

Фотоэлектрические явления в монокристаллах CdV_2S_4 и структурах на их основе

© А.А. Вайполин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь†, Е.И. Теруков, 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

† Air Force Wright Lab., Wright Patterson AFB, OH, USA

(Получена 2 декабря 2002 г. Принята к печати 3 декабря 2002 г.)

Выращены монокристаллы тройного соединения CdV_2S_4 и выполнены исследования их кристаллической структуры, электрических свойств и оптического поглощения. Показано, что замещение элемента III группы в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ на ванадий приводит к получению кристаллов n -типа проводимости с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $U_n \approx 150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 300 \text{ К}$, которая ограничивается рассеянием на колебаниях решетки. На монокристаллах CdV_2S_4 созданы первые выпрямляющие фоточувствительные структуры, исследованы их фотоэлектрические свойства и сделан вывод о возможности их применения при создании широкодиапазонных фотосенсоров естественного излучения.

Тройные полупроводниковые соединения и их бинарные аналоги обеспечивают управление фундаментальными свойствами алмазоподобных полупроводников за счет вариации природы образующих эти вещества изоэлектронных атомов [1]. В ряде позиционно-упорядоченных полупроводников установлено, что введение в их состав элементов из других периодов позволяет еще более расширить диапазон управления характеристиками этих веществ [2–4]. К примеру, замещение в тройных полупроводниках $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ элементов II группы на элементы VIII ($\text{A}^{\text{II}} \rightarrow \text{A}^{\text{VIII}}$) обеспечивает создание магнитных полупроводников нового класса [2–4]. В данной работе представлены результаты изучения замещения атомов III группы в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ атомами VIII группы (на примере замещения ванадием атомов галлия). В результате выращены монокристаллы CdV_2S_4 и созданы фоточувствительные структуры двух типов, что открыло возможность впервые определить ряд оптоэлектронных параметров этого вещества и выявить перспективы его применения в полупроводниковой электронике.

Монокристаллы CdV_2S_4 получены кристаллизацией из нестехиометрических растворов-расплавов [5]. Рентгеновские исследования показали, что монокристаллы кристаллизуются в кубической гранцентрированной решетке с параметром $a = 5.6577 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ К}$. Обычно эти монокристаллы представляют собой вытянутые вдоль кристаллографического направления $[112]$ призмы или иглы, ограниченные двумя естественными зеркальными плоскостями (111) и двумя (110). Следует подчеркнуть, что такая огранка не соответствует точечной группе симметрии этого кристалла $F43m$. Средние размеры полученных монокристаллов составляют $\sim (6-12) \times (0.4-0.6) \times (0.08-0.15) \text{ мм}^3$. Максимальная скорость роста кристаллов соответствует направлению $[112]$, из-за чего в данном направлении они

вытянуты и часто имеют форму заостренной иглы. Минимальная скорость роста направлена вдоль $[111]$. При освещении белым светом кристаллы CdV_2S_4 непрозрачны, тогда как в отраженном обладают металлическим блеском и имеют светло-серую окраску. Полученные кристаллы по знаку термоэдс при $T = 300 \text{ К}$ обнаруживают электронный тип проводимости. Для измерений коэффициента Холла R и удельной электропроводности σ использовались участки монокристаллов в форме прямоугольного параллелепипеда с естественной огранкой при средних размерах $\sim 0.15 \times 0.5 \times 4 \text{ мм}$. На таких образцах методом сварки в электрическом разряде под микроскопом [6] создавались в нужных местах точечные зонды из серебряной проволоки. В результате этой процедуры образец снабжался 4 потенциальными и 2 токовыми зондами. Контакты были омическими и нейтральными по отношению к освещению. Исследования удельной электропроводности и коэффициента Холла проводились в слабых электрическом и магнитном полях.

На рис. 1 приведены типичные температурные зависимости кинетических коэффициентов σ и R в исследованном интервале температур 140–300 К. Из рис. 1 (кривые 1 и 2) следует, что монокристаллы CdV_2S_4 при комнатной температуре обладают значительной электропроводностью $\sigma \approx 50-60 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, которая плавно растет с понижением температуры. Аналогичный температурный ход обнаруживает и коэффициент Холла, возрастая от 6–7 до 8.5–9 $\text{см}^3/\text{Кл}$ с понижением температуры от 300 до 140 К. Вычисленная концентрация свободных электронов в полученных монокристаллах составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$. Слабое повышение кинетических коэффициентов σ и R с понижением температуры позволяет высказать предположение о существовании достаточно мелких уровней, что в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ еще не наблюдалось [7]. Следовательно, замещение атомов $\text{B}^{\text{III}}(\text{Cd}, \text{Zn}) \rightarrow \text{V}$ приводит к сильному росту проводимости на 10–12 порядков величины,

† E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

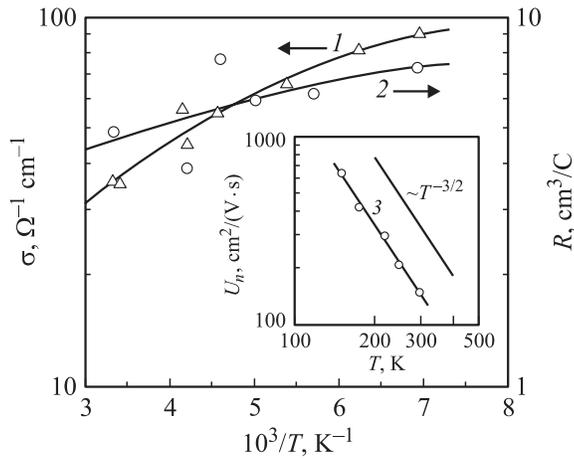


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (1), коэффициента Холла (2) и холловской подвижности электронов (3) монокристалла CdV₂S₄.

например, относительно аналога CdV₂S₄ — CdGa₂S₄ [7]. Вероятно, введение атомов типа ванадия в кристаллы A^{II}B₂^{III}C₄^{VI} может рассматриваться при решении проблемы легирования этих веществ [7]. К числу существенных особенностей электрических свойств монокристаллов CdV₂S₄ следует также отнести:

- а) обнаружение достаточно высокой холловской подвижности электронов $U_n \approx 150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 300 \text{ К}$ и высокой их концентрации $n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$;
- б) рост холловской подвижности с понижением температуры $T < 300 \text{ К}$ по закону $U_n \propto T^{-3/2}$, что позволяет сделать вывод о доминирующем рассеянии электронов на колебаниях решетки [8].

Как видно из рис. 1 (кривая 3), при $T = 140 \text{ К}$ холловская подвижность электронов возрастает до значений $U_n \approx 620 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что свидетельствует о принципиальной возможности получения достаточно совершенных монокристаллов CdV₂S₄. Экстраполяция полученной зависимости $U_n(T)$ к температуре жидкого азота свидетельствует о том, что при сохранении решеточного механизма подвижности возможно достижение в этом тройном соединении значений $U_n \approx 2300 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T = 77 \text{ К}$. Следовательно, тройные соединения нового класса A^{II}B₂^{III}C₄^{VI} являются полупроводниками и могут быть получены с достаточно высокой (для полупроводников сложного состава) подвижностью электронов. Следует при этом отметить, что для тройных аналогов CdV₂S₄ соединений A^{II}B₂^{III}C₄^{VI}, которые изучаются уже достаточно длительное время [4,7], пока не обнаружены кристаллы со значительной подвижностью носителей заряда, а вопрос о механизмах рассеяния в них еще не анализировался.

Методом абсорбционной спектроскопии на полученных монокристаллах CdV₂S₄ столь малых размеров при $T = 300 \text{ К}$ были выполнены также измерения оптического пропускания T_0 , согласно которым вычислялся коэф-

фициент оптического поглощения из соотношения [9]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1 - R_0)^2}{2T_0} + \sqrt{\left[\frac{(1 - R_0)^2}{2T_0} \right]^2 + R_0^2} \right\}, \quad (1)$$

где коэффициент отражения $R_0 \approx 0.3$. На рис. 2 (кривая 1) представлен типичный спектр $\alpha(\hbar\omega)$ для монокристалла CdV₂S₄. Видно, что значительный рост α наблюдается при $\hbar\omega > 1 \text{ эВ}$. При энергиях фотонов выше 1.24 эВ этот рост усиливается и завершается вблизи $\hbar\omega \approx 1.34 \text{ эВ}$. В координатах $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ в спектре коэффициента оптического поглощения удается выделить прямолинейный участок (рис. 2, кривая 2), а его экстраполяция $(\alpha\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ дает значение ширины запрещенной зоны $E'_g \approx 1.22 \text{ эВ}$ при $T = 300 \text{ К}$. С учетом низких значений коэффициента оптического поглощения вблизи E'_g ($\alpha \approx 30 \text{ см}^{-1}$) по аналогии с кристаллами A^{II}B^{IV}C₂^V следует отнести эти межзонные переходы к псевдопрямым [10,11]. Однако очевидно, что окончательный вывод о природе краевого поглощения в CdV₂S₄ требует продвижения в область сильного оптического поглощения ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$), что при имеющихся размерах полученных кристаллов с помощью традиционной абсорбционной спектроскопии оказалось нереализуемым.

Для применения фотоэлектрической спектроскопии при изучении свойств полученных монокристаллов в работе была также предпринята попытка создания фоточувствительных структур на основе монокристаллов CdV₂S₄ *n*-типа. С этой целью изучались возможности

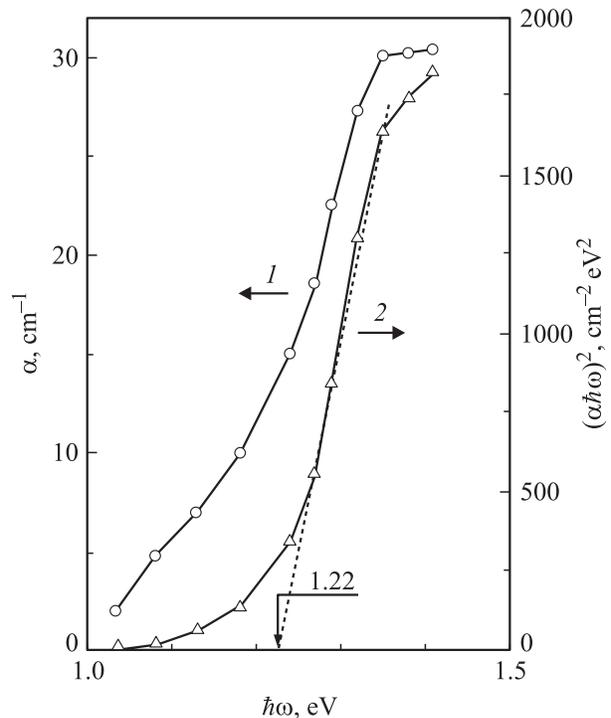


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения в координатах $\alpha - \hbar\omega$ (1) и в координатах $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (2) монокристалла CdV₂S₄ при $T = 300 \text{ К}$.

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

Тип структуры	K	$U_0, \text{В}$	$R_0, \text{Ом}$	n	$S_{\bar{U}}^m, \text{В/Вт}$	$\Delta\hbar\omega, \text{эВ}$
In/ $n\text{-CdV}_2\text{S}_4$	50	0.6	330	~ 1.9	50	2.7–3.3
$\text{H}_2\text{O}/n\text{-CdV}_2\text{S}_4$	20		$\sim 10^5$		10	2.9–3.4

Примечание. K — коэффициент выпрямления ВАХ, n — коэффициент идеальности ВАХ.

контактов изучаемых кристаллов с металлами и жидким электролитом. На основании исследований контактных явлений некоторых металлов (In, Cu, Mo, Au) с плоскостью [111] монокристаллов CdV_2S_4 было установлено, что напыленные вакуумным термическим испарением тонкие пленки индия ($d \approx 0.1\text{ мм}$) обнаруживают четкое выпрямление. На рис. 3 представлена типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) структуры In/ $n\text{-CdV}_2\text{S}_4$. Средние размеры кристаллов CdV_2S_4 составляли $\sim 0.5 \times 0.5 \times 0.1\text{ мм}^3$. При напряжениях смещения $|U| \approx 0.7\text{ В}$ коэффициент выпрямления K в лучших структурах достигает 50 (см. таблицу), причем пропускное направление всегда соответствовало положительной полярности внешнего смещения на барьерном контакте. При $U > 0.8\text{ В}$ вольт-амперные характеристики начинают следовать соотношению

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (2)$$

где напряжение отсечки $U_0 \approx 0.6\text{ В}$ и остаточное сопротивление $R_0 \approx 330\text{--}350\text{ Ом}$ при $T = 300\text{ К}$ для полученных структур In/ CdV_2S_4 . В координатах $\lg I - U$ прямая ветвь ВАХ (рис. 3, кривая 2) при $U_0 \leq 0.3\text{ В}$ следует экспоненциальному закону

$$I_f = I_0 \exp\left(\frac{eU}{nkT} - 1\right) \quad (3)$$

со значением фактора неидеальности $n \approx 1.7\text{--}1.9$, что позволяет высказать предположение о рекомбинационной природе прямого тока [12] в полученных структурах In/ CdV_2S_4 . Обратный ток плавно увеличивается с ростом напряжения по степенному закону $I \propto U^\gamma$, где при $U < 0.35\text{ В}$ показатель $\gamma = 1$, тогда как при $U > 0.7\text{ В}$ ток начинает резко расти и $\gamma \approx 10$, что свидетельствует о наступлении „мягкого“ пробоя.

На монокристаллах CdV_2S_4 , подобно [13], также созданы фотоэлектрохимические ячейки (ФЭХЯ). В случае ячеек $\text{H}_2\text{O}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ наблюдалось выпрямление, характеризуемое коэффициентом $K \approx 20$ при напряжениях $|U| \approx 10\text{ В}$, тогда как значения сопротивлений R_0 были существенно более высокими, чем для твердотельных структур In/ CdV_2S_2 (см. таблицу). Столь высокие значения R_0 характерны вообще для ФЭХЯ [13] и опре-

деляются в основном проводящими свойствами электролита. Пропускное направление полученных ячеек $\text{H}_2\text{O}/\text{CdV}_2\text{S}_4$, как правило, всегда соответствует отрицательной полярности внешнего смещения на кристалле CdV_2S_4 .

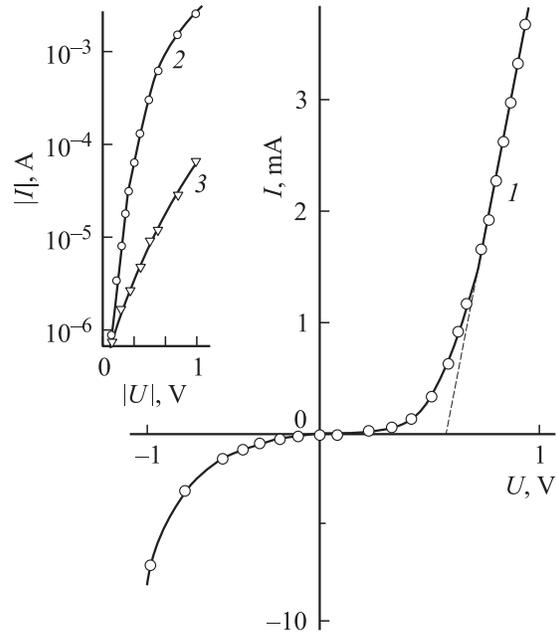


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика структуры In/ $n\text{-CdV}_2\text{S}_4$ в координатах $I - U$ (I) и на вставке — в координатах $\lg I - U$ (2 — прямая ветвь, 3 — обратная) при $T = 300\text{ К}$. Пропускное направление реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на кристалле CdV_2S_4 .

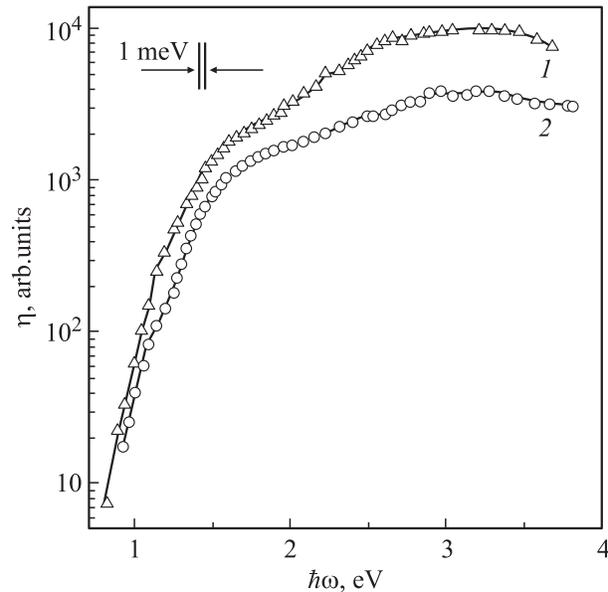


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур на основе монокристаллов $n\text{-CdV}_2\text{S}_4$ при $T = 300\text{ К}$ (1 — In/ CdV_2S_4 , 2 — $\text{H}_2\text{O}/\text{CdV}_2\text{S}_4$). Спектральное разрешение не ниже 1 мэВ. Освещение структур со стороны барьерных контактов.

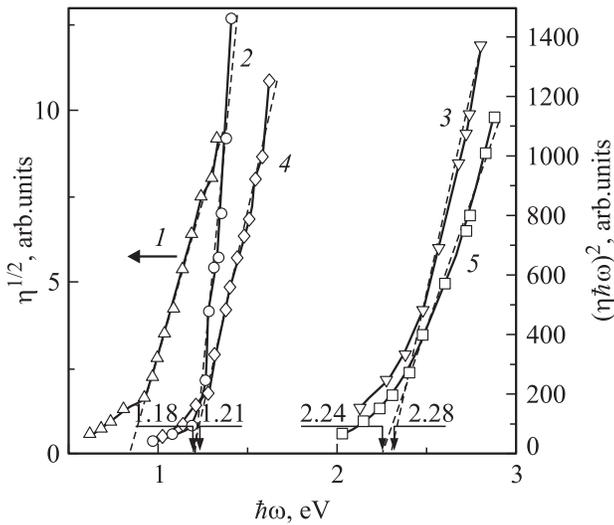


Рис. 5. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур на основе монокристаллов $n\text{-CdV}_2\text{S}_4$ при $T = 300\text{ K}$: 1 — в координатах $\eta^{1/2} - \hbar\omega$, 2–5 — $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$. Исследованные структуры: 1–3 — $\text{In}/\text{CdV}_2\text{S}_4$; 4, 5 — $\text{H}_2\text{O}/\text{CdV}_2\text{S}_4$. Освещение неполяризованным излучением со стороны барьерного контакта.

При освещении обоих типов полученных структур неполяризованным излучением обнаруживается фотовольтаический эффект. Знак фотонапряжения в структурах $\text{In}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ оказывается одинаковым и не зависит от геометрии их освещения и энергии фотонов. Отрицательная полярность фотонапряжения соответствует кристаллу CdV_2S_4 , что согласуется с направлением выпрямления в полученных структурах. Максимальная вольтвая чувствительность обычно наблюдается при освещении структур со стороны барьерного контакта (In и H_2O) и в структурах $\text{In}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ достигает $S_V^m = 50\text{ В/Вт}$ при $T = 300\text{ K}$ (см. таблицу). Следует также указать на отсутствие выраженных эффектов деградации фоточувствительности в созданных структурах.

На рис. 4 приведены типичные для структур $\text{In}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$. Из этих зависимостей видно, что в обоих типах структур фоточувствительность наблюдается в широком спектральном диапазоне, причем спектральный контур $\eta(\hbar\omega)$ для этих различных по природе структур оказался весьма близким. Рост фоточувствительности во всех исследованных структурах начинается при энергиях фотонов $\hbar\omega \gtrsim 0.8\text{ эВ}$, а максимальная фоточувствительность достигается в диапазоне $\Delta\hbar\omega$ от 2.7 до 3.4 эВ, тогда как резкого коротковолнового спада η не обнаруживается. Поэтому для количественной характеристики широкополосности спектров фоточувствительности можно сделать оценку полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте $\delta \geq 2\text{ эВ}$. Это позволяет высказать предположение о достаточно

высокой эффективности собирания фотогенерированных пар в структурах на монокристаллах CdV_2S_4 .

На рис. 5 демонстрируются примеры анализа спектров $\eta(\hbar\omega)$ для типичных структур. Как следует из рис. 5 (кривая 1), длинноволновая часть спектров фоточувствительности поверхностно-барьерных структур $\text{In}/\text{CdV}_2\text{S}_4$ подчиняется закону Фаулера [14], что может служить основанием для вывода об эмиссии фотогенерированных носителей заряда через барьер. Из экстраполяции линейного участка зависимости $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ можно оценить высоту энергетического барьера в таких структурах $\varphi_B \approx 0.6\text{--}0.9\text{ эВ}$ для различных образцов, которая согласуется с величиной напряжения отсечки U_0 в вольт-амперных характеристиках (рис. 3) полученных структур. Длинноволновый рост квантовой эффективности фотопреобразования описывается законом

$$\eta\hbar\omega = A(E_g - \hbar\omega)^{1/2}, \quad (4)$$

что, согласно [15], дает основание считать переходы прямыми и из экстраполяции $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ для разных структур определить $E_g' \approx 1.18\text{--}1.21\text{ эВ}$ (кривые 2, 4 на рис. 5). Следует подчеркнуть, что этот анализ хорошо согласуется с подобным анализом спектров $\alpha(\hbar\omega)$ монокристаллов, на которых создавались фоточувствительные структуры (рис. 2).

Из рис. 5 также следует, что прямолинейный участок в зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ обоих типов барьеров имеется и в коротковолновой спектральной области фоточувствительности, а его экстраполяция $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ дает значение $E_g \approx 2.22\text{--}2.28\text{ эВ}$. Эта величина энергии межзонных переходов приходится на область высокого оптического поглощения и поэтому может быть связана с прямыми межзонами переходами в соединении CdV_2S_4 . Подчеркнем, что величины E_g' и E_g практически не зависят от типа созданных энергетических барьеров на одном и том же полупроводниковом соединении. Этот факт является еще одним свидетельством в пользу того, что найденные величины E_g' и E_g являются фундаментальными параметрами монокристаллов CdV_2S_4 .

Таким образом, выполненные исследования показывают, что тройное соединение CdV_2S_4 может быть отнесено к полупроводникам, которые перспективны в разработках фотодетекторов естественного излучения от инфракрасного до ультрафиолетового спектрального диапазона.

Работа поддержана грантом ISTC-2008.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] M. Eibshuts, H. Herman, S. Shtrikman. *Sol. St. Commun.*, **5**, 529 (1967).
- [3] T. Kanomatra, H. Ido, T. Kaneko. *J. Phys. Soc. Jap.*, **34**, 564 (1973).

- [4] Р.Н. Бекимбетов, Н.Н. Константинова, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. Изв. АН СССР; Журн. неорганич. матер., **24**, 1969 (1988).
- [5] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, **12**, 208 (1978).
- [6] Н.А. Горюнова, Ф.П. Кесаманлы, Д.Н. Наследов, В.В. Негрескул, Ю.В. Рудь, С.В. Слободчиков. ДАН СССР, **160**, 633 (1965).
- [7] А.Н. Георгобидани, С.Н. Радауцан, И.М. Тигинягу. ФТП, **19**, 193 (1985).
- [8] Ф.Дж. Блат. *Теория подвижности электронов в твердых телах* (М., ИИЛ, 1963).
- [9] H.Y. Fan, M.O. Becker. Proc. Conf. of Semiconducting Materials (Academic Press, N. Y., 1951) p. 132.
- [10] Ю.А. Валсов, А.А. Лебедев, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **2** (22), 1042 (1976).
- [11] А.Ю. Шилейка. В кн.: *Многодолинные полупроводники*, под ред. Ю.К. Пожела (Вильнюс, Мокслас, 1978) с. 143.
- [12] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1973).
- [13] Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. ФТП, **21**, 615 (1987).
- [14] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [15] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Т.А. Полянская

Photovoltaic effects on CdV₂S₄ single crystals and structures on its

A.A. Vaipolin, Yu.A. Nikolaev, I.K. Polushina,
V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, N. Fernelius†

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

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

† Air Force Wright Lab.,
Wright Patterson AFB, OH, USA

Abstract The CdV₂S₄ single crystals were first grown and their lattice structure, electrical properties and optical absorption were studied. It has been shown, that substituting the III group element of Periodical table in A^{II}B^{III}C₄^{VI} compounds to vanadium leads to formation of an *n*-type crystal (*n* being 10¹⁸ cm⁻³) with the Hall mobility $U \approx 150 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at $T = 300 \text{ K}$, which was limited by the lattice thermal scattering. The photosensitive structures on CdV₂S₄ single crystals were obtained and photoelectrical characteristics were investigated for the first time. The conclusion has been drawn that there are possibilities of practical applications for a wide-band photosensor of natural optical radiation.