

GaN 真空面电子源光电发射机理研究*

乔建良¹⁾²⁾ 常本康¹⁾ 钱芸生^{1)†} 王晓晖¹⁾ 李 飙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)

(2011年1月21日收到; 2011年5月11日收到修改稿)

采用 Cs 源持续、O 源断续的交替方法成功激活了 GaN 光电阴极, 原位测试了透射模式下的光谱响应曲线, 获得了透射模式下高达 13% 的量子效率. 从一维定态薛定谔方程入手, 得到了 GaN 真空面电子源材料的电子透射系数的表达式. 对于一定形状的阴极表面势垒, 电子透射系数决定于入射电子能量、表面势垒的高度和宽度. 根据具有负电子亲和势 (NEA) 特性的透射式 GaN 光电阴极的能带及 Cs, O 覆盖过程中阴极表面势垒的变化情况, 结合双偶极层 [GaN(Mg):Cs]:O-Cs 表面模型, 分析了 GaN 真空面电子源材料 NEA 特性的形成原因. 研究表明: Cs, O 激活过程中形成的双偶极层对电子逸出起促进作用, 双偶极层的形成是材料表面真空能级下降的原因.

关键词: GaN, 电子源, 透射系数, 双偶极层

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

1. 引言

近年来在微电子学和电子束平版印刷等领域, 对产生电子束的电子源提出了较高的性能要求. 在这种需求下, 具有负电子亲和势 (NEA) 特性的真空电子源材料备受青睐. Pierce 等^[1]早在 1976 年就完成了 GaAs 极化电子源的可行性研究. 近年来, 斯坦福大学探索了具有 NEA 特性的真空电子源在电子束平版印刷技术中的应用, 研究了光电子在阴极材料体内和表面能带弯曲区的输运特性和表面电荷限制效应^[2-4]. 作为优良的面电子源, 具有 NEA 特性的 GaN 真空电子源易于实现光照作用下电子束的平面发射. 在微电子学和电子束平版印刷^[5]等领域, GaN 材料真空电子源具有重要地位.

具有 NEA 特性的 GaN 真空电子源具有量子效率高、发射电子能量分布与角度分布集中、发射电流密度大等众多优点. 目前, 国内清华大学等单位对 GaAs 极化电子源展开了研究^[6,7], 但鲜见具有 NEA 特性的 GaN 真空电子源的光电发射机理、制备评估技术和稳定性机理的研究报道. 本文从 GaN 材料光电发射机理入手, 结合激活过程中 GaN 光电阴

极的光电流曲线和透射模式下原位测试的量子效率曲线, 推导了 GaN 真空面电子源材料的电子透射系数的表达式, 并分析了 GaN 真空面电子源材料 NEA 特性的形成原因.

2. GaN 真空电子源材料光电发射机理

用低逸出功材料 (如 Cs, O) 覆盖 p 型重掺杂的 GaN 材料, 可得到 NEA 特性, 其材料表面的真空能级低于体内导带底能级. 纤锌矿结构 GaN 晶体表面原子和体内原子的电子特性有较大差别, 表面原子具有不完全的价键填充, 它的价键被割开, 表面原子会发生重构, 重构的结果取决于表面成分和制备方法. GaN 晶体清洁表面的表面能级位于禁带中接近价带顶处, 对于 Mg 重掺杂的 p 型 GaN 半导体, 其费米能级 E_F 接近于价带顶 E_v , 而通过激活技术得到的 n 型表面态的特征能级远高于费米能级 E_F , 当表面态与半导体体内进行电子交换并达到平衡时, 表面态的特征能级与费米能级 E_F 趋于一致, 使有效电子亲和势降低到 0 eV 以下.

光激发电子到阴极表面的传输过程是复杂的, 具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极光电发射的主要来

* 国家自然科学基金 (批准号: 60871012) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2011M500925) 资助的课题.

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

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. Spicer 等^[8]提出了光的吸收、光生载流子输运以及载流子发射的光电发射“三步模型”. 根据该模型可知,具有 NEA 特性的 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,如图 1 所示. 第一步是光的吸收,在紫外光的照射下,处于价带中的电子通过吸收入射光子的能量而被激发到导带. 第二步是光生载流子的输运,由于光的激发产生的光电子向阴极表面输运,这个过程中会发生各种弹性和非弹性碰撞. 第三步是载流子的发射,输运到阴极表面的电子隧穿表面势垒,由于 NEA 特性的存在,可以比较容易地逸出到真空中.

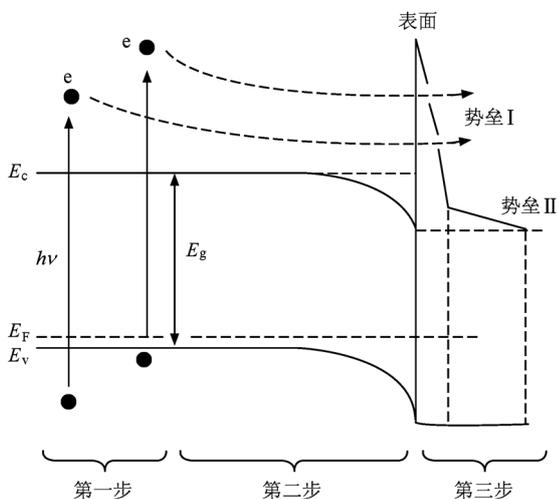


图 1 具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极光电发射过程^[8]

用作真空面电子源的 GaN 光电阴极应该工作在透射模式下,这种模式下从入射光进入光电阴极到光电子逸出的整个过程如图 2^[9]所示,图中详细给出了入射光的衰减以及光电子逸出到真空前的衰减情况. 入射光是从背面蓝宝石窗口中照射进来,通过蓝宝石衬底和 AlN 缓冲层后才能进入 GaN 激活层,衬底和缓冲层会吸收一部分入射光,光电子也会受到 GaN/蓝宝石后界面的较大影响. 光电子数量在三个步骤中都会因众多原因而衰减.

3. 实 验

透射模式下具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极的结构如图 3 所示,图中 e 表示逸出电子, T_e 为 p 型 GaN 层的厚度. 由图 3 可知,激活后的光电阴极由四种材料组成. 第一层作为发射表面,是一个由 Cs 或

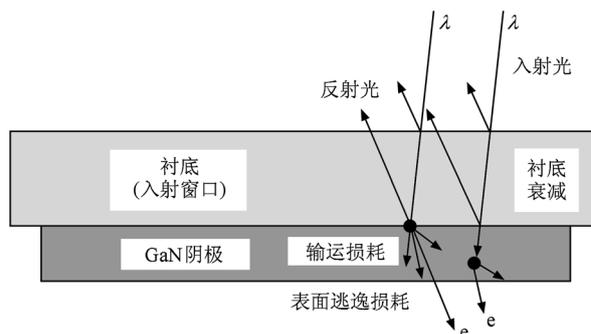


图 2 透射模式 GaN 光电阴极的工作原理^[9]

Cs/O 构成的激活层. 第二层是 p 型 GaN 层,也就是可被激活层,是光电阴极光电发射的核心部分. 第三层是缓冲层,一般用较薄的 GaN 或 AlN 构成. 最后是蓝宝石构成的较厚的衬底,作为整个阴极的支撑窗口,透射模式下也是光的入射窗口. 因 GaN 光电阴极响应的紫外光波长较短,其吸收深度也较 GaAs 光电阴极小,故 GaN 对光的吸收集中在浅表面,其激活层厚度可以相对较小,是目前制备真空面电子源材料的首选.

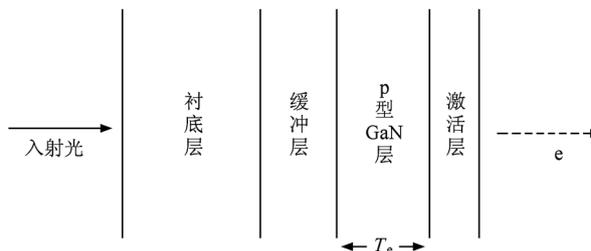


图 3 透射模式 GaN 光电阴极的结构

实验采用的 p 型 GaN 材料以蓝宝石为衬底,缓冲层为 20 nm 厚的 AlN, GaN 外延层的厚度为 150 nm, p 型掺杂元素为 Mg, 掺杂浓度为 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 样品经过严格的化学清洗和高温净化之后^[10], 获得了原子级清洁表面. 接着采用 Cs 源持续、O 源断续的交替方法进行激活,得到激活光电流曲线如图 4 所示,图中 I_{ph} 表示光电流, t 表示激活时间. 由图 4 可见,导入 O 前在 28 min 时光电流 I_{ph} 达到极值 ($1.53 \mu\text{A}$), 经过几次 Cs, O 交替, I_{ph} 达到最大值 ($1.76 \mu\text{A}$), 激活获得了成功.

激活结束后,立即在线测试了该样品在透射模式下的量子效率,量子效率曲线如图 5 所示^[11]. 在 255—355 nm 波段内得到了比较平坦的量子效率曲线,在 290 nm 处达到最大值 (13%), 在阈值波长 365 nm 处量子效率曲线表现出了尖锐的截止特性,

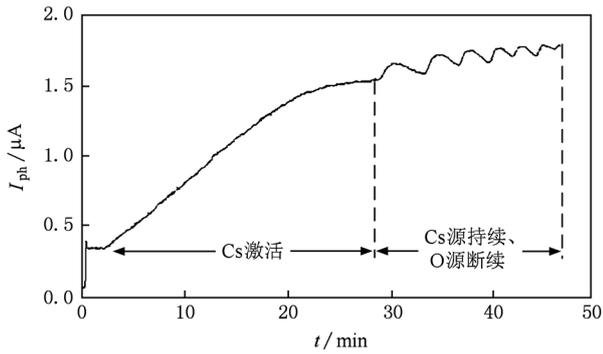


图4 Cs/O 激活过程中光电流 I_{ph} 曲线

验证了阴极 NEA 特性的获得,在短波段量子效率曲线的下降是由于缓冲层 AlN 对短波段光的吸收系数较大造成的.这是因为在透射模式下大约 255 nm 以下的短波光绝大部分被缓冲层吸收,使得阴极光电发射在 255 nm 以上才有较高的响应.

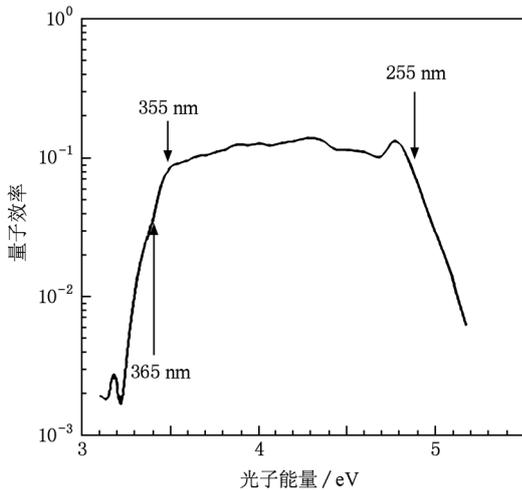


图5 透射模式 GaN 光电阴极量子效率曲线^[11]

作为对照,图6给出了美国斯坦福大学制备的透射模式下 GaN 光电阴极的量子效率曲线^[5],曲线给出了量子效率随入射光子能量而变化的情况.在 4.4 eV(对应波长 282 nm)处,最高量子效率约为 17%,量子效率曲线的变化规律与本文的实验结果基本符合.

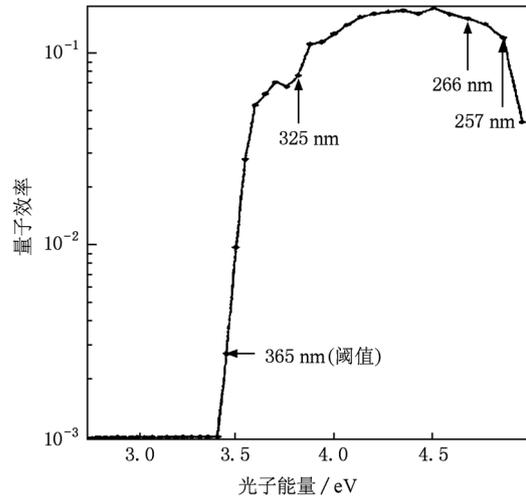


图6 斯坦福大学制备的透射模式 GaN 光电阴极量子效率曲线^[5]

4. 结果讨论

4.1. 透射模式下 GaN 光电阴极的电子逸出概率

透射模式下具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极的量子效率 $Y(h\nu)$ 可表述为^[11,12]

$$Y(h\nu) = \frac{P(1-R)\alpha_{hv}L_D}{\alpha_{hv}^2L_D^2 - 1} \left\{ \frac{\alpha_{hv}D_n + S}{(D_n/L_D)\cosh(T_e/L_D) + S\sinh(T_e/L_D)} - \frac{\exp(-\alpha_{hv}T_e)[S\cosh(T_e/L_D) + (D_n/L_D)\sinh(T_e/L_D)]}{(D_n/L_D)\cosh(T_e/L_D) + S\sinh(T_e/L_D)} - \alpha_{hv}L_D \exp(-\alpha_{hv}T_e) \right\}, \quad (1)$$

式中 P 是电子表面逸出概率, R 是阴极材料对入射光的反射率, α_{hv} 是阴极对入射光的吸收系数, L_D 是载流子的扩散长度, D_n 是电子的扩散系数, S 是后界面复合速率. 在影响量子效率的因素中, 电子表

面逸出概率 P 决定于材料的制备水平, 反映了光电子隧穿阴极表面势垒的能力, 又称光电子的透射系数, 是评估阴极性能的重要参数.

具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极的表面势垒可

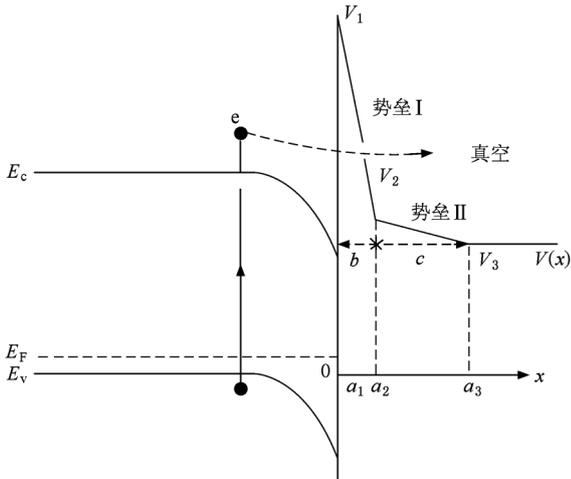


图7 透射模式下具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极的能带结构

看作由两个线性的三角形势垒 I 和三角形势垒 II 构成. 图 7 给出了透射模式下 GaN 光电阴极的能带结构, 图中势垒 I 和势垒 II 的宽度分别为 b 和 c , 势垒 I 的起始高度为 V_1 , 势垒 I 和势垒 II 的末端高度分别为 V_2 和 V_3 , 真空能级等于 V_3 , $V(x)$ 是表面势能随 x 的变化函数, 表面势能的取值以 GaN 阴极体内的价带顶 E_v 为势能零点. 在该表面势垒中, 势能函数 $V(x)$ 可以表示为

$$V(x) = -F_i(x - b_i) \quad (i = 1, 2), \quad (2)$$

式中

$$a_i < x < a_{i+1},$$

$$b_i = a_i + V_i/F_i,$$

$$F_i = -(V_{i+1} - V_i)/(a_{i+1} - a_i).$$

因而阴极表面势垒 I 和势垒 II 中的一维定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x) = 0. \quad (3)$$

考虑到势能函数 $V(x)$ 分段线性的特点, 在区间 (a_i, a_{i+1}) 中薛定谔方程的解 $\psi_i(x)$ 可表示为 Airy 函数的线性组合^[13,14], 即

$$\psi_i(x) = C_i^+ A(z_i) + C_i^- B(z_i), \quad (4)$$

式中 A 和 B 是 Airy 函数, C_i^+ 和 C_i^- 是待定系数, m 是电子质量, E 是入射电子能量,

$$z_i = r_i(x - c_i),$$

$$r_i = -(2mF_i/\hbar^2)^{1/3},$$

$$c_i = a_i + (V_i - E)/F_i.$$

考虑到在界面 $(x = a_{i+1})$ 处电子波函数 $\psi_i(x)$ 满足的连续性条件, 建立界面 $(x = a_{i+1})$ 处的传递矩

阵, 反映光电子隧穿阴极表面势垒能力的透射系数 T 可由发射电流密度与入射电流密度之比求得, 整理后的透射系数 T 为^[15-17]

$$T = \frac{k_3}{k_0} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2. \quad (5)$$

因 $k_0 = \sqrt{2mE}/\hbar, k_3 = \sqrt{2m(E - V_3)}/\hbar$, 可见 k_0, k_3 与入射电子的能量 E 有关, M_{11} 是传递矩阵中的元素, M_{11} 的值与入射电子的能量 E 和势能函数 $V(x)$ 表达式中的 F_i 有关, 而 $F_i = -(V_{i+1} - V_i)/(a_{i+1} - a_i)$, 即传递矩阵元素值与入射电子的能量 E 和阴极表面势垒的高度和宽度都有关系. 所以, 对于一定形状的阴极表面势垒, 透射系数 T 决定于入射电子能量、表面势垒的高度和宽度. 对具有 NEA 特性的光电阴极而言, 透射系数 T 指的是电子隧穿表面势垒的概率, 也就是电子的逸出概率 P .

4.2. 透射模式下 GaN 光电阴极能带结构及表面势垒的变化

具有 NEA 特性的 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. 图 8 给出了透射模式下具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极能带结构及表面势垒的变化情况. p 型重掺杂的 GaN 光电阴极具有约 1.3 eV 的向下的能带弯曲量 δ , 其费米能级 E_F 位于价带顶 E_v 以上约 0.1 eV 处. 这样的特点保证了有利于电子逸出的表面的形成, 是形成双偶极层表面 [GaN(Mg):Cs]:O-Cs 的基础^[18,19].

从图 8 可以看出, 纤锌矿结构 GaN 禁带宽度为 3.4 eV, 以体内价带顶 E_v 为参考, 势垒 I 的起始高度 V_1 为 5.4 eV, V_1 比 GaN 体内导带底 E_c 高 2.0 eV, 势垒 I 的结束高度 (势垒 II 的起始高度) V_2 为 2.4 eV, V_2 比 E_c 低 1.0 eV. 势垒 II 的结束高度 V_3 为 2.2 eV, 比 E_c 低 1.2 eV. 由此可知, 两个势垒的形成带来了表面真空能级的下降, 使 GaN 阴极获得了显著的 NEA 特性, 而两个势垒的成因与激活过程中表面形成的双偶极层是分不开的.

单独导入 Cs 激活时 Cs 原子首先被吸附到 GaN 表面由于重构而形成的“台脚”位置上, Cs 原子与表面层最近的杂质原子 Mg 形成偶极子 GaN(Mg):Cs, 偶极子的正端朝向表面一侧, 偶极子 GaN(Mg):Cs 是形成势垒 I 的基础. 随着 Cs 的覆盖接近饱和, 表面上可吸附的“台脚”位置被占满, GaN(Mg):Cs 偶

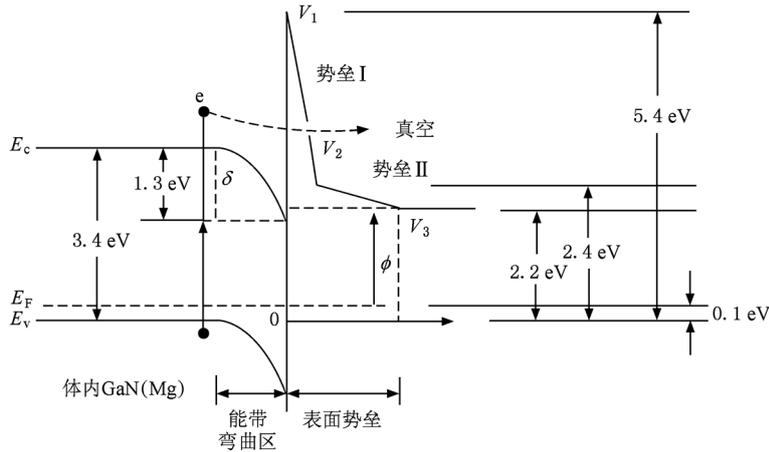


图8 透射模式下 GaN 光电阴极的能带结构及表面势垒的变化

极子的数量接近饱和,光电流也达到第一个极大值. 接近饱和的 GaN(Mg):Cs 偶极子构成第一个偶极层,此时势垒 I 正式形成,同时使真空能级下降 3.0 eV,位于体内导带底 E_c 以下 1.0 eV 处,即得到 -1.0 eV 的有效电子亲和势,GaN 光电阴极表面获得了明显的 NEA 特性.

激活过程中光电流达到第一个极大值后开始下降,表明吸附在界面的 Cs 已过饱和,此时开始导入 O, O 原子会占据表面因重构而形成的“洞穴”的位置处,离化后的 O 原子与更接近表面的 Cs 构成第二个偶极层:O-Cs, O-Cs 偶极子的正端仍然朝向表面真空一侧,这有利于电子的逸出. 光电流随着 Cs 和 O 的共同覆盖而增加并达到平稳,表明 O-Cs 偶极子在光电阴极表面达到最佳的排列,此时量子效率也达到平稳的最大值. Cs/O 激活后偶极层 O-Cs 形成的界面势垒称为势垒 II,它比势垒 I 稍宽,由起始高度 V_2 降到结束高度 V_3 , V_3 比体内导带底 E_c 低 1.2 eV,即势垒 II 使表面的真空能级进一步降低了 0.2 eV 左右,使有效电子亲和势下降到 -1.2 eV,同时势垒 II 的结束高度 V_3 对应阴极的表面逸出功 ϕ 约为 2.1 eV 左右.

Cs/O 激活结束时,阴极表面整个势垒宽度估计在 0.8—1.6 nm 左右^[5],因此经过光电发射前两步到达表面的光电子可以通过隧道效应越过表面势垒而逸出进入真空. 此过程光电子进入真空的概率是上述的电子透射系数 T ,即电子的逸出概率. 成功激活的 GaN 阴极由于受到周围环境(如真空度、Cs 气氛等因素)的影响,NEA 表面的结构会由于杂质的吸附、Cs 的脱附等因素而发生变化,使得对电子逸出起促进作用的有效偶极子数量减小,造成量子

效率的衰减^[20].

5. 结 论

具有 NEA 特性的 GaN 真空面电子源的量子效率高、暗电流小,并且具有良好的稳定性能,是目前真空电子源材料的首选. 透射模式下,GaN 材料体内产生的光电子按照光电发射的“三步模型”输运到阴极表面并逸出到真空,形成的电流密度可满足电子束平版印刷等领域对电子源的较高要求. 利用 NEA 光电阴极多信息量测试与评估系统,采用 Cs 源持续、O 源断续的交替方法成功激活了 GaN 光电阴极,原位测试了光谱响应曲线,获得了透射模式下高达 13% 的量子效率. 结合激活过程中光电流曲线和透射模式下光谱响应曲线的特点,从一维定态薛定谔方程入手,得到了透射模式下具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极的电子逸出概率,也就是透射系数 T 的表达式. 对于一定形状的阴极表面势垒,透射系数 T 决定于入射电子能量、表面势垒的高度和宽度. 根据透射模式具有 NEA 特性的 GaN 光电阴极的能带及 Cs, O 覆盖过程中阴极表面势垒的变化情况,分析了 GaN 真空面电子源材料 NEA 特性的形成原因. 第一步覆盖 Cs 时形成的偶极层 GaN(Mg):Cs 使有效电子亲和势下降到 -1.0 eV,进一步覆盖 O 时形成的偶极层 O-Cs 使有效电子亲和势下降到 -1.2 eV,正是由于激活后获得的 NEA 特性,到达表面的光电子可以通过隧道效应以透射系数 T 为概率越过表面势垒而逸入真空.

- [1] Pierce D T, Meier F 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5484
- [2] Maruyama T, Brachmann A, Clendenin J E, Desikan T, Garwin E L, Kirby R E, Luh D A, Turner J, Prepost R 2002 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **492** 199
- [3] Machuca F, Liu Z, Sun Y, Pianetta P, Spicer W E, Pease R F W 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 2721
- [4] Herrera-Gómez A, Vergara G, Spicer W E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7318
- [5] Machuca F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)
- [6] Li Q, Hao L, Pang W N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 172 (in Chinese)[李倩、郝亮、庞文宁 2008 物理学报 **57** 172]
- [7] Ruan C J 2003 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese)[阮存军 2003 博士学位论文(北京:清华大学)]
- [8] Spicer W E, Herrera-Gómez A 1993 *Proc. SPIE* **2022** 18
- [9] Siegmund O, Vallerger J, McPhate J, Malloy J, Tremsin A, Martin A, Ulmer M, Wessels B 2006 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **567** 89
- [10] 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]
- [11] Wang X H, Chang B K, Qian Y S, Gao P, Zhang Y J, Qiao J L, Du X Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057902 (in Chinese)[王 晓晖、常本康、钱芸生、高 频、张益军、乔建良、杜晓晴 2011 物理学报 **60** 057902]
- [12] Qiao J L, Chang B K, Yang Z, Gao Y T, Tian S 2008 *Opt. Techn.* **34** 395 (in Chinese)[乔建良、常本康、杨 智、高有堂、田 思 2008 光学技术 **34** 395]
- [13] Wang H M, Zhang Y F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2226 (in Chinese)[王洪梅、张亚非 2005 物理学报 **54** 2226]
- [14] Lui W W, Fukuma M 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 1555
- [15] Hsu D S, Hsu M Z, Tan C H, Wang Y Y 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 4972
- [16] Allen S S, Richardson S L 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 886
- [17] Zou J J 2007 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese)[邹继军 2007 博士学位论文(南京:南京理工大学)]
- [18] 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]
- [19] Qiao J L, Niu J, Yang Z, Zou J J, Chang B K 2009 *Opt. Techn.* **35** 145 (in Chinese)[乔建良、牛 军、杨 智、邹继军、常本康 2009 光学技术 **35** 145]
- [20] Qiao J L, Chang B K, Qian Y S, Du X Q, Wang X H, Guo X Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017903 (in Chinese)[乔建良、常本康、钱芸生、杜晓晴、王晓晖、郭向阳 2011 物理学报 **60** 017903]

Photoemission mechanism of GaN vacuum surface electron source^{*}

Qiao Jian-Liang¹⁾²⁾ Chang Ben-Kang¹⁾ Qian Yun-Sheng^{1)†} Wang Xiao-Hui¹⁾ Li Biao¹⁾ Xu Yuan¹⁾

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

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

(Received 21 January 2011; revised manuscript received 11 May 2011)

Abstract

GaN photocathode is fully activated by employing a continuous Cs source and an alternate O source. The quantum efficiency curve of transmission-mode photocathode is tested in situ. The quantum efficiency reaches up to 13% in transmission-mode. According to the one-dimensional Schrödinger equation, the electron transmission coefficient formula of GaN vacuum electron source material is deduced. For a certain profile of photocathode surface potential barrier, the electron transmission coefficient relates to the incident electron energy, the height and the width of the surface potential. The energy band of transmission-mode negative electron affinity (NEA) GaN photocathode and the change of surface barrier in the deposit course of Cs, O are given. Using the double dipole layer surface model [GaN(Mg):Cs]:O-Cs, the NEA property formation of GaN vacuum electron source material is analyzed. The results show that the double dipole layer formed in the activation course of Cs, O is conducive to the escape of electrons, and it is the formation of double dipole layer that causes the drop of vacuum energy level of the material surface.

Keywords: GaN, electron source, transmission coefficient, double dipole layer

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) and the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 2011M500925).

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