

负电子亲和势 GaN 光电阴极光谱响应特性研究^{*}

乔建良¹⁾²⁾ 常本康^{1)†} 钱芸生¹⁾ 杜晓晴³⁾ 张益军¹⁾ 高 频¹⁾ 王晓晖¹⁾
郭向阳¹⁾ 牛 军¹⁾²⁾ 高有堂¹⁾²⁾

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 8 月 20 日收到;2009 年 9 月 23 日收到修改稿)

针对负电子亲和势(NEA)GaN 光电阴极成功激活后的量子效率问题,利用自行研制的紫外光谱响应测试仪器,测试了成功激活的 NEA GaN 光电阴极的光谱响应,给出了 230—400 nm 波段内反射模式 NEA GaN 光电阴极的量子效率曲线。测试结果表明:反射模式下 NEA GaN 光电阴极在 230 nm 具有高达 37.4% 的量子效率,在 GaN 光电阴极阈值 365 nm 处仍有 3.75% 的量子效率,230 nm 和 400 nm 之间的抑制比率超过 2 个数量级。文中还结合国外的研究结果,综合分析了影响量子效率的因素。

关键词: 负电子亲和势, GaN 光电阴极, 光谱响应, 反射模式

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

1. 引 言

在天文学紫外探测领域,紫外探测器不仅需要具有高灵敏度、高量子效率以及低暗噪声的探测性能,而且要具有“日盲”特性,能满足微光或单光子计数^[1,2]。基于负电子亲和势(NEA)的 GaN 紫外光电阴极具有量子效率高、暗发射小、发射电子能量分布集中等优点,是非常理想的新型紫外光电阴极^[3]。在 NEA GaN 光电阴极的激活过程中,为了更好地控制激活进程、优化激活工艺、更加全面地掌握阴极活化效果,除了激活过程中的光电流,还需要获得其他信息量,如激活时的 Cs, O 源电流大小、真空中度的变化情况、激活成功后阴极的量子效率大小等。其中量子效率是阴极光谱响应特性的直接表示,GaN 光电阴极的光谱响应是表征成功激活的 GaN 光电阴极光电发射能力的重要参量。通过对光谱响应特性的研究,可进一步深入理解 Spicer 等提出的光电发射的“三步模型”^[4],完善光电阴极的光电发射理论,进一步探讨影响最终阴极量子效率的因素。反过来对阴极材料的性能如掺杂浓度、电导

率、迁移率等提出更加具体的要求,对光电阴极的激活工艺提出具体的优化方法。

美国西北大学采用 Mg 掺杂 p 型 GaN 外延层作为阴极材料,在反射模式下获得了高达 56% 的量子效率,他们制备的 GaN 光电阴极透射模式下的量子效率也已达到 30%^[5]。日本滨松公司报道了当掺 Mg 浓度为 $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时,在 230 nm 波长处可获得 71.9% 的最大量子效率^[6]。国内目前针对 NEA GaN 光电阴极的研究尚处于起步阶段,本课题在前期工作中已经给出了 NEA GaN 光电阴极激活的方法^[7],并在 GaN 光电阴极的净化和激活工艺上获得了初步的进展。本文论述利用自行研制的紫外光谱响应测试仪获得的反射模式下 NEA GaN 光电阴极的光谱响应,给出具体的量子效率数值,并综合分析影响量子效率的因素。这对 NEA GaN 光电阴极的进一步研究具有重要意义。

2. 光电阴极光谱响应测试的原理

NEA GaN 光电阴极的光谱响应特性是通过光谱响应曲线来表示的,光谱响应曲线简单、直观,包

* 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项目(批准号:2010C510009)资助的课题。

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

含着与阴极性能有关的丰富信息。通过光谱响应曲线可知许多重要的阴极特性参数,如某一波长对应入射光源照射下的量子效率数值,阴极光电发射对应的起始波长、截止波长、响应峰值及位置等光谱特性参量以及阴极的光电发射阈值等。

实际应用中常用量子产额来表征 NEA 光电阴极的光谱响应特性,量子产额能够科学地反映出阴极光电发射能力的大小,也是衡量阴极制备水平的最直观的参数之一^[8]。量子产额本质上是指一个光子入射到 GaN 光电阴极面上时,该阴极所发射的光电子数,常用 $Y(\lambda)$ 表示,即

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

其中 N_p 为入射到阴极面上的光子数目, N_e 为阴极发射出的光电子数目。 $Y(\lambda)$ 的值介于 0 到 1 之间,实际应用中常用百分数表示。

GaN 光电阴极在波长为 λ 的入射光源的照射下,其光谱灵敏度 $S(\lambda)$ 定义为

$$S(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{W(\lambda)}, \quad (2)$$

式中 $I(\lambda)$ 为光电流,单位为安培(A)或毫安(mA), $W(\lambda)$ 为入射光源辐射功率,单位为瓦(W)。因此 $S(\lambda)$ 的单位为安培/瓦(A/W)或毫安/瓦(mA/W),由于阴极光电发射产生微弱光电流,所以实际应用时光谱灵敏度的单位常采用毫安/瓦(mA/W)。

GaN 光电阴极的光谱响应是指阴极的光谱灵敏度随入射光谱的分布。将阴极对应入射光谱中每一单色光的光谱灵敏度连成一条曲线,就得到了 GaN 光电阴极的光谱响应曲线。有了 GaN 光电阴极在某一波长下的光谱灵敏度 $S(\lambda)$,其对应的量子产额 $Y(\lambda)$ 可通过下式获得:

$$Y(\lambda) = \frac{hc}{e\lambda} S(\lambda) \approx 1.24 \times \frac{S(\lambda)}{\lambda}, \quad (3)$$

式中, h 是普朗克常数; c 是光速; e 是电子电荷量; $S(\lambda)$ 是光谱灵敏度,单位为 mA/W; λ 是入射光子的波长,以 nm 为单位。同样将整个响应波段内不同波长对应的量子产额连成一条曲线,就得到了 GaN 光电阴极的完整的量子产额曲线。

我们研究小组自行研制成功的用于 GaAs 光电阴极制备的动态光谱响应测试仪已在实践中应用多年^[9]。近来我们又成功研制了可用于 GaN 光电阴极制备的紫外光谱响应测试仪,测试范围从 200 nm 到 600 nm,测试光电流精度最高可达 1 nA。可完成

GaN 光电阴极激活过程中阴极的原位、动态光谱响应测试。紫外光谱响应测试仪的原理方框图如图 1 所示。该测试仪主要由紫外光源系统、调制器、光栅单色仪、紫外光纤、微弱信号监测与处理模块、A/D 采集卡、计算机、扫描控制器、高压电源等组成。其中计算机是紫外光谱响应测试仪的控制核心,在 A/D 采集卡的配合下可完成光电流采样数据的实时采集与存储,结合光功率标定情况可完成采样数据的进一步处理,计算机通过扫描控制器控制光栅单色仪的运行,以完成要求波段内光谱响应的测试。

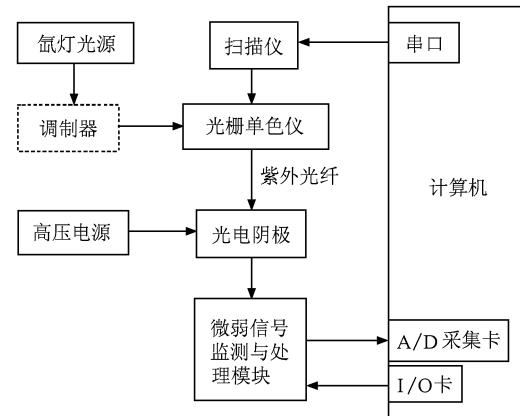


图 1 紫外光谱响应测试仪原理方框图

3. NEA GaN 光电阴极光谱响应

3.1. NEA GaN 光电阴极的激活

采用的实验样品是掺杂元素为 p 型 GaN,掺杂浓度的量级为 10^{17} cm^{-3} ,样品采用蓝宝石衬底。样品通过化学清洗和加热净化,获得较为理想的原子级清洁表面。激活实验在反射模式下进行,采用氘灯紫外光源,激活室真空度为 $1.6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。反射模式下 NEA GaN 光电阴极 Cs/O 激活光电流的变化曲线如图 2 所示。

Cs/O 激活过程采用 Cs 源持续,O 源断续的交替方法。激活过程中 Cs 源电流保持在 1.6 A,在激活开始后约 4 min 光电流开始明显的增长过程,这种增长趋势一致持续到第 25 min,此时光电流达到了第一个极值 $1.546 \mu\text{A}$,不再上升,35 min 时光电流降到 $1.481 \mu\text{A}$,表明 Cs 已经过量,激活开始 40 min 在光电流约为 $1.503 \mu\text{A}$ 时导入 O,O 源电流调到 1.55 A,41 min 时光电流上升,约 44 min 时光电流

徘徊在约 1.722 μA 附近, 此时关闭 O 源, 光电流继续上升, 激活开始约 45 min 时光电流达到首次 Cs/O 交替下的极值 1.729 μA , 第一次导入 O 时, 光电流有较明显的增长, 相比于单独导入 Cs 时光电流极值 1.546 μA , 首次 Cs/O 交替时光电流的增长幅度约为 11.8%。第二次 Cs/O 交替时光电流达到极值 1.785 μA , 增长幅度约为 3%, 第三次 Cs/O 交替时光电流可达极值 1.812 μA , 增长幅度仅为 1.5%。之后的 Cs/O 交替循环对光电流的增长作用已经非常小了。说明对 GaN 光电阴极的激活, Cs 的导入起到主要作用, 首次 Cs/O 交替循环的效果比较明显, 多次的 Cs/O 交替循环作用并不是很大, 这与我们早期的实验结果一致^[7]。

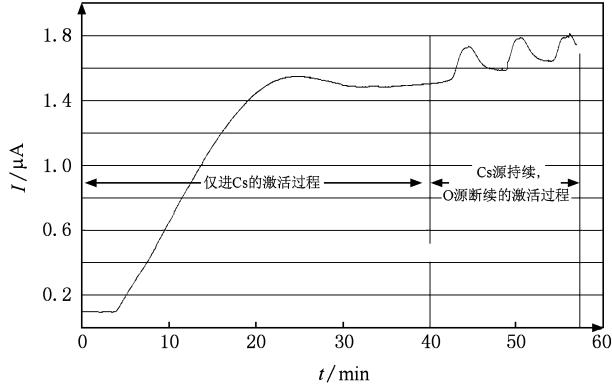


图 2 反射模式 NEA GaN 光电阴极 Cs/O 激活光电流变化曲线

3.2. NEA GaN 光电阴极量子效率曲线

激活成功后 NEA GaN 光电阴极量子效率的变化曲线如图 3 所示。因激活室窗口对紫外光的限制, 230 nm 以下的波段对应的量子效率数值没有给出, 曲线给出了从 230 nm 到 400 nm 的范围内阴极量子效率 Y_r 的变化情况。由图可见, 在 230 nm 处我们得到了最大的量子效率 37.396%, 这个数值对于我们目前使用的材料和激活设备来讲是可观的, 这已经大大高于 CsI, CsTe 等普通紫外光电阴极约 10% 的量子效率。随着波长的增大, 量子效率减小, 255 nm 处的量子效率为 30.17%, 300 nm 处的量子效率为 20.85%, 350 nm 处的量子效率为 10.81%, 360 nm 处的量子效率为 7.47%, 在 GaN 光电阴极阈值 365 nm 处仍有 3.75% 的量子效率, 之后在 375 nm 处的量子效率为 1.17%, 400 nm 处的量子效率为 0.19%。曲线在阈值处表现出良好的锐截止特性, 230 nm 和 400 nm 之间的抑制比率超过 2 个数量

级。阈值处的锐截止特性说明激活成功后的 GaN 光电阴极表现出了明显的 NEA 特性, NEA 特性的成因是 Cs, O 在表面形成了偶极层, 降低了表面真空势垒。

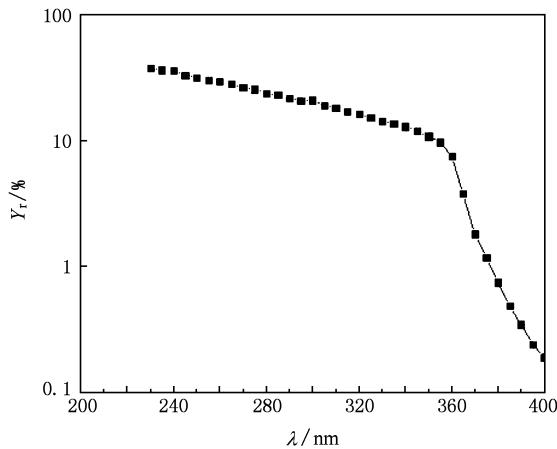


图 3 反射模式 NEA GaN 光电阴极量子效率曲线

实验结果表明: 对反射模式 GaN 光电阴极, 量子效率会随着波长的增加而减小。一方面, 入射光子的能量随波长的增加而减小, 光子的能量越低, 光生电子的能量就越低, 激发到导带的电子数量就越少, 能够输运到表面进而逸出的光电子数量当然也越少, 这就是量子效率随波长的增加而减小的一个重要原因。另一方面, 这是由于吸收系数 α 随波长的增加而减小, 吸收系数 α 在 GaN 能带隙处急剧变化以至于使 GaN 在阈值以上的长波段变得几乎“透明”, GaN 光电阴极吸收系数 α 随入射光子能量的变化见图 4^[10,11]。随着入射光子波长的增加, 更多的光子被吸收到薄膜的深处, 也就是靠近 GaN/蓝宝石的界面处。在 GaN/蓝宝石界面附近晶体存在较多的错位和缺陷^[12], 它们作为复合中心大大降低量子效率。这种情况下, 由于界面复合造成的量子效率的减小变得更加重要。这正是 GaN 光电阴极在长波段量子效率急剧降低的原因。

实验采用的纤锌矿 GaN 光电阴极的阈值约为 365 nm, 从图 3 可以看出: 量子效率曲线在阈值处表现出了良好的锐截止特性, 量子效率在 360—400 nm 处快速衰减。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辐射能量是非常重要的。

从图 3 还可以看到: 直到我们测试的最大波长 400 nm 处, GaN 光电阴极还有光谱响应, 其量子效率约为 0.19%。这是因为对 p 型重掺杂下的 GaN 材料, 其 p 型杂质能级会与 GaN 价带重叠形成带尾,

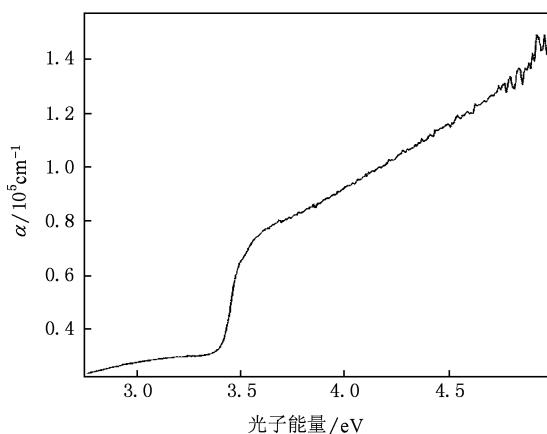


图4 GaN 光电阴极吸收系数 α 随入射光子能量的变化(见文献[10]第133页)

造成 GaN 禁带宽度变窄,促使其阈值向长波方向移动.在 GaAs 光电阴极的研究中,也观察到了类似的现象,GaAs 光电阴极在 930 nm 还有光谱响应^[13].

4. 影响反射式 NEA GaN 光电阴极量子产额的因素

NEA 光电阴极光电发射的主要来源是热化电子的逸出,结合相应的边界条件,求解非平衡载流子的扩散方程,可以得到反射式 NEA GaN 光电阴极的量子产额公式为

$$Y_r = \frac{P\alpha L_d}{1 + \alpha L_d} (1 - R), \quad (4)$$

式中 P 为电子表面逸出概率, α 是阴极对入射光的光吸收系数, L_d 是电子的扩散长度, R 是阴极材料对入射光的反射率. 从 NEA GaN 光电阴极的量子产额理论公式可以看到,影响反射式 NEA GaN 光电阴极量子产额的主要因素有电子表面逸出概率 P 、材料的光吸收系数 α 、载流子扩散长度 L_d 、阴极材料对入射光的反射率 R .

4.1. 电子表面逸出概率 P

体内光电子经过能带弯曲区输运到阴极表面时,只能以一定的概率隧穿表面势垒而从表面逸出,这个隧穿概率就是电子的表面逸出概率 P . P 又称为不同能量电子隧穿一定形状表面势垒的透射系数. P 的大小与输运到阴极表面电子的自身能量和激活后的阴极表面势垒形状有关. 在阴极评估中, P 是综合衡量 GaN 光电阴极制备水平的重要参数之一^[14]. 由量子产额理论公式可知, P 值越大,

NEA GaN 光电阴极的量子产额就增大.

4.2. 阴极材料对入射光的吸收系数 α

由图4可见,从 GaN 的阈值 3.4 eV 到 5 eV 的范围内,吸收系数 α 随波长的减小而增加,入射光在阈值能量(3.4 eV)处的吸收系数大约为 $0.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,随着入射光子的能量增加到 3.6 eV,吸收系数也急速增长到约 $0.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. 之后, α 随入射光子能量的增加而继续增加. 对于反射式 NEA GaN 光电阴极,我们期望 α 尽可能的大. 因为反射模式下入射光是从前表面照射的,大多数光发电子受 GaN/蓝宝石后界面的影响不大, α 越大阴极近表面处吸收的光子数越多,近表面处产生的光电子数也就越多,阴极的量子效率也就越大.

4.3. 电子扩散长度 L_d

在 NEA GaN 光电阴极中,电子扩散长度 L_d 越大,体内产生的光电子在其寿命期内越容易被输送到阴极表面,使得到达阴极表面的光电子数目增多,最终造成量子效率的提高.

电子的扩散系数 D_n 由下式决定:

$$D_n = \mu kT/q, \quad (5)$$

式中 μ 是电子迁移率, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, 室温下 $kT = 0.026 \text{ eV}$, q 是电子的电荷量 1.6×10^{-19} 库仑.

则电子扩散长度 L_d 由下式决定:

$$L_d = \sqrt{D_n \tau}, \quad (6)$$

式中 τ 为载流子电子的寿命.

由(5),(6)式可知,电子的迁移率 μ 越大,电子的扩散系数 D_n 越大,扩散长度 L_d 就越大,最终的量子效率也就越高.

电子扩散长度 L_d 作为评估 GaN 阴极性能非常重要的参数,同样与材料的生长工艺紧密相关. 国外研究认为: 对 MBE (molecular beam epitaxy) 和 MOVPE (metal organic vapor phase epitaxy) 生长的 GaN 薄膜,其扩散长度 L_d 分别估计为 0.2 μm 和 0.7 μm ^[5]. 材料的生长方式与生长水平影响着 GaN 薄膜的电子迁移率,进而影响着电子扩散长度 L_d 以及 GaN 薄膜的电导率 σ .

GaN 薄膜的电导率 σ 由下式决定:

$$\sigma = p \times q \times \mu, \quad (7)$$

p 为空穴载流子的浓度, μ 为电子的迁移率. q 为电子的电荷量.

由(7)式可见, GaN 光电阴极的电导率决定于

空穴载流子的浓度也就是材料的掺杂浓度以及电子的迁移率。其中迁移率是重要的,因为有效电子亲和势的特性,GaN 表面以下空间电荷区中激发到能带隙以上的电子不需要进一步激发就可离开表面,在这个区域,由于能带弯曲,真空能级低于导带底。体内产生的能带隙以上的电子需要具有较高的移动性,才能传输到表面。

Ulmer 等人的研究表明:GaN 阴极光电发射效应与载流子浓度及薄膜的电导率有着很大的关系,图 5 是他们给出的 GaN 薄膜的电导率对量子效率的影响情况^[15],在电导率为 $0.13 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 处量子效率 QE 急剧增加,可以推测更高的电导率能带来更高的量子效率。掺杂浓度和迁移率越高,薄膜的电导率越大,当然就有利于电子的扩散,促进电子向表面的运输,最终对提高阴极的量子效率起关键作用,所以量子效率会随着载流子浓度和迁移率这两个参数的增加而增加。

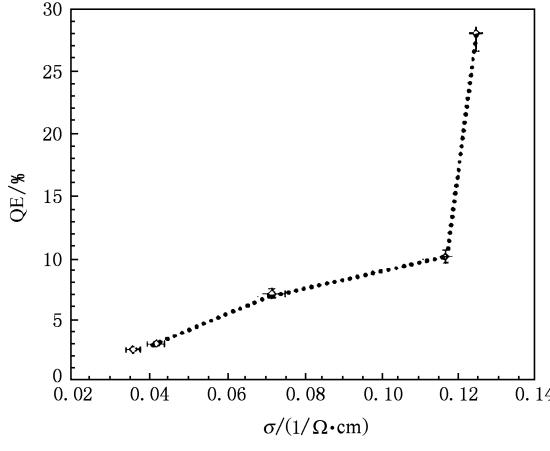


图 5 GaN 薄膜的电导率对阴极量子效率的影响(见文献[15]的图 5)

4.4. 阴极材料对入射光的反射率 R

光电阴极的光电发射属于外光电发射,而且光电发射的本质遵从 Spicer“三步模型”,即不仅仅是表面会影响光电发射效果,材料体内对光电发射起更大的决定作用。光电发射的直接诱因是阴极响应波段的入射光,对 GaN 阴极,通常研究的响应波段是指 200 nm 到 400 nm。入射光的强度直接影响到发射光电流的大小,进而影响到最终测得的量子效率。阴极材料对入射光的反射率 R 直接影响到到达材料体内的光的强度,所以反射率 R 也是影响量子效率的重要因素。

5. 结 论

利用 NEA 光电阴极多信息量测试与评估系统成功激活了 GaN 光电阴极,详细记录了激活过程光电流的变化。利用自行研制的紫外光谱响应测试仪器,测试了反射模式下 GaN 光电阴极的光谱响应,给出了 230—400 nm 波段内的 NEA GaN 光电阴极量子效率曲线,在 230 nm 处得到了 GaN 光电阴极高达 37.4% 的量子效率。反射模式下量子效率曲线在 230 nm 和 400 nm 之间的抑制比率超过 2 个数量级。影响 NEA GaN 光电阴极量子产额的因素虽然很多,但概括起来无外乎就是材料生长质量和制备工艺水平。制备过程中的净化和激活固然非常重要,但薄膜本身的特性,如掺杂浓度、电子迁移率、薄膜的电导率 σ 、薄膜厚度、薄膜结构和电子扩散长度 L_D 等都会影响光电发射的量子效率。所以对量子效率的最终提高,不仅要考虑表面激活工艺的优化,也应进一步考虑薄膜特性的改进。可以推测随着 p 型 GaN 样品掺杂浓度和迁移率的进一步提高,量子效率还有很大的提升空间。

- [1] You D, Tang Y W, Zhao D G, Xu J T, Xu Y H, Gong H M 2006 *Chinese Journal of Semiconductors* **27** 896 (in Chinese) [游达、汤英文、赵德刚、许金通、徐运华、龚海梅 2006 半导体学报 **27** 896]
- [2] Zhou M, Zhao D G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4570 (in Chinese) [周梅、赵德刚 2008 物理学报 **57** 4570]
- [3] Siegmund O H W, Tremsin A S, Martin A, Malloy J, Ulmer M, Wessels B 2003 *Proc. SPIE* **5164** 134
- [4] Spicer W E, HerreraGómez A 1993 *Proc. SPIE* **2022** 19
- [5] Ulmer M P, Wessels B W, Han B, Gregie J, Tremsin A, Siegmund O H W 2003 *Proc. SPIE* **5164** 144
- [6] Uchiyama S, Takagi Y, Niigaki M, Kan H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103511
- [7] 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]
- [8] 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]
- [9] Qian Y S, Zong Z Y, Chang B K 2000 *Vacuum Science and Technology (China)* **20** 305 (in Chinese) [钱芸生、宗志园、常本康 2000 真空科学与技术 **20** 305]
- [10] Machuca F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford)

University)

- [11] Siegmund O, Vallerga J, Mcphate J, Malloy J, Tremsin A, Martin A, Ulmer M, Wessels B 2006 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **567** 89
- [12] Kang J Y, Huang Q S, Ogawa T 1994 *Acta Phys. Sin.* . **48** 1372
(in Chinese) [康俊勇、黄启圣、小川智哉 1999 物理学报 **48** 1372]
- [13] 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)]
- [14] 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]
- [15] Ulmer M P, Wessels W B, Shahedipour F S, Korotkov R Y, Joseph C, Nihashi T 2001 *Proc. SPIE* **4288** 246

Study of spectral response characteristics of negative electron affinity GaN photocathode*

Qiao Jian-Liang¹⁾²⁾ Chang Ben-Kang^{1)†} Qian Yun-Sheng¹⁾ Du Xiao-Qing³⁾ Zhang Yi-Jun¹⁾ Gao Pin¹⁾
Wang Xiao-Hui¹⁾ Guo Xiang-Yang¹⁾ Niu Jun¹⁾²⁾ Gao You-Tang¹⁾²⁾

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

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

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

(Received 20 August 2009; revised manuscript received 23 September 2009)

Abstract

Aiming at determining the quantum efficiency of fully activated negative electron affinity(NEA) GaN photocathodes, we have investigated the spectral response of NEA GaN photocathodes by using a dedicated ultraviolet spectral response measurement instrument. The quantum efficiency curve of reflection-mode NEA GaN photocathode has been obtained in the band region from 230nm to 400nm. The experimental results show that the quantum efficiency of reflection-mode NEA GaN photocathode reaches up to 37.4% at 230 nm, and at 365 nm, which is the threshold of GaN photocathode, the quantum efficiency remains 3.75%. A sharp cutoff characteristic with over two orders of magnitude degradation from 230 nm to 400 nm has been observed. Based on the former research results, the factors influencing quantum efficiency were also comprehensively analyzed in the paper.

Keywords: negative electron affinity, GaN photocathode, spectral response, reflection-mode

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).

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