

GaN 光电阴极表面势垒对电子逸出几率的影响*

杨永富 富容国[†] 张益军 王晓晖 邹继军

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

(2011 年 4 月 3 日收到; 2011 年 7 月 26 日收到修改稿)

针对 GaN 光电阴极表面势垒对电子逸出几率的影响问题, 应用玻尔兹曼分布和基于 Airy 函数的传递矩阵法计算了 GaN 光电阴极的电子逸出几率, 发现电子逸出几率主要由 I 势垒决定, II 势垒对电子逸出几率的影响有限. 利用自行研制的 GaN 光电阴极激活评估实验系统, 测试了透射式 GaN 光电阴极样品的激活光电流. 实验发现, Cs 单独激活引起电子逸出几率的显著增加, 而 Cs 单独充分激活后的 Cs/O 交替激活对电子逸出几率的影响有限. 理论计算结果与激活光电流测试结果一致, 其原因是 Cs 单独激活对降低真空能级的贡献远大于 Cs/O 共同激活.

关键词: GaN 光电阴极, 电子逸出几率, 表面势垒, 双偶极层模型

PACS: 85.60.Ha, 61.72.uj, 81.65. -b, 85.30.Hi

1 引言

近年来, 随着信息技术和探测技术的不断发展与深入, 紫外探测技术逐渐成为继红外和激光探测技术之后的又一重要的军民两用光电探测技术. 紫外光电阴极是紫外真空探测器件的核心部件, 决定了器件的整体性能^[1-3]. 基于负电子亲和势 (NEA) 的 GaN 光电阴极是当前高性能光电阴极的研究热点, 具有量子效率高、暗发射小、发射电子能量分布集中、日盲响应等优点, 是非常理想的新型紫外光电阴极. 在紫外通信、臭氧监测、电子束印刷等领域具有极大的应用前景^[4-6].

电子逸出几率是影响 NEA GaN 光电阴极量子效率 (QE) 的重要因素之一. 对 GaN 光电阴极进行 Cs/O 激活, 可以减小 GaN 发射表面的真空能级, 使之低于体内导带底能级, 即形成 NEA 表面势垒. 探索表面势垒对电子逸出几率的影响, 对于研究激活机理, 改进激活工艺, 提高 QE 具有重要意义.

Du 和 Chang 等^[7] 采用分段算法计算了 GaAs 光电阴极的电子逸出几率, Zou 等^[8] 采用基于 Airy 函数的传递矩阵法计算了 GaAs 光电阴极的发射电子能量分布. 乔建良^[9] 指出了采用基于 Airy 函数的传递矩阵法计算 GaN 光电阴极的电子逸出几率的方法, 但未进行具体计算. 王晓晖等^[2] 根据实验数据拟合计算了 GaN 光电阴极的电子逸出几率.

目前 GaN 光电阴极的研究刚刚起步, 亟需深入研究 GaN 光电阴极表面势垒对电子逸出几率的影响极其机理, 为改善 GaN 光电阴极的性能提供理论参考.

本文分析了 NEA GaN 光电阴极表面势垒对电子逸出几率的影响, 利用自行研制的 GaN 光电阴极激活评估实验系统, 测试了透射式 GaN 光电阴极样品的激活光电流, 理论计算结果与激活光电流测试结果一致, 说明了表面势垒对电子逸出几率的影响机理. 这对提高 NEA GaN 光电阴极的电子逸出几率, 改进激活工艺具有重要意义.

2 GaN 光电阴极表面势垒对电子逸出几率的影响计算

2.1 电子输运到阴极表面时的能量分布

根据 Spicer 和 Herrera^[10] 提出的光电发射“三步模型”, 价带电子通过光子激发到达导带而成为过热电子, 继而激发到导带的电子通过扩散或漂移向表面运动, 在此过程中, 热化电子与晶格相互作用并通过释放声子损失能量, 很快落到离导带底几个 kT 的能级范围内. 热化电子的能量分布可认为符合玻尔兹曼分布^[11,12]:

$$n_d(\Delta E) \propto \Delta E^{1/2} \cdot \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

* 国家自然科学基金 (批准号: 60871012) 资助的课题.

[†] E-mail: frguo@mail.njust.edu.cn

式中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度. 热化电子能量为 E_t , $\Delta E = E_t - E_c$, 其中 E_c 为导带底能级, E_t, E_c 均是相对于价带顶 E_v 而言的.

热化电子进入能带弯曲区后, 在能带弯曲区电场力的作用下向表面漂移. 漂移过程中电子能量和运动方向会随时变化, 当电子输运到阴极表面时, 其能量分布可通过求解玻尔兹曼方程得到 [8,13,14]. 根据文献 [8, 14, 15] 的计算

当 $E \gg E_w/2$ 时:

$$n_0(E_p) \propto \left[\left(\frac{\delta_s}{E_p} \right)^2 - \frac{\delta_s}{E_p} \right] \cdot \exp \left(-\frac{\delta_s^2}{4E_w E_p} \right), \quad (2)$$

当 $E \ll E_w$ 时:

$$n_0(E_p) \propto \left[\left(\frac{\delta_s}{E_p} \right)^2 - 1 \right] \cdot \exp \left(-\frac{\delta_s^2}{4E_w E_p} - \frac{\delta_s}{2E_w} + \frac{3E_p}{4E_w} \right), \quad (3)$$

式中 E 是电子经过能带弯曲区到达阴极表面时余下的能量, $E = \delta_s - E_p$, δ_s 是能带弯曲区的弯曲量, E_p 是电子经过能带弯曲区时损失的总能量, E, δ_s 和 E_p 均是相对能带弯曲区的最低点而言的. $E_w = (F \cdot L_p)^2 / 3 \cdot \Delta E_p$, 其中 L_p 是电子散射平均自由程, ΔE_p 是电子在每次碰撞散射中所损失的平均能量, F 是能带弯曲区中的电场强度, 因能带弯曲区比较窄, 可认为其中的电场为匀强电场, 即 $F = \delta_s / d$, d 可通过下式计算得到:

$$d = (2\delta_s \epsilon_0 \epsilon / n_A e)^{1/2}, \quad (4)$$

式中 ϵ_0 是真空介电常数, ϵ 是 GaN 的相对介电常数, n_A 是阴极的受主掺杂浓度, e 是电子的电荷量.

当 $E_t \neq E_c$ 时, 则电子输运到阴极表面时的能量分布可表示为

$$n(E) = C \cdot \sum_i n_d(\Delta E_i) \cdot n_0(\Delta E_i + E_g - E), \quad (5)$$

C 是归一化常数. ΔE_i 为热化电子能量 E_t 与导带底能级 E_c 之差, 与 (1) 式中 ΔE 含义相同. E_g 为 GaN 光电阴极的禁带宽度. 归一化常数 C 由 (6) 式确定:

$$\int_0^{+\infty} n(E) dE = 1. \quad (6)$$

2.2 电子逸出几率的计算

光电发射的第三步是光电子逸出表面势垒而发射到真空中, 当一定能量 E 的光电子经过能带弯曲区输运到阴极面时, 可以通过隧道效应以一定的几率 $p(E)$ 隧穿表面势垒. $p(E)$ 反映了光电子隧穿

表面势垒的能力, 称为透射系数, 影响 $p(E)$ 的因素主要是电子自身能量的大小和表面势垒形状 [8].

GaN 光电阴极的双偶极层 [GaN(Mg): Cs]: O-Cs 模型认为, Cs/O 引入后形成的偶极子建立的电场降低了表面势垒, 最终得到所需的 NEA 特性 [16,17]. 单独进 Cs 激活时, Cs 首先与表面层最近的杂质原子 Mg 形成偶极子 [GaN(Mg): Cs], 如图 1 所示. 偶极子的正端朝向表面一侧, 这些偶极子构成第一个偶极层, 形成 I 势垒. 单独进 Cs 激活带来约 3.0 eV 的真空能级的下降, 将真空能级移到导带底以下大约 1.0 eV 处, 使有效电子亲和势为 -1.0 eV, 获得显著的 NEA 特性.

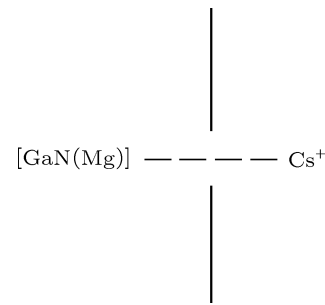


图 1 [GaN(Mg): Cs] 偶极子

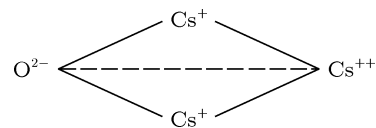


图 2 O-Cs 偶极子

在 Cs/O 共同激活的过程中, O 分子在与 Cs 反应时形成 O 原子, O 原子会进入表面层, 进一步离化, 与更接近表面的 Cs 构成第二个偶极层: O-Cs, 如图 2 所示. 其中一个偶极子包含一个 O 原子和两个 Cs 原子, 偶极子的正端仍然朝向表面真空一侧. O-Cs 偶极层形成 II 势垒, 使真空能级由单独进 Cs 激活时的 -1.0 eV 进一步降低到约为 -1.2 eV. I, II 势垒的总宽度估计在 0.8—1.6 nm 左右.

激活形成的表面势垒如图 3 所示 [16,17], 由两条斜率不同的近似直线段组成的两个势垒构成, 自左向右依次为 I 势垒和 II 势垒. b, c 分别表示 I, II 势垒的宽度, V_2, V_3 分别表示 I, II 势垒的末端高度, I 势垒的起始高度为 V_1 , 真空能级为 V_3 . 知道了表面势垒形状和电子能量, 借助一维定态薛定谔方程, 可以解出 $p(E)$.

在 GaN 光电阴极表面势垒中, 势能函数 $V(x)$

可以表示为 [8]

$$V(x) = -F_i(x - z_i), \quad (7)$$

式中: $i = 1, 2, a_i < x < a_{i+1}, a_1 = 0, a_2 = b, a_3 = b + c, F_i = -(V_{i+1} - V_i)/(a_{i+1} - a_i), z_i = a_i + V_i/F_i$.

则阴极表面势垒的一维定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi(x)}{d^2x} - \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi(x) = 0, \quad (8)$$

式中: m 为电子质量, $\hbar = h/2\pi, h$ 为普朗克常数.

透射系数 $p(E)$ 可由透射电流密度与入射电流密度之比求得:

$$p(E) = k \cdot \frac{\psi_t^* \psi_t}{\psi_i^* \psi_i}, \quad (9)$$

式中, ψ_t 和 ψ_i 分别为发射电子和入射电子波函数, k 与入射电子的能量 E 有关. 采用基于 Airy 函数的传递矩阵法可以求出一维定态薛定谔方程的解, 从而对透射系数 $p(E)$ 给予定量的描述 [18].

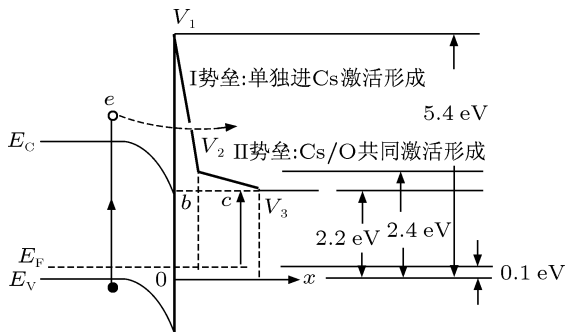


图3 NEA GaN 光电阴极表面势垒

由于表面势垒很薄, 电子隧穿过程中的能量损失一般可以忽略不计, 则隧穿表面势垒后发射到真空中的电子能量分布 $n_v(E)$ 为

$$n_v(E) = n(E)p(E). \quad (10)$$

GaN 光电阴极总的电子逸出几率 P 可表示为

$$P = \int_0^{+\infty} n_v(E) dE. \quad (11)$$

P 与入射电子能量、表面势垒的高度和宽度有着密切的关系. 因此, P 是电子能量和表面势垒参数的函数:

$$P = P(E, b, V_2, V_3). \quad (12)$$

3 结果与讨论

3.1 计算结果

根据上述方法, 可计算出电子输运到阴极表面时的能量分布, 如图 4 所示. 计算中各参

数的取值为: 室温 $T = 300 \text{ K}, E_g = 3.4 \text{ eV}, L_p = 30 \text{ nm}, \Delta E_p = 35 \text{ meV}, \delta_s = 1.3 \text{ eV}, \varepsilon = 10.4, n_A = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

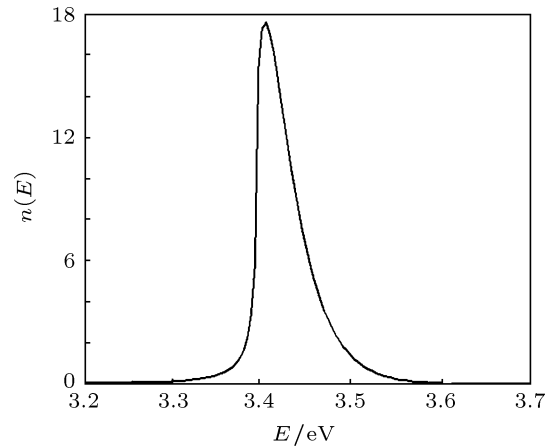


图4 电子到达阴极表面时的能量分布

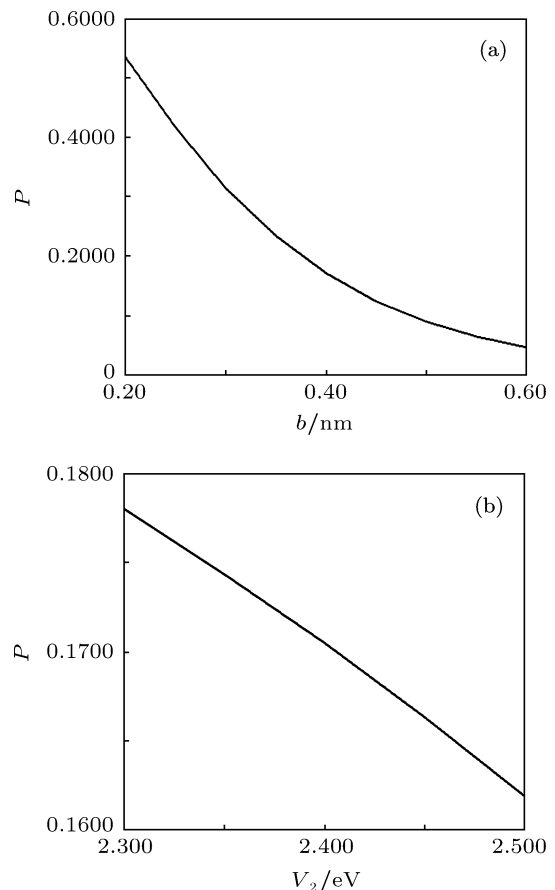


图5 电子逸出几率与 I 势垒参数的关系 (a) 与 I 势垒宽度 b 的关系, 取 $c = 0.50 \text{ nm}, V_2 = 2.40 \text{ eV}, V_3 = 2.20 \text{ eV}$; (b) 与 I 势垒末端高度 V_2 的关系, 取 $b = 0.40 \text{ nm}, c = 0.50 \text{ nm}, V_3 = 2.20 \text{ eV}$

在 $n(E)$ 一定的情况下, P 主要受表面势垒形状的影响, 即与 I, II 势垒的高度和宽度有关. 依据电子逸出几率的计算方法, 可对这种影响进行定量

计算. 势垒起始高度 V_1 一般保持不变, 在进行理论计算时取为 5.4 eV. 图 5 和图 6 分别是计算得到的电子逸出几率与 I, II 势垒参数之间的关系.

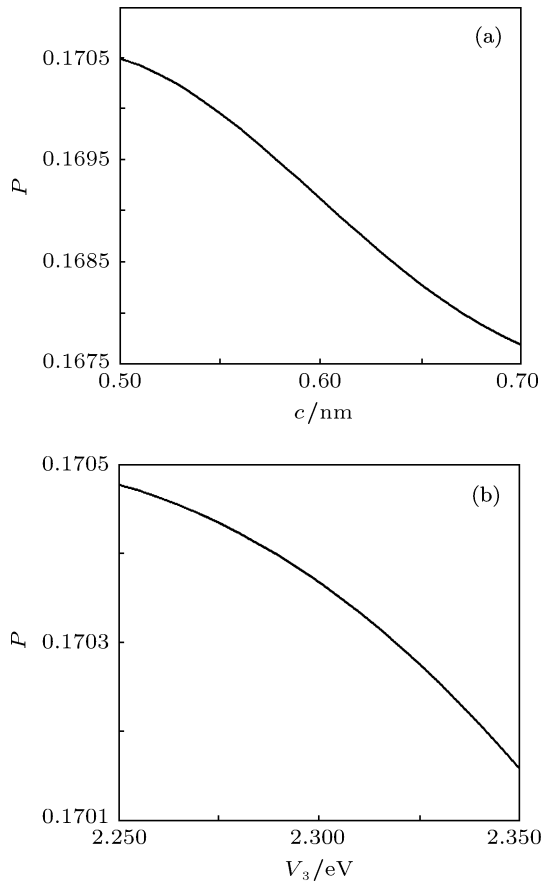


图 6 电子逸出几率与 II 势垒参数的关系 (a) 与 II 势垒宽度 c 的关系, 取 $b = 0.40$ nm, $V_2 = 2.40$ eV, $V_3 = 2.20$ eV; (b) 与 II 势垒末端高度 V_3 的关系, $b = 0.40$ nm, $c = 0.50$ nm, $V_2 = 2.40$ eV

上述计算发现: 无论对 I, II 势垒, P 均随势垒宽度和高度的增加而减小. P 对 I 势垒宽度 b 的平均变化率为 $\Delta P/\Delta b = 1.2245/nm$, P 对 I 势垒末端高度 V_2 的平均变化率 $\Delta P/\Delta V_2 = 0.0806/eV$; P 对 II 势垒宽度 c 的平均变化率 $\Delta P/\Delta c = 0.0141/nm$, P 对 II 势垒末端高度 V_3 的平均变化率 $\Delta P/\Delta V_3 = 0.0032/eV$. 比较 I, II 势垒对 P 的影响程度, P 主要由 I 势垒决定, II 势垒对 P 影响有限.

3.2 实验结果

为了对计算结果进行验证, 设计了结构如图 7 所示透射式 GaN 光电阴极样品. 采用金属有机化合物化学气相淀积外延生长, 发射层厚度为 150 nm, 掺杂浓度为 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. GaN 光电阴极的激活实验在超高真空系统中进行, 激活过程的控制和数据采集由自行研制的 GaN 光电阴极激活评估

实验系统完成. 按照净化工艺对样品分别进行化学清洗和高温加热 [19], 然后在超高真空激活系统中进行 Cs/O 激活, 光电流曲线如图 8 所示.

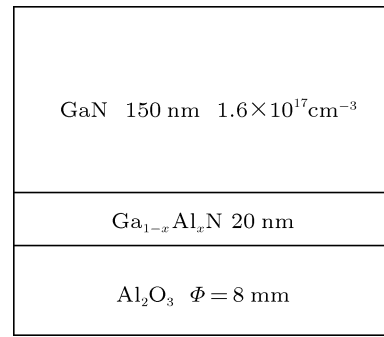


图 7 GaN 光电阴极实验样品的结构

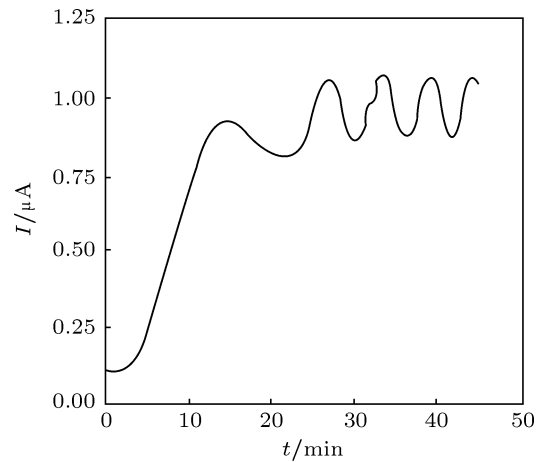


图 8 样品激活过程中的光电流曲线

观察光电流 I 的变化曲线, 样品在 Cs 单独激活约 12 min 以后即取得了第一个光电流极值, 约为 $0.96 \mu\text{A}$, 后续的 Cs/O 交替激活使光电流 I 增长了大约 $0.2 \mu\text{A}$.

在实验系统入射光源光谱分布一定的情况下, 激活过程中影响 QE 的因素与影响光电流的因素是相同的, 诸如电子逸出几率 P 、阴极材料的吸收系数 α 、电子扩散长度 L_D 、阴极材料对入射光的反射率 R 以及后界面复合速率 S_v 等 [20,21]. 在激活过程中, 除 P 受 Cs/O 激活形成的表面势垒的影响外, 其余因素保持稳定. 因此, 激活过程中的光电流变化同时表征了电子逸出几率的变化情况.

3.3 结果讨论

Cs 单独激活引起电子逸出几率的显著增加, 而 Cs 单独充分激活后的 Cs/O 交替激活对电子逸出几率的影响有限. 单独进 Cs 激活形成 I 势垒,

Cs/O 共同激活形成 II 势垒^[17]. 单独进 Cs 激活的过程中, 光电流显著增大; 在 Cs/O 共同激活的过程中光电流的增长有限. 激活过程中的光电流变化可以用来表征电子逸出几率的变化情况. 因此, I 势垒对电子逸出几率的影响起着主要作用, II 势垒对电子逸出几率的影响并不大. 实验结果与计算结果是一致的, 验证了计算的合理性.

NEA 特性是通过 Cs/O 激活形成的, I, II 势垒对电子逸出几率影响的差异是由单独进 Cs 激活和 Cs/O 共同激活对降低真空能级的不同贡献引起的. 从激活全过程来看^[17,18], 共带来真空能级约 3.2 eV 的下降, 最终获得约 -1.2 eV 的有效电子亲和势. 单独进 Cs 激活带来真空能级 3.0 eV 的下降, 对降低真空能级的贡献率为 93.75%; Cs/O 共同激活带来真空能级约为 0.2 eV 的下降, 对降低真空能级的贡献率为 6.25%.

根据双偶极层模型, 光电阴极表面单位面积内偶极子的数量和排列决定了电子逸出的难易程度^[22]. GaN 光电阴极通过掺杂 Mg 而得以 p 型化^[9], Cs 单独激活首先获得 n 型表面, 形成 p 型基底加 n 型表面的结构, 使阴极表面的能带发生弯曲, 这是形成 NEA 特性关键的第一步. Cs 与表面层最近的杂质原子 Mg 形成偶极层 [GaN(Mg): Cs], 即 I 势垒. 偶极子的正端朝向表面一侧, 这对降低真空能级、促进电子逸出起到了决定作用. 随着 Cs 的进一步沉积, 单位面积内 [GaN(Mg): Cs] 偶极子数量越来越多, I 势垒宽度 b 也就越来越窄. 由于 Mg 掺杂浓度的限制, 阴极表面形成的 [GaN(Mg): Cs] 偶极子的数量是有限的, 当 Cs 覆盖过量时, Cs 与 Mg 之间的作用力会越来越弱, 直

至 Cs 不再表现出电离性, 此时 I 势垒宽度最窄. 对于 Cs/O 共同激活, 一方面, GaN 光电阴极 p 型基底加 n 型表面的结构已经形成, 另一方面, Cs 单独激活形成的 [GaN(Mg): Cs] 偶极子已经占据了阴极表面的绝大部分位置, 能用于形成新的偶极子的阴极表面有限.

综上所述, 电子逸出几率 P 主要由 I 势垒决定, II 势垒对 P 影响有限, 其原因是 Cs 单独激活对降低真空能级起到关键作用.

此前基于 Airy 函数的传递矩阵法被用于 GaAs 光电阴极电子逸出过程的计算^[8], 本文采用该方法首次完成了对 GaN 光电阴极电子逸出几率的计算^[2,9], 计算结果与激活光电流的实验结果一致, 并从量子力学和激活的角度对结果做了理论分析, 这为探索 GaN 光电阴极的光电发射机理提供了有益借鉴. 本文的讨论同时表明, 基于 Airy 函数的传递矩阵法对 GaN 光电阴极光电发射性能的研究也是适用的.

4 结论

应用玻尔兹曼分布解决电子经过能带弯曲区时的输运问题, 采用基于 Airy 函数的传递矩阵法计算透射系数, 进而计算出 GaN 光电阴极的电子逸出几率, 这种方法对负电子亲和势 GaN 光电阴极是可行的. 单独进 Cs 激活形成的 I 势垒对电子逸出几率的影响起到关键作用, Cs/O 共同激活形成的 II 势垒对电子逸出几率影响有限, 这是由于 Cs 单独激活对降低真空能级的贡献远大于 Cs/O 共同激活.

- [1] 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]
- [2] Wang X H, Chang B K, Ren L, Gao P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 082109
- [3] Tripathi N, Bel L D, Nikzad S, Shahedipour S F 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 052107
- [4] Mizuno I, Nihashi T, Nagai T, Niigaki M, Shimizu Y, Shimano K, Katoh K, Ihara T, Okano K, Matsumoto M, Tachino M 2008 *Proc. SPIE* **6945** 69451N1
- [5] Siegmund O, Vallergera J, McPhate J, Malloy J, Tremsin A, Martin A, Ulmer M, Wessels B 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **567** 89
- [6] Ulmer M P, Wessels W B, Shahedipour F, Korotkov R Y, Joseph C, Nihashi T 2001 *Proc. SPIE* **4288** 246
- [7] Du X Q, Chang B K 2005 *Appl. Surf. Sci.* **251** 267
- [8] Zou J J, Yang Z, Qiao J L 2008 *J. Semicond.* **29** 1479
- [9] Qiao J L 2010 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [乔建良 2010 博士学位论文 (南京: 南京理工大学)]
- [10] Spicer W E, Herrera G A 1993 *Proc. SPIE* **2022** 19
- [11] Fisher D G, Enstrom R E, Escher J S, Williams B F 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 3815
- [12] Vergara G, Herrera G A, Spicer W E 1999 *Surf. Sci.* **436** 83
- [13] Escher J S, Schade H 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 5309
- [14] Bartelink D J, Moll J L, Meyer N L 1963 *Phys. Rev.* **130** 972
- [15] Williams B F, Simon R E 1967 *Phys. Rev. Lett.* **18** 485
- [16] Qiao J L, Niu J, Yang Z, Zou J J, Chang B K 2009 *Opt. Technol.* **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] Machuca F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)

- [18] Lui W W, Fukuma M 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 1555
- [19] 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]
- [20] 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]
- [21] 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]
- [22] 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]

Effect of surface potential barrier on electron escape probability of GaN photocathode*

Yang Yong-Fu Fu Rong-Guo[†] Zhang Yi-Jun Wang Xiao-Hui Zou Ji-Jun

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

(Received 3 April 2011; revised manuscript received 26 July 2011)

Abstract

Aiming to investigate the effect of surface potential barrier on electron escape probability of negative electron affinity GaN photocathode, the electron escape probability is calculated by using the Boltzmann distribution and the method of transfer matrix based on Airy function. It is found that barrier I is a key influencing factor of electron escape probability, while barrier II has a limited influence. The activation photocurrent curve of the transmission-mode GaN photocathode is measured by using our built activation and evaluation experimental system of NEA GaN photocathode. The obvious increase of electron escape probability can be achieved mainly by activating Cs only. The increase of electron escape probability is not large in Cs/O activation process with only Cs activated sufficiently. The theoretical calculations are in good agreement with the photocurrent curves from experimental test. The reason is that the contribution of activating only Cs to the reducing of vacuum level for obtaining NEA state is much larger than that of activating Cs/O.

Keywords: GaN photocathode, electron escape probability, surface potential barrier, double dipole layer model

PACS: 85.60.Ha, 61.72.uj, 81.65. -b, 85.30.Hi

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

[†] E-mail: frguo@mail.njust.edu.cn