

指数掺杂反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极比较研究*

陈鑫龙 赵静 常本康[†] 徐源 张益军 金睦淳 郝广辉

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

(2012年6月10日收到; 2012年8月24日收到修改稿)

采用指数掺杂技术, 通过金属有机化学气相沉积法外延生长了反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极, GaAlAs 发射层的 Al 组分设计为 0.63. 在超高真空系统中分别对两种阴极进行激活实验, 得到激活后的光谱响应曲线. 利用指数掺杂反射式光电阴极量子效率公式对实验曲线进行拟合并分析了电子漂移扩散长度、后界面复合速率、表面电子逸出几率等性能参数对光电发射性能的影响. 结果表明, 与 GaAs 光电阴极相比, GaAlAs 光电阴极的 Al 组分虽然在一定程度上不利于光电发射, 但是解决了 GaAs 光电阴极由于响应波段宽而不能很好地用于窄波段可见光探测领域的问题, 制备出只对蓝绿光响应的反射式 GaAlAs 光电阴极.

关键词: 指数掺杂, 反射式, 光电阴极, 量子效率

PACS: 73.61.Ey, 79.60.Dp, 71.20.Mq

DOI: 10.7498/aps.62.037303

1 引言

III-V 族负电子亲和势 (negative electron affinity, NEA) 光电阴极由于具有量子效率高、暗发射电流小、出射电子能量分布窄的特点, 在微光像增强器、紫外探测器及新一代电子加速器上得到了广泛的应用^[1-4]. 研究得最早且比较成熟的 III-V 族半导体光电阴极为 GaAs 光电阴极, 其光谱响应范围为 400—1000 nm 的可见光区域, 主要用于微光探测领域. 由于 GaAs 光电阴极具有响应波段宽的特点, 因此在海洋探测等窄波段响应领域应用中存在着响应噪声大、不能全天候使用等问题. 为了解决 GaAs 光电阴极在海洋探测、海底通信、海底成像等领域的局限性, 我们提出 Al 组分可调的 GaAlAs 光电阴极, 使其对蓝绿光敏感. 目前, 国外对 GaAlAs 光电阴极的研究鲜有报道, 日本的 Nishitani 等^[5] 制备出了用作极化电子源的反射式 GaAlAs (Al 为 0.17 和 0.28) 光电阴极, 认为 GaAlAs 光电阴极的稳定性高于 GaAs 光电阴极, 美国普林斯顿大学的 Martinelli 等研究过 GaAlAs (Al 组分为 0—0.3) 光电阴极的电子传输和发射特

性^[6]. 国内对 GaAlAs 光电阴极的研究尚处于起步阶段, GaAlAs 光电阴极的制备与传统的 GaAs 光电阴极相似, 采用 p 型掺杂的 GaAlAs 作为光电发射材料, 通过化学清洗和高温净化后, 在超高真空系统中进行 Cs/O 激活获得负电子亲和势表面.

本文对 GaAlAs 光电阴极采用指数掺杂结构设计, 在超高真空系统中, 利用自行研制的多信息测试系统对指数掺杂反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极进行激活实验, 记录激活时的光电流曲线, 并测试两者激活结束后的光谱响应曲线, 探讨两者的差异. 利用指数掺杂反射式光电阴极量子效率公式对实验曲线进行拟合, 并分析相关性能参数对反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极发射性能的影响. 本文开展的工作对进一步研究 GaAlAs 光电阴极有着重要的指导意义.

2 实验

为了比较反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极, 我们分别设计了这两种光电阴极, 均采用指数掺杂结构, 样品结构示意图如图 1 所示. 两种阴极均选

* 国家自然科学基金 (批准号: 61171042) 和江苏省普通高校研究生科研创新计划 (批准号: CXZZ12-0193) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: bkchang@njust.edu.cn

用高质量的 n 型 GaAs 材料做衬底, 外延层采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 外延技术进行生长, p 型掺杂元素为 Zn. 图 1(a) 中反射式 GaAlAs 光电阴极样品的 GaAlAs 缓冲层的 Al 组分为 0.79, 发射层的 Al 组分为 0.63. 由于 GaAlAs 材料在空气中

易被氧化, 在 GaAlAs 光电阴极发射层上外延生长一层 0.1 μm 厚的 GaAs 保护层. 图 1(b) 中 GaAlAs 缓冲层的 Al 组分为 0.63. 两种阴极的发射层均为指数掺杂结构, 掺杂浓度范围由体内到表面为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ — $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

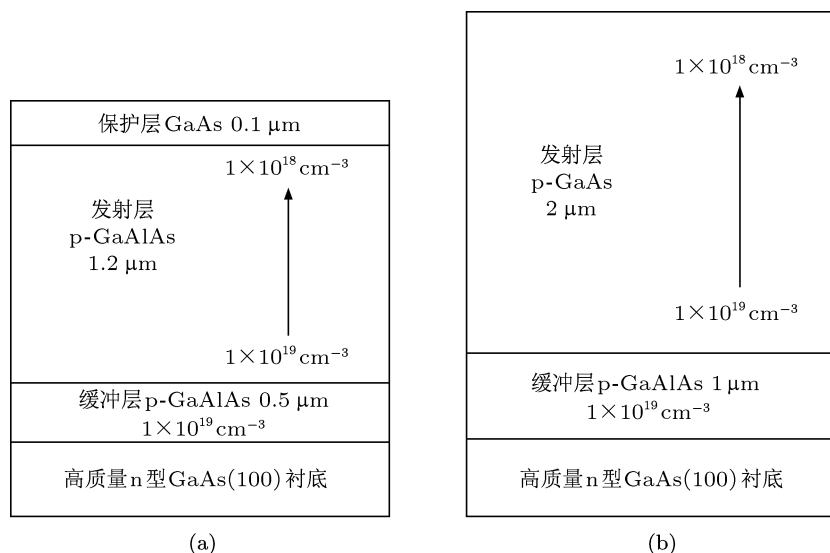


图 1 指数掺杂反射式光电阴极样品结构示意图 (a) GaAlAs; (b) GaAs

光电阴极的制备一般分为化学清洗、加热净化 and Cs-O 激活三个步骤^[7]. 在反射式 GaAlAs 光电阴极的制备过程中, 首先将 GaAlAs 阴极样品放入 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 100$ 的混合液中进行化学刻蚀 2 min, 以去掉 GaAs 保护层. 再过去离子水的反复冲洗并烘干后, 将 GaAlAs 阴极样品送入超高真空系统中 (本底真空度不低于 10^{-8} Pa) 进行加热净化 20 min, 加热温度为 650°C . 而对 GaAs 光电阴极样品采用 HF 溶液进行化学清洗 10 min, 同样过去离子水的反复清洗和烘干后送入超高真空系统中进行加热净化 20 min, 加热温度为 650°C . 通过化学清洗和加热净化两步工艺后, 得到一个原子级清洁表面, 之后分别对 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极样品进行 Cs/O 激活, Cs、O 源均为固体分子源, 激活两种光电阴极样品均采用 Cs 源连续, O 源周期性断续的激活工艺^[8-10], 两者的 Cs/O 流量比相同. 激活过程中, 采用 12 V/50 W 的卤钨灯照射两种阴极样品表面, 并利用多信息测试系统对激活过程的光电流进行实时监控, 从而能够准确地控制 Cs、O 源通电放气量的大小. 激活结束后, 利用光谱响应测试仪分别对两种光电阴极进行光谱响应

测试^[11,12].

3 结果与讨论

3.1 Cs-O 激活

GaAlAs 光电阴极的激活方法与 GaAs 光电阴极相似, 首先通 Cs 对 p 型 GaAlAs 发射层表面进行激活, 如图 2(a) 所示, 进 Cs 约 12 min 后光电流曲线出现明显的增长, 与图 2(b) 中 GaAs 光电阴极开始出现光电流的时间差不多, 表明 Cs 在 GaAlAs 和 GaAs 表面的吸附能力大致相当. 当光电流曲线首次达到最高值后, 随着 Cs 的过量, 光电流曲线开始下降, 当降到峰值的 85% 左右后, 打开 O 源, 此后进入 Cs-O 交替激活阶段. 图 2(a) 中首次进 O 后光电流峰值涨幅较大, 后面的交替阶段峰值涨幅不是很明显, 经过 4 个 Cs-O 交替周期后激活结束, 最终的光电流峰值是首次进 O 后光电流峰值的 1.3 倍, 而图 2(b) 的 GaAs 光电阴极激活结束后的光电流是首次进 O 后的光电流峰值的 2.7 倍. 并且从图中可以看出 GaAlAs 光电阴极激活的 Cs-O 交替数明显

少于 GaAs 光电阴极. 产生上述实验现象的主要原因为, 随着 Al 组分的加入, GaAlAs 光电阴极的禁带宽度相比 GaAs 光电阴极更大, 白光中的长波光子不能在 GaAlAs 发射层中吸收. 此外, 对于相同能量的入射光子, GaAlAs 光电阴极出射的电子能量更低, 随着 Cs-O 交替数增加, 较多的电子在激活层碰撞损失导致逸出阴极的电子大大减少.

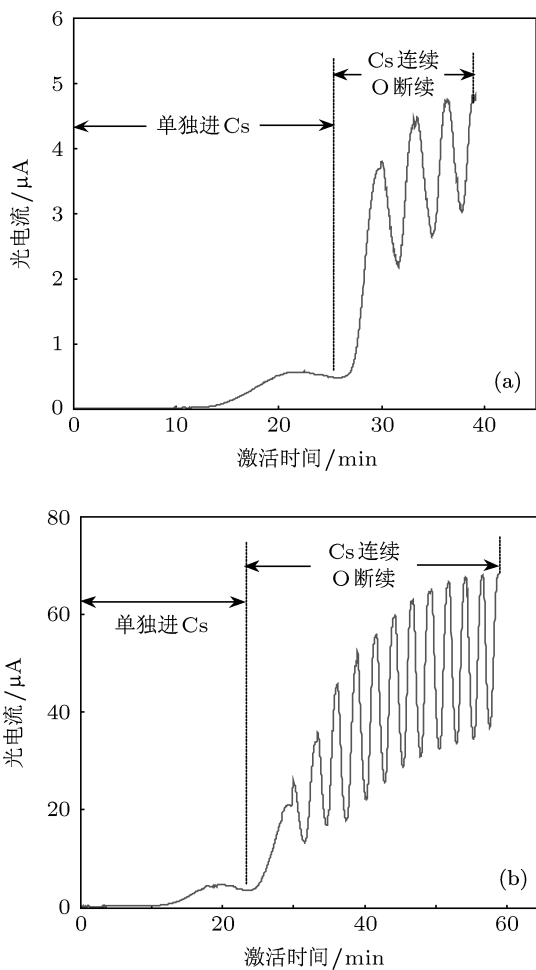


图 2 指数掺杂反射式光电阴极 Cs/O 激活光电流曲线 (a) GaAlAs; (b) GaAs

激活结束后表面形成 Cs/O 双偶极层, 使阴极具有 NEA 表面 [13]. 指数掺杂反射式 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 光电阴极能带结构如图 3 所示. 图 3 中 E_c 为导带底, E_v 为价带顶, E_F 为费米能级, E_{vac} 为真空能级, $h\nu$ 为入射光能量, E_{g1} 和 E_{g2} 分别为缓冲层和发射层的禁带宽度. 指数掺杂结构使阴极体内形成一个内建电场 [14], 使能带形成由体内到表面倾斜的结构, 增加电子的平均输运距离, 提高反射式光电阴极的性能.

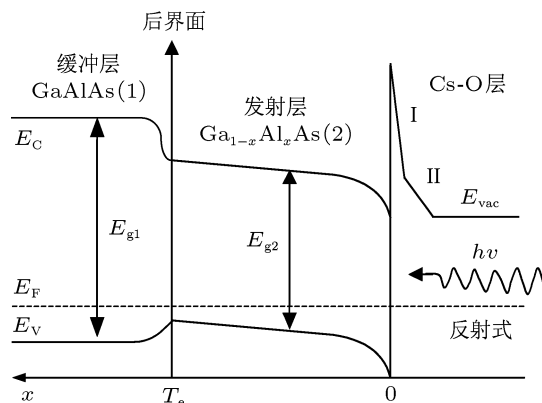


图 3 指数掺杂反射式 $Ga_{1-x}Al_xAs$ 光电阴极能带结构示意图 ($x=0$, 图为 GaAs 光电阴极; $x=0.63$, 图为本文所研究的 GaAlAs 光电阴极)

3.2 光谱响应特性分析

激活结束后, 测得的 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极光谱响应曲线如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 反射式 GaAlAs 光电阴极光谱响应曲线在 580 nm 附近截止, 在 530 nm 附近曲线出现明显的下降趋势, 而反射式 GaAs 光电阴极光谱响应曲线在 900 nm 附近截止. 传统的反射式 GaAs 光电阴极的响应波段为 400—1000 nm 的可见光, 而本文中制备的反射式 GaAlAs 光电阴极的响应波段为 400—580 nm 的蓝绿光, 对波长高于 580 nm 的光不敏感. 结果表明随着 Al 组分的加入, 可以有效地解决 GaAs 光电阴极响应波段过宽, 而不能应用于特定条件下窄波段响应的问题. 反射式光电阴极光谱响应的截止波长与发射层的禁带宽度密切相关, 而导致 GaAlAs 发射层的禁带宽度与 GaAs 较大差异的直接因素就

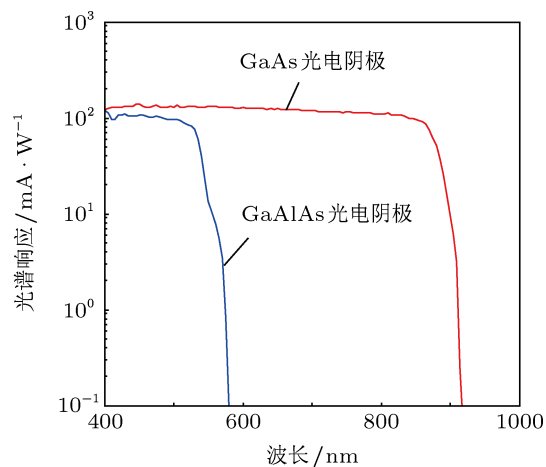


图 4 指数掺杂反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极光谱响应曲线

是 Al 组分含量. 随着 Al 组分的增大, GaAlAs 材料禁带宽度逐渐增大^[15], 故通过调节 Al 组分的含量可制备出符合需要的 GaAlAs 光电阴极, 实现可见光范围内截止波长可调.

3.3 量子效率曲线拟合及分析

量子效率是表征光电阴极发射性能的最重要的特征参数, 通常借助量子效率公式, 对实验曲线拟合出相关性能参数^[16,17]. 通过分析这些参数对量子效率的影响不仅可以比较分析反射式 GaAlAs 光电阴极和 GaAs 光电阴极的发射性能的差异, 还可用于指导反射式 GaAlAs 光电阴极结构设计和工艺优化.

对于指数掺杂反射式光电阴极, 相比一般的均匀掺杂光电阴极, 发射层体内产生了一个内建电场, 同时考虑后界面复合速率的影响, 通过设定合适的边界条件, 求解一维少子连续性方程, 得到指数掺杂反射式光电阴极量子效率公式如下^[14]:

$$Y_{RE} = \frac{P(1-R)\alpha_{hv}L_D}{\alpha_{hv}^2L_D^2 - \alpha_{hv}L_E - 1} \times \left[\frac{N(S - \alpha_{hv}D_n)\exp(L_ET_c/2L_D^2 - \alpha_{hv}T_c)}{M} - \frac{Q}{M} + \alpha_{hv}L_D \right] \quad (1)$$

其中

$$\begin{aligned} N &= \sqrt{L_E^2 + 4L_D^2}, \\ S &= \mu|E| + S_v, \\ L_E &= \mu|E|\tau = \frac{q|E|}{k_0T}L_D^2, \\ M &= (ND_n/L_D)\cosh(NT_c/2L_D^2) \\ &\quad + (2SL_D - D_nL_E/L_D)\sinh(NT_c/2L_D^2), \\ Q &= SN\cosh(NT_c/2L_D^2) \\ &\quad + (SL_E + 2D_n)\sinh(NT_c/2L_D^2), \end{aligned}$$

式中 P 为表面电子逸出概率, R 为阴极表面的反射率, α_{hv} 为阴极材料的吸收系数, L_D 为阴极材料的电子扩散长度, S_v 为后界面复合速率, T_c 为发射层厚度, D_n 为少数载流子(电子)扩散系数, τ 为少数载流子寿命, L_E 为电子在电场 E 作用下的漂移长度, 定义指数掺杂光电阴极体内的电子漂移扩散长度 L_{DE} 为^[18]

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

内建电场 E 为

$$E = -\frac{k_B T}{q} \cdot \frac{\ln(N_0/N_s)}{T_c}, \quad (3)$$

式中 k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, q 为电子电荷量, N_0 为阴极发射层后界面处的掺杂浓度, N_s 为近表面的掺杂浓度.

利用 (1) 式分别对 GaAlAs 光电阴极和 GaAs 光电阴极量子效率实验曲线进行拟合, 如图 5 所示. 其中, 量子效率可以根据其与光谱响应率的相互关系转化得到:

$$Y_{RE}(h\nu) = 1.24S_\lambda/\lambda, \quad (4)$$

式中 λ 为对应的入射光波长, S_λ 为对应的光谱响应率.

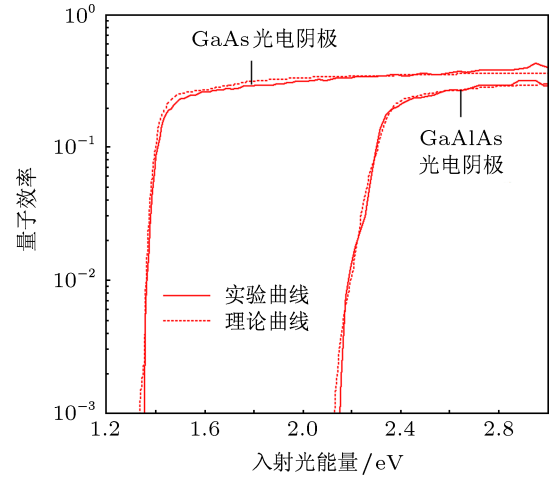


图 5 指数掺杂反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极量子效率拟合曲线

从图 5 中可以看出, 两种光电阴极的量子效率峰值均出现在高能端, 随着入射光子能量的增加, 量子效率曲线呈下降趋势, 这主要由光电阴极的入射模式决定的. 在反射式模式下, 入射光直接照射在发射层表面, 高能光子主要在近表面吸收产生光电子, 这部分电子在逸出表面的过程中, 由于运输距离短, 损失较少, 故高能端量子效率高.

根据 (1) 式可看出, 影响指数掺杂反射式光电阴极量子效率的主要因子有阴极材料的吸收系数 α_{hv} , 表面电子逸出概率 P , 后界面复合速率 S_v 和电子漂移扩散长度 L_{DE} . 本文中两种阴极样品发射层的吸收系数随入射光子能量的变化曲线如图 6 所示, 从图中可以明显地看出, 在 1.2—3 eV 范围内, GaAs 材料对相同能量光子的吸收能力高于 GaAlAs 材料, 且随着入射光能量的增加, 两者吸收

系数相差越大. 而由于 Al 组分的影响, GaAlAs 的吸收系数曲线在 2.1 eV 附近截止, 在 2.3 eV 开始呈明显的下降, 图 5 中的量子效率实验曲线与吸收系数曲线相符.

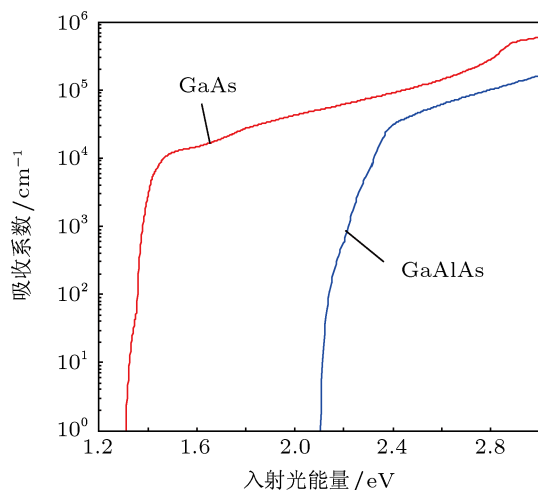


图 6 GaAlAs (Al 组分为 0.63) 和 GaAs 发射层的吸收系数曲线

两种光电阴极相关性能参数的拟合结果如表 1 所列, 与 GaAs 光电阴极相比, GaAlAs 光电阴极的发射层和缓冲层的晶格匹配更好, 体现为后者具有更小的后界面复合速率 S_v , 这主要是由于 GaAlAs 光电阴极的发射层和缓冲层的 Al 组分比较接近, 造成的晶格失配较小. 对于反射式光电阴极而言, 较小的后界面复合速率能够有效地提高阴极对长波光的响应能力. 表面电子逸出概率 P 是评价光电阴极表面光电发射的一个重要指标, 从表 1 中可以看出 GaAlAs 光电阴极的表面电子逸出概率低于 GaAs 光电阴极, 这与图 2 的分析结果一致, Al 组分在一定程度上影响了 GaAlAs 光电阴极的发射性能. 此外, 拟合结果表明电子在 GaAlAs 光电阴极内的漂移扩散长度小于 GaAs 光电阴极, 根据 (3) 式

可计算得出 GaAlAs 光电阴极的内建电场稍高于 GaAs 光电阴极体内形成的内建电场, 更利于电子的漂移运动. 可以看出随着 Al 组分的加入, 电子在 GaAlAs 发射层中的扩散能力低于在 GaAs 发射层中的扩散能力.

表 1 指数掺杂反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极量子效率曲线拟合结果

阴极样品	$S_v/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	P	$L_{DE}/\mu\text{m}$
GaAlAs 光电阴极	5×10^6	0.46	0.8
GaAs 光电阴极	1×10^7	0.52	3.0

4 结论

本文采用指数掺杂技术, 通过 MOCVD 外延生长了指数掺杂反射式 GaAlAs 光电阴极和 GaAs 光电阴极样品. 在超高真空系统中进行了光电阴极的激活实验, 利用多信息测试系统记录了激活过程的光电流曲线, 并测试了激活后光电阴极的光谱响应曲线. 利用指数掺杂反射式光电阴极量子效率公式对两条实验曲线拟合得到了相关的性能参数. 结果表明, Al 组分的引入, 虽然降低了 GaAlAs 材料在可见光波段的吸收能力和少数漂移扩散长度, 使得 GaAlAs 光电阴极的整体的发射性能稍弱于 GaAs 光电阴极, 但是反射式 GaAlAs 光电阴极实现了截止波长可调, 解决了 GaAs 光电阴极由于响应波段宽而不能在窄波段可见光探测领域使用的问题. 反射式 GaAlAs 光电阴极的制备使此种阴极在海洋探测领域应用的可能性不仅仅停留在理论层面, 更是得到了实验的验证. 这些结论对进一步研究对蓝绿光敏感的 GaAlAs 光电阴极有着重要的指导意义.

[1] Liu Z, Sun Y, Peterson S, Pianetta P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 241107
 [2] Zou J J, Chang B K, Chen H L, Liu L 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033126
 [3] Wang X H, Chang B K, Qian Y S, Gao P, Zhang Y J, Guo X Y, Du X Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047901 (in Chinese) [王晓晖, 常本康, 钱芸生, 高频, 张益军, 郭向阳, 杜晓晴 2011 物理学报 **60** 047901]
 [4] Rao T, Burrill A, Chang X Y, Smedley J, Nishitani T, Garcia C H, Poelker M, Seddon E, Hannon F E, Sinclair C K, Lewellen J, Feldman D 2006 *Nucl. Instr. Meth. A* **557** 124
 [5] Nishitani T, Tabuchi M, Takeda Y, Suzuki Y, Motoki K, Meguro T 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 06FF02

[6] Martinelli R U, Ettenberg M 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3896
 [7] Liu Y Z, Moll J L, Spicer W E 1969 *Appl. Phys. Lett.* **14** 275
 [8] Du X Q, Chang B K 2005 *Appl. Surf. Sci.* **251** 267
 [9] Stocker B J 1975 *Surf. Sci.* **47** 501
 [10] Fisher D G 1974 *IEEE Trans. Electron Devices* **21** 541
 [11] Zou J J, Feng L, Lin G Y, Rao Y T, Yang Z, Qian Y S, Chang B K 2007 *Proc. SPIE* **6782** 67823D
 [12] Qian Y S, Zong Z Y, Chang B K 2001 *Proc. SPIE* **4580** 486
 [13] Fisher D G, Enstrom R E, Escher J S, Williams B F 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 3815

- [14] Zou J J, Chang B K, Yang Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2992 (in Chinese)
[邹继军, 常本康, 杨智 2007 物理学报 **56** 2992]
- [15] Aspnes D E, Kelso S M, Logan R A, Bhat R 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 754
- [16] Niu J, Yang Z, Chang B K, Qiao J L, Zhang Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **58** 5002 (in Chinese) [牛军, 杨智, 常本康, 乔建良, 张益军 2008 物理学报 **58** 5002]
- [17] Narayanan A A, Fisher D G, Erickson L P, O'Clock G D 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 1886
- [18] Zhang Y J, Niu J, Zhao J, Zou J J, Chang B K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067301 (in Chinese) [张益军, 牛军, 赵静, 邹继军, 常本康 2011 物理学报 **60** 067301]

Comparison between exponential-doping reflection-mode GaAlAs and GaAs photocathodes*

Chen Xin-Long Zhao Jing Chang Ben-Kang[†] Xu Yuan
Zhang Yi-Jun Jin Mu-Chun Hao Guang-Hui

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

(Received 10 June 2012; revised manuscript received 24 August 2012)

Abstract

A reflection-mode GaAlAs photocathode and a reflection-mode GaAs photocathode using exponential-doping technique are prepared by metal organic chemical vapor deposition, and the Al content of GaAlAs emission layer is 0.63. The two photocathodes are activated in an ultra-high vacuum system, and the spectral response curves are measured after activation. The quantum efficiency formula for exponential-doping reflection-mode photocathode is used to fit the experimental curves of the two photocathodes respectively, and the effects of some performance parameters on photoemission are analyzed, such as electron diffusion and drift length, back-interface recombination velocity, surface electron escape probability, etc. The results show that the Al content of the GaAlAs photocathode plays a bad role in the photoemission compared with that the GaAs photocathode, but it solves the problem that the GaAs photocathode cannot be well used in the area of detecting the narrow wavelength light due to the broad spectral response. The reflection-mode GaAlAs photocathode prepared is responsive to the blue and green light.

Keywords: exponential-doping, reflection-mode, photocathode, quantum efficiency

PACS: 73.61.Ey, 79.60.Dp, 71.20.Mq

DOI: 10.7498/aps.62.037303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61171042), and the Research and Innovation Plan for Graduate Students of Jiangsu Higher Education Institutions, China (Grant No. CXZZ12-0193).

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