

梯度掺杂与均匀掺杂 GaN 光电阴极的对比研究*

王晓晖¹⁾ 常本康^{1)†} 钱芸生¹⁾ 高频¹⁾ 张益军¹⁾ 郭向阳¹⁾ 杜晓晴²⁾

1) (南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

2) (重庆大学光电工程学院, 重庆 400030)

(2010年6月25日收到; 2010年7月28日收到修改稿)

为了提高负电子亲和势 (NEA) GaN 光电阴极的量子效率, 利用金属有机化合物化学气相淀积 (MOCVD) 外延生长了梯度掺杂反射式 GaN 光电阴极, 其掺杂浓度由体内到表面依次为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 每个掺杂浓度区域的厚度约为 45 nm, 总的厚度为 180 nm. 在超高真空系统中对梯度掺杂 GaN 光电阴极进行了激活实验, 并与两种厚度为 150 nm, 掺杂浓度分别为 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的均匀掺杂反射式 GaN 光电阴极进行了对比. 结果表明: Cs/O 激活过程中, 梯度掺杂 GaN 光电阴极光电流的增长速度和最大值都大于均匀掺杂, 多信息量测试系统测得梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极的最大量子效率达到了 56% 左右, 比均匀掺杂的高出了近两倍. 计算得出梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极在浓度变化区域能带的弯曲量依次为 0.024, 0.018 和 0.031 eV, 能带弯曲所形成的内建电场使其获得了较大的电子漂移扩散长度, 并且由于能带总的弯曲量达到了 0.073 eV, 到达表面的光电子具有更高的能量, 更容易逸出表面势垒, 所以梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极可以获得较高的量子效率.

关键词: NEA GaN 光电阴极, 梯度掺杂, 量子效率, 能带结构

PACS: 79.60.-i, 72.80.-r, 73.20.-r, 73.61.-r

1. 引言

GaN 材料是一种具有宽禁带、低介电常数、耐腐蚀、耐高温、抗辐射等优良特性的半导体材料^[1,2], 被誉为是继 Si, GaAs 之后的第三代半导体材料. 基于负电子亲和势 (NEA) 的 GaN 光电阴极具有量子效率高、暗电流小、发射电子能量分布集中等优点^[3], 常温下禁带宽度达到了 3.4 eV, 对可见光不发生光电效应, 是天然的“日盲”型材料. 由于上述优点, NEA GaN 光电阴极在紫外真空探测、平版印刷术等方面有着重要的应用价值^[4,5].

NEA GaN 光电阴极通常是采用 Cs, O 交替激活的方法获得, Machuca 等人测得反射式 NEA GaN 光电阴极的量子效率在 300 nm 处约为 33%^[6], 经过多年的努力, 国内激活实验后的反射式 GaN 光电阴极在 230 nm 处获得了 37% 左右的量子效率^[7], 如何进一步提高 GaN 光电阴极的量子效率成为了目前研究的主要内容. 影响反射式 GaN 光

电阴极量子效率的因素主要有电子扩散长度 L_D 和电子逸出概率 P , 通常要获得大的 L_D 就要求 GaN 材料具有较低的 p 型掺杂浓度, 而要获得大的 P 却要求材料表面具有较高的 p 型掺杂浓度, 较高的掺杂浓度可以使表面能带弯曲区更窄, 电子更容易逸出^[8]. 在设计均匀掺杂 GaN 光电阴极的掺杂浓度时往往要同时考虑这两个因素, 所以 L_D 和 P 都会受到一定的限制, 最终的量子效率也难以进一步提高.

GaAs 光电阴极通过改变发射层的结构可以获得更高的量子效率^[9], 实验证明梯度掺杂结构的 NEA GaAs 光电阴极积分灵敏度达到了 2421 $\mu\text{A}/\text{lm}$, 比均匀掺杂的提高了 23% 左右^[10]. 受梯度掺杂 GaAs 光电阴极优良性能启发, 本文设计、制备了梯度掺杂反射式 GaN 光电阴极, 并与均匀掺杂进行了对比, 实验证明梯度掺杂的量子效率要明显大于均匀掺杂, 通过分析发现梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极能带的弯曲是其获得较大量子效率的原因.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60871012, 60701013) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: bkchang@mail.njust.edu.cn

2. 实验

2.1. 实验条件

GaN 光电阴极的激活实验在超高真空激活系统中进行,激活过程的控制和数据采集由自行研制的多信息量测试系统完成,这两个部分与表面分析系统共同组成了光电阴极激活与评估系统,如图 1 所示.

超高真空激活系统由机械泵、涡轮分子泵、离子泵和激活室组成,极限真空度在 2×10^{-8} Pa 左右.多信息量测试系统在激活过程中能够精确的调节 Cs, O 源电流的大小,从而控制超高真空系统中 Cs, O 的含量,在激活过程中系统自动采集和记录光电流、真空度和 Cs, O 源电流的大小.在激活完成后,多信息量测试系统可以测试 GaN 光电阴极的光谱响应,测量范围为 240—400 nm,波长间隔为 5 nm.

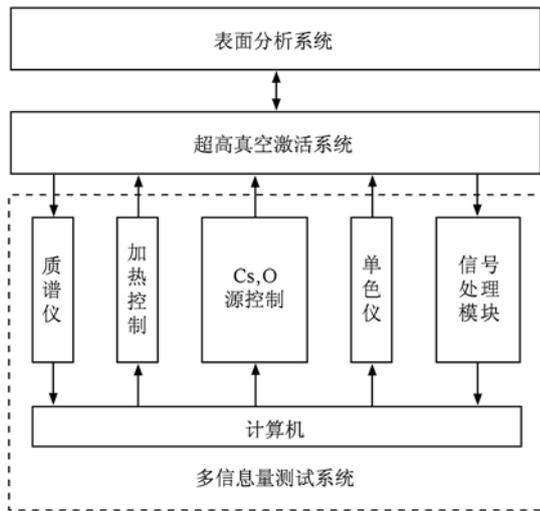


图 1 光电阴极激活与评估系统

2.2 材料制备

实验采用的材料是用 MOCVD 生长的 p 型 GaN 样品,掺杂元素为 Mg.以 Al_2O_3 (蓝宝石)为基底,先生长一层厚度 20 nm 的 AlN 作为缓冲层,再在缓冲层上外延 GaN 发射层.此次生长了三种不同发射层结构的 GaN 光电阴极,结构如图 2 所示.

图 2 中,样品 1,2 的发射层是均匀掺杂结构,样品 3 是梯度掺杂,生长样品 1,2 的目的是为了与样

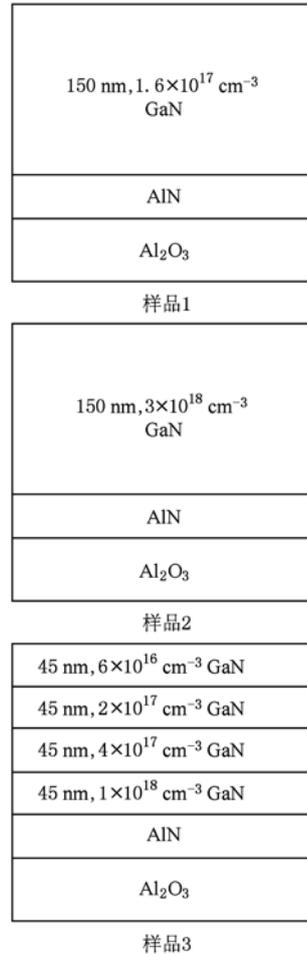


图 2 GaN 样品结构图

品 3 作比较,以验证梯度掺杂结构的效果.样品 1,2 发射层的掺杂浓度分别为 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,厚度都为 150 nm;样品 3 发射层的掺杂浓度由体内到表面依次为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,每个掺杂浓度区域的厚度约为 45 nm,总的发射层厚度为 180 nm.

激活实验之前要对这三个样品表面进行净化以达到原子级清洁水平.首先是化学清洗,分别用四氯化碳、丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声波清洗各 5 min,然后用 2:2:1 的浓硫酸、双氧水和去离子水的混合溶液刻蚀 10 min,最后用去离子水超声波清洗 3 min.接下来进行真空加热净化处理,将样品放入超高真空激活室内加热至 710 °C 保持 20 min,待自然冷却至室温时,完成表面净化工作.

表面净化处理结束后,开始进行 GaN 样品的激活.激活采用 Cs 源连续, O 源断续的方法,保持三个样品激活时使用的 Cs, O 源电流大小一致.激活过程中多信息量测试系统自动采集、记录光电流,并

将光电流随时间的变化曲线实时的绘制出来,根据曲线的变化情况来控制 Cs, O 源电流的开和关. 激活结束后用多信息量测试系统测试 NEA GaN 光电阴极的光谱响应.

3. 实验结果分析

激活过程中三个样品的光电流变化曲线如图 3 所示,曲线 1—3 分别对应样品 1—3. 图 3 中可以看出三个样品的激活过程大致可以分为两个阶段:前 33 min 左右为单独进 Cs 激活阶段,33 min 以后为 Cs/O 交替激活阶段.

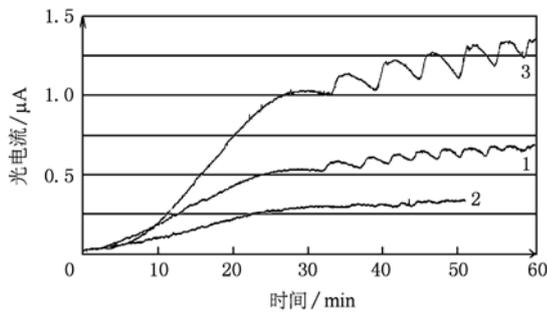


图 3 激活过程中三个样品光电流的变化曲线

三个样品激活过程中的具体参数如表 1 所示. 表 1 中可以看出:在单独进 Cs 激活阶段,样品 3 光电流的增长速度和最大值都要大于均匀掺杂样品 1,2;在 Cs/O 交替激活阶段,样品 1,3 光电流的提高幅度大致相同,但最终样品 3 的光电流要大于样品 1,2.

表 1 激活过程中三个样品的参数

样品	1	2	3
单独进 Cs 光电流平均增长速度/(nA/min)	15.6	6.94	30.3
单独进 Cs 光电流最大值/ μ A	0.55	0.3	1.05
Cs/O 交替光电流最大值/ μ A	0.7	0.34	1.375
Cs/O 交替光电流提高/%	27	13	30

激活完成后,通过多信息量测试系统测试了三个样品的光谱响应,并计算出了三个样品的量子效率 $Y(h\nu)$,公式如下:

$$Y(h\nu) = 1.24S_\lambda/\lambda \quad (1)$$

式中 S_λ 为光谱响应(mA/W), λ 为波长(nm). 三个样品的量子效率曲线如图 4 所示.

图 4 中曲线 1—3 分别对应样品 1—3 的量子效率曲线,横坐标为入射光的光子能量,纵坐标为量

子效率值. 从图 4 可以看出,三个样品在光子能量大于 3.4 eV 的部分都有比较大而且相对平坦的响应,在 3.4 eV 以下的区域,量子效率则迅速减小,曲线的拐点出现在 3.4 eV 左右,截止效果明显,此结果正反映了 NEA GaN 光电阴极的“日盲”特性. 比较三个样品的量子效率曲线,可以发现样品 1,2 和 3 的最大量子效率都出现在 5.17 eV 处,最大值分别为 29%, 14% 和 56%. 在 3.4—5.17 eV 范围内,三个样品的量子效率都随光子能量的减小而平缓地降低,趋势基本一致,直至 GaN 的光子阈值能量 3.4 eV 开始大幅度的减小. 从量子效率曲线来看,三个样品在响应范围内的变化情况相差不大,但在数值上梯度掺杂结构的样品 3 要明显大于均匀掺杂的样品 1,2.

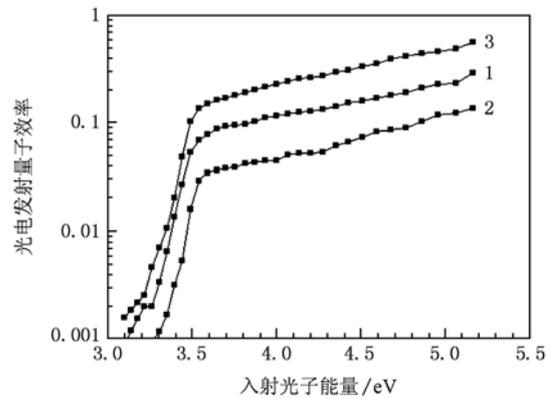


图 4 三个样品的量子效率曲线

4. 讨 论

实验结果证明,梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极量子效率比均匀掺杂有明显的提高,下面我们结合反射式 NEA GaN 的量子效率公式来讨论其原因,通过求解扩散方程可以得到反射式 NEA GaN 的理论量子效率公式为^[11]

$$Y(h\nu) = \frac{P(1-R)}{1+1/(\alpha_{hv}L_D)} \quad (2)$$

式中, P 是电子表面逸出概率, R 是 GaN 表面的反射率, α_{hv} 是 GaN 对入射光的吸收系数, L_D 是电子扩散长度. 经测量发现不同结构 GaN 的 α_{hv} 和 R 变化不大,影响量子效率的主要因素是 P 和 L_D .

4.1. NEA GaN 光电阴极的能带和表面势垒结构

NEA GaN 光电阴极的 P 和 L_D 与能带和表面势

垒结构有着密切的关系,所以首先要对不同结构 NEA GaN 的能带和表面势垒结构进行分析. p 型 GaN 半导体材料室温下费米能级与掺杂浓度有如下关系:

$$E_F = E_V - k_0 T \ln \frac{N_A}{N_V}, \quad (3)$$

式中 E_F 为费米能级, E_V 为价带能级, k_0 为波尔兹曼常数, 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. (3) 式说明 GaN 的 E_F 所处的位置是与掺杂浓度有关系的, 掺杂浓度越高 E_F 越向价带方向靠近. 据 (3) 式和双偶极子模型可以画出均匀掺杂和梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极能带和表面势垒结构的示意图, 如图 5 所示.

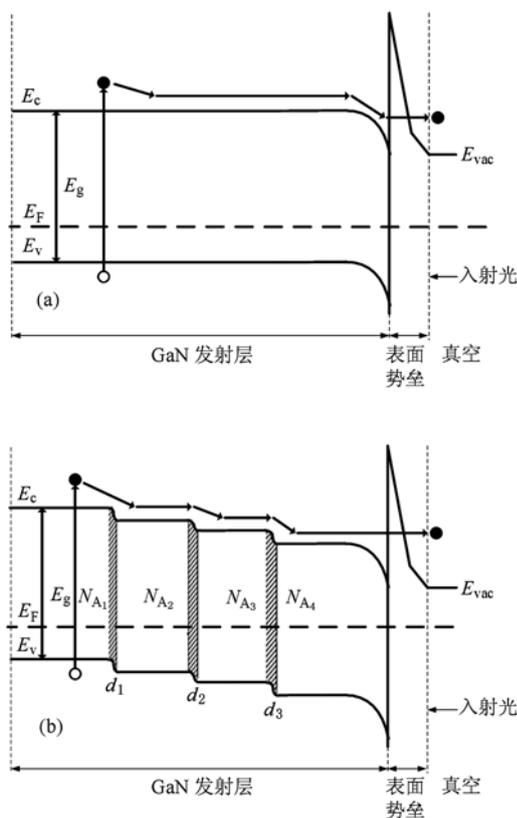


图 5 NEA GaN 光电阴极能带和表面势垒结构图 (a) 均匀掺杂 NEA GaN 光电阴极; (b) 梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极

图中 (a), (b) 分别是均匀掺杂和梯度掺杂结构 NEA GaN 光电阴极能带和表面势垒结构的示意图, 图中 E_F 为费米能级, E_V 为价带能级, E_C 为导带能级, E_{vac} 为真空能级, E_g 为 GaN 的禁带宽度.

4.2. 电子扩散长度 L_D 与电子漂移扩散运动长度 L_{DE}

当紫外光照射到 NEA GaN 光电阴极时, 价带的电子被激发到导带. 在均匀掺杂的 NEA GaN 光电阴极中, 光电子在导带底通过扩散作用向表面方向移动, 在这个过程中电子被复合前所运动的距离称为电子扩散长度 L_D . 由于负电子亲和势材料的导带底能级要高于真空能级, 所以到达表面的光电子只需要穿越表面势垒即可逸出到真空. 在梯度掺杂的 NEA GaN 光电阴极中, 在掺杂浓度变化的区域能带会形成一个由体内向表面方向的弯曲量. 以掺杂浓度 N_{A1} 和 N_{A2} 区域之间的过渡区为例, 假设浓度过度区域的厚度为 d_1 , 由于浓度差引起的能带弯曲量为

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{V_1} - E_{V_2} = k_0 T \ln \frac{N_{A_1}}{N_V} - k_0 T \ln \frac{N_{A_2}}{N_V} \\ &= k_0 T \ln \frac{N_{A_1}}{N_{A_2}}, \end{aligned} \quad (4)$$

这个浓度变化区域两端的电势为

$$V_D = \frac{\Delta E}{q} = \frac{k_0 T}{q} \ln \frac{N_{A_1}}{N_{A_2}}, \quad (5)$$

可以得到这个区域内的平均电场强度为

$$E = \frac{V_D}{d_1} = \frac{k_0 T}{d_1 q} \ln \frac{N_{A_1}}{N_{A_2}}. \quad (6)$$

由 (6) 式可以发现, 在梯度掺杂的 NEA GaN 光电阴极浓度变化的区域, 会形成一个由表面指向体内的内建电场, 场强大小与这个区域的宽度和浓度的比值有关. 光电子在这个电场里运动时会受到一个指向表面方向的电场力, 所以梯度掺杂 NEA GaN 光电阴极中的光电子在向表面运动的过程中, 除了有扩散作用之外, 还存在内建电场作用下漂移运动的形式, 显然受到这两种作用的光电子更容易运输到表面.

光电子在电场里运动时, 在电子寿命 τ 时间内所漂移的距离, 称为电子的牵引长度 L_E ^[12], L_E 与电场强度 $|E|$, 电子迁移率 μ_n 和电子寿命 τ 的关系为

$$L_E = |E| \mu_n \tau. \quad (7)$$

相对应于均匀掺杂光电阴极的电子扩散长度 L_D , 梯度掺杂光电阴极有一个电子漂移扩散运动长度 L_{DE} ^[13], L_{DE} 与 L_D, L_E 的关系如下式所示:

$$L_{DE} = \frac{1}{2} (\sqrt{L_E^2 + 4L_D^2} + L_E). \quad (8)$$

从上式可见受扩散和漂移两种作用下光电子的 L_{DE} 要大于 L_D .

4.3. 电子逸出概率 P

据(4)式计算可以得到样品3在不同掺杂浓度交界区域的能带弯曲量从体内到表面依次为0.024, 0.018和0.031 eV, 能带总的弯曲量为0.073 eV. 假设电子从图5所示位置被激发, 那么由于能带的弯曲, 样品3体内的光电子到达表面时要比均匀掺杂样品的光电子能量大0.073 eV. 双偶极子模型认为, NEA GaN 光电阴极的负电子亲和势是由两个偶极子的作用形成的, 激活过程中, 首先是Cs与GaN体内的掺杂元素Mg形成第一个偶极子, 然后O再与Cs形成第二个偶极子, 在这两个偶极子的作用下, 真空能级低于导带底能级, 形成负电子亲和势^[3]. 根据这个模型, NEA GaN 光电阴极的表面势垒是一个上窄下宽的形状, 不同能量的光电子从不同高度的位置穿越表面势垒, 能量越高的位置势垒的宽度越窄, 光电子越容易穿越. 由于梯度掺杂NEA GaN 光电阴极的能带弯曲, 使得其光电子在到达表面时拥有比均匀掺杂NEA GaN 光电阴极光电子更高的能量, 可以从较高较窄的位置穿越表面势垒, 相比能量较低的光电子更容易发射至真空, 所以梯度掺杂NEA GaN 光电阴极的 P 也会大于均匀掺杂的.

从以上讨论发现, 梯度掺杂NEA GaN 光电阴极的能带在浓度变化区域会形成由体内向表面向下的弯曲, 由于能带弯曲会形成一个内建电场, 在内建电场的作用下, 光电子在向表面输运时存在扩散和漂移两种运动形式, 相对应的 L_{DE} 要大于均匀掺杂NEA GaN 光电阴极的 L_D . 同时由于能带的弯曲使得梯度掺杂NEA GaN 光电阴极中的光电子在到达表面时拥有更高的能量, 更容易穿越表面势垒, 可以获得较大的电子逸出概率. 上述两点使得梯度掺杂NEA GaN 光电阴极最终达到了较高的量子效率.

5. 结 论

本文对MOCVD生长的三种不同结构反射式GaN 光电阴极进行了激活实验, 结果显示梯度掺杂样品最高处的量子效率达到了56%, 优于均匀掺杂样品. 比较了均匀掺杂和梯度掺杂NEA GaN 光电阴极能带和表面势垒的结构, 发现梯度掺杂NEA GaN 光电阴极的能带会在浓度变化区域形成弯曲, 由能带弯曲形成的内建电场有利于光电子向表面输运, 而且能带的弯曲使得梯度掺杂NEA GaN 光电阴极中的光电子在到达表面时拥有更高的能量, 更容易穿越表面势垒逸出到真空, 获得较大的量子效率.

- [1] Xie C K, Xu F Q, Deng R, Xu P S, Liu F Q, Yibulaxin K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2606 (in Chinese) [谢长坤、徐法强、邓锐、徐彭寿、刘凤琴、Yibulaxin K 2002 物理学报 **51** 2606]
- [2] Peng D S, Feng Y C, Wang W X, Liu X F, Shi W, Niu H B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3606 (in Chinese) [彭冬生、冯玉春、王文欣、刘晓峰、施炜、牛慈笨 2006 物理学报 **55** 3606]
- [3] Qiao J L, Tian S, Chang B K, Du X Q, Gao P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5847 (in Chinese) [乔建良、田思、常本康、杜晓晴、高频 2009 物理学报 **58** 5847]
- [4] Machuca F, Sun Y, Liu Z, Loakeimidi K, Pianetta P, Pease R F W 2000 *J. Vac. Sci. Techn.* **18** 3042
- [5] Machuca F, Liu Z, Maldonado J R, Coyle S T, Pianetta P, Pease R F W 2004 *J. Vac. Sci. Techn.* **22** 3565
- [6] Machuca F, Liu Z, Sun Y, Pianetta P, Spicer W E, Pease R F W 2002 *J. Vac. Sci. Techn.* **20** 2721
- [7] Qiao J L, Chang B K, Qian Y S, Du X Q, Zhang Y J, Gao P, Wang X H, Guo X Y, Niu J, Gao Y T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3577 (in Chinese) [乔建良、常本康、钱芸生、杜晓晴、张益军、高频、王晓晖、郭向阳、牛军、高有堂 2010 物理学报 **59** 3577]
- [8] Du X Q, Chang B K, Zong Z Y 2004 *J. Vac. Sci. Techn.* **24** 195 (in Chinese) [杜晓晴、常本康、宗志园 2004 真空科学与技术学报 **24** 195]
- [9] Zhang Y J, Chang B K, Yang Z, Niu J, Zou J J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4541
- [10] Yang Z, Chang B K, Zou J J, Qiao J L, Gao P, Zeng Y P, Li H 2007 *Appl. Opt.* **46** 7035
- [11] Zong Z Y, Chang B K 1999 *Acta. Optica. Sinica.* **19** 1177 (in Chinese) [宗志园、常本康 1999 光学学报 **19** 1177]
- [12] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2006 *Semiconductor Physics* (Edition. 6) (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) p175 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2006 半导体物理学(第6版)(北京:电子工业出版社)第175页]
- [13] Niu J, Yang Z, Chang B K 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 104202

Comparison between gradient-doping and uniform-doping GaN photocathodes*

Wang Xiao-Hui¹⁾ Chang Ben-Kang^{1)†} Qian Yun-Sheng¹⁾ Gao Pin¹⁾
Zhang Yi-Jun¹⁾ Guo Xiang-Yang¹⁾ Du Xiao-Qing²⁾

1) (*Institute of Electronic Engineering and Optoelectronic Technology, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China*)

2) (*College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China*)

(Received 25 June 2010; revised manuscript received 28 July 2010)

Abstract

In order to enhance the quantum efficiencies of negative electron affinity (NEA) GaN photocathodes, gradient-doping reflection-mode GaN photocathodes are grown by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) at doping concentrations of $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ from the body to the surface, with the thickness of each doping region being about 45 nm and the total thickness of GaN 180 nm. The gradient-doping GaN photocathodes are activated in an ultra-high vacuum system and are compared with two kinds of uniform-doping GaN photocathodes whose thicknesses are both 150 nm and doping concentrations are $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ separately. The results show that both the photocurrent growth rate and the maximum photocurrent of the gradient-doping GaN photocathodes are greater than those of the uniform-doping GaN in the Cs/O activation process, and the multi-test system measured maximum quantum efficiency of the gradient-doping NEA GaN photocathode is about 56% which is as high as the double of the uniform-doping. Calculations show that the energy band bendings of the gradient-doping GaN photocathodes are 0.024 eV, 0.018 eV and 0.031 eV from the body to the surface, a larger electron drift and diffusion length are gained due to the built-in electric field formed by the energy band bending, because of the 0.073 eV total energy band bending the photoelectrons reaching the surface have higher energies and pass through the surface barrier more easily. Therefore the gradient-doping NEA GaN photocathodes have greater quantum efficiencies.

Keywords: NEA GaN photocathodes, gradient-doping, quantum efficiency, energy band structure

PACS: 79.60.-i, 72.80.-r, 73.20.-r, 73.61.-r

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60871012, 60701013).

† Corresponding author. E-mail: bkchang@mail.njust.edu.cn