоточувствительностью в синей области спектра. В качестве основной причины больших времен жизни неравновесных носителей заряда обычно рассматривается асимметрия сечений захвата свободных носителей заряда единственным примесным уровнем. Для GaP(Cu) в литературе неоднократно предпринимались безуспешные попытки описать вид спектров примесного оптического поглощения и фотопроводимости [1–4] с использованием одного уровня. Вместе с тем данные [5] свидетельствуют, что медь в GaP(Cu) дает не один, а два уровня в нижней части запрещенной зоны. В [6] на основании наблюдения кинетики фотопроводимости и спектров инфракрасного гашения фотопроводимости сделано предположение о бистабильности нейтрального состояния примеси меди, определяющей амфотерность ее электрической активности. Согласно [6], в условиях равновесия доминирующими состояниями меди в кристалле являются ионизованные донорные (B^+) и акцепторные (A^-) центры. В условиях собственного возбуждения образца излучением разных длин волн появляется возможность создания неравновесных зарядовых состояний меди.

Цель нашей работы — изучение влияния неравновесных состояний меди на фотопроводимость в компенсированных образцах фосфида галлия.

2. Основные экспериментальные результаты

Спектры фотопроводимости (ФП) при двойном возбуждении образцов исследовались на спектрофотометре СДП-2 по модуляционной методике. Образец освещался двумя световыми потоками: модулированный с частотой ~ 280 Гц световой поток разворачивался в спектр

непрерывно, а немодулированная подсветка имела фиксированную длину волны. Модулированное зондовое излучение посредством оптической системы концентрировалось в пятно диаметром 1 мм сначала вблизи одного из контактов, потом вблизи другого без засветки самих контактов, а немодулированный поток освещал весь образец. Длины волн немодулированной подсветки были $\lambda = 540$ и 440 нм, что позволило, возбуждая носители в собственной области поглощения фосфида галлия, реализовывать случаи как объемной, так и поверхностной генерации.

Спектры фотопроводимости при комнатной температуре и при освещении вблизи контакта с положительным потенциалом представлены на рис. 1, *a*, а вблизи контакта с отрицательным потенциалом — на рис. 1, *b*.

Разницу в воздействии света на образец вблизи разных контактов можно обнаружить лишь при использовании подсветки: как видно из рис. 1, вид спектров фотопроводимости без подсветки практически не различается. При использовании подсветки уровень фототока в целом выше при расположении пятна зондирующего излучения вблизи отрицательного контакта, чем вблизи положительного, что, вероятнее всего, связано с инжекцией носителей. При подсветке с $\lambda = 540$ нм и при энергии квантов зондирующего излучения $h\nu > 1.6$ эВ в случае освещения вблизи положительного контакта уровень фотоответа меньше, чем без подсветки, а при освещении вблизи отрицательного контакта — больше. В длинноволновой области спектра наблюдается полоса колоколообразного вида с максимумом при 1.05 эВ, являвшаяся предметом более ранних исследований [1–4]. Далее, в спектрах, особенно при подсветке с $\lambda = 440$ нм, мы видим аномальный пик резонансного типа с максимумом при $h\nu \approx 1.8$ эВ, для объяснения которого необходимо провести дополнительные эксперименты. Максимум оказался чувствительным к фазе детектируемого сигнала и частоте модуляции излучения, что указывает на многокомпонентность полосы. Начиная с порогового значения энергии $h\nu \approx 2.2$ эВ происходит рост фотопроводимости, связанный с генерацией электронно-дырочных пар в области собственного поглощения, а за поло-

¹ E-mail: pribylov@vups.vrn.ru

* E-mail: akozhev@yandex.ru

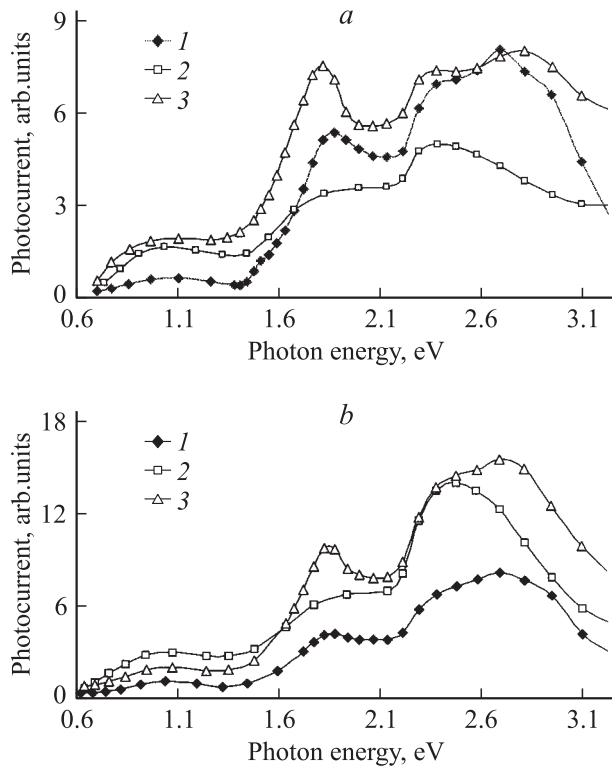


Рис. 1. Спектры фотопроводимости фосфида галлия, легированного медью, при расположении пятна зондирующего излучения вблизи положительного (а) и отрицательного (b) контактов. 1 — без подсветки, 2 — подсветка с $\lambda = 540$ нм, 3 — подсветка с $\lambda = 440$ нм.

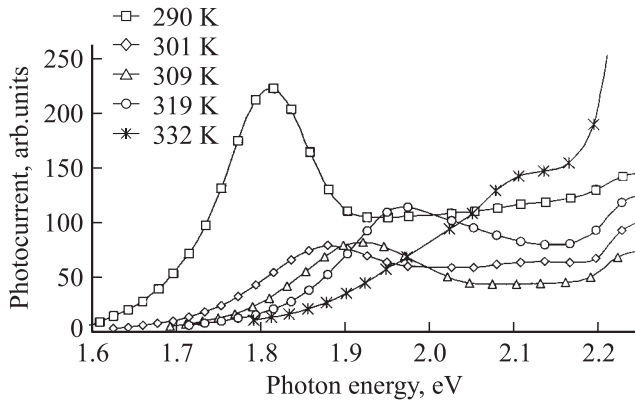


Рис. 2. Зависимость спектра фотопроводимости фосфида галлия, легированного медью, от температуры. Подсветка с $\lambda = 440$ нм, локализация зондового излучения вблизи отрицательного контакта.

сой собственного поглощения наблюдается второй пик (рис. 1, а) с максимумом в области $h\nu \approx (2.7-2.9)$ эВ, объясненный ранее [7].

Было изучено влияние температуры на вид спектра фотопроводимости при собственном возбуждении. Поскольку максимально интересующий нас пик с порогом при ~ 1.6 эВ проявил себя при зондовом освещении

вблизи отрицательного контакта и при использовании подсветки с $\lambda = 440$ нм, при данных условиях и производился нагрев образца (рис. 2).

В спектре при температуре $T = 290$ К с увеличением энергии квантов наблюдается рост фоточувствительности с порогом ~ 1.6 эВ. Далее при энергии ~ 1.8 эВ фотопроводимость проходит через максимум, и начинается спад до энергии $h\nu \approx 1.9$ эВ, после чего опять начинается рост фотопроводимости, но значительно более медленный. При увеличении температуры всего на 10 К от 290 до 300 К уровень фототока в максимуме этой полосы падает более чем в 2 раза; с дальнейшим ростом температуры фотоответ увеличивается, но при этом происходит смещение максимума в сторону коротких волн со средней скоростью 0.01 эВ/К.

3. Обсуждение экспериментальных данных

Для объяснения влияния неравновесных состояний меди на фотопроводимость в GaP предлагается модель, суть которой состоит в следующем: примесь способна проявлять как акцепторные, так и донорные свойства, находясь в узле подрешетки Ga. Амфотерностью электрической активности обладает центр А, которому приписываются два уровня в запрещенной зоне: $E_v + 0.5$ эВ — акцепторный, $\sim (E_v + 0.15)$ эВ — донорный [8]. Такое расположение уровней характерно для примесей с энергией корреляции $U > 0$. Однако экспериментальные результаты ряда работ [5,9] свидетельствуют о появлении в запрещенной зоне GaP(Cu) глубокого центра В, компенсирующего дырочную проводимость, с уровнем энергии $E_v + 0.7$ эВ. Нами предполагается возможность связи центров А и В через реконструкцию валентных связей узельной меди при ее перезарядке. По аналогии с [10] можно предположить следующую качественную картину (рис. 3). Если состояние A^- соответствует узельному положению атома меди с тетраэдрической координацией, состояние A^0 в

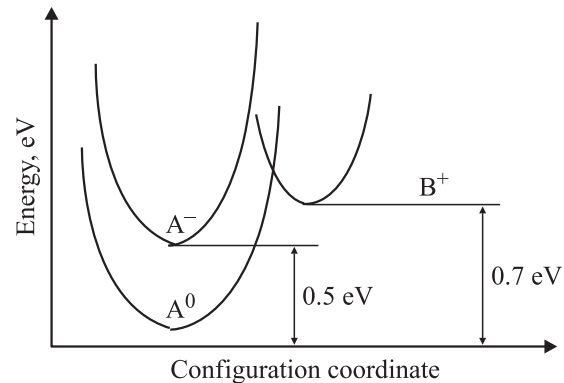


Рис. 3. Конфигурационно-координатная диаграмма центра меди в фосфиде галлия. Энергии отсчитываются от потолка валентной зоны.

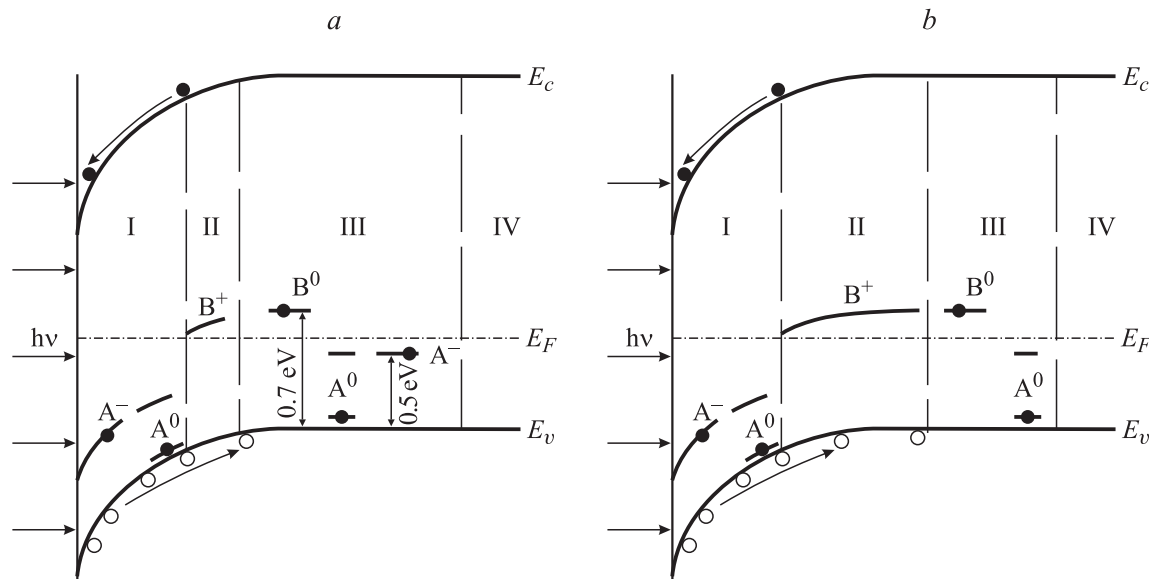


Рис. 4. Энергетическая диаграмма GaP(Cu). E_c — край зоны проводимости, E_v — край валентной зоны, E_F — уровень Ферми. Пояснения в тексте.

той же координации имеет одну связанную дырку, то при локализации на этом центре второй дырки, как это происходит для центров меди в GaAs [11], в GaP возникают условия для образования дефекта по типу А-центра (центра кислорода в кремнии): медь смещается из узла, образуя связь лишь с двумя соседними атомами фосфорного окружения. Оставшиеся два валентных электрона замыкаются друг на друга. Представляется, что такая решеточная релаксация и приводит к выигрышу в энергии дефекта, определяя значительную глубину уровня В. Зарядовое состояние B^+ (уровень $E_v + 0.7$ эВ пуст) стабильно лишь в условиях дефицита электронов. При появлении на уровне $E_v + 0.7$ эВ электрона состояние В становится метастабильным и способно перейти с понижением энергии в состояние A^0 . Косвенным подтверждением возможности реконструкции центра меди могут служить данные по фотолюминесценции образцов GaP(Cu) [12], где наблюдали как долговременную релаксацию широкой полосы люминесценции, так и ее поляризацию.

Ввиду того что центры А и В могут взаимодействовать с носителями обоих типов, появляется возможность автокомпенсации материала при его избыточном легировании медью. Такое поведение характерно для примесей с отрицательной энергией электронной корреляции [13], но аппроксимация колоколообразной формы полосы с максимумом при 1.05 эВ по формуле Пекара показывает сильное электрон-фононное взаимодействие при энергии фононов $\hbar\Omega = 0.045$ эВ и разности энергий двух конечных состояний перехода $E_0 = 0.566$ эВ [8]. Таким образом, приведенные экспериментальные результаты заставляют рассматривать ситуацию детально и включать в схему уровень с энергией $\sim (E_v + 0.15$ эВ).

Температурные изменения спектров ФП свидетельствуют не о наличии какой-либо резонансной полосы, а о наложении не менее двух процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, причем коротковолновое возбуждение снижает время жизни носителей. Феноменологическое объяснение наблюдаемых эффектов будет строиться на основе нескольких предположений:

- 1) поскольку контакты находятся на одной стороне образца, ток обусловлен наличием носителей вблизи поверхности образца;
- 2) поглощение квантов света в исследуемом интервале энергий происходит в объеме образца, следовательно, фототок определяется носителями, генерируемыми в объеме;
- 3) полуизолирующие образцы (удельное сопротивление $\rho \approx 1$ ГОм·см) характеризуются большим полем поверхностного потенциала и, следовательно, значительным по глубине изгибом зон;
- 4) медь образует в запрещенной зоне фосфида галлия два уровня: В с энергией ~ 0.7 эВ и А с энергией ~ 0.5 эВ относительно потолка валентной зоны [5]; стабильными являются состояния A^- и B^+ , состояние B^0 является возбужденным состоянием центра A^0 , а состояние A^+ — возбужденным состоянием центра B^+ .

В нашем случае используется схема [7], где каждый слой образца характеризуется своим временем жизни электронов при одинаковом коэффициенте поглощения α . Предложенные в модели слои можно охарактеризовать следующим образом:

I — область с высоким уровнем напряженности электрического поля, в которой происходит собственное поглощение квантов коротковолновой подсветки 440 нм с образованием электронно-дырочных пар, характеризу-

ется большой концентрацией свободных электронов и доминированием центров A^- ;

II — область, в которую в силу изгиба зон дрейфуют дырки из зоны I, что приводит к перезарядке центров меди и увеличению концентрации центров B^+ ; слой II превращается в своего рода „рекомбинационную яму“ для электронов;

III — область, являющаяся основным поставщиком носителей, определяющих уровень наблюдаемой фотопроводимости;

IV — область электронейтральности, в которой идет примесное поглощение.

Поскольку ток фотопроводимости определяется носителями в слое I, регистрация фототока, вызванного поглощением излучения в примесной области спектра, может быть осуществлена только в случае, если генерируемые в объеме электроны будут достигать этого слоя. Полоса фотопроводимости с порогом при ~ 1.6 эВ определяется генерацией электронов из центров B^0 в слое III. На своем пути в слой I основная масса электронов успевает „проскочить“ узкую в начальный момент „рекомбинационную яму“ (рис. 4, *a*) и принять участие в формировании фототока. Однако при увеличении энергии квантов до значений, позволяющих возбуждать электроны с уровня A^- (> 1.8 эВ), наблюдается спад фотопроводимости. Этот эффект можно связать с тем, что при возбуждении электрона с уровня A^- появляется новое зарядовое состояние A^0 , способное захватить дырку, пришедшую с поверхности. Образовавшееся неравновесное состояние A^+ переходит в основное состояние B^+ . Рост концентрации состояний B в слое III при захвате дырки либо возбуждении электрона с центра B на границе слоев II и III ведет к смещению границы слоя II в глубину образца (рис. 4, *b*). Такое движение границы увеличивает слой II и ведет к росту вероятности захвата электрона на ловушку с дальнейшей рекомбинацией.

Из спектров на рис. 1 видно, что увеличение фототока начинается раньше, чем достигается энергия межзонных переходов для фосфида галлия, что также указывает на присутствие заполненного электронами уровня вблизи потолка валентной зоны.

4. Заключение

Таким образом, наличие неравновесных состояний меди в условиях значительного по глубине изгиба зон определяет вид спектра фотопроводимости фосфида галлия, легированного медью, не только за полосой собственного поглощения, но и в примесной области.

Предложено объяснение возникновения квазирезонансной полосы примесной фотопроводимости с максимумом около 1.8 эВ. Полоса определяется наложением двух процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости в условиях изменения рекомбинационного параметра по глубине.

Список литературы

- [1] С.А. Абагян, В.И. Амосов, Р.С. Крупышев. ФТП, **10**, 1719 (1976).
- [2] С.А. Абагян, Р.С. Крупышев. ФТП, **12**, 2360 (1978).
- [3] Ю.В. Захаров, Н.Н. Прибылов, С.И. Рембеза, А.А. Сустретов. Электрон. техн., сер. 6. Материалы, вып. 4 (241), 8 (1989).
- [4] В.И. Кириллов, Д.И. Материкин, С.И. Рембеза. ФТП, **16**, 2190 (1982).
- [5] P.O. Fagerstrom, H.G. Grimmeis, H. Titze. J. Appl. Phys., **49**, 3341 (1978).
- [6] Н.Н. Прибылов, С.И. Рембеза, А.И. Спирин, В.А. Буслов, С.А. Сушков. ФТП, **32** (10), 1165 (1998).
- [7] Н.Н. Прибылов, В.А. Буслов, С.И. Рембеза, А.И. Спирин, С.А. Сушков. ФТП, **33** (8), 916 (1999).
- [8] Н.Н. Прибылов, В.А. Буслов, С.И. Рембеза, С.А. Сушков, А.В. Москвичев. Перспективные матер., № 3, 28 (2002).
- [9] V. Wessels. J. Appl. Phys., **47**, 1131 (1976).
- [10] Н.Т. Баграев, И.С. Половцев. ФТП, **23** (6), 1098 (1989).
- [11] Н.С. Аверкиев, В.А. Ветров, А.А. Гуткин, И.А. Меркулов, Л.П. Никитин, И.И. Ремина, Н.Г. Романов. ФТП, **20** (9), 1617 (1986).
- [12] И.А. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. ФТП, **20** (10), 1791 (1986).
- [13] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. Sol. St. Commun., **65** (10), 1111 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

A copper induced stimulated photoconductivity of gallium phosphide

N.N. Pribylov, A.A. Kozhevnikov

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract The influence of own excitation on a spectrum of photoconductivity GaP:Cu is investigated. Features shown as an additional maximum in area ~ 1.8 eV contact effects of redistribution of nonequilibrium carriers of the charge generated from two levels of copper in a field of superficial potential. The nature of a strip of the impurity photoconductivity with a maximum is discussed at 1.05 eV and the edge about 0.6 eV.