

反射式负电子亲和势 GaN 光电阴极的 光电发射及稳定性研究*

郭向阳 常本康[†] 王晓晖 张益军 杨 铭

(南京理工大学, 电子工程与光电技术学院, 南京 210094)

(2010年6月7日收到; 2010年8月25日收到修改稿)

利用在线多信息紫外光电阴极激活评估系统, 测试了真空室内两个 GaN 光电阴极 Cs₂O 激活后及衰减 6 h 和 18 h 后补 Cs 的光谱响应特性曲线和量子效率曲线; 并绘制了光纤光源波长为 300 nm 的光电阴极响应电流衰减变化曲线. 实验结果证明, GaN 光电阴极较 GaAs 阴极具有更好的稳定性, 量子效率可保持相对稳定达 10 h, 然后缓慢衰减, 衰减速率较窄禁带半导体材料低得多. 补 Cs 后光电流最大值较刚激活完有 16.8% 的增长, 这充分证明阴极表面量子效率衰减的原因是 Cs 的脱附, 而不是 O 的吸附. 这些现象可由双偶极层模型来解释, GaN 光电阴极的稳定性取决于激活后表面双偶极层的稳定性.

关键词: 光学, 光电阴极, 量子效率, 稳定性

PACS: 81.05. Ea, 81.05.- t, 81.20.- n, 81.40. Gh

1. 引言

GaN 基光电阴极的研究最早开始于上世纪 80 年代, 一些研究成果已有报道, 在真空紫外, 可见光, 近红外探测领域, 以 GaN 光电阴极为核心部件的光电倍增管等器件已经进入实际应用^[1,2]. 基于负电子亲和势的 GaN 紫外光电阴极, 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, 是非常理想的新型紫外光电阴极. 作为紫外真空探测器件的核心部件, 其性能对器件整体起决定作用, 许多探测器的灵敏度取决于光电阴极将入射光子转换为光电子的效率^[3,4,16]. 另外, 负电子亲和势 (NEA) GaN 光电阴极在电子束平版印刷术中展示了强劲的生命力. 为了充分利用其高灵敏度, 高响应速度的特性, GaN 光电阴极稳定性的提高非常重要^[5].

阴极的量子效率曲线反映了阴极在整个响应波长范围内不同能量光子的量子效率大小, 包含有关阴极的丰富信息. 除了可以表征阴极的光电发射性能, 同时, 通过研究量子效率曲线的衰减, 可以研究光电阴极稳定性. 光电阴极的稳定性始终是其研

究面临的一个主要技术难题, 探索光电阴极的稳定性机理, 研究量子效率在真空系统中衰减的根本原因, 尽量延长其使用寿命, 对当前 GaN 光电阴极的研究与应用是十分迫切的^[6]. 过去的研究认为, 光电阴极的寿命与表面水蒸气等有害气体的吸附有关^[7-9], 斯坦福大学的学者也认为在光电阴极的衰减过程中, 是由于表面 O₂ 吸附与表面的 Cs 形成了复杂的过氧化物和超氧化物, 导致量子效率的衰减^[10]. 而在本文的实验中, 激活后始终保持阴极在一个真空度相对高的环境中, 气体的吸附量很少. 因此, 为了探索阴极在真空条件下的稳定性机理, 本文进行了反射式 GaN 光电阴极的激活实验, 利用超高真空多信息量测试系统测试了刚激活后和衰减一段时间后的阴极光谱响应曲线, 通过量子效率曲线的变化来揭示阴极衰减机理并从表面模型和能带结构等角度对这些实验进行了分析.

2. 实 验

本实验采用 MOCVD 生长的反射式 p 型 GaN 样品 (样品 a), 掺杂元素为 Mg, 掺杂浓度为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 电子迁移率为 $4.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电阻率

* 国家自然科学基金 (批准号: 60871012, 60701013) 资助的课题.

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

为 $0.004 \Omega \cdot m$, 发射层厚度为 $0.15 \mu m$, 以 $10-20 \text{ nm}$ 厚的 AlN 作为缓冲层, 以 $300 \mu m$ 厚的蓝宝石做衬底, 其结构如图 1 所示.

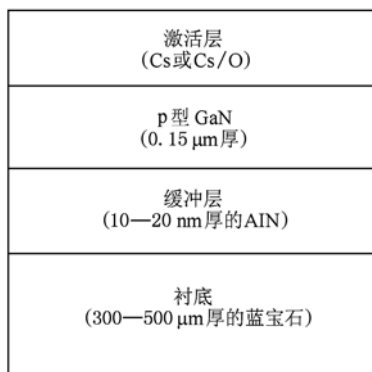


图1 反射式 GaN 光电阴极结构

在如图 2 所示的光电阴极激活评估系统中对样品进行 Cs 单独激活, 后续 Cs/O 激活. 激活结束后将单色仪的出射光通过光纤导入现场, 然后利用自行研制的光谱响应测试软件进行实验, 激活时真空系统的真空度保持在 $1 \times 10^{-7} - 1.8 \times 10^{-7}$, 在线直接测得 GaN 光电阴极经 Cs/O 激活后从波长 $235-400 \text{ nm}$ 波段的光谱响应曲线及光电子产额曲线, 如图 3 所示.

激活系统真空度保持在 10^{-8} 的超高真空度水平, 调至手动模式, 调整入射光为 300 nm , 每小时记录光电阴极的响应光电流值, 得到如图 4 的衰减曲线.

有理论研究表明, GaN 衰减一定时间后补 Cs 能促进光电子的激发, 达到甚至超过第一次激活时的水平^[7], 我们在衰减 18 h 再次补 Cs 激活, 实验结果表明光电流峰值在补 Cs 开始后 8.5 min 左右达到峰值 $1.755 \mu A$, 相比补 Cs 前的最大值 $1.453 \mu A$, 有

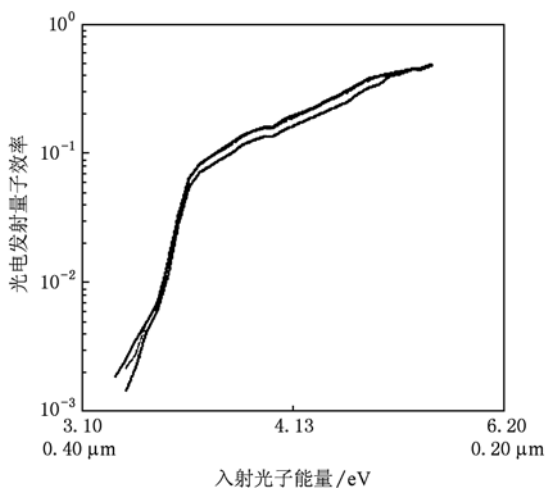
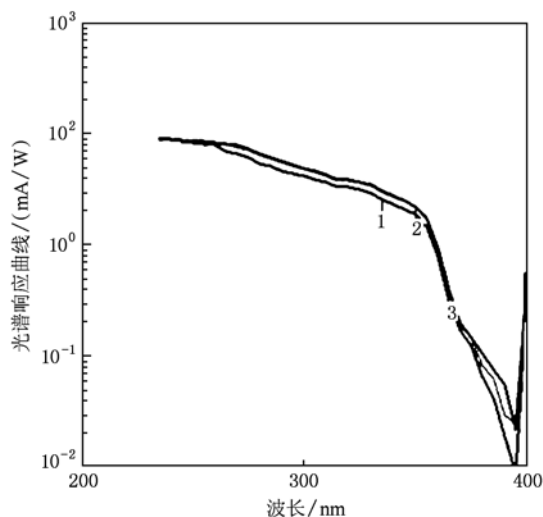


图3 样品 a 刚激活后的光谱响应曲线和量子产额曲线

16.8% 的增长. 利用在线测量系统测得 18 h 补 Cs 后的光谱响应曲线和量子产额曲线如图 5 所示.

为了更精确证明量子效率的可恢复性, 手动模式下记录光谱响应光电流值, 运用 Matlab 计算得到

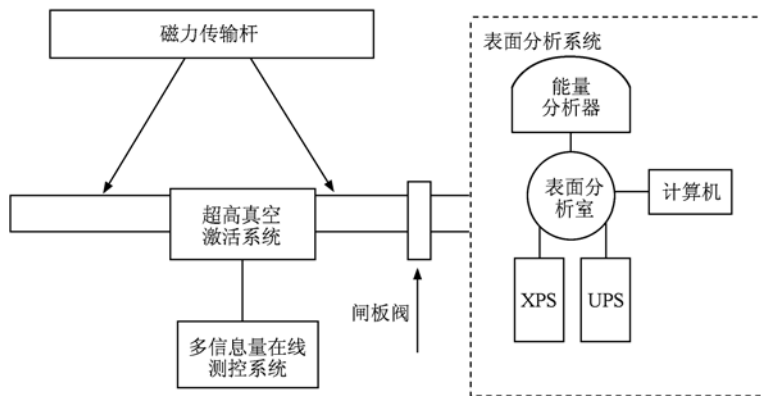


图2 光电阴极激活评估系统结构示意图

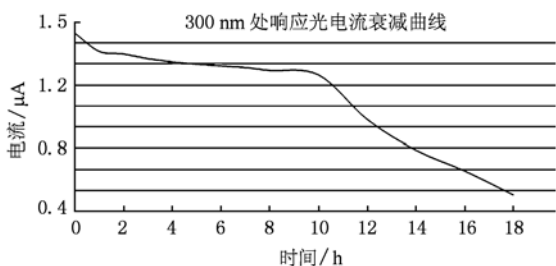


图4 300 nm 光照射下光阴极在 18 h 内的响应光电流变化曲线

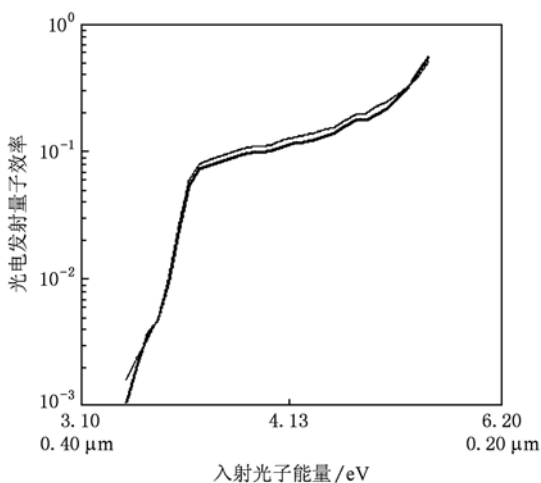
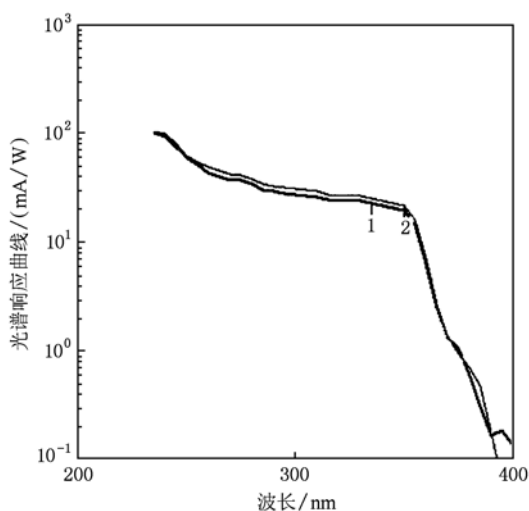


图5 样品 a 衰减 18 h 后补 Cs 的光谱响应曲线和量子产额曲线

的另一样品(样品 b)的量子效应曲线如图 6 所示,该实验采用样品也是用 MOCVD 生长的 p 型 GaN,掺杂浓度为 $1.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,发射层厚度为 $0.5 \mu\text{m}$,它以本征 GaN 作为缓冲层,厚度是 2— $3 \mu\text{m}$,以 $300 \mu\text{m}$ 厚的蓝宝石做衬底,称为样品 b.采用 Cs/O 激活方式,激活后对 GaN 光阴极的量子效

率曲线进行了测试,在 250 nm 处获得了 31% 的量子效率,300 nm 处的量子效率为 20%;激活后 6 h,对 GaN 光阴极的量子效率进行了再次测试,量子效率有所衰减;进行了再次补铯,并测试了 GaN 光阴极的量子效率曲线,三次测试结果如图 6 所示.由图中可以看出,6 h 重新 Cs 化后量子效率也基本恢复了原值,在长波区恢复能力稍差,因为此区光电子逸出概率较短波区小.

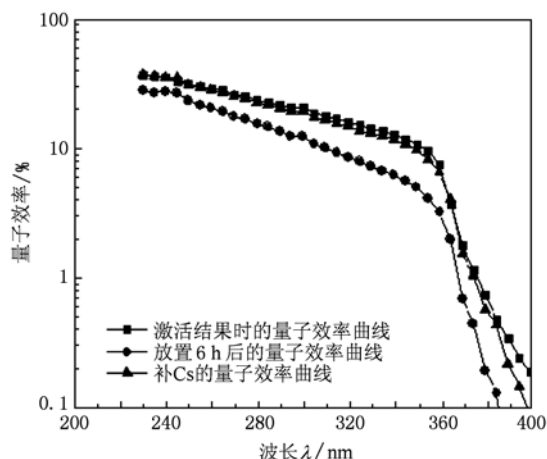


图6 样品 b 激活后在手动模式下测得的量子效率曲线、激活后 6 h 的量子效率曲线以及补 Cs 后的量子效率曲线

3. 实验结果分析

从两次实验的量子效率曲线均可看出,量子效率经过重新 Cs 激活可以基本达到量子效率的回复,峰值位置衰减前后没有变化,均是 230 nm,但补 Cs 后长波端的量子效率值比第一次激活稍微下降,这说明量子效率的衰减过程伴随着长波端截止波长的减少.对反射式 GaN 阴极,光子是从发射表面一侧入射的,光电子主要在发射的近表面产生,和透射式阴极相比,发射要经过的距离短.不同能量电子隧穿表面势垒的概率是不相同的,高能光子激发的电子运动到阴极表面时平均具有更高的能量,它们通过隧道效应隧穿势垒的宽度窄,因而逸出概率高,低能光子激发的电子情况则相反.因此长波端截止波长随量子效率衰减而减小.

Machuca 等人认为激活结束后表面将形成 Cs 的过氧化物和超氧化物^[10],量子效率衰减的原因是表面 O 元素的增加及化合物成分的改变^[2],而在本实验中,由于样品一直处于超真空系统中,气体含量非常微小,O 元素含量增加很少,如果表面覆盖一

层 Cs 的复杂氧化物,则 18 h 后单独补 Cs 时氧化物的数量没有增加,光谱响应也不可能增加. 因此本文认为 GaN 光电阴极量子效率发生衰减的原因是表面 Cs 的脱附. GaN 光电阴极的稳定性取决于激活后表面的 Cs, O 层的稳定性^[12]. 激活结束后的阴极表面双偶极层模型用 [GaN(Mg):Cs]:Cs-O 双偶极子解释更为合理. 第一层 [GaN(Mg):Cs] 偶极层是在 Cs 单独激活过程中形成,其与 GaN 表面形成的界面势垒称为 I 势垒. 如图 7 所示. I 势垒具有一个高于 GaN 体内导带底约 2.0 eV 的起始高度 V_2 , 以及低于体内导带底约 1.0 eV 的结束高度 V_1 , 使 GaN 光电阴极表面的有效电子亲和势下降到约 -1.0 eV.

该层的稳定性取决于表面 Cs 与表面和体内的 Mg 偶极矩的大小,势能较小的偶极子,则衰减过程中较易发生 Cs 脱附. 第二层 Cs-O 偶极层是由 Cs-O 偶极子组成,Cs/O 激活后由偶极层 O-Cs 形成的界面势垒称为 II 势垒,它比 I 势垒稍宽,II 势垒由起始高度 V_1 低于体内导带底约 1.2 eV,即 Cs/O 激活使有效电子亲和势进一步下降到约 -1.2 eV^[6]. 其稳定性取决于 Cs-O 偶极子的偶极矩,偶极矩较小的偶极子在衰减过程中较易发生 Cs 的脱附.

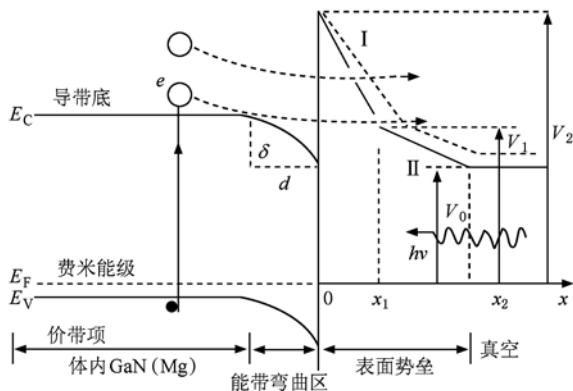


图 7 反射式光电阴极能带与表面势垒

同时,从 300 nm 处响应电流的衰减曲线可以看出 GaN 光电阴极具有比 GaAs 光电阴极更好的稳定性,2 至 10 h 之间光谱响应基本保持稳定,10 h 以后缓慢衰减至 0,这种衰减与时间是一种非指数关系^[2].

实验给出了 GaN 光电阴极 Cs/O 激活后以及衰减 18 h 补 Cs 后 235—400 nm 波段的光谱响应曲线以及量子效率曲线. 从量子效率曲线图上可以看出初次激活后该样片在 235 nm 处获得 51% 的最高量

子效率,而经过 18 h 衰减再次补 Cs 后,在 235 nm 处量子效率有所上升,达到 57%. 前面激活实验的结果提到,补 Cs 后的最大光电流比刚激活后得到的最大光电流有 16.8% 的增长,这充分说明量子效率的衰减是由于阴极表面 Cs, O 双偶极层中 Cs 的脱附导致部分偶极子结构被破坏,降低表面电子亲和势的有效偶极子数量减少所致. 当 Cs 脱附后,表面的第一,第二偶极层中偶极矩较小的偶极子都发生了 Cs 失去,而补 Cs 时,形成的更多的是第一种偶极子 [GaN(Mg):Cs], 而表面电子亲和势的降低主要是第一层偶极子的作用,因此 18 h 后补 Cs, 可以达到更高的量子效率. 这也是一直以来低强度的持续 Cs 化可以显著提高阴极的量子效率^[13] 的原因. 在密封像管中的 GaN 阴极,由于像管是一个完全封闭的系统,有超高真空环境和一定的 Cs 气氛,可以有效阻止对激活层中有效偶极子的破坏,因而阴极更易于稳定,对 GaN 阴极甚至经过几年后观察不到任何可测量的衰减^[6]. 但由于阴极表面的激活工艺必须在真空中进行,因此生产时必须进行原位加工.

4. 量子效率与表面势垒

在对 NEA 光电阴极体内及表面光电发射过程的分析基础上,考虑入射光子能量、表面能带弯曲区以及表面势垒对电子发射的影响,对表面逸出概率和电子衰减长度进行了修正,利用积分推导法,通过体内与表面的分别积分可建立总体量子效率公式,其中反射式光电阴极量子效率公式为^[14]

$$Y = \frac{n}{I_0} = (1 - R) \times \left\{ P_1 \frac{\exp[-(\alpha + 1/L)d - d/L_d]}{1 + 1/(\alpha L_d)} \right\} + P_2 \frac{1 - \exp[-(\alpha + 1/L_d)d]}{1 + 1/(\alpha L_d)}, \quad (1)$$

其中 P_1 和 P_2 分别为体内和表面产生的光电子的表面逸出概率, R 为材料的反射系数, α 为光电阴极的吸收系数, L 为电子扩散长度, d 为表面能带弯曲区 (BBR) 长度, L_d 为光电子在其中的电子消耗长度. 在这些参数中,影响反射式 NEA 光电阴极量子效率的阴极参量主要为 P_1, P_2, L 和 L_d 四个参数. L_d 越大或者 d 越小,均有利于获得较大的量子效率. L_d 取决于内建电场强度与前表面复合速率^[15],

$$L_d = \left[\left(\frac{Sfv}{Dn} + \frac{qEs}{2k_B T} \right)^2 - \left(\frac{qEs}{2k_B T} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (2)$$

内建电场或前表面复合速率越大, L_d 越小, 越不利于高量子效率的获得. BBR 宽度 d 可由下式获得^[16]:

$$d = \left[\frac{2V_s \epsilon \epsilon_0}{eN_A} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

表面电子逸出概率 P 是指运动到阴极表面的光电子越过表面势垒进入真空的概率, 由该定义可知, P 的大小是由到达阴极表面的电子能量分布和电子越过表面势垒的透过率共同决定^[17]. 通过大量实验曲线拟合, 表面逸出概率 $P_1 P_2$ 入射光子能量的关系为^[18]

$$P_1 = P_0 \exp[k_0(1 - E_g - 1/h\nu)], \quad (4)$$

$$P_2 = P_s \exp[k_s(1 - E_g - 1/h\nu)], \quad (5)$$

P_0, P_s 为材料有关, k_0, k_s 与表面势垒形状有关, 因此可以通过量子效率曲线的衰减来推导衰减过程中表面势垒的变化. 对同一入射波长 300 nm, 入射光子能量 $h\nu$ 确定, 量子效率值只与电子越过表面势垒的透过率有关, (4), (5) 式中的 k 代表了表面势垒对量子效率值的影响, k_0, k_s 越大, 表面势垒对量子效率的影响越大. 在激活后的衰减过程中, 量子效率的降低, 必然是由表面势垒形状变宽引起同一能量的光电子无法通过隧道效应穿透表面到达真空所致. 如图 7 所示, 势垒变宽反应在形状上即整个势垒将向上移动. 参数 $P_0, P_s, \alpha, L, L_d, d$ 对于同一光电阴极在衰减前后不会变化, 如能测定其值, 则可测得 200—400 nm 各个波长的量子效率值, 根据量子效率公式确定每个光电子能量对应的表面势垒宽度, 从而更加精确地证明表面三角形势垒的形状, 并且根据量子效率变化值可以计算表面势垒的变化曲线.

5. 与多碱阴极和 GaAs 阴极的比较

国外 GaN 光电阴极与紫外探测的研究主要集中在美国, 西北大学, 斯坦福大学, 康奈尔大学及伯克利大学等均开展了研究, 图 8 为伯克利大学的空间实验室里得到的 GaN 量子效率与多碱阴极量子效率对波长的分布^[19]. 从图中可以看出, 其量子效率曲线形状与本实验室里激活系统在线测得的量子效率曲线, 形状分布基本相同, 具有非常好的截止特性和日盲特性.

但该图中量子效率最大值也到达 70%, 分析主要原因是本实验采用的样品掺杂浓度为 10^{18} , 相对

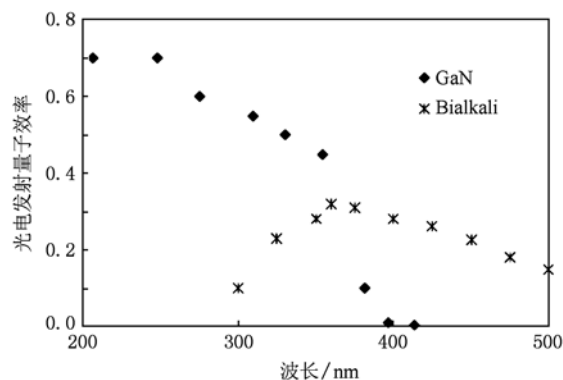


图 8 加州伯克利大学空间实验室得到的 GaN 光电阴极与半透明多碱光电阴极的量子效率比较图

方少了一个数量级, 因此改进 GaN 生长技术, 提高 GaN 样品表面掺杂浓度及掺杂结构, 是改善其发射特性的必要手段.

与 GaAs 阴极相比, GaN 阴极具有更好的稳定性, 图 9 为本实验室的激活系统中制备的 GaAs 光电阴极, 利用 MATLAB 绘制得到 GaAs 光电阴极在激活后, 放在真空室里的量子效率衰减曲线^[20], 其衰减速率比 GaN 要快得多, 但衰减规律相同: 长波段截止波长减小, 峰值波长不随量子效率衰减而改变, 且同样长波段补 Cs 后更难恢复. 这些现象是由于 GaAs 光电阴极表面是也是 Cs, O 双偶极层模型结构, 但与 Cs 形成偶极子的是 Zn 元素, 且两种阴极表面形成偶极子的数量及偶极矩不同造成能带弯曲量和电子亲和势的变化量不同, 这也是 GaN 光电阴极稳定性较 GaAs 原因. GaN 表面的双偶极层总的偶极矩更大也更稳定.

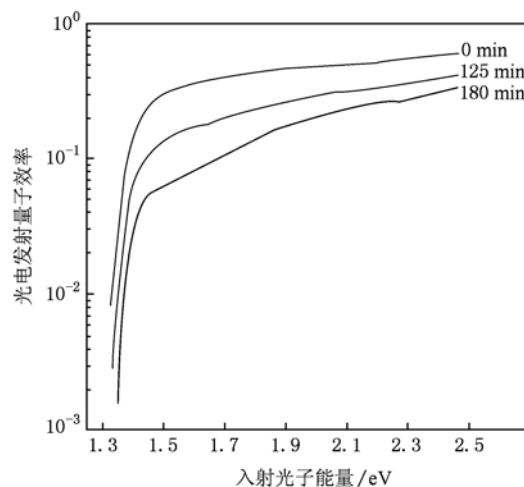


图 9 GaAs 光电阴极量子效率衰减曲线

6. 结 论

本文利用多信息量在线测试系统,测量了两种 GaN 光电阴极样品激活后及在真空中衰减重新 Cs 激活后的光谱响应和量子产额曲线. 掺杂浓度较高的样品 a 补 Cs 激活时光电流峰值比第一次激活高出了 16.8%,这不仅证实 GaN 量子效率衰减的原因是表面 Cs 的脱附,更说明在补 Cs 过程中形成了更多的 $[\text{GaN}(\text{Mg});\text{Cs}]$ 偶极子. 根据量子效率公式,量子效率的衰减主要是由于表面势垒在衰减过程中

不断演变,导致电子逸出概率不断变化所致. 因此通过研究量子效率的衰减变化,可以确定表面势垒的变化曲线.

GaN 光电阴极可以通过提高掺杂浓度和调整掺杂结构达到很高的量子效率,同时具有很好的日盲特性,截止特性和良好的稳定性,激活结束后光谱响应可以保持稳定达 10 h 以上,其稳定性主要有双偶极层的稳定性决定. 由此可见,要想保持 GaN 光电阴极的稳定性,延长阴极使用寿命,可在激活后将阴极置于 Cs 氛围中,保持对阴极持续低速率的 Cs 化.

- [1] Shahedipour F S, Ulmer M P, Wessels B W, Joseph C L, Nihashi T 2002 *IEEE J. Quantum Electron.* **38** 333
- [2] Machuca F, Liu Y S Z, Pianetta P, Spicer W E, Pease R F W 2003 *J. Vac. Sci. Technol.* B **21** 1863
- [3] Niigaki M, Hirohata T, Mochizuki T, Uchiyama S, Kan H, Hiruma T 1998 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **37** L1531
- [4] Niigaki M, Hirohata T, Mochizuki T, Uchiyama S, Kan H, Hiruma T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3533
- [5] 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]
- [6] 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]
- [7] Calabres R, Guidi V, Lenisa P, Maciga B, Ciullo G, Della G, Egeni G P, Lamanna G, Rigato V, Rudello V, Yang B, Zandolin S, Tecchio L 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 301
- [8] Calabres R, Ciullo G, Guidi V, Lamanna G, Lenisa P, Maciga B, Tecchio L, Yang B 1994 *Rev. Sci. Instrum.* **65** 343
- [9] Zou J J, Chang B K, Yang Z, Qiao J L, Zeng Y P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 172102-1
- [10] Machuca F, Liu Z, Sun Y 2002 *J. Vac. Sci. Technol.* B **20** 2721
- [11] Pankove J I, Schaele H 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 53
- [12] Guo T L, Gao H R 1982 *Proc. SPIE* **127** 1993
- [13] Elamrawi K A 1999 *Ph. D. Dissertation* (Norfolk Old Dominion University)
- [14] Du X Q, Chang B K 2009 *Acta phys. Sin.* **58** 8643 (in Chinese) [杜晓晴、常本康 2009 物理学报 **58** 8643]
- [15] James L W 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 1326
- [16] Fisher D G, Enstrom R E, Escher J S, Williams B F 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 3815
- [17] Liu Y Z, Wang Z C, Dong Y Q 1995 *Electron Emission and Photocathode* (Beijing: Beijing University of Science and Technology Press) 308—327 (in Chinese) [刘元震、王仲春、董亚强 1995 电子发射与光电阴极(北京:北京理工大学出版社)第 308—327 页]
- [18] Zou J J, Chen H L, Chang B K 2006 *Acta Opt. Sin.* **26** 1400 (in Chinese) [邹继军、陈怀林、常本康 2006 光学学报 **26** 1400]
- [19] Tremsin A, Siegmund O H W 2005 *Proc. of SPIE* 592001-1
- [20] Zou J J, Chang B K, Du X Q 2007 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **27** 1465 (in Chinese) [邹继军、常本康、杜晓晴 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1465]

Photoemission stability of negative electron affinity GaN photocathode^{*}

Guo Xiang-Yang Chang Ben-Kang[†] Wang Xiao-Hui Zhang Yi-Jun Yang Ming

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

(Received 7 June 2010; revised manuscript received 25 August 2010)

Abstract

The spectral response and quantum yield curve of reflection mode GaN photocathode just after Cs, O activation and Cs reactivation was achieved by using the online multi-information measurement and evaluation system. Also the attenuation in photocurrent under the radiation of 300 nm light is measured every hour. The result indicates that GaN photocathode are much more stable than narrow band material. The photocurrent peak increased by 16.8% after Cs reactivation which demonstrates the reason of the QE attenuation is the Cs desorption on the Cs, O adlayer of surface. This can be explained by a double dipole layer model [GaN(Mg):Cs]:Cs-O whose stability determines the stability of GaN photocathode.

Keywords: optics, photocathode, quantum efficiency, stability

PACS: 81.05.Ea, 81.05.-t, 81.20.-n, 81.40.Gh

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

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