

# 反射式负电子亲和势 GaN 光电阴极量子效率 衰减机理研究\*

乔建良<sup>1)2)†</sup> 常本康<sup>1)‡</sup> 杜晓晴<sup>3)</sup> 牛 军<sup>1)2)</sup> 邹继军<sup>1)</sup>

1)(南京理工大学电子工程与光电技术学院,南京 210094)

2)(南阳理工学院电子与电气工程系,南阳 473004)

3)(重庆大学光电工程学院,重庆 400030)

(2009 年 4 月 27 日收到;2009 年 7 月 21 日收到修改稿)

针对反射式负电子亲和势(NEA) GaN 光电阴极量子效率的衰减以及不同波段对应量子效率衰减速度的不同,参照国外给出的 NEA GaN 光电阴极在反射模式下量子效率曲线随时间的衰减变化情况,利用 GaN 光电阴极钡氧激活后的表面模型[GaN(Mg):Cs]<sub>2</sub>O-Cs,结合量子效率衰减过程中表面势垒的变化,研究了反射式 NEA GaN 光电阴极量子效率的衰减机理.有效偶极子数量的减小是造成量子效率降低的根本原因,表面 I,II 势垒形状的变化造成了不同波段对应的量子效率下降速度的不同.

**关键词:** 负电子亲和势, GaN 光电阴极, 量子效率, 表面势垒

**PACC:** 7960, 7280E, 7360L, 7320A

## 1. 引 言

自从 20 世纪 70 年代开始研究 GaN 基光电阴极,已经取得了一些成果.近年来,其生长技术(MBE, MOVPE, MOCVD)的进步为得到高质量的 p 型掺杂薄膜提供了保证<sup>[1-3]</sup>; Siegmund, Ulmer, Uchiyama 等<sup>[4-7]</sup>已经取得了有关 GaN 光电阴极令人鼓舞的结果; Uchiyama 等<sup>[7]</sup>报道了在 230 nm 处得到高达 72% 的量子效率. GaN 有 3.4 eV 的禁带宽度,通过加入 Al 或者 In 可调节其禁带宽度<sup>[8,9]</sup>,可很好地满足日盲探测器的需求,而且 GaN 在紫外和可见光之间的锐截止特性对在日盲区域正确探测紫外辐射也是非常重要的.在位置精度要求高的探测系统中,作为紫外光电转换器件,III 族氮化物半导体,特别是 GaN, AlN 和它们的合金 Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N,很有吸引力,可以填补碱卤光电阴极(小于 200 nm)如 CsI, CsBr 等和多碱, GaAs 光电阴极(大于 400 nm)之间的 150—400 nm 波段<sup>[10]</sup>.基于负电子亲和势(negative electron affinity, NEA) GaN 光电阴

极的紫外探测器,在器件的低暗电流、高响应速度和高灵敏度等特性方面优于其他类型的探测器.为了充分利用这些特性, GaN 光电阴极量子效率及其稳定性的进一步提高是非常重要的.

在光电阴极的应用过程中,稳定性始终是其面临的一个主要技术难题.作为一种性能优良的真空电子源, GaN 在自旋电子学和电子束平面曝光技术中应用前景美好.然而实际应用中的主要障碍是 GaN 光电阴极在真空系统中的稳定性,也就是 GaN 光电阴极量子效率在真空系统中的衰减问题.探索光电阴极的稳定性机理,研究影响量子效率在真空系统中衰减的根本原因,尽量延长其使用寿命,对当前 GaN 光电阴极的研究与应用是十分迫切的.本文以反射式 NEA GaN 光电阴极为研究对象,通过其量子效率的衰减变化研究了 GaN 光电阴极量子效率的衰减机理.

## 2. GaN 光电阴极的稳定性实验

获得高量子效率的关键是降低阴极发射表面

\* 国家自然科学基金(批准号:60871012,60701013)和河南省教育厅自然科学研究计划(批准号:2010C510009)资助的课题.

† E-mail: qjlqsy@sohu.com

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

的真空能级,使之低于体内导带底能级,即获得有效的 NEA 特性,这种特性可在 p 型掺杂的 GaN 材料上得到. 成功激活后的 NEA GaN 光电阴极采用 p 型基底加 N 型表面的结构,这样可以使表面产生向下的能带弯曲,有利于受激电子逸出表面进入真空. 按照 Spicer 光电发射三步模型:光的吸收、光生载流子的传输、载流子的发射,NEA GaN 光电阴极可将波长小于 365 nm 的光的辐射转换成发射到自由空间的光电子<sup>[11,12]</sup>.

光谱响应是 NEA 光电阴极的重要特性参数,能够直接反映阴极的光电发射本领,决定着像管所传输图像的亮度和对比度,同时也是选择阴极的重要依据. 量子效率是表征光电阴极特性和深入理解发射机理的重要参量. 通过对量子效率的讨论可以进一步了解光电子发射物理过程,提出对材料的性能要求,为光电阴极的制造工艺提出改进方向. 实际应用中常用量子效率来表征阴极的光谱响应特性. 量子效率是指一个光子入射到光电阴极面上时,该阴极所发射的光电子数,用  $Y(\lambda)$  表示,即

$$Y(\lambda) = \frac{N_e}{N_p}, \quad (1)$$

其中  $N_p$  为入射到阴极上的光子数目; $N_e$  为阴极发射出的光电子数目.

按照光电发射三步模型,反射式 NEA GaN 光电阴极量子效率  $Y_r$  可由公式(2)决定:

$$Y_r = \frac{P\alpha L_D}{1 + \alpha L_D}(1 - R). \quad (2)$$

(2)式中  $P$  为电子表面逸出几率, $\alpha$  为材料的光吸收系数, $L_D$  为载流子扩散长度, $R$  是阴极材料对入射光的反射率. 随着光子波长的减小, $\alpha$  增加,量子效率增加. 而量子效率曲线反映了阴极量子效率随入射光波长的变化而变化的情况. 由(2)式可见,反射式阴极量子效率曲线中包含有丰富的有关阴极材料和表面特性的信息,这些信息可通过量子效率曲线的拟合得到,从而可为了解阴极衰减过程中表面激活层的演变情况,以及揭示阴极的稳定性机理提供一种新的研究手段<sup>[13]</sup>.

本文采用 Mg 掺杂的 p 型 GaN(0001 面)材料,掺杂浓度为  $8.66 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,激活层厚度为 0.52  $\mu\text{m}$ ,在反射模式下进行 Cs/O 激活,激活采用 Cs 源持续而 O 源断续的交替方法. 得到光电流的变化如图 1 所示. 由图可见:Cs/O 激活过程在第 53 min 完成,此时光电流也达到稳定值 1.38  $\mu\text{A}$ ,此后一直到第 80 min,光电流都稳定在 1.38  $\mu\text{A}$  左右,第 80 min

时由于紫外光源的关闭,光电流下降到本底值,在第 88 min 再次打开紫外光源,光电流马上恢复至 1.38  $\mu\text{A}$  左右. 整个过程显示在成功激活完成后的将近 40 min 内,GaN 阴极具有超强的稳定性能. 由于观察时间和测试手段的限制,还没能看到阴极量子效率有效的衰减过程,但量子效率的衰减随着时间的推移肯定会发生. 下面借助国外的研究结果详细分析 GaN 光电阴极量子效率的衰减机理.

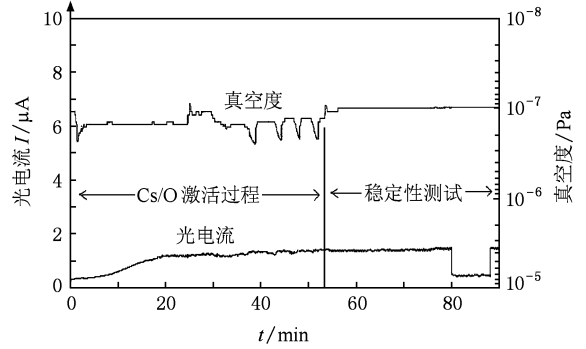


图 1 GaN 阴极反射模式下 Cs/O 激活光电流变化及稳定性测试

斯坦福大学 Machuca<sup>[14]</sup>研究者采用 Mg 重掺杂(掺杂浓度  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )的 p 型 GaN(0001)材料,在 300 nm 的紫外光照射下进行 Cs/O 激活,激活时的真空度约为  $10^{-8} \text{ Pa}$ ,得到了 GaN 光电阴极在反射模式下 24% 的量子效率. 并且在真空度大大下降的操作状态下测量了量子效率  $Y_r$  随时间的衰减变化情况. 结果表明:1 h 后量子效率下降到 20%,在低照度下经过 10 h 量子效率大约保持不变,在随后的 8 h 内开始并且连续衰减,衰减过程如图 2 所示. 这种衰减不具有带单一衰减时间常数的指数关系. 表明衰减机制是包括激活层化学变化在内的各种衰减方式的综合结果.

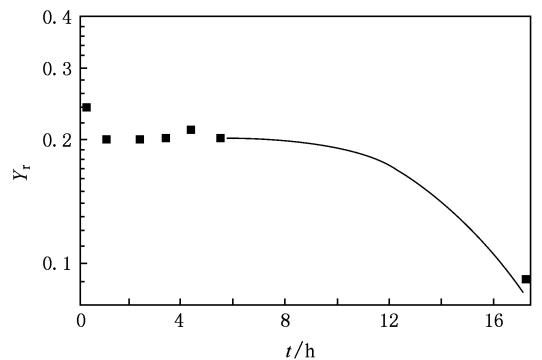


图 2 GaN 光电阴极在反射模式下量子效率的衰减<sup>[14]</sup>(见文献[14]图 6.1)

Siegmund 等<sup>[15]</sup>采用标号分别为 JG138, JG219, JG238 的样品, 这些样品均为采用蓝宝石衬底的 Mg 掺杂的 p 型 GaN 材料, 掺杂浓度约  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , GaN 层的厚度在  $1 \mu\text{m}$  左右. 样品均采用反射模式工作. 经过对密封像管中样品 JG138 的测试, 发现经过一年后没有发生任何可测量的衰减. 在超高真空中测试 Cs/O 激活后的 JG219 和 JG238 样品, 在低至约  $10^{-7} \text{ Pa}$  的压力下经过几个月没有观察到衰减. 也验证了 GaN 光电阴极和 GaAs 光电阴极相比的超强稳定性能. 但在将真空度降到约  $10^{-5} \text{ Pa}$  后, 出现量子效率衰减, 经过 3 个多月产生的量子效率  $Y_e$  的衰减结果见图 3.

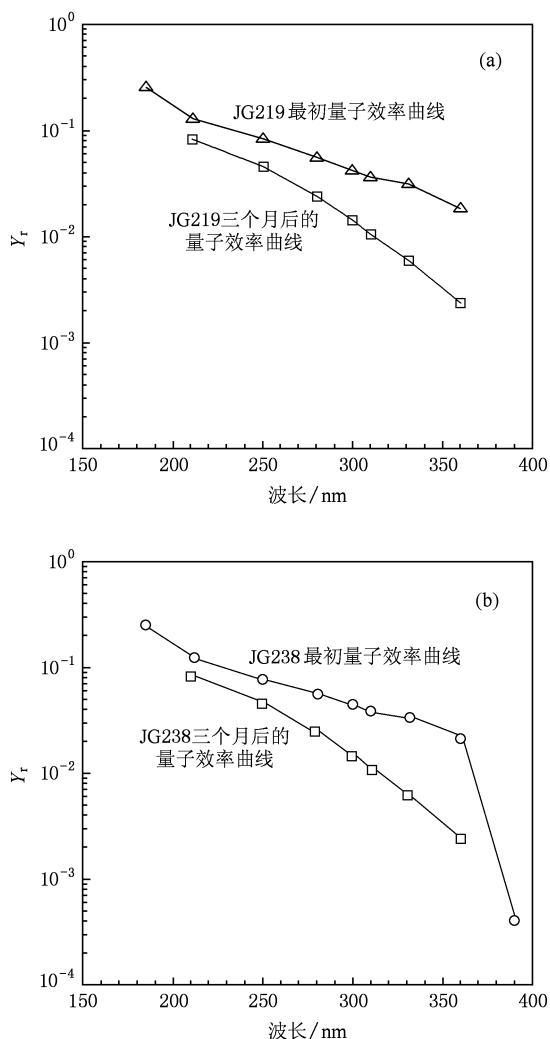


图 3 真空度降到约  $10^{-5} \text{ Pa}$  后反射式 GaN 光电阴极量子效率曲线随时间的衰减变化<sup>[15]</sup> (见文献<sup>[15]</sup>图 5)

图 3 中分别给出了 2 个样品的测试结果, 2 个样品量子效率的衰减变化情况相似. 从图 3 中可以看出, 在阴极量子效率  $Y_e$  下降过程中, 不同波段对

应的量子效率下降速度是不相同的, 短波段量子效率  $Y_e$  损失小, 随着波长的增大, 损失也相应增大. 从而造成量子效率曲线形状随阴极的衰减而发生变化. GaN 体传输特性不应该变化, 根本的解释是 NEA 表面激活层发生了变化, 造成在长波段低能光电子的较大衰减. Siegmund 等观察到了这种现象, 但并没有深入分析原因. 本文认为可以从反射式阴极的工作方式以及阴极衰减过程中表面势垒的变化等方面来分析造成这种现象的原因.

### 3. 结果与讨论

反射式 GaN 光电阴极能带与表面势垒结构如图 4 所示<sup>[16]</sup>, 图中说明了 NEA GaN 阴极量子效率衰减过程中表面势垒的变化. 衰减前表面势垒是由两条斜率不同的近似直线段组成的, 图中以实线表示. 单独进 Cs 激活时由 Cs 与掺杂原子 Mg 构成偶极子 [GaN(Mg):Cs], 进而形成偶极层, 由此得到的界面势垒称为 I 势垒. I 势垒具有一个高于 GaN 体内导带底约  $2.0 \text{ eV}$  的起始高度  $V_2$ , 以及低于体内导带底约  $1.0 \text{ eV}$  的结束高度  $V_1$ , 使 GaN 光电阴极表面的有效电子亲和势下降到约  $-1.0 \text{ eV}$ . Cs/O 激活后由偶极层 O-Cs 形成的界面势垒称为 II 势垒, 它比 I 势垒稍宽, II 势垒由起始高度  $V_1$  降到结束高度  $V_0$ ,  $V_0$  低于体内导带底约  $1.2 \text{ eV}$ , 即 Cs/O 激活使有效电子亲和势进一步下降到约  $-1.2 \text{ eV}$ .

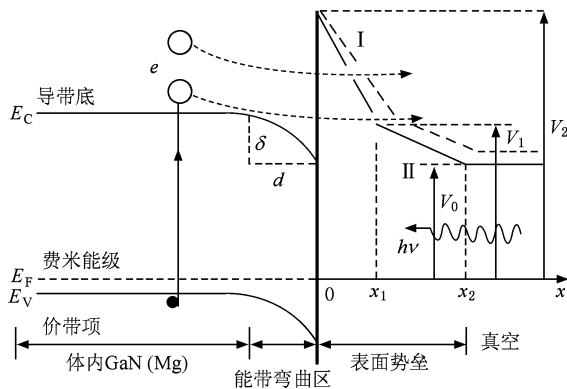


图 4 反射式 GaN 光电阴极能带与表面势垒

Cs/O 激活后形成界面 II 势垒的偶极层是由 O-Cs 偶极子构成的, O-Cs 等效偶极子的正端朝向表面真空一侧, 这样的朝向有利于电子逸出. 激活过程中随着 Cs 和 O 的共同沉积, 光电流增加并达到平稳, 表明 O-Cs 偶极子在光电阴极表面达到最佳的

排列,量子产额也达到最大值.对 GaAs 光电阴极,研究者普遍认为<sup>[17,18]</sup>:激活层理论 O 和 Cs 的比率在 1—2 之间,整个势垒宽度估计在 0.7—1.0 nm 左右.成功激活后的 GaN 阴极表面模型也和 GaAs 一样为双偶极层模型,本文结合阴极激活后的双偶极层模型以及对 O 和 Cs 百分含量的 XPS 分析,得出 Cs/O 共同沉积结束时 O 和 Cs 的比率也应在 1—2 之间,整个势垒宽度估计在 0.8—1.6 nm 左右,因此到达的光生电子可以通过隧道效应越过表面势垒而逸出进入真空.激活层中偶极子 [GaN(Mg):Cs] 和 O-Cs 的数量和朝向对电子的逸出起着决定性的作用,GaN 阴极量子效率衰减过程伴随着对电子逸出起作用的有效偶极子数量的减小.

真空系统中不可避免地含有影响阴极稳定性的各种杂质.根据成功激活后激活层中 O 和 Cs 形成的双偶极层模型,本文认为:在阴极衰减过程中,成功激活的 GaN 阴极受到周围杂质的影响,系统中的 O 或含有 O 的杂质会吸附在激活层表面,激活层表面的 Cs 也会发生脱附现象.这些作用会破坏激活层中的偶极子,使对电子逸出起重要作用的有效偶极子的数量减小.这种改变将显著降低阴极的量子效率,造成阴极灵敏度的下降.图 2 给出的就是一个典型的反射模式下 GaN 光电阴极量子效率衰减变化的例子,在低照度下量子效率经过 10 h 的稳定后,开始较快地衰减,这显然是由于有效偶极子数量的大大减小造成的.真空度越高的环境中, O<sub>2</sub> 等其他有害残余气体就越少,上述现象发生的几率就越低,阴极寿命当然就越长.在密封像管中的 GaN 阴极,由于像管是一个完全封闭的系统,有超高真空环境和一定的 Cs 气氛,可以有效阻止对激活层中有效偶极子的破坏,因而阴极更易于稳定.对 GaN 阴极甚至经过几年后观察不到任何可测量的衰减.

对反射式 GaN 阴极,光子是从发射表面一侧入射的,光生电子主要在发射的近表面产生,和透射

式阴极相比,发射要经过的距离短.不同能量电子隧穿表面势垒的几率是不相同的,高能光子激发的电子运动到阴极表面时平均具有更高的能量,它们通过隧道效应隧穿势垒的宽度窄,因而逸出几率高,低能光子激发的电子情况则相反.图 3 给出的两种样品都显示了量子效率曲线随入射光波长的增加而下降的明显趋势,本文认为这种下降正是由反射式 GaN 光电阴极表面势垒的形状造成的.

在 GaN 阴极的衰减过程中,由于杂质气体的吸附,表面势垒形状会发生如图 4 中虚线所示的变化, GaAs 阴极衰减过程中也会发生类似的现象<sup>[19,20]</sup>.随着阴极的衰减, I, II 势垒宽度  $x_1$  和  $x_2$  不断增加, I 势垒变化更为明显,其对电子逸出的影响也更大,同时 I, II 势垒末端高度  $V_1$  和  $V_0$  也在不断提高.这种变化对低能电子的逸出更不利,因为低能电子需要隧穿的势垒厚度比高能电子增加得更多,这是阴极衰减过程中低能光子对应的量子效率下降更快的原因.正是表面势垒形状的这种变化,造成了反射式 GaN 阴极长波段量子效率下降快,而短波段下降慢,使得如图 3 所示的量子效率曲线变得越来越倾斜.

## 4. 结 论

NEA GaN 光电阴极在紫外探测和电子束平面印刷等领域有着广阔的应用前景.这些领域不仅要求阴极具有高的灵敏度和良好的发射性能,更对其发射特性的衰减,也就是阴极量子效率的稳定性提出了较高的要求.本文分析了在 GaN 阴极衰减过程中,量子效率的降低是由于成功激活的阴极受到周围杂质的影响,使激活层中有效偶极子的数量减小造成的.从阴极的工作方式以及阴极衰减过程中表面势垒形状的变化分析了在反射式阴极量子效率下降过程中,不同波段对应的量子效率下降速度不相同的原因.

- [1] 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、牛憨笨 2006 物理学报 **55** 3606]
- [2] Liu H F, Chen H, Li Z Q, Wang L, Huang Q, Zhou J M, Luo Y, Han Y J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1132 (in Chinese) [刘洪飞、陈 弘、李志强、万 里、黄 绮、周均铭、罗 毅、韩英军 2000 物理学报 **49** 1132]

- [3] Liu Z, Wang X L, Wang J X, Hu G X, Guo L C, Li J M 2007 *Chin. Phys.* **16** 1467
- [4] Shahedipour F S, Ulmer M P, Wessels B W, Joseph C L, Nihashi T 2002 *IEEE J. Quantum Electron.* **38** 333
- [5] Ulmer M P, Wessels B W, Han B, Gregie J, Tremsin A, Siegmund O H W 2003 *Proc. SPIE* **5164** 144
- [6] Ulmer M P, Wessels B W, Shahedipour F S, Korotkov R Y,

- Joseph C, Nihashi T 2001 *Proc. SPIE* **4288** 246
- [7] Uchiyama S, Takagi Y, Niigaki M, Kan H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103511
- [8] Zhang J F, Wang C, Zhang J C, Hao Y 2006 *Chin. Phys.* **15** 1060
- [9] Zhang J M, Zou D S, Xu C, Zhu Y X, Liang T, Da X L, Shen G D 2007 *Chin. Phys.* **16** 1135
- [10] Tremsin A S, Siegmund O H W 2005 *Proc. SPIE* **5920** 59200 I
- [11] Wu C I, Kahn A 2000 *Appl. Surf. Sci.* **162** 250
- [12] Wu C I, Kahn A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3209
- [13] 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 ]
- [14] Machuca F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)
- [15] Siegmund O H W, Tremsin A S, Martin A, Malloy J, Ulmer M, Wessels B 2003 *Proc. SPIE* **5164** 134
- [16] Qiao J L, Niu J, Yang Z, Zou J J, Chang B K 2009 *Opt. Techniq.* **35** 145 (in Chinese) [ 乔建良、牛 军、杨 智、邹继军、常本康 2009 光学技术 **35** 145 ]
- [17] Clark M G 1975 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8** 535
- [18] Zou J J 2007 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [ 邹继军 2007 博士学位论文 (南京理工大学) ]
- [19] Zou J J, Chang B K, Yang Z, Gao P, Qiao J L, Zeng Y P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6109 (in Chinese) [ 邹继军、常本康、杨智、高频、乔建良、曾一平 2007 物理学报 **56** 6109 ]
- [20] Zou J J, Chang B K, Du X Q, Yang Z 2007 *Spectroscop. Spect. Anal.* **27** 1465 (in Chinese) [ 邹继军、常本康、杜晓晴、杨智 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1465 ]

## Quantum efficiency decay mechanism for reflection-mode negative electron affinity GaN photocathode \*

Qiao Jian-Liang<sup>1)2)†</sup> Chang Ben-Kang<sup>1)‡</sup> Du Xiao-Qing<sup>3)</sup> Niu Jun<sup>1)2)</sup> Zou Ji-Jun<sup>1)</sup>

1) (School of Electronic Engineering and Optoelectronic Techniques, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2) (Department of Electronic and Electric Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China)

3) (College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(Received 27 April 2009; revised manuscript received 21 July 2009)

### Abstract

Aiming at the decay tendency of reflection-mode negative electron affinity (NEA) GaN photocathode and the different decay speeds of quantum efficiency corresponding to the different wave bands, and referring to the decay tendency of quantum efficiency curve provided by foreign authors for reflection-mode NEA GaN photocathode, the quantum efficiency decay mechanism for reflection-mode NEA GaN photocathode was studied. The surface model [ GaN (Mg) : Cs ] : O-Cs for GaN photocathode after being activated with cesium and oxygen was used. And the change of surface barrier in the decay course of quantum efficiency was considered. The reduction of the effective dipole quantity is the basic reason causing quantum efficiency reduction. And it is the change of surface I, II barrier shape that causes the difference of dropping speeds of quantum efficiencies corresponding to different wave bands.

**Keywords:** negative electron affinity, GaN photocathode, quantum efficiency, surface barrier

**PACC:** 7960, 7280E, 7360L, 7320A

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60871012, 60701013) and the Natural Science Research Program of Education Department of Henan Province, China (Grant No. 2010C510009).

† E-mail: qjlqsy@sohu.com

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