

超高真空系统中GaAlAs光电阴极的重新钡化研究*

张益军[†] 甘卓欣 张瀚 黄帆 徐源 冯璋

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

(2014年4月1日收到; 2014年5月12日收到修改稿)

为了探索在超高真空系统中使用稳定性和重复性好的光电阴极, 开展了金属有机化学气相沉积生长的反射式GaAlAs和GaAs光电阴极的激活实验和重新钡化实验, 测试了Cs/O激活后和重新补Cs后的光谱响应曲线和光电流衰减曲线. 实验结果表明, 在100 lx白光照射条件下, 超高真空环境中的GaAlAs光电阴极在Cs/O激活后和重新补Cs激活后的光电流衰减寿命相比GaAs光电阴极更长, 并且在多次补Cs激活后呈现较一致的蓝绿光响应能力和光电流衰减寿命, 体现了GaAlAs光电阴极在真空系统中稳定性和可重复性使用方面具有的优越性, 为海洋真空探测器件和真空电子源领域的研究提供了实验指导.

关键词: GaAlAs 光电阴极, 光电流衰减, 重新钡化, 光谱响应

PACS: 85.60.Ha, 79.60.-i, 68.43.Tj, 73.61.Ey

DOI: 10.7498/aps.63.178502

1 引言

III-V族负电子亲和势 (NEA) 光电阴极具有高量子效率、低热发射、快时间响应等特性, 在现代真空光电探测器件领域具有广泛的应用, 可根据不同波段响应要求设计出不同禁带宽度的NEA光电阴极材料^[1-3]. 由于海水在470—580 nm波段存在一个透光窗口, 为了对海洋中目标物体进行有效的探测识别, 有必要基于此透光窗口研制对蓝绿光响应的海洋光电探测器件. 鉴于GaAlAs材料禁带宽度的可调性以及相对GaAsP材料生长的容易性, 研究者尝试制备了对532 nm波长敏感的反射式和透射式GaAlAs窄带响应光电阴极^[4-6]. 另外, 作为理想的真空电子源光电阴极材料, 应满足发射电子自旋极化率高、发射电流密度大、发射电子能量与角度分布集中、工作寿命长和使用重复性高等特点, 由于波长为532 nm的激光束常被用于照射真空电子源阴极材料产生大的发射电流, 因此GaAlAs光

电阴极有望应用于直线加速器、第四代光源等高能物理领域^[7,8].

无论是像增强器中还是真空电子源中的NEA光电阴极, 超高真空环境是制备高性能NEA光电阴极的前提, 因此如何保持超高真空系统中NEA光电阴极的稳定性一直是阴极研究中的热点问题. 研究者纷纷开展了真空中残余气体对GaAs光电阴极稳定性影响的实验研究, 提出了通过改善系统真空度和激活后重新钡化的方法来提高GaAs光电阴极寿命的方法^[9-16]. 尽管GaAs光电阴极的稳定性已经得到了广泛研究, 然而关于GaAlAs光电阴极在光照条件下的稳定性情况还鲜有报道. 为了探索GaAlAs光电阴极在超高真空系统中的使用稳定性和可重复性使用情况, 本文利用自行研制的NEA光电阴极多信息量测控系统分别开展了GaAlAs光电阴极的激活实验和重新钡化实验研究, 比较了在相同真空系统中, GaAlAs和GaAs光电阴极激活后以及重新钡化后光电流的衰减和光谱响应的变化.

* 国家自然科学基金(批准号: 61301023, 61171042)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20133219120008)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zhangyijun423@126.com,

2 实 验

为了从实验上验证 GaAlAs 光电阴极的稳定性, 共设计了反射式 GaAlAs 和 GaAs 两种光电阴极样品, 具体材料结构如图 1 所示. 两种结构的样品均采用高质量的 n 型 GaAs(100) 材料作为衬底, 然后利用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 在该衬底上按顺序依次外延生长 p 型掺杂的缓冲层和发射层, 外延层掺杂元素选用 Zn, GaAlAs 层和 GaAs 层的生长环境温度分别为 710 °C 和 680 °C, 生长速率大约为 2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$. 对于 GaAlAs 阴极样品而言, 缓冲层和发射层分别为 0.5 μm 厚的 $\text{Ga}_{0.21}\text{Al}_{0.79}\text{As}$ 材料和 1.2 μm 厚的 $\text{Ga}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{As}$ 材料, 而对于 GaAs 阴极样品, 结构中的缓冲层和发射层则分别为 1.0 μm 厚的 $\text{Ga}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{As}$ 材料和 2.0 μm 厚的 GaAs 材料. 对于这两种光电阴极样品, 缓冲层均采用均匀掺杂方式, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 而发射层则均采用指数掺杂方式^[17], 掺杂浓度按照近似指数变化形式, 从靠近缓冲层的 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 减小到发射层表面的 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

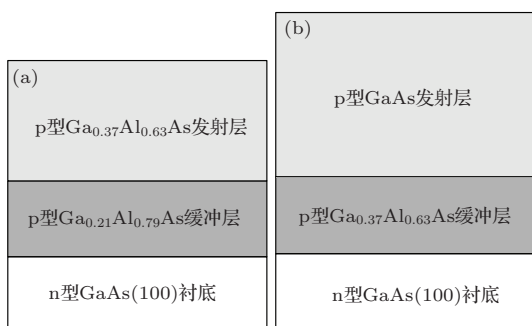


图 1 反射式 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极结构示意图

生长后的 GaAlAs 和 GaAs 阴极样品首先经过化学清洗去除样品表面的油脂并消除机械抛光给样品表面造成的缺陷. 由于发射层材料化学性质的不同, 分别选用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:100$ 的混合溶液和 HF 酸溶液作为化学刻蚀试剂^[18]. 待化学清洗结束后, 用去离子水反复冲洗并烘干后立即送入本底真空度不低于 $8 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 的超高真空系统中进行高温净化工艺, 加热净化温度设置为 650 °C 保持时间为 20 min, 通过该净化工艺可以完全去除阴极样品表面的碳污染物和氧化物, 以获得原子级清洁表面. 待阴极样品自然冷却至室温后, 通过

磁力传递杆传递到激活腔进行 Cs/O 激活, 激活源材料分别采用镍管封装的固态铬酸铯和过氧化钡, Cs 源和 O 源的气体流量通过电流直接加热镍管控制. 在整个激活过程中, 由 NEA 光电阴极多信息量测控系统实时控制 Cs 源和 O 源电流大小, 并记录激活光电流变化. 激活 GaAlAs 和 GaAs 阴极样品时采用 Cs 源连续, O 源断续的优化激活工艺^[17,19], 设置的 Cs/O 源电流比为 1.67 A/1.6 A, 通过加载 -200 V 偏压, 采用 12 V/20 W 的卤钨灯光源照射阴极样品表面来产生光电流. 激活结束后, 利用多信息量测控系统首先对激活后阴极的光谱响应曲线进行了原位测试^[20], 然后测试了阴极激活后在 100 lx 白光照射下的光电流衰减情况. 待衰减结束后, 再对阴极样品进行超高真空环境下的重新补 Cs 激活, Cs 源电流大小仍设置为 1.67 A, 阴极样品加载偏压、照射光源与 Cs/O 激活时相同. 待光电流不再增长时重新测试其光谱响应曲线, 然后再重新测试其在 100 lx 白光照射下的光电流衰减情况. 在上述光电流衰减过程中, 系统真空度保持在 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 左右. 通过这种重新补 Cs 激活的方式, 从实验上比较了 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极在相同真空系统中的使用稳定性和可重复性使用情况.

3 实验结果与讨论

3.1 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极稳定性比较

整个 Cs/O 激活过程包括两个阶段: 首次进 Cs 激活阶段和 Cs/O 交替激活阶段, GaAlAs 和 GaAs 光电阴极样品在整个激活过程中光电流曲线的变化如图 2 所示. 在首次进 Cs 激活阶段, GaAlAs 阴极光电流增长的速度和幅度都要小于 GaAs 阴极, 而在后续的 Cs/O 交替激活阶段, GaAlAs 和 GaAs 光电阴极的光电流峰值都不同程度地得到了提升, 但是 GaAlAs 阴极达到光电流峰值所需的 Cs/O 激活交替次数要少于 GaAs 阴极, 每次交替激活的光电流峰值同样也要小于 GaAs 阴极, GaAlAs 阴极最终光电流峰值大约是 GaAs 阴极的 1/12. 由于 GaAlAs 光电阴极中 Al 组分达到了 0.63, GaAlAs 阴极的表面电子逸出概率会随之大大降低^[6], 另外, GaAlAs 材料禁带宽度相对 GaAs 材料的增大也会造成白光光源中长波段光的不吸收^[21], 因此, GaAlAs 光电阴极的激活光电流峰值会小于 GaAs 光电阴极.

图3为GaAlAs和GaAs光电阴极重新补Cs激活光电流的变化曲线,可以看出,两种阴极重新到达光电流峰值的时间基本一致,但是经过重新补Cs激活后,GaAs光电阴极的光电流峰值恢复到了Cs/O激活后光电流峰值的95%,而GaAlAs光电阴极的光电流峰值则只恢复到Cs/O激活后光电流峰值的60%,这可能主要是由于GaAs阴极表面原有的O会与后补的Cs结合形成更多、更有序排列的Cs-O偶极子,从而降低表面功函数,而GaAlAs阴极表面的O除了会与Cs结合形成偶极子,还有可能与Al反应形成氧化物,因此GaAlAs阴极表面O与Cs结合形成的偶极子数目比较少,导致在激活过程中Cs/O激活交替次数也少,重新补Cs后光电流峰值的恢复程度也小.

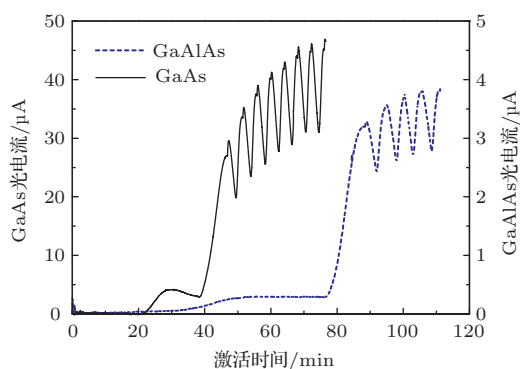


图2 GaAlAs和GaAs光电阴极Cs/O激活光电流曲线

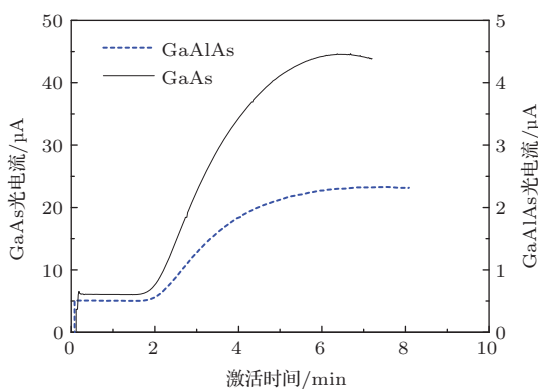


图3 GaAlAs和GaAs光电阴极重新补Cs激活光电流曲线

激活结束后和重新补Cs激活后的测得的GaAlAs和GaAs光电阴极光谱响应曲线如图4所示.可以看出,由于发射层材料禁带宽度的不同,GaAlAs和GaAs阴极光谱响应曲线分别在580 nm和900 nm附近截止,另外,这两种阴极在重新补Cs激活后光谱灵敏度相比Cs/O激活后均呈现了

一定幅度的下降.对于GaAlAs光电阴极,Cs/O激活后和重新补Cs激活后,532 nm波长对应的光谱灵敏度分别达到了104 mA/W和72 mA/W,对应的量子效率分别为24.2%和16.8%,虽然GaAlAs阴极光谱灵敏度要比GaAs阴极低,但是设计的GaAlAs光电阴极能够满足只针对蓝绿光波长响应的要求,有效地解决了GaAs光电阴极响应波段过宽,不能适用于特定条件下窄波段响应的问题.

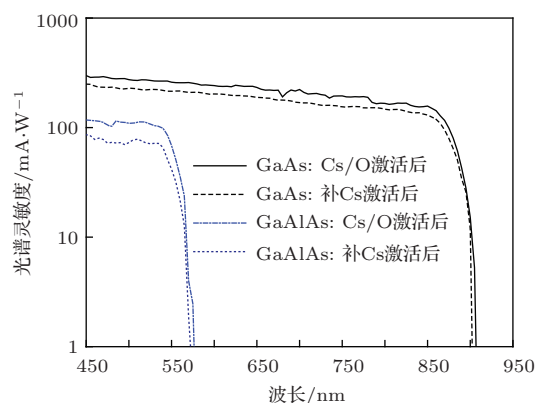


图4 GaAlAs和GaAs光电阴极Cs/O激活后和重新补Cs激活后光谱响应曲线

阴极衰减过程中测得的GaAlAs和GaAs阴极的光电流变化曲线如图5所示,可以明显看出,虽然在重新补Cs激活后,GaAlAs和GaAs阴极在白光照后光电流的衰减速度都要快于Cs/O激活后的光电流衰减速度,但是值得注意的是,无论是Cs/O激活后还是重新补Cs激活后,GaAs光电阴极的光电流下降的速度也要明显地快于GaAlAs光电阴极,说明GaAlAs光电阴极在真空系统中的使用稳定性要优于传统的GaAs光电阴极.光电阴极的使用寿命通常定义为在一定光照条件下,阴极光电流衰减到其初始值1/e时所需要的时间,实验表明阴极使用寿命会随着光照强度的增大而减小[22].在强光照下,一方面阴极表面的Cs更容易脱附,另一方面表面会吸附系统中的CO等残余气体杂质,因此导致了阴极表面Cs/O激活层化学性质的不稳定,随之引起光电流的快速下降.这两种光电阴极在100 lx白光照条件下光电流衰减到初始值1/e的寿命如表1所示,结果表明,GaAlAs阴极在Cs/O激活后和重新补Cs激活后,其光电流衰减寿命大致是GaAs阴极的两倍,说明GaAlAs阴极表面激活层稳定性要好于GaAs阴极,对激活层Cs/O含量比的依赖性也要小于GaAs阴极.

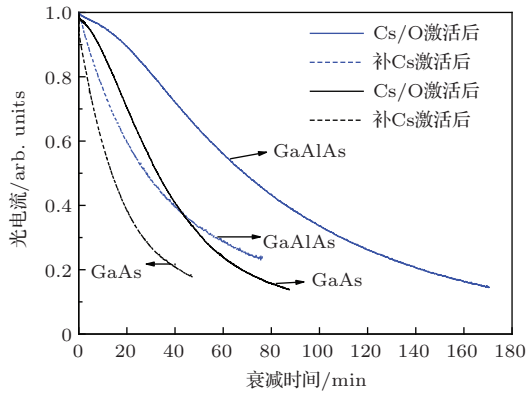


图5 GaAlAs 和 GaAs 光电阴极 Cs/O 激活后和重新补 Cs 激活后光电流衰减曲线

表1 GaAlAs 和 GaAs 阴极光电流衰减寿命比较

阴极类型	激活次数	光电流初始值/ μA	光电流 $1/e$ 寿命/min
GaAlAs	Cs/O 激活	3.64	93
	重新补 Cs 激活	2.14	44
GaAs	Cs/O 激活	45.6	44
	重新补 Cs 激活	43.3	23

3.2 GaAlAs 光电阴极多次补 Cs 稳定性比较

为了进一步验证 GaAlAs 光电阴极在真空系统中的可重复性使用情况, 我们对 GaAlAs 光电阴极进行了 3 次重新补 Cs 激活, 每次重新补 Cs 激活时采用相同的 -200 V 加载偏压和卤钨灯光源, 激活光电流变化如图 6 所示. 随着补 Cs 次数的增多, 每次激活光电流增长速度变快, 而光电流峰值恢复程度也略有下降, 第 3 次补 Cs 激活后光电流峰值下降到了 Cs/O 激活后光电流峰值的 50%. 尽管阴极表面吸附的部分残余气体杂质, 如 H_2O , CO 和 CO_2 可以与 Cs 结合恢复灵敏度, 但这种结合毕竟不如与真正的 O 结合那么好, 同时重新 Cs 化的阴极激活层结构可能也会发生一定的变化, 阴极表面势垒变得相对较宽, 这些都会造成重新活化后阴极的光电流不如刚 Cs/O 激活后的阴极 [16].

经过 3 次重新补 Cs 激活后 GaAlAs 光电阴极的光谱响应曲线如图 7 所示, 可以看出, 4 条光谱响应曲线的截止波长均在 580 nm 附近, 而 3 次重新补 Cs 激活后的阴极光谱灵敏度相比刚 Cs/O 激活后都出现了下降, 但是比较有趣的是, 后来的 3 次重新补 Cs 激活后的光谱响应曲线比较接近, 对 532 nm 波长的光谱灵敏度分别为 72 mA/W , 65 mA/W

和 62 mA/W , 说明 GaAlAs 阴极的光电发射性能下降到一定阶段后会变得相对比较稳定, 这与传统的 GaAs 光电阴极实验现象完全不同. 随着重新补 Cs 激活次数的增多, GaAs 光电阴极在可见光区域的光谱灵敏度会出现较大幅度地降低 [13], 而 GaAlAs 光电阴极很好的弥补了 GaAs 光电阴极这一缺点.

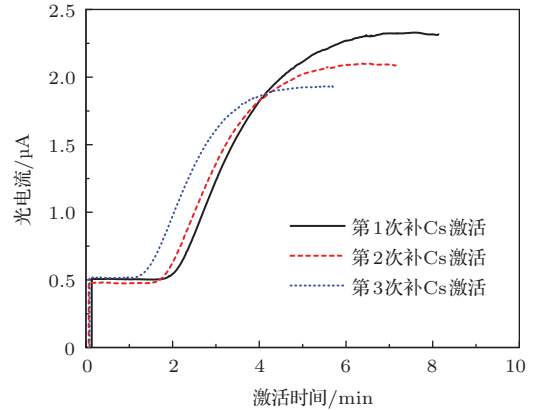


图6 GaAlAs 光电阴极 3 次补 Cs 激活光电流曲线

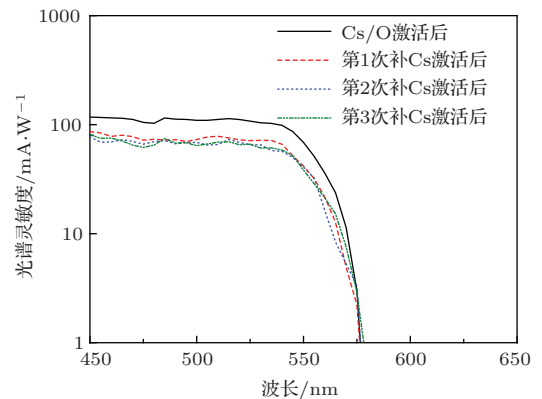


图7 GaAlAs 光电阴极 Cs/O 激活后和 3 次补 Cs 激活后光谱响应曲线

为了进一步说明 GaAlAs 光电阴极性能的稳定性, 3 次补 Cs 激活后阴极在 100 lx 白光照射下的光电流衰减曲线如图 8 所示. 可以看出, 3 次补 Cs 后的光电流衰减速度均明显快于刚 Cs/O 激活后的光电流衰减速度, 但是 3 次补 Cs 激活后光电流的衰减程度却比较一致, 光电流衰减到初始值 $1/e$ 的寿命如表 2 所示, 结果表明, 对于 GaAlAs 光电阴极, 3 次补 Cs 激活后光电流的衰减寿命虽然比刚 Cs/O 激活后下降了 50% 多, 但是随着补 Cs 激活次数的增多, 光电流的衰减程度得到了比较好的控制, 这一点也是与 GaAs 光电阴极不同的地方 [13], 这主要与激活层 Cs/O 含量比对 GaAlAs 阴极表面势垒的

影响作用小于GaAs阴极有关. 上述测试的光谱响应和光电流衰减情况表明, GaAlAs光电阴极在可重复性使用方面体现了其不同于GaAs光电阴极的特征.

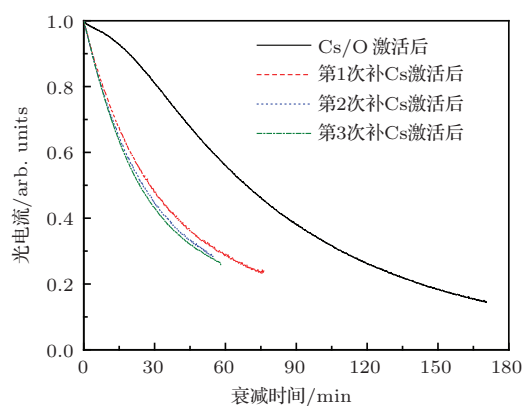


图8 GaAlAs光电阴极Cs/O激活后和3次补Cs激活后光电流衰减曲线

表2 GaAlAs阴极光电流衰减寿命

激活次数	光电流初始值/ μA	光电流1/e寿命/min
Cs/O激活	3.64	93
第1次补Cs激活	2.14	44
第2次补Cs激活	1.92	40
第3次补Cs激活	1.80	38

4 结 论

本文利用NEA光电阴极多信息量测控系统对MOCVD外延生长的反射式GaAlAs和GaAs光电阴极进行了Cs/O激活实验和重新Cs化实验,测试了Cs/O激活后和重新补Cs激活后的光谱响应曲线和光电流衰减曲线. 通过对比实验结果发现,只对蓝绿光波段响应的GaAlAs光电阴极在Cs/O激活后和重新补Cs激活后的光电流衰减寿命都要超过GaAs光电阴极,并且在多次补Cs激活后表现出了较一致的光电发射能力,在真空系统光照条件下具有稳定性好、使用重复性高的优点. 本文研究结果对光电阴极在海洋光电探测器件和真空电子源领域中的应用具有指导意义.

参考文献

- [1] Martinelli R U, Fisher D E 1974 *Proc. IEEE* **62** 1339
- [2] Zhang Y J, Zou J J, Wang X H, Chang B K, Qian Y S, Zhang J J, Gao P 2011 *Chin. Phys. B* **20** 048501
- [3] Cai Z P, Yang W Z, Tang W D, Hou X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187901 (in Chinese) [蔡志鹏, 杨文正, 唐伟东, 侯洵 2012 物理学报 **61** 187901]
- [4] Chen X L, Zhao J, Chang B K, Yu X H, Hao G H, Xu Y, Cheng H C 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 213105
- [5] Chen X L, Zhao J, Chang B K, Xu Y, Zhang Y J, Jin M C, Hao G H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037303 (in Chinese) [陈鑫龙, 赵静, 常本康, 徐源, 张益军, 金睦淳, 郝广辉 2013 物理学报 **62** 037303]
- [6] Martinelli R U, Ettenberg M 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3896
- [7] Nishitani T, Tabuchi M, Takeda Y, Suzuki Y, Motoki K, Meguro T 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 06FF02
- [8] Zhang S, Benson S V, H-Garcia C 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **631** 22
- [9] Wada T, Nitta T, Nomura T, Miyao M, Hagino M 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** 2087
- [10] Calabrese R, Ciullo G, Guidi V, Lamanna G, Lenisa P, Maciga B, Tecchio L, Yang B 1994 *Rev. Sci. Instrum.* **65** 343
- [11] Durek D, Frommberger F, Reichelt T, Westermann M 1999 *Appl. Surf. Sci.* **143** 319
- [12] Sinclair C K, Adderley P A, Dunham B M, Hansknecht J C, Hartmann P, Poelker M, Price J S, Rutt P M, Schneider W J, Steigerwald M 2007 *Phys. Rev. ST Accel Beams* **10** 023501
- [13] Zou J J, Chang B K, Yang Z, Qiao J L, Zeng Y P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 172102
- [14] Mulhollan G A, Bierman J C 2010 *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** 899
- [15] Kuriki M, Shonaka C, Iijima H, Kubo D, Okamoto H, Higaki H, Ito K, Yamamoto M, Konomi T, Okumi S, Kuwahara M, Nakanishi T 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **637** 587
- [16] Chanlek N, Herbert J D, Jones R M, Jones L B, Middleman K J, Militsyn B L 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 055110
- [17] Zhang Y J, Niu J, Zhao J, Zou J J, Chang B K, Shi F, Cheng H C 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 093108
- [18] Liu Z, Sun Y, Machuca F, Pianetta P, Spicer W E, Pease R F W 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 1953
- [19] Ruan C J 2003 *Chin. Phys.* **12** 483
- [20] Fu X Q, Chang B K, Qian Y S, Zhang J J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 030601
- [21] Aspnes D E, Kelso S M, Logan R A, Bhat R 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 754
- [22] 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]

Recesiation of GaAlAs photocathodes in an ultrahigh vacuum system *

Zhang Yi-Jun[†] Gan Zhuo-Xin Zhang Han Huang Fan Xu Yuan Feng Cheng

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

(Received 1 April 2014; revised manuscript received 12 May 2014)

Abstract

To seek a photocathode with good stability and repeatability in an ultrahigh vacuum system, activation and recesiation experiments are carried out on reflection-mode GaAlAs and GaAs photocathodes grown by metalorganic chemical vapor deposition, and the spectral response curves and photocurrent decay curves are measured after Cs/O activation and recesiation. Experimental results show that the photocurrent decay lifetime for GaAlAs photocathode illuminated by white light with an intensity of 100 lx is longer than that for GaAs photocathode after Cs/O activation and recesiation under ultrahigh vacuum condition. Moreover, GaAlAs photocathode exhibits a coincident blue-green response capability and a photocurrent decay lifetime after multiple recesiations, reflecting the superiority in stability and repeatability for GaAlAs photocathode operating in the vacuum system, and may provide an experimental guidance for exploring marine vacuum detectors and vacuum electron sources.

Keywords: GaAlAs photocathode, photocurrent decay, recesiation, spectral response

PACS: 85.60.Ha, 79.60.-i, 68.43.Tj, 73.61.Ey

DOI: [10.7498/aps.63.178502](https://doi.org/10.7498/aps.63.178502)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61301023, 61171042), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20133219120008).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangyijun423@126.com,