

## MASTER

### Het vervaardigen en aantonen van een p-n overgang in GaS

Rousseau, G.M.C.

*Award date:*  
1972

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Het vervaardigen en aantonen van  
een p-n overgang in GaS

door

G.M.C. Rousseau

Verslag van het afstudeerwerk van G.M.C. Rousseau,  
verricht in de Sectie Vaste Stoffysica,  
onder leiding van:

Prof.dr. F. van der Maesen en Ir. J.G.A.M. van den Dries

Eindhoven, november 1971

# INHOUDSOPGAVE

blz.

Samenvatting		1
Hoofdstuk I	Inleiding	2
Hoofdstuk II	Theorie	3
	2.1. Algemene elektrische aspecten van een p-n overgang	3
	2.2. Het foto-voltaic effect	4
Hoofdstuk III	Het vervaardigen van een p-n overgang	6
	3.1. Diffusie	6
	3.2. Epitaxie	7
Hoofdstuk IV	Meetprincipes en -opstellingen	9
	4.1. Meetprincipes	9
	4.2. Thermokracht- en $\sigma$ -T opstelling	10
	4.3. I-V karakteristieken	11
	4.4. Fotometingen	12
Hoofdstuk V	Meetresultaten	14
	5.1. Diffusie	14
	5.2. Epitaxiaal gegroeide kristallen	14
Hoofdstuk VI	Interpretatie van de meetresultaten	18
	6.1. Aantonen van een p-n overgang	18
	6.2. Het model voor de fotoresponsmetingen	19
Hoofdstuk VIII	Diskussie	24
	Literatuur	25

## Samenvatting

Tijdens dit afstudeerwerk hebben we getracht in GaS een p-n overgang te vervaardigen. Hiertoe zijn diffusie- en epitaxie experimenten uitgevoerd. We hebben kunnen aantonen dat d.m.v. epitaxie in GaS inderdaad een p-n overgang ontstaat. Dit bleek o.a. uit thermokrachtmetingen die verricht zijn aan één stuk uit het substraat en één uit het aangegroeid gedeelte van een epitaxiaal gegroeid kristal.

Van de zo gevormde overgangen werden de I-V karakteristieken en de foto-respons gemeten.

Om deze laatste groep metingen te kunnen interpreteren werd een eenvoudig model opgesteld, waarin aangenomen wordt dat de fotostroom voornamelijk veroorzaakt wordt door de in de overgang gevormde gat-elektron paren. De overeenstemming tussen de berekende en de gemeten waarden is goed.

## HOOFDSTUK I

### Inleiding

Tijdens de metingen van H.F. van Leiden (1) aan kontakten, die gedurende een langere tijd op een hoge temperatuur waren gebracht, bleek dat de kontakt karakteristieken veranderd waren.

Zo bleek dat Au, Cu en Ag-kontakten op n-type GaS na verwarming een steeds beter sperrend karakter kregen, terwijl Sb op n-type GaS een lineair verband ging geven.

De konklusie die hieruit getrokken werd was, dat er metaal atomen in het GaS zouden diffunderen. Het Au, evenals trouwens ook het Cu en Ag, zouden dan als acceptoren fungeren, terwijl Sb juist een donorniveau zou geven in GaS.

Deze resultaten geven een indicatie dat in GaS een p-n overgang mogelijk is. Een dergelijke overgang zou in een lagenstructuur als GaS een interessant objekt van onderzoek kunnen zijn te meer daar een p-n overgang een belangrijk hulpmiddel is om ladingsminderheden te injekteren.

Verder biedt een p-n overgang de mogelijkheid om het verschijnsel elektroluminescentie meer gedefinieerd te onderzoeken (2).

In dit afstudeerwerk hebben we getracht om d.m.v. diffusie- en epitaxie experimenten een p-n overgang te vervaardigen en er de eigenschappen van te meten.

Op de technologische aspecten wordt in hoofdstuk III uitvoerig ingegaan. In hoofdstuk IV zullen enkele meetmethoden behandeld worden, waarmee we een p-n overgang kunnen aantonen.

Uit meetresultaten, die in hoofdstuk V gepresenteerd worden, blijkt dat we er inderdaad in geslaagd zijn m.b.v. epitaxie een p-n overgang te maken. Van deze preparaten werden I-V karakteristieken gemeten en de fotorespons nader onderzocht.

Om de fotorespons metingen te kunnen verklaren, hebben we een eenvoudig model opgesteld. In dit model werd aangenomen dat de fotostroom voornamelijk veroorzaakt wordt door de in de overgang gekreëerde gat-elektron paren. We zullen hierop in hoofdstuk VI dan ook uitvoerig op ingaan.

## HOOFDSTUK II

### Theorie

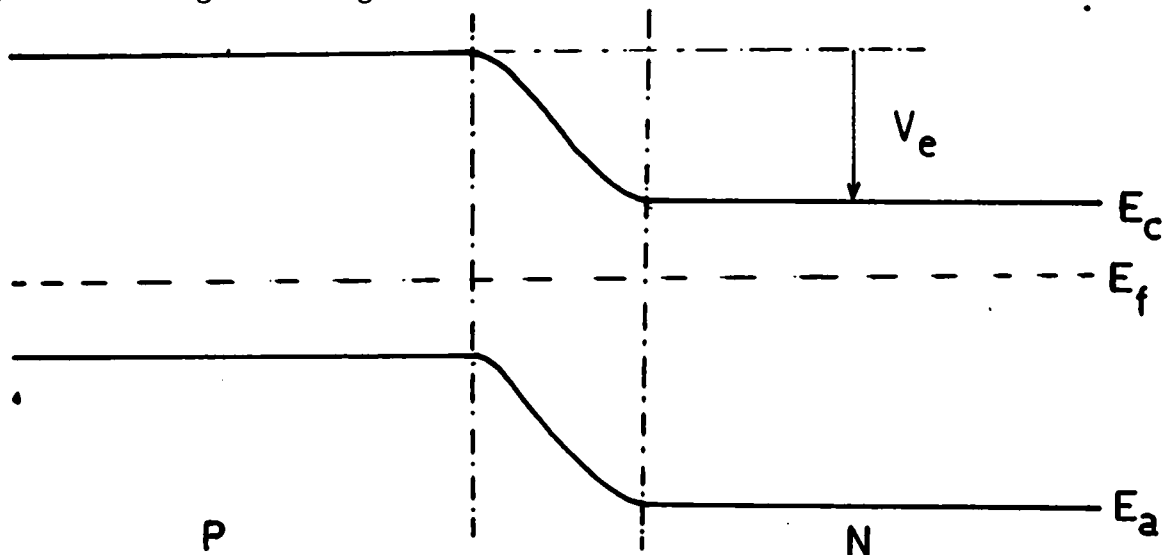
We zullen in dit hoofdstuk ingaan op enkele algemene aspecten van een p-n overgang.

Voor een meer uitgebreide theorie wordt verwezen naar handboeken zoals die van Shockley (3), Spenke (4) en Kittel (5).

#### 2.1. Algemene elektrische aspecten van een p-n overgang

Als we een p en n-type kristal bij elkaar brengen dan zullen er zolang elektronen, die zich in de buurt van de overgang bevinden, van het n naar het p gebied en gaten van p naar n stromen, totdat in thermisch evenwicht de Fermiviveaux van beide delen gelijk zijn.

We krijgen dan dus in de overgang een ruimteladingsgebied en volgens de wet van Poisson dan ook een bandkromming. We kunnen dan voor een p-n overgang ook het volgende energieschema tekenen:



Als we een spanning  $V$  over het kristal aanleggen dan zal er een externe stroom gaan lopen.

Maken we het p-gebied positief t.o.v. het n-gebied, dan zullen er extra gaten en elektronen naar de barrière getrokken worden.

In het n-gebied wordt de stroom verzorgd door elektronen, in het p-gebied door gaten. Rond de overgang wordt de elektronenstroom uit het n-gebied omgezet in een gatenstroom. Bij de boven aangegeven polariteit gebeurt dit via rekombinatie. Voor dunne barrières (Ge) is de rekombinatie in de over-

gang verwaarloosbaar klein, maar vindt plaats in gebied ter breedte van de diffusie-rekombinatie lengte  $L_{DR}$ . Bij dikkere barrières (Si, GaAs en ook GaS) zal de rekombinatie in de overgang niet verwaarloosbaar zijn. Leggen we een spanning van een tegengestelde polariteit aan dan worden de ladingsdragers juist uit de overgang getrokken en wordt de stroom bepaald door de generatie van de ladingsdragers. Het aantal gegeneerde ladingsdragers is klein en onafhankelijk van de spanning.

Bij deze polariteit meten we dus de sperstroom van de overgang. In de andere polariteit staat de overgang in de voorwaartsrichting daar het aantal rekombinaties bepaald wordt door de extra ladingsdragers in de overgang. Op grond van dergelijke beschouwingen kan de I-V karakteristiek van de overgang afgeleid worden. Deze wordt gegeven door:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left( \frac{eV}{kT} \right) - 1 \right\}.$$

## 2.2. Het foto-voltaic effect

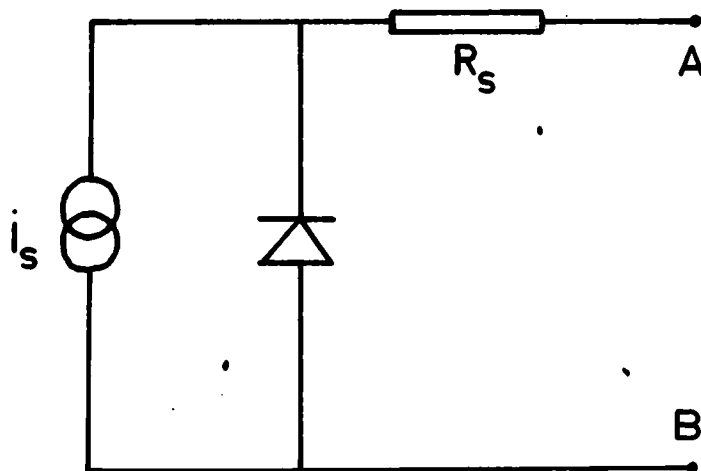
Als we nu bandlicht op de overgang instralen, dan zullen er ladingsdragers extra gegeneerd worden in de overgang. Deze ladingsdragers zullen nu door het veld van de overgang uit elkaar getrokken worden. Het gevolg hiervan is dat we een externe stroom krijgen zonder dat we een spanning over het kristal hebben aangelegd. Niet alleen ladingsdragers die in de overgang gegeneerd worden, zullen bijdragen tot de stroom ook gaten en elektronen die buiten de overgang gegeneerd worden en die door diffusie de barrière kunnen bereiken, voordat ze rekombineren zullen tot de fotostroom bijdragen. Als de overgang dun is (d.w.z. de barrière dikte is veel kleiner dan de diffusie-rekombinatie lengte) dan is de stroom door generatie van ladingsdragers in de overgang zelf te verwaarlozen t.o.v. de stroom die ontstaat t.g.v. diffusie naar de overgang.

Voor deze dunne overgangen heeft Cumberow een theorie opgesteld waaruit we de fotostroom kunnen berekenen (6).

Voor de kortsluitstroom vinden we dan:

$$I_s = e g_0 L, \quad \text{waarin } e = \text{lading van een elektron,}$$
$$g_0 = \text{generatie van gat-elektron paren bij de overgang t.g.v. lichtinval per cm}^3.$$
$$L = \text{konstante, die bepaald wordt door de diffusie-rekombinatie lengte en de absorptiecoëfficiënt.}$$

Volgens Loferski en Rappaport (7) kunnen we een p-n overgang waarop we licht instralen, voorstellen door het volgende vervangingschema:



Hierin is een serieschakeling getekend van de impedantie van de overgang en de ohmse weerstand van de diode ( $R_s$ ). De kortsluitstroom  $I_s$  die de overgang onder belichting gaat leveren, wordt in dit schema voorgesteld door een stroombron, die parallel staat met de diode.

We kunnen tussen A en B de openklemspanning  $V_p$  meten, die over de overgang zal ontstaan, doordat de stroom  $I_s$  alleen door de overgang zal stromen. Het verband tussen de spanning  $V_p$  en de kortsluitstroom wordt gegeven door:

$$V_p = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{I_s}{I_0} \right), \text{ waarin } I_0 = \text{verzadigingsstroom van de diode.}$$

De maximale fotospanning die we kunnen krijgen, zal gelijk zijn aan de diffusie potentiaal  $V_e$ , omdat in dat geval de energiebanden  $E_c$  vlak lopen.

Het verband tussen de fotospanning en de kortsluitstroom is ook afgeleid geworden door Cumberow (6) en Fan (8).



## HOOFDSTUK III

### Het vervaardigen van een p-n overgang

Een p-n overgang kunnen we verkrijgen door van een preparaat van een zeker geleidingstype voor een gedeelte dat type te wijzigen (legeren, diffusie) of door op een substraat een kristal van het ander type te laten groeien (epitaxie).

Wij hebben ons bepaald tot diffusie en epitaxie.

#### 3.1. Diffusie

Als men m.b.v. diffusie een p-n overgang wil vervaardigen dan moet men het geleidingstype van een preparaat gedeeltelijk wijzigen. Wij hebben geprobeerd om het type van het gehele kristal te wijzigen omdat dit zowel makkelijker te verwezenlijken is als ook eenvoudiger te meten.

Hierbij doen zich twee mogelijke gevallen voor n.l. het veranderen van n in p type, als van p in n type.

#### n → p type:

Hiervoor hebben we een metaallaagje (Au, Ag en Cu) op een kristal gesputterd. Uit het werk van van Leiden (1) bleek n.l. dat deze metalen als acceptoren gaan fungeren in het kristal. Anderzijds kan men dit ook op theoretische gronden verwachten.

De kristallen werden daarna in een vacuum gezogen kwarts ampul, waarin wat GaS poeder lag om eventuele sublimatie van het kristal te verhinderen, in een oven op 500°C verwarmd. Dit stookproces heeft 5 dagen geduurd.

Deze tijd en deze temperatuur hebben we om de volgende reden gekozen.

De diffusie konstante D van Au, Ag en Cu in GaS is onbekend. We kunnen echter een schatting maken van de minimale waarde van D die nodig is om het metaal geheel in het kristal te laten diffunderen, uit de vergelijking  $l = \sqrt{D\tau}$ , waarin l de indringdiepte en  $\tau$  de diffusietijd voorstelt.

Als we nu de diffusietijd op 5 dagen stellen en voor de indringdiepte 10  $\mu\text{m}$  (omdat de kristaldikte in deze grootte orde ligt) nemen, dan vinden we voor D:

$$D \approx 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

De waarde van  $D$  is klein vergeleken met andere diffusieconstanten van metalen in bijvoorbeeld CdS en ZnSe (9).

In enkele gevallen hebben we dunne metaallaagjes opgesputterd. Hierdoor trachten we te bereiken dat alle metaal atomen in de halfgeleider zou diffunderen.

### p + n type:

Om dit te bereiken hebben we een p-type kristal 5 dagen op  $500^{\circ}\text{C}$  verwarmd in een Ga-omgeving.

Verder is geprobeerd om d.m.v. jodium het type te wijzigen.

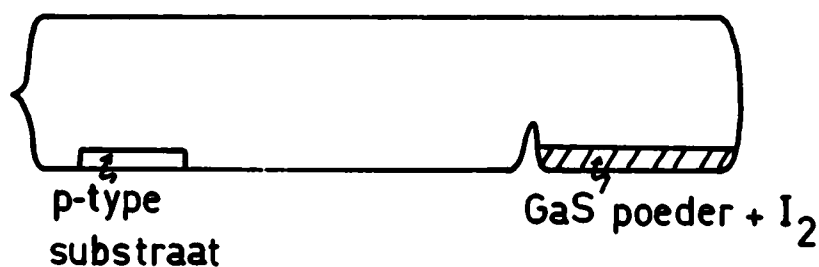
### 3.2. Epitaxie

Het blijkt dat kristallen die gegroeid zijn uit de smelt altijd p-type zijn, terwijl kristallen die vervaardigd worden d.m.v. het jodiumtransport steeds n-type zijn (10).

We zijn daarom bij onze epitaxie experimenten uitgegaan van een kristal uit de Bridgeman en hebben om dit substraat door het jodiumtransport een ander kristal laten aangroeien.

De epitaxie experimenten zijn verricht door R. Lieth (11).

De aangroei wordt op de volgende wijze tot stand gebracht:



figuur 3

en aan de andere kant het p-type substraat (figuur 3).

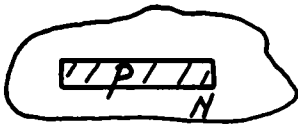
Door nu een temperatuur gradient aan te leggen, waarbij zich bij de lage temperatuur het substraat en bij de hoge temperatuur het poeder zich bevindt, krijgen we aangroei. D.m.v. het jodium kunnen we n.l. het GaS-poeder transporteren naar de lage temperatuur, waar het op het p-type substraat kan kristalliseren.

De temperatuur gradient, die aangelegd werd bedroeg  $930^{\circ}-850^{\circ}\text{C}$ .

De aangroei kunnen we mikroskopisch waarnemen.

Het via de dampfase gegroeide GaS bezit namelijk zeshoekige groeiringen, terwijl het substraat geen groeiringen heeft.

Uit het feit dat we uitgegaan zijn van een p-type substraat en dat jodiumtransport altijd een n-type kristal levert, vermoeden we dat ons preparaat eruit ziet zoals figuur 4 aangeeft.



figuur 4

Om het kristal voor meting toegankelijk te maken moet het kristal worden gekleefd.

Aangezien GaS een lagenstructuur bezit is het betrekkelijk eenvoudig het kristal te klieven. Tussen de lagen heersen namelijk kleine van der Waalskrachten, waardoor we door een kleine kracht uit te oefenen een laagje van het preparaat kunnen verwijderen.

Het klieven gebeurt door voorzichtig met een mes het preparaat te snijden onder een mikroskoop. Hierbij werd schilfertje voor schilfertje verwijderd zolang tot de groeiringen aan één kant volledig verdwenen waren. De laatste laagjes werden verwijderd met een penseel om beschadigingen van het kristal te voorkomen.

## HOOFDSTUK IV

### Meetprincipes en - opstellingen

#### 4.1. Meetprincipes

We hebben metingen verricht aan zowel epitaxiaal gegroeide kristallen, waarin we een overgang vermoedden, als aan homogene preparaten die we verkregen hebben uit diffusie-experimenten en uit klieving van een epitaxiaal gegroeid kristal.

- a. Homogene preparaten: D.m.v. diffusie-experimenten hebben we geprobeerd het type van deze preparaten volledig te wijzigen.

Aan deze kristallen werden thermokracht en  $\sigma$ -T metingen verricht.

De thermokracht ( $\Delta V/\Delta T$  in mV/°C), geeft namelijk het type van het kristal aan, terwijl we m.b.v.  $\sigma$ -T meting de diepte van het relevante acceptor- of donorniveau kunnen bepalen.

We hebben verder nog thermokracht metingen verricht aan twee stukken uit een epitaxiaal gegroeid kristal.

Een stuk was uit het substraat genomen, terwijl het andere uit het aangegroeid gedeelte kwam.

- b. Epitaxie: D.m.v. epitaxie hebben we twee kristallen geprepareerd, die verschillend zijn in dikte. We vermoedden dat er in deze kristallen zich een overgang bevond.

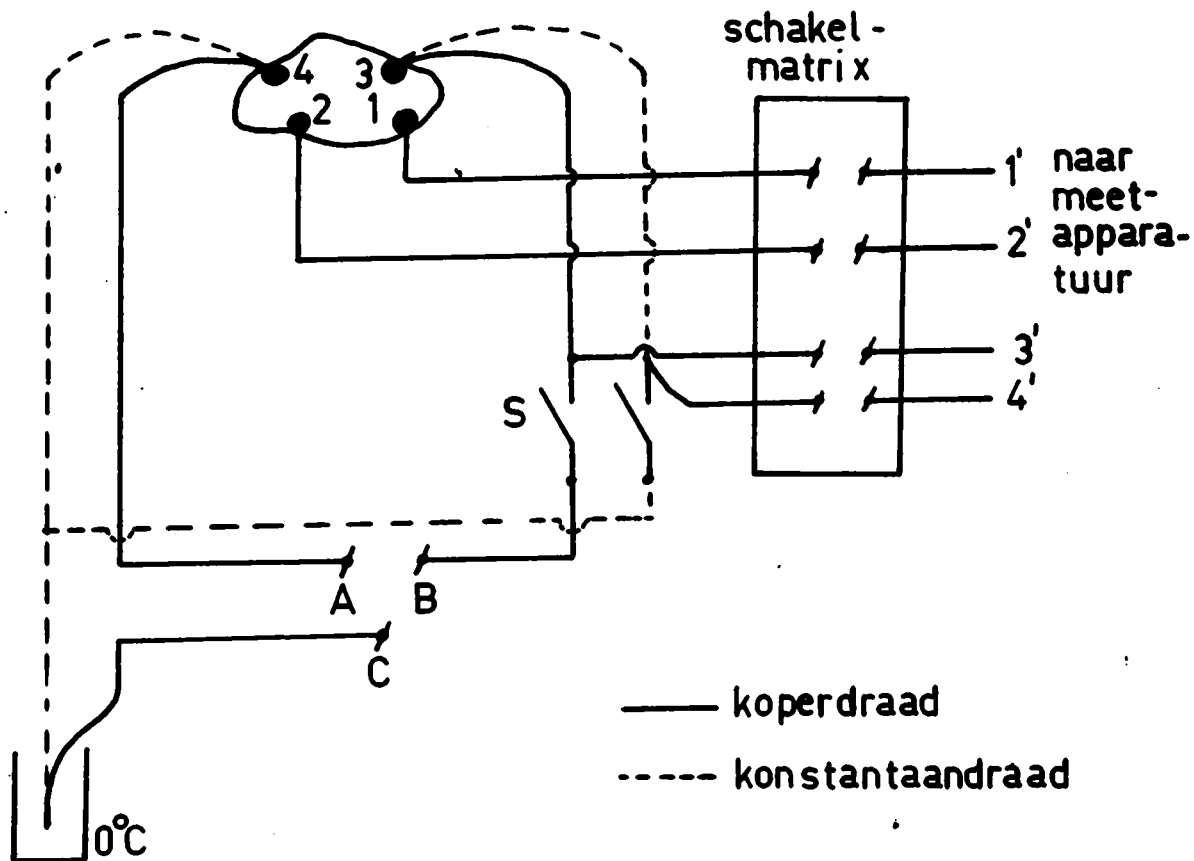
Aan deze preparaten hebben I-V karakteristieken en fotorespons gemeten.

Als we in de I-V karakteristieken een voorwaarts- en sperrichting kunnen onderscheiden, dan kunnen we, tevens lettend op de tekens van de stromen en spanningen, daaruit konkluderen dat we te maken kunnen hebben met een p-n overgang.

Als we op de overgang bandlicht laten vallen dan zullen er in deze overgang gat-elektron paren gekreëerd worden. Deze ladingsdragers zullen dan door het veld van de overgang uit elkaar getrokken worden, waardoor we dus een externe stroom krijgen zonder dat we een spanning over het kristal aanleggen.

#### 4.2. Thermokracht- en $\sigma$ -T opstelling

Zowel de thermokracht- als de  $\sigma$ -T metingen kunnen we verrichten m.b.v. één opstelling, die ontworpen is door C. de Bruyn. Het principe van de schakeling ziet er als volgt uit:



figuur 5

Bij de thermokrachtmeting maken we slechts gebruik van twee kontakten (3 en 4), waaraan thermokoppels vastgemaakt zijn.

Afhankelijk van de stand van de schakelaar S kunnen deze thermokoppels gebruikt worden om het temperatuurverschil tussen de kontakten te meten en de thermospanning van het preparaat zelf te bepalen.

Tussen de punten A en C (zie figuur 5) kunnen we de temperatuur meten bij kontakt 4 ( $T_4$ ) en tussen B en C juist  $T_3$ .

We moeten tijdens deze temperatuursmeting de schakelaar S gesloten houden. Wanneer we tussen de punten A en B meten dan krijgen we meteen  $T_3 - T_4$  ( $= \Delta T$ ).

Als we schakelaar S open laten, dan kunnen we door punt 3' van de schakelmatrix te verbinden met een spanningsmeter (Keithley 640) de thermospanning over het kristal meten (punt 4' is steeds verbonden met de aarde). We kunnen nu dus de thermokracht berekenen.

Bij de  $\sigma$ -T meting gebruiken we vier kontakten. Twee ervan als stroom en de andere twee als spanningskontakten. Tussen 1' en 2' van de schakelmatrix plaatsen we nu een stroommeter (Keithley 602), die zwevend gebruikt wordt. Punt 3' is verbonden met een spanningsmeter (Keithley 640). De geleiding  $\sigma$  bepalen we via de methode van van der Pauw (12).

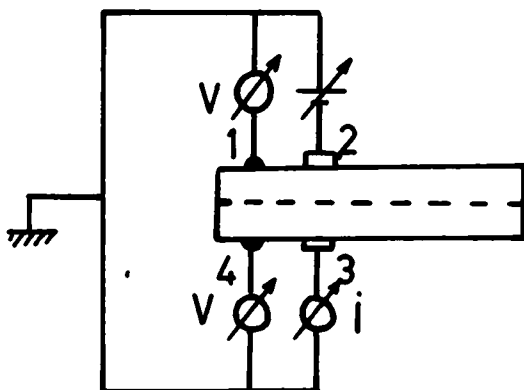
Opmerking: Voor de thermokracht meting aan de stukken uit het gekliefde epitaxiaal gegroeide kristal hebben we een eenvoudigere opstelling gebruikt. In deze opstelling kan men alleen maar thermokracht metingen verrichten (13).

#### 4.3. I-V karakteristieken

De I-V karakteristieken van de overgang kunnen we meten m.b.v. de zogenaamde vierpuntsmethode (1).

Daar het moeilijk is om d.m.v. metaalkontakten op GaS goed ohmse kontakten te maken en wij deze invloed op het verband tussen I en V voor het kristal zelf willen elimineren, hebben we deze meting vierpunts gedaan.

Deze methode passen we op de volgende wijze toe:



figuur 6

Aan kontakt 2 plaatsen we een variabele spanningsbron (Delta elektronika D050-0.5). Kontakt 1 en 4 zijn verbonden met twee spanningsmeters (Keithley 200 B), terwijl we de stroom meten door kontakt 3 (m.b.v. een Keithley 610B).

Kontakt 1 en 4 zijn kleine spanningskontakten, die we zo dicht mogelijk bij de grote stroomkontakten 2 en 3 hebben geplaatst.

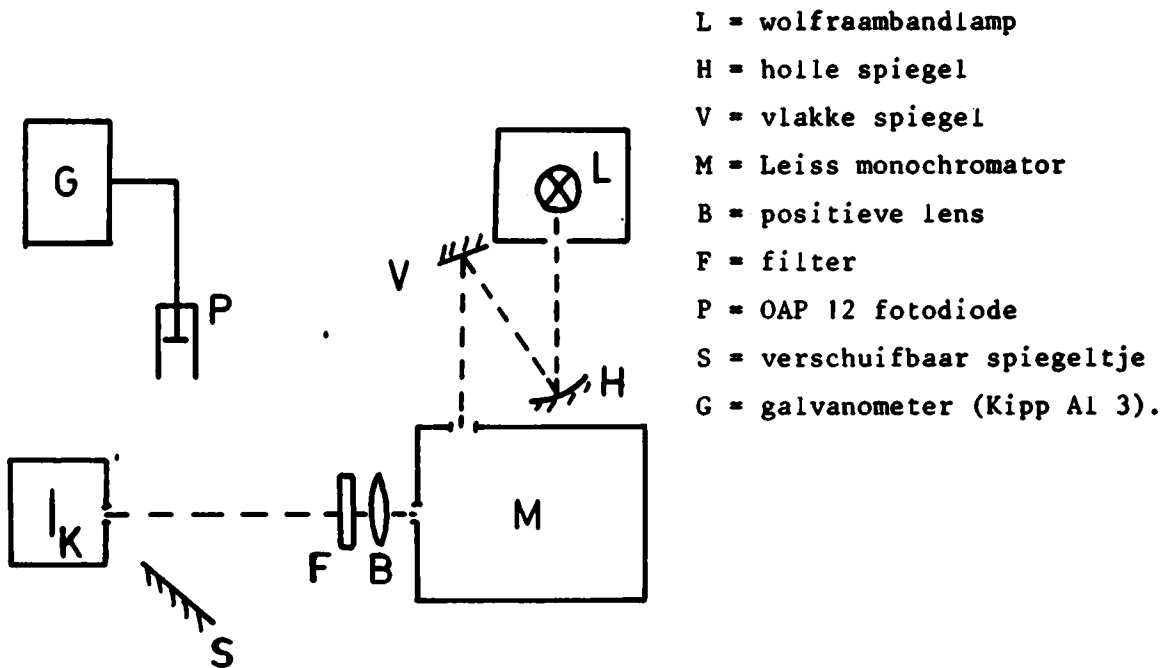
Gezien het stroomlijnen patroon mogen we aannemen dat het verschil tussen de spanningen gemeten bij 1 en 4 de spanning is die over het kristal staat.

Aangezien we ook de stroom door het kristal weten, kunnen we dus de I-V karakteristiek van het kristal weergeven.

Om storingen te voorkomen hebben we het hoogohmige gedeelte van de opstelling afgeschermd.

#### 4.4. Fotometingen

Voor de fotoresponsmetingen hebben we een opstelling gebruikt, waarbij we monochromatisch licht van een variabele golflengte op het kristal kunnen instralen (14).



figuur 7

Als lichtbron fungeert het licht dat uit de monochromator komt en dat we door middel van de positieve lens op het kristal convergeren.

Door het verschuifbare spiegeltje S in de lichtbundel te plaatsen kunnen we door de kortsluitstroom van de geijkte fotodiode te meten met een galvanometer, de lichtintensiteit meten. De lichtintensiteit kunnen we variëren m.b.v. de verstelbare spleten van de monochromator of door grijsfilters in de lichtbundel te plaatsen.

De opstelling kunnen we gebruiken in een gebied van het infrarood tot ongeveer 3 eV.

Zowel de fotostroom als -spanning werden gemeten tussen de twee stroomvoerende kontakten van het kristal met een Keithley 417 resp. Keithley 602 .



## HOOFDSTUK V

### Meetresultaten

We hebben geprobeerd om een p-n overgang te maken door

- a. diffusie en
- b. epitaxie.

#### 5.1. Diffusie

Zoals reeds vermeld in paragraaf 3.1. hebben we getracht het type van een preparaat volledig te wijzigen. De gevallen die we onderzocht hebben, waren:

##### 5.1.1. Omslag van n naar p-type

Dit werd geprobeerd door een metaallaagje (Cu, Au en Ag) op het GaS kristal te sputteren. Na warmtebehandeling bleek uit thermokrachtmetingen dat de preparaten nog steeds n-type waren.

Alleen aan het kristal waarop we Cu gesputterd hadden, hebben we  $\sigma$ -T metingen verricht, daar de andere kristallen te hoogohmig waren om betrouwbare metingen aan te verrichten.

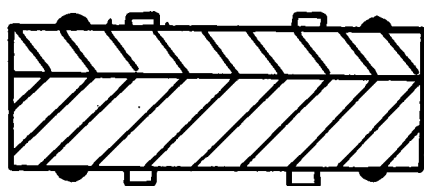
Voor de aktiveringsenergie van dit Cu-GaS kristal vonden we een waarde van 0,95 eV.

##### 5.1.2. Omslag van p naar n-type

We hebben p-type kristallen uitgestookt in een Ga en een jodium-omgeving. Uit metingen bleek dat het kristal dat in Ga was uitgestookt p-type was gebleven, terwijl het andere gereageerd had met het jodium.

#### 5.2. Epitaxiaal gegroeide preparaten

Er zijn twee epitaxiaal gegroeide kristallen vervaardigd, die er schematisch uitzien als in figuur 8 aangegeven wordt.



$d_1 \approx 400 \mu\text{m}$   
kristal 1



$d_2 \approx 15 \mu\text{m}$   
kristal 2

////// substraat  
\\\\\\\\ aangegroeid gedeelte

figuur 8

Op het eerste kristal zijn aan de kant van het substraat Au-kontakten opgesputterd en aan de andere kant Sn-kontakten. Op het substraat van het dunne kristal hebben we eveneens Au-kontakten opgesputterd en op het aangegroeid stuk Au + Ga kontakten. Bij het dunne kristal hebben we een andere kontaktkonfiguratie dan bij het dikste gebruikt omdat het technologisch moeilijk is om bij een dun kristal aan twee kanten kontakten aan te brengen. De kontakten op het dunne kristal bleken vrijwel ohms te zijn. Op het dikke kristal vertoont het Sn-kontakt een lichtsperrend gedrag. Het dikke kristal (kristal 1) bleek niet één kristallijn te zijn, terwijl het dunne kristal er vrij mooi uitzag.

De meetresultaten worden in de volgende paragrafen besproken.

### 5.2.1. I-V karakteristieken

Van beide kristallen hebben we de I-V karakteristieken in het donker gemeten. Voor het dikke kristal vonden we een lineair verband tussen I en V, terwijl het andere kristal rond de overgang afweek van een lineair gedrag.

Voor grote spanningen kunnen we uit de helling van de curve de serieweerstand van het preparaat bepalen.

Voor het eerste kristal vonden we een waarde:  $R_s \approx 6 \cdot 10^9 \Omega$   
en voor het dunne :  $R_s \approx 1,8 \cdot 10^{10} \Omega$

De I-V karakteristiek, die we aan het dunne kristal hebben gemeten wordt weergegeven in grafiek 1.

Als we aannemen dat er zich in het kristal een overgang bevindt, dan zal de spanning die we meten, voor een gedeelte over de overgang en voor een ander gedeelte over het p- en n-gebied staan.

Als we aannemen dat deze laatste spanning aanleiding geeft tot de gevonden serieweerstand, dan kunnen we uit de I-V karakteristiek de diodekarakteristiek afleiden (grafiek 2). Onder belichting ( $h\nu = 2,818 \text{ eV}$ ) bepaalden we uit de I-V karakteristiek, gemeten aan het dunne kristal een serieweerstand:  $R_s \approx 6,7 \cdot 10^8 \Omega$ .

Als we op de manier zoals boven staat aangegeven, corrigeren voor de spanning die over de serieweerstand staat, dan krijgen we grafiek 3, die dus weer een diodekarakteristiek voorstelt.

### 5.2.2. Fotometingen

We zullen deze meting puntsgewijs presenteren.

#### - Fotostroom als functie van de intensiteit van het ingestraalde licht

De meetresultaten van zowel het dikke als het dunne kristal worden weergegeven in grafiek 4.

Bij deze metingen hadden we licht ingestraald op het preparaat met een energie van 2,611 resp. 2,818 eV. Voor de gemeten curves kunnen we de volgende algebraïsche vergelijkingen opstellen:

Voor het dikke preparaat:  $\ln i_f \therefore 0,7 \ln Int.$

$\ln i_f \therefore \ln Int.$

#### - Fotospanning als functie van $h\nu$

Voor het dikke kristal hadden we de mogelijkheid om aan twee kanten licht in te stralen, terwijl dit bij het dunne kristal niet kan.

De meetresultaten aan het dikke preparaat worden weergegeven in grafiek 5.

De maxima in de gemeten curves zullen we tabelleren

p-kant belicht	n-kant belicht
2,55 eV (a)	2,6 eV (c)
2,55 eV (b)	2,6 en 2,95 eV (d)

De lichtintensiteiten bij (a) en (c) zijn tweemaal zo groot als bij (b) en (d).

Het verloop van de fotospanning als functie van  $h\nu$  voor het dunne preparaat ziet er hetzelfde uit als voor het dikke. Het maximum ligt nu bij:  $h\nu \approx 3,0$  eV.

De maximale fotospanning was nu aanmerkelijk kleiner. Bij het dikke kristal hadden we bij het maximum een fotospanning in de orde van 300 mV, terwijl we nu een waarde van ongeveer 20 mV vonden.

- Fotostroom als functie van  $h\nu$  zonder en met aangelegde spanning

Als we geen spanning over het kristal aanlegden, dan kregen we eenzelfde beeld als bij de fotospanning -  $h\nu$  kromme met dien verstande dat voor het dikke preparaat een maximum werd gevonden bij

$h\nu = 2,55$  eV, als we de p-kant en

$h\nu = 2,63$  eV als we de n-kant belichten.

Het dunne kristal gaf een maximum bij

$h\nu = 3,0$  eV.

Zie voor deze metingen grafiek 8.

We hebben ook metingen gedaan waarbij we wel spanning over het kristal hebben aangelegd.

In grafiek 6 worden de resultaten hiervan gegeven voor het dikke kristal. Het dunne preparaat gaf een dergelijk gedrag te zien.

5.2.3. Thermokrachtmetingen

Nadat de metingen aan het dikke kristal verricht waren, hebben we het kristal voorzichtig in enkele stukjes gekliefd. Zowel aan een stuk uit het substraat als uit het epitaxiaal aangegroeid gedeelte hebben we thermokrachtmetingen verricht. Het eerste bleek p-type te zijn, terwijl het andere juist n-type was (zie grafiek 7).

## HOOFDSTUK VI

### Interpretatie van de meetresultaten

#### 6.1. Aantonen van een p-n overgang

Zoals uit de metingen blijkt is het ons niet gelukt om door middel van diffusie een p-n overgang te maken.

Waarschijnlijk is er wel diffusie opgetreden, maar de ingediffundeerde metaalatomen gaven niet het gewenste energie niveau, waardoor het type niet veranderde. Dit blijkt ook uit metingen, die verricht zijn door Thissen (15).

Wij zijn er wel in geslaagd om met behulp van epitaxie een p-n overgang te maken in GaS, zoals uit de volgende punten zal blijken.

a. Voor het dikke kristal hebben we thermokrachtmetingen gedaan aan een gekleefd stuk uit de substraat en uit het aangegroeid kristal. Dit bleek p-type resp. n-type te zijn (zie par. 5.2.3.).

b. Uit grafiek 8 blijkt dat we een sterke toename in de fotostroom krijgen als de energie van het ingestraalde licht in de buurt komt van de bandafstand. Dit is te verwachten voor een p-n overgang maar echter ook voor een metaal-halfgeleider overgang omdat door lichtabsorptie de weerstand van het kristal afneemt (zie hiervoor ook punt d), waardoor de externe stroom groter wordt.

De  $v_f$ - $h\nu$  kurve (grafiek 5) vertoont echter eenzelfde patroon als de  $i_f$ - $h\nu$  kurve. Dit is niet te verwachten als het effect van de metaal-halfgeleider overgang afkomstig is.

Bovendien blijkt voor het dikke kristal eenzelfde gedrag in de  $i_f$ - $h\nu$  kurves als we i.p.v. aan de p-kant het licht aan de n-kant instralen. Als het effect door een contact veroorzaakt zou worden, dan was het waarschijnlijker dat we twee asymmetrische kurves zouden krijgen.

Uit de  $v_f$ - $h\nu$  kromme blijkt bovendien nog dat we ook niet te maken hebben met een eventueel Dembereffect, daar dan  $v_f$  monotoon zou moeten toenemen met  $h\nu$ .

c. Uit de  $i_f$ - $h\nu$  karakteristieken blijkt dat wanneer we de overgang in voorwaartsrichting plaatsen de fotostroom kleiner wordt, terwijl bij een sperspanning de fotostroom juist groter wordt.

Dit effect is te verwachten voor een p-n overgang (7).

d. De voorwaarts- en de sperrichting van de I-V karakteristieken, waarbij we gekorrigeerd hebben voor de spanning over de serieweerstand (grafiek 2 en 3), komen overeen met het beeld dat we van een p-n overgang hebben. Uit vergelijking van grafiek 2 en 3 blijkt dat de impedantie onder invloed van licht afneemt, zoals te verwachten is wanneer in het preparaat het aantal meerderheidsladingsdragers toeneemt. Dit wordt eveneens vermeld in een artikel van Johnson (16).

Voor het dikke kristal vonden we een lineaire I-V karakteristiek. Als oorzaken hiervan kunnen we waarschijnlijk aanwijzen, dat het dikke kristal niet zo mooi was als het dunne, dat bijna één kristallijn was.

## 6.2. Het model voor de fotorespons-metingen

In de vorige paragraaf werd kwalitatief aangetoond, dat de fotorespons metingen wezen op een p-n overgang.

In het algemeen wordt de fotostroom bepaald door absorptie van fotonen in de overgang en een gebied ter dikte van de diffusie rekombinatielengte  $L_{DR}$  er om heen. In de meeste gevallen is  $L_{DR}$  veel groter dan de dikte van de barrière, waardoor de absorptie van fotonen en dus de generatie van ladingsdragers, in de overgang verwaarloosbaar is (6).

In ons geval verwachten we dat de situatie juist omgekeerd is en dat de absorptie in de barrière het belangrijkste zal zijn, omdat

1. de stroom loodrecht op de lagen plaats vindt. Uit anisotropie metingen (17) blijkt namelijk dat we een zeer kleine beweeglijkheid loodrecht op de lagen moeten verwachten, waardoor de diffusie rekombinatielengte ook klein zal zijn.

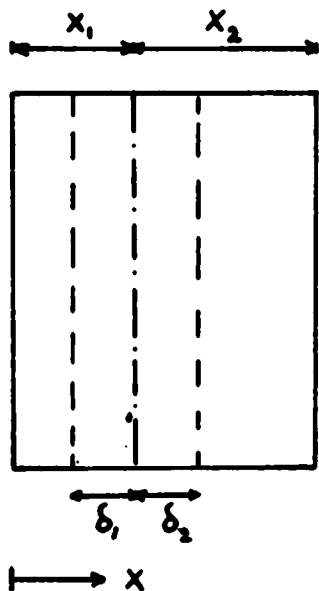
Als we aannemen dat de anisotropie in de beweeglijkheid ongeveer een factor 1000 bedraagt, de beweeglijkheid  $\mu$  evenwijdig met de lagen  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  is (18) en de levensduur  $\tau$  in de orde van  $10^{-6}$  s ligt, dan kunnen we uit de vergelijking  $L_{DR} = \sqrt{\frac{q \mu \tau}{kT}}$  een schatting maken voor  $L_{DR}$ .

Hiervoor vinden we dan een waarde van  $0,2 \mu\text{m}$ , hetgeen in dezelfde grootte orde ligt als het ruimteladings gebied van de overgang.

2. het p en n stuk gedurende een lange tijd bij hoge temperatuur met elkaar in contact zijn geweest, waardoor we waarschijnlijk niet met een abrupte overgang te maken hebben, maar met een meer geleidelijke.

Om deze redenen hebben we een model opgesteld, waarin de generatie van ladingsdragers in de barrière de belangrijkste bijdrage tot de fotostroom geeft terwijl de bijdrage van de ladingsdragers door diffusie naar de barrière geheel verwaarloosd wordt.

Stel we hebben een kristal, waarin zich een p-n overgang bevindt.



- $x_1$  = dikte van het n-stuk,
- $x_2$  = dikte van het p-gebied,
- $\delta_1$  = dikte van de barrière in het n-stuk
- $\delta_2$  = dikte van de barrière in het p-stuk

Voor de intensiteit ter plaatse  $x$  kunnen we schrijven:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x), \text{ waarin}$$

$I_0$  = intensiteit ter plaatse

$x = 0$  en

$\alpha$  = absorptie koëfficiënt

Als we aannemen dat de generatie  $G$  van gat-elektronparen ter plaatse van de overgang gelijk is aan de afname van de intensiteit, dan kunnen we schrijven:

$$G = \Delta I = I_0 e^{-\alpha(x_1 - \delta_1)} - I_0 e^{-\alpha(x_1 + \delta_2)}$$

$$= I_0 e^{-\alpha x_1} (e^{+\alpha \delta_1} - e^{-\alpha \delta_2}) \quad (1)$$

Uit grafiek 4 ( $i_f$ -intensiteit) blijkt dat we te maken hebben met een lineair rekombinatie proces, hetgeen ook door Schmeits gevonden is (19).

We mogen daarom stellen, dat:

$$i_f = c.G, \text{ hetgeen m.b.v. vergelijking (1) leidt tot:}$$

$$\ln i_f = \ln c I_0 - \alpha x_1 + \ln (e^{+\alpha \delta_1} - e^{-\alpha \delta_2})$$

Als we nu stellen dat  $\alpha\delta_1$  en  $\alpha\delta_2$  kleiner zijn dan 1, dan kunnen we, nadat we de e-machten in een reeks ontwikkeld hebben en de hogere machtstermen verwaarlozen, deze vergelijking schrijven als:

$$\begin{aligned} \ln i_f &= \ln c I_0 - \alpha x_1 + \ln (\alpha\delta_1 + \alpha\delta_2) \\ &= \ln c I_0 + \ln (\delta_1 + \delta_2) - \alpha x_1 + \ln \alpha \end{aligned}$$

$$\boxed{\ln i_f = \text{konst.} - \alpha x_1 + \ln \alpha} \quad (2)$$

Uit de bepaling van het maximum van de kromme, die door deze vergelijking geleverd wordt, kunnen we ook de dikte van het n-stuk ( $x_1$ ) bepalen.

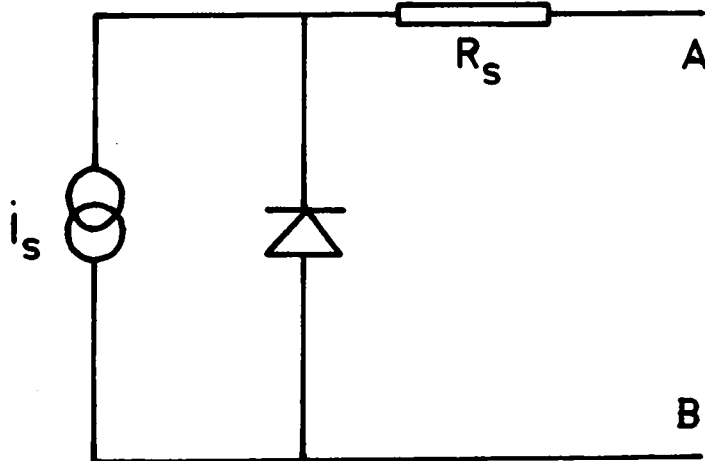
In het maximum geldt namelijk:

$$\frac{d \ln i_f}{d\alpha} = -x_1 + \frac{1}{\alpha} = 0$$

en dus:

$$\boxed{x_1 = \left(\frac{1}{\alpha}\right)_{\text{in max.}}} \quad (3)$$

Uit het model volgt de waarde van de kortsluitstroom als functie van  $\alpha$ . Als we het model willen vergelijken met de meetresultaten, dan dienen we ons af te vragen of de gemeten fotostroom een maat is voor de kortsluitstroom van de barrière. We maken hierbij gebruik van het vervangingschema, zoals dit in hoofdstuk II wordt gegeven.



Als de serieweerstand klein is t.o.v. de diode-impedantie rond de oorsprong of als de stroom zo klein is dat de spanningsval over de diode en dus ook over de serieweerstand klein is t.o.v.  $kT/q$ , dan kunnen we zoals uit het verband tussen  $I$  en  $V$  voor de diode blijkt, aannemen dat  $\frac{i_{R_s}}{i_d} = \text{konstant}$  en we dus mogen lineairiseren.



In ons geval is aan de eerste voorwaarde zeker niet voldaan.

Voor de serieweerstand vonden we voor het dunne kristal onder belichting:

$$R_s \approx 6,7 \cdot 10^8 \Omega$$

De maximale gemeten fotostroom was:

$$i_{R_s \max} \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ A.}$$

Dit levert dus

$$V_{s \max} = 6 \text{ mV}$$

Dit is inderdaad klein t.o.v.  $\frac{kT}{q}$ , die bij kamertemperatuur 25 mV bedraagt. Ook voor het dikke preparaat wordt aan deze voorwaarde voldaan.

We mogen dus aannemen dat de gemeten fotostroom een maat is voor de kortsluitstroom door de barrière.

We kunnen daarom het opgestelde model toetsen aan de gemeten kurve.

Het verband tussen  $i_f$  en  $h\nu$ , dat we gemeten hebben, wordt voor beide kristallen gegeven in grafiek 8 en voor het dunne in grafiek 9.

Met behulp van de vergelijkingen (2) en (3) kunnen we het verband berekenen tussen  $i_f$  en  $\alpha$ .

Door Bassani (20) wordt de afhankelijkheid gegeven tussen  $\alpha$  en  $h\nu$ , waardoor we in staat zijn om het verband tussen  $i_f$  en  $\alpha$  te berekenen.

Daar er in vergelijking (2) een nog onbepaalde konstante staat, moeten we de berekende kurve op één punt van de gemeten kromme normeren.

In grafiek 8 hebben we de gemeten curves ( $i_f-h\nu$ ) uitgezet van beide kristallen, terwijl in grafiek 9.a. en b. de berekende curves ( $i_f-\alpha$ ) uitgezet zijn.

Voor niet al te grote waarden van  $\alpha$  is de overeenkomst treffend, terwijl voor grotere waarden een afwijking optreedt.

Deze diskrepantie kunnen we als volgt verklaren:

1. voor grotere waarden van  $\alpha$  wordt niet meer aan de voorwaarden dat  $\alpha\delta_1$  en  $\alpha\delta_2$  kleiner moesten zijn voldaan, waardoor we het model niet meer mogen toepassen.
2. de diffusie naar de barrière wordt verwaarloosd. Als de energie van de opvallende fotonen groter wordt, dan worden ze eerder geabsorbeerd, waardoor ze de overgang niet meer kunnen bereiken. In werkelijkheid

kunnen deze fotonen dan toch nog ladingsdragers genereren, die door diffusie naar de overgang, bijdragen tot de fotostroom.

Uit de plaats van het maximum in de  $i_f-h\nu$  kurve kunnen we volgens vergelijking (3) de dikte van het n- en p-stuk bepalen.

Uit grafiek 8 vinden we dan voor het dikke kristal:

$$x_1 = \text{dikte van het n-stuk} \approx 70 \mu\text{m}$$

$$x_2 = \text{dikte van het p-stuk} \approx 220 \mu\text{m}$$

en dus

$$x_1 + x_2 = \text{dikte van het kristal} \approx 290 \mu\text{m}$$

Als we de dikte van het kristal opmeten met een mikrometer dan vinden we

$$\bar{d}_{\text{kristal}} = 390 \mu\text{m}.$$

Op dezelfde manier vinden we uit grafiek 8 voor de dikte van het p-stuk van het dunne preparaat een waarde:

$$d \approx 7 \mu\text{m},$$

terwijl meting met een mikrometer geeft

$$d \approx 10 \text{ à } 30 \mu\text{m}.$$

Rekening houdend met het feit dat de kristallen niet overal even dik zijn en we daardoor uit de fotorespons een te lage waarde voor de dikte vinden, kunnen we konkluderen dat het model de metingen vrij goed beschrijft.

## HOOFDSTUK VII

### Discussie

Het is ons gelukt om door middel van epitaxie een p-n overgang te ver-  
vaardigen, hetgeen uit de meetresultaten is gebleken.

Het model dat we opgesteld hebben om de fotorespons metingen te ver-  
klaren blijkt goed overeen te komen met de metingen. Een punt dat eigen-  
lijk onbevredigend is, is het veel minder sperreren van de overgang dan  
we gehoopt hadden.

De verklaring hiervoor moet waarschijnlijk gezocht worden in het feit  
dat de overgang niet zo mooi was, waardoor er ter plaatse van de over-  
gang een extra groot aantal rekombinatie centra zullen zijn die de  
weerstand van de overgang rond de oorsprong zullen beïnvloeden.

De serieweerstand van het kristal is tamelijk groot.

Een moeilijkheid die echter optreedt bij het proberen deze weerstand  
kleiner te maken, wordt beschreven door Mandel (20).

Als we een elektrisch actieve onzuiverheid in een halfgeleider kristal  
brengen, dan kan er een kristal defekt (bijvoorbeeld een vakature of  
een interstitieel atoom) ontstaan waardoor de elektrische activiteit  
van de onzuiverheid geheel of gedeeltelijk gekompenseerd wordt.

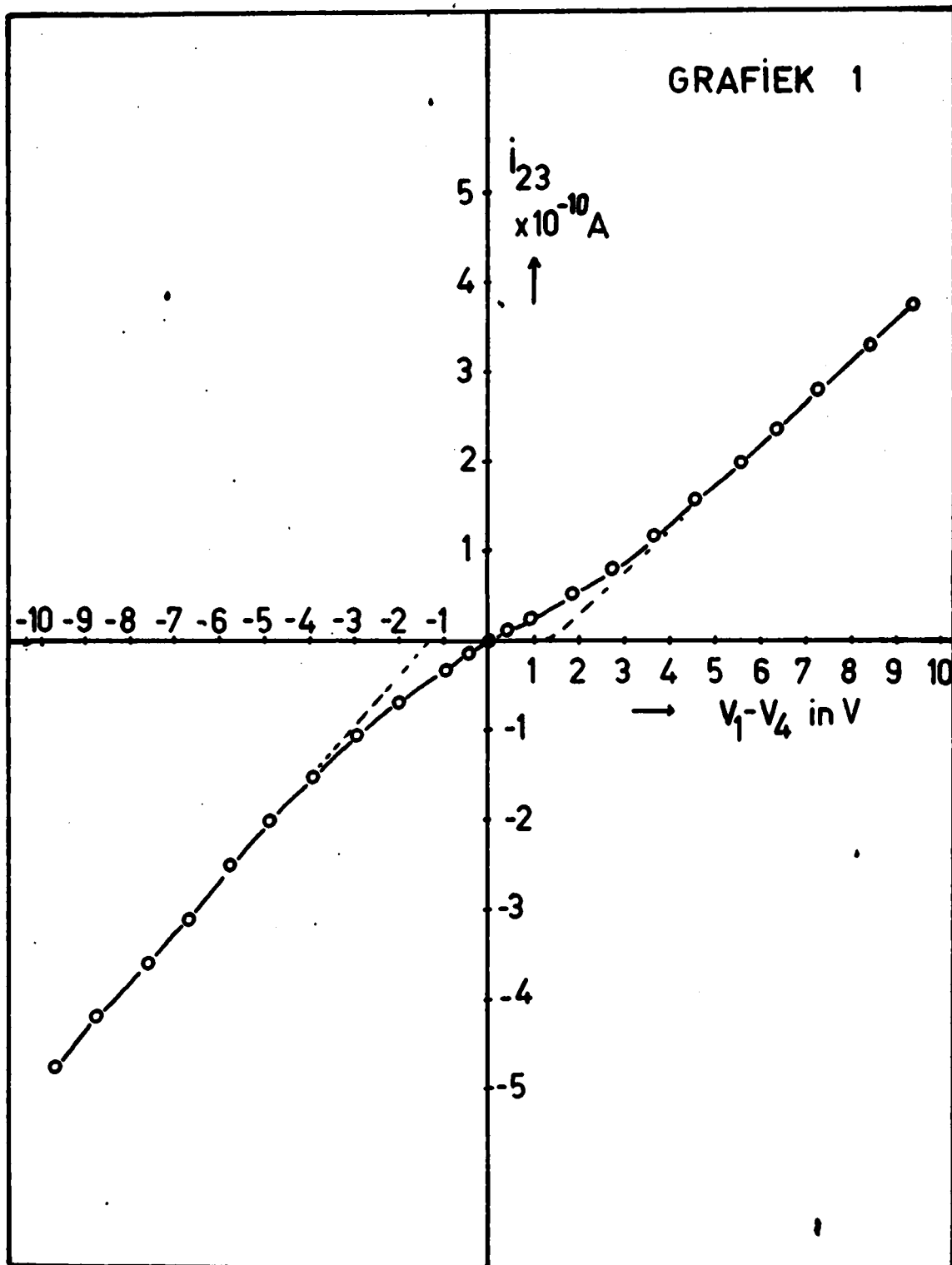
Als we de berekeningen van Mandel toepassen op GaS, dan blijkt dat  
het voor deze stof energetisch gunstig is om een vakature te vormen,  
wanneer bijvoorbeeld een donor atoom wordt ingebracht, waardoor zelf-  
kompensatie optreedt.

Dit optreden van zelfkompensatie kan ook de verklaring zijn waarom onze  
diffusie-experimenten niet geleid hebben tot een p-n overgang.

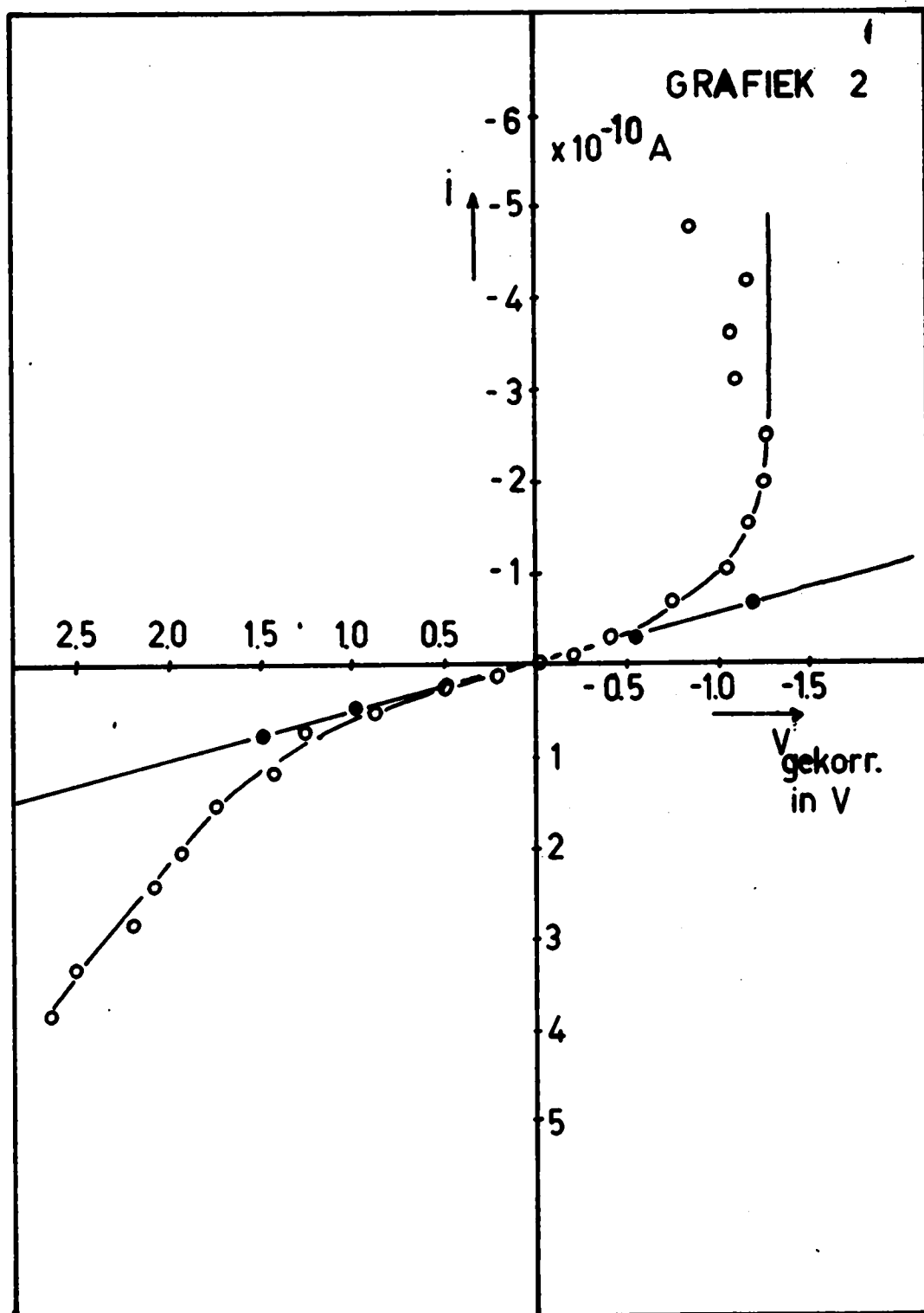
## Literatuur

1. H.F. van Leiden, Het elektrisch gedrag van de metaal-GaS overgangen, Afstudeerverslag sectie vaste stof fysica, nov. 1968
2. N. Romeo et. al.  
J. Luminescence, 3, 28 (1971)
3. Shockley, . Electrons and holes in semiconductors  
D. van Nostrand Comp. N.Y. 1956, p. 309-318
4. Spence, Electronic Semiconductors,  
Mc Graw-Hill Book Comp. N.Y. 1958, p. 90 e.v.
5. Kittel, Introduction to Solid State Physics,  
J. Wiley & Sons, N.Y. p. 389 e.v.
6. Cummrow, Photovoltaic effect in p-n junction,  
Phys. Rev. 95, 1954, p. 16
7. Bube, Photoconductivity of Solids,  
Chapter 12, Related topics, p. 376 e.v.
8. H.Y. Fan, Theory of Photovoltaic Effect on P-N Barrier in a Semiconductor,  
Phys. Rev. 75, (1949), p. 1631
9. D.W. Yarbrough, Status of diffusion data in binary compound semiconductors,  
Solid State Techn. nov. 1968, p. 23 e.v.
10. R.M.A. Lieth, Physicochemical investigations and electrical conductivity measurements on monocrystalline Gallium Sulphide,  
proefschrift okt. 1968
11. R.M.A. Lieth, Vapour phase epitaxial growth of n-type GaS on p-type GaS,  
Phys. Stat. Sol. (A), 8, (1971)
12. L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,  
Philips, Res. Repts, 13, 1-9, 1958
13. T. Sliedenbeek, Thermokrachtmetingen aan GaS  
Stageverslag Sectie Vaste Stoffysica, jan. 1967

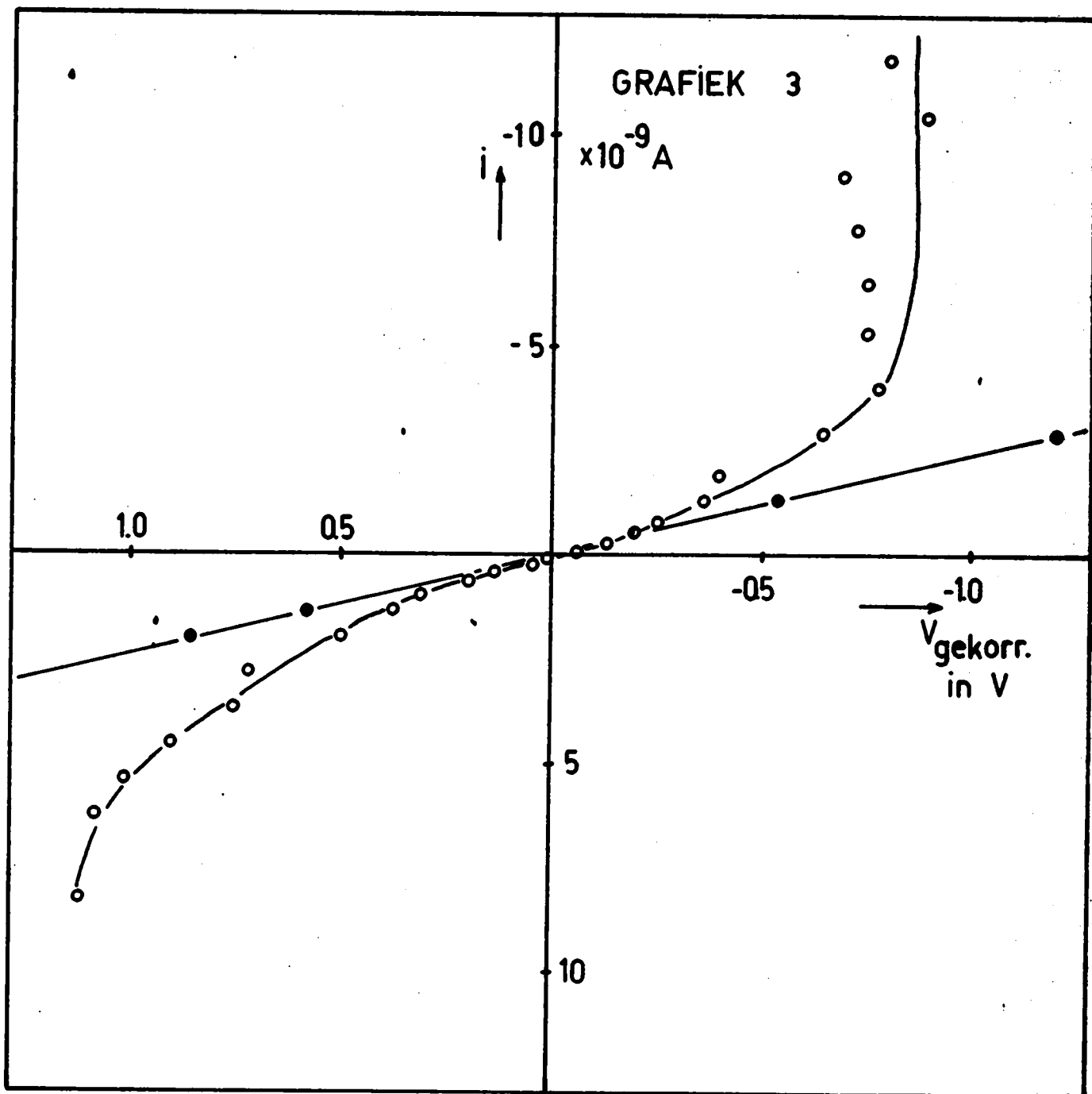
14. F. van der Looy-Hendriks,  $\emptyset_B$  op p-GaS  
Stageverslag, sectie Vaste Stoffysica, najaar 1970
15. W. Thissen, Invloed van warmtebehandeling op de I-V karakteristieken van metaalkontakten op GaS,  
stageverslag sectie Vaste Stoffysica 1970
16. Johnson, Comparison of the semiconductor surface and junction photo-voltages, R.C.A. Review dec. 1957, p. 556 e.v.
17. A.H.M. Kipperman, J.G.A.M. van den Dries, A.I. Peynenborgh, Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semiconductors, Cambridge Mass. 1970, p. 822-826
18. A.H.M. Kipperman, C. Vermij, Hall-effect Measurements on GaS Single Crystals, Il Nuovo Cimento, Serie X, 63 B (1969) p. 29-35
19. R. Schmeits, Spectrale fotogeleiding aan GaS- en GaSe éénkristallen  
Afstudeerverslag sectie Vaste Stoffysica sept. 1971
20. Bassani et al., Proc. VIIth Int. Conf. Sem.,  
Paris 1964, p. 51
21. G. Mandel, Self-Compensation Limited Conductivity in Binary Semiconductors  
I. Theory, Phys. Rev., 134, (4A) 1964, p. A 1073 e.v.



$i$ - $V$  karakteristiek van het dunne kristal  
in het donker.



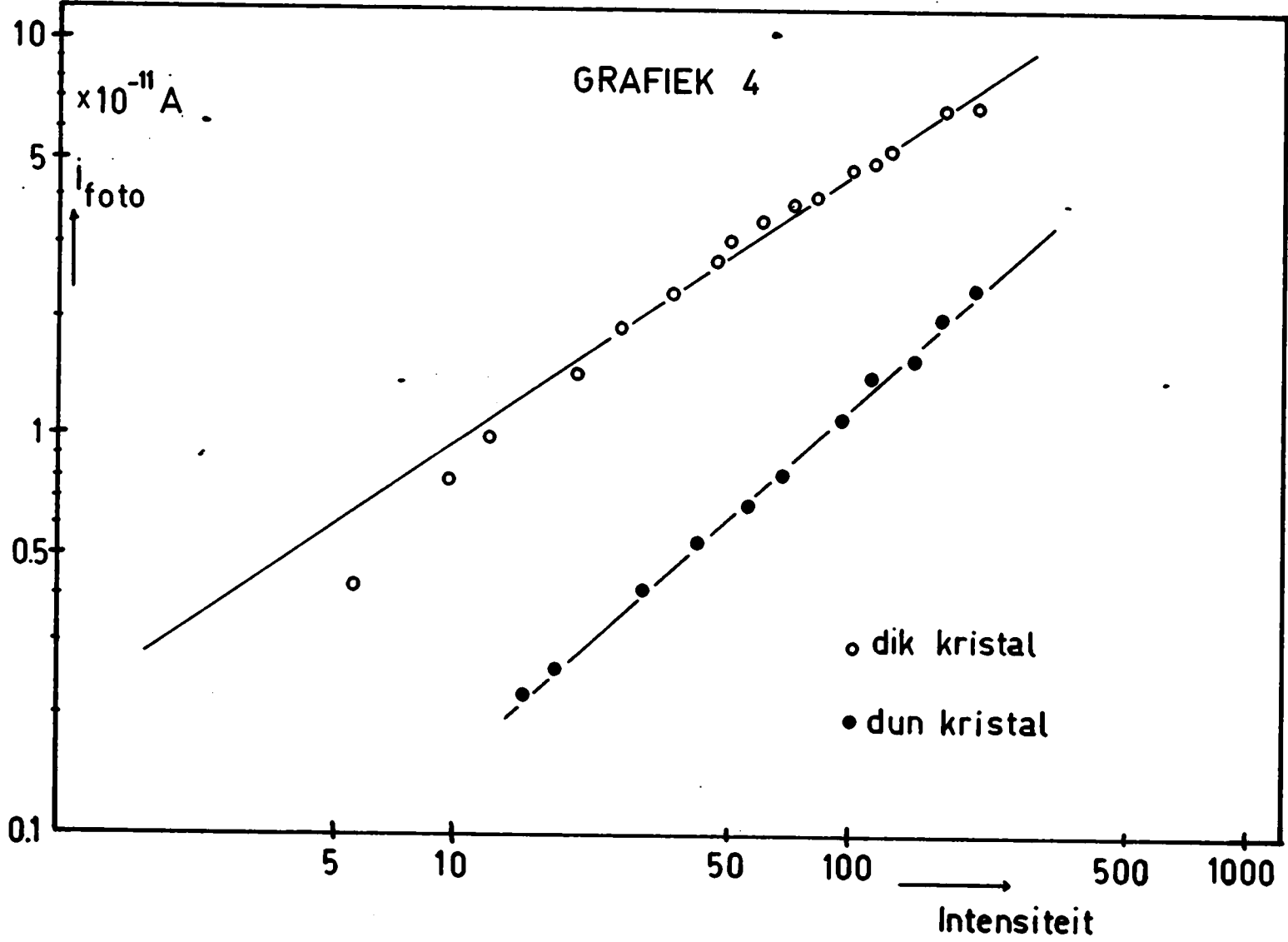
diodekarakteristiek van het dunne  
kristal in het donker.



diodekarakteristiek van het dunne kristal

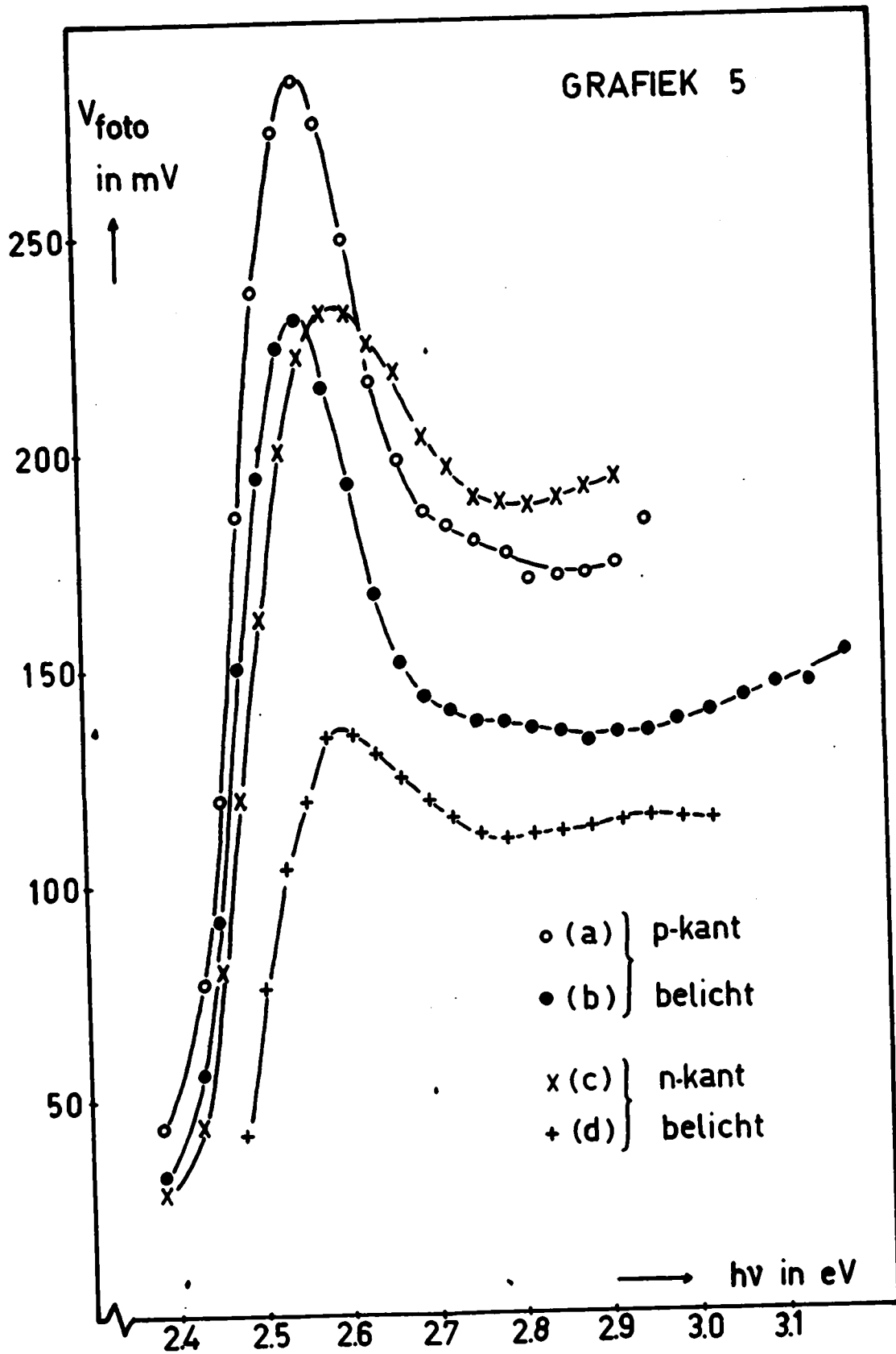
onder belichting ( $h\nu = 2.818$  eV )





$i_{\text{foto}}$ -INTENSITEIT KARAKTERISTIEKEN

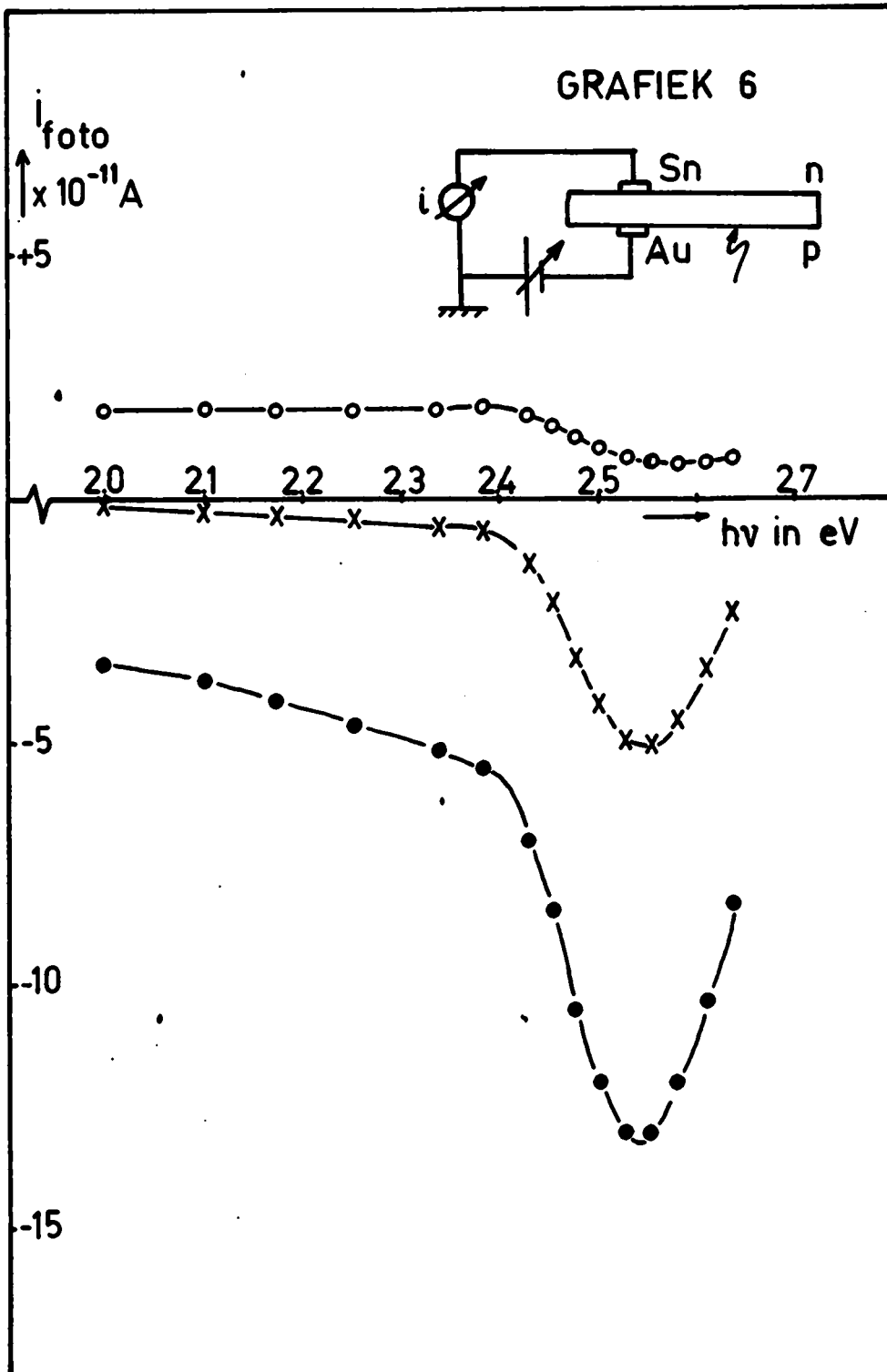
GRAFIEK 5



dik kristal.

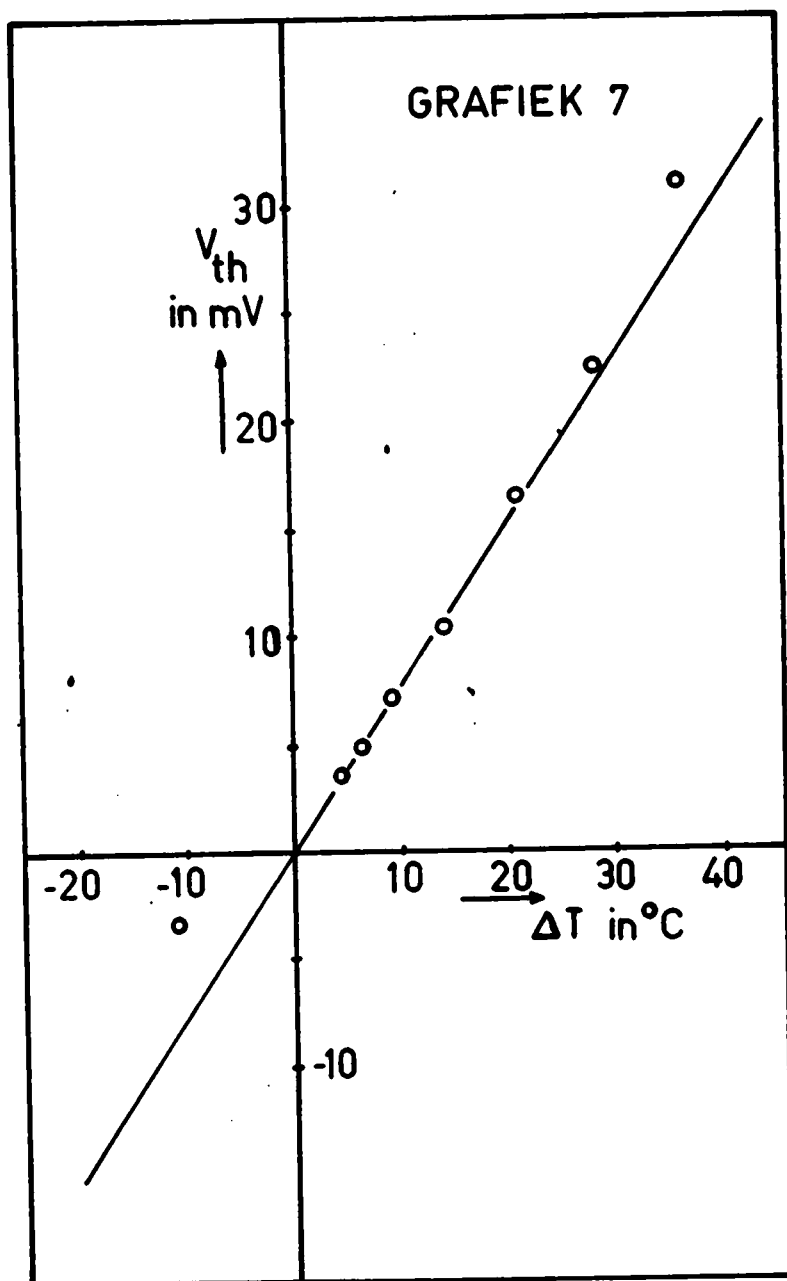
intensiteit bij (a) en (c) tweemaal zo groot als bij (b) resp. (d).

$i_{\text{foto}}-h\nu$  grafieken met aangelegde spanningen.

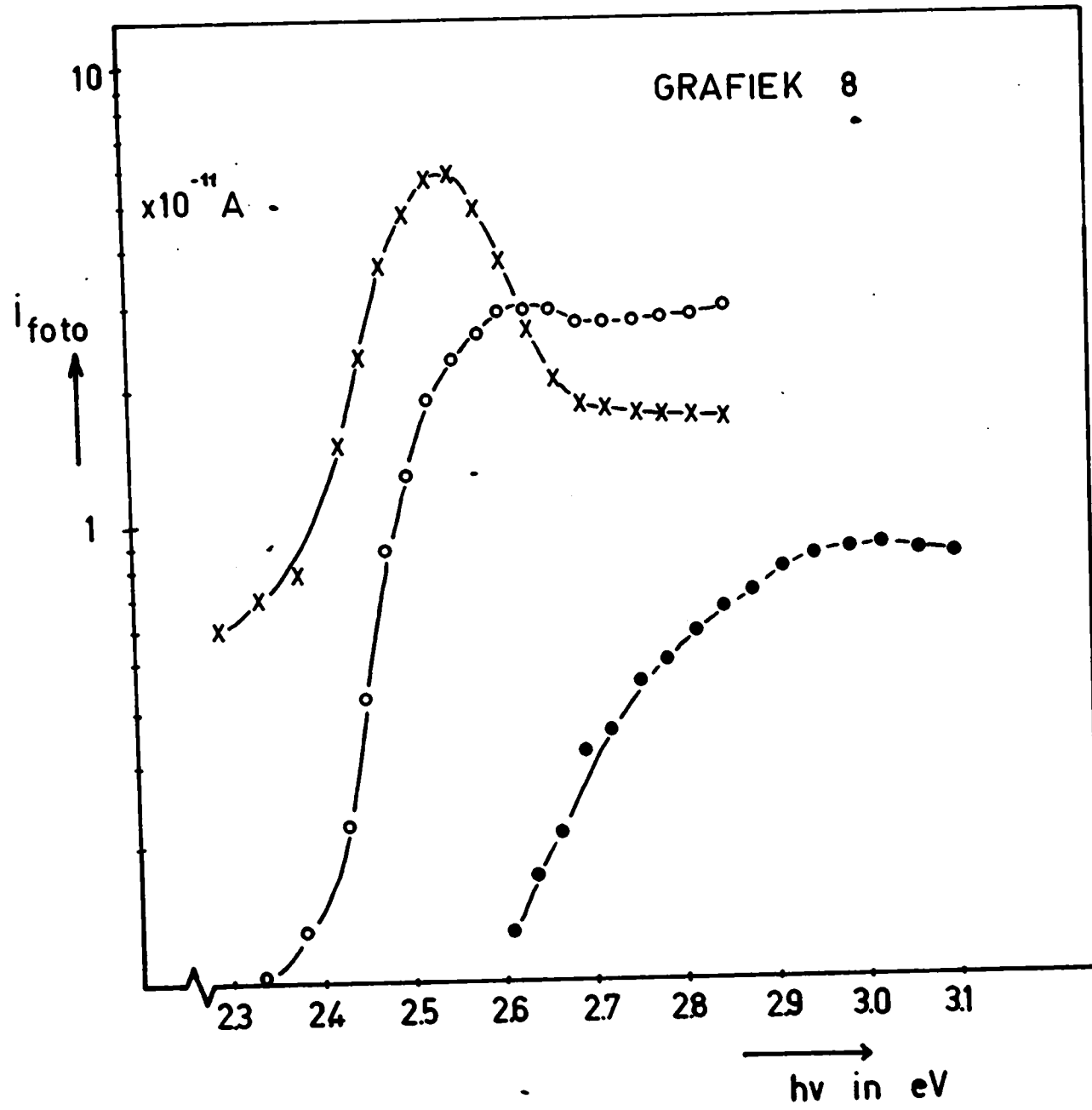


dik kristal.

- Au + 0.5 V
- × Au 0 V
- Au - 0.5 V



thermokrachtmeting aan een stuk uit  
het aangegroeid gedeelte van het  
dik kristal  $\rightarrow$  n-type.



$i_{\text{foto}} - h\nu$

METINGEN

$\times$  p-kant belicht } dik kristal  
 $\circ$  n kant belicht }

$\bullet$  dun kristal

