

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Долговременная релаксация неравновесной фотопроводимости  
в полупроводниковых соединениях типа  $A^{III}B^V$ 

В.С. Вавилов, П.К. Эфимиу, Дж.Е. Зардас

*Изменения электропроводности неметаллических твердых тел, продолжающие свое существование в течение длительного времени после прекращения светового возбуждения, были обнаружены еще в XIX в. Такая долговременная релаксация проводимости (ДР) находила практические применения еще до того, как были установлены главные понятия современной физики твердого тела. В настоящее время для описания и анализа явления ДР используют две дополняющие друг друга модели. В первой из них основой служит представление о захвате неравновесных носителей заряда точечными центрами локализации (ловушками). Это приводит к замедлению процессов рекомбинации генерируемых светом или заряженными частицами электронов и дырок. Согласно второй модели, имеет место также пространственное разделение электронов и дырок, рекомбинации которых препятствуют потенциальные барьеры. Ниже обсуждаются оба типа процессов и приводятся экспериментальные данные, причем особое внимание обращено на пространственное разделение носителей.*

PACS numbers: 72.20.Jv, 72.40.+w, 72.80.Ey

## Содержание

1. Введение (209).
  2. Экспериментальные данные (209).
  3. Явления релаксации, аналогичные ДР, возбуждаемые быстрыми электронами (210).
  4. Заключение (211).
- Список литературы (212).

## 1. Введение

Со времени классических экспериментов Гуддена и Поля [1], установивших квантовую природу процесса фотоионизации, было известно, что квантовый выход фотопроводимости, т.е. отражение числа неравновесных носителей заряда (ННЗ), проходящих сквозь возбуждаемый фотонами полупроводник, к числу ионизирующих фотонов может во много раз превосходить единицу. В ранних исследованиях фотопроводимости довольно часто употребляли представление о вторичных фототоках и об эффекте "внутреннего усиления". Количе-

ственный анализ явлений фотопроводимости в однородных полупроводниках был проведен Р. Бьюбом [2] и С.М. Рывкиным [3]. Обзор многочисленных публикаций до 1976 г. был опубликован Шейнкманом и Шиком [4]. В настоящее время существуют две дополняющие друг друга модели процессов, позволяющие описывать упомянутые выше явления. Появившаяся первой модель основана на представлении о захвате неравновесных носителей заряда сильно локализованными состояниями в окрестности точечных дефектов или примесей с глубокими энергетическими уровнями. Недавно появившиеся работы Волкова и Хохлова [5] содержат новые представления о важной роли метастабильных состояний центров захвата в возникновении долговременной релаксации (ДР). Вторая модель включает пространственные неоднородности вблизи поверхности полупроводника или в окрестности кластеров (скоплений) дефектов, возникающих в ходе кристаллизации или создаваемых бомбардировкой тяжелыми ионами или быстрыми нейтронами [6, 7].

Квайсер и Теодору [8, 9] опубликовали подробные данные о ДР в слоях GaAs, содержащих макроскопические потенциальные барьеры.

## 2. Экспериментальные данные

Известно, что, в отличие от воздействия тяжелых ионов (имплантации), облучение быстрыми электронами или гамма-лучами приводит в первую очередь к возникновению случайно распределенных точечных дефектов, первоначально — пар Френкеля. Их компоненты — межузельные атомы и вакансии — впоследствии взаимодействуют друг с другом и с химическими примесями.

В.С. Вавилов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
117924 Москва, Ленинский просп. 53, Россия  
Тел. (095) 135-05-51  
Факс (095) 938-22-51

П.К. Эфимиу (P.C. Euthymiou), Дж.Е. Зардас (G.E. Zardas).  
University of Athens, Department of Physics, 104 Solonos str.,  
Athens 10680 Greece  
Тел. (30-1) 361-19-27; Факс (30-1) 362-69-38

Статья поступила 26 мая 1998 г.,  
после доработки 11 декабря 1998 г.

Указанное различие между свойствами полупроводников, подвергнутых ионной имплантации или облучению быстрыми нейтронами, с одной стороны, и облучению быстрыми электронами или гамма-лучами с другой, может быть использовано для выяснения роли основных механизмов, приводящих к ДР.

Важные результаты были опубликованы Браиловским и др. [10]. Авторы наблюдали ДР в соединении GaP, облученном электронами очень большой энергии (7,5 и 50 МэВ). Была обнаружена ДР в спектральной области, соответствующей энергиям фотонов много меньшим, чем энергии, соответствующие межзонным оптическим переходам. Согласно мнению авторов, ДР обусловлена точечными дефектами, создаваемыми электронным облучением; однако после высокотемпературного отжига в тех же кристаллах возникали кластеры дефектов, и образцы становились неоднородными.

В работе [11] Гольдберг и др. сообщили новые данные о температурной зависимости спектрального распределения квантового выхода фотоионизации в GaP вблизи поверхностного потенциального барьера. Согласно их интерпретации, возрастание квантового выхода с температурой образцов было обусловлено следующими процессами: при поглощении света одновременно с генерацией пар неравновесных носителей возникают и экситоны. Насколько нам известно, теоретические расчеты соотношения количества пар ННЗ и экситонов отсутствуют, но то, что экситоны возникают, сомнений не вызывает. Часть экситонов диссоциирует в результате теплового возбуждения, что и приводит к возрастанию квантового выхода с температурой. Эффект ДР в GaP наблюдался рядом авторов при температуре жидкого азота [12–15]. Недавно эффект ДР был обнаружен при 300 К Зардасом и др. в монокристаллах GaP, легированных серой. В эксперименте использовался источник света с длиной волны 640 нм [16].

Модель эффекта ДР, индуцированного кластерами, была предложена Теодору и Симеонидесом [17]. Согласно их интерпретации, потенциальный барьер на границе кластера дефектов разделяет пространственно носители, возникающие при поглощении света, и скорость их рекомбинации уменьшается во много раз. В случае возбуждения ДР в кристаллах, содержащих планарные потенциальные барьеры, отношение числа неравновесных носителей к логарифму дозы фотонов должно быть линейным. В случае ДР, обусловленной кластерами дефектов, зависимость может отличаться от линейной. В работе [16] впервые были приведены данные о кинетике ДР (нарастании сигнала ДР и его затухании) в GaP: S при 300 К. Авторы связывают их с действием кластеров дефектов. Фототок возрастает с дозой фотонов и затем стремится к насыщению (рис. 1). Уменьшение (затухание) фототока со временем после выключения светового возбуждения показано на рис. 2. Уменьшение фототока, вернее тока, соответствующего ДР, описывается логарифмической функцией, как это следует из [17].

### 3. Явления релаксации, аналогичные ДР, возбуждаемые быстрыми электронами

Хорошо известно, что не только фотоны, но и иные виды ионизирующей радиации — быстрые электроны и другие заряженные частицы — при прохождении сквозь полупроводники генерируют большое число неравновесных

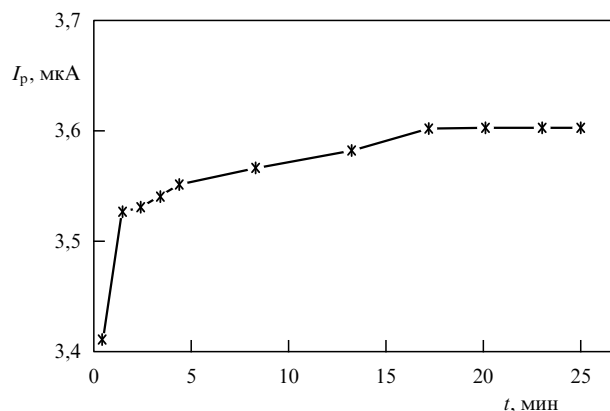


Рис. 1. Нарастание эффекта ДР от длительности освещения (дозы потока фотонов);  $T = 300$  К,  $\lambda = 640$  нм.

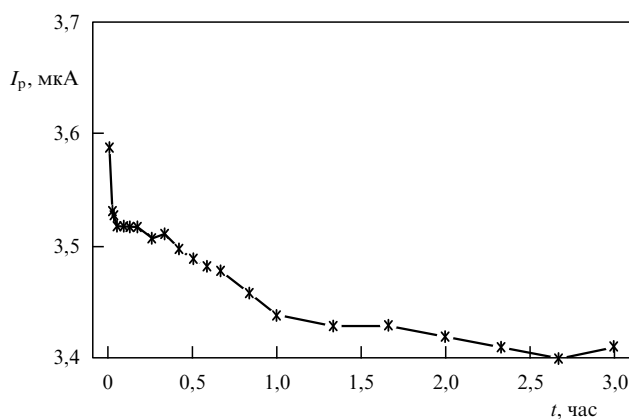


Рис. 2. Затухание фототока со временем;  $\lambda = 640$  нм.

носителей заряда [7]. Процессы рекомбинации могут проходить по различным "каналам", и в случае захвата носителей локальными центрами или пространственного разделения возвращение возбужденного полупроводника в исходное равновесное состояние может быть чрезвычайно медленным. В полупроводниках, характеризующихся эффективной люминесценцией, ее интенсивность и кинетика затухания может быть использована для получения данных о релаксации неравновесного состояния вместо или параллельно с измерениями ДР. При этом необходимо учитывать, что быстрые электроны, как и другие типы ионизирующих излучений, воздействуют на концентрацию радиационных дефектов и их миграцию в облучаемом образце [18]. Одно из преимуществ люминесцентных методов изучения релаксации возбужденных полупроводников состоит в возможности применения остро сфокусированных электронных пучков. Такая методика была применена к нитриду галлия GaN и другим полупроводникам Сапариным и его коллегами [19]. Используя сканирующий электронный микроскоп Stereoscan МК-11 с большой плотностью электронного пучка — (до  $100 \text{ \AA} \text{ см}^{-2}$ ), авторы исследовали кинетику катодолуминесценции в эпитаксиальных слоях GaN: Zn, а также в монокристаллах и CdS и ZnO. При высоких уровнях возбуждения локальный нагрев мог приводить к разрыву химических

связей и образованию дефектов [20]. На рисунке 3 приведена кинетика выхода катодолуминесценции для трех веществ: GaN:Zn, ZnO и CdS при комнатной температуре [19]. Ход кривой для CdS, вероятно, обусловлен деградацией материала, в ходе которой возрастает число центров безызлучательной рекомбинации. В кристаллах ZnS изменения выхода катодолуминесценции отсутствовали. В образцах GaN:Zn в начале облучения электронами (около 100 с) наблюдался рост интенсивности катодолуминесценции. Максимальная интенсивность для различных плотностей тока соответствовала интегральному потоку (дозе)  $Q \approx 2 \times 10^2$  Кл см<sup>-2</sup>. Предполагается, что возрастание интенсивности катодолуминесценции обусловлено либо генерацией новых центров излучательной рекомбинации, либо ослаблением параллельного канала безызлучательной рекомбинации. Индуцированный облучением рост интенсивности катодолуминесценции не исчезает после окончания возбуждения, и, таким образом, в облученных участках возникает изображение. Контраст  $K$  для изображений, подобных приведенному на рис. 4, равен

$$K = \frac{I_{\text{обл}} - I_{\text{необл}}}{I_{\text{необл}}},$$

где  $I_{\text{обл}}$  — интенсивность катодолуминесценции в облученных участках,  $I_{\text{необл}}$  — вне их. Значения  $K$  для

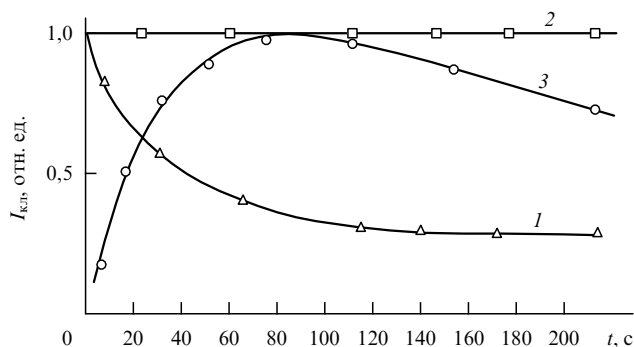


Рис. 3. Кинетика эффективности катодолуминесценции для CdS (1), ZnO (2) и GaN:Zn (3) при комнатной температуре [19].

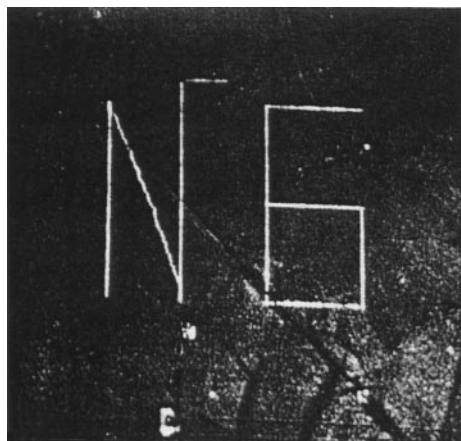


Рис. 4. Эффект памяти в GaN:Zn. Диаметр электронного пятна  $\approx 700$  Å, ток  $I \approx 1$  мА, ширина световой полосы  $\approx 1$  мкм [19].

изученных образцов GaN достигали 100. При хранении при комнатной температуре контраст не уменьшался в течение 30 месяцев. Минимальная ширина линий в изображении не превышала 0,6 мкм. Время хранения изображения уменьшалось с температурой и при 100 °C составляло около 3,5 часов (см. рис. 4).

#### 4. Заключение

Явления ДР в полупроводниках семейства  $A^{III}B^V$ , вероятно, найдут новые технические применения. Однако, как и в других областях применения этих соединений, серьезные трудности еще не преодолены. Уместно напомнить довольно долгий и успешный путь усовершенствования полупроводниковых инжекционных лазеров. Экспериментальные результаты, известные авторам, свидетельствуют о необходимости создания вполне определенных геометрических структур, оптимальных для конструирования ДР — резисторов или двумерных систем запоминания.

Как было упомянуто выше, две основные теоретические модели позволяют качественно описать наблюдаемые данные опыта. Однако для предсказания и количественного описания конкретных структур фоторезисторов или планарных запоминающих систем, действующих на основе эффекта ДР с оптимальными параметрами, потребуются дополнительные исследования. Пример современной технологии кремниевых систем обнаддеживает. Специалистам известно, для скольких ведущих исследовательских центров эта задача была главной с 60-х годов.

До настоящего времени реальные объекты успешных экспериментов, как и в то время, когда был опубликован обзор [4], всегда содержали неоднородности такие, как поверхностные потенциальные барьеры, кластеры или границы зерен (например, PbS, окруженные прослойками PbO).

Как видно из предшествующих разделов, модели процессов, приводящих к возникновению ДР, существовали задолго до развития современной технологии, позволяющей воспроизводимо создавать системы с квантовыми ямами и сверхрешетки. Представления о неоднородных системах с прослойками, разделяющими фоточувствительные кристаллиты, были развиты, в первую очередь, применительно к фоторезисторам на основе PbS и родственных ему соединений Петрицем [21] еще в конце 50-х годов. В настоящее время развиты теоретические модели сверхрешеток и достигнуты серьезные успехи в технологии их создания, в первую очередь, на основе соединений типа  $A^{III}B^V$ . Плоог и Долер в подробном обзоре [22] обращают внимание на то, что в сверхрешетках, создаваемых периодическим изменением уровня легирования, время жизни ННЗ вследствие пространственного разделения электронов и дырок может достигать очень больших значений. Согласно анализу, проведенному авторами, возрастание времени жизни ННЗ экспоненциально зависит от геометрических параметров сверхрешетки и может достигнуть значений порядка  $10^{12}$ .

Время жизни пар ННЗ в структурах типа сверхрешеток резко зависит от периода изменения параметров слоев. Изменение их периода в 2 раза должно приводить к различию времен жизни порядка  $10^3$ .

Авторы выражают благодарность зам. директора ФИАН проф. А.А. Гиппиусу за поддержку совместных исследований. Мы признательны Д.Р. Хохлову, Б.А. Волкову и Г.В. Сапарину за полезные обсуждения, а также Д.Е. Теодору за плодотворные дискуссии с П.К. Эфимиу и Дж.Е. Зардасом.

## Список литературы

1. Gudden B *Lichtelektrische Erscheinungen* (Berlin: Springer, 1928)
2. Бьюб Р *Фотопроводимость твердых тел* (М.: ИЛ, 1962)
3. Рывкин С М *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М.: Физматгиз, 1963)
4. Шейнкман М К, Шик А Я *ФТП* **10** 209 (1976)
5. Khokhlov D R, Volkov B A, in *Proc. 23rd Int. Conf. Phys. Semicond., Berlin, July 1996* Vol. 4 (Ed. M Scheffler) (Singapore: World Scientific, 1996)
6. Gossick B R *J. Appl. Phys.* **30** 1214 (1959)
7. Вавилов В С *Действие излучений на полупроводники* (М.: Физматгиз, 1963)
8. Queisser H J, Theodorou D E *Phys. Rev. Lett.* **43** 401 (1979)
9. Queisser H J, Theodorou D E *Phys. Rev. B* **33** 4027 (1986)
10. Brailovskii E Yu, Grigoryan N E, Eritsyan G N *Phys. Status Solidi A* **62** 649 (1980)
11. Goldberd Yu A et al., in *Int. Conf. Optics of Excitons in Condensed Matter, Abstracts* (St. Petersburg: Russian Acad. Sci., 1997) p. 37
12. Braun S, Grimmeiss H G *Solid State Commun.* **12** 657 (1973)
13. Lang D V, Logan R A, Jaros M *Phys. Rev. B* **19** 1015 (1979)
14. Zhao Y G et al. *Semicond. Sci. Technol.* **7** 1359 (1992)
15. Tsubaki K, Fukui T, Saito H *J. Appl. Phys.* **60** 3224 (1986)
16. Zardas G E et al. *Solid State Commun.* **105** 77 (1998)
17. Theodorou D E, Symeonidis C I *Phys. Rev. B* **37** 10854 (1988)
18. Вавилов В С *УФН* **167** 407 (1997)
19. Saparin G V et al. *J. Luminescence* **31–32** 684 (1984)
20. Вавилов В С, Кив А Е, Ниязова О Р *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках* (М.: Наука, 1981)
21. Petritz R L *Phys. Rev.* **104** 1508 (1956)
22. Ploog K, Dohler G *Adv. Phys.* **32** 285 (1983)

## On persistent photoconductivity in $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ semiconductor compounds

V.S. Vavilov

*P.N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Leninskiĭ prosp. 53, 117924 Moscow, Russia  
Tel. (7-095) 135-05 51  
Fax (7-095) 938-22 51*

P.C. Euthymioun, G.E. Zardas

*University of Athens, Department of Physics,  
104 Solonos str., Athens 10680 Greece  
Tel. (30-1) 361-19-27  
Fax (30-1) 362-69 38*

Evidence for persistent photoconductivity, i.e., electrical conductivity changes existing for a very long time after the excitation of non-metallic solids by photons, were observed back in the 19th century and put to practice even before modern state physics developed. At present, two models are basically used to explain this phenomenon. One involves the trapping of minority charge carriers which slows down electron-hole recombination processes. In the other, electrons and holes are also separated spatially and prevented by potential barriers from interacting with one another. Both types of process are discussed and experimental data, with special emphasis on the charge separation idea, presented.

PACS numbers: 72.20.Jv, **72.40.+w**, 72.80.Ey

Bibliography — 22 references

*Received 26 May 1998*