

指数掺杂透射式 GaAs 光电阴极表面光电压谱研究

陈 亮^{1,2} 钱芸生¹ 常本康¹ 张益军¹

(¹南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)
(²中国计量学院光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 通过求解一维稳态少数载流子扩散方程, 推导了指数掺杂和均匀掺杂的透射式 GaAs 光电阴极表面光电压谱理论方程。利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)外延生长了发射层厚度相同、掺杂结构不同的两款透射式阴极材料。通过表面光电压谱实验测试和理论拟合发现指数掺杂结构在发射层厚度和后界面复合速率相同的情况下能够有效提高阴极电子扩散长度, 这主要由于内建电场能够促使光生电子通过扩散和电场漂移两种方式向表面运动, 从而最终提升阴极的发射效率和表面光电压谱。利用能带计算公式和电子散射理论对这两种不同结构材料的表面光电压谱进行了详细分析。

关键词 光电子学; GaAs 光电阴极; 表面光电压谱; 电子扩散长度

中图分类号 TN214; O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0906002

Research on Surface Photovoltage Spectroscopy for Exponential Doping Transmission-Mode GaAs Photocathodes

Chen Liang^{1,2} Qian Yunsheng¹ Chang Benkang¹ Zhang Yijun¹

¹*Institute of Electronic Engineering & Optoelectronics Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China*

²*Institute of Optoelectronics Technology, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China*

Abstract By solving the one-dimensional diffusion equation for equilibrium minority carriers of transmission-mode GaAs photocathodes, the equations for surface photovoltage spectroscopy of exponential and uniform doping transmission-mode GaAs photocathodes are deduced. Through metal organic chemistry vaporation deposition (MOCVD) technique, two GaAs photocathodes of different doping structures with the same active layer depth are designed. By measuring and theoretically emulating the surface photovoltage spectroscopy curves for two materials, the exponential doping structure can well increase the electric diffusion length for transmission-mode GaAs photocathodes. The reason is that the internal electric field can drive the photo-excited electrons to move toward surface barriers through both diffusing and electric field drifting, thus can finally elevate the emission efficiency and the surface photovoltage spectroscopy. The difference of two surface photovoltage spectroscopy waves can be well explained by the internal energy band equations and electron scattering theory.

Key words optoelectronics; GaAs photocathode; surface photovoltage spectroscopy; electron diffusion length

OCIS codes 040.7190; 160.1890; 230.0040; 260.7210

1 引 言

具有负电子亲和势的 GaAs 光电阴极具有量子效率高、暗发射小、发射电子的能量分布及角分布集

中、长波阈可调、长波响应扩展潜力大等优点, 因此在高性能微光像增强器、高能物理、自旋电子学等众多领域获得了广泛的应用。GaAs 光电阴极光谱响

收稿日期: 2011-02-14; **收到修改稿日期**: 2011-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(60678043, 60801036)和国家质检总局项目(2008QK328)资助课题。

作者简介: 陈 亮(1981—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事光电探测材料及器件等方面的研究。

E-mail: sunembed@yahoo.com.cn(中国光学学会会员号: 2100221)

导师简介: 钱芸生(1968—), 男, 博士, 教授, 主要从事微光和红外成像器件与系统及相关测试技术等方面的研究。

E-mail: yshqian@mail.njust.edu.cn

应特性的提高主要依赖于材料性能和制备工艺两个方面,人们在这些方面都进行了大量的研究工作^[1]。通过激活工艺的优化可以有效提高阴极量子效率和稳定性,而随着外延生长技术的不断进步,阴极材料的生长性能也有了明显的改善,如增加了材料的电子扩散长度并且降低了材料的后界面复合速率。指数掺杂(EDM)结构的 GaAs 光电阴极即由 GaAs 材料体内到发射表面掺杂浓度从高到低依照指数函数变化进行掺杂,由于能够在 GaAs 光电阴极体内形成有利于光电子向表面运动的内建电场,使得光电子能够借助内建电场的能量增加扩散长度,从而最终提高光电阴极材料的量子效率^[2]。为了更好地研究指数掺杂结构对 GaAs 光电阴极性能的影响,许多研究者展开了深入的研究,但对电子扩散长度、后界面复合速率以及内建电场等与材料性能紧密相关的参数的测量和评价主要依靠阴极材料 Cs/O 激活后的光谱响应曲线进行研究,由于光谱响应曲线很容易受到 Cs/O 激活工艺、表面势垒结构、表面清洗工艺以及电子溢出几率等条件的影响,因此对光电阴极的本征材料性能未能进行准确的测试和评价。为了更好地进行 GaAs 光电阴极材料性能的评价和研究,本文引入表面光电压谱测量对阴极材料在激活前进行评价测试,从而使得阴极材料性能的测试能够不受激活工艺的影响^[3]。

2 指数掺杂阴极能带结构及其表面光电压谱公式

通常把 p 型掺杂浓度保持一致的阴极称为均匀掺杂(UDM)GaAs 光电阴极,把从后界面到表面的 p 型掺杂浓度按照指数函数变化的阴极称为指数掺杂的 GaAs 光电阴极^[4,5],其变化形式为

$$N(x) = N_0 \exp(-Ax), \quad (1)$$

式中 x 为发射层内某点离后界面(GaAlAs/GaAs 界面)的距离, A 为指数掺杂系数, N_0 为初始掺杂浓度,即后界面处的掺杂浓度, $N(x)$ 为 x 处的掺杂浓度。p 型 GaAs 半导体材料在室温下一般处于全电离状态,此时 GaAs 材料费米能级 E_F 与掺杂浓度的关系为^[6,7]

$$E_F = E_V - k_0 T \ln \frac{N_A}{N_V}, \quad (2)$$

式中 E_V 为价带能级, k_0 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, N_A 为 p 型掺杂浓度, N_V 为价带有效状态密度。通过计算可求得指数掺杂结构的阴极材料能够在体内形成强度一致的内建电场,其电场强度为

$$E = -\frac{k_0 TA}{q}. \quad (3)$$

因此指数掺杂的阴极材料的能级结构会从体内到表面不断向下线性倾斜。透射式指数掺杂的 GaAs 光电阴极能带结构如图 1 所示。图中 E_C 为导带底, E_g 为能带间隙, E_0 为真空能级, δ_n 和 d_s 为表面能带弯曲区的高度和宽度。

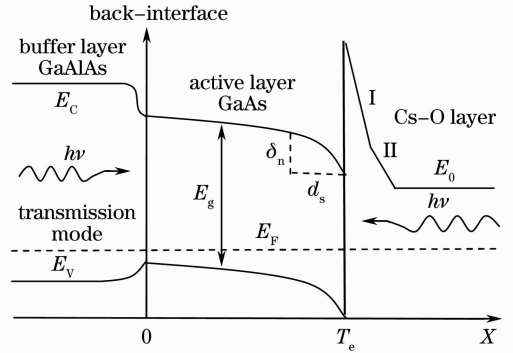


图 1 指数掺杂透射式 GaAs 光电阴极能带图
Fig. 1 Band structure of exponential doping transmission-mode GaAs photocathodes

在指数掺杂透射式 GaAs 光电阴极中,掺杂浓度的变化会导致费米能级的拉平效应,从而形成一个从体内到表面的线性能带弯曲,因此当入射光照到指数掺杂阴极时,阴极体内激发的光电子不仅能够通过扩散方式到达阴极表面,而且能够在内建电场的加速下通过电场漂移向阴极表面运动^[8]。

如果辐照被测样品的是单色光,则在小注入条件下的恒定内建电场的透射式 GaAs 光电阴极的少数载流子一维稳态扩散方程可表示为^[9]

$$D_n \frac{d^2 n(x)}{dx^2} - \frac{n(x)}{\tau} + \alpha_h I_0 (1-R) \times \exp(-\alpha_h x) = 0, \quad x \in [0, T_e] \quad (4)$$

对透射式 GaAs 光电阴极,边界条件为

$$D_n \frac{dn(x)}{dx} - \mu |E| n(x) \Big|_{x=0} = S_V n(x) \Big|_{x=0}, \quad n(T_e) = 0 \quad (5)$$

(4)和(5)式中 $n(x)$ 为少数载流子(电子)浓度, I_0 为入射光强度, R 为阴极表面对入射光的反射率, α 为阴极对入射光的吸收系数, μ 为电子迁移率, τ 为少数载流子(电子)寿命, S_V 为后界面复合速率。根据双极管理论,被测样品的表面光电压 ΔV 可表示为

$$\Delta V = \frac{KT}{q} \ln \left(1 + \frac{J_w}{c} \right), \quad (6)$$

式中 $J_w = D_n \frac{dn(x)}{dx} \Big|_{x=T_e}$, J_w 为扩散到表面势垒区的光生电流密度。通过(4)~(6)式可求得指数掺杂

的透射式 GaAs 光电阴极的表面光电电压谱的理论方程为

$$\Delta V_{\text{vd}} = \frac{KTI_0(1-R)\alpha_n L_D}{qc(\alpha_n^2 L_D^2 + \alpha_n L_E - 1)} \times \left\{ \frac{N(S + \alpha_n D_n)}{M} \times \exp[L_E T_e / (2L_D^2)] - \frac{Q \exp(-\alpha_n T_e)}{M} - \alpha_n L_D \exp(-\alpha_n T_e) \right\}. \quad (7)$$

式中 L_E 为电子在内建电场强度 E 作用下的扩散长度,可表示为

$$L_E = \mu |E| \tau = \frac{q |E|}{k_0 T} L_D^2,$$

$$N = \sqrt{L_E^2 + 4L_D^2},$$

$$S = S_V + \mu |E|,$$

$$M = \frac{ND_n}{L_D} \cosh\left(\frac{NT_e}{2L_D^2}\right) +$$

$$\left(2SL_D - \frac{D_n L_E}{L_D}\right) \sinh\left(\frac{NT_e}{2L_D^2}\right),$$

$$Q = SN \cosh\left(\frac{NT_e}{2L_D^2}\right) + (SL_E + 2D_n) \sinh\left(\frac{NT_e}{2L_D^2}\right). \quad (8)$$

若内建电场强度 E 为 0,即可从(8)式求得均匀掺杂的透射式 GaAs 光电阴极的表面光电电压谱方程为

$$\Delta V = \frac{KT}{qc} \frac{I_0(1-R)\alpha_n L_D}{\alpha_n^2 L_D^2 - 1} \left\{ \frac{\alpha_n D_n + S_V}{(D_n/L_D) \cosh(T_e/L_D) + S_V \sinh(T_e/L_D)} - \frac{\exp(-\alpha_n T_e) [S_V \cosh(T_e/L_D) + (D_n/L_D) \sinh(T_e/L_D)]}{(D_n/L_D) \cosh(T_e/L_D) + S_V \sinh(T_e/L_D)} - \alpha_n L_D \exp(-\alpha_n T_e) \right\}. \quad (9)$$

3 指数掺杂与均匀掺杂阴极的表面光电电压谱测试

为了验证指数掺杂与均匀掺杂透射式 GaAs 光电阴极表面光电电压谱的理论方程,用金属有机化学气相沉积(MOCVD)生长了两个不同掺杂结构的阴极材料,材料生长结构如图 2 所示,受限于外延生长工艺的水平,指数掺杂的样品不能完全按照指数变化生长,实际生长中将阴极的掺杂浓度分为 8 个区间,浓度变化依照指数函数变化进行。生长时,将 GaAs 衬底材料放在 4×10^{-10} Pa 的真空生长室中,将衬底加热到 620 °C 去除衬底表面的 C、O 等杂质,然后将温度控制在 580 °C 左右,在富 As 的环境中

进行材料的外延生长。首先在 GaAs 衬底上生长一层 GaAs 缓冲层,然后生长阻挡层 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$,并且使其 Al 质量分数大于 40%,再在阻挡层上生长一定厚度的高浓度 p 型掺杂 GaAs 发射层,掺杂离子浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,最后在发射层上生长 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 窗口层,其中 Al 质量分数为 63%。实验时,首先腐蚀掉样品的 GaAs 衬底层、GaAlAs 阻挡层和 GaAs 帽层,然后再在 GaAlAs 窗口层上镀 Si_3N_4 增透膜,并在增透膜上热粘接光学玻璃窗,最后在 GaAs 发射层边缘通过磁控溅射的方法加上导电电极。两个材料的发射层厚度都控制在 2 μm ,整体阴极部件的结构如图 3 所示^[10]。

cap layer	0.1 μm	GaAs	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
window layer	1 μm	GaAs	$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
active layer	0.2 μm	GaAs	$1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
	0.13 μm	GaAs	$8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	0.15 μm	GaAs	$7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	0.19 μm	GaAs	$5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	0.25 μm	GaAs	$4.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	0.31 μm	GaAs	$2.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	0.36 μm	GaAs	$1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
	0.41 μm	GaAs	$1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
stopping layer	1 μm	GaAlAs	no-doping
high-quality p-type GaAs(100) substrate			

cap layer	0.1 μm	GaAs	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
window layer	1 μm	GaAs	$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
active layer	2 μm GaAs $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$		
stopping layer	1 μm	GaAlAs	no-doping
high-quality p-type GaAs(100) substrate			

图 2 透射式 GaAs 光电阴极材料生长结构

Fig. 2 Growing structures for transmission-mode GaAs photocathode materials

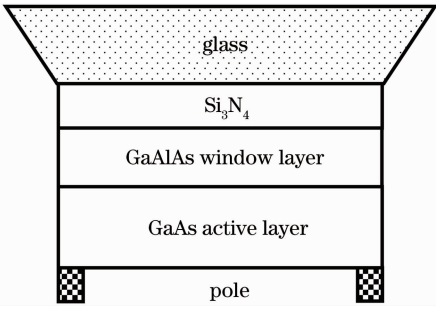


图 3 透射式 GaAs 光电阴极部件结构

Fig. 3 Structure for transmission-mode GaAs photocathode module

表面光电压谱测试系统通过电容耦合的方法进行开路光电压信号的测量,测试系统的框架如图 4 所示。

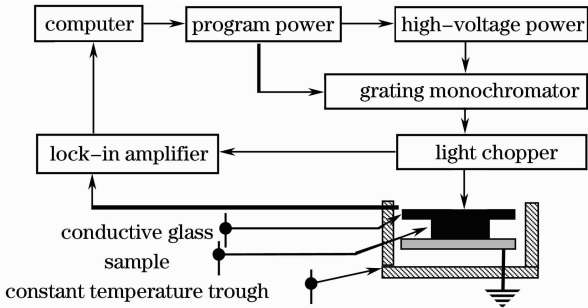


图 4 表面光电压谱测试系统结构图

Fig. 4 Structure of surface photovoltage spectroscopy measuring system

测试系统主要由光源、信号检测和微机数据处理 3 部分组成,测试时 500 W 的卤钨灯光源发出的光经过光栅单色仪进行单色光扫描,斩波器对单色光进行调制,然后经过光学系统会聚后经由光纤引入到光电电压池内,样品产生的表面光电压信号经过导电玻璃传给锁相放大器进行信号放大,最后由计算机进行谱图采集和计算。在测试过程中锁相放大器和斩波器保持同步,同时光电电压池也保证样品处在恒温 and 电磁屏蔽及声音屏蔽状态。测试系统能够保证信号具有较高的信噪比和重复性。GaAs 发射层很容易被氧化,为了去除氧化层,GaAs 光电阴极部件必须经过丙酮、氢氟酸、无水乙醇进行各 5 min 的超声清洗,从而最终得到光滑洁净的 GaAs 阴极表面,经过测试两个样品的表面光电压谱测试曲线和仿真曲线如图 5 所示。

理论曲线拟合时设定温度为室温, $D_n = 120 \text{ cm}^2/\text{s}$,通过理论计算可拟合材料的后界面复合速率和电子扩散长度。为了更好地体现内建电场的作用,借用电子扩散和漂移长度 L_{DE} 来表示阴极材

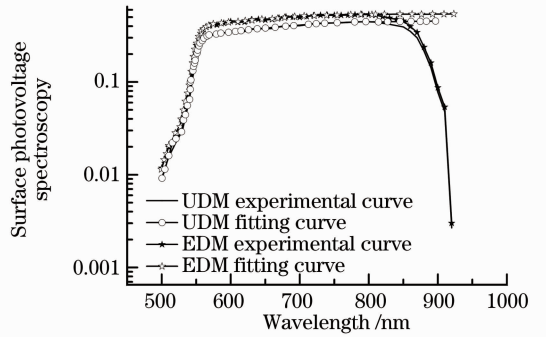


图 5 两种阴极材料的实验和理论拟合表面光电压谱曲线

Fig. 5 Experimental and theoretical fitting curves of surface photovoltage spectroscopy for uniform doping material (UDM) and exponential doping material (EDM)

料的整体发射能力,其计算公式为^[11]

$$L_{DE} = \frac{1}{2} (\sqrt{L_E^2 + 4L_D^2} + L_E). \quad (10)$$

两款材料的拟合参数如表 1 所示,可见在相同发射层厚度和后界面复合速率的情况下,指数掺杂结构比均匀掺杂材料的电子扩散和漂移长度约有 $0.45 \mu\text{m}$ 的增长,这主要由于材料的内建电场能使光生电子通过扩散加漂移的方式向表面运动。实验曲线和理论曲线拟合较一致,在长波段具有不同的变化趋势,这主要是由于 GaAlAs 窗口层对不同波段光子的吸收系数的不一致造成的^[12]。

表 1 两种阴极材料的理论拟合参数

Table 1 Theoretical fitting parameters for UDM and EDM

Material	$A / \mu\text{m}^{-1}$	$D_n / (\mu\text{m}^2/\text{s})$	$T_e / \mu\text{m}$	$S_V / (\mu\text{m}/\text{s})$	$L_{DE} / \mu\text{m}$
UDM		1.2×10^{10}	2	1×10^{10}	2.85
EDM	1.15	1.2×10^{10}	2	1×10^{10}	3.30

4 讨 论

为了更好地讨论内建电场对材料性能的影响,可以通过 GaAs 材料的能级计算公式(2)推导指数掺杂材料的不同掺杂层间的能带差。假定两个相近掺杂层的浓度分别为 N_{A1} 和 N_{A2} ,且 $N_{A1} > N_{A2}$,则根据(2)式可推导出相近掺杂层间的能带弯曲能量计算公式为

$$qV_D = E_{F2} - E_{F1} = \left(E_V + k_0 T \ln \frac{N_V}{N_{A2}} \right) - \left(E_V + k_0 T \ln \frac{N_V}{N_{A1}} \right) = k_0 T \ln \frac{N_{A1}}{N_{A2}}, \quad (11)$$

式中 E_{F1} 和 E_{F2} 分别为两个相邻掺杂层的费米能级。通过(11)式可计算不同掺杂层间的能级差,如表 2

所示,其中能带 1 对应掺杂离子浓度 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 间的能级差,能带 1~7 依次对应从最高掺杂浓度到最低掺杂浓度各掺杂层间的能级差^[13]。

表 2 指数掺杂材料发射层内各掺杂层间的能级差

Band1	Band2	Band3	Band4	Band5	Band6	Band7
4.18	4.99	6.20	8.19	10.11	11.90	13.65

由表 2 可见,指数掺杂的 GaAs 透射式光电阴极材料可以从内建电场中获得 59.22 meV 的能量。由于光激发的光电子在向表面运动的过程中经过各种弹性和非弹性碰撞,其中主要受到电子-声子散射和电离杂质散射等作用而损失能量,光电子在每次相邻散射的过程中大概损失 10 meV 的电子能量,而相邻两次散射间的电子行程大致为 $0.1 \mu\text{m}$,因此理论上指数掺杂的阴极材料比均匀掺杂的阴极材料的电子扩散长度可增加 $0.59 \mu\text{m}$ 。但实际上在每次散射碰撞过程中,电子的运动方向也会发生改变,因此光电子的实际扩散长度比理论增长值要小,这与两种样品实验曲线的电子扩散长度拟合增长值相符^[14]。

5 结 论

通过建立和求解指数掺杂阴极中电子所遵循的一维连续性扩散方程,得到了指数掺杂和均匀掺杂的表面光电电压谱理论方程。通过对外延生长的两种不同结构材料的表面光电电压谱测试和仿真,发现在相同发射层厚度和后界面复合速率的条件下,指数掺杂结构对阴极材料的电子扩散长度具有较大提升。通过对不同能带层间能级差的计算和电子散射理论的探讨,对指数掺杂结构对透射式 GaAs 阴极材料的电子扩散长度的提高和表面光电电压谱的变化进行了详细的分析。本研究为变掺杂透射式 GaAs 光电阴极的结构设计和材料特性评价提供了更好的方式,同时为研究阴极发射层的内建电场和光生电子的电子扩散漂移规律提供了参考。

参 考 文 献

1 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Qian Yunsheng *et al.*. Activation technique of GaN negative electron affinity photocathode [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(2): 385~388
杜晓晴, 常本康, 钱芸生 等. GaN 负电子亲和势光电阴极的激

活工艺[J]. *中国激光*, 2010, **37**(2): 385~388
2 Liu Wei, Fu Jiangtao, Chang Benkang. Analysis on spectrum response and visual range of low light level night vision system under laser illuminate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 312~315
刘伟, 付江涛, 常本康. 激光助视下微光夜视仪光谱响应和视距分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 312~315
3 Ni Zhengji, Chen Lin, Wang Shuling *et al.*. Electrons intervalley transfer gain in bulk GaAs[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 658~662
倪争技, 陈麟, 王淑玲 等. 砷化镓内电子谷间散射引起的增益[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 658~662
4 Y. Yao, T. Ochiai, T. Mano *et al.*. Electronic structure of GaAs/AlGaAs quantum double rings in lateral electric field[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(10): 882~885
5 Qinfeng Xu, Qing Ye, Ronghui Qu *et al.*. Influence of thermal effect on multi-junction GaInP/GaAs/Ge concentrating photovoltaic system [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(4): 354~356
6 Cui Haijuan, Yang Hongchun, Ruan Chengli *et al.*. Threshold conditions of GaAs photoconductive semiconductor switch operated in lock-on mode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0213004
崔海娟, 杨宏春, 阮成礼 等. GaAs 光导开关锁定模式阈值条件[J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0213004
7 Kazuaki Sakoda, Takashi Kuroda, Naoki Ikeda *et al.*. Purcell effect of GaAs quantum dots by photonic crystal microcavities[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(10): 879~881
8 Zhang Meng, Lin Libin, Zou Rui *et al.*. Investigation of electricity property of GaAs/AlGaAs hetero structure material influenced by FEL [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(7): 593~596
张猛, 林理彬, 邹睿 等. 自由电子激光对 GaAs/AlGaAs 异质结构材料电学性质的影响[J]. *中国激光*, 2003, **30**(7): 593~596
9 Zou Jijun, Gao Pin, Yang Zhi *et al.*. Influence of active-layer thickness on reflection-mode GaAs photocathode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(6): 1112~1115
邹继军, 高频, 杨智 等. 发射层厚度对反射式 GaAs 光电阴极性能的影响[J]. *光子学报*, 2008, **37**(6): 1112~1115
10 Yang Zhi, Zou Jijun, Niu Jun *et al.*. Research on high temperature Cs activated GaAs photocathode [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(8): 2038~2042
杨智, 邹继军, 牛军 等. 高温 Cs 激活 GaAs 光电阴极表面机理研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(8): 2038~2042
11 Ma Jianyi, Sun Jian. Investigation on transmission mode GaAs photocathode [J]. *Optoelectronic Technology*, 2010, **30**(2): 76~79
马建一, 孙键. 透射式 GaAs 光电阴极研究[J]. *光电子技术*, 2010, **30**(2): 76~79
12 Jun Niu, Yijun Zhang, Benkang Chang *et al.*. Influence of exponential doping structure on the performance of GaAs photocathodes [J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(29): 5445~5449
13 Yijun Zhang, Benkang Chang, Zhi Yang *et al.*. Distribution of carriers in gradient-doping transmission-mode GaAs photocathodes grown by molecular beam epitaxy [J]. *Chin. Phys. B*, 2009, **18**(10): 4541~4545
14 Zhi Yang, Benkang Chang, Jijun Zou *et al.*. Comparison between gradient-doping GaAs photocathode and uniform-doping GaAs photocathode [J]. *Appl. Opt.*, 2007, **46**(28): 7035~7039