

06;07;12

Поляризационная фоточувствительность барьеров Шоттки на кристаллах ZnAs_2 моноклинной модификации

© Ю.А. Николаев,¹ В.Ю. Рудь,² Ю.В. Рудь,¹ Е.И. Теруков¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194024 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rudvas@spbstu.ru

(Поступило в Редакцию 26 декабря 2008 г.)

Методом направления кристаллизации близкого к стехиометрическому составу соединения расплава выращены монокристаллы ZnAs_2 моноклинной модификации, на которых созданы первые фоточувствительные барьеры Шоттки Cu(In)/p-ZnAs_2 и получены их первые спектры фоточувствительности в естественном и линейнополяризованном излучении. Обнаружена поляризационная фоточувствительность новых структур. На основании анализа спектров фотоактивного поглощения моноклинной модификации ZnAs_2 установлено, что минимальные прямые межзонные переходы в этих кристаллах преимущественно разрешены в поляризации $\mathbf{E} \parallel$ оси OZ и могут быть использованы, в частности, при создании новых устройств — поляризационно-управляемых переключателей спектрального диапазона фоторегистрации падающего излучения.

PACS: 78.20-е, 81.15-з

Исследования фоточувствительности анизотропных полупроводников и структур на их основе привели к открытию нового фотоэлектрического явления — естественного фотоплетохроизма (ЕФ) и созданию фотопреобразователей, в которых фотоответ определяется пространственной ориентацией вектора электрического поля световой волны \mathbf{E} относительно главных кристаллографических осей полупроводника [1,2]. Очевидно, что распространение этих работ на новые анизотропные полупроводниковые среды открывает возможности расширения круга таких веществ и управления спектральным диапазоном поляризационной квантовой эффективности полупроводниковых структур нового поколения [2]. Настоящая работа принадлежит этому новому направлению фотоэлектроники и посвящена экспериментальным исследованиям поляризационной фоточувствительности впервые созданных барьеров Шоттки на ориентированных монокристаллах ZnAs_2 моноклинной модификации, сведения о технологии получения и физических свойствах которых до сих пор крайне ограничены, а анизотропия их фотоактивного поглощения пока не изучалась вообще [3–5].

Монокристаллы ZnAs_2 выращивались направленной кристаллизацией близкого к стехиометрии бинарного соединения расплава в вертикально ориентированном кварцевом тигле с коническим дном. Для подавления взаимодействия расплава ZnAs_2 с кварцем внутренняя поверхность тигля подвергалась графитизации. Свободный объем тигля над слитком ZnAs_2 с целью снижения взаимодействия в системе расплав–паровая фаза сводился к минимуму. Развитый метод кристаллизации позволяет воспроизводимо получать гомогенные монокристаллические слитки ZnAs_2 диаметром ≈ 10 мм и длиной ≈ 20 мм. Измерения рентгеновской дифракции

от плоскости естественного скола выращенных монокристаллов ZnAs_2 позволили определить параметры их элементарной ячейки $a = 9.28 \pm 0.02$, $b = 7.68 \pm 0.02$, $c = 8.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и $\beta = 102^\circ 19'$, совпадающие с известными [4,5].

По знаку термоэдс все выращенные нами монокристаллы ZnAs_2 , как правило, обнаруживают p -тип проводимости и удельное сопротивление $\rho \approx 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ при $T = 300$ К. На рис. 1 приведена типичная температурная зависимость $\rho(T)$ одного из образцов в интервале значений температуры 270–450 К. Можно видеть, что в исследованном диапазоне значений температуры происходит экспоненциальное снижение ρ с двумя различными наклонами, причем с ростом температуры вблизи $T \approx 280$ К в зависимостях $\rho(T)$ воспроизводимо происходит падение наклона примерно в 2 раза. На основании [6] этот результат позволяет предположить, что с понижением температуры до $T < 280$ К степень компенсации акцепторов в ZnAs_2 возрастает, и тогда

$$\rho \sim \exp\{E_A/kT\}, \quad (1)$$

где E_A — энергия активации акцепторных центров, k — постоянная Больцмана. С ростом температуры свыше 280 К степень компенсации акцепторов падает и это вызывает изменение по отношению к выражению (1) для температурной зависимости удельного сопротивления

$$\rho \sim \exp\{E_A/2kT\}. \quad (2)$$

С учетом изменений в степени компенсации акцепторов из экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ (рис. 1) была оценена энергия активации доминирующих акцепторных центров $E_A \approx 0.33$ eV в выращенных монокристаллах $p\text{-ZnAs}_2$.

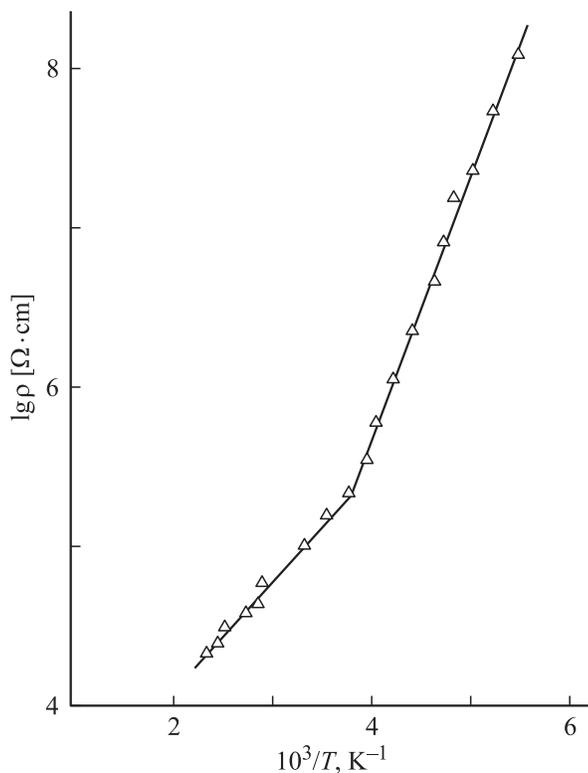


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ монокристалла $p\text{-ZnAs}_2$. Образец N 36 p.

Для создания первых выпрямляющих структур на шлифованную, а затем и химически полированную поверхность ориентированных в плоскостях (100) и (001) пластин $p\text{-ZnAs}_2$ со средними размерами $3 \times 3 \times 1$ mm наносились слои чистых меди или индия (толщина $d_1 \approx 1 \mu\text{m}$). Медь наносилась безвакуумным химическим методом из водного раствора Cu_2SO_4 при погружении в него острия чистого индия, что приводило к замещению Cu на In, в результате которого слой чистой меди осаждался на поверхности $p\text{-ZnAs}_2$. Слои In получались его вакуумным термическим испарением и последующим осаждением на поверхность пластин $p\text{-ZnAs}_2$ через маску. Омическим контактом служила нанесенная на противоположную плоскость пластин $p\text{-ZnAs}_2$ серебряная паста.

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) барьеров Шоттки $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ и $\text{In}/p\text{-ZnAs}_2$ позволили установить, что контакт слоев Cu и In с механически и затем химически полированными поверхностями (100) и (001) кристаллов $p\text{-ZnAs}_2$ обнаруживает четкое выпрямление. Как показали первые исследования ВАХ, в таких структурах всегда реализуется выпрямление. Пропускное направление наблюдается при положительной полярности внешнего смещения на пластинах $p\text{-ZnAs}_2$ (рис. 2). Коэффициент выпрямления, определенный как отношение прямого тока к обратному при фиксированной амплитуде внешнего смещения U

для лучших из полученных структур достигал ≈ 10 . Прямая ветвь ВАХ при $U > 1.5$ V обычно подчиняется линейному закону

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (3)$$

где напряжение отсечки $U_0 \approx 0.9$ V и остаточное сопротивление $R_0 \approx 3 \cdot 10^3 - 10^4 \Omega$ при $T = 300$ K для разных структур и от природы барьерного металла (Cu, In) практически не зависит. Следует отметить, что для полученных структур величина $eU_0 \approx 0.9 - 1$ eV, что близко к ширине запрещенной зоны $p\text{-ZnAs}_2$ $E_G \approx 0.92$ eV, найденной из спектров оптического пропускания кристаллов моноклинной модификации ZnAs_2 [3,4].

В исследованном диапазоне напряжений смещения $0.1 < U < 2$ V для полученных монокристаллов $p\text{-ZnAs}_2$ наблюдается степенная зависимость тока от напряжения $I \sim U^m$, причем показатель степени $m \approx 1.5$. На основании [7] можно предположить, что перенос дырок в $p\text{-ZnAs}_2$ в основном определяется их туннелированием.

Для первых поверхностно-барьерных структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ и $\text{In}/p\text{-ZnAs}_2$ обнаружен четкий фотовольтаический эффект, при котором полупроводник $p\text{-ZnAs}_2$ приобретает положительный заряд и при изменениях в геометрии их освещения, энергии падающих фотонов и локализации возбуждающего светового зонда (диаметр ≈ 0.2 mm), вдоль фотоприемной поверхности таких структур его знак сохраняется неизменным. Последняя особенность дает основания считать, что наблюдаемый фотовольтаический эффект в полученных структурах определяется только свойствами сформированной в монокристаллах $p\text{-ZnAs}$ активной области. Укажем также, что экспериментальные спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для барьеров из разных металлов (In, Cu)

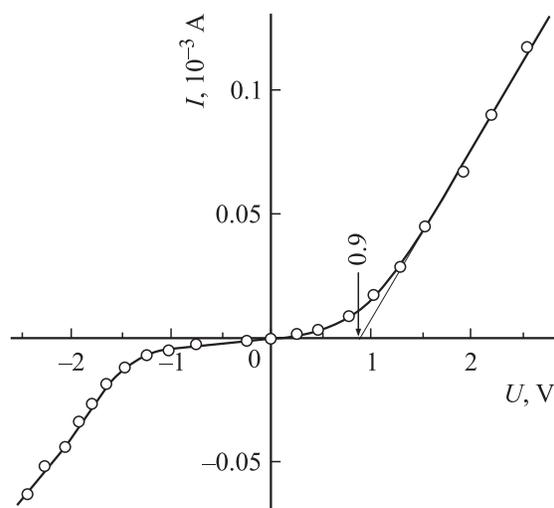


Рис. 2. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ при $T = 300$ K. Пропускному направлению отвечает положительная полярность напряжения внешнего смещения на пластине $p\text{-ZnAs}_2$.

Фоточувствительность структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ в естественном и линейно-поляризованном излучении при $T = 300$ К. Освещение структур со стороны барьерного контакта

| Вид излучения | Естественное излучение | | Линейно-поляризованное излучение | | | |
|------------------------------|------------------------|------|----------------------------------|---------|---------|---------|
| | YZ | XZ | YZ | | XZ | |
| Освещаемая плоскость | YZ | XZ | E OZ | E OY | E OZ | E OX |
| Ориентация E | — | — | | | | |
| S, eV | 90 | 77 | 90 | 46 | 66 | 33 |
| $\hbar\omega_1^m, \text{eV}$ | 0.92 | 0.90 | 0.92 | 0.97 | 0.90 | 0.97 |
| $\delta_{1/2}, \text{eV}$ | 0.43 | 0.30 | 0.03 | 0.34 | 0.04 | 0.4 |
| $P^m, \%$ | | | ±100 | | 37 | |

оказались близкими. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ достигает $\approx 1100 \text{ V/W}$ при $T = 300$ К.

На рис. 3 приведены типичные спектры $\eta(\hbar\omega)$ для структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$, сформированных на двух главных кристаллографических плоскостях монокристалла ZnAs_2 моноклинной модификации YZ (кривые 1, 3, 4) и XZ (кривые 2, 5, 6) при освещении вдоль нормали к данным плоскостям со стороны барьерного контакта естественным (кривые 1 и 2) и линейно-поляризованным излучением (ЛПИ, кривые 3–6).¹

Из рис. 3 можно видеть, что при освещении естественным излучением (кривые 1 и 2) барьеров на пластинах ZnAs_2 с различной кристаллографической ориентацией спектры $\eta(\hbar\omega)$ оказались весьма сходными. Действительно, экспоненциальный рост η при $\hbar\omega > 0.82 \text{ eV}$ проявился для структур с двумя различающимися ориентациями их фотоприемной плоскости YZ и XZ, и ему соответствует высокая крутизна $S = \delta(\ln\eta)/\delta(\hbar\omega)$ (см. таблицу), указывающая на то, что межзонные переходы в кристаллах моноклинной модификации ZnAs_2 — прямые [8]. На длинноволновом краю спектров $\eta(\hbar\omega)$ структур с обеими ориентациями приемной плоскости четко разрешаются пики $\hbar\omega_1^m = 0.92$ и 0.90 eV (см. таблицу), которые близки к величине E_G , полученной из спектров оптического поглощения ZnAs_2 [3–5]. Характерно, что с ростом энергии фотонов выше величины $\hbar\omega_1^m$ в спектрах фоточувствительности наблюдается еще коротковолновый широкополосный максимум фоточувствительности $\hbar\omega_2^m \approx 1.1 \text{ eV}$ (рис. 3, кривые 1 и 2).

В результате проявления двух максимумов фоточувствительности при освещении плоскостей YZ и XZ поверхностно-барьерных структур на моноклинных кристаллах ZnAs_2 удается наблюдать сразу два пика $\hbar\omega_1^m$ и $\hbar\omega_2^m$, причем энергетическое положение пика $\hbar\omega_1^m$ оказалось зависимым от кристаллографической ориентации приемной плоскости барьерных структур (см. таблицу).

Анализ длинноволнового края фотоактивного поглощения созданных структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ и $\text{In}/p\text{-ZnAs}_2$ в

¹ На выращенных монокристаллах ZnAs_2 пока не удалось создать качественных структур и по этой причине нам не удалось провести полный набор необходимых поляризационных измерений фоточувствительности.

естественном излучении при различной ориентации их подложек (рис. 3, кривые 1 и 2) на основании теории краевого поглощения алмазоподобных полупроводников [9] показал, что он линейаризуется в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$. Этот факт наряду с высокой крутизной длинноволнового края η (см. таблицу) дает основания полагать, что межзонные оптические переходы в монокристаллах $p\text{-ZnAs}_2$ моноклинной модификации прямые, а ширина запрещенной зоны $E_G^{\text{dir}} \approx 0.9 \text{ eV}$ при $T = 300$ К.

При освещении поверхностно-барьерных структур, созданных на ориентированных кристаллах $p\text{-ZnAs}_2$, пучком линейно-поляризованного излучения в направлении нормали к освещаемым плоскостям (YZ и XZ) спектры фоточувствительности (рис. 3, кривые 3–6) обнаружили четкую зависимость от пространственной ориентации плоскости поляризации падающего излучения. Из сопоставления этих спектров с неразрешенными по поляризации спектрами $\eta = f(\hbar\omega)$ (рис. 3, кривые 1 и 2) четко видно, что длинноволновая компонента фотоактивного поглощения доминирует в поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{OZ}$ с максимумом $\hbar\omega_1^m = 0.92 \text{ eV}$, тогда как с переходом к поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{OY}$ фоточувствительность превалирует уже в более коротковолновой спектральной области и появляется четкая ступенька с изломом при $\hbar\omega \approx 0.97 \text{ eV}$.

На примере поверхностно-барьерных структур, сформированных на плоскости XZ монокристалла $p\text{-ZnAs}_2$ (рис. 3, кривые 5 и 6), хорошо видно, как длинноволновая компонента спектра фоточувствительности с максимумом $\hbar\omega_1^m = 0.9 \text{ eV}$ также доминирует в поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{OZ}$, тогда как коротковолновая преобладает уже в поляризации $\mathbf{E} \parallel \text{OX}$ вплоть до энергии фотонов $\hbar\omega \approx 1.25 \text{ eV}$ (рис. 3, кривые 5 и 6).

Из измерений поляризационных индикатрис фототока поверхностно-барьерных структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ и $\text{In}/p\text{-ZnAs}_2$ установлено, что они подчиняются характерному для одноосных полупроводников соотношению Малюса [1,2]

$$I_\varphi = I^\parallel \cos^2 \varphi + I^\perp \sin^2 \varphi, \quad (4)$$

где φ — азимутальный угол между вектором электрического поля световой волны \mathbf{E} и соответствующей

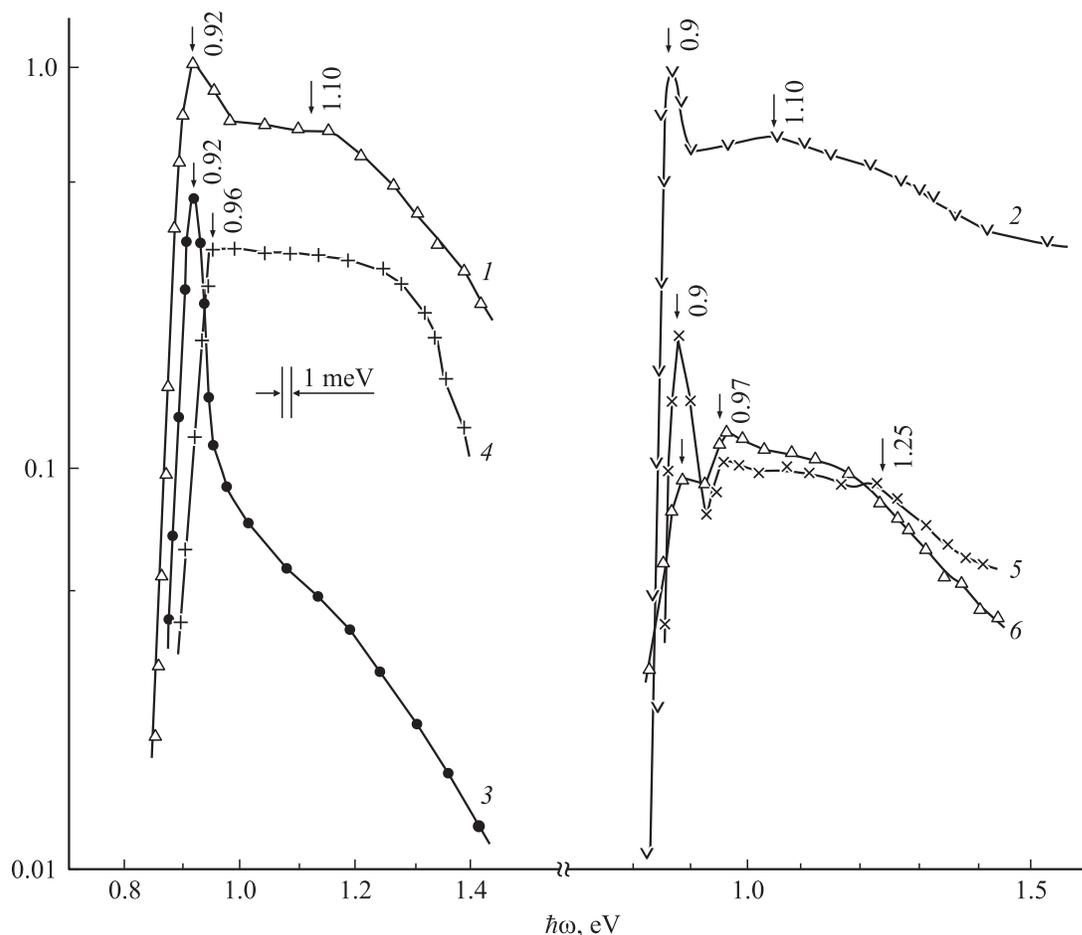


Рис. 3. Спектры относительной квантовой эффективности структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$, полученных на пластинах $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$ с различной кристаллографической ориентацией (1, 3, 4 — YZ ; 2, 5, 6 — XZ) в естественном (кривые 1, 2) и линейно-поляризованном излучении (3–6). $T = 300\text{ K}$, освещение структуры со стороны барьерного контакта, ориентация вектора электрического поля световой волны: кривые 3, 5 — $\mathbf{E} \parallel OZ$, 4 — $\mathbf{E} \parallel OX$, 6 — $\mathbf{E} \parallel OY$.

главной кристаллографической осью, а значки „ \parallel “ и „ \perp “ указывают ориентацию фототока I относительно главных кристаллографических осей.

Следовательно, ориентация экстремумов в азимутальных зависимостях фототока в структурах из кристаллов моноклинной модификации ZnAs_2 всецело определяется пространственной ориентацией главных кристаллографических осей и поэтому может использоваться в целях экспрессной неразрушающей ориентации этих монокристаллов.

Первые результаты по обнаружению влияния поляризации излучения на фоточувствительность моноклинных кристаллов ZnAs_2 сводятся к тому, что минимальный прямой переход в них разрешен в поляризации $\mathbf{E} \parallel OZ$, как и в случае кристаллов тройных полупроводников II-IV-V_2 со структурой халькопирита [2].

На рис. 4 приведены также спектры компонент коэффициента естественного фотоплекроизма (КЕФ) P_X и P_Y для поверхностно-барьерных структур, созданных на плоскостях YZ (кривые 1 и 2) и XZ (кривая 3)

соответственно, и найденные из соотношений

$$P_X = [(\eta_{13} - \eta_{12}) / (\eta_{13} + \eta_{12})] \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$P_Y = [(\eta_{23} - \eta_{21}) / (\eta_{23} + \eta_{21})] \cdot 100\%, \quad (6)$$

где P_X и P_Y КЕФ при освещении плоскостей YZ и XZ вдоль направлений OX и OY , а первый индекс при η указывает направление распространения пучка ЛПИ и второй — ориентацию \mathbf{E} относительно системы координат.

Главные особенности спектров КЕФ для структур на моноклинных кристаллах ZnAs_2 состоят в том, что максимум анизотропии фоточувствительности достигается при формировании барьерного контакта на плоскости XZ . Действительно, для лучших барьеров при освещении ЛПИ этой плоскости КЕФ достигает своего максимального значения $\pm 100\%$ (рис. 4, кривая 2; см. таблицу), тогда как с переходом к освещению плоскости XZ наступает существенное понижение амплитуды КЕФ, что может быть вызвано особенностями анизотропии естественной деформации кристаллической решетки

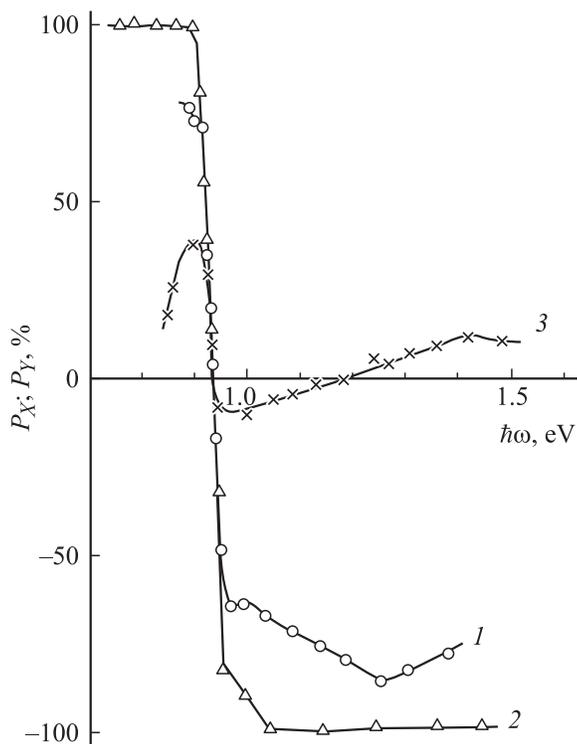


Рис. 4. Спектры КЕФ P_X (кривые 1, 2) и P_Y (кривая 3) структур $\text{Cu}/p\text{-ZnAs}_2$, сформированных на плоскостях пластины $p\text{-ZnAs}_2$ YZ (кривые 1, 2) и XZ (кривая 3). Освещение структур линейно-поляризованным излучением со стороны барьерных контактов.

ки ZnAs и соответственно анизотропии осцилляторов оптического поглощения при отклонениях плоскости фоторегистрации от плоскости YZ .

Следует также указать, что обнаруженная в структурах $\text{Cu}(\text{In})/\text{ZnAs}_2$ с совмещенной с YZ плоскостью фоторегистрации инверсия знака КЕФ в очень узкой спектральной области при $\hbar\omega \approx 0.97 \text{ eV}$ (рис. 4, кривая 2) позволила впервые указать на новую область применения ориентированных кристаллов ZnAs_2 в качестве экспрессных поляризационно-управляемых переключателей спектрального диапазона фотопреобразования оптических излучений.

Таким образом, методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы $p\text{-ZnAs}_2$, температурная зависимость удельного сопротивления которых определяется акцепторными центрами с энергией активации $E_A \approx 0.33 \text{ eV}$. На ориентированных монокристаллах разработаны новые фоточувствительные структуры $\text{Cu}(\text{In})/p\text{-ZnAs}_2$, из анализа спектров фоточувствительности которых в естественном и поляризованном излучении определены ширина запрещенной зоны и характер межзонных переходов в кристаллах ZnAs_2 . Установлено, что полученные структуры обладают естественным фотоэффектом и могут найти применение при создании фотопреобразователей естественного и поляризованного излучений, а также поляризационных

переключателей спектрального диапазона фоторегистрации. Поляризационная фоточувствительность структур на кристаллах низшей категории свойств отличается от характерной для одноосных кристаллов тем, что естественный фотоэффект в таких средах не обладает изотропным направлением и всецело определяется выбором кристаллографической ориентации плоскости фоторегистрации.

Авторы признательны А.А. Вайполину за проведение кристаллографических исследований монокристаллов ZnAs_2 моноклинной модификации.

Работа поддержана программой ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] Рудь Ю.В. // Изв. вузов СССР. 1986. Физика. Т. XXIX. № 8. С. 68.
- [2] Рудь В.Ю. // Фотоэффект алмазоподобных полупроводников и поляризационные структуры на их основе. Дис. д. ф.-м. н. Ульяновск: УлГУ, 2005.
- [3] Turner W.J., Fischer A.S., Lyons V.J., Reese W.F. // Bull. Am. Phys. Soc. (1958). Ser. II. Vol. 3. P. 378.
- [4] Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975.
- [5] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Нука, 1979.
- [6] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964.
- [7] Ламперт Г., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
- [8] Shileika A. // Surf. Sci. 1973. Vol. 37. P. 730.
- [9] Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. NY: Wiley Interscience Publ., 1981.