

Фоточувствительность систем полупроводник–белок

© В.Ю. Рудь,¹ Ю.В. Рудь,² В.Х. Шпунт²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 13 июля 1998 г.)

Обнаружен фотовольтаический эффект в предложенном новом классе гетероконтактов полупроводник/В. На основе различных полупроводниковых материалов (Si, GaAs, InSe, CdSiAs₂, ZnGeP₂ и CuGaS₂) и естественного белка открыта возможность и созданы фоточувствительные структуры. Впервые измерены фотоэлектрические параметры систем полупроводник/В и продемонстрирована принципиальная возможность достижения в таких структурах фоточувствительности с реализуемым в твердотельных фотопреобразователях уровнем. Исследованы спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования и установлен эффект окна: длинноволновая граница фоточувствительности определяется шириной запрещенной зоны полупроводника, а коротковолновая вблизи 3.55 связывается с квазимежзонными переходами в общей для всех гетероконтактов широкозонной компоненте — белке. Сделан вывод о возможностях применения структур нового класса в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного излучения и фотоанализаторов линейно-поляризованного излучения при использовании кристаллов анизотропных полупроводников.

Развитие полупроводниковой оптоэлектроники привело к созданию большой группы гетерофотоэлементов различного функционального назначения [1–5]. Недавно нами обнаружен фотовольтаический эффект при возникновении контакта полупроводника с естественным белком. В настоящей работе рассмотрены первые результаты экспериментальных исследований фотоэлектрических явлений гетероконтакта группы алмазоподобных полупроводников различных кристаллических классов с белком, что имеет как научный, так и прикладной интерес.

1. Фоточувствительные структуры создавались нанесением естественного белка на поверхность электрически однородных пластин полупроводников со средним размером $5 \times 5 \times 0.5$ mm. В таблице указаны использованные при этом полупроводники, их ширина запрещенной зоны E_G и концентрация свободных носителей заряда $1/Re$, определявшаяся из измерений коэффициента Холла. В случае кристаллов Si, GaAs, CdSiAs₂ и CuInSe₂ поверхность пластин полировалась механически, а затем химически. Пластины InSe имели естественные зеркальные поверхности сколов, тогда как у кристаллов ZnGeP₂ и CuGaS₂ использовалась зеркальная естественная плоскость (112), которая не нуждалась после выращивания этих кристаллов в какой-либо дополнительной обработке. В качестве токосъемного контакта к белку использовались тонкие (0.5 – $1 \mu\text{m}$) слои Ni или Mo на стеклянной пластине. Металлизированной стороной стеклянная пластина приводилась в контакт с белком, который обретал при этом форму плоскопараллельного слоя толщиной 50 – $100 \mu\text{m}$ в зависимости от условий посадки на контакт. Положение полупроводникового кристалла относительно металлизированного стекла фиксировалось диэлектрическим лаком. Последняя процедура предотвращала высыхание белка и прямое касание металла с полупроводником.

2. Все полученные описанным выше способом гетероконтакты обладают выпрямляющими вольт-амперными характеристиками. На рис. 1 этот факт иллюстрируется на примере структуры n -InSe/белок, который в последующем изложении будет обозначаться как В. Пропускному направлению отвечает положительная полярность внешнего напряжения на металлизированной поверхности стекла. Следует подчеркнуть, что вольт-амперные характеристики структур полупроводник/В в ходе исследований не обнаруживали деградационных эффектов. Коэффициент выпрямления для исследованных структур обычно невысокий и при напряжениях порядка 2 V лежал в пределах 2 – 4 , а остаточное сопротивление в основном определялось параметрами использованных полупроводников.

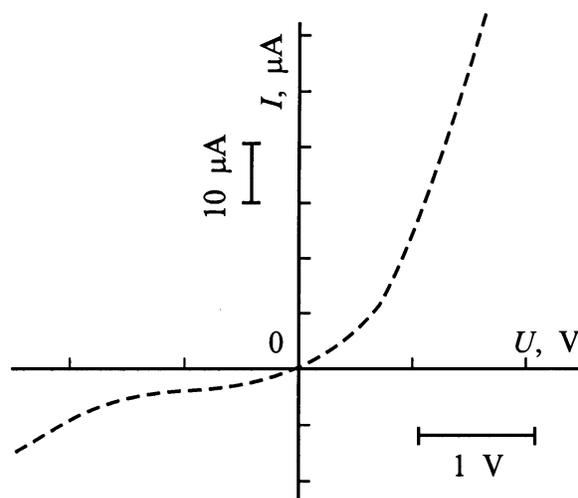


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры n -InSe/В при $T = 300$ K (площадь контакта ≈ 0.1 cm²).

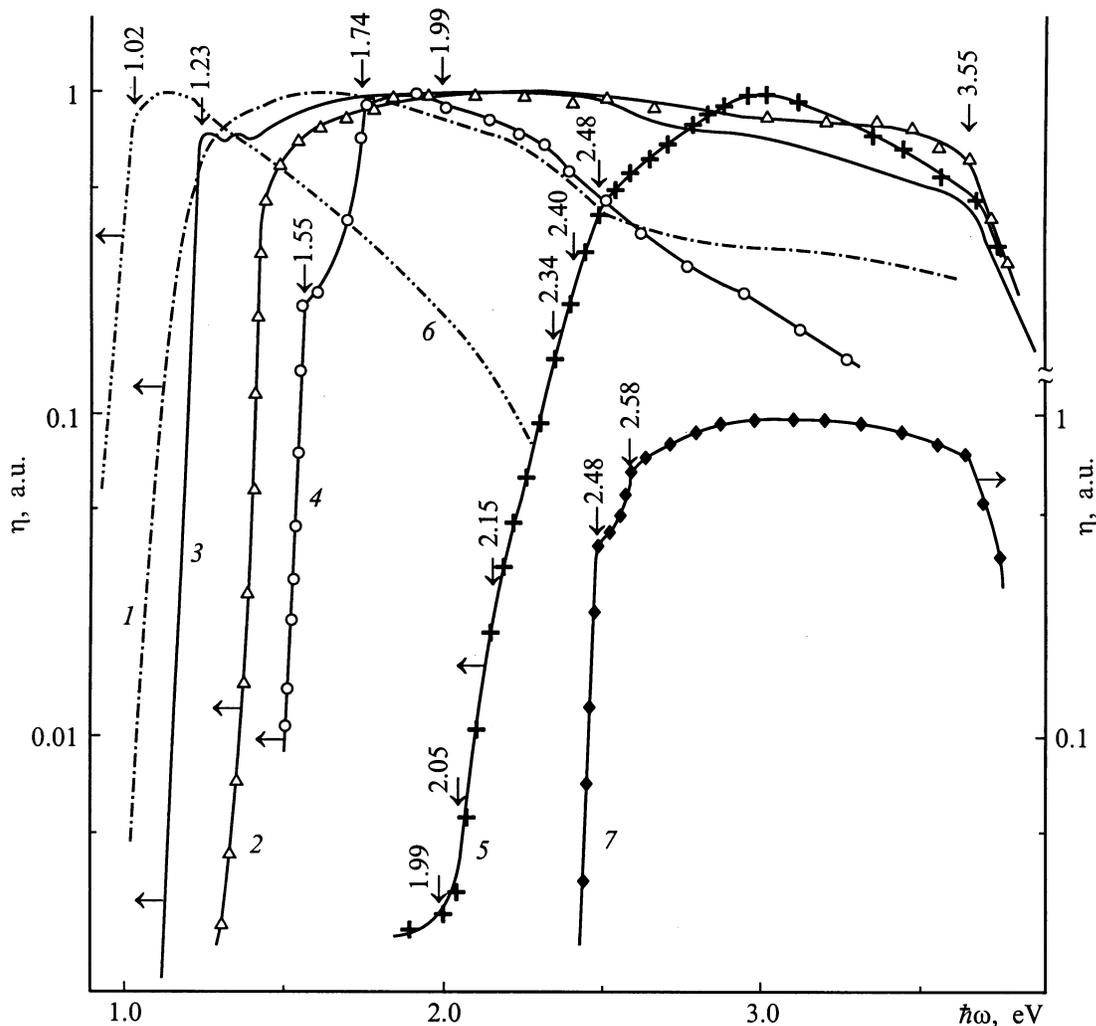


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η в структурах полупроводник/В в естественном излучении при $T = 300$ К. Полупроводник: 1 — Si, 2 — GaAs, 3 — InSe, 4 — CdSiAs₂, 5 — ZnGeP₂, 6 — CuInSe₂, 7 — CuGaS₂; освещение со стороны белка вдоль нормали к фотоприемной плоскости; спектральное разрешение ≈ 1 meV.

3. Освещение гетероконтактов полупроводник/В сопровождается возникновением фотонапряжения, знак которого не зависит от энергии падающих фотонов и места локализации светового зонда (диаметр около 0.2 mm) на фоточувствительной поверхности структур. Этот факт может служить основанием для того, чтобы связывать фотовольтаический эффект с разделением фотогенерированных носителей единственной активной областью, возникающей на гетерогранице между поверхностью полупроводника и смачивающим ее белком.

Во всех полученных структурах на основе группы полупроводников с изменяющейся в диапазоне 1–2.5 eV шириной запрещенной зоны E_G (см. таблицу) и одного и того же вещества — белка фоточувствительность преобладала при их освещении именно через слой белка. Это позволяет считать белок широкозонной компонентой в этих структурах. В таблице приведены максимальные для изготовленных гетеропар значения вольтовой S_U и токовой S_I фоточувствительности. Наиболее высокая

фоточувствительность реализована в случае структур *n*-InSe/В. В целом следует заметить, что фоточувствительность гетероконтактов на основе тройных полупроводников не уступает значениям этого параметра для других типов фотопреобразователей, полученных ранее на кристаллах аналогичного качества [5–9]. С учетом простоты получения таких структур, а также распространенности белка в природе следует высказать мнение о высокой перспективе применений нового класса фотопреобразователей.

4. Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η , определяемой как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для созданных на различных полупроводниковых материалах гетероструктур при их освещении со стороны белка естественным излучением приведены на рис. 2. Из них следует, что энергетическое положение и структура длинноволнового края фоточувствительности созданных гетероструктур определяется

Фотоэлектрические свойства систем полупроводник/белок при $T = 300\text{ K}$

Полупроводник	E_G , eV	$1/Re$, cm^{-3}	S_U^m , V/W	S_i^m , mA/W	$\delta_{1/2}$, eV	$\Delta\hbar\omega_m$, eV
<i>n</i> -Si	1.1	10^{15}	10	0.4	1.2	1.5–1.6
<i>n</i> -GaAs	1.43	10^{17}	230	1	2.3	1.9–2.5
<i>n</i> -InSe	1.25	10^{15}	10^4	2	2.3	2.0–2.5
<i>p</i> -CdSiAs ₂	1.55	10^{16}	610		0.85	1.75–2.0
<i>p</i> -ZnGeP ₂	1.99	10^{10}	920		1.07	3.0
<i>p</i> -CuInSe	1.02	10^{18}	20		≈ 1.8	1.1–1.2
<i>p</i> -CuGaS ₂	2.46	10^{8*}	50		0.54	2.9–3.3

*Приведено удельное сопротивление в $\Omega\cdot\text{cm}$.

межзонным поглощением в энергетическом спектре использованных полупроводников. Действительно, длинноволновый край фоточувствительности спрямляется в координатах, соответствующих характеру межзонного поглощения, а экстраполяция этих зависимостей на нулевую энергию фотонов дает значения отсечки, которое близко к E_G этих полупроводников. Так для структур *n*-Si/B длинноволновый край η следует характерному для непрямых переходов корневому закону (рис. 3, кривая 1), тогда как для *n*-InSe/B и *n*-GaAs/B — типичному для прямых переходов параболическому закону (рис. 3, кривые 2 и 3).

В структурах на основе анизотропных полупроводников CdSiAs₂ и CuGaS₂ (рис. 2, кривые 4 и 7) на длинноволновом краю фоточувствительности проявилась тонкая структура, обусловленная переходами из подзон расщепленной анизотропным кристаллическим полем валентной зоны [6]. Такие же особенности наблюдались ранее в спектральных зависимостях η твердотельных структур на этих же кристаллах [4–6].

Главной особенностью спектров фоточувствительности гетероконтактов полупроводник/B следует считать тот факт, что максимум η во всех структурах реализуется в глубине фундаментального поглощения этих полупроводников ($\hbar\omega > E_G$). Поэтому в спектрах η четко проявляется эффект окна, а высокая фоточувствительность наблюдается в широком спектральном диапазоне. Широкополосный характер спектров фоточувствительности в таблице представлен значениями полной ширины спектров η на их полувысоте $\delta_{1/2}$ и спектрального диапазона максимальной фоточувствительности $\Delta\hbar\omega_m$. Необходимо отметить, что проявляющемуся в большинстве полученных структур полупроводник/B эффекту окна они не уступают идеальным твердотельным гетеропереходам [1]. Однако если в случае последних очень критично выполнение жестких условий сопряжения гетеропартнеров [1,3], то в новом классе гетероконтактов таких условий не существует вообще и это снимает какие-либо ограничения на выбор полупроводника.

Из рис. 2 можно также видеть, что для структур на основе Si, InSe, GaAs и CuGaS₂ фоточувствительность не проявляет резкого коротковолнового спада вплоть до 3.5 eV. Это означает, что оптическое поглощение слоем

белка в этом диапазоне недостаточно сильное тогда как падение η при $\hbar\omega > 3.55\text{ eV}$ может быть следствием начала квазимежзонного поглощения в энергетическом спектре белка (рис. 2, кривые 2, 3, 5 и 7). Спад η в области $\hbar\omega > E_G$ проявляющийся в структурах из CuInSe₂, CdSiAs₂, ZnGeP₂ (рис. 2, кривые 1, 4 и 6), по-видимому, можно связывать со свойствами использованных кристаллов, поскольку он присутствует и в спектрах фотопроводимости этих образцов, а также фоточувствительности диодных структур из них [6,10]. Так, фоточувствительность структуры ZnGeP₂/B определяется псевдопрямыми и прямыми межзонными переходами и хорошо коррелирует с данными исследований поверхностно-барьерных структур [10]. В этой связи можно отметить перспективы применений, не требующих какой-либо обработки полупроводника гетероконтактов ZnGeP₂/B для диагностики околор краевого поглощения в ZnGeP₂, что важно с точки зрения его использования в высокоэффективных преобразователях частоты излучений [11].

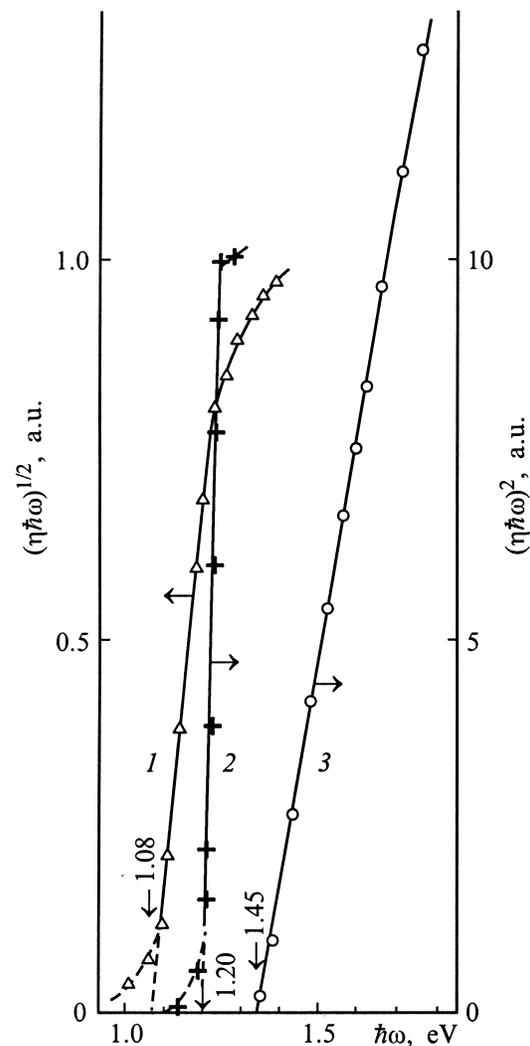


Рис. 3. Спектральные зависимости η структур полупроводник/белок при $T = 300\text{ K}$. Полупроводник: 1 — Si, 2 — InSe, 3 — GaAs.

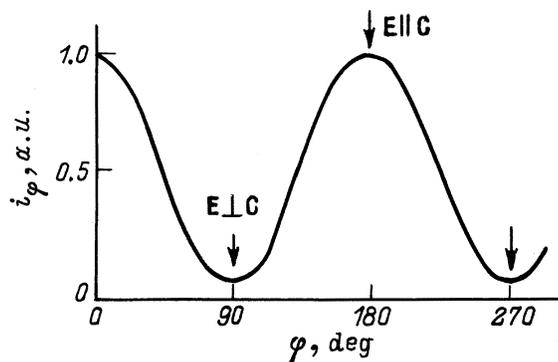


Рис. 4. Поляризационная индикатриса фототока короткого замыкания структуры $p\text{-CdSiAs}_2/\text{B}$ при $T = 300\text{ K}$ ($\hbar\omega = 1.58\text{ eV}$, пластина CdSiAs_2 ориентирована в плоскости (110), освещение со стороны белка вдоль нормали к фотоприемной плоскости).

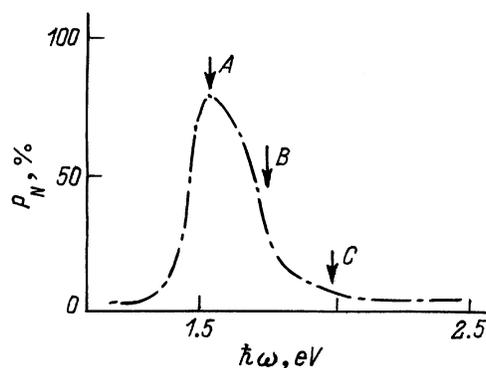


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплеохроизма структуры B/CdSiAs_2 . Стрелками указаны энергии межзонных переходов в CdSiAs_2 [10].

5. В структурах на основе ориентированных анизотропных полупроводников при освещении со стороны белка вдоль нормали к фотоприемной плоскости фототок короткого замыкания следует закону Малюса (рис. 4), как и для твердотельных структур [6]. При этом фототок в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, где \mathbf{c} — единичный вектор вдоль тетрагональной оси кристалла, i^p оказывается выше i^s ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) во всей области поляризационной фоточувствительности. Соотношение $i^p > i^s$ находится в соответствии с правилами отбора для межзонных оптических A-переходов в CdSiAs_2 [6].

Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплеохроизма P_N структуры $p\text{-CdSiAs}_2/\text{B}$ представлена на рис. 5. Эта зависимость оказывается также сходной с характерной для твердотельных фотопреобразователей на этом полупроводнике [6]. Фотоплеохроизм в соответствии с правилами отбора положителен и максимален в области межзонных A-переходов, а его коротковолновый спад определяется наступлением переходов из отщепленных кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием подзон валентной зоны и преимущественно разрешенных в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Обратим также внимание на тот факт, что

знак P_N остается положительным и в глубине фундаментального поглощения CdSiAs_2 . Эта особенность позволяет считать, что гетерограница в новом классе структур является достаточно совершенной в отношении рекомбинационных процессов.

Сравнение поляризационных свойств структур CdSiAs_2/B и их твердотельных аналогов [6,10] позволяет также считать, что при проникновении ЛПИ в активную область таких гетероконтактов сквозь слой белка поляризационные характеристики излучения сохраняются неизменными.

6. Таким образом, контакт полупроводника с белком обладает фотовольтаическим и поляриметрическим (в случае анизотропных полупроводников) эффектами, которые могут быть использованы при создании фотосенсоров оптического излучения, а также изучения различных метаболических явлений в белке.

Список литературы

- [1] Алферов Ж.И. // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 10. С. 2072–2077.
- [2] Алферов Ж.И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 2. С. 3–28.
- [3] Милнс А., Фойхт Д. // Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975.
- [4] Абдурахимов А.А., Рудь Ю.В., Санин К.В. и др. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. С. 325–328.
- [5] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Штунт В.Х. // ФТП. 1995. Т. 29. Вып. 7. С. 1178–1185.
- [6] Rud' V.Yu., Rud' Yu.V., Serginov M., Tairov M. // Phys. St. Sol. (a). 1989. Vol. 113. N. 2. P. 207–213.
- [7] Абдурахимов А.А., Карлина Л.Б., Рудь Ю.В., Сергинов М. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. Вып. 24. С. 1477–1481.
- [8] Рудь Ю.В., Таиров М.А. // ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 4. С. 615–619.
- [9] Абдурахимов А.А., Лунев А.В., Рудь Ю.В. и др. // Изв. вузов. физика. 1985. Т. 25. Вып. 7. С. 7–11.
- [10] Рудь Ю.В. // Изв. вузов. Физика. 1986. Т. 26. Вып. 8. С. 68–86.
- [11] Rud' V.Yu., Rud' Yu.V., Ohmer M.C., Schunemann P.G. // Proc. Materials of Research Society/ Ed. M. Monarech, T. Mayers, F. Julich. Boston, 1996. Vol. 450. P. 309–315.