

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИФОСФИДА ЦИНКА

Иван СТАМОВ

Приднестровский Государственный университет имени Т.Г.Шевченко, г. Тирасполь
istamov51@mail.ru

Аннотация – Исследованы фотоэлектрические свойства гетеропереходов на α и β модификациях дифосфида цинка. Изучены анизотипные $p(\beta) - n(\alpha)$ и изотипные $n_1(\beta) - n_2(\alpha)$ структуры. Показано, что спектральные характеристики фототока определяются электронными переходами в каждой из фаз, ориентацией плоскости поляризации и волнового вектора излучения относительно кристаллографических направлений фаз в структуре и границы раздела гетероперехода. Обнаружены особенности в спектральной характеристике фототока, связанные, с дефектами слоев и границы раздела гетероперехода.

Ключевые слова – гетеропереходы, полиморфизм, эпитаксия, фотоэлектрические свойства, анизотропия

I. ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] представлены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств впервые обнаруженных гетеропереходов на полиморфных модификациях дифосфида цинка. Однако природа гетероэпитаксии в этой полиморфной системе фаз изучена сравнительно недавно [2]. В этой работе показано, что эпитаксиальный рост, одной модификации на другой, возможен благодаря практически идентичным атомным цепям, образованным атомами Zn и P(1) α фазы и атомами Zn(2) и P(1) β фазы в кристаллографических направлениях (110) и (010) соответственно.

Структуры гетеропереходов α - β ZnP₂ для исследований получены из газовой фазы и при охлаждении расплава ZnP₂. Кристаллы α - и β - фазы дифосфида цинка, составляющие гетеропереходную структуру, имеют четко выраженные грани естественного роста (рис.1). Граница гетероперехода только в некоторых случаях имеет выраженную кристаллографическую ориентацию.

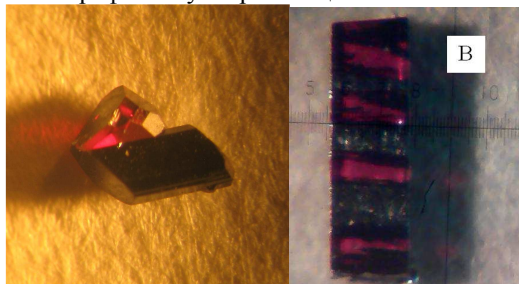


Рис.1. Гетеропереходные структуры α - β - ZnP₂, выращенные из газовой фазы (слева) и из расплава (справа).

Из жидкой фазы гетеропереходные структуры образуются при охлаждении расплава в камере высокого давления и представляют собой чередующиеся α и β слои (рис.1,В). При избытке

фосфора сначала кристаллизуется черная фаза, затем красная и т.д. При этом направление роста области α фазы совпадает с направлением кристаллографической оси С, а области с β - фазой имеют поликристаллическую структуру. Такой характер роста указывает на то, что переход в слоях из одной фазы в другую, в данном случае, связан с изменением соотношения концентраций компонентов соединения при температуре кристаллизации.

Тип проводимости и концентрации носителей заряда в α фазе при росте кристаллов из газовой фазы также определяются давлением паров компонентов и температурой [3]. Вариацией условий роста кристаллов из газовой фазы получены изотипные и анизотипные гетеропереходы.

II. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В анизотипных гетеропереходах (n область - α фаза, p область - β фаза) зависимость тока от напряжения смещения в прямом направлении до 0,8 В имеет экспоненциальный характер. При больших напряжениях ток ограничивается сопротивлением базы структуры. Обратная ветвь вольт-амперной характеристики (ВАХ) содержит омический участок, переходящий в туннельный пробой. ВАХ на участке пробоя аналогичны пробойным характеристикам барьеров Шоттки на этом материале. Вольт-фарадная характеристика отражает характер энергетической диаграммы гетероперехода [3] и указывает на то, что переход является резким.

В изотипных гетеропереходах (n_1 область - α фаза, n_2 область - β фаза) зависимость тока от напряжения смещения определяется обратными смещенными барьерами на границе раздела при обоих полярностях приложенного смещения.

Область спектральной чувствительности $p(\beta) - n(\alpha) - \text{ZnP}_2$ гетероперехода, при освещении его

со стороны широкозонной области, находится в интервале длин волн 860 до 570 нм. Длинноволновый край фотоэффекта определяется разрешенными прямыми переходами β – фазы ZnP_2 . В области края поглощения обнаруживается характерный выброс фототока, связанный с наиболее интенсивными линиями поглощения водородоподобных состояний, связанных на донорном центре [4].

При освещении поверхности перпендикулярной границе раздела (излучение падает параллельно границе раздела, освещение с торца) проявляются особенности фототока связанные с поглощением света в β фазе и рост фототока при $\nu h \geq 2,14$ эВ, характерный для непрямых переходов в тетрагональном дифосфиде цинка. При энергиях фотонов $\nu h \geq 2,4$ эВ проявляются прямые переходы α – фазы ZnP_2 (рис.2).

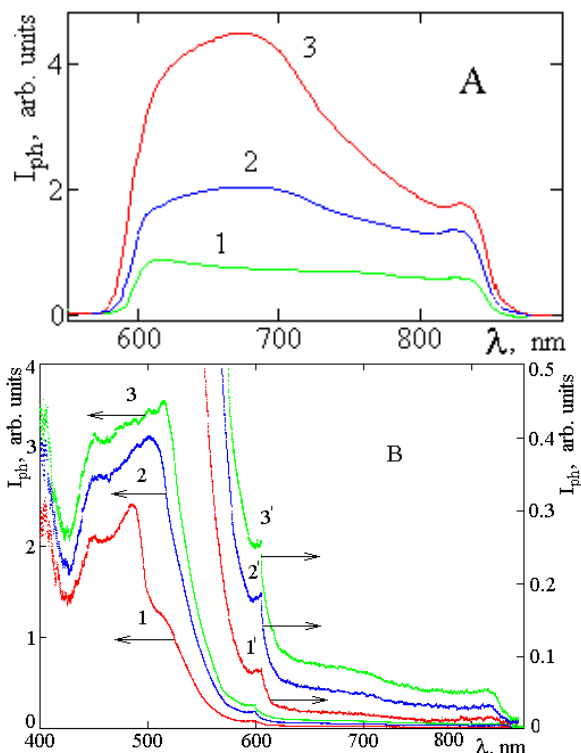


Рис.2. Спектральные характеристики фототока $p(\beta) - n(\alpha) - \text{ZnP}_2$ гетероперехода при напряжениях на структуре U, В: 1,1' – 10, 2,2' – 30, 3,3' – 45. А – освещение со стороны широкозонной области, В – освещение с торца.

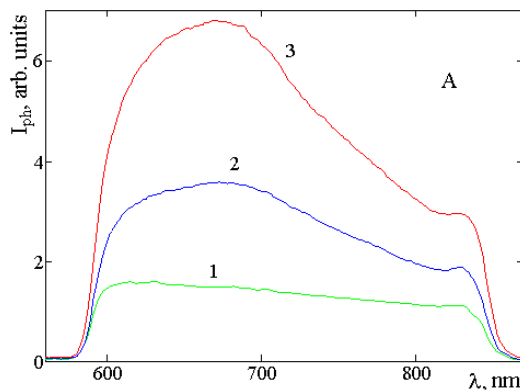
В исследованных структурах обнаружен пик фототока при энергиях фотонов 2.07 эВ (599 нм). В спектрах фототока барьеров Шоттки на α – и β – фазах ZnP_2 в этой области длин волн каких – либо особенностей не обнаружено. Характерной особенностью этой полосы фототока является зависимость ее интенсивности от напряжения, значительно отличающаяся от аналогичных зависимостей на других длинах волн. Выше указанная особенность в спектрах фототока может быть связана с дефектами на границе раздела или с фотоэмиссией с валентной зоны узкозонного материала. Однако в последнем случае следует предположить, что различие в работе выхода электрона для контактирующих

поверхностей отличается на 0.6 эВ, что является маловероятным.

Приложенное напряжение в заперном направлении увеличивает фототок J_{ph} , однако зависимости фототока от напряжения U существенно отличаются для света из разных спектральных областей чувствительности структуры [5].

Вторая группа гетеропереходов на полиморфных модификациях дифосфида цинка представлена структурами $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$. Из исследований ВАХ гетероперехода и барьеров Шоттки на α и β областях структуры установлено образование на границе раздела гетероперехода заперных слоев в каждой из фаз. При любой полярности приложенного к структуре напряжения ток определяется одним из барьеров в заперном направлении. Темновой ток в таких фотоприемниках определяется основными носителями заряда.

Область спектральной чувствительности $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$, при освещении со стороны широкозонной области и большой толщине слоя α – фазы, определяется ширинами запрещенных зон модификаций (эффект «окна») (рис.3, А). С ростом напряжения, приложенного «+» к β – фазе и «-» к α – фазе, фототок, определяемый генерацией носителей заряда в β – фазе растет, при противоположной полярности приложенного напряжения – падает. При освещении структуры с торца спектральная чувствительность гетероперехода определяется энергетической структурой зон обеих модификаций [5,6], однако знак фототока изменяется на противоположный при некоторой длине волны (рис.3, В) в диапазоне напряжений, не превышающих напряжения спрямления барьера на границе гетероперехода в той или иной фазе. При напряжениях, превышающих напряжение спрямления барьера в α – фазе, знак фототока, связанного с генерацией носителей заряда в α – фазе, изменяется на противоположный и совпадает с направлением фототока генерируемого в β – фазе. Природа этой компонента фототока может быть связана с собственной фотопроводимостью α – фазы или с фототоком, генерируемым токосъемным контактом к ней.



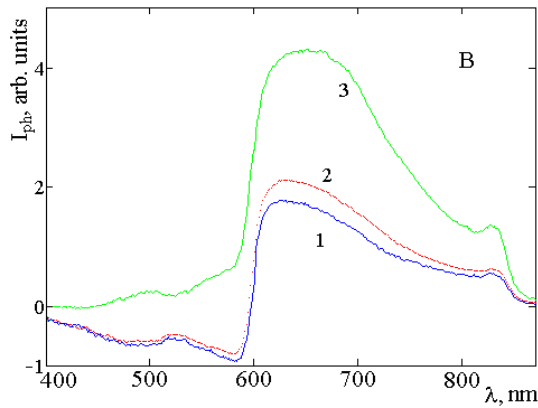


Рис. 3. Спектральные характеристики фототока гетероперехода $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$ при напряжениях на структуре U, B: 1 – 3 («+» - к α - фазе), 2 – 0, 3 – 3 («+» - к β - фазе). A - Освещение со стороны широкозонной области. B - Освещение с торца гетероперехода.

В отличие от спектральных характеристик структур $p(\beta) - n(\alpha) - \text{ZnP}_2$, представленных ранее, пик фототока при энергиях фотонов 2.07 эВ, не проявляется в виде выделенной структуры. Поглощение в этой области длин волн приводит к генерированию двух встречных фототоков, в β области, где коэффициент поглощения света определяется переходами в глубине фундаментальной области и имеет большие значения и в α -области, где коэффициент поглощения в фундаментальной области незначителен, но велик вклад в фототок, связанный с полосой 2.07 эВ. В спектрах фототока барьеров Шоттки на α - и β - фазах ZnP_2 других, каких - либо особенностей, не связанных с межзонными переходами обеих фаз, не обнаружено. Учитывая выше изложенное, можно сделать выводы, что процессами, приводящими к генерации фототока за счет фотоэмиссии через переход из зоны проводимости и валентной зоны узкозонного материала можно пренебречь из-за отсутствия компонент фототока не зависящих от приложенного напряжения. Основными механизмами образования фототока являются генерация электронно-дырочных пар в α - и β - фазах и фотоэмиссия из состояний на границе раздела.

Наличие встречных барьеров в этой структуре можно объяснить закреплением уровня Ферми на границе раздела поверхностными состояниями в запрещенной зоне (рис. 4).

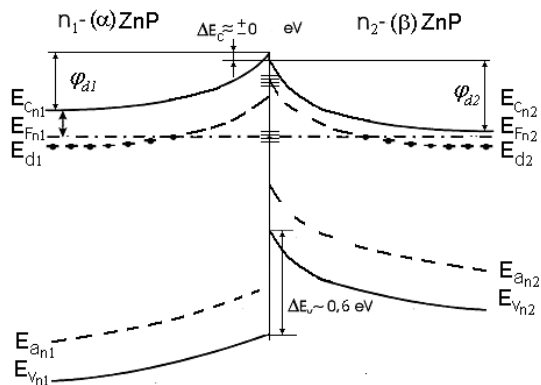


Рис. 4. Энергетическая диаграмма гетероперехода $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$.

В соответствии с известными моделями, на границе раздела может быть образовано большое число электрически активных состояний акцепторного типа с большими сечениями захвата. Захват электронов из зон проводимости на эти состояния приводит к образованию областей истощения (пространственного заряда) с обеих сторон гетероперехода. Природа такого типа дефектов может быть связана с дислокациями. Вольт-амперные характеристики таких структур подобны аналогичным характеристикам встречно соединенных диодов Шоттки и содержат до пробоя области насыщения.

Учитывая, что одна фаза растет при избытке фосфора в зоне реакции - β , можно предположить, что дефектность границы связана с α фазой. Последнее согласуется с выводами [3] об образовании вакансиями фосфора в α фазе донорных уровней в запрещенной зоне и электронной проводимости кристаллов.

Исследования показали, что формы спектральных характеристик $p(\beta) - n(\alpha) - \text{ZnP}_2$ и $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$ гетеропереходов (рис.5) определяются также положением векторов \mathbf{E} и \mathbf{k} световой волны относительно кристаллографических направлений фаз и кристаллографической ориентации границы раздела в структуре.

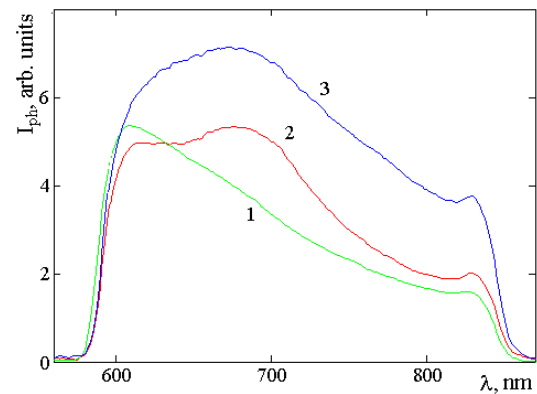


Рис. 5. Спектральные характеристики фототока гетероперехода $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$ при углах между плоскостью поляризации света и проекцией кристаллографической оси с β - фазы на плоскость перпендикулярную к, град: 1 – 90, 2 – 45, 3 – 0). (Освещение со стороны широкозонной области, напряжение на структуре – 0В).

Поляризационная зависимость фототока в интервале длин волн 830 – 740 нм для исследуемых гетеропереходов существенно меньше, чем в структурах металл – полупроводник (рис.6).

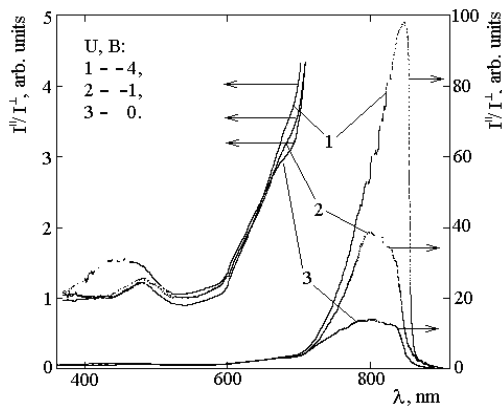


Рис.6. Спектральные зависимости отношения фототоков I^{\parallel} и I^{\perp} в поляризациях $E_{\parallel c}$ и $E_{\perp c}$ соответственно в структурах Шоттки Au-(β)-ZnP₂.

В барьерах Шоттки на поверхностях содержащих кристаллографическую ось с полоса наибольшего фотоэлектрического плеохроизма, определенная по уровню 50%, составляет (64-130) нм. Коэффициент фотоэлектрического плеохроизма в области полосы наибольшей поляризационной чувствительности близок к 100%.

Понижение поляризационной чувствительности в гетеропереходах связано с тем, что граница раздела гетероперехода имеют сложную пространственную конфигурацию и условие $E_{\perp c}$, при котором достигается минимум фототока в области края поглощения, удовлетворяется для малой ее части.

На рис.7 представлены спектральные характеристики гетероперехода полученного из жидкой фазы при его освещении с торца.

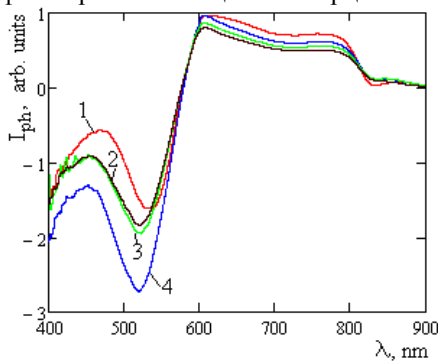


Рис.7. Спектральные характеристики гетероперехода, полученного из жидкой фазы при напряжениях U, В: 1 -0, $E_{\parallel c}(\alpha)$; 2 -6 («+» - к β - фазе), 3 - 0; 4 -6 («+» - к α - фазе), $E_{\perp c}(\alpha)$.

До длинноволнового края фототока, обусловленного поглощением в фундаментальной области β -фазы, проявляется широкая примесная полоса, а поляризационная зависимость фоточувствительности незначительна. Примесная полоса в спектре фототока связана с фотопроводимостью β -фазы. Электрическое поле в гетеропереходе в большей степени влияет на фототок, генерируемый в α -фазе.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что при газофазной эпитаксии в системе полиморфных фаз

дифосфида цинка, образуются анизотипные $p(\beta) - n(\alpha) - \text{ZnP}_2$ и изотипные $n_1(\beta) - n_2(\alpha) - \text{ZnP}_2$ гетеропереходы, фотоэлектрические свойства которых определяются оптическими свойствами контактирующих фаз, собственными дефектами фаз и дефектами на границе раздела. Химический состав и структура областей пространственного заряда перехода соответствует α и β -фазам ZnP₂. В изотипных структурах на границе раздела образуются выпрямляющие барьеры в обеих фазах, за счет закрепления уровня Ферми интерфейсными состояниями. Обнаруженная полоса фототока при 2.07 эВ связывается с дефектами на границе раздела фаз с преимущественным обменом носителями заряда с зонами α фазы или мелкими акцепторами в области пространственного заряда этой фазы, образуемыми в процессе роста. Чувствительность к поляризации света исследуемых гетеропереходов меньше, чем в структурах Шоттки на моноклинном дифосфиде цинка. Это связано с тем, что граница раздела гетероперехода составляет с направлениями [001] в моноклинной фазе некоторый угол. Спектральная и поляризационная чувствительности гетеропереходов на модификациях дифосфида цинка могут быть существенно улучшены за счет оптимизации технологии их получения. Проведенные исследования в работах [1-4] показывают, что вариацией температуры и давления паров компонентов ZnP₂ (Zn и P) при газофазной эпитаксии возможно управлять электрическими и оптическими свойствами и кристаллической структурой растущего слоя и создавать активные структуры с разнообразными функциями и фотоэлектрическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Радауцан С.И., Сырбу Н.Н., Стамов И.Г. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов ZnP₂(D₄⁸)-ZnP₂(C_{2h}⁵). Докл. АН СССР, т.236, №1, с.72-74, 1977.
- [2] Алейникова К.Б., Афанасьев М.М., Занин И.Е. Исследование природы эпитаксиального роста красной и черной модификаций дифосфида цинка. Журнал структурной химии, т.50, с.723, 2009.
- [3] G.V.Zhabyeyev, A.P.Rudin, V.P.Tartachnik. Electrically active own defects in zinc diphosphid of tetragonal modification. Physics and chemistry of solid state, v.3, №3, pp.404-412, 2002.
- [4] А.В.Селькин, И.Г.Стамов, Н.Н.Сырбу, А.Г.Уманец. Письма в ЖЭТФ, 35, 2. 51 (1982).
- [5] И.Г.Стамов. Особенности свойств гетеропереходов на структурных модификациях дифосфида цинка. The 4th International conference «Telecommunications, Electronics and Informatics», May 17-20, Chisinau, 2012, v.1, pp.303-308, 2012.
- [6] N.N. Syrbu, I.G.Stamov, A.V. Dorogan. Photodetectors and birefringence of ZnP₂-C_{2h}⁵ crystals Physica B: Condensed Matter, V.412, 1 march 2013, pp. 130-137, 2012.
- [7] N.N. Syrbu, I.G.Stamov, V.V. Zalamai. Optical properties and band structure of ZnP₂-D₄⁸. Journal of Luminescence, v.149, pp.19-27, 2014.