

©1995 г.

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В GaP ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ: ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОРОТКОВОЛНОВОЙ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Ю.А.Гольберг, О.В.Константинов, Е.А.Поссе, Б.В.Царенков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 25 июля 1994 г. Принята к печати 1 августа 1994 г.)

Изучались температурные зависимости квантовой эффективности фотоэлектродпреобразования GaP поверхностно-барьерных структур в области прямых оптических переходов ( $h\nu > 2.8$  эВ), когда эффективная длина поглощения света существенно меньше длины фотоэлектроактивной области; интервал температур 120–360 К.

Показано экспериментально, что коротковолновая квантовая эффективность структур с ростом температуры возрастает. Сделано заключение, что это возрастание вызвано температурным ростом внутреннего квантового выхода фотоэффекта в GaP, а не температурным изменением потерь неравновесных носителей заряда.

Экспериментальные результаты объяснены экситонной моделью фотоэффекта, согласно которой коротковолновый свет генерирует не только свободные носители заряда, но и экситоны. Термодиссоциация экситонов вызывает увеличение концентрации неравновесных носителей заряда, что приводит к температурному росту внутреннего квантового выхода фотоэффекта.

1. Поверхностно-барьерные структуры на основе GaP, как известно, широко используются для создания детекторов ультрафиолетового излучения. Коротковолновая квантовая эффективность таких структур изучалась ранее, как правило, при комнатной температуре [1,2]. Лишь в работе [3] приводятся данные о температурной стабильности GaP поверхностно-барьерных фотоприемников: температурное изменение коротковолновой ( $h\nu > 2.8$  эВ) квантовой эффективности в интервале температур  $-10 \div +60^\circ\text{C}$  не превышает 0.1% град.

Для объяснения механизма коротковолнового фотоэлектродпреобразования в поверхностно-барьерных структурах был предложен ряд моделей [4,5], основанных на особенностях фотогенерации горячих носителей заряда и их транспорта. В этих моделях подразаивается, что квантовый выход внутреннего фотоэффекта в полупроводнике равен единице (каждый поглощенный фотон генерирует одну

электронно-дырочную пару), а квантовая эффективность фотоэлектропреобразования структуры ограничивается только последующими потерями фотоносителей. Однако этих моделей оказалось недостаточно, чтобы объяснить все особенности коротковолнового фотоэффекта.

В настоящей работе проведено детальное исследование температурной зависимости коротковолновой квантовой эффективности фотоэлектропреобразования GaP поверхностно-барьерных структур. Неожиданным оказалось то, что в интервале температур 120–360 К температурный рост квантовой эффективности  $\gamma$  является сильным (например, при  $h\nu = 3.4$  эВ величина  $\gamma$  возрастает в 1.7 раза при повышении температуры на 240 К). Такое возрастание  $\gamma$  нельзя объяснить ни температурным изменением коэффициентом отражения света, ни температурным изменением потерь фотоносителей.

Мы пришли к выводу, что температурная зависимость квантовой эффективности связана с тем, что внутренний квантовый выход фотоэффекта меньше единицы: поглощенный полупроводником фотон генерирует не только свободные электронно-дырочные пары, но и экситоны (электрон в X-долине, дырка в  $\Gamma$ -долине). Эти экситоны захватываются либо на изоэлектронные, либо на другие примесные центры в окрестностях границы слоя объемного заряда с квазинейтральной толщиной. При низкой температуре экситоны аннигилируют, а при высокой — термически диссоциируют с образованием свободных электронно-дырочных пар, что и приводит к температурному росту квантовой эффективности фотоэлектропреобразования.

2. Объектами исследования были поверхностно-барьерные структуры Au-n-GaP. Структура представляет собой пластину GaP, на одной стороне которой находится полупрозрачный барьерный контакт (слой Au), а на противоположной — омический контакт (In). Пластинки имели концентрацию электронов  $n = (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (300 К) и были ориентированы по кристаллографическим плоскостям (100), либо — (111). Исходные кристаллы GaP, были выращены методом Чохральского. Омический контакт создавался сплавлением In в пластинку GaP, а барьерный — химическим осаждением золота [6,7]. Толщина пластин — 0.02 см, площадь поверхности — 0.2 см<sup>2</sup>.

3. Предметом исследования была температурная зависимость коротковолновой квантовой эффективности GaP поверхностно-барьерных

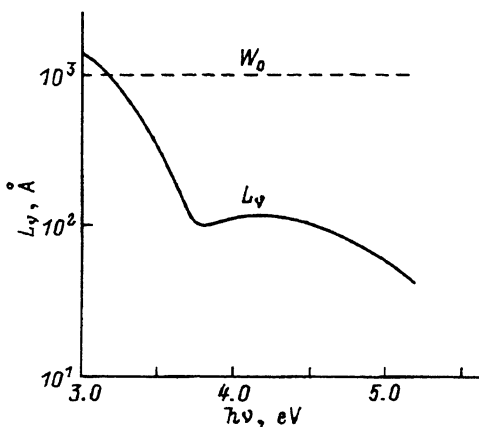
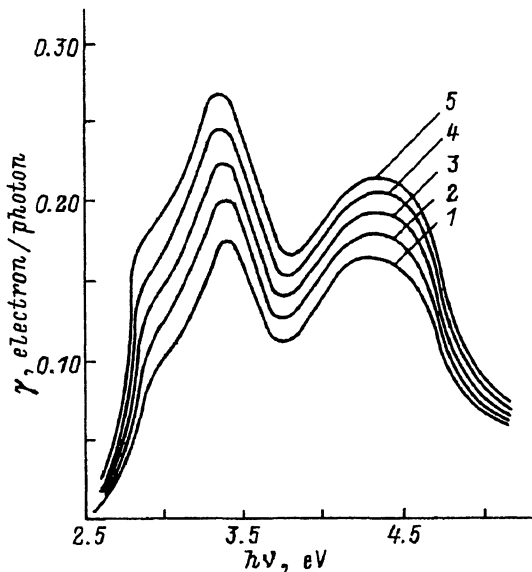


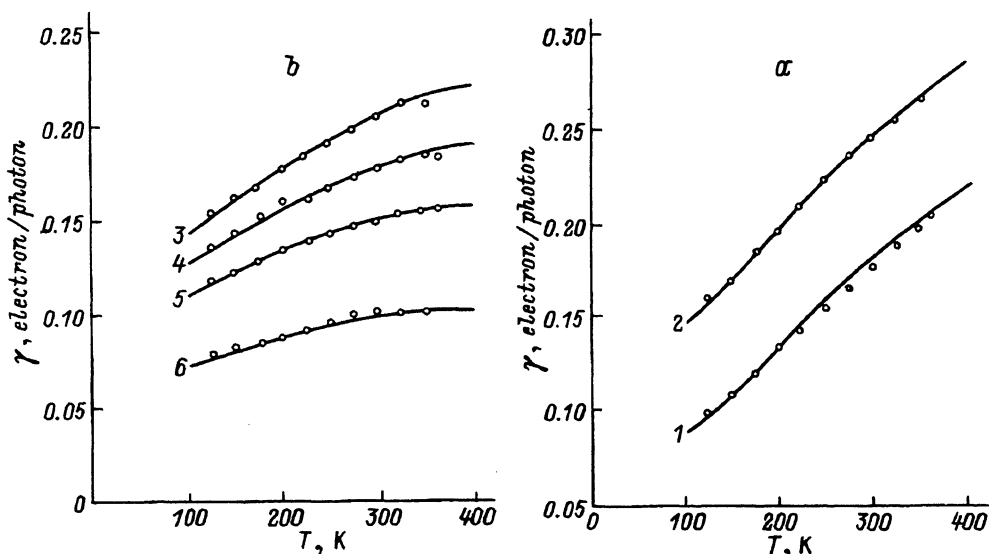
Рис. 1. Зависимость эффективной длины поглощения света  $L_v$  в GaP от энергии фотонов  $h\nu$  (300 К) [8]. Горизонтальная штриховая линия показывает ширину слоя объемного заряда  $W_0$  в поверхностно-барьерной структуре Au-n-GaP при  $n = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (300 К).



**Рис. 2.** Спектры квантовой эффективности  $\gamma$  поверхностно-барьерных структур Au-n-GaP при различных температурах  $T$ .  $T$ , К: 1 — 150, 2 — 200, 3 — 250, 4 — 300, 5 — 350.

структур в интервале энергий фотонов  $\hbar\nu = 3.0\text{--}5.2$  эВ и диапазоне температур 120–360 К.

Эффективная длина поглощения света  $L_\nu = \alpha_\nu^{-1}$  ( $\alpha_\nu$  — коэффициент поглощения света) в этом интервале энергий фотонов [8] существенно меньше длины фотоэлектроактивной области (ширины слоя объемного заряда  $W_0$  + диффузионной длины дырок  $L_h$ ; при  $T = 300$  К  $W_0 \approx 0.1$  мкм и  $L_h \approx 0.5$  мкм) (рис. 1).



**Рис. 3.** Температурная зависимость квантовой эффективности  $\gamma$  поверхностно-барьерных структур Au-n-GaP в интервале энергий фотонов  $\hbar\nu = 3.06\text{--}3.4$  эВ (а) и  $3.98\text{--}4.91$  эВ (б); точки — эксперимент, линии — зависимости, рассчитанные по формуле (4).  $\hbar\nu$ , эВ: 1 — 3.06, 2 — 3.4, 3 — 3.98, 4 — 4.42, 5 — 4.7, 6 — 4.91.

Спектры фототока измерялись с помощью монохроматора ДМР-4 с использованием термостата с сапфировым окном. Исследуемые структуры изучались в режиме фототока короткого замыкания.

Квантовая эффективность  $\gamma$  (электрон/фотон) измерялись по отношению к падающему свету и вычислялась по формуле  $\gamma = I_{hv}/P$ , где  $I$  — фототок (А),  $P$  — поток падающего света (Вт),  $h\nu$  — энергия фотонов (эВ).

4. Результаты изучения температурной зависимости коротковолновой квантовой эффективности  $\gamma$  (рис. 2 и 3, *a, b*) таковы:

— с ростом температуры от 120 до 360 К квантовая эффективность структур возрастает;

— температурный рост квантовой эффективности тем слабее, чем выше энергия фотонов: увеличение  $T$  в 3 раза приводит к увеличению  $\gamma$  для  $h\nu = 3.06$  эВ в 2.2 раза, а для  $h\nu = 4.91$  эВ — в 1.3 раза;

— при высоких энергиях фотонов ( $h\nu > 3.4$  эВ) зависимость квантовой эффективности от температуры стремится к насыщению, начиная с 300 К.

5. Проанализируем возможные причины температурного роста квантовой эффективности фотоэлектропреобразования  $\gamma$ , которая определяется коэффициентом отражения света от поверхности  $R$ , внутренним квантовым выходом фотоэффекта  $\eta$  и коэффициентом потерь неравновесных носителей заряда  $\delta$ :

$$\gamma = (1 - R)\eta(1 - \delta).$$

Рассмотрим, как должны изменяться  $R$  и  $\delta$  с ростом температуры, и выясним, как это может повлиять на температурный рост  $\gamma$ .

Температурный рост  $\gamma$  не может происходить из-за температурного изменения световых потерь, так как отражение света с ростом температуры может только слегка увеличиваться: коэффициент отражения  $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$  с ростом  $T$  несколько возрастает из-за роста показателя преломления  $n = \sqrt{\epsilon}$ , вследствие небольшого возрастания диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

Выделим два основных вида потерь фотоносителей:

— объемные потери, связанные с рекомбинацией фотодырок с электронами;

— поверхностные потери, связанные с поверхностной рекомбинацией и эмиссией фотоэлектрона в металл.

Температурный рост  $\gamma$  не может быть вызван возможным ослаблением объемных рекомбинационных потерь с ростом температуры, так как длина фотоэлектроактивной области ( $W_0 + L_h$ ) во всем интервале температур остается существенно больше эффективной длины поглощения света  $L_\nu$  в коротковолновой области.

Температурный рост  $\gamma$  не может быть вызван и температурным изменением поверхностных потерь, поскольку поверхностная рекомбинация в  $m-s$ -структурах, как следует из теоретической работы [9], даже в случае термализованных носителей не существенна по сравнению с термоэмиссией фотоэлектронов в металл; потери же за счет эмиссии в металл должны возрастать, а не падать с ростом  $T$ , как для термализованных фотоэлектронов, так и для горячих (хотя для горячих существенно слабее).

Итак, экспериментально наблюдаемый температурный рост  $\gamma$  не может быть вызван температурным изменением потерь фотоносителей. Следовательно, остается заключить, что температурное изменение  $\gamma$  должно быть связано с температурным изменением внутреннего квантового выхода  $\eta$ .

6. Введем в рассмотрение экситонную модель фотоэффекта и выясним возможное влияние экситонов на температурное изменение внутреннего квантового выхода фотоэффекта  $\eta$ .

Из анализа экспериментальных результатов следует, что внутренний квантовый выход фотоэффекта  $\eta < 1$ . Из этого заключаем, что при поглощении света возникают не только неравновесные свободные носители заряда, но и неравновесные связанные состояния электрона и дырки. Мы предполагаем, что эти связанные состояния представляют собой непрямые экситоны (электрон в  $X$ -долине, дырка в  $\Gamma$ -долине). Эти экситоны могут либо термодиссоциировать, создавая дополнительные (по отношению к непосредственно генерируемым) неравновесные носители, либо аннигилировать, приводя к потерям квантовой эффективности.

Таким образом, внутренний квантовый выход  $\eta$  складывается из квантового выхода  $\eta_0$ , вызываемого непосредственно фотогенерированными свободными носителями, и квантового выхода  $\eta_{ex}$ , обусловленного теми свободными носителями, которые возникают в результате термодиссоциации фотогенерированных экситонов:

$$\eta = \eta_0 + \eta_{ex} = \eta_0(1 + \eta_{ex}/\eta_0). \quad (1)$$

Отношение числа термодиссоциируемых экситонов, которые создают дополнительные неравновесные носители заряда, к числу непосредственно фотогенерируемых неравновесных носителей должно экспоненциально зависеть от температуры  $T$ :

$$\eta_{ex}/\eta_0 = X \exp(-\varepsilon_{ex}/kT), \quad (2)$$

где  $X$  — отношение полного числа фотогенерируемых экситонов к числу непосредственно генерируемых фотоносителей;  $\varepsilon_{ex}$  — энергия связи экситона,  $k$  — постоянная Больцмана, а множитель  $\exp(-\varepsilon_{ex}/kT)$  дает степень термической диссоциации экситонов. В результате

$$\eta = \eta_0[1 + X \exp(-\varepsilon_{ex}/kT)]. \quad (3)$$

Таким образом, экспериментально измеряемая квантовая эффективность  $\gamma$  может быть представлена в виде

$$\gamma = A[1 + X \exp(-\varepsilon_{ex}/kT)], \quad (4)$$

где  $A$  — коэффициент, не зависящий от  $X$  и слабо зависящий от  $T$  (п. 5).

7. Проанализируем экспериментальные результаты исследования температурной зависимости коротковолновой квантовой эффективности, основываясь на экситонной модели. Согласно этой модели следует ожидать, что:

— квантовая эффективность с ростом температуры будет возрастать из-за увеличения концентрации неравновесных носителей заряда вследствие термодиссоциации части экситонов;

— квантовая эффективность при достаточно высоких температурных будет насыщаться вследствие термодиссоциации всех экситонов.

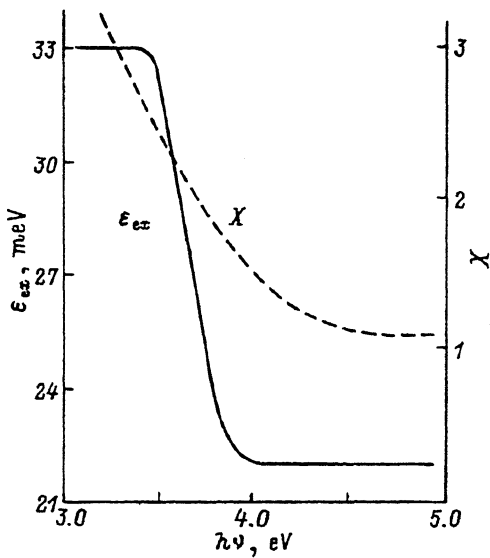


Рис. 4. Зависимость энергии связи экситонов  $\varepsilon_{ex}$  (сплошная линия) и отношения полного числа фотогенерируемых экситонов к числу непосредственно генерируемых фотоносителей  $X$  (штриховая линия) от энергии фотонов  $h\nu$ .

Именно такие закономерности и были выявлены экспериментально (п. 4).

Для определения  $\varepsilon_{ex}$  и  $X$  были использованы экспериментальные значения квантовой эффективности для фиксированной энергии фотонов при трех различных температурах (рис. 3, *a, b*). Обозначим эти температуры как  $T_1 < T_2 < T_3$ , а соответствующие им эффективности через  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Если допустить, что параметр  $A$  не зависит от  $T$ , то его можно исключить, взяв отношения  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$ :

$$\beta_{21} = \gamma_2/\gamma_1, \quad \beta_{31} = \gamma_3/\gamma_1. \quad (5)$$

После этого можно выразить параметр  $X$  через эти отношения:

$$X = \frac{\beta_{21} - 1}{\exp(-\theta/T_2) - \beta_{21} \exp(-\theta/T_1)}, \quad (6)$$

где  $\theta = \varepsilon_{ex}/k$ . Аналогичное выражение для  $X$  получаем с использованием  $\beta_{31}$  и  $T_3$ . Взяв отношение полученных таким образом выражений, мы приходим к окончательному уравнению для определения энергии связи экситона  $\varepsilon_{ex}$ :

$$1 = \frac{\beta_{31} - 1}{\beta_{21} - 1} \cdot \frac{\exp(-\theta/T_2) - \beta_{21} \exp(-\theta/T_1)}{\exp(-\theta/T_3) - \beta_{31} \exp(-\theta/T_1)}. \quad (7)$$

Правая часть (7) является известной функцией параметра  $\theta$ . Построив ее, находим то значение  $\theta$ , при котором она равна единице. Далее определяем параметр  $X$  по формуле (6).

Зависимости  $\varepsilon_{ex}$  и  $X$  от энергии фотонов  $h\nu$ , полученные из температурных зависимостей  $\gamma$  (рис. 3) с использованием выражений (6) и (7), представлены на рис. 4. Из этого рисунка видно, что с ростом  $h\nu$  уменьшается как энергия связи экситонов  $\varepsilon_{ex}$ , так и относительное число фотогенерируемых экситонов  $X$ . Экситоны с меньшей энергией связи диссоциируют при меньших температурах, что объясняет замедление температурного роста квантовой эффективности при больших энергиях фотонов.

Энергия связи экситонов оказывались равными  $\approx 33$  мэВ при  $h\nu \leq 3.4$  эВ и  $\approx 22$  мэВ при  $h\nu \geq 4$  эВ, что близко к литературным данным. Так для экситонов, связанных на азотном центре,  $\varepsilon_{ex} \approx 33$  мэВ [10]; для экситонов, связанных на неионизованных донорных центрах,  $\varepsilon_{ex}$ , по данным [11], в 1.2 раза больше энергии связи свободного экситона (22 мэВ). Из рис. 3, а, б видно, что экспериментальные (точки) и рассчитанные по формуле (4) (линии) температурные зависимости достаточно хорошо совпадают при значениях  $X$  и  $\varepsilon_{ex}$ , приведенных на рис. 4.

Отметим, что экситоны не могут находиться в области сильного поля из-за их разрушения полем; экситоны не могут достаточно длительное время находиться и в квазинейтральной области из-за экранирующего действия свободных носителей заряда. Поэтому мы предполагаем, что эти экситоны, связанные на донорных или изовалентных центрах, находятся главным образом на краю слоя объемного заряда вблизи квазинейтральной толщи.

Итак, можно утверждать, что представленные экспериментальные закономерности подтверждают модель экситонного фотоэлектрического эффекта.

Мы признательны Н.И. Иванченко за помощь в выполнении данной работы.

Работа была поддержана, в частности, индивидуальными грантами (1993 г.) Международного научного фонда Дж. Сороса и Фондом фундаментальных исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе, которым мы благодарны.

#### Список литературы

- [1] Б.В. Царенков, Ю.А. Гольдберг, Г.В. Гусев, В.И. Огурцов. ФТП, **8**, 410 (1974).
- [2] Е.Н. Вигдорович, Ю.А. Гольдберг, М.Г. Дурдымурадова, Д. Мелебаев, Б.В. Царенков. ФТП, **25**, 1419 (1991).
- [3] Catalog «Hamamatsu», *Photodiodes* (1991).
- [4] О.В. Константинов, О.А. Мезрин, Б.В. Царенков. ФТП, **22**, 129 (1988).
- [5] Ю.А. Гольдберг, Т.В. Львова, О.А. Мезрин, С.И. Трошков, Б.В. Царенков. ФТП, **24**, 1835 (1990).
- [6] Ю.А. Гольдберг, Б.В. Царенков. А.с. СССР № 392845 (1975).
- [7] Ю.А. Гольдберг, Т.В. Львова, Б.В. Царенков. ПТЭ, 212 (1976).
- [8] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B.*, **27**, 985 (1983).
- [9] Б.И. Резников, Г.В. Царенков. ФТП, **25**, 1922 (1991).
- [10] М.В. Лукин, А.Н. Пихтин. Письма ЖЭТФ, **42**, 201 (1985).
- [11] G.F. Glinski, A.A. Kopylov, A.N. Pichtin. *Sol. St. Commun*, **30**, 631 (1979).

Редактор В.В. Чалдышев

**Photoelectric Effect in GaP surface-barrier structures:  
temperature dependence of the shortwave quantum efficiency**

*Yu.A. Goldberg, O.V. Konstantinov, E.A. Posse, B.V. Tsarenkov*

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