

## ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЕЕ СОСТОЯНИЙ

А. А. Кожевников, Н. Н. Прибылов, Е. И. Прибылова

Воронежский государственный технический университет

Известно, что медь в фосфиде галлия проявляет амфотерность электрической активности, приводит к автокомпенсации легируемого материала и значительной сенсбилизации собственной фотопроводимости. Предлагается модель примесного центра, предполагающая бистабильность зарядовых состояний, описывающая поведение меди в фосфиде галлия и непротиворечиво объясняющая явления, связанные с присутствием данных центров.

### ВВЕДЕНИЕ

В литературе неоднократно предпринимались попытки описать вид спектров оптического поглощения (ОП) и фотопроводимости фосфида галлия, легированного медью [1—3]. Авторы [1] исследовали ОП в GaP, легированном при выращивании медью. Для описания полосы с максимумом при 1.05 эВ была использована модель Луковского с энергией ионизации уровня  $E_i = 0.62$  эВ. Позднее [2] от этой интерпретации ОП отказались, так как интенсивность этой полосы не коррелировала с электрическими свойствами GaP. Было предложено объяснение спектров ослаблением проходящего излучения при рассеянии его на проводящих включениях металлической меди, возникающих при распаде ее твердого раствора в GaP. Однако подобные процессы не могут привести к возникновению наблюдавшейся в [3] полосы ПФП. Авторы [3] попытались описать длинноволновое крыло этой полосы моделью фотоионизации [4], учитывающей как кулоновское притяжение фотовозбужденного носителя центром, так и эффекты электрон-фононного взаимодействия. Было получено хорошее совпадение экспериментальной и теоретической зависимости при оптической энергии ионизации 0.8 эВ, однако в коротковолновой части отмечалось их значительное несоответствие. Так как термическая энергия ионизации уровня меди в образцах составила лишь 0.51 эВ, был сделан вывод, что акцепторный центр меди в фосфиде галлия характеризуется большим сдвигом Франка-Кондона [3], что игнорировало данные [5] о связи с медью двух уровней в нижней части запрещенной зоны.

Целью нашей работы является дополнительное исследование и интерпретация спектров примесной фотопроводимости (ПФП) и спектров примесного поглощения GaP<Cu> с учетом представлений [6].

### ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методика получения легированного материала, подготовки образцов и проведения измерений описана ранее в [6].

Спектр ФП GaP<Cu>, полученный по модуляционной методике при комнатной температуре, приведен на рис. 1. В коротковолновой части спектра наблюдается широкая примесная полоса с порогом около 1.6 эВ, сверхлинейно возрастающая до области фундаментальных переходов. Эта полоса хорошо описывается спектральной зависимостью [4].

При меньших энергиях квантов спектр содержит полосу с максимумом при 1.05 эВ и «порогом» вблизи 0.6 эВ, полностью аналогичную ранее наблюдавшимся в [1—3]. Положение этой полосы ПФП практически не меняется при увеличении

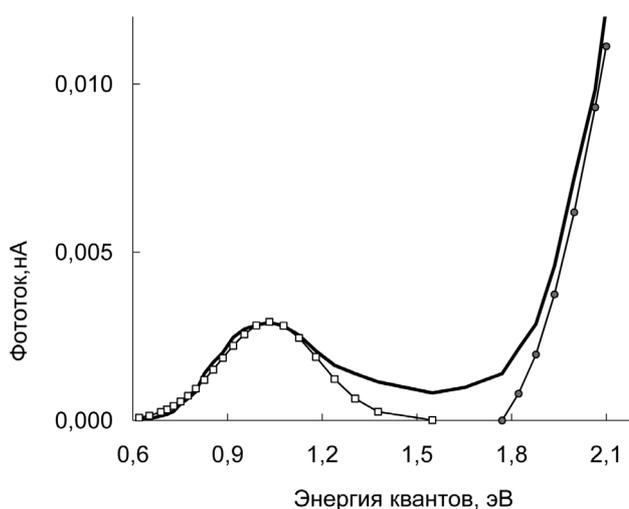


Рис. 1. Спектр примесной фотопроводимости GaP<Cu>. Сплошная линия — экспериментально полученный спектр, квадраты — полоса, связанная с внутрицентровыми переходами центра меди, описанная формулой (1), кружки — полоса фотоионизации электрона с уровня  $A^-$

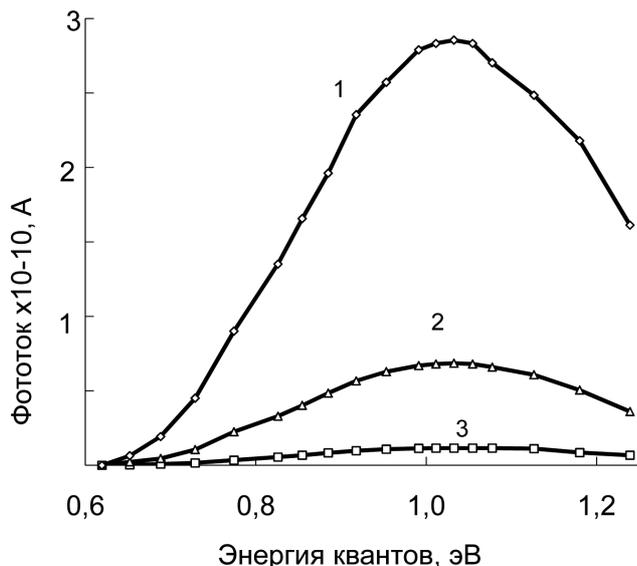


Рис. 2. Зависимость вида спектра ПФП от температуры образца: 1 — 80 °С, 2 — 70 °С, 3 — 50 °С

температуры образца (рис. 2). Величина ФП в максимуме полосы растет при увеличении температуры практически экспоненциально с энергией активации  $0.84 \pm 0.02$  эВ, в то время как темновая проводимость образца — с энергией активации  $0.65 \pm 0.02$  эВ.

Влияние изменения соотношения темнового сопротивления образца и нагрузочного сопротивления на величину сигнала ФП учитывалось согласно [7].

### ОБСУЖДЕНИЕ

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Колоколообразную форму полосы с максимумом 1,05 эВ можно описать форм-функцией для внутри-центрального перехода [8] (квадраты на рис. 1):

$$P(h\nu) = A \operatorname{sh} \left( \frac{\hbar\Omega}{2kT} \right) \exp \left[ - \frac{(h\nu - E_0 - S\hbar\Omega)^2}{4kTS\hbar\Omega} \right], \quad (1)$$

где:  $h\nu$  — энергия квантов,  $A$  — подгоночный множитель,  $\hbar\Omega$  — средняя энергия участвующих в переходе фононов,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура образца,  $E_0$  — разность энергий двух конечных состояний перехода,  $S$  — фактор Хуан-Риса.

При аппроксимации экспериментального спектра были найдены следующие значения:  $E_0 = 0.566$  эВ,  $S = 10.4$ ,  $\hbar\Omega = 0.045$  эВ,  $A = 0.003$ . Полученные параметры указывают на сильное электрон-фононное взаимодействие, а найденная энергия участвующих в переходе фононов близка к энергии ТО фонона для фосфида галлия, приведенной в [9].

В [6] было сделано предположение о возможности реконструкции центров меди в фосфиде галлия при их перезарядке. Суть модели реконструкции центров, объясняющей аномалии кинетики СФП и особенности ИКГСФП, состоит в следующем: примесь способна проявлять как акцепторные, так и донорные свойства, стремясь уменьшить концентрацию свободных носителей заряда любого знака. Акцепторному состоянию центра меди в фосфиде галлия соответствует уровень  $A_0$  с энергией  $E_A = E_V + 0.5 \div 0.55$  эВ, донорному — уровень  $B_0$  с энергией  $E_B \approx E_V + 0.7 \div 0.8$  эВ [5].

Для объяснения спектра ФП нужно обратить внимание на возможность оптического возбуждения центра  $B_0$  и его перехода в центр  $A_0$  (рис. 3). Аналогичную конфигурационно-координатную диаграмму приписывают DX-центрам [10]. В ней представления [6] претерпели некоторые дополнения, выражающиеся в том, что узелному состоянию меди соответствует не один уровень  $E_A$ , а и другой —  $E_C$ . Этот уровень соответствует метастабильному состоянию ионизованного узельного атома меди  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^+$ , которое с большой долей вероятности переходит в стабильное состояние  $V^+$  — атом меди смещается в сторону междоузлия, оставаясь связанным с двумя из четырех атомов фосфорного окружения. В высокоомных образцах уровень  $C$ , отстоящий от потолка валентной зоны примерно на 0,15 эВ, занят электроном. Фактически этот уровень является следствием отщепления состояний валентной зоны фосфида галлия.

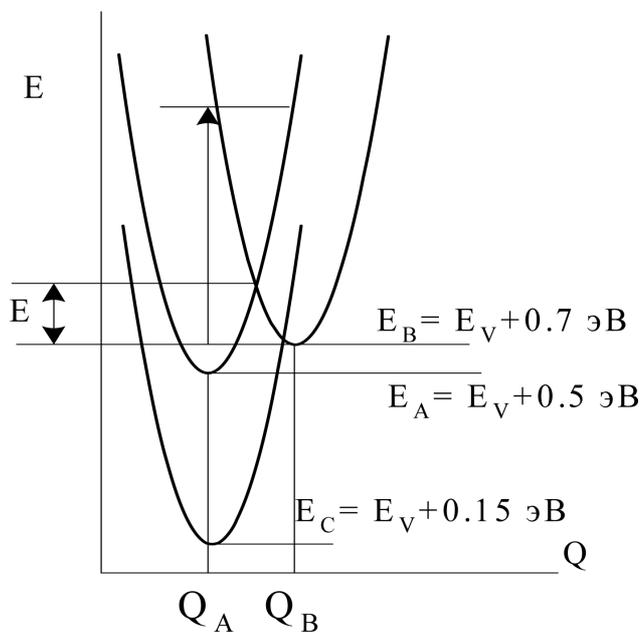


Рис. 3. Конфигурационно-координатная диаграмма реконструкции центра меди в фосфиде галлия

Появление сигнала ФП в виде широкой симметричной полосы обусловлено следующими причинами. Оптически индуцированная реконструкция центра приводит к появлению неравновесной концентрации центров  $A_0$ , что позволяет возбуждать дырки в валентную зону квантами с той же энергией. По нашему мнению, полоса в спектре ПФП с порогом  $\sim 0.6$  эВ и максимумом  $\sim 1.05$  эВ является следствием не оптического возбуждения дырок с локального уровня в валентную зону, а результатом процесса оптически стимулированной реконструкции центров меди.

Левая верхняя парабола рис. 3 соответствует основному состоянию узельного нейтрального центра меди, которое является акцептором. Пока уровень  $E_A$  не занят электроном, вблизи потолка валентной зоны находится занятый электроном уровень  $C$ . Достаточно дырке попасть на уровень  $C$ , как узельное положение меди состояние становится энергетически невыгодным и центр претерпевает реконструкцию — переходит в состояние  $B^+$ . Если это состояние за счет локализации на дефекте электрона становится электрически нейтральным, то возврат атома меди в узельное положение будет сдерживаться энергетическим барьером  $\Delta E$ . Таким образом, представляется, что медь является бистабильным центром.

Полученное значение энергии  $E_0$  показывает, что его одноэлектронный уровень находится над потолком валентной зоны на расстоянии  $\sim E_v + (0.7—0.57)$  эВ, где  $0,7$  эВ — положение уровня  $B$ . Полученный результат позволяет объяснить причину компенсации медью образцов р-GaP, сильно легированных цинком [3] и, возможно, отсутствие полосы поглощения в этих образцах, связанное с уровнем  $A$ .

Определенный интерес представляет различие в значениях энергий активации темновой проводимости образца и величины фототока в максимуме фотопроводимости. При невысоких температурах в образце доминируют центры  $A^-$  и  $B^+$ . С ее увеличением термическое возбуждение дырок с уровня  $B^+$  приводит к экспоненциальному росту концентрации центров  $B_0$ . Под действием излучения их часть реконструируется в центры  $A_0$  и возбуждение второй дырки осуществляется уже с уровня  $A$ . Таким образом, средняя энергия активации дырки имеет величину  $(E_A + E_B)/2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абаган С.А., Амосов В.И., Крупнышев Р.С. ФТП. 10. 1976. С. 1719—1722.
2. Абаган С.А., Крупнышев Р.С. ФТП. 12. 1978. С. 2360—2364.
3. Захаров Ю.В., Прибылов Н.Н., Рембеза С.И., Сустретов А.А. Электронная техника. Сер. 6. Материалы. Вып. 4(241), 1989. С. 8—11.
4. Кирилов В.И., Материкин Д.И., Рембеза С.И. ФТП. 16. 1982. С. 2190—2192.
5. Fagerstrom P.O., Grimmeis H.G., Titze H. J. Appl. Phys. 49. 1978. P. 3341—3347.
6. Прибылов Н.Н., Рембеза С.И., Спирин А.И., Буслов В.А., Сушков С.А. ФТП. 32. 1998. С. 1165—1169.
7. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз. 1963. 494 с.
8. Булярский С.В., Грушко Н.С. Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: Изд-во Моск.ун-та. 1995. 399 с.
9. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина и др. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
10. Рыскин А.И., Федоров П.П. ФТТ. 39. 1997. С. 1050.