

Фоточувствительные структуры на монокристаллах ZnP_2 моноклинной и тетрагональной модификаций: получение и свойства

© В.Ю. Рудь*,†, Ю.В. Рудь, А.А. Вайполин, И.В. Боднарь†, М.А. Осипова†, Т.Н. Ушакова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

† Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 2 декабря 2008 г. Принята к печати 9 декабря 2008 г.)

Методом пересублимации в замкнутом объеме выращены монокристаллы моноклинной и тетрагональной модификаций, атомный состав которых одинаков и соответствует стехиометрии ZnP_2 . Определены параметры кристаллической решетки и идентифицирована естественная огранка кристаллов обеих модификаций. На полученных монокристаллах созданы первые барьеры Шоттки и сварные точечные структуры, на которых обнаружены выпрямление и фотовольтаический эффект. На основании первых исследований спектров фоточувствительности полученных структур в естественном и линейно-поляризованном излучении сделаны выводы о характере межзонных переходов, определены значения ширины запрещенной зоны и обнаружено влияние позиционного упорядочения атомов на свойства структур. Обнаружено и изучено явление естественного фотоплекроизма в структурах на основе ориентированных монокристаллов ZnP_2 . Сделан вывод о возможностях применения дифосфида цинка в фотопреобразователях интенсивности и поляризации оптических излучений.

PACS: 61.10-i, 61.82.Fk

Бинарное соединение ZnP_2 принадлежит к относительно малочисленной группе гиротропных полупроводников с анизотропным энергетическим спектром и высокой оптической активностью [1]. Его главной отличительной особенностью является наличие двух модификаций: черной ($E_G = 1.33$ эВ) и красной ($E_G \approx 2.05$ эВ). Указанные обстоятельства ставят эти вещества в ряд перспективных для актуальных разработок оптоэлектронных приборов нового поколения [1–5]. На данный период наиболее полно изучены поведение примесей, оптическое поглощение и отражение, а также катодолюминесценция кристаллов ZnP_2 , тогда как фотоактивное поглощение рассматривалось только для тетрагональной модификации $t-ZnP_2$ [4]. В настоящей работе представлены первые результаты по созданию и сравнительным исследованиям фоточувствительных структур на моноклинной (m) и тетрагональной (t) модификациях ZnP_2 в естественном и линейно-поляризованном излучении (ЛПИ).

1. Монокристаллы m- и $t-ZnP_2$ выращивались методом пересублимации из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков в вакуумированных кварцевых ампулах. Разработанные технологические условия позволяли воспроизводимо выращивать черные и красные монокристаллы ZnP_2 . Согласно данным рентгеноспектральных микрозондовых измерений, атомный состав черных и красных кристаллов ZnP_2 оказывается идентичным и отвечает их стехиометрии. Поэтому различия в окраске и огранке таких кристаллов следует связывать только

с изменениями характера позиционного упорядочения образующих решетки атомов Zn и P в кристаллах m- и t-модификаций.

Параметры элементарной ячейки объемных кристаллов $t-ZnP_2$ определены по результатам дифрактометрических измерений монокристаллов. Полученные значения параметров элементарной ячейки $a = 5.073 \pm 0.02$ Å и $c = 18.57 \pm 0.01$ Å согласуются с приведенными в литературе данными [6]. Выращенные кристаллы $t-ZnP_2$ имеют характерную для одноосных кристаллов $A^{II}B^{IV}C_2^V$ огранку [7], изображенную на рис. 1.

Исследованные кристаллы черной модификации представляли собой пластинки, вытянутые по направлению их наиболее быстрого роста. Дифрактометрические измерения рентгеновских отражений широкой грани кристаллах дают значение межплоскостного расстояния $d = 8.66$ Å, что практически совпадает с $d_{(100)}$, рассчитанным по приведенным в [1,2,6] параметрам элементарной ячейки моноклинной модификации $a = 8.85$ Å, $b = 7.29$ Å, $c = 7.56$ Å и $\beta = 102^\circ 3'$.

Если от картины рентгеновских отражений зоны, осью которой является направление наиболее быстрого роста кристалла, перейти к нулевой сетке обратной решетки, то получается плоская прямоугольная сетка, периоды которой соответствуют межплоскостному расстоянию: 7.28 Å. Последнее практически совпадает с указанным выше для моноклинной модификации. Таким образом, осью зоны является [001].

Отражения $h0l$ зоны [010], ось которой также лежит в плоскости (100), но ориентирована перпендикулярно направлению наиболее быстрого роста кристалла, дают

* E-mail: rudvas@spbstu.ru

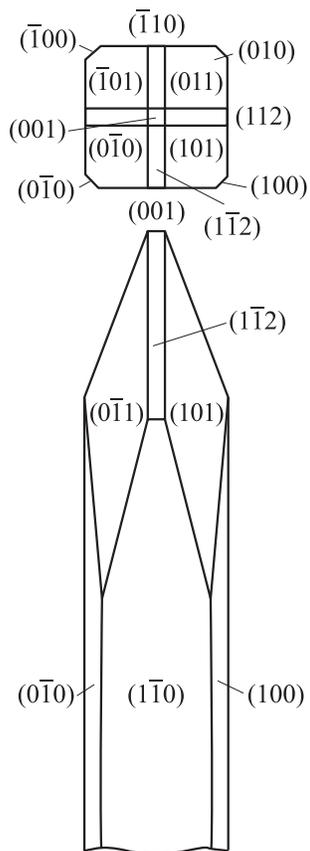


Рис. 1. Огранка кристаллов $t-ZnP_2$.

следующую картину. Узлы обратной решетки вопреки ожиданиям образуют не косоугольную ($\beta^* = 180^\circ - \beta$), а прямоугольную сетку, т.е. $a \perp c$. Действуют правила погасаний: разрешены ограничения $h0l$ с h , кратным $l = 2n$, и отражения $00l$ с $l = 4n$. Наконец, наличие при формальном индцировании отражений $h0l$ с h ,

кратным $1/2$, говорят о том, что период a в 2 раза больше.

При исследовании зоны $[100]$ найдены отражения $0kl$ только с четными l .

Наконец, картина отражений общего типа, hkl , показывает, что параметр a увеличен еще в 2 раза. В конечном итоге приходим к ромбической ячейке с параметрами: $a = 34.62 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b = 7.281 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $c = 7.558 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

Когда приведем индексы отражений в соответствие с указанными размерами элементарной ячейки, увидим следующие закономерности. При четном, нечетном или равном нулю k индексы h и l одновременно кратны четырем или кратны $4n + 2$, или (при $k \neq 0$) — нечетные числа. Погасания допускают симметрию пространственной группы $B22_12 (D_2^3)$. Это, правда, нестандартная установка. Для перехода к стандартной $A22_12$ нужно переименовать оси: $y \rightarrow x$, $x \rightarrow y$ ($b \rightarrow a$, $a \rightarrow b$) или, чтобы самой длинной стороной ромба элементарной ячейки была c : $y \rightarrow x$, $z \rightarrow y$, $x \rightarrow z$ ($b \rightarrow a$, $c \rightarrow b$, $a \rightarrow c$).

2. На монокристаллах m - и $t-ZnP_2$ был осуществлен поиск технологических возможностей создания первых фоточувствительных структур. Исследования контактных явлений на границе металл/полупроводник привели к обнаружению эффекта выпрямления на контакте полупроводника со слоем чистого индия ($d_1 \approx 1 \text{ мкм}$), который осаждался в вакууме на зеркальные поверхности естественных покровных граней кристаллов m - и $t-ZnP_2$. Высокое качество покровных поверхностей кристаллов m - и t -модификаций не требовало какой-либо дополнительной обработки по их очистке и повышению совершенства. Средние размеры структур $In/m-ZnP_2$ достигали $\sim 1 \times 1 \times 0.1 \text{ мм}$, а $In/t-ZnP_2$ — $2 \times 4 \times 0.2 \text{ мм}$.

На рис. 2 в качестве примера представлены типичные стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур In/m - и $t-ZnP_2$ при $T = 300 \text{ К}$. Пропускному

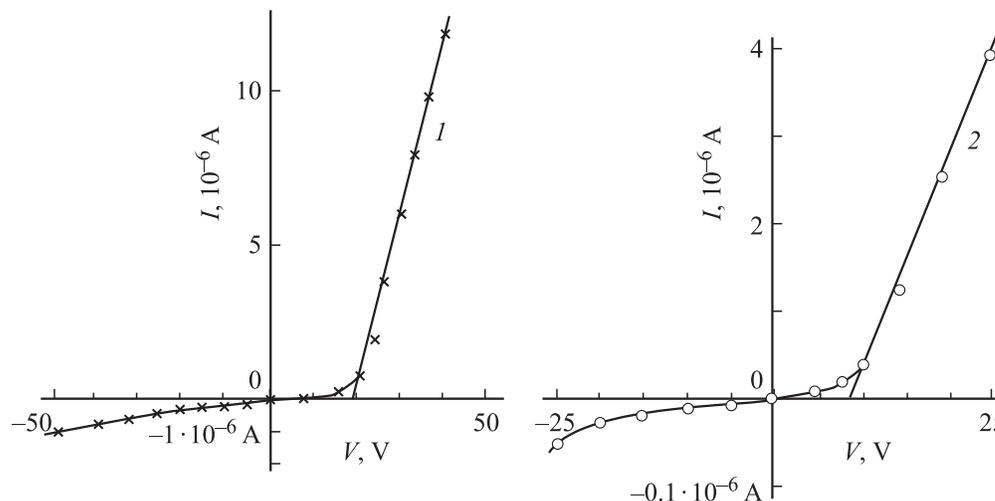


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики поверхностно-барьерных структур при $T = 300 \text{ К}$: 1 — $In/m-ZnP_2$, 2 — $In/t-ZnP_2$.

Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных и сварных структур на кристаллах *m*- и *t*-ZnP₂ при $T = 300$ К

Тип структуры	R_0 , Ом	K , $U \approx 10$ В	S_U^m , В/Вт	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	S , эВ ⁻¹	E_G^d , эВ	E_G^{ind} , эВ	P_x , %	δ_P , эВ	$\hbar\omega^p$, эВ
In/ <i>m</i> -ZnP ₂	10^7-10^8	25	4000	1.44 1.48 1.72	1.30	120	1.42		76-96	0.27	1.48
In/ <i>t</i> -ZnP ₂	10^6-10^7	100	1100	2.54	1.25	20		2.10	-21-10	23 0.36	2.3 2.7
Wld/ <i>m</i> -ZnP ₂	$5 \cdot 10^8$	10	2000	1.45	1.28	1.28	1.43		80-98	0.25	1.48
Wld/ <i>t</i> -ZnP ₂	$3 \cdot 10^6$	6	1000	2.60	1.27	21		2.10	-20-9	0.23 0.35	2.3 2.7

направлению в поверхностно-барьерных структурах отвечает положительная полярность напряжения внешнего смещения U на кристаллах обеих модификаций ZnP₂. Начальные участки ВАХ этих структур следуют известному диодному уравнению [8]

$$I = I_S [\exp(eU/\beta kT) - 1] \quad (1)$$

для структур In/*t*-ZnP₂ в случае токопереноса вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси c кристалла, причем значение фактора $\beta = 1.2-1.8$ — для исследованных структур. Это обстоятельство позволяет предположить, что токоперенос в таких барьерах определяется рекомбинационными процессами, а переход к токопереносу $I \perp c$ обеспечивает приближение величины $\beta \rightarrow 1$. Причина этой тенденции представляет интерес и одновременно ставит вопрос о необходимости продолжения этих исследований.

С ростом $U > 20$ В прямой ток в барьерах In/*m*- и *t*-ZnP₂ начинает следовать линейному закону

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (2)$$

где остаточное сопротивление $R_0 \approx 10^6-10^8$ Ом при $T = 300$ К, причем его значение оказалось выше для структур In/*m*-ZnP₂ (см. таблицу). Эффект выпрямления в таблице представлен величиной K , представляющей собой отношение прямого тока к обратному при $U = 10$ В. Видно, что наиболее высокое выпрямление достигнуто в структурах In/*t*-ZnP₂.

3. Наряду с поверхностно-барьерными на кристаллах *m*- и *t*-ZnP₂ создавались также сварные (welded) точечные структуры, полученные электрическим разрядом конденсатора между двумя тонкими (диаметр 10–20 мкм) проводниками из платины или серебра. Сам факт получения точечных выпрямляющих структур Wld/*m*- и *t*-ZnP₂ дает основания полагать, что в момент разряда между проводниками вблизи выбранной для формирования структуры точки на поверхности полупроводника происходит „оплавление“ их концов, в результате которого они прочно соединяются с ZnP₂. Есть основания полагать, что процесс сварки может обеспечить не только локальное изменение состава полупроводника путем испарения Zn и P, а также разогреваемой в момент разряда поверхностной зоны

полупроводника. Выполненные исследования ВАХ таких структур на кристаллах *m*- и *t*-ZnP₂ позволяют сделать вывод о воспроизводимом образовании точечных выпрямляющих структур. Геометрические размеры таких структур оказываются близкими к диаметру используемых при сварке проводников из Pt и Ag. Следует также отметить, что предложенная новая технология одновременно обеспечивает высокую механическую прочность сварного соединения металлических проводников с постростовой поверхностью *m*- и *t*-ZnP₂ подложек.

В широком диапазоне обратных смещений 0.1–100 В для обоих типов структур на кристаллах *t*-ZnP₂ установлен степенной характер зависимостей обратного тока от напряжения смещения $I_R \propto U_R^m$, где показатель степе-

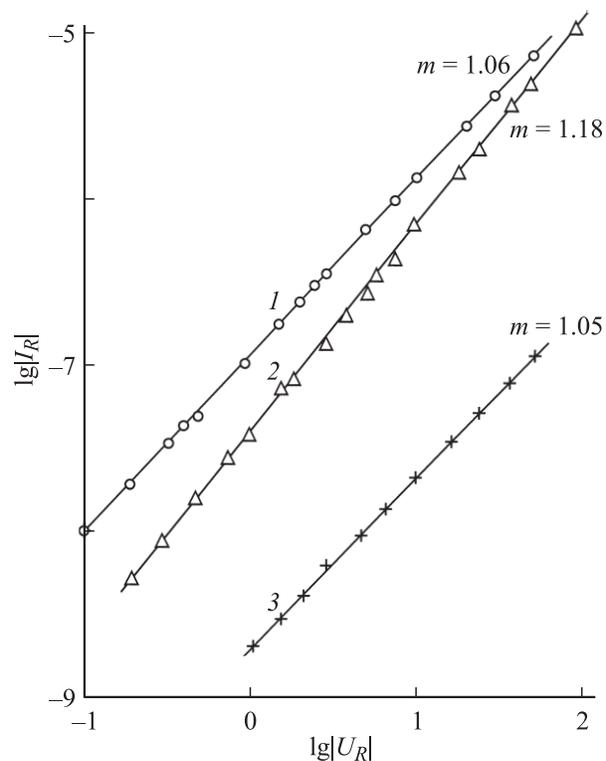


Рис. 3. Зависимости $\lg I_R = f(\lg U_R)$ при $T = 300$ К для структур: 1, 2 — In/*t*-ZnP₂, 3 — Wld/*t*-ZnP₂. $[I_R] = A$, $[U_R] = V$. Ориентация I_R относительно тетрагональной оси c : 1, 3 — $I_R \parallel Z$, 2 — $I_R \perp Z$.

ни t оказался близким к единице (рис. 3, кривые 1–3). Обычно такая закономерность объясняется туннелированием носителей заряда или же приписывается току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [9,10]. Важно подчеркнуть, что на характере зависимостей $I_R \propto U_R^m$ (рис. 3) практически не сказывается изменение направления токопереноса относительно главных кристаллографических осей ZnP₂. Этот факт может быть связан с низкой анизотропией эффективных масс носителей заряда. С другой стороны, важно также обратить внимание на слабое влияние на механизмы токопереноса носителей заряда обоих методов создания первых барьеров. Особенно это предположение важно для случая сварных контактов, у которых можно было ожидать значительной перестройки их интерфейса под воздействием электрического разряда.

4. При освещении структур обоих типов на монокристаллах m - и t -ZnP₂ обнаружен также фотовольтаический эффект. Фоточувствительность таких структур всегда преобладает при их освещении со стороны барьеров. Максимальные значения вольтовой фоточувствительности S_V^m типичных структур из m - и t -ZnP₂ указаны в таблице. Независимо от места попадания светового зонда (диаметр ~ 0.4 мм) полупроводниковая подложка в созданных структурах всегда заряжается положительно, что соответствует полярности выпрямления в этих структурах. Величина S_V^m для первых структур оказывается достаточно высокой, что демонстрирует их высокое качество (см. таблицу).

На рис. 4 сопоставляются спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ в области энергии падающих фотонов 1–3.8 эВ для поверхностно-барьерных структур, в одной из которых выращенный кристалл подложки m -ZnP₂ испытал твердофазный переход $m \rightarrow t$ (кривая 5), а для двух остальных кристаллы подложки были выращены с моноклинной (кривые 1 и 2) и тетрагональной (кривые 3 и 4) структурами. При освещении структур из постростовых подложек m - и t -ZnP₂ со стороны барьерного контакта спектры $\eta(\hbar\omega)$, как правило, широкополосные (рис. 4, кривые 1 и 3), тогда как при переходе к освещению структур со стороны их подложек с началом фундаментального поглощения в m - и t -ZnP₂ [1] возникает резкий коротковолновый спад фоточувствительности, связанный с удалением зоны фотогенерации от активной области указанных структур. При этом в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ m -ZnP₂ для обеих геометрий освещения на длинноволновом краю обнаруживается тонкая структура (рис. 4, кривые 1 и 2), которую можно по аналогии с анизотропными кристаллами A^{IV}B^{IV}C₂^V приписать снятию вырождения в валентной зоне m -ZnP₂ в результате воздействия анизотропного кристаллического поля [5].

В случае структур In/ t -ZnP₂ при их освещении со стороны барьерного контакта (рис. 4, кривая 3) при $\hbar\omega > 2.1$ эВ возникает экспоненциальный рост η , который описывается более низкой крутизной

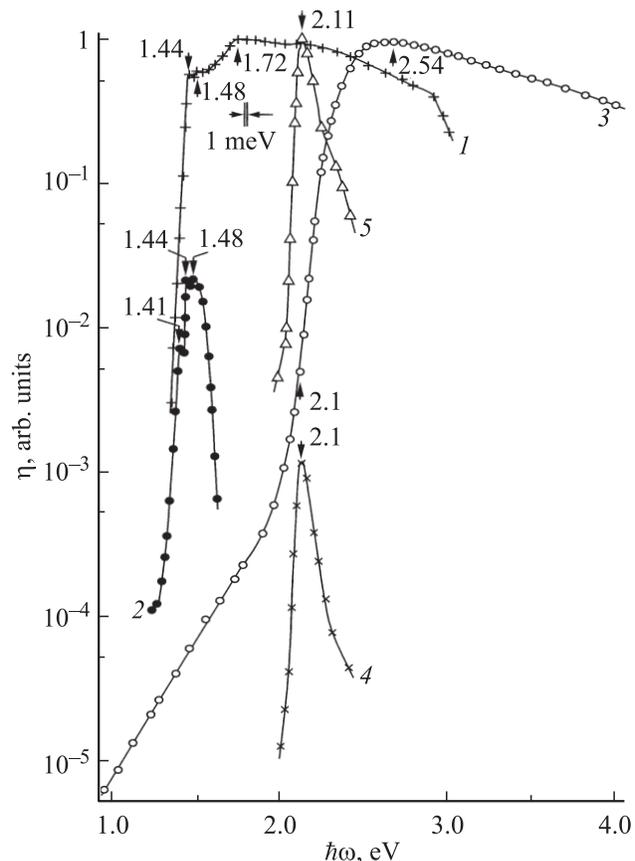


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ поверхностно-барьерных структур при $T = 30$ К в неполяризованном излучении: 1, 2 — In/ m -ZnP₂; 3, 4 — In/ t -ZnP₂; 5 — In/($m \rightarrow t$)-ZnP₂. Освещение структур: 1, 3, 5 — со стороны барьерного контакта; 2, 4 — со стороны полупроводника. Кривые 1, 3, 5 нормированы на максимум; 2, 4 — смещены вдоль оси ординат.

$S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega)$ по отношению к структурам In/ m -ZnP₂. Крутизна спектров $\eta(\hbar\omega)$ приводится в таблице, и ее падение может быть свидетельством изменений в характере фундаментального фотоактивного поглощения, вызванным переходом от прямых межзонных переходов к непрямым вследствие фазового перехода $m \rightarrow t$ [11]. Анализ краевого фотоактивного поглощения структур из m - и t -ZnP₂ с позиций теории межзонного поглощения в алмазоподобных полупроводниках [8] позволил подтвердить высказанные выше на основе крутизны краевого поглощения предположения о характере межзонных переходов в обеих модификациях дифосфида цинка и определить соответствующие им значения ширины запрещенной зоны для прямых (m -ZnP₂) и непрямых (t -ZnP₂) межзонных переходов (см. таблицу).

Следовательно, в поверхностно-барьерных структурах из m -ZnP₂ длинноволновый порог η резкий и определяется прямыми переходами, а в результате фазового перехода первого рода $m \rightarrow t$ длинноволновый край η смещается в коротковолновую спектральную область

на ~ 0.6 эВ, причем в структурах на обеих модификациях ZnP_2 в условиях их освещения со стороны барьеров (рис. 4, кривые 1 и 3) не обнаруживается резкого коротковолнового спада, что демонстрирует их высокое совершенство в отношении рекомбинации в таких структурах. В таблице широкополосность спектров η охарактеризована полной шириной δ спектров фоточувствительности на их полувысоте.

Смещение максимума $\eta(\hbar\omega)$ структур на основе подвергнутых термообработке кристаллов черной модификации $m\text{-ZnP}_2$ в коротковолновую область (рис. 4, кривая 5) отражает увеличение E_G кристалла по мере протекания фазового перехода $m \rightarrow t$. В таком случае низкие значения $\delta \approx 0.1$ эВ в этих структурах могут быть вызваны медленной скоростью фазового перехода и увеличением скорости рекомбинационных потерь.

5. В связи с тем что кристаллы ZnP_2 выращены газофазным методом, их огранка (рис. 1) определяется анизотропией межатомного взаимодействия и для поляризационных измерений существует ограниченный набор возможных ориентаций образцов. Поэтому для поляризационных измерений фоточувствительности структуры $\text{In}/m\text{-ZnP}_2$ пока удается создать только на одной естественной зеркальной плоскости (100), а структуры $\text{In}/t\text{-ZnP}_2$ на плоскостях (100) и (001). Это ограничение пока сужает возможности проведения полного набора поляризационных исследований структур на выращенных кристаллах m - и $t\text{-ZnP}_2$, что необходимо для полной интерпретации электронного спектра этих кристаллов [5,12].

Как показали первые измерения поляризационных индикатрис, в случае структур $\text{In}/t\text{-ZnP}_2$ при их освещении вдоль нормали к плоскости (001) фототок не зависит от пространственной ориентации плоскости поляризации, что и должно быть при распространении ЛПИ вдоль тетрагональной оси. Если же пучок ЛПИ падает вдоль нормали к плоскости (100), то в области фоточувствительности структур $\text{In}/t\text{-ZnP}_2$ регистрировалось два типа поляризационных индикатрис. Один из них обычен для одноосных полупроводников и описывается обобщенным законом Малюса [5]:

$$I_\varphi = I^\parallel \cos^2 \varphi + I^\perp \sin^2 \varphi, \quad (3)$$

где I^\parallel и I^\perp — фототоки при $\mathbf{E} \parallel Z$ и $\mathbf{E} \perp Z$. Поворот приемной плоскости структур вокруг нормали к ней вызывает только параллельное смещение азимутальной кривой фототока I_φ на угол поворота тетрагональной оси кристалла с.

Наряду с этим при определенных для структур In/m - и $t\text{-ZnP}_2$ значениях энергии фотонов встречалась такая ситуация, когда азимутальная зависимость I_φ вырождается в прямую и, следовательно, достигается нетипичная для анизотропной среды фотоизотропная точка, в которой наступает инверсия знака коэффициента естественного фотоплекроизма (КЕФ) [5,12].

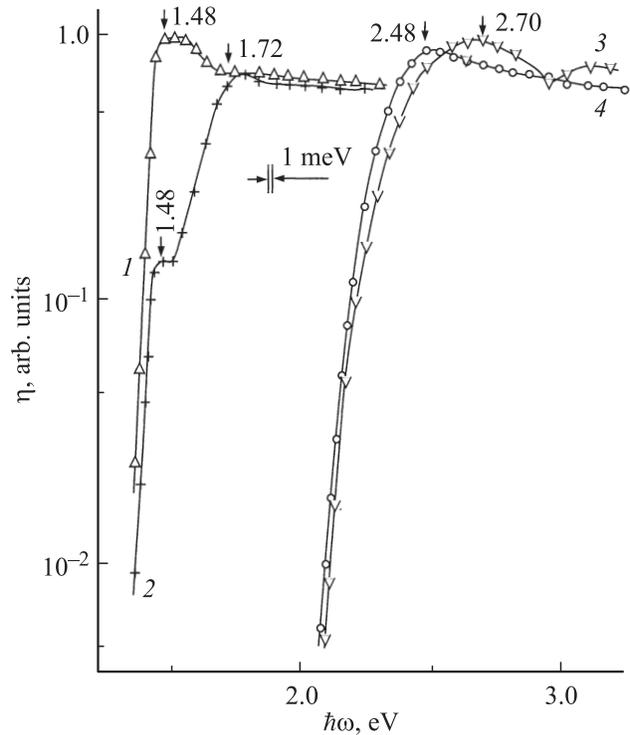


Рис. 5. Спектры $\eta(\hbar\omega)$ при освещении со стороны барьерных контактов структур на основе ориентированных кристаллов: 1, 2 — $m\text{-ZnP}_2$; 3, 4 — $t\text{-ZnP}_2$, при $T = 300$ К. Ориентация приемной плоскости кристаллов — (100). Поляризация ЛПИ: 1, 3 — $\mathbf{E} \parallel Z$, 2, 4 — $\mathbf{E} \parallel Y$.

На рис. 5 приведены первые поляризационно-разрешенные спектры фоточувствительности, полученные на структурах с ориентированными пластинками m - и $t\text{-ZnP}_2$. Главная их закономерность состоит в том, что в области фундаментального поглощения ZnP_2 возникает явная зависимость спектров $\eta(\hbar\omega)$ от пространственной ориентации электрического вектора световой волны относительно главных кристаллографических осей в пластинках m - и $t\text{-ZnP}_2$. Действительно, из рис. 5 следует, что вблизи точки инверсии знака КЕФ $\hbar\omega_1 \approx 2.55$ эВ спектральный контур $\eta(\hbar\omega)$ в ZnP_2 контролируется не только фазовым состоянием кристалла, но и поляризацией падающего излучения. Теоретическая модель энергетического спектра ZnP_2 пока отсутствует, и впервые полученные разрешенные по поляризации спектры $\eta(\hbar\omega)$ могут стимулировать ее создание.

Характер влияния поляризации излучения на спектры $\eta(\hbar\omega)$ (рис. 5) позволяет предположить, что минимальные межзонные переходы в кристаллах $m\text{-ZnP}_2$ преимущественно разрешены для поляризации $\mathbf{E} \parallel Z$. Поэтому можно считать, что естественная деформация в этих кристаллах вдоль оси Z снимает вырождение состояний в валентной зоне, в результате чего верхняя валентная зона в $m\text{-ZnP}_2$ приобретает симметрию Γ_7 , как и в случае прямозонных кристаллов с решеткой халькопирита, а для непрямозонного полупроводника

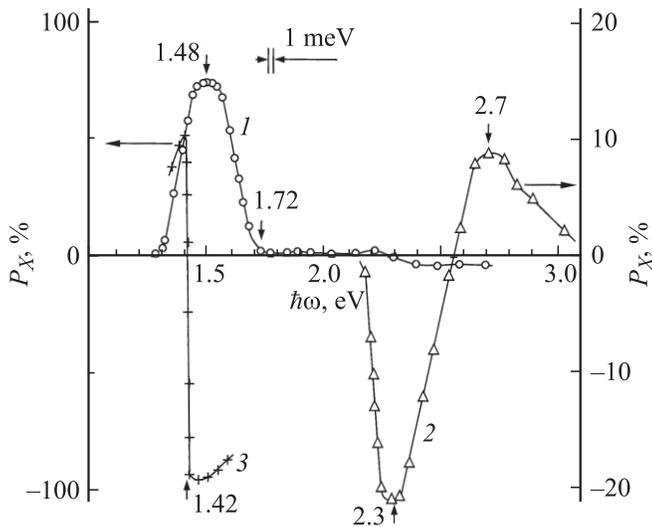


Рис. 6. Спектры коэффициента естественного фотоэффекта при $T = 300$ К для структур: 1, 3 — $In/m-ZnP_2$, 2 — $In/t-ZnP_2$. Освещение по нормали к приемной поверхности; 1, 2 — ЛПИ со стороны барьерного контакта, 3 — со стороны подложки $m-ZnP_2$.

$t-ZnP_2$ симметрия верхней валентной зоны меняется на Γ_6 [5,12].

Спектры КЕФ в структурах In/m - и $t-ZnP_2$ рассчитывались из экспериментальных поляризационных зависимостей $\eta(\hbar\omega)$ согласно соотношению [5]

$$P_X = (\eta_Z - \eta_Y) / (\eta_Z + \eta_Y) \cdot 100\%, \quad (4)$$

где P_X — КЕФ при освещении структур пучком ЛПИ вдоль нормали к плоскости YZ , а η_Z и η_Y — относительные квантовые эффективности при освещении структуры ЛПИ с поляризациями $\mathbf{E} \parallel Z$ и $\mathbf{E} \parallel Y$ (рис. 6). Видно, что при освещении структур $In/m-ZnP_2$ со стороны барьерного контакта значение P_X положительное и достигает своего максимума $P_X^{\max} \approx 75-80\%$ вблизи значения минимальной ширины запрещенной зоны для прямых переходов $\hbar\omega^P \approx 1.48$ эВ, причем полная ширина полосы положительного фотоэффекта на ее полувысоте $\delta^P \approx 0.25$ эВ. Это демонстрирует широкополосный характер осциллятора межзонного фотоактивного поглощения. При достижении энергии фотонов $\hbar\omega \approx 1.7$ эВ, как видно из рис. 6 (кривая 1), естественный фотоэффект $m-ZnP_2$ практически исчезает ($P_X \rightarrow 0$) и сохраняется на таком уровне вплоть до $\hbar\omega \approx 2.7$ эВ. Важно отметить, что исчезновение $P_X \rightarrow 0$ (рис. 6, кривая 1) соответствует выходу η_Y на его максимальный уровень, что связано с доминирующим вкладом в фоточувствительность преимущественно разрешенных при $\mathbf{E} \parallel Y$ межзонных переходов из отщепленной анизотропным кристаллическим полем $m-ZnP_2$ в зону проводимости Γ_7 (рис. 5, кривая 2). В таком случае энергию этих переходов можно принять $E_{\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6} \approx 1.72$ эВ при $T = 300$ К.

На рис. 6 также приведен спектр P_X , измеренный при освещении структуры с противоположной барьерному контакту стороны пластины $m-ZnP_2$, ориентированной в плоскости YZ . Видно, что в такой геометрии освещения положительный знак P_X сохраняется только в длинноволновой части спектра КЕФ, тогда как по мере роста энергии фотонов $\hbar\omega > 1.4$ эВ наступает резкий спад положительного P_X , инверсия его знака на отрицательный и рост амплитуды отрицательного фотоэффекта $|P_X| \rightarrow 100\%$ при $\hbar\omega \approx 1.42$ эВ. Такой эффект инверсии знака КЕФ был известен до сих пор только в структурах на тройных соединениях с решеткой халькопирита [5]. Он объяснялся тем, что с понижением фоточувствительности η_Z относительно η_Y , как видно из выражения (4), как раз и наступает смена знака P_X на отрицательный. Причина наступления неравенства $\eta_Z < \eta_Y$ связана с тем, что для излучения с поляризацией $\mathbf{E} \parallel Z$ коэффициент оптического поглощения оказывается выше, чем для $\mathbf{E} \parallel Y$. Именно по этой причине, как раз при освещении противоположной барьеру плоскости подложки $m-ZnP_2$, реализуется ситуация, когда слабопоглощаемое в $m-ZnP_2$ излучение с поляризацией $\mathbf{E} \parallel Y$ проникает в подложку на большую глубину, и в результате фотогенерации носителей заряда их вклад в фоточувствительность барьера оказывается выше, чем для сильнопоглощаемого излучения $\mathbf{E} \parallel Z$.

Таким образом, газофазным методом кристаллизации получены однофазные монокристаллы моноклинной и тетрагональной модификаций. Созданы первые фоточувствительные структуры двух типов на основе этих монокристаллов. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства новых структур. Показано, что изменение позиционного упорядочения атомов цинка и фосфора при фазовом переходе $m \rightarrow t$ в кристаллах ZnP_2 наряду с сильным увеличением ширины запрещенной зоны вызывает изменение характера межзонных переходов. Установлено, что обе фазы ZnP_2 обладают естественным фотоэффектом. Максимальная величина КЕФ обнаруживается в кристаллах нижней категории свойств $m-ZnP_2$ при их освещении со стороны барьерного контакта. Сделан вывод о том, что структуры на основе ориентированных монокристаллов ZnP_2 могут найти применение при разработке широкополосных фотонализаторов естественного и линейно поляризованного излучения.

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

Список литературы

- [1] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1975).
- [2] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^{VI}$* (М., Наука, 1978).

- [3] И.С. Горбань, В.В. Луговской, И.И. Тычина, А.В. Федотовский. Письма ЖЭТФ, **17**, 193 (1973).
- [4] А.А. Вайполин, Ю.А. Валов, Р.В. Масагутова, Г.А. Медведкин, Ю.В. Рудь. ФТП, **14**, 133 (1980).
- [5] Ю.В. Рудь. Автореф. канд. дис. (Ульяновск, УльяновГУ, 2005).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [7] А.А. Вайполин, Н.А. Горюнова, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь, Д.Н. Третьяков. ДАН СССР, **154**, 1116 (1964).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*, под ред. Р.А. Суриса (М., Мир, 1984).
- [9] E. Hermandes. Cryst. Res. Technol., **33**, 285 (1998).
- [10] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [11] A. Shileika. Surf. Sci., **37**, 730 (1973).
- [12] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **30**, 1921 (1996).

Редактор Л.В. Беляков

Photosensitive structures on ZnP₂ single crystals of monoclinic and tetragonal modifications: creations and properties

V.Yu.Rud*, Yu.V. Rud, A.A. Vaipolin, I.V. Bodnar†
M.A. Osipova†, T.N. Ushakova

Saint-Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

† Belarus State University of Informatics
and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Using gas-phase resublimation method we have grown single crystals of the monoclinic and tetragonal modifications ZnP₂ (m- and t-ZnP₂). Photosensitive Schottky barriers and welded dot structures on their basis have been created for the first time. The photosensitivity of these structures was discovered. The nature of interband optical transitions and the corresponding values of the band gap of m- and t-ZnP₂ crystals were determined from photosensitivity spectra of these different structures. The nature of interband transitions was established to have an origin in the phase state of ZnP₂ crystals. It was discovered that the developed surface barrier and welded photosensitive structures on two different modifications of ZnP₂ can be used as high efficiency wide-band photoconverters.