

Фоточувствительные структуры на монокристаллах HgGa_2S_4 : создание и свойства

© В.Ю. Рудь^{*†}, Ю.В. Рудь, Б.Х. Байрамов, Г.А. Ильчук⁺, В.О. Украинец⁺, Н. Фернелиус[≠], П.Г. Шунеманн[•]

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

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

⁺ Национальный университет „Львовська политехника“,
79013 Львов, Украина

[≠] Wright Laboratory, Wright-Patterson AFB,
45433 Ohio, USA

[•] Lockheed Sanders, Nashua,
03061 New Hampshire, USA

(Получена 18 февраля 2004 г. Принята к печати 26 марта 2004 г.)

Изготовлены и исследованы фоточувствительные структуры на основе монокристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$. Сделан вывод о перспективах применения кристаллов HgGa_2S_4 в качестве фотодетекторов естественного и линейного поляризованного излучения коротковолнового спектрального диапазона.

Тиогаллат ртути HgGa_2S_4 относится к числу малоизученных тройных полупроводниковых соединений класса $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, где A^{II} — Zn, Cd, Hg; B^{III} — В, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te. Полупроводники $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ позволяют за счет изменений природы и характера позиционного упорядочения образующих их атомов контролировать фундаментальные свойства этих фаз, что вызывает возрастающий интерес к применению новых веществ в полупроводниковой электронике и нелинейной оптике [1–4]. В настоящей работе приведены результаты первых исследований электрических свойств и оптического поглощения гомогенных монокристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$, разработок ряда новых фоточувствительных структур на их основе и изучения фотоэлектрических процессов в них.

1. Исследования выполнены на монокристаллах HgGa_2S_4 , выращенных методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии расплава данного соединения в условиях ультранизкого градиента температуры ($T/l = 1\text{--}3^\circ\text{C}/\text{см}$) вдоль тигля с веществом и при скоростях перемещения фронта кристаллизации $0.1\text{--}0.3^\circ\text{C}/\text{ч}$ [5]. Полученные в разных технологических процессах монокристаллы при освещении интегральным светом были однородно окрашены в светло-оранжевый цвет. Они описываются типичной для соединений типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ пространственной группой S_4^2 и имеют параметры элементарной ячейки, согласующиеся с приводимыми в литературе [6].

2. По знаку термоэдс все кристаллы, выращенные методом направленной кристаллизации в отсутствие преднамеренного легирования, имели электронный тип проводимости. Следует подчеркнуть, что, как и в большинстве соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, изменения условий кристаллизации не позволяют управлять типом проводимости HgGa_2S_4 , что следует связывать с особенностями

дефектной структуры тройных полупроводников этого типа [1].

Средние размеры образцов для измерения кинетических коэффициентов были ограничены и достигали значений $0.6 \times 0.9 \times 4$ мм. Измерения коэффициента Холла показали, что использованный метод выращивания обеспечивает получение монокристаллов с весьма низкой концентрацией свободных электронов ($n = 10^8\text{--}10^9 \text{ см}^{-3}$) и высоким удельным сопротивлением ($\rho = 10^9\text{--}10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) при $T \cong 300 \text{ К}$, причем знак коэффициента Холла указывает на то, что основным типом носителей заряда в таких кристаллах являются электроны.

На рис. 1 (кривая 1) приведена типичная температурная зависимость удельного сопротивления одного из измеренных образцов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ в интервале от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Видно, что в широком диапазоне температур удельное сопротивление монокристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ подчиняется типичному для полупроводников закону Аррениуса:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где E — энергия активации, k — постоянная Больцмана и T — температура образца. Найденная из зависимостей $\rho(T)$ энергия активации удельного сопротивления в выращенных кристаллах составила $E = 37\text{--}40$ мэВ, что оказывается намного меньше ширины запрещенной зоны HgGa_2S_4 ($E_G \cong 2.8$ эВ) [6]. В таком случае наблюдаемый закон Аррениуса (рис. 1, кривая 1) может быть связан с возбуждением электронов с донорных уровней в зону проводимости в предположении высокой компенсации доноров акцепторами [7]. Следует при этом отметить, что среди соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ до сих пор не удавалось наблюдать существование столь мелких центров. Следовательно, можно считать, что на примере монокристаллов HgGa_2S_4 фактически получено практически важное

[†] E-mail: rudvas@spbstu.ru

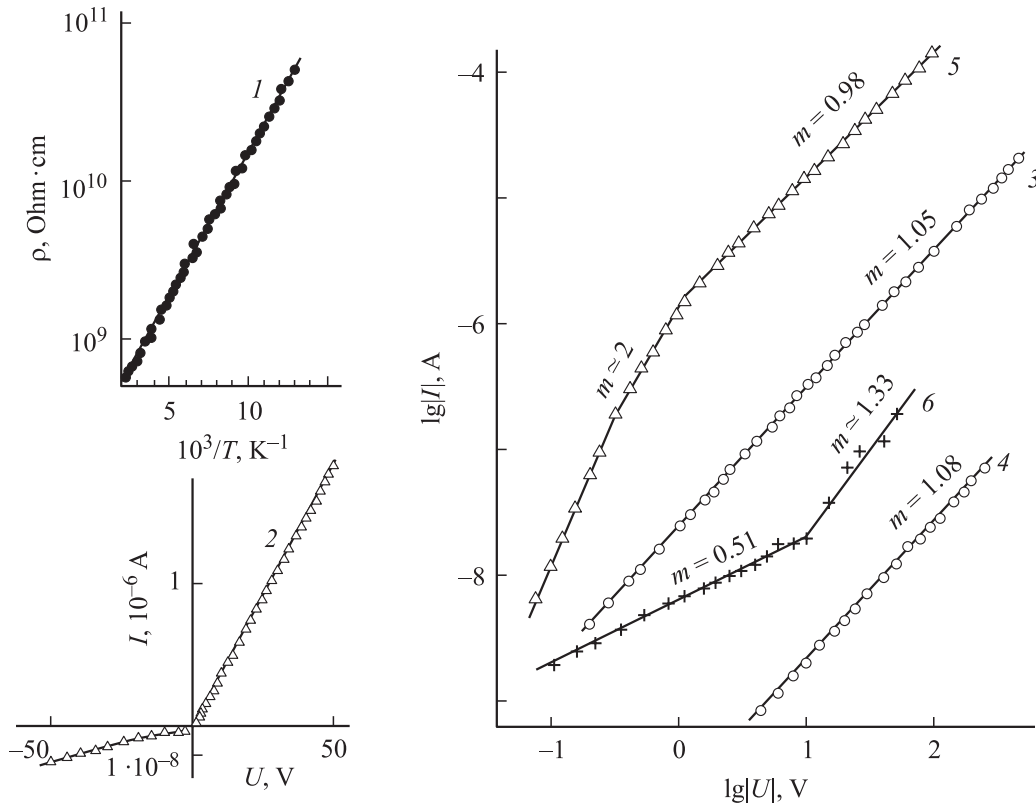


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (кривая 1, образец 7n), стационарная вольт-амперная характеристика ПБС $\text{In-n-HgGa}_2\text{S}_4$ (кривая 2, образец 17n), стационарная (кривые 3 и 4) и световая (кривые 5 и 6) вольт-амперные характеристики ПБС $\text{In-n-HgGa}_2\text{S}_4$ (образец 17n) в логарифмическом масштабе $\lg |I| - \lg |U|$ при $T = 300\text{ K}$. Смещение прямое — 3 и 5, обратное — 4 и 6. У кривых 3–6 приведены значения показателя степени m . Пропускное направление — плюс на барьерном контакте. Освещение структуры со стороны барьерного контакта, плотность мощности излучения $\approx 1\text{ мВт/см}^2$.

экспериментальное доказательство возможности образования в кристаллах тройных соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ мелких уровней дефектов решетки.

3. В результате исследований вольт-амперных характеристик (ВАХ) контактов, напыленных в вакууме, или химически осажденных слоев некоторых чистых металлов было впервые показано, что слои In [2], Au , Ag на сколотой либо механически и затем химически обработанной поверхности электрически однородных кристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ обладают ярко выраженным выпрямлением. На рис. 1 (кривая 2) представлена стационарная ВАХ одной из лучших поверхностно-барьерных структур (ПБС) $\text{In-n-HgGa}_2\text{S}_4$. Коэффициент выпрямления, представляющий собой отношение значения прямого тока к обратному при фиксированных напряжениях внешнего смещения $|U| \approx 20\text{ V}$, в лучших структурах достигал значений $K \approx 200$. Из-за малых размеров имевшихся в нашем распоряжении кристаллов работы по дальнейшему совершенствованию качества периферии таких структур пока весьма затруднены. Можно думать, что увеличение размеров монокристаллов позволит существенно поднять приводимые в этой работе значения K .

Начальный участок прямых ветвей стационарных ВАХ ($T = 300\text{ K}$) для полученных ПБС $\text{In-n-HgGa}_2\text{S}_4$ и $\text{Ag-n-HgGa}_2\text{S}_4$ при $U < 1\text{ V}$ подчиняется известному диодному уравнению. Диодный показатель ($\beta \approx 10$) для таких структур оказался достаточно высоким, тогда как при освещении структур со стороны барьерного контакта его величина падает до значений $\beta \approx 2$. Можно полагать, что высокое значение показателя $\beta \approx 10$ свидетельствует о туннельно-рекомбинационном механизме прямого тока, тогда как при освещении структур прохождение тока приобретает рекомбинационный характер ($\beta \approx 2$).

В широком диапазоне прямых смещений $0.1\text{--}500\text{ V}$ установлена степенная зависимость $I \propto U^m$, где показатель степени m близок к единице (рис. 1, кривая 3), что отвечает за туннелирование носителей заряда или присущее току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости. Согласно [8,9], в этом случае плотность тока следует соотношению

$$J = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 v_s A}{L^2} U, \quad (2)$$

где ε и ε_0 — диэлектрические постоянные полупроводника и вакуума соответственно, v_s — скорость

Фотоэлектрические свойства структур на основе монокристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ при $T = 300\text{ К}$

Тип структуры	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	S_u^m , В/Вт	P_N^m , %
In–HgGa ₂ S ₄	3.05–3.65	> 0.8	2100	–40
Ag–HgGa ₂ S ₄	2.1	0.55	35	–16
<i>pr</i> –HgGa ₂ S ₄	3.06–3.27	> 0.6	2900	–38
H ₂ O–HgGa ₂ S ₄	3.0–3.3	> 0.6	15000	–48

насыщения, A — площадь структуры, L — толщина пластины HgGa₂S₄.

Обратная ветвь стационарной ВАХ, как видно из рис. 1 (кривая 4), также следует степенному закону, а ее показатель m практически совпадает с характерным для прямого тока. На этом основании можно полагать, что природа тока оказывается нечувствительной к изменению направления токопереноса.

Из рис. 1 (кривые 5 и 6) также хорошо видно, что прямой и обратный токи возрастают на 1.5–2 порядка при освещении структур со стороны барьерного контакта. При этом в степенной зависимости прямого тока от напряжения в области смещений $0.2 < U < 1\text{ В}$ появился участок квадратичной зависимости (рис. 1, кривая 5). Эта особенность может указывать на присутствие токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности:

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\mu A}{8L^3} V^2, \quad (3)$$

где μ — подвижность электронов в HgGa₂S₄. Прямой ток в области $U > 1\text{ В}$ характеризуется показателем $m \approx 1$, как и в отсутствие освещения. Следовательно, механизм прямого токопереноса при $U > 1\text{ В}$ оказывается нечувствительным к появлению фотогенерированных носителей заряда.

Обратный ток в зависимости от напряжения смещения при освещении структур сохраняет степенной характер. Однако присутствие фотогенерированных носителей заряда изменяет значение показателя таким образом, что в области смещений $U < 10\text{ В}$ $m \approx 0.5$, тогда как при $U > 10\text{ В}$ показатель степени возрастает до уровня $m \approx 1.33$. Последнее может быть отнесено на счет увеличения вклада токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности (безловушечный квадратичный закон) [8,9].

Освещение ПБС In–HgGa₂S₄ и Ag–HgGa₂S₄ приводит к возникновению фотоэлектрического эффекта. Фотонапряжение холостого хода в этих структурах, как правило, доминирует при их освещении со стороны барьерного контакта, который в этих условиях заряжается отрицательно и сохраняет свой знак при изменениях энергии фотонов, интенсивности излучения, а также локализации светового зонда (диаметр $\approx 0.2\text{ мм}$) вдоль поверхности структуры. При этом знак фотонапряжения согласуется с направлением выпрямления. Поэтому вы-

прямление и фотоэлектрический эффект в таких структурах следует связывать с энергетическим барьером, возникающим на контакте HgGa₂S₄ с In и Ag.

В таблице приведены некоторые параметры полученных структур. Из них следует, что максимальная вольтовая фоточувствительность полученных ПБС $S_u^m \approx 2100\text{ В/Вт}$, что существенно превышает результат [2].

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ ПБС и коэффициента оптического поглощения кристалла HgGa₂S₄ в неполяризованном излучении при $T = 300\text{ К}$ приведены на рис. 2. Видно, что в лучших структурах при их освещении со стороны барьерного контакта наблюдается фоточувствительность в широком спектральном диапазоне от 0.9 до 3.6 эВ (рис. 2, кривая 1), а ее величина изменяется при этом в пределах 4–5 порядков, достигая своего максимального значения в области энергий фотонов $\hbar\omega^m$ от 3 до 3.6 эВ, которая, согласно [1,6], приходится на полосу фундаментального поглощения HgGa₂S₄. При освещении такой структуры со стороны подложки в области $\hbar\omega > 2.25\text{ эВ}$ в спектре $\eta(\hbar\omega)$ наступает резкий коротковолновый спад (рис. 2, кривая 2). Этот спад согласуется с началом резкого возрастания коэффициента оптического погло-

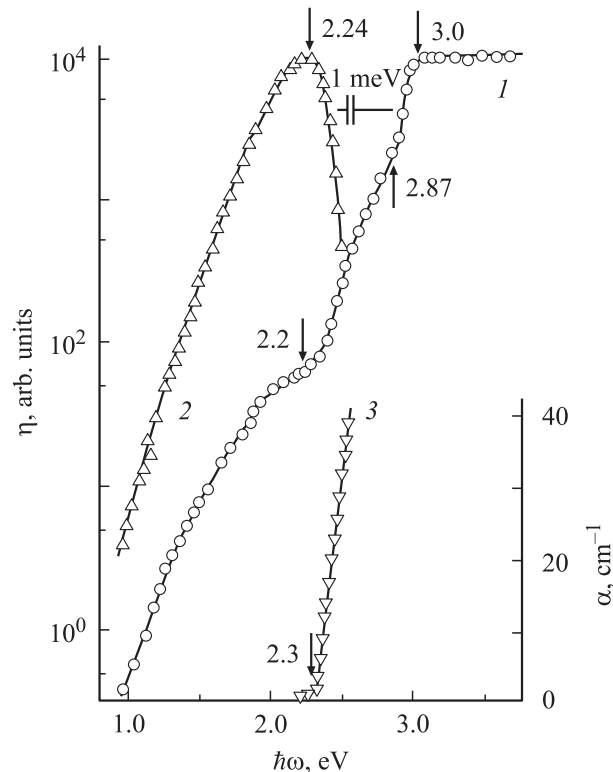


Рис. 2. Спектры $\eta(\hbar\omega)$ структуры In– $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (образец 17, кривые 1 и 2) и $\alpha(\hbar\omega)$ (3) монокристалла $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (образец 17-1, размеры пластины $0.64 \times 2.1 \times 4.3\text{ мм}$) при $T = 300\text{ К}$. Геометрия освещения: 1 — освещение со стороны барьерного контакта, 2 — со стороны подложки, толщина подложки $d \approx 0.64\text{ мм}$.

шения α кристалла HgGa_2S_4 (рис. 2, кривая 3), на котором формировалась ПБС. Из рис. 2 (кривая 3) следует, что резкое увеличение значения α возникает как раз при энергии фотонов $\hbar\omega \geq 2.3$ эВ, которая может быть принята в качестве предварительной оценки ширины запрещенной зоны E_G тройного соединения HgGa_2S_4 . В таком случае наблюдаемый спад η (рис. 2, кривая 2) может быть сопоставлен увеличению α в подложке HgGa_2S_4 , в результате которого область фотогенерации носителей заряда все более удаляется от активной области структуры и локализуется в тонком приповерхностном слое полупроводника. Можно полагать, что из-за малой длины диффузионного смещения в кристаллах HgGa_2S_4 концентрация фотогенерированных носителей, достигнувших активной области структуры, при $\hbar\omega \geq 2.3$ эВ быстро понижается и вследствие этого падает фоточувствительность.

Из рис. 2 также видно, что спектры $\eta(\hbar\omega)$ в области энергий фотонов $\hbar\omega < 2.2$ эВ практически нечувствительны к геометрии освещения ПБС (рис. 2, кривые 1 и 2), что обусловлено объемным характером фотогенерации носителей заряда в кристаллах HgGa_2S_4 .

Длинноволновой край спектров фоточувствительности ПБС при $\hbar\omega < 2.2$ эВ следует закону Фаулера, трансформируясь в линейную зависимость в координатах $\eta^{1/2} - \hbar\omega$ (рис. 3, кривая 1). Это позволяет связывать длинноволновую фоточувствительность полученных структур $\text{In}-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ и $\text{Ag}-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ с эмиссией фотоэлектронов из металла в полупроводник, а оцененные из этих зависимостей значения высоты поверхностного потенциального барьера составили для индия $\phi_B \cong 1.35$ эВ и серебра $\phi_B \cong 1.27$ эВ при $T = 300$ К. Следует при этом также указать, что для ряда полученных энергетических барьеров при построении зависимостей $\eta^{1/2} - \hbar\omega$ наблюдалось несколько наклонов, что может быть обусловлено сложностью энергетического спектра кристаллов HgGa_2S_4 .

Рост фоточувствительности лучших ПБС при $\hbar\omega > 2.3$ эВ в условиях их освещения со стороны барьерного контакта (рис. 2, кривая 1) может быть связан с межзонным оптическим поглощением в кристаллах HgGa_2S_4 , которое нам не удалось регистрировать методом традиционной абсорбционной спектроскопии на кристаллах столь малых размеров (рис. 2). Из рис. 3 (кривая 3) видно, что в диапазоне энергий фотонов 2.3–2.8 эВ спектральная зависимость фоточувствительности подчиняется линейному закону $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$. На основании существующей теории межзонного поглощения в полупроводниках [10] экстраполяция вида $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ позволяет определить энергию непрямых межзонных оптических переходов $E_G^{\text{in}} \approx 2.27$ эВ для кристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ при $T = 300$ К. Более резкое увеличение фоточувствительности в ПБС при $\hbar\omega > 2.8$ эВ (рис. 3, кривая 1) следует уже характерному для прямых межзонных переходов квадратичному закону $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ и экстраполяция $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ позволяет определить энергию прямых межзонных

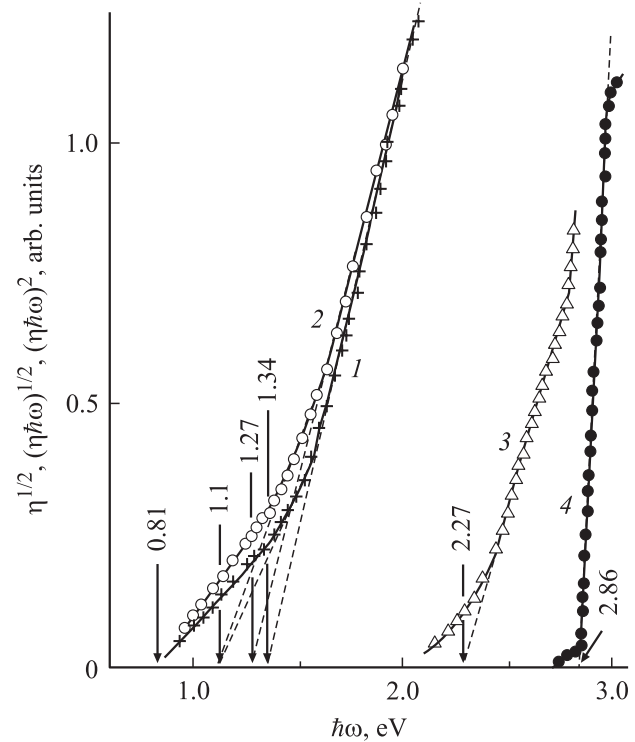


Рис. 3. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $\text{In}-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (1, 3, 4) и $\text{Ag}-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (2) в координатах $\eta^{1/2} - \hbar\omega$ (1, 2), $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ (3) и $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (4). Освещение со стороны барьерного контакта. Стрелками у кривых даны значения энергий отсечки при $T = 300$ К. Образец 17 — кривые 1, 3, 4, образец 17-4 — кривая 2.

переходов в кристаллах $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ $E_G^{\text{dir}} \approx 2.86$ эВ при $T = 300$ К, что согласуется с данными [6].

Высокое значение полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на полувысоте $\delta > 0.8$ эВ для структур $\text{In}-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (таблица) свидетельствует об их достаточно высоком качестве в отношении рекомбинационных процессов, тогда как быстрый спад фоточувствительности в области $\hbar\omega < 3$ эВ указывает на возможность применения таких структур в качестве „слепых“ к длинноволновому излучению $\lambda > 0.44$ эВ фотодетекторов коротковолнового спектрального диапазона.

4. В настоящей работе также изучалась возможность получения фоточувствительных структур, представляющих собой непосредственный контакт естественного белка с поверхностью монокристалла $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$. Методика образования структур пластина полупроводника–слой белка (pr) толщиной $d \approx 0.1$ мм подобна использованной нами ранее в работе [11]. В качестве токосъемного контакта обычно применялся нанесенный на стеклянную пластину слой Mo ($d = 2-4$ мкм).

Все полученные структуры $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ обладают выпрямляющими характеристиками ($K \approx 5$ при $U \approx 10$ В и $T = 300$ К). Пропускное направление реализуется при положительной полярности внешнего на-

пряжения на слое Mo, находящегося в прямом контакте с белком. Освещение гетероконтактов $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ сопровождается возникновением фотонапряжения, знак которого согласуется с направлением выпрямления. Сохранение знака фотонапряжения с изменением энергии фотонов во всей области fotocувствительности и положения светового зонда на поверхности структуры дают основание считать, что фотовольтаический эффект определяется разделением фотогенерированных пар единственной активной областью, образованной в окрестности гетероконтакта полупроводника с белком.

При освещении структур $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ со стороны белка fotocувствительность становилась максимальной, причем величина $S_u^m \approx 2900$ В/Вт (таблица), что существенно выше, чем в ПБС $\text{In-HgGa}_2\text{S}_4$ (таблица). Важно также указать на отсутствие в структурах $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ каких-либо деградиционных явлений fotocувствительности, как и в случае такого же типа структур на сложных алмазоподобных веществах [11].

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования для одной из структур $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ при ее освещении неполяризованным излучением со стороны слоя белка приведена на рис. 4 (кривая 1). Спектральный контур $\eta(\hbar\omega)$ и его детали оказываются близкими к наблюдавшимся для лучших твердотельных структур $\text{In-HgGa}_2\text{S}_4$ (рис. 2, кривая 1). Длинноволновой спад fotocувствительности при $\hbar\omega < 2.3$ эВ определяется, по-видимому, фотоактивным поглощением на уровнях дефектов решетки в кристаллах $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$.

5. В данной работе осуществлены также первые исследования fotocувствительности контакта электролита (на примере H_2O) с поверхностью монокристаллов $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$. Методика получения структур аналогична [12]. В качестве контрэлектрода использовалась сетка из платиновой проволоки диаметром 0.05 мм. В отсутствие освещения полученные фотоэлектрохимические ячейки обладают ярко выраженной диодной характеристикой ($K \approx 10^2$ при $U = 10-20$ В). Какие-либо признаки деградации для ячеек $\text{H}_2\text{O-HgGa}_2\text{S}_4$ не отмечались.

На рис. 4 (кривая 2) представлена типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования ячейки $\text{H}_2\text{O-}n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$. Видно, что fotocувствительность в таких структурах доминирует в области собственного поглощения HgGa_2S_4 и достигает максимальных значений при $\hbar\omega^m \approx 3$ эВ. Ячейки $\text{H}_2\text{O-HgGa}_2\text{S}_4$ позволяют обеспечить максимальную по сравнению с другими типами структур вольтговую fotocувствительность ($S_u^m \approx 1.5 \cdot 10^4$ В/Вт при $T = 300$ К), что существенно выше, чем у твердотельных ПБС (таблица).

Следует также отметить, что анализ спектров $\eta(\hbar\omega)$ структур $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ и $\text{H}_2\text{O-HgGa}_2\text{S}_4$ в области фундаментального поглощения HgGa_2S_4 приводит к получению таких же значений E_G^{in} и E_G^{dir} для HgGa_2S_4 , что и в случае структур $\text{In-HgGa}_2\text{S}_4$ (рис. 3, кривые 3 и 4).

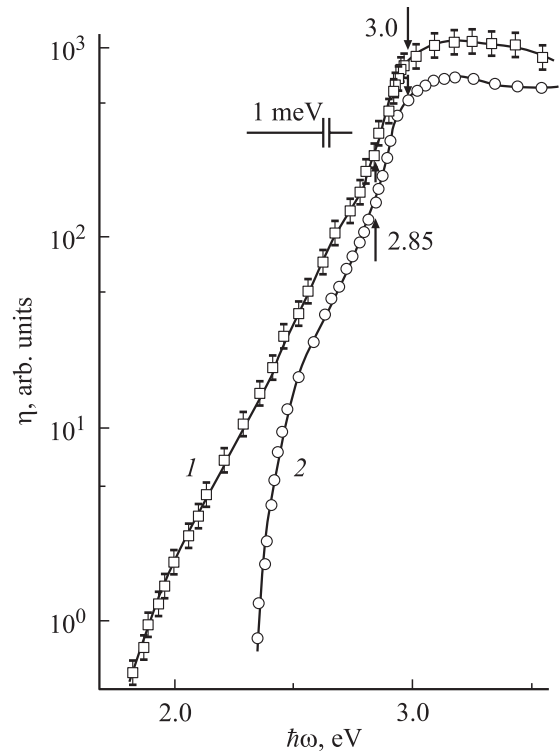


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (кривая 1, образец 17-5) и $\text{H}_2\text{O-}n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ (кривая 2, образец 17-2) в неполяризованном излучении при $T = 300$ К. Для исключения наложений спектры параллельно смещены вдоль оси ординат.

6. Поскольку кристаллы HgGa_2S_4 обладают анизотропной кристаллической структурой (пространственная группа S_4^2) и характеризуются высоким тетрагональным сжатием $\tau = 1 - c/2a \approx 7\%$, для fotocувствительных структур на их основе можно было ожидать проявления естественного фотоплекроизма [13]. Поэтому fotocувствительные структуры специально создавались на пластинах $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ двух кристаллографических ориентаций фотоприемной плоскости (100) и (001). Оказалось, что при распространении падающего линейно поляризованного излучения вдоль нормали к освещаемой плоскости (001) структур $\text{In-HgGa}_2\text{S}_4$, $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ и $\text{H}_2\text{O-HgGa}_2\text{S}_4$ фототок не зависит от пространственной ориентации вектора электрического поля световой волны \mathbf{E} , тогда как при ориентации приемной плоскости (100) фототок структур подчиняется закону Малюса [13], что соответствует пространственной группе S_4^2 .

На рис. 5 приводятся типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $pr-n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ в двух поляризациях излучения $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, где \mathbf{c} — единичный вектор вдоль тетрагональной оси кристалла. Как следует из рис. 5 (кривые 1 и 2), с ростом энергии фотонов происходит изменение знака поляризационной разности

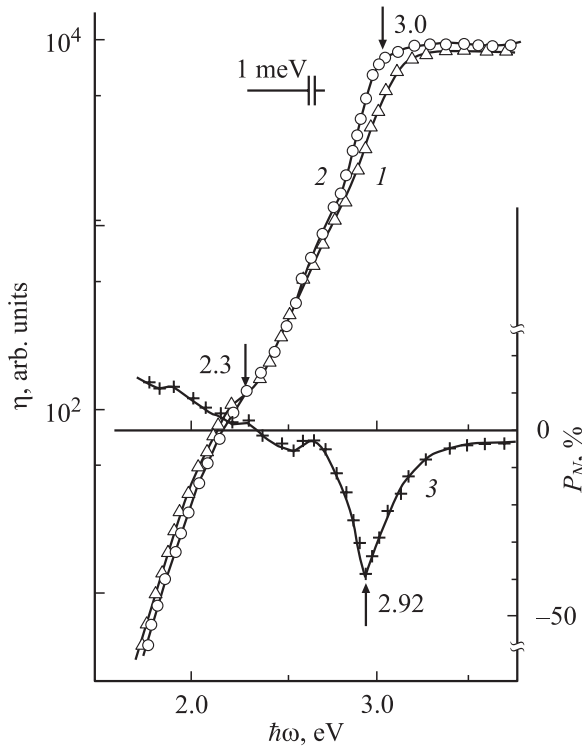


Рис. 5. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур *pr-n*-HgGa₂S₄ при $T = 300$ К: (1 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и коэффициента естественного фотоплекроизма (3). Освещение структуры вдоль нормали к плоскости слоя белка, контактирующего с плоскостью (100) монокристалла HgGa₂S₄.

квантовой эффективности $\Delta\eta = \eta^{\parallel} - \eta^{\perp}$, где символы „ \parallel “ и „ \perp “ указывают ориентацию \mathbf{E} относительно \mathbf{c} в падающем вдоль нормали к плоскости (100) HgGa₂S₄ излучении: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Так, с ростом энергии фотонов до значения $\hbar\omega \approx 2.3$ эВ в структуре *pr-n*-HgGa₂S₄ наблюдается неравенство $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$, поэтому знак $\Delta\eta$ положительный. Далее, при определенной для каждой структуры энергии фотонов поляризационная разность $\Delta\eta$ достигает нуля (фотоизотропная точка) и затем во всей коротковолновой области фоточувствительности 2.4–3.7 эВ остается отрицательной. Эти закономерности наблюдались на всех трех типах созданных структур, что является дополнительным основанием для того, чтобы приписывать эти закономерности процессам поглощения в тройном соединении.

Анализ спектров $\eta(\hbar\omega)$ в поляризованном излучении с позиций теории межзонного оптического поглощения в полупроводниках [10] для структуры *pr-n*-HgGa₂S₄ (рис. 6) показывает, что характерные для непрямых оптических переходов зависимости $(\eta^{\parallel,\perp} \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ от поляризации зависят слабо и поэтому их экстраполяция $(\eta^{\parallel,\perp} \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega \rightarrow 0$ дает близкое для обеих поляризаций значение $E_G^{\text{in}} \cong 2.28$ эВ, которое также получено и при освещении этих же структур неполяризованным излучением. С ростом энергии фотонов $\hbar\omega > 2.8$ эВ воз-

никает поляризационная зависимость в спектрах $\eta(\hbar\omega)$, для которой характерно $\Delta\eta = \eta^{\parallel} - \eta^{\perp} < 0$. Изменение поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ на $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ сопровождается практически параллельным смещением спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$ в коротковолновую область (рис. 5, кривые 1 и 2). Спектральные зависимости $\eta^{\parallel,\perp}(\hbar\omega)$, как следует из рис. 6 (кривые 3 и 4), спрямляются в координатах $(\eta^{\parallel,\perp} \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$, так что в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ прямой энергетический зазор $E_G^{\text{dir}} \approx 2.87$ эВ, а при переходе к поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ он возрастает на ~ 80 мэВ и $E_G^{\text{dir}} \approx 2.95$ эВ при $T = 300$ К. К сожалению, расчеты зонного спектра для соединения HgGa₂S₄ еще не проводились [14,15] и поэтому более детальное обсуждение поляризационных зависимостей фоточувствительности пока не может быть однозначным.

Типичная спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплекроизма [13]

$$P_N = (\eta^{\parallel} - \eta^{\perp}) / (\eta^{\parallel} + \eta^{\perp}) \quad (4)$$

для структур *pr-n*-HgGa₂S₄ приведена на рис. 5 (кривая 3). Из нее следует, что знак коэффициента P_N положительный только в области примесного поглощения в HgGa₂S₄ при $\hbar\omega < 2.3$ эВ, тогда как его инверсия наступает с переходом в коротковолновую область спектра $\hbar\omega > 2.5$ эВ, а максимум коэффициента отрицательного фотоплекроизма достигается вблизи энергии прямых межзонных оптических переходов, как и в случае псевдопрямозонных тройных полупроводников A^{II}B^{IV}C₂^V с решеткой халькопирита [16].

7. Таким образом, на монокристаллах тройного соединения HgGa₂S₄ впервые созданы фоточувствительные структуры: гетероконтакты естественный белок–полупроводник и фотоэлектрохимические ячейки, а также

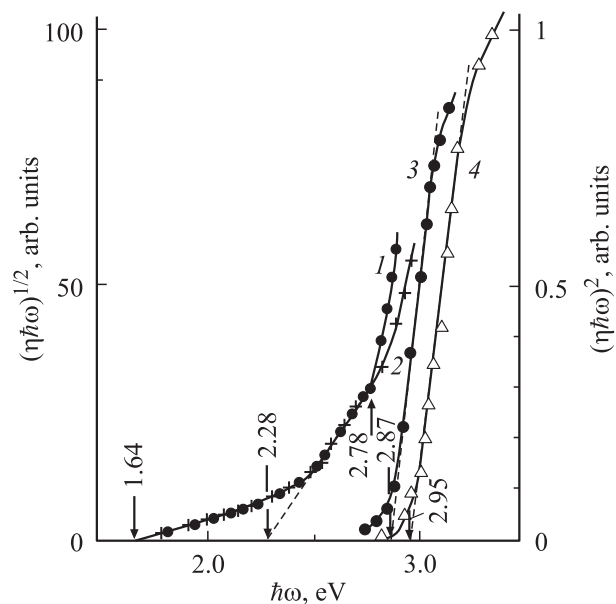


Рис. 6. Зависимости $(\eta^{\parallel,\perp} \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ для структуры *pr-n*-HgGa₂S₄ при $T = 300$ К (1 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) и $(\eta^{\parallel,\perp} \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (3 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, 4 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$).

значительно улучшены характеристики поверхностно-барьерных структур на основе HgGa_2S_4 . Проведены исследования физических свойств монокристаллов HgGa_2S_4 и нескольких типов фоточувствительных структур на их основе. Обнаружено и исследовано явление естественного фотоплетохроизма в разработанных на HgGa_2S_4 фоточувствительных структурах. Вскрыты перспективы применения нового полупроводника в разработках фотодетекторов естественного и линейно поляризованного излучения коротковолнового спектрального диапазона.

Работа поддержана грантом ISTC № 2008.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобани, С.И. Радауцан, Н.М. Тигиняну. ФТП, **19**, 193 (1985).
- [2] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.С. Ohmer, P.G. Schunemann. ФТП, **33**, 1217 (1999).
- [3] P.C. Ricci, A. Aneda, R. Corping, A. Serpi, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki. *13th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds*. Book of Abstracts. 14–18 Oct. 2002. Paris, p. 189.
- [4] M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bulletin, **23**, 16 (1998).
- [5] P.G. Schunemann, T.M. Pollak. MRS Bulletin, **23**, 23 (1998).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1978).
- [7] J.S. Blakemore. *Semiconductor statistics* (N.Y., Pergamon Press, 1962).
- [8] E. Hernandez. Cryst. Res. Technol., **33**, 285 (1998).
- [9] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [10] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley–Interscience Publ., 1981).
- [11] Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь, И.В. Боднар, В.В. Шаталова, Г.А. Ильчук. ФТП, **33**, 1201 (1999).
- [12] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', M. Serginov. Phys. Status Solidi A, **121**, K171 (1990).
- [13] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33**, 513 (1999).
- [14] В.Л. Панютин, Б.Э. Понедельников, А.Э. Розенсон, В.И. Чижиков. Изв. вузов. Физика, **22** (8), 57 (1979).
- [15] Ф.М. Гашимадзе, Д.А. Гусейнова, В.Я. Штейншрайбер. Препринт № 21, ИФ АН АзССР, Баку (1980).
- [16] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. СССР. Физика, **29** (8), 68 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

Photosensitive structures on the HgGa_2S_4 single crystal base: obtaining and properties

V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud', B.Ch. Bairamov, G.A. Ilchuk⁺, V.O. Ukrainets⁺, N. Fernelius[≠], P.G. Schunemann[•]

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

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

⁺ National University „Lviv's'ka Politekhnikа“,
79013 Lviv, Ukraine

[≠] Wright Laboratory, Wright-Patterson AFB,
45433 Ohio, USA

[•] Lockheed Senders, Nashua,
03061 New Hampshire, USA

Abstract Photosensitive structures based on $n\text{-HgGa}_2\text{S}_4$ single crystals have been prepared and investigated. It was found that HgGa_2S_4 crystals are perspective as photodetectors of natural and linearly-polarized light in the short-wave spectral range.