

## ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ БАРЬЕРОВ ЭЛЕКТРОЛИТ—CdGeP<sub>2</sub>

Горячев Д. Н., Рудь Ю. В., Таиров М. А.

Исследованы фотоэлектрические процессы на энергетическом барьере, возникающем на границе *n*-*p*-CdGeP<sub>2</sub> с электролитом. Получены выпрямляющие фоточувствительные в области фундаментального поглощения тройного фосфида структуры. Обнаружена поляризационная фоточувствительность ячеек. Показано, что поляризационные параметры ячеек определяются анизотропией фотоактивного собственного и примесного поглощения CdGeP<sub>2</sub>. Сделан вывод о возможности практического применения изученных энергетических барьеров.

Тройные соединения II—IV—V<sub>2</sub>, как показали развернутые недавно первые исследования процессов фотопреобразования на границе этих веществ с электролитами [1, 2], дают возможность расширить функциональный диапазон приборов полупроводниковой электроники. До сих пор влияние физических свойств II—IV—V<sub>2</sub> на фотоэлектрические параметры их контакта с электролитами не анализировалось. В данной работе рассмотрены первые результаты таких исследований, выполненные на одном из наиболее перспективных среди II—IV—V<sub>2</sub> полупроводников — кристаллах CdGeP<sub>2</sub> *n*- и *p*-типа проводимости.

Исследовались фотоэлектрические процессы на границе монокристаллов CdGeP<sub>2</sub> *n*- и *p*-типа проводимости с разбавленными растворами индифферентных электролитов (например, 0,001 *n*H Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дистиллированная вода). Типичные вольтамперные и спектральные характеристики ячеек приведены на рис. 1—4, а их параметры — в таблице. ВАХ измеряли с помощью потенциостата П-5848

Фотоэлектрические параметры ячеек на основе CdGeP<sub>2</sub> (300 К)

Вещество фотоэлектрода	$ R  \frac{e}{\text{см}^{-2}}$	$U_{\text{хр.}}$ , мВ	$i_{\text{кз}}$ , мкА	$S$ , эВ <sup>-1</sup>	$\Delta h\nu_m$ , эВ	$\eta^m$ , %	$\eta_{\text{э.м.}}$ , эВ
<i>p</i> -CdGeP <sub>2</sub> <легир.>	10 <sup>10</sup>	+25	≤ +0.1	32	2.6 ÷ 3.2	82	1.72
<i>p</i> -CdGeP <sub>2</sub> <Cu>	10 <sup>11</sup>	+200	+0.5	25	—	80	1.72
<i>p</i> -CdGeP <sub>2</sub> <Ga>	10 <sup>15</sup>	+350	+1.0	27	~ 2.55	82	1.72
<i>n</i> -CdGeP <sub>2</sub> <In>	10 <sup>13</sup>	-400	-1.1	27	> 2.4	78	1.70

в потенциостатическом режиме относительно медного контрэлектрода большой площади при скорости развертки ≈ 40 мВ/с. Периодически рабочий электрод освещался лампой накаливания с плотностью потока ≈ 1 Вт/см<sup>2</sup> и длительностью  $t_n \approx 1$  с. Микроскопические исследования поверхности монокристаллов *n*- и *p*-типа проводимости после непрерывного и длительного (≈ 30 ч) процесса фотопреобразования не обнаружили каких-либо изменений. В спектральных исследованиях фоточувствительности использовались ячейки с платиновым контрэлектродом, освещение линейно поляризованным излучением осуществлялось со стороны электролита вдоль нормали к плоскости (100) фотоэлектрода. Изменение концентрации электронов и дырок в образцах CdGeP<sub>2</sub> осуществлялось за счет легирования различными примесями [3].

Исследования ВАХ показывают, что наиболее четко выпрямляющие свойства выражены в ячейках с фотоэлектродом из вещества *n*-CdGeP<sub>2</sub><In>. Вы-

прямление таких ячеек в отсутствие освещения обычно достигало уровня  $10^4 \div 10^5$  при напряжениях  $U \approx 5$  В. В случае использования нелегированных легированных примесями меди образцов  $p$ -типа проводимости выпрямляющие свойства границы существенно ухудшались. Например, выпрямление ячеек из легированных медью кристаллов резко снижалось до  $2 \div 5$  при  $U \leq 5$  В. Во всех ячейках пропускное направление определяется типом проводимости  $\text{CdGeP}_2$ . Максимальные по абсолютной величине фототоки (см. таблицу) достигнуты в ячейках из кристаллов  $p\text{-CdGeP}_2\langle\text{Ga}\rangle$  и  $n\text{-CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$ , т. е. содержащих примеси, которые позволяют получить наиболее легированные в настоящее время образцы  $n$ - и  $p$ -типа  $\text{CdGeP}_2$ . В целом следует отметить, что стадио-

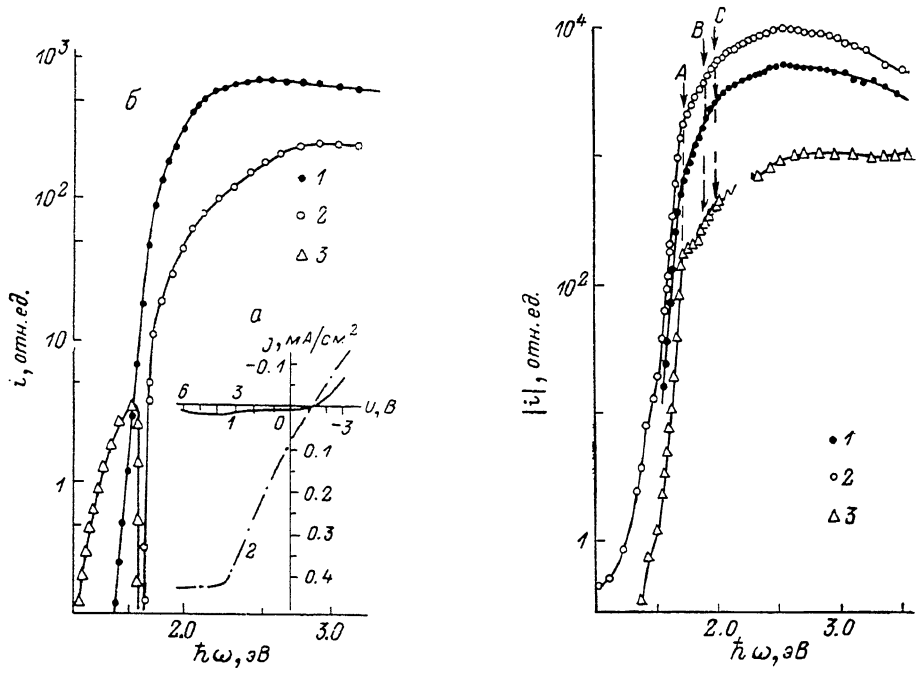


Рис. 1.

*a* — вольтамперные характеристики фотоэлектрохимической ячейки на основе монокристалла  $n\text{-CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$ ;  $T=300$  К; 1 — темновая ВАХ, 2 — при освещении интегральным светом с плотностью  $\approx 1$  Вт/см<sup>2</sup>; электролит 0.001 рН  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; пропускное направление отвечает минусу на  $\text{CdGeP}_2$ ; *b* — спектральные зависимости фоточувствительности барьера на границе  $n\text{-CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$  с дистиллированной водой;  $T=300$  К; неполяризованный свет; 1 — заборное направление  $U_{\text{обр}}=4.5$  В; 2, 3 — пропускное направление  $U_{\text{обр}}=-4.5$  В. Полярность фототока: 1, 3 — плюс, 2 — минус. Указана полярность фотоэлектрода; спектральное разрешение не хуже 1 мэВ.

Рис. 2. Спектральные зависимости фототока барьера на границе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGeP}_2$  в неполяризованном свете при  $U=0$ .

$T=300$  К. Вещество фотоэлектрода: 1 —  $n\text{-CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$ , 2 —  $p\text{-CdGeP}_2\langle\text{Ga}\rangle$ , 3 —  $p\text{-CdGeP}_2$ ; полярность фототока на  $\text{CdGeP}_2$ : 1 — минус, 2, 3 — плюс. Спектральное разрешение не хуже 1 мэВ; освещение со стороны  $\text{H}_2\text{O}$ ; стрелками А, В и С указаны значения энергии межзонных оптических переходов в  $\text{CdGeP}_2$  [1].

нарные и световые ВАХ фотоэлектрохимических ячеек из  $\text{CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$  (рис. 1, *a*) оказались подобными получаемым на таких же исходных кристаллах гетероструктурам  $n\text{-SnO}_2-n\text{-CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$  [4]. Из особенностей обратных ВАХ фотоэлектрохимических ячеек отметим наличие четко фиксируемого при использовании нелегированных кристаллов максимума темнового тока в области  $U_{\text{обр}} \approx 3 \div 4$  В, который в меньшей степени проявился в ячейках из  $\text{CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$  (рис. 1, *a*). Причина этой особенности еще не ясна.

При освещении ячеек со стороны электролита генерируется фотонапряжение  $U_{\text{хх}}$ , знак которого для фотоэлектродов  $n$ -типа проводимости отвечает минусу, а  $p$ -типа — плюсу. Наиболее высокие значения  $U_{\text{хх}}$  получены при использовании легированных кристаллов  $n$ - и  $p$ -типа. Максимальная вольтовая фоточувствительность таких ячеек достигает  $S_V \approx 10^5$  В/Вт при 300 К.

Из спектров фоточувствительности ячеек следует, что фототок короткого замыкания, возникающий под действием генерируемого на таких барьерах фото-

напряжения, течет в пропускном направлении во всей спектральной области фоточувствительности, которая оказалась такой же, что и в гетероструктурах из кристаллов с такими же электрофизическими параметрами [4]. Эти обстоятельства дают основания считать, что фотоактивная область структур электролит— $\text{CdGeP}_2$  локализована в полупроводнике.

Из исследований фототока ячеек также следует, что спектральный контур  $i$  хорошо воспроизводим и не обнаруживает каких-либо изменений во времени, что подтверждает вывод [1] о высокой устойчивости  $\text{CdGeP}_2$  в отношении фотокоррозии. Длинноволновый край  $i(\hbar\omega)$  во всех ячейках экспоненциален и характеризуется крутизной  $s=d(\ln i)/d(\hbar\omega)$ , которая типична для спектров фотоактивного поглощения однородных кристаллов  $\text{CdGeP}_2$  с аналогичным уровнем легирования и твердотельных структур из них [3, 4]. Для ячеек из  $\text{CdGeP}_2(\text{In})$  спектральное положение экспоненциального края  $i(\hbar\omega)$  на 40–60 мэВ смещено относительно спектров для ячеек из нелегированного

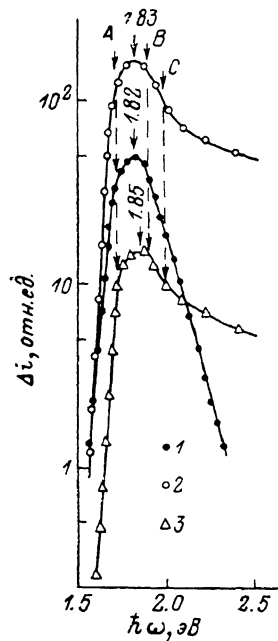


Рис. 3. Спектральные зависимости поляризационной разности фототока  $\Delta i$  ячеек  $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGeP}_2$ .

$T=300$  К; ориентация пластин (100); стрелки А, В и С указывают энергии межзонных переходов в  $\text{CdGeP}_2$ , согласно [3]. 1 —  $n\text{-CdGeP}_2(\text{In})$ , 2 —  $p\text{-CdGeP}_2(\text{Ga})$ , 3 —  $p\text{-CdGeP}_2$ .

вещества, что объясняется оптическими переходами с участием донорных уровней индия.

Главной закономерностью спектров  $i(\hbar\omega)$  ячеек является рост фототока в глубине фундаментального поглощения  $\text{CdGeP}_2$ , так что максимальная фото-

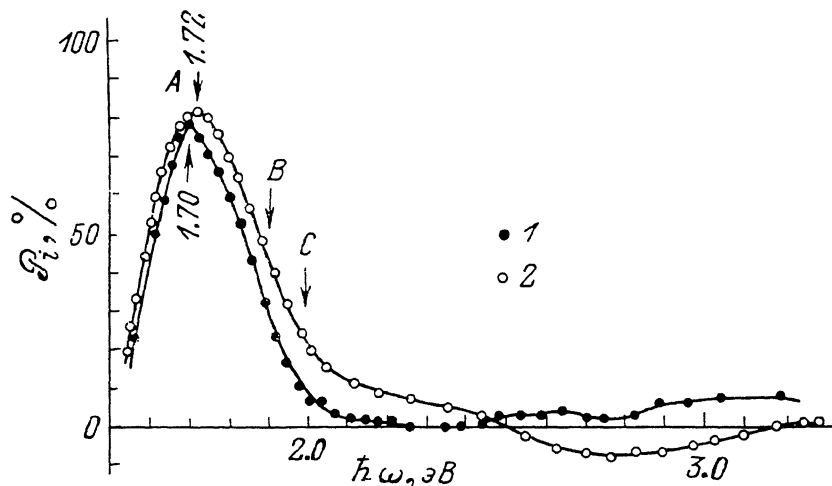


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента естественного фотохроизма ячеек  $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGeP}_2$ .

$T=300$  К; ориентация пластин (100); вещество фотоэлектрода: 1 —  $n\text{-CdGeP}_2(\text{In})$ , 2 —  $p\text{-CdGeP}_2(\text{Ga})$ . Стрелки А, В и С указывают энергии межзонных переходов в  $\text{CdGeP}_2$ , согласно [3].

чувствительность реализуется при энергиях фотонов, которые существенно больше ширины запрещенной зоны  $\text{CdGeP}_2$ . Например, в ячейках  $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGeP}_2(\text{Ga})$  максимум фототока (рис. 2) достигается вблизи  $\hbar\omega_m \approx 2.55$  эВ, тогда как в случае легированных индием и нелегированных фотоэлектродов максимальный фототок наблюдается в более широкой области энергий фотонов  $\Delta\hbar\omega_m$  (см. таблицу), т. е. коротковолновый спад  $i$  в таких

структурах выражен слабо. Если учесть, что создание на  $\text{CdGeP}_2$  твердотельных структур с аналогичным спектральным контуром  $i(\hbar\omega)$  без коротковолнового спада фототока требует воспроизведения определенных технологических условий, а в случае ячеек нужно только ввести кристалл в контакт с электролитом, то преимущества последних становятся неоспоримыми.

Спектры фототока обратно смещенных ячеек (рис. 1, б, кривая 1) аналогичны рассмотренным для случая  $U=0$  (рис. 2). Для прямо смещенных структур (рис. 1, б, кривые 2, 3) в спектре  $i$  возникает инверсия знака фототока, что обусловлено конкуренцией фотопроводимости объема  $\text{CdGeP}_2$  и фотонапряженной барьера электролит—полупроводник ( $i=i_0-i_{\text{ФП}}$ ). В точке инверсии реализуется случай  $i=0$ , и ее спектральное положение может плавно управляться напряжением прямого смещения.

При освещении ячеек линейно поляризованным излучением вдоль нормали к освещаемой плоскости (100)  $\text{CdGeP}_2$  наблюдается поляризационная фоточувствительность, которая подчиняется характерным для фотоактивного поглощения в тройном соединении и структурах на их основе закономерностям [4, 5]. Поляризационная индикатриса фототока во всей области поляризационной фоточувствительности ячеек следует обобщенному закону Малюса [5], и положение ее экстремумов совпадает с положением главных кристаллографических осей [100] и [001]. Поляризационная разность фототока ячеек  $\Delta i = i^{\parallel} - i^{\perp}$ , где  $i^{\parallel}$  и  $i^{\perp}$  — фототоки для  $E \parallel c$  и  $E \perp c$  (рис. 3), в соответствии с правилами отбора для межзонных  $A$ -переходов в  $\text{CdGeP}_2$  [5] положительна и достигает максимума в диапазоне  $1.82 \div 1.85$  эВ, что находится между значениями энергий  $A$ - и  $B$ -переходов. При использовании в качестве фотозлектродов нелегированных или содержащих примесь галлия кристаллов  $\text{CdGeP}_2$  коротковолновый спад  $\Delta i$  менее выражен относительно  $\text{CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$  (рис. 3). Длинноволновая граница  $\Delta i$  характеризуется экспоненциальным законом и обусловлена наступлением прямых  $A$ -переходов. Следует также подчеркнуть, что спектры  $\Delta i$  для ячеек опять-таки сходны с наблюдаемыми в твердотельных поляриметрических структурах [4].

На рис. 4 приведены типичные спектры естественного фотоплетохроизма  $\mathcal{S}_i$  ячеек из легированных монокристаллов  $\text{CdGeP}_2$ . По знаку и абсолютным значениям  $\mathcal{S}_i$  такие структуры не уступают гетеропереходным [4]. Закономерности фотоплетохроизма ячеек следующие. Фотоплетохроизм максимален и положителен вблизи энергии  $A$ -переходов; небольшое смещение  $\hbar\omega_{\mathcal{S}_i}$  (см. таблицу) в ячейках  $\text{H}_2\text{O}-\text{CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$  в длинноволновую область связано с анизотропией фотоактивного примесного поглощения, которая четко проявляется и в других процессах, например в фотолюминесценции  $\text{CdGeP}_2\langle\text{In}\rangle$ . Характерно, что в глубине фундаментального поглощения  $\text{CdGeP}_2$  ( $\hbar\omega > 2$  эВ) естественный фотоплетохроизм ячеек низок, и его величина не выходит за пределы точности определения  $\mathcal{S}_i$ .

С учетом достигнутых на изученных структурах поляризационных параметров следует, что фотозлектрохимические ячейки из легированных индием и галлием кристаллов  $\text{CdGeP}_2$  позволяют обеспечить максимальную азимутальную фоточувствительность  $\Phi_L \approx 2 \cdot 10^3$  В/Вт·град вблизи  $\hbar\omega \approx 1.83$  эВ при 300 К.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Scorati B., Fornarini L. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N 4. P. 948—949.
- [2] Рудь Ю. В., Таиров М. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 615—619.
- [3] Прочухан В. Д., Рудь Ю. В. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 2. С. 209—233.
- [4] Лунев А. В., Рудь Ю. В., Таиров М. А., Удалов Ю. К. // Препринт ФТИ АН СССР. Л., 1987. № 1147.
- [5] Рудь Ю. В. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. Т. 29. В. 8. С. 68—83.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 21.04.1988  
Принята к печати 28.09.1988.