

负电子亲和势 GaN 光电阴极激活机理研究^{*}

乔建良¹⁾²⁾ 田 思¹⁾²⁾ 常本康^{1)†} 杜晓晴³⁾ 高 频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)

3) 重庆大学光电工程学院, 重庆 400030)

(2008 年 12 月 8 日收到, 2008 年 12 月 24 日收到修改稿)

利用自行研制的光电阴极激活评估实验系统, 给出了 GaN 光电阴极 Cs 激活及 Cs/O 激活的光电流曲线. 针对 GaN 光电阴极的负电子亲和势 (NEA) 特性的成因, 结合激活过程中光电流变化规律和成功激活后的阴极表面模型, 研究了 NEA GaN 光电阴极激活机理. 实验表明: GaN 光电阴极在单独导入 Cs 激活时就可获得明显的 NEA 特性, Cs/O 激活时引入 O 后光电流的增长幅度不大. 用双偶极层模型 [GaN (Mg) :Cs] :O—Cs 较好地解释了激活成功后 GaN 光电阴极 NEA 特性的成因.

关键词: 负电子亲和势, GaN, 激活, 光电流

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

GaN 光电阴极的激活机理和 NEA 特性的形成机理.

1. 引 言

紫外探测技术是继红外和激光探测技术之后又一重要的军民两用光电探测技术. 紫外光电阴极作为紫外真空探测器件的核心部件, 是决定器件整体性能的关键因素. 它具有量子效率高、暗电流小、发射电子能量分布集中等独特优点. 基于负电子亲和势 (negative electron affinity, 简记为 NEA) 光电发射的 GaN 紫外光电阴极, 则是非常理想的新型紫外光电阴极之一. 另外, 在紫外通信、电子束印刷、臭氧监测、海上油污监控等领域, 基于 NEA 的 GaN 紫外光电阴极显示了明显的应用优势和潜力.

近年来, 随着晶体生长技术的发展, GaN 基材料的生长技术与生长工艺取得了重大突破, 这解决了阻碍 GaN 基半导体材料广泛应用的瓶颈问题^[1-3]. NEA GaN 光电阴极的优越性能已被美国斯坦福大学、美国西北大学、日本滨松公司的研究者所证明^[4,5]. 国内目前针对 GaN 光电阴极的研究尚处于起步阶段. 本文利用自行研制的光电阴极激活系统, 给出了 NEA GaN 光电阴极激活过程中光电流的变化情况, 结合 NEA GaN 光电阴极激活过程中电子亲和势的变化和成功激活后的阴极表面模型, 研究了

2. 激活实验

激活实验是在本实验室自行研发的系统中完成的. 实验系统主要由超高真空激活系统、多信息在线监控系统和表面分析系统组成, 实验系统装置如图 1 所示^[6], 其中 GaN 光电阴极的加热净化和激活在超高真空激活系统中完成, 多信息在线监控系统可完成包括光电流、真空度、Cs 源电流和 O 源电流在内的多种阴极制备时所需信息量的实时测试和监控. 表面分析系统包括 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 和紫外光电子能谱仪 (UPS). 该系统可用于 NEA 光电阴极的激活和性能评估, 测试和分析其单色光电流、光谱响应、阴极表面元素成分及含量等参数.

本文所研究的 p 型 GaN 掺杂元素为 Mg, 其中 Cs 激活所用的样品称为样品 1, Cs/O 激活时所用的样品称为样品 2. 样品 1 的掺杂浓度为 $1.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $3.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 激活层厚度为 $0.51 \mu\text{m}$; 样品 2 的掺杂浓度为 $8.66 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $3.96 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 激活层厚度为 $0.52 \mu\text{m}$. 衬底均采用 $300 \mu\text{m}$ 厚的蓝宝石. 样品首先进行化学清洗净化, 分别用四氯化碳、丙酮、无水乙

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50871012, 60701013) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: bkchang@mail.njjust.edu.cn

醇、去离子水进行超声波清洗各 5 min, 然后用 2:2:1 的浓 H_2SO_4 , H_2O_2 和去离子水的混合溶液刻蚀 10 min, 最后用去离子水超声波清洗 3 min. 接着进行加热净化, 在真空中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热样品 20 min, 即

可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, 采用氙灯紫外光源, 激活时样品表面光功率约为 $50\text{ }\mu\text{W}$, 激活室真空度为 $1.6 \times 10^{-7}\text{ Pa}$.

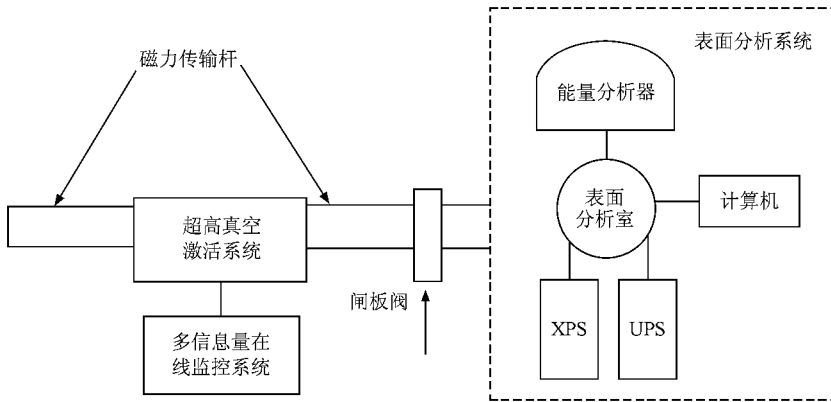


图 1 光电阴极激活评估实验系统装置示意图

2.1. Cs 激活

对样品 1 进行 Cs 激活时, I_{Cs} 源电流稳定在 1.8 A 时有明显的光电流产生, 在激活开始 30 min 时, 光电流达到极值 ($1.83\text{ }\mu\text{A}$) 后便不再上升, 这表明激活已

经完成. 之后, 随着 Cs 的过量, 光电流有轻微下降趋势, 在激活开始 44 min 时光电流达到稳定值 ($1.80\text{ }\mu\text{A}$). 和下文的 Cs/O 激活相比, 用样品 1 进行 Cs 激活时得到的较大光电流稳定值可能与样品 1 的掺杂浓度大有关. Cs 激活时光电流的变化如图 2 所示.

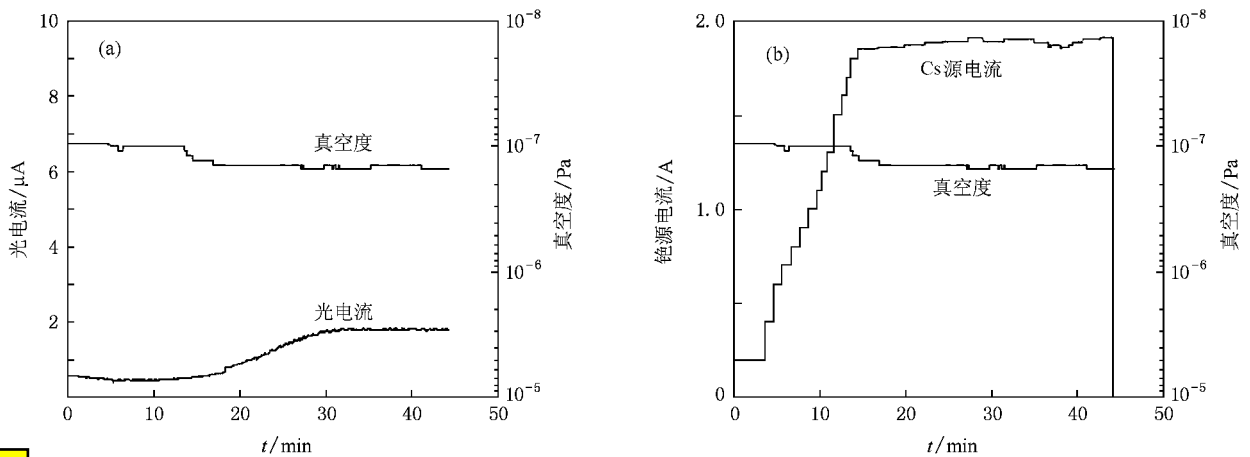


图 2 Cs 激活时 GaN 光电阴极的激活过程 (a) 光电流的变化 (b) I_{Cs} 源电流的变化

2.2. Cs/O 激活

对样品 2 进行 Cs/O 激活采用 Cs 源持续, O 源断续的交替方法. I_{Cs} 源电流在 2 min 内从 0.5 A 逐渐调到 1.8 A , 光电流在激活开始 20 min 后逐渐升至 $1.20\text{ }\mu\text{A}$, 在激活开始 24 min 时光电流又降到 $1.16\text{ }\mu\text{A}$, 不再上升, 这表明 Cs 已经过量. 此时暂时

关闭 Cs 源, 光电流重新上升, 然后到 26 min 时光电流达到 $1.21\text{ }\mu\text{A}$, 此后不再明显上升. 重新开启 Cs 源, 光电流重新上升, 曾一度达到 $1.28\text{ }\mu\text{A}$. 激活开始 31 min 时光电流在 Cs 过量情况下重新降到 $1.20\text{ }\mu\text{A}$ 左右. 此时导入 O, O 源电流从 0.5 A 逐渐调到 1.7 A . 激活开始 34 min 时光电流上升, 激活开始 38 min 时光电流为 $1.38\text{ }\mu\text{A}$, 第一次导入 O 时光电流有

较明显的增长,当光电流不再增长,关闭 O 源.随后再第二次导入 O,此时光电流已无明显的增长.之后又做了几次循环,光电流曾达到 $1.40 \mu\text{A}$,虽有增长,但增长幅度远不如 GaAs 阴极的 Cs/O 激活过程.我们的实验结果表明:GaAs 阴极采用 Cs/O 激活时首次循环后光电流即可增长到导入 O 前的 5 倍以上,多次循环后光电流相对与首次循环可增长 40% 以上^[7].Cs/O 激活结束后样品 2 在氙灯照射下光电流很稳定.Cs/O 激活时光电流的变化如图 3 所示.

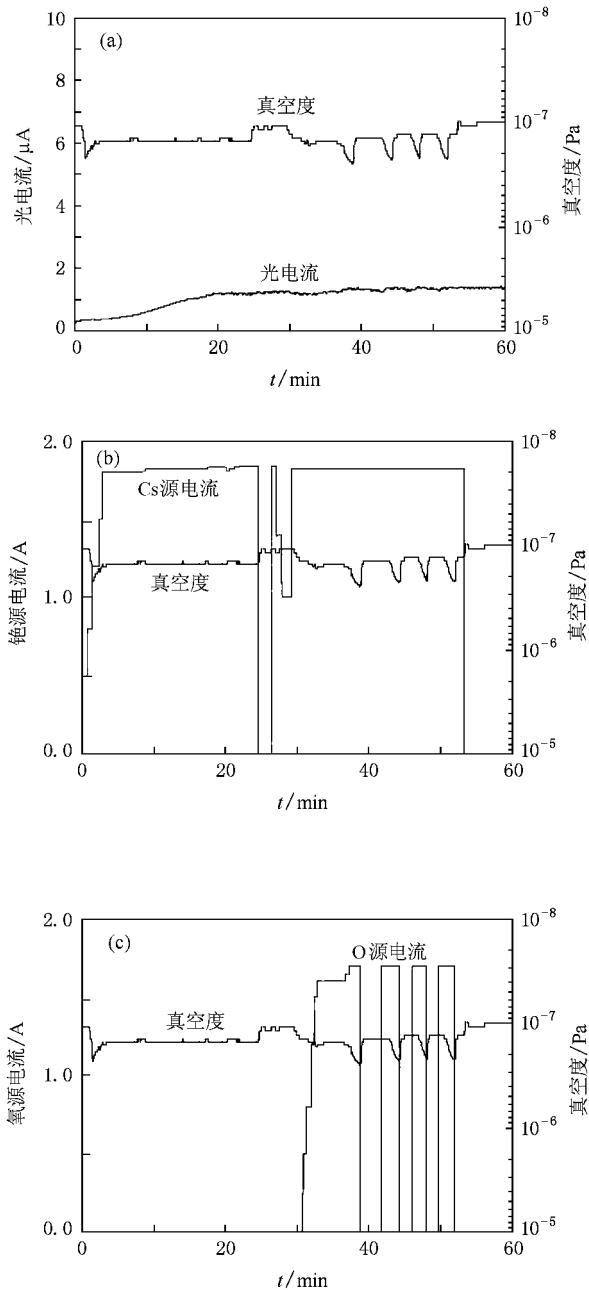


图 3 Cs/O 激活时 GaN 光电阴极的激活过程 (a) 光电流的变化 (b) Cs 源电流的变化 (c) O 源电流的变化,

3. NEA GaN 光电阴极激活机理

GaN 光电阴极对光谱中紫外部分的吸收高度敏感,属日盲型.GaN 的禁带宽度为 3.4 eV ,按照文献 [8] 提出的光的吸收、光生载流子传输、载流子发射的光电发射三步模型,NEA GaN 光电阴极可将光谱小于 365 nm 的光辐射转换成发射到自由空间的光电子.因 GaN 光电阴极响应的紫外光波长短,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,其激活层厚度相对较小.

光激发电子到阴极表面的传输过程较复杂,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.按照光电发射三步模型,反射式 NEA GaN 光电阴极量子产额 Y_r 可由下式决定:

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

式中 P 为电子表面逸出概率, α 为材料的光吸收系数, L_D 为载流子扩散长度, R 是阴极材料对入射光的反射率.随着光子波长的减小,吸收系数 α 增加,量子产额增加.

3.1. 激活过程中电子亲和势变化分析

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.NEA 表面可通过单独覆盖 Cs 的激活层或共同覆盖 Cs/O 的激活层获得.图 4 是文献 [9] 给出的 GaN 表面经过 Cs 和 Cs/O 处理之后电子亲和势的变化情况.由 GaN 光电阴极激活过程及其电子亲和势的变化可知,Cs 或 Cs/O 激

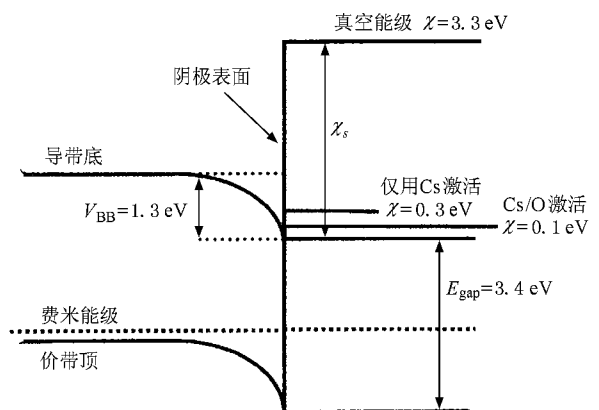


图 4 GaN 光电阴极电子亲和势的变化情况^[9]

活都可得到较为理想的 NEA, 获得较高的量子产额^[10,11]. 从图 4 可以看出, 对于 GaN 光电阴极, 单独用 Cs 就可获得 3.0 eV 的电子亲和势改变量, 将真空能级移到导带底以下大约 1.0 eV 处, 有效电子亲和势为 -1.0 eV, 就可获得显著的 NEA 特性. 共用 Cs/O 处理可将真空能级再降低 0.2 eV, 即有效电子亲和势为 -1.2 eV.

由图 3 可见, 在 GaN 光电阴极的 Cs/O 激活过程中, 第一次导入 O 后光电流的极值 (1.38 μA) 相对与单独导入 Cs 时的极值 (1.28 μA), 提高了约 8%, 即在第一个 Cs/O 循环中 O 对光电流的贡献较为明显, 在以后的几次 Cs/O 循环中光电流的极值 (1.40 μA) 相对与第一次导入 O 后光电流的极值 (1.38 μA), 仅提高了 1.4%, 与 GaAs 光电阴极的激活过程相比, O 的引入对光电流的贡献并不大. 对 GaN 光电阴极的激活过程, O 的引入仅仅使真空能级再降低 0.2 eV, 和单独用 Cs 激活时真空能级下降的 3 eV 相比要小得多, 这正是用 Cs/O 共同激活时光电流的增长幅度不大的根本原因. 而 GaAs 光电阴极单独导入 Cs 仅可使有效电子亲和势降到 0 eV, 不能得到 NEA 特性. 用 Cs/O 交替激活则可使有效电子亲和势大约下降到 -0.5 eV. 因而, 对 GaAs 光电阴极的激活, O 的引入是获得 NEA 的必要条件, 也是真空能级下降的重要转折点, 所以 O 引入后光电流幅值有大幅度增长^[12,13].

3.2. 激活机理的表面模型分析

激活成功后的 GaN 光电阴极的表面模型可以用双偶极层模型 [GaN(Mg):Cs]:O—Cs 来解释, 正是引入 Cs, O 后形成的偶极子建立了内部的电场, 降低了表面势垒, 最终得到所需的 NEA 特性^[14]. 在 GaN 光电阴极的激活过程中单独导入 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], 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关键作用. 随着 Cs 的进一步沉积, 达到接近饱和的一个单层 [GaN(Mg):Cs] 偶极子的数量也接近饱和, 此时光电流达到极值后趋于平稳. 这些偶极子构成第一个偶极层, 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. 这一点在单独导

入 Cs 激活时所得光电流曲线上得到验证. 随着 Cs 的沉积, 光电流显著增大, 随着 Cs 沉积的过量, 光电流达到极值后趋于平稳.

在 Cs/O 共同激活的过程中, 随着 Cs 沉积的过量, 光电流有下降趋势时吸附在界面的 Cs 已过饱和, 此时开始导入 O, O 分子在与 Cs 反应时形成 O 原子, O 原子会进入表面层中因原子排列而形成类似“洞穴”的位置处, 进一步离化, 与更接近表面的 Cs 构成第二个偶极层 O—Cs, 其中一个偶极子包括一个 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, 它使得表面的真空能级进一步降低. 随着 Cs 和 O 的共同沉积, 光电流增加并达到平稳. 这表明 O—Cs 偶极子在光电阴极表面达到最佳的排列, 量子产额也达到最大值. 在 Cs/O 共同沉积结束时电子亲和势进一步下降, 使有效电子亲和势由单独用 Cs 激活时的 -1.0 eV 进一步减小为 -1.2 eV^[15,16]. 引入 O 后电子亲和势的小幅度下降带来光电流的增长非常有限, 表明第二个偶极层 O—Cs 在降低电子亲和势方面的贡献并不大. 对 GaN 光电阴极的激活, O 的作用并不像 GaAs 那样明显, 而且随着 O—Cs 偶极子在光电阴极表面达到最佳排列, 再次导入 O 对光电流的贡献已经微乎其微. 这在 Cs/O 激活的光电流曲线上得到验证. 两个偶极层形成的整个势垒宽度估计在 0.8—1.6 nm 左右, 因此到达的光生电子可以通过隧道效应越过表面势垒而逸出进入真空.

4. 结 论

本文利用自行研制的光电阴极激活评估实验系统, 给出了 GaN 光电阴极 Cs 激活及 Cs/O 激活的光电流曲线, 结合激活过程中光电流的变化规律和成功激活后的阴极表面模型, 研究了 NEA GaN 光电阴极的激活机理. 结果表明: GaN 光电阴极在单独用 Cs 激活时就可得到理想的光电流, 获得明显的 NEA 特性; 采用 Cs/O 激活时首次引入 O 后光电流有少许增长, 断 O 后再次导入 O 以及以后的 Cs/O 循环光电流无明显增长. 用双偶极层模型 [GaN(Mg):Cs]:O—Cs 较好地解释了激活成功后 GaN 光电阴极 NEA 特性的成因.

- [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、牛憨笨 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] Liu H F ,Chen H ,Li Z Q ,Wang L ,Huang Q ,Zhou J M ,Luo Y ,Han Y J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1132 (in Chinese) [刘洪飞、陈 弘、李志强、万 里、黄 绮、周均铭、罗 毅、韩英军 2000 物 理学报 **49** 1132]
- [4] Shahedipour F S ,Ulmer M P ,Wessels B W ,Joseph C L ,Nihashi T 2002 *IEEE J. Quantum Electron.* **38** 333
- [5] Ulmer M P ,Wessels B W ,Han B ,Gregie J ,Tremis A ,Siegmond O H W 2003 *Proc. SPIE* **5164** 144
- [6] Zou J J ,Qian Y S ,Chang B K ,Wang H ,Wang S Y 2006 *J. Vac. Sci. Technol.* **26** 172 (in Chinese) [邹继军、钱芸生、常本康、王 惠、王世允 2006 真空科学与技术学报 **26** 172]
- [7] Zou J J ,Chang B K ,Du X Q ,Chen H L ,Wang H ,Gao P 2006 *Acta Photon. Sin.* **35** 1493 (in Chinese) [邹继军、常本康、杜晓晴、陈怀林、王 惠、高 频 2006 光子学报 **35** 1493]
- [8] Spicer W E ,HerreraGómez A 1993 *Proc. SPIE* **2022** 19
- [9] Machuca F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Stanford : Stanford University) p83
- [10] Uchiyama S ,Takagi Y ,Niigaki M ,Kan H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103511
- [11] Wu C I ,Kahn A 2000 *Appl. Surf. Sci.* **162** 250
- [12] Du X Q ,Chang B K ,Wang G H ,Zong Z Y 2003 *Acta Photon. Sin.* **32** 826 (in Chinese) [杜晓晴、常本康、汪贵华、宗志园 2003 光 子学报 **32** 826]
- [13] Du X Q ,Chang B K ,Zou J J 2006 *J. Vac. Sci. Technol.* **26** 1 (in Chinese) [杜晓晴、常本康、邹继军 2006 真空科学与技术学报 **26** 1]
- [14] Du X Q ,Chang B K ,Zong Z Y ,Du Y J 2003 *Infrared Technol.* **25** 68 (in Chinese) [杜晓晴、常本康、宗志园、杜玉杰 2003 红外技 术 **25** 68]
- [15] Machuca F ,Liu Z ,Sun Y ,Pianetta P ,Spicer W E ,Pease R F W 2003 *J. Vac. Sci. Technol.* **20** 2721
- [16] Machuca F ,Liu Z ,Sun Y ,Pianetta P ,Spicer W E ,Pease R F W 2003 *J. Vac. Sci. Technol.* **21** 1863

Activation mechanism of negative electron affinity GaN photocathode *

Qiao Jian-Liang^{1 2)} Tian Si^{1 2)} Chang Ben-Kang¹⁾ Du Xiao-Qing³⁾ Gao Pin¹⁾

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)*

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

(Received 8 December 2008 ; revised manuscript received 24 December 2008)

Abstract

The photocurrent curves during either Cs or Cs/O activation of GaN photocathode were tested by using dedicated experimental system for activation and evaluation of negative electron affinity (NEA) photocathode. Aiming at explaining the formation of NEA property of GaN photocathode and according to the rule of photocurrent change during activation period and the surface model of a fully activated photocathode ,the activation mechanism for NEA GaN photocathode was studied. The experiment results show that the obvious NEA property is induced in GaN photocathode mainly due to the activation by Cs. The increase extent of photocurrent is not large after introducing O during Cs/O activation process for GaN photocathode. The NEA property formation reasons of GaN photocathode after being activated successfully can be well explained using the double dipole layer model [GaN(Mg) :Cs] :O—Cs.

Keywords : negative electron affinity , GaN , activation , photocurrent

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60871012 ,60701013).

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