

Фоточувствительные структуры на монокристаллах CdGa_2S_4

© В.Ю. Рудь^{*†}, Ю.В. Рудь, А.А. Вайполин, И.В. Боднар⁺, N. Fernelius[≠]

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,
220027 Минск, Белоруссия

[≠] Air Force Wright Lab., Wright Patterson AFB, OH, USA

Кристаллизацией из расплава и газовой фазы выращены монокристаллы тройного соединения CdGa_2S_4 . Определены параметры кристаллической решетки и некоторые физические свойства однородных кристаллов, имеющих решетку дефектного халькопирита с точечной группой симметрии $I\bar{4}(S_4^2)$. На указанных монокристаллах впервые созданы фоточувствительные структуры: барьеры Шоттки, гетероструктуры, фотоэлектрохимические ячейки и барьеры естественный белок — CdGa_2S_4 . Исследованы фотоэлектрические свойства полученных структур в естественном и линейно-поляризованном свете при $T = 300\text{ К}$. Определены основные параметры структур и сделан вывод о возможности их применения в фотосенсорах оптического излучения.

1. Введение

Тиогаллат кадмия CdGa_2S_4 принадлежит к многочисленному классу полупроводников $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ (где A^{II} — Zn, Cd, Hg; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te), включающих широкую группу прямозонных веществ с большой шириной запрещенной зоны (до $\sim 4.0\text{ эВ}$) и открывающих принципиальную возможность реально расширить все еще весьма узкий на сегодня круг материалов полупроводниковой оптоэлектроники остродефицитного коротковолнового спектрального диапазона [1,2]. Назревшие потребности полупроводниковой оптоэлектроники в продвижении спектрального диапазона приборов в коротковолновую область требуют, в частности, расширения работ по технологии и исследованиям новых широкозонных полупроводников и в их числе кристаллов CdGa_2S_4 . Данная работа, принадлежащая этому перспективному направлению, посвящена решению проблем создания и исследования различных типов фоточувствительных структур на монокристаллах CdGa_2S_4 .

2. Монокристаллы CdGa_2S_4

Фоточувствительные структуры создавались на основе указанных монокристаллов, выращенных как из расплава, так и из газовой фазы. Монокристаллы CdGa_2S_4 выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера из предварительно синтезированных однофазных поликристаллических слитков этого соединения. Для синтеза использовались бинарные компоненты CdS и Ga_2S_3 , которые загружались в конусообразные тигли из пиролитического нитрида бора с внутренним диаметром $\sim 16\text{ мм}$ и длиной 90 мм , а затем заполненные веществом тигли помещались в кварцевые ампулы. Ампулы снабжались кварцевым штоком, с помощью которого крепились к

механическому вибратору. Откачанная и запаянная ампула помещалась в однозонную вертикальную печь, температура которой повышалась со скоростью $\sim 100^\circ\text{ С/ч}$ до $1020\text{--}1050^\circ\text{ С}$, при которой выдерживалась 3 ч с непрерывным вибрационным перемешиванием, после чего расплав охлаждался со скоростью $\sim 100^\circ\text{ С/ч}$ до комнатной температуры.

После синтеза ампула переносилась в вертикальную двухзонную печь, в которой проводился процесс выращивания монокристаллов. Температура зоны расплава устанавливалась $\sim 1030^\circ\text{ С}$, зоны отжига $\sim 830^\circ\text{ С}$. Расплав в указанных условиях выдерживался в течение 24 ч, после чего ампула с расплавом опускалась через зону кристаллизации со скоростью $\sim 0.26\text{ мм/ч}$ при температурном градиенте $\sim 40^\circ\text{ С/см}$. После завершения кристаллизации расплава обычно проводился гомогенизирующий отжиг полученных кристаллов в течение 72 ч. Полученные этим методом монокристаллические слитки (диаметр 16 мм, длина 40 мм) в проходящем белом свете были достаточно прозрачными и однородно окрашенными в светло-желтый цвет.

Наряду с кристаллизацией из жидкой фазы изучался также метод газотранспортных реакций в замкнутом объеме с использованием иода в качестве носителя. Этот метод дал возможность получить монокристаллы CdGa_2S_4 с характерной для тройных соединений этого класса естественной огранкой [3]. Средние размеры призм достигают $10 \times 3 \times 0.5\text{ мм}$. Наиболее развита грань (112), тогда как $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ неровная, намечаются, но плохо развиты и несовершенны грани зоны [110], среди которых имеется и (001). В паре $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})/(11\bar{2})$ также более совершенны $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$, а (001) намечается в виде тонкой линии. Относительно развитой оказывается и грань (100).

На основании рентгеновских исследований полученных монокристаллов CdGa_2S_4 были определены параметры элементарной ячейки: $a = 5.546 \pm 0.001\text{ \AA}$ и

[†] E-mail: rudvas@spbstu.ru

$c = 10.165 \pm 0.001 \text{ \AA}$ для кристаллов, выращенных из расплава, тогда как для кристаллов, полученных методом химических транспортных реакций, значения параметров решетки были $a = 5.5465 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ и $c = 10.1646 \pm 0.0005 \text{ \AA}$. Достигнутое совершенство монокристаллов позволило повысить точность определения параметров элементарной ячейки относительно приведенных в литературе значений [2,4]. Следовательно, полученные различными методами кристаллы CdGa_2S_4 имеют близкие значения a и c . Однако при этом, с учетом данных работ [2,4], следует указать на имеющийся некоторый разброс значений указанных параметров, который может быть следствием возможной зависимости этих параметров от условий кристаллизации. Это обстоятельство позволяет отнести данное соединение к фазам переменного состава [5]. Для окончательного выяснения этого вопроса необходимы детальные исследования взаимосвязи между составом и свойствами кристаллов CdGa_2S_4 .

Следует также отметить, что приблизительная оценка интенсивностей ряда рентгеновских отражений выявляет закономерное и воспроизводимое различие $F^2(hkl)$ и $F^2(khl)$ при нечетных l . Оно сводится к тому, что неэквивалентность отражений hkl и khl характерна при симметрии $I\bar{4}(S_4^2)$, которой обладает структура дефектного халькопирита, и отсутствует при симметрии $I42m(D_{2d}^{11})$ тригаллатной структуры. Окраска газофазных кристаллов была близкой к характерной для выращенных из расплава.

В отсутствие преднамеренного легирования монокристаллы CdGa_2S_4 , выращенные обоими указанными методами, имели электронный тип проводимости и удельное сопротивление $\rho \approx 10^8 - 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К, причем наиболее высокоомные кристаллы получены газофазным методом. Оценка концентрации и холловской подвижности электронов на основании измерений коэффициента Холла в монокристаллах CdGa_2S_4 дает величины $n \approx 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-3}$ и $u_n \approx 1 - 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К.

3. Гетероструктуры $\text{GaSe}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Поскольку монокристаллы CdGa_2S_4 удается выращивать только n -типа проводимости, для получения гетероструктур был использован метод посадки различных полупроводников на оптический контакт друг с другом [6,7]. Механически, а затем и химически полированная плоскость монокристалла CdGa_2S_4 приводилась в контакт с поверхностями „свежих“ естественных сколов слоистого полупроводникового соединения GaSe с концентрацией дырок $\approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $\approx 40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 300 \text{ К}$. Как показали измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), такой контакт обладает четким выпрямлением, характеризуемым отношением токов в пропускном и запиорном направлении $K \approx 10 - 15$ при напряжениях $U \approx 100 \text{ В}$. Пропускному направлению в таких гетеро-

Фотозлектрические свойства структур на монокристаллах CdGa_2S_4 при $T = 300 \text{ К}$

Тип структуры	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	S_u^m , В/Вт	P_η^m , %
In– CdGa_2S_4	2.70, 3.67	0.4	50	–
GaSe– CdGa_2S_4	2.8, 2.9	0.35–0.46	50	–90
$\text{H}_2\text{O}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$	3.67	0.2–0.3	300	50
Белок– CdGa_2S_4	~ 3.7	–	~ 5	–

структурах обычно соответствует положительная полярность внешнего смещения на пластине p - GaSe . Освещение этих гетероструктур сопровождается возникновением фотовольтаического эффекта. Обычно фоточувствительность доминирует при освещении структур со стороны CdGa_2S_4 . Независимо от энергии фотонов и геометрии освещения кристалл CdGa_2S_4 заряжается отрицательно, что соответствует полярности выпрямления. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших гетероструктур $S_u^m \approx 50 \text{ В/Вт}$ при 300 К (см. таблицу).

На рис. 1 (кривые 1 и 2) приведены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ гетероструктур p - $\text{GaSe}-n$ - CdGa_2S_4 при двух геометриях освещения естественным излучением. В случае освещения полученных структур со стороны пластины тройного соединения CdGa_2S_4 спектр фоточувствительности наблюдается в широкой области от 1.0 до 4.0 эВ и характеризуется полной шириной на полувысоте $\delta \approx 0.4 \text{ эВ}$ (см. таблицу), причем фоточувствительность доминирует в коротковолновой области с максимумом в окрестности $\hbar\omega \approx 2.75 - 2.90 \text{ эВ}$ для разных гетероструктур. Длинноволновая граница фоточувствительности определяется межзонным поглощением в GaSe . При освещении гетероструктур со стороны пластин GaSe вблизи ширины запрещенной зоны GaSe ($E_g \approx 2.0 \text{ эВ}$ [3,8]) проявляется резкий коротковолновый спад η (рис. 1, кривая 2). Это обусловлено локализацией области поглощения вблизи поверхности GaSe при удалении активной области структур на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения фотоэлектронов в GaSe . Как видно из рис. 1 (кривая 1), при освещении гетероструктур $\text{GaSe}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ излучением с энергией фотонов $\hbar\omega > E_g$ селенида галлия наблюдается рост фоточувствительности. Если характеризовать этот рост отношением фоточувствительности при $\hbar\omega^m$ к фоточувствительности вблизи E_g селенида галлия, то для полученных гетероструктур оно изменяется в достаточно широком диапазоне 5–100. Это связано с изменением электрических свойств контактирующих фаз, а локализация максимума фоточувствительности гетероструктур в области $\hbar\omega^m \gg E_g$ селенида галлия обусловлена тем, что удельное сопротивление соединения CdGa_2S_4 значительно выше удельного сопротивления соединения GaSe , из-за

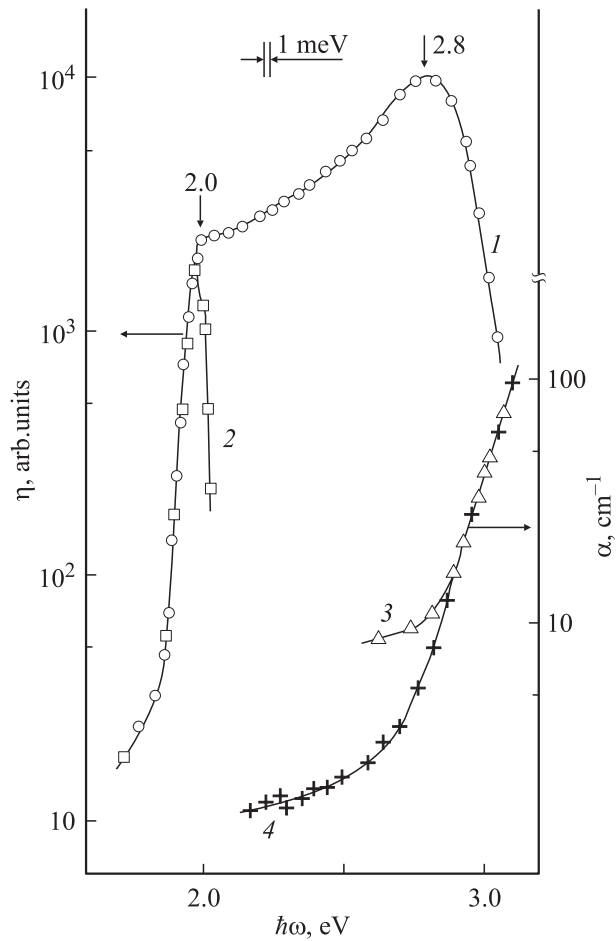


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктуры *p*-GaSe-*n*-CdGa₂S₄ (образец 7, кривая 1 — освещение со стороны CdGa₂S₄; кривая 2 — со стороны GaSe, толщина пластин *d*, мм: CdGa₂S₄ — 0.5, CdSe — 0.18) и коэффициента оптического поглощения CdGa₂S₄ (образец 11K, толщина пластин *d*, мм: 3, — 0.15; 4 — 0.5) при *T* = 300 К в неполяризованном излучении.

чего активная область в полученных гетероструктурах локализована в основном в CdGa₂S₄.

На рис. 1 (кривые 3 и 4) представлены спектры оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ монокристаллов CdGa₂S₄, на которых создавались гетероструктуры. Из сопоставления спектров $\eta(\hbar\omega)$ и $\alpha(\hbar\omega)$ видно, что коротковолновый спад фоточувствительности гетероструктур соответствует резкому возрастанию оптического поглощения в образцах соединения CdGa₂S₄. Это обстоятельство служит основанием для вывода о том, что коротковолновый спад η в гетероструктурах определяется влиянием поглощения излучения в толще пластины CdGa₂S₄ и по этой причине по мере снижения их толщины ослабляется. В то же время факт проявления высокой фоточувствительности полученных гетероструктур в диапазоне между E_g селенида галлия и началом роста оптического поглощения в CdGa₂S₄ позволяет считать, что метод по-

садки на прямой оптический контакт полупроводников с различающимися параметрами и типом кристаллических решеток [3,7] открыл возможность впервые получить на новом полупроводнике [2] реальные структуры с широкополосной спектральной характеристикой $\eta(\hbar\omega)$.

Из рис. 2 (кривая 3') видно также, что в координатах $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ в спектрах оптического поглощения имеется прямолинейный участок, который позволяет на основании [9] связать наблюдаемое поглощение с непрямыми межзонными переходами в кристаллах CdGa₂S₄, а из экстраполяции $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ оценить непрямой энергетический зазор в электронном спектре этого вещества $E_g \approx 2.72$ эВ при 300 К.

Для поляризационных исследований фоточувствительности гетероструктуры создавались на ориентированных в плоскостях (100) и (001) монокристаллах *n*-CdGa₂S₄. Главный итог этих исследований сводится к тому, что гетероструктуры на пластинах (001) при их освещении вдоль нормали к поверхности кристалла CdGa₂S₄ не обнаружили зависимости фоточувствительности от направ-

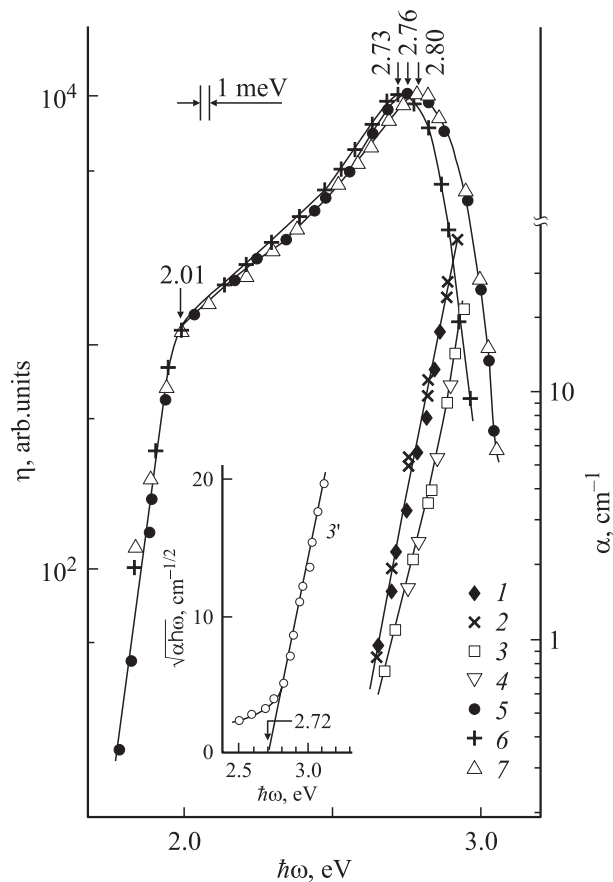


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения монокристалла CdGa₂S₄ (образец 10K — кривые 1, 3 и 3', образец 7B — кристаллографическая ориентация пластин (100), толщина пластин *d*, мм: 1, 3 — 0.13; 2, 4 — 0.15; поляризация излучения: 1, 2 — **E** || **c**; 3, 4 — **E** ⊥ **c**) и относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктуры *p*-GaSe-*n*-CdGa₂S₄ (образец 8, излучение: 5 — неполяризованное, 6 — **E** || **c**, 7 — **E** ⊥ **c**) при *T* = 300 К.

ления вектора электрического поля \mathbf{E} световой волны, тогда как в структурах на компланарных тетрагональной оси \mathbf{c} пластинах (100) CdGa_2S_4 возникает периодическая зависимость η от пространственной ориентации \mathbf{E} [10]. Это наблюдение согласуется с симметрией кристалла CdGa_2S_4 [2,3] и позволяет связать поляризационную зависимость η с анизотропией фотоактивного поглощения в этом полупроводнике.

На рис. 2 приведены типичные спектральные зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ кристалла CdGa_2S_4 и $\eta(\hbar\omega)$ гетероструктуры из этого кристалла в линейно-поляризованном излучении (ЛПИ). Видно, что в ЛПИ спектр коэффициента оптического поглощения расщепляется таким образом, что $\alpha^{\parallel} > \alpha^{\perp}$, в результате чего спектр параллельно смещается в коротковолновую область на ~ 80 мэВ с переходом от поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ к $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Это означает, что непрямые межзонные переходы преимущественно разрешены в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, как и для одноосных кристаллов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ [11,12]. Поляризационная фоточувствительность возникает только в гетероструктурах, создаваемых на пластинах (100) CdGa_2S_4 . Длинноволновый край фоточувствительности гетероструктур, определяемый межзонным поглощением GaSe при попадании в него излучения вдоль изотропного направления, как и следует ожидать [10], нечувствителен к поляризации излучения. Поляризационная фоточувствительность возникает только при $\hbar\omega > E_g$ селенида галлия и может быть связана с анизотропией фотоактивного поглощения в кристаллах CdGa_2S_4 . Эта анизотропия оказывается весьма своеобразной. В поляризованном излучении спектр $\eta(\hbar\omega)$ расщепляется (рис. 2, кривые 6 и 7) на ~ 80 мэВ, как и спектр $\alpha(\hbar\omega)$ пластины, из которой получена гетероструктура. При этом в спектре $\eta(\hbar\omega)$ обнаружена при $\hbar\omega_i \approx 2.76$ эВ фотоизотропная точка, в которой $\eta^{\parallel} = \eta^{\perp}$, причем ниже $\hbar\omega_i$ $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$, тогда как выше этой энергии, напротив, $\eta^{\parallel} < \eta^{\perp}$. Следовательно, только в длинноволновой спектральной области ($\hbar\omega < \hbar\omega_i$) анизотропия фоточувствительности согласуется с анизотропией коэффициента оптического поглощения (рис. 2), тогда как в области $\hbar\omega > \hbar\omega_i$ знак анизотропии фоточувствительности $\eta^{\perp} > \eta^{\parallel}$ становится противоположным дихроизму оптического поглощения ($\alpha^{\parallel} > \alpha^{\perp}$). Это различие может быть связано с тем, что фоточувствительность гетероструктур GaSe– CdGa_2S_4 в области $\hbar\omega > \hbar\omega_i$ начинает определяться оптическим пропусканием пластины CdGa_2S_4 из-за того, что слабо поглощаемое в CdGa_2S_4 излучение $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ все еще продолжает вносить вклад в фоточувствительность гетероструктуры, тогда как глубина поглощения в CdGa_2S_4 излучения с поляризацией $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ оказывается уже меньше длины диффузионного смещения фотодырок в пластине CdGa_2S_4 .

Проведем анализ анизотропии оптических свойств кристаллов CdGa_2S_4 и поляризационной фоточувствительности гетероструктур из них с помощью общепринятых количественных характеристик [10]. На рис. 3

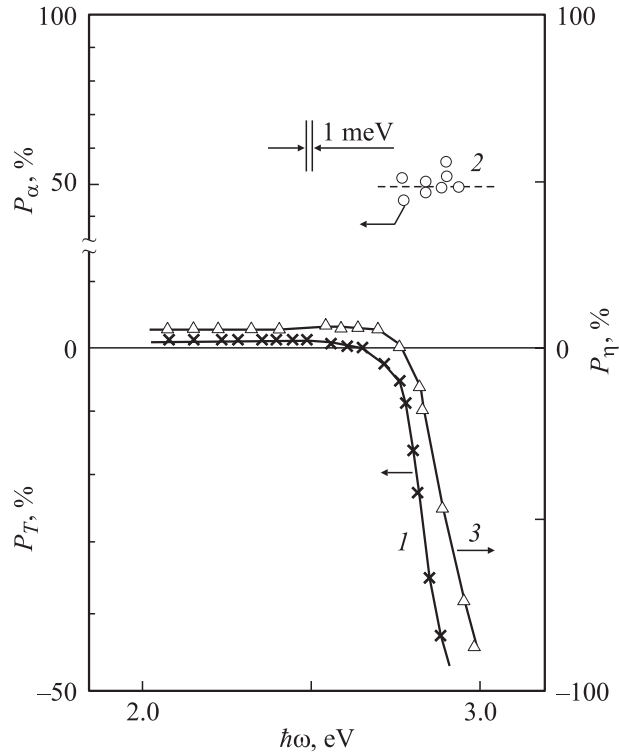


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов плеохроизма оптического пропускания (кривая 1, образец 6K, $d = 0.25$ мм) и поглощения (кривая 2, образец 7B, $d = 0.15$ мм) монокристаллических пластинок CdGa_2S_4 с кристаллографической ориентацией (100) и естественного фотоплеохроизма гетероструктуры $p\text{-GaSe-n-CdGa}_2\text{S}_4$ (кривая 3, образец 8, толщина пластины CdGa_2S_4 $d = 0.15$ мм, освещение со стороны CdGa_2S_4) при $T = 300$ К.

представлены спектры коэффициентов плеохроизма пропускания и поглощения (кривые 1, 2) монокристалла CdGa_2S_4 , а также коэффициента естественного фотоплеохроизма (кривая 3) гетероструктуры GaSe– CdGa_2S_4 . Коэффициент плеохроизма оптического пропускания определяется выражением

$$P_T = [(T^{\parallel} - T^{\perp}) / (T^{\parallel} + T^{\perp})] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где T^{\parallel} и T^{\perp} — оптическое пропускание в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Коэффициент плеохроизма оптического пропускания для пластинок CdGa_2S_4 с ориентацией (100) обнаруживает заметный рост амплитуды и отрицательный знак при $\hbar\omega > 2.7$ эВ. Его значение стремится к своему предельному значению -100% вблизи энергий $\hbar\omega \approx 2.9$ эВ.

Коэффициент плеохроизма поглощения определяется по соотношению

$$P_\alpha = [(\alpha^{\parallel} - \alpha^{\perp}) / (\alpha^{\parallel} + \alpha^{\perp})] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где α^{\parallel} и α^{\perp} — коэффициенты поглощения в соответствующих поляризациях излучения относительно тетрагональной оси кристалла \mathbf{c} . Из рис. 3 видно,

что коэффициент плеохроизма поглощения CdGa₂S₄ в исследованной спектральной области положителен и достаточно высокий ~ 50%. В этой же области определен и коэффициент естественного фотоплеохроизма по выражению

$$P_\eta = [(\eta^\parallel - \eta^\perp)/(\eta^\parallel + \eta^\perp)] \cdot 100\%, \quad (3)$$

где η^\parallel и η^\perp — квантовая эффективность фотообразования в указанных поляризациях излучения. Из рис. 3 видно, что спектральное поведение естественного фотоплеохроизма структур подобно $P_T(\hbar\omega)$ и это обусловлено особенностями фоточувствительности гетероструктур. Очевидно, что для обеспечения соответствия между P_α и P_η необходимо подавить влияние поглощения излучения в прилегающем к активной области структур объеме CdGa₂S₄.

4. Структуры In–CdGa₂S₄

Предварительные исследования контактов некоторых металлов с поверхностью CdGa₂S₄ позволили выявить выпрямляющие свойства контакта слоев чистого индия с этими монокристаллами. Направление выпрямления в полученных вакуумным термическим испарением индия структурах In–CdGa₂S₄ обычно соответствует положительной полярности внешнего смещения на слоях индия, а коэффициент выпрямления равен $K \approx 5$ при $U \approx 10$ В. Фоточувствительность лучших структур оказалась максимальной при освещении со стороны барьерного слоя индия и сравнима с характерной для других созданных нами структур (см. таблицу). Слои индия при освещении заряжаются положительно, что согласуется с направлением выпрямления в этих структурах.

На рис. 4 представлены типичные для таких структур спектры $\eta(\hbar\omega)$. Фоточувствительность поверхностно-барьерных структур In–CdGa₂S₄ проявляется в широкой спектральной области 1–4 эВ и по отношению к гетероструктурам (рис. 1) смещена в коротковолновую область $\hbar\omega > 2.7$ эВ. Спектры фоточувствительности таких структур весьма сложные, содержат множество широких полос, энергетическое положение максимумов которых и значение η сильно меняются от образца к образцу. Во многих структурах, созданных на выращенных из расплава монокристаллах CdGa₂S₄, в коротковолновой спектральной области присутствует максимум с $\hbar\omega^m = 3.67$ эВ, который соответствует прямым межзонным переходам в этом соединении [2,13,14]. Следует отметить, что некоторые из проявившихся в длинноволновой части спектров $\eta(\hbar\omega)$ особенностей в виде максимумов и перегибов на полученных структурах In–CdGa₂S₄, отмеченные на рис. 4 стрелками, встречались также при изучении локальных состояний в CdGa₂S₄ и другими авторами [15–17]. Природа этих уровней еще не установлена и требует определения взаимосвязи спектров $\eta(\hbar\omega)$ с конкретными условиями

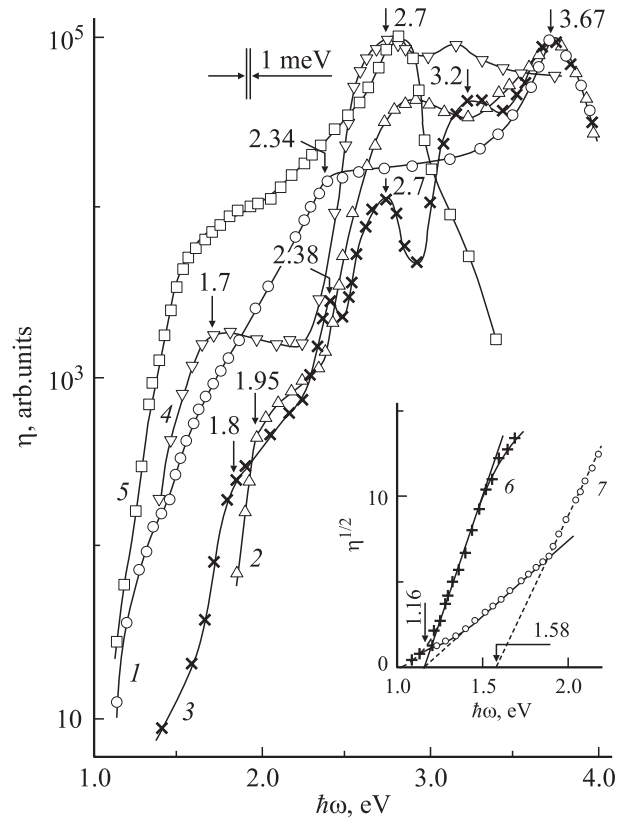


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотообразования поверхностно-барьерных структур In–n–CdGa₂S₄ на полученных из расплава (1–4, 6, 7) и газовой фазы (5) монокристаллах CdGa₂S₄ в естественном излучении при $T = 300$ К (освещение со стороны барьерного контакта, номера образцов: 1, 7 — 17К, 2 — 19В, 3 — 21SP, 4 — 34SP, 5 и 6 — 3SP. На вставке — зависимости $\eta^{1/2} - \hbar\omega$).

выращивания и последующей термообработки монокристаллов CdGa₂S₄. Установленное разнообразие спектров $\eta(\hbar\omega)$ (рис. 4) дает основание считать весьма продуктивными исследования спектров $\eta(\hbar\omega)$ поверхностно-барьерных структур при изучении энергетического спектра и совершенства кристаллов CdGa₂S₄. Так, например, из рис. 4 (кривая 5) следует, что в поверхностно-барьерных структурах на выращенных из газовой фазы монокристаллах CdGa₂S₄ проявляется резкий коротковолновый спад η при $\hbar\omega > 2.8$ эВ, что не позволяет регистрировать фотоответ в области прямых межзонных переходов. Наряду с этим относительный вклад фотоактивного поглощения в примесной области для структур из газофазных кристаллов оказывается существенно выше, чем в монокристаллах, выращенных из расплава.

Длинноволновая часть спектров $\eta(\hbar\omega)$ в структурах In–CdGa₂S₄ описывается соотношением Фаулера (рис. 4, кривые 6 и 7), что позволяет связать ее с фотоэмиссией электронов в полупроводник. Из экстраполяции длинноволновой части спектров фоточувствительности $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ в таком случае получим оценку высоты энергетического барьера $\phi_B \approx 1.2$ эВ.

5. Фотоэлектрохимические ячейки

В разработках fotocувствительных структур на различных тройных соединениях получили распространение исследования фотоэлектрохимических ячеек (ФЭХЯ) [18,19]. Поэтому наряду с рассматриваемыми выше структурами нами были также предприняты попытки по созданию таких ячеек на монокристаллах CdGa_2S_4 . Эти работы показали, что контакт CdGa_2S_4 с H_2O , как и твердотельные структуры, обнаруживает выпрямление и фотовольтаический эффект. Выпрямление в структурах $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ при $U \approx 10$ В достигает $K \approx 10^2$, и при их освещении возникает фотонапряжение. Среди полученных нами структур ячейки $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ обнаружили наиболее высокую fotocувствительность (см. таблицу), причем фотоэлектрод всегда имеет отрицательный потенциал, что согласуется с направлением выпрямления.

На рис. 5 представлены типичные спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для полученных ФЭХЯ и поверхностно-барьерных структур. Фоточувствительность в обоих типах структур доминирует в области прямых межзонных переходов в CdGa_2S_4 с максимумом $\hbar\omega^m \approx 3.67$ эВ при $T = 300$ К и освещении со стороны барьера. Длинновол-

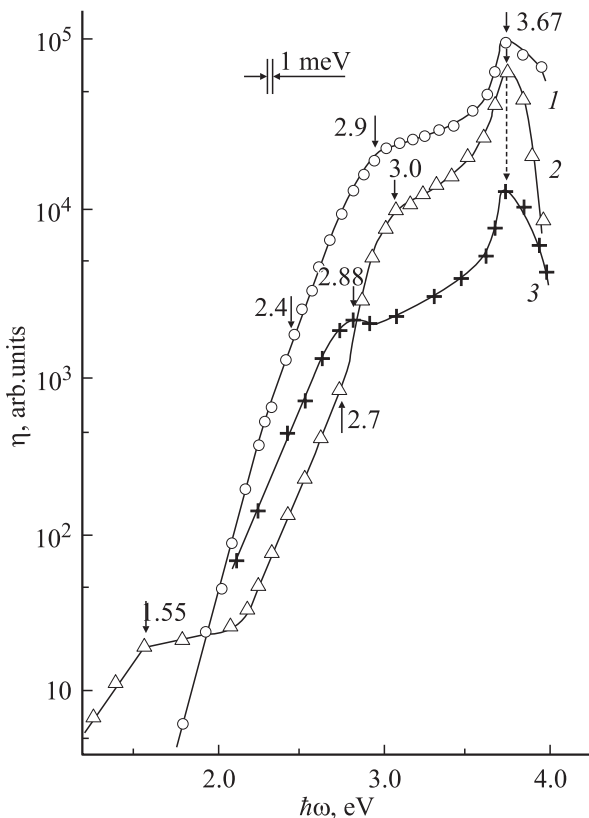


Рис. 5. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования фотоэлектрохимических ячеек $\text{H}_2\text{O}-n-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ (1, 2) и структуры $\text{In}-n-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ (3) при $T = 300$ К в неполяризованном излучении (освещение со стороны H_2O и In ; номера образцов: 1 — 18К, 2 — 35К, 3 — 16К).

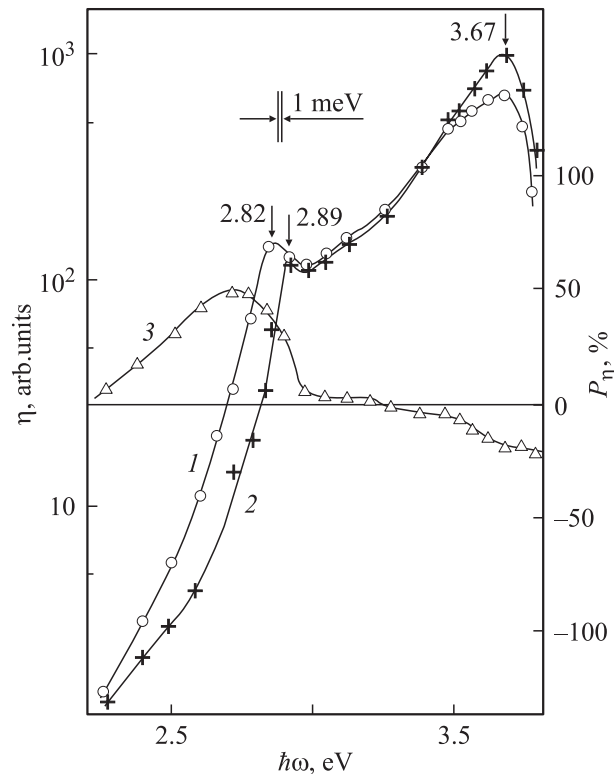


Рис. 6. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования (1 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и коэффициента естественного фотохроизма (3) фотоэлектрохимической ячейки $\text{H}_2\text{O}-n-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ при $T = 300$ К (освещение ячейки со стороны электролита, образец 39SP).

новая часть спектров $\eta(\hbar\omega)$ полученных ФЭХЯ подобна рассмотренной для структуры $\text{In}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ (рис. 4), так как связана с примесными и фундаментальными переходами в кристаллах CdGa_2S_4 .

На полученных ФЭХЯ из ориентированных в плоскости (100) пластин CdGa_2S_4 установлена характерная для анизотропных полупроводников поляризационная fotocувствительность [10,12,19]. Основные результаты этого цикла представлены на рис. 6 и состоят в следующем. При освещении ФЭХЯ со стороны электролита вдоль нормали к плоскости (100) фотоэлектрода длинноволновый край fotocувствительности в области непрямых оптических переходов обнаруживает такую же поляризационную зависимость, как и коэффициент оптического поглощения CdGa_2S_4 (рис. 2, кривые 1–4). Эта зависимость состоит в смещении длинноволновой части спектров $\eta(\hbar\omega)$ в коротковолновую область с изменением поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ на $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ из-за того, что выполняется неравенство $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$. В случае гетероструктур $\text{GaSe}-\text{CdGa}_2\text{S}_4$ коротковолновый спад fotocувствительности, обусловленный влиянием оптического поглощения в CdGa_2S_4 , оказался противоположным неравенству $\alpha^{\parallel} > \alpha^{\perp}$. И только в ФЭХЯ, где удалось исключить влияние поглощения кристаллом CdGa_2S_4 на процесс фотопреобразования, установлено соответствие

анизотропии α и η . Для ФЭХЯ достигнуто соответствие между процессом поглощения и фотопреобразования, в результате чего обеспечено выполнение неравенства $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$. Смещение спектров $\eta(\hbar\omega)$ с изменением поляризации излучения от $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ к $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ на $\approx 70\text{--}80\text{ мэВ}$ (рис. 6, кривые 1, 2) может быть следствием снятия вырождения в свободной зоне и ее расщепления вследствие естественного тетрагонального сжатия в кристаллах $CdGa_2S_4$.

В области непрямых межзонных переходов в $CdGa_2S_4$ коэффициент естественного фотоэффекта P_{η} оказался положительным и достигает максимального значения $\sim 50\%$ вблизи энергии фотонов $\sim 2.7\text{ эВ}$ (рис. 6, кривая 3), которая близка к энергии непрямых межзонных переходов в $CdGa_2S_4$. С ростом $\hbar\omega > 2.9\text{ эВ}$ (рис. 6, кривая 3) коэффициент естественного фотоэффекта сохраняется низким ($P_{\eta} \simeq 0$) вплоть до 3.4 эВ . Это может быть следствием конкуренции между оптическими переходами с противоположными правилами отбора и только с приближением к энергии прямых оптических переходов происходит увеличение амплитуды отрицательного коэффициента фотоэффекта до $\sim 20\%$. Это означает, что прямые межзонные переходы в $CdGa_2S_4$ преимущественно разрешены в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. К сожалению, детальные теоретические расчеты зонной структуры кристаллов $CdGa_2S_4$ в настоящее время отсутствуют [2, 20–22], из-за чего сопоставление полученных нами результатов с теорией пока невозможно.

6. Структуры естественный белок– $CdGa_2S_4$

Аналогично [23] создавались также структуры, представляющие собой контакт естественного белка с поверхностью пластин $CdGa_2S_4$. Такие системы, как показали выполненные измерения, обнаруживают широкополосную фоточувствительность, спектральные особенности которой оказались сходными с рассмотренными выше для ФЭХЯ. В таблице приведена максимальная вольтовая фоточувствительность структур белок– $CdGa_2S_4$ при освещении их со стороны слоя белка. В спектрах фоточувствительности таких структур также имеется максимум $\hbar\omega^m \sim 3.7\text{ эВ}$. Полученный результат позволяет высказать мнение о том, что естественный белок в таких структурах выполняет роль электролита.

Таким образом, впервые на кристаллах тройного соединения $CdGa_2S_4$ созданы фоточувствительные структуры нескольких типов: а) гетероструктуры, б) поверхностно-барьерные структуры, в) фотоэлектрохимические ячейки и г) гетероконтакты естественный белок–полупроводник. Выполнены исследования фотоэлектрических свойств полученных из монокристаллов $CdGa_2S_4$ структур в естественном и линейно-поляризованном излучении. Показано, что созданные

структуры могут использоваться в качестве фотопреобразователей естественного и линейно-поляризованного излучений.

Работа выполнена при поддержке ISTC — грант № 2008.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] А.Н. Георгобидани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТП*, **19**, 193 (1985).
- [3] А.А. Вайполин, Н.А. Горюнова, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь, Д.Н. Третьяков. *ДАН СССР*, **154**, 1116 (1964).
- [4] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1978).
- [5] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [6] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **28**, 2129 (1994).
- [7] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *Cryst. Res. Technol.*, **31S**, 261 (1996).
- [8] Н.М. Махтиев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. *ФТП*, **12**, 1566 (1978).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [10] Ю.В. Рудь. *Изв. вузов СССР. Физика*, **29** (8), 68 (1986).
- [11] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **12**, 209 (1978).
- [12] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **30**, 1921 (1996).
- [13] А.Г. Арешкин, В.Ф. Житарь, С.И. Радауцан, В.Я. Рейлян, Л.Г. Суслина. *ФТП*, **13**, 337 (1979).
- [14] А.Н. Георгобидани, Ю.В. Озеров, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТП*, **23**, 2094 (1981).
- [15] P. Kivits, V. Wijnakker, J. Glassen, J. Ceerts. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **11**, 2361 (1978).
- [16] А.Н. Георгобидани, А.Н. Грузинцев, И.М. Тигиняну. *Крат. сообщ. по физике, ФИ АН им. П.Н. Лебедева*, № 2, 3 (1981).
- [17] A.N. Georgobidani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu. *Phys. St. Sol. (a)*, **69**, 513 (1982).
- [18] Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. *ФТП*, **21**, 615 (1987).
- [19] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', M. Serginov. *Phys. St. Sol. (a)*, **121**, K171 (1990).
- [20] Д.А. Гусейнова, Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани. *ФТП*, **11**, 1135 (1977).
- [21] А.Н. Георгобидани, И.М. Тигиняну. *Крат. сообщ. по физике, ФИ АН им. П.Н. Лебедева*, № 2, 8 (1981).
- [22] В.Н. Панютин, Б.Э. Понедельников, А.Э. Розенсон, В.И. Чижиков. *Изв. вузов СССР. Физика*, **23** (8), 57 (1979).
- [23] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. *ЖТФ*, **70**, 114 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Photosensitive structures on CdGa₂S₄ single crystals

V.Yu. Rud'^{*}, Yu.V. Rud', A.A. Vaipolin, I.V. Bodnar⁺,
N. Fernelius[≠]

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

^{*} St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

⁺ Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

[≠] Air Force Wright Lab.,
Wright Patterson AFB, OH, USA

Abstract CdGa₂S₄ single crystals were grown by stoichiometric melt crystallization and chemical transport techniques. The lattice parameters and physical properties of homogeneous CdGa₂S₄ defect chalcopyrite crystals with $I\bar{4}(S_4^2)$ space group were determined. Photosensitivity structures: Schottky barriers, heterostructures, photoelectrochemical cells and native protein–CdGa₂S₄ barriers were obtained for the first time. Photoelectrical properties for nonpolarized and linearly polarized radiations at room temperatures have been studied. The main photoelectrical parameters and applications possibility of the novel photosensors are being discussed.