

前沿领域综述

负电子亲和势 GaN 真空面电子源研究进展*

乔建良^{1)2)†} 常本康¹⁾ 钱芸生¹⁾ 高频¹⁾ 王晓晖¹⁾ 徐源¹⁾

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)

(2010年12月7日收到; 2011年1月16日收到修改稿)

结合国内和国外的最新研究成果, 论述了目前在 NEA GaN 真空面电子源研究方面的现状. 从光电发射理论、表面净化方法、阴极激活工艺、光谱响应测试以及材料本身特性等方面针对 GaN 真空电子源的研究取得了一定成绩; 初步研究了 NEA GaN 电子源的光电发射机理; 给出了可获得原子级清洁表面的净化方法; 采用 Cs 或 Cs/O 对 GaN 材料进行了有效激活; 测试了 GaN 真空电子源材料的光谱响应; 探讨了影响电子源量子效率的材料特性. 指出了下一步研究需要关注的内容.

关键词: NEA, GaN, 电子源, 光谱响应

PACS: 79.60.-i, 72.80.Ey, 73.61.Ey, 73.20.At

1. 引言

作为一种宽禁带直接带隙半导体材料, GaN 是研制微电子器件、光电子器件的新型材料, 与 SiC、金刚石等材料一起, 被誉为是 Ge, Si, GaAs, InP 之后的第三代半导体材料. 近年来伴随着 GaN 材料外延及 p 型掺杂技术的突破^[1-3], GaN 材料得到了广泛重视和发展, 其制备技术已日趋成熟, 这为 NEA GaN 真空电子源的出现奠定了必要的基础. NEA GaN 光电阴极量子效率高、发射电子能量分布与角度分布集中、发射电流密度大, 作为优良的面电子源, 易于实现光照作用下电子束的平面发射. 另外 NEA GaN 光电阴极在超高真空环境中具有优良的稳定性能, 在高能物理、微电子技术、电子束平面印刷以及电子显微镜等领域也将得到广泛应用.

虽然 NEA GaN 真空面电子源的应用前景美好, 但目前针对 NEA GaN 电子源的基础研究还比较薄弱, 还存在很多问题: 光电发射理论需要完善; 表面净化方法需要优化; 材料的激活工艺还很不成熟; 阴极的光谱响应测试手段尚显简单. 本文针对 NEA

GaN 真空电子发射器的制备现状, 从光电发射理论、表面净化方法、阴极激活工艺、光谱响应测试以及对 GaN 材料特性的要求等方面分析了目前的研究进展, 指出了目前研究所取得的成绩和下一步的研究重点. 这对促进 NEA GaN 真空电子源的深入研究具有重要作用.

2. NEA GaN 面电子源光电发射机理

获得有效光电发射的关键是减小 GaN 发射表面的真空能级, 使之低于体内导带底能级, 即获得所谓的 NEA 表面^[4-6]. 这种特性可在 p 型重掺杂的 GaN 材料上得到. NEA 光电阴极是指真空能级 E_0 低于导带底能级 E_c , 使有效电子亲和势变为负值的半导体材料, NEA 半导体的能级结构如图 1 所示.

由图 1 可知, 电子亲和势 $\chi = E_0 - E_c$, 逸出功 $\phi = E_0 - E_F$, E_F 是费米能级, 于是 $\chi = \phi - (E_c - E_F)$. 要实现 NEA 特性, 就必须满足条件 $\phi < E_c - E_F$, 即 NEA 半导体材料需要尽可能低的逸出功表面, 费米能级离导带底越远越有利于 NEA 状态的获得, 所以

* 国家自然科学基金 (批准号: 60871012) 资助的课题.

† E-mail: qjlsy@sohu.com

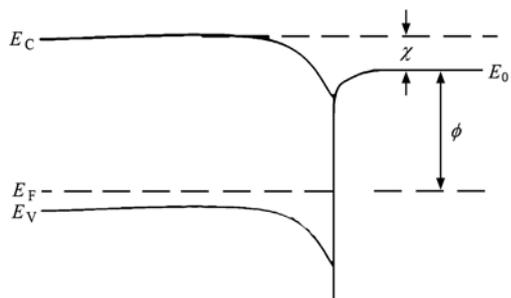


图1 NEA 半导体能级图

常见的这种材料都是 p 型材料. 根据半导体光电发射理论,为了得到有效的电子发射,必须是 p 型半导体与 n 型表面态杂质结合. 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. 光激发电子到阴极表面的传输过程是复杂的, NEA GaN 光电阴极光电发射的主要来源是热化电子的逸出,而这些热化电子主要是以扩散形式迁移到阴极表面的. 根据 Spicer 提出的光电发射的“三步模型”^[7]:光的吸收、光生载流子的运输、载流子的发射,NEA GaN 光电阴极可将紫外光的辐射转换成发射到自由空间的光电子.

3. NEA GaN 真空面电子源材料表面净化

原子级清洁表面的获得是 GaN 电子源制备的基石,因为生长好的 GaN 阴极材料不可避免地在大气中受到不同程度的沾污,阴极表面的碳化物和氧化物将严重影响阴极激活的效果,所以激活前需要对阴极表面进行净化处理. 表面净化方法有氩离子

轰击法、加热法和氢原子净化法等多种,目前在阴极制备中,较常采用的方法是化学处理后的加热退火方法,但在具体操作时需控制好加热净化的温度和时间,即应严格按照一定的工艺进行^[8-10].

传统的基于氧化和溶解的腐蚀方法不能有效地去除 GaN 上的氧(O)和碳(C). 这是由于 GaN 具有较强的化学稳定性,强氧化的化学试剂如 H_2O_2 不能氧化 GaN 表面. 另外 GaN 表面本身的氧化物不能被 HCl 或 H_2SO_4 那样的强酸溶液有效溶解. 斯坦福大学研究结果表明:利用 4:1 的 $H_2SO_4:H_2O_2$ 溶液在 90 °C 下刻蚀 10 min 可有效去除 GaN 上的氧和碳,光电谱图显示氧和碳含量都降到了 0.1 个单层以下^[11].

我们采用的清洗方法是:首先将 GaN 样品分别用四氯化碳、丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声波清洗各 5 min,之后将样品用 2:2:1 的浓 H_2SO_4 , H_2O_2 和去离子水的混合溶液在 90 °C 下刻蚀 10 min,最后用去离子水超声波清洗 3 min 完成化学清洗. 样品在进行了上述化学清洗过程之后,表面的污染物降到最小限度,仅仅残留微量的 C, O.

化学清洗已经很大程度上降低了 GaN 表面的沾染物,但还没有达到要求的原子级清洁表面,为了给激活提供一个较为理想的原子级清洁表面,还需要进一步进行加热净化的流程. 在设定的温度下,通过一定时间的加热,促使 GaN 表面的碳化物、氧化物进行热分解, C, O 杂质元素以气体形式从 GaN 表面挥发,并被真空泵抽走.

图 2 给出了 GaN 样品加热净化进程的温度变化曲线以及激活室真空度的变化曲线,超高真空中 GaN 样品在 700 °C 下加热 20 min,可以有效去除阴极表面的氧化物以及 C 杂质, GaN 表面的 Ga3d 和

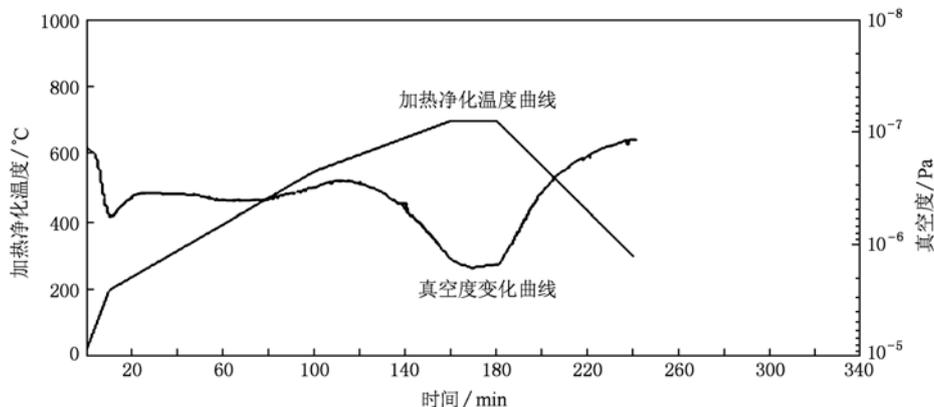


图2 加热净化温度和激活室真空度变化曲线

$N 1s$ 化学配比平衡,即 GaN 外层表面的 Ga: N 接近是 1:1. 所以 700 °C 的高温加热净化保证了 GaN 表面的 Ga, N 含量的稳定,可获得较为理想的原子级清洁表面.

4. NEA GaN 真空面电子源材料激活

NEA 光电阴极激活的目的是降低材料表面的逸出功,从而获得 NEA 状态,具体操作为用低逸出功材料覆盖通过净化工艺获得的原子级清洁表面,目前最常用的低逸出功材料是铯和氧. 1968 年 Turnbull 和 Evans 在 GaAs 光电阴极的研究中采用 Cs/O 交替覆盖解理面获得了比单独用 Cs 低得多的逸出功^[12],使激活成功的 GaAs 光电阴极的量子效率更高,阴极性能也更加稳定. 这种方法称为 GaAs 光电阴极的标准激活法,即“yo-yo”法. 1973 年 Fisher 与 Flower 发现在标准的“加热净化-激活”之后再进行一次温度较低的“加热-激活”可以进一步提高阴极量子效率^[13,14],这即为目前 GaAs 光电阴极激活时普遍使用的“高-低温两步激活”法. 结合我们的实验系统,在高、低温两步激活工艺中,激活均采用 Cs 源持续、O 源断续的 Cs, O 循环激活方式. 这种方式是传统“yo-yo”法的改进,优点是更容易控制 Cs 源、O 源的相对流量大小,便于实现激活工艺的规范化与一致性,因为理论和实验表明:Cs 源、O 源的导入比例对激活后量子效率是有较大影响的. 这些方法对 GaN 光电阴极的激活起到极好的借鉴作用,目前对 GaN 光电阴极的激活方式以及激活机理的研究报道并不多.

近年来,美国斯坦福大学、美国西北大学以及日本滨松公司等研究机构对 GaN 光电阴极的激活都有所研究,斯坦福大学 Machuca 等研究者在优于 10^{-7} Pa 的超高真空系统中使用 300 nm 的紫外光在仅用铯的情况下成功激活了 GaN 光电阴极^[11].

斯坦福大学采用的实验样品参数如下:p 型 GaN 的掺杂元素为 Mg, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 激活层厚度为 0.1 μm . 结果显示仅用铯的情况下在 1 min 之内光电流的幅度可有几个数量级的增长,量子效率可达到 18% 的峰值^[11],如图 3 所示. 针对 GaN 光电阴极的 Cs, O 激活方式,斯坦福大学的研究者持续使用 5.5 A 的铯化驱动电流和 2.67×10^{-7} Pa 到 6.67×10^{-7} Pa 的分子氧进行激活实验,得到的平稳最大量子效率为 24%^[11],如图 4

所示.

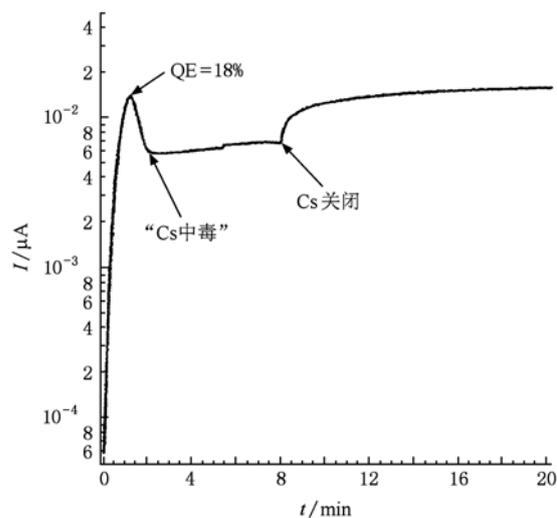


图 3 斯坦福大学给出的 Cs 激活光电流曲线

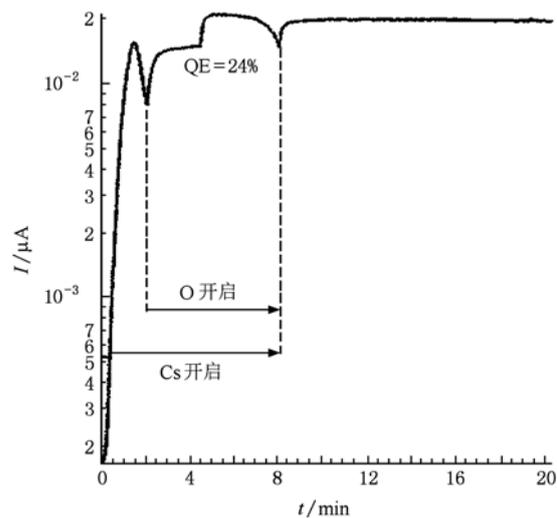


图 4 斯坦福大学给出的 Cs/O 激活光电流曲线

我们的实验结果表明:GaN 光电阴极在仅用 Cs 的情况下,即可成功激活,获得明显的 NEA 特性,首次 Cs/O 交替光电流的增长幅度可达 11.8%. 之后的 Cs/O 交替循环对光电流的增长作用并不明显^[15]. 对 GaN 光电阴极的激活,Cs 的导入起到主要作用.

对 GaN 光电阴极制备工艺的研究尚处于起步阶段,激活方法还需通过不断的实验去探索,这里面尚有许多基本问题需要去解决. 例如对激活的具体操作方式(如 Cs 源持续还是断续)需要更多的研究和对比;如何根据激活进程的变化控制 Cs, O 量的大小,即不同阶段的进 Cs,进 O 量究竟应该如何

把握;在 Cs 源持续、O 源断续的 Cs,O 循环过程中首次进 O 的时机究竟何时为最佳,何时断 O,何时再进 O,Cs,O 循环多少次是最佳的等等. 对激活工艺的内在机理和激活过程中 NEA 特性的形成机理同样需要进行进一步的理论研究.

5. NEA GaN 光电阴极光谱响应特性

NEA GaN 电子源材料制备水平的提高总是伴随着激活进程的精确控制和激活工艺的不断优化. 为了更加全面地掌握激活过程中与阴极相关的各种状况,需要实时监测激活过程中的光电流、Cs 源电流、O 源电流、真空度等信息量的变化情况. 激活后对阴极材料的评估在制备过程中占据重要地位,评估是检测阴极激活是否成功的必要手段. 而激活成功后阴极的量子效率就是评估的重要参量. 量子效率是阴极光谱响应特性的直接表示,表征了激活后 GaN 光电阴极光电发射的能力.

我们在充分激活 NEA GaN 光电阴极的基础上,通过增加紫外光源、重新标定光源功率、增加紫外光纤传输通道以及改进优化应用软件等措施设计了新型的紫外光谱响应测试仪,测试并获得了反射模式下 NEA GaN 光电阴极的光谱响应. 激活成功后 NEA GaN 光电阴极量子效率的变化曲线如图 5 所示. 曲线给出了从 230—400 nm 的范围内阴极量子效率的变化情况^[16].

在 230 nm 处得到了最大的量子效率 37.40%,随着入射光波长的增大,对应的量子效率数值减小. 由图 5 可见,曲线在阈值 365 nm 处斜率突然变大,迅速下降,表现出良好的锐截止特性,这也说明了激活后 GaN 光电阴极表现出了明显的 NEA 特性. NEA 特性的成因是激活层形成了对电子逸出起决定性作用的有效偶极子^[17].

美国西北大学和日本滨松公司采用 1 μm 厚的 Mg 掺杂 p 型 GaN 外延层作为阴极材料,通过钝化处理制备了反射式 NEA GaN 光电阴极,图 6 是其量子效率曲线^[18]. 曲线给出了 200—500 nm 波段的量子效率. 由曲线可见,NEA GaN 光电阴极量子效率在 200 nm 时高达 30% 以上. GaN 阈值附近量子效率曲线具有尖锐的截止特性,在 200—500 nm 处量子效率的抑制比率约为 4 个数量级. 美国西北大学的研究人员发现通过提高 GaN 材料的电导率可以进一步提高阴极的量子效率,甚至具有高达 90%

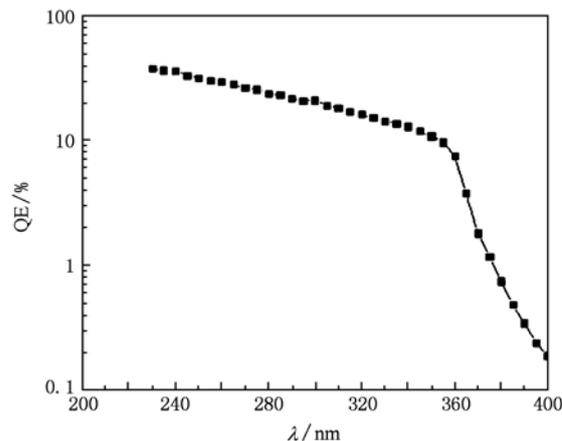


图 5 NEA GaN 光电阴极量子效率曲线

的理论值. 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 5.4 eV (对应波长 230 nm) 处可获得 71.9% 的最大量子效率,而且,在紫外(6.2 eV)和可见光(2.5 eV)之间的锐截止比率超过 3 个数量级^[19].

Siegmund 等利用 MOCVD 和 MBE 生长技术分别在蓝宝石衬底上生长了晶体和多晶体 GaN 外延薄膜,激活后 GaN 光电阴极的量子效率高达 70%,截止波长约为 380 nm,380 nm 外的带外响应很低. 并且稳定性高,寿命长^[20].

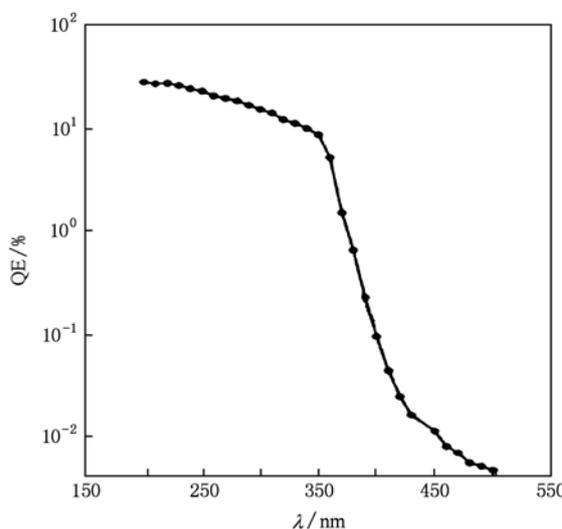


图 6 美国西北大学和日本滨松公司制备的 NEA GaN 光电阴极量子效率曲线

6. NEA GaN 真空电子源材料特性

有效的 NEA 特性对光电子从阴极表面高效率

发射起着关键作用,在 p 型重掺杂 GaN 材料表面覆盖一薄层 n 型表面层(如铯)就可获得有效的 NEA 特性. 在电子发射器的制备过程中,尽管表面激活很重要,但薄膜的相关特性,如薄膜结构、掺杂浓度、迁移率、电导率和电子扩散长度等都会影响光电发射的量子效率. 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 GaN 薄膜的电导率 σ 以及电子扩散长度 L_D .

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 7 是他们给出的 GaN 薄膜的电导率 σ 对量子效率 QE 的影响情况^[21],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.

GaN 薄膜的电导率 σ 为

$$\sigma = p \times q \times \mu, \quad (1)$$

p 为空穴载流子的浓度, q 为电子的电荷量, μ 为电子的迁移率.

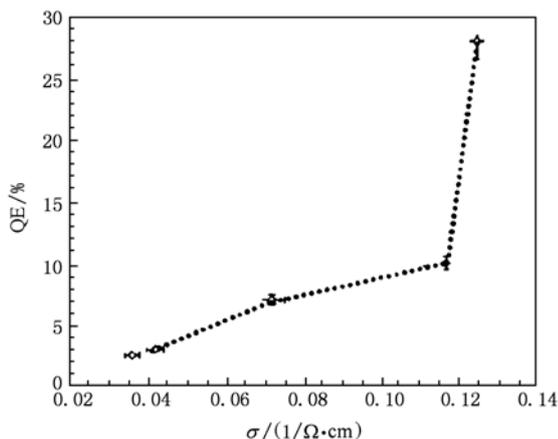


图 7 GaN 薄膜的电导率对阴极量子效率的影响

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.

电子扩散长度 L_D 作为评估 GaN 阴极性能非常重要的参数,与材料的生长工艺紧密相关. 电子扩散长度 L_D 与迁移率 μ 之间的关系为

$$L_D = \sqrt{\frac{\mu k T \tau}{q}}, \quad (2)$$

式中 k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度,室温下 $kT = 0.026 \text{ eV}$, τ 为电子的寿命,对 MOVPE 生长的薄

膜 τ 的典型值可假设为 0.5 ns , q 是电子的电荷量 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

由(6)式可知,电子的迁移率 μ 越大,扩散长度 L_D 就越大,最终的量子效率也就越高. 图 8 给出了 Ulmer 等人计算的反射模式 NEA GaN 光电阴极量子效率 QE 与电子扩散长度 L_D 的关系^[22],计算模型假设所有吸收的不同能量的光子产生电子的概率都是一样的,而且所有光电子都有相同的 L_D . 随着电子扩散长度 L_D 从 $0.3 \mu\text{m}$ 到 $1.1 \mu\text{m}$ 变化,量子效率曲线整体上移,而其形状并没有发生大的变化,这些计算结果与实验结果具有较好的一致性.

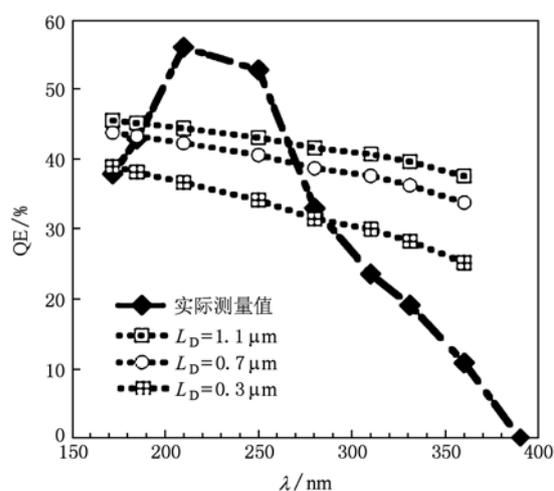


图 8 Ulmer 等人给出的 NEA GaN 光电阴极量子效率与电子扩散长度 L_D 的关系

总之,对 GaN 薄膜物理特性的建模和测量对高量子效率阴极的设计很重要,如通过增加空穴浓度增加薄膜的电导率,通过增加迁移率增加电子扩散长度,在生长方法上可通过柱状生长有效地增加 GaN 薄膜表面积^[22],这些都是提高 GaN 阴极量子效率的有效方法.

7. 结 论

综上所述,近年来针对 NEA GaN 真空电子源的研究从光电发射理论、表面净化方法、阴极激活工艺、光谱响应测试以及材料本身特性等方面取得了一定成绩:明确了 NEA GaN 材料的光电发射机理;给出了可获得原子级清洁表面的净化方法;采用 Cs 或 Cs/O 对 GaN 材料进行了有效激活;初步测试了 NEA GaN 真空电子源材料的光谱响应;探讨了影响

电子源量子效率的材料特性. 本文总结了目前在 GaN 阴极研究方面的现状和国内的研究进展, 也指

出了下一步研究需要关注的内容, 有利于更好地开展 NEA GaN 真空电子源的研究.

- [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、牛慈笨 2006 物理学报 **55** 3606]
- [2] Li X H, Zhong F, Qiu K, Yin Z J, Ji C J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1360
- [3] Shahedipour F S, Wessels B W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3011
- [4] Gutierrez W A, Pommerrenig H D 1973 *Appl. Phys. Lett.* **22** 292
- [5] Fisher D G., Olsen G H 1979 *Journal of Applied Physics* **50** 2930
- [6] Allen G A 1971 *Journal of Physics D: Applied Physics.* **4** 308
- [7] Spicer W E, Herrera-Gómez A 1993 *Proc. SPIE.* **2022** 18
- [8] Elamrawi K A, Elsayed-Ali H E 1999 *Journal of Physics D: Applied Physics.* **32** 251
- [9] Elamrawi K A, Hafez M A, Elsayed-Ali H E 1998 *Journal of Applied Physics.* **84** 4568
- [10] Liu Z, Sun Y, Machuca F, Pianetta P, Spicer W E, Pease R F W 2003 *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **21** 1953
- [11] Machuca F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)
- [12] Turnbull A A, Evans G B 1968 *Journal of Physics D: Applied Physics* **1** 155
- [13] Fisher D G 1974 *IEEE Transactions on Electron Devices* **ED-21** 541
- [14] Stocker B J 1975 *Surface Science.* **47** 501
- [15] 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]
- [16] 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]
- [17] Qiao J L, Chang B K, Du X Q, Niu J, Zou J J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2855 (in Chinese) [乔建良、常本康、杜晓晴、牛 军、邹继军 2010 物理学报 **59** 2855]
- [18] Shahedipour F S, Ulmer M P, Wessels B W, Joseph C L, Nihashi T 2002 *IEEE J. Quantum Electron.* **38** 333
- [19] Uchiyama S, Takagi Y, Nügaki M, Kan H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103511
- [20] Siegmund O, Vallerger J, McPhate J, Malloy J, Tremsin A, Martin A, Ulmer M, Wessels B 2006 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **567** 89
- [21] Ulmer M P, Wessels W B, Shahedipour F S, Korotkov R Y, Joseph C, Nihashi T. 2001 *Proc. SPIE* **4288** 246
- [22] Ulmer M P, Wessels B W, Han B, Gregie J, Tremsin A, Siegmund O H W 2003 *Proc. SPIE* **5164** 144

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

Progress in study of negative electron affinity GaN vacuum surface electron source^{*}

Qiao Jian-Liang^{1)2)†} Chang Ben-Kang¹⁾ Qian Yun-Sheng¹⁾ Gao Pin¹⁾ Wang Xiao-Hui¹⁾ Xu Yuan¹⁾

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)

(Received 7 December 2010; revised manuscript received 16 January 2011)

Abstract

The present status of research on negative electron affinity (NEA) GaN vacuum surface electron source is discussed with considering the latest research conclusions from our country and foreign country. Some valuable results about GaN vacuum electron source have been obtained including the theory of photoemission, the surface deputation method, the activation technique for GaN photocathode, the measurement of spectral response, the characteristics of material etc. The mechanism of photoemission for NEA GaN vacuum electron source is studied preliminarily. The deputation method of obtaining the atom cleanness surface is given. The GaN material is effectively activated with Cs or Cs/O. The spectral response of GaN vacuum electron source material is measured. The material characteristics affecting the quantum efficiency of the electron source are analyzed. The next investigation is also mentioned.

Keywords: NEA, GaN, electron source, spectral response

PACS: 79.60.-i, 72.80.Ey, 73.61.Ey, 73.20.At

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60871012).

[†] E-mail: qjlqsy@sohu.com