

文章编号: 0258-7025(2010)02-0385-04

# GaN 负电子亲和势光电阴极的激活工艺

杜晓晴<sup>1</sup> 常本康<sup>2</sup> 钱芸生<sup>2</sup> 富容国<sup>2</sup> 高频<sup>2</sup> 乔建良<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 重庆大学光电工程学院光电技术与系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

<sup>2</sup> 南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094

**摘要** 以金属有机化学气相沉积(MOCVD)外延的 p 型 GaN 为阴极发射层材料,通过对激活过程中阴极光电流的在线监测,考察了 Cs 激活,Cs/O 交替激活以及高低温两步激活对 GaN 阴极光电发射性能的影响。实验结果表明,单用 Cs 激活就可制备出量子效率约为 20% 的 GaN 光电阴极,Cs 激活后再进行 2~3 个 Cs/O 循环激活可小幅度提高量子效率,高低温两步激活不能进一步提高量子效率。利用偶极层表面模型对实验现象进行了解释。

**关键词** 光电子学;负电子亲和势(NEA)光电阴极;GaN 光电阴极;激活工艺;紫外探测;Cs/O 吸附

**中图分类号** TN214;O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103702.0385

## Activation Technique of GaN Negative Electron Affinity Photocathode

Du Xiaoqing<sup>1</sup> Chang Benkang<sup>2</sup> Qian Yunsheng<sup>2</sup> Fu Rongguo<sup>2</sup> Gao Pin<sup>2</sup> Qiao Jianliang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems, Ministry of Education,

Department of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

<sup>2</sup> Institute of Electronic Engineering and Opto-Electric Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

**Abstract** Metal organic chemistry vaporation deposition (MOCVD) epitaxial p-type GaN layer is used as emission material of GaN photocathode. By using on-line measurement of photocurrent in activation process, the influences of Cs activation, Cs/O alternate activation and high-low temperature two-step activation techniques on photoemission performance of GaN photocathode are investigated. The experimental results show that GaN photocathode can obtain about 20% quantum efficiency only by Cs activation, and the quantum efficiency can be increased slightly by two or three Cs/O cycles. But the high-low two-step activation technique can not increase the quantum efficiency. The experimental phenomena are explained by the dipole surface model.

**Key words** optoelectronics; negative electron affinity photocathode; GaN photocathode; activation technique; ultraviolet detection; Cs/O adsorption

## 1 引 言

近年来,随着 GaN 材料制备技术和 p 型掺杂技术的完善以及超高真空技术的发展,GaN 负电子亲和势(NEA)光电阴极正成为一种新型高性能的紫外光电阴极<sup>[1~5]</sup>。与最典型的 GaAs NEA 光电阴极类似,这种阴极采用 p 型掺杂 GaN 作为光电发射材料,通过在超高真空系统中对 GaN 发射材料进行 Cs 激活或者 Cs/O 激活来获得具有负电子亲和势表面。由于阴极的表面真空能级低于体内导带底能

级,即有效电子亲和势为负,因此体内光生电子只需运行到表面,就可以轻而易举地发射到真空而无需过剩动能去克服材料表面的势垒,这样电子的逸出几率大大增加,且为冷电子发射,因此 GaN NEA 光电阴极具有量子效率高、暗发射小、发射电子能量分布集中等独特优点,其理论量子效率高达 90% 以上<sup>[5]</sup>,实验值也已达到 30% 以上<sup>[3]</sup>。GaN 光电阴极的响应波段在 400 nm 以下的紫外区,可以覆盖“日盲波段”,因此可成为优良的“日盲”型器件,结合电

收稿日期: 2009-04-09; 收到修改稿日期: 2009-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(60701013,60871012)资助课题。

作者简介: 杜晓晴(1978—),女,博士,副教授,主要从事光学探测材料及器件等方面的研究。E-mail: duxq@cqu.edu.cn

子倍增器件(如电子倍增极、微通道板)可构成紫外真空光电管、紫外光电倍增管、紫外像增强器等真空器件,能大大提高对微弱紫外辐射的探测能力<sup>[5~8]</sup>。

目前国内对 GaN 光电阴极的研究刚刚开始,其表面制备工艺还有待深入考察,其中在超高真空中利用低逸出功材料激活 GaN 表面并使其达到负电子亲和势状态,是 GaN 光电阴极制备过程中最重要的工艺之一。在 NEA 光电阴极超高真空制备平台上,对金属有机化学气相沉积(MOCVD)外延的 p 型 GaN 材料进行了激活工艺研究,通过对激活过程中阴极光电流的在线监测,考察了 Cs 激活和 Cs/O 交替激活以及高低温两步激活对 GaN 阴极光电发射性能的影响,为 GaN 光电阴极激活工艺的改进与优化提供了参考。

## 2 实 验

超高真空激活系统结构如图 1 所示。整套系统由进样装置、样品传递结构、样品加热台、样品激活台等组成。图中 1 为接磁力传输杆,2 为预留接口,3 为接 B-A 规,4 为光入射窗,5 为观察窗,6 为连接表面分析室,7 为外接机械手,8 为样品激活台,9 为接真空抽气系统,10 为观察窗,11 为样品加热台,12 为观察窗。

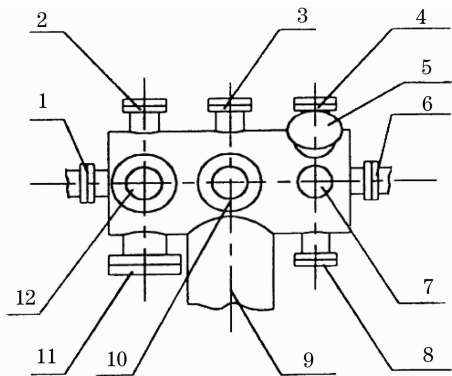


图 1 超高真空激活系统的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ultra-high vacuum activation system

实验样品是利用 MOCVD 外延在蓝宝石衬底上的 p 型 GaN 材料,p 型掺杂原子浓度约为  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。实验过程中,首先对 p 型 GaN 表面进行化学清洗以去除油污等污染物,然后将样品送到超高真空系统中进行高温净化,去除 GaN 表面的 C、O 等杂质,获得原子级清洁的 p 型 GaN 表面以供后续的 Cs/O 吸附。高温净化温度为  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,净化 10 min,高温净化过程中保持系统真空度在  $10^{-6} \text{ Pa}$  以下。高温净化结束

后,冷却至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  将样品从加热台传送到激活台,开始进行样品的激活实验。通过电流控制的 Cs 源和 O 源为激活过程提供吸附原子。激活过程中,将  $10 \text{ W}/240 \text{ V}$  的氙灯通过真空激活室的入射窗照射到样品表面,通过外接机械手收集激活过程中产生的光电流,并利用光电流实时采集电路在线收集光电流随激活过程的变化曲线。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 Cs 激活实验

根据 NEA 光电阴极典型的激活步骤,首先要对 p 型 GaN 材料表面进行 Cs 激活。Cs 是一种典型的低逸出功材料,且正电性强,因此 Cs 吸附在半导体表面可显著降低材料表面的电子亲和势。GaN 样品的 Cs 激活实验曲线如图 2 所示。从图中看出,GaN 在进 Cs 5 min 后开始出现光电流,随着 Cs 的吸附,光电流以均一的速率快速上升,在上升了 12 min 左右之后,光电流不再发生变化,然后随着 Cs 的进一步导入,光电流开始略微下降,这说明 Cs 已轻微过量,停止进 Cs 光电流有少量增加,说明 Cs 已过量,这时整个 Cs 激活过程结束。为了表征激活结束后 GaN 光电阴极的量子效率,采用  $254 \text{ nm}$  的滤光片获得单色光,并利用超高真空激活系统的上下入射窗测量入射到 GaN 光电阴极表面的光功率,再结合此时单色光下阴极输出的光电流大小,最终计算出  $254 \text{ nm}$  下 GaN 光电阴极的量子效率约为 20%。该效率明显高于 CsTe 等正电子亲和势紫外光电阴极,初步显示出 GaN 光电阴极的优势。

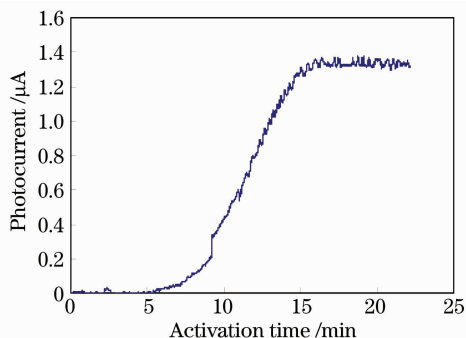


图 2 Cs 激活实验曲线

Fig. 2 Experimental curve of Cs activation process

已有实验结果显示,单独用 Cs 激活即可使 GaN 表面的有效电子亲和势降至  $-0.7 \text{ eV}$ ,达到 NEA 状态,进 Cs 前后 GaN 表面的能带结构变化如图 3 所示<sup>[9]</sup>。与典型的 NEA 光电阴极——GaAs 阴极的 Cs 激活过程相比<sup>[10~12]</sup>,两者的激活过程相似,但激活的

效果存在明显差异,单独用 Cs 激活后的 p 型 GaAs 表面只能达到零电子亲和势状态,而进 Cs 后的 GaN 表面可以成为负电子亲和势状态。按照 NEA 光电阴极的偶极层表面模型<sup>[12]</sup>,当 p 型半导体表面吸附 Cs 原子后,吸附 Cs 原子的价电子转移到半导体较低能级的表面态,由补偿电荷形成的 Cs 离子层与占据表面态所形成的负电层二者形成偶极层,从而导致半导体表面的电子亲和势降低。在 p 型半导体表面上,表面态可由 p 型掺杂原子、晶格原子悬挂键以及 C、O 杂质原子等形成<sup>[13,14]</sup>,但由于 p 型掺杂原子或 C、O 杂质原子浓度与晶格原子浓度相比很小,因此晶格原子悬挂键与 Cs 之间的偶极化作用是降低材料表面电子亲和势的主要因素。对于 GaN,表面含有 Ga、N 悬挂键,而 GaAs 表面含有 Ga、As 悬挂键,吸附的 Cs 原子均可与这些悬挂键发生偶极化。但由于 N 原子的负电性明显高于 As 原子,因此 Cs-N 偶极化后产生的偶极矩也更大,因此 Cs 吸附后的 GaN 表面能获得更低的电子亲和势。

Cs/O 循环激活后 GaN 光电阴极的光电流又提高了约 15%,但继续 Cs/O 循环,GaN 光电阴极的光电流不再上升且保持不变。

Cs 激活后进行 Cs/O 循环激活可提高 GaN 阴极的光电流,这与 GaAs 光电阴极的激活效果一致,说明 Cs/O 循环激活可进一步降低电子从 GaN 表面的逸出功。根据偶极层表面模型,这种降低是 GaN 表面形成的 Cs-O-Cs 双偶极层的作用结果,Cs/O 循环后阴极表面的能带结构如图 5 所示<sup>[12]</sup>。但 GaN 经过(Cs/O)循环的效果并不明显,光电流提高了 15%,且所需的循环次数也只是在 2~3 次,这与 GaAs 阴极需要 10 个左右的(Cs/O)循环,且循环激活后可将阴极光电流提高几倍的效果<sup>[10~12]</sup>存在较大差异。实际上这主要与单独用 Cs 激活后的表面有关,GaN 在首次 Cs 激活后就已达到负电子亲和势状态,因此首次 Cs 激活后体内绝大部分电子都可轻易从表面逸出,接下来的 Cs/O 循环只是进一步改善表面状态,使一些低能电子(如能量低于表面导带底的光电子)也能有较大概率逸出,此时循环次数太多会导致激活层太厚,反而对光电子的逸出产生负作用。而对于 GaAs,在首次 Cs 激活后只达到零电子亲和势状态,此时只有少数具有较高能量的电子能够从体内逸出,接下来的 Cs/O 循环将表面降到负电子亲和势状态,从而使绝大多数电子能够逸出,因而要求更多的 Cs/O 循环次数,以使表面电子亲和势降到最低。

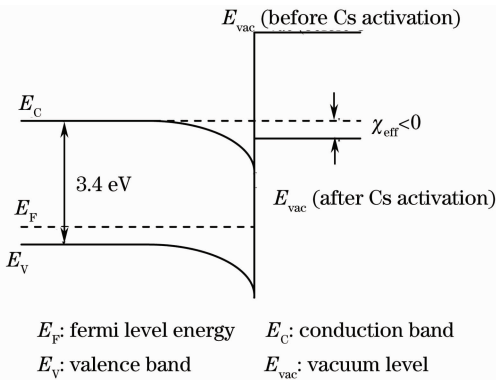


图 3 进 Cs 前后 GaN 表面的能带结构变化

Fig. 3 Energy band variation of GaN photocathode before and after Cs activation

### 3.2 Cs/O 激活实验

在 Cs 激活结束后进行了 Cs/O 循环激活实验,实验曲线如图 4 所示。从图中可以看到,在 2~3 个

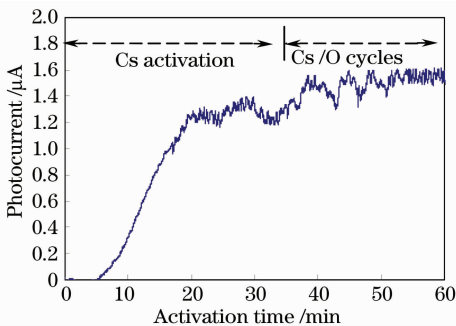


图 4 Cs/O 激活实验曲线

Fig. 4 Experimental curve of Cs/O activation process

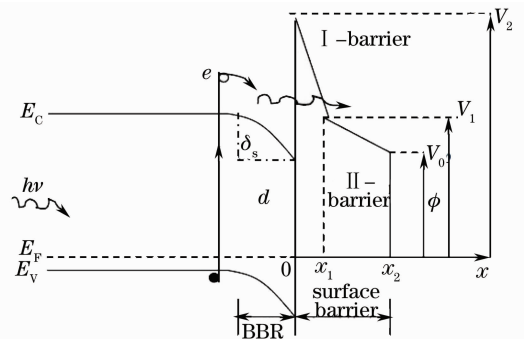


图 5 Cs/O 激活后阴极表面的能带结构

Fig. 5 Energy band of NEA photocathode after Cs/O activation

### 3.3 高低温两步 Cs/O 激活实验

在高温加热清洁以及 Cs/O 激活之后,再对样品进行一次温度较低的加热和 Cs/O 激活,这种激活方法称为高低温两步激活法。这种方法应用在 GaAs NEA 光电阴极的制备上,可将阴极的光电发射效率提高 30%左右,因此是制备 GaAs 光电阴极

普遍采用的方法<sup>[10~12]</sup>。采用这种方法,对激活后的 GaN 光电阴极进行了 650 °C 的低温加热,然后冷却至 100 °C。在激活开始时,发现低温加热后的 GaN 表面在光照下仍有光电流输出,约为高温激活后光电流的一半,如图 6 所示。然后进行 Cs 激活,再进行 Cs/O 循环激活,发现激活后能够将阴极光电流恢复到接近高温激活结束后的水平,说明低温激活不能进一步提高量子效率。

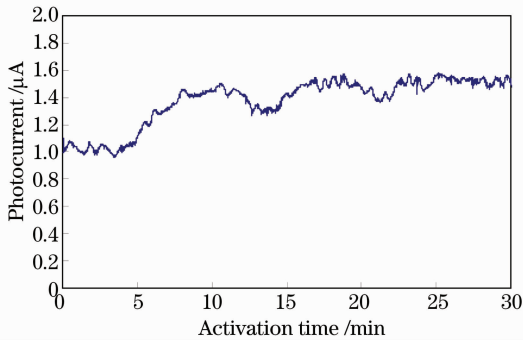


图 6 低温激活实验曲线

Fig. 6 Experimental curve of low-temperature activation process

对于传统的 GaAs 光电阴极,第二步低温激活是很有效的,并且在第二步低温加热后,Cs 和 O 几乎都从 GaAs 表面完全脱附<sup>[15]</sup>;而 GaN 在低温加热后,表面仍能产生光电流,说明低温加热并没有完全去除 Cs 和 O,Cs 与 GaN 的结合相当牢固。实际上,这也是 GaN 光电阴极具有良好稳定性的一个重要原因<sup>[3]</sup>。

## 4 结 论

利用 NEA 光电阴极超高真空激活技术,对 MOCVD 外延的 p 型 GaN 进行了 Cs 激活和 Cs/O 交替激活以及高低温两步激活实验,考察了阴极光电流随激活过程的变化情况及其产生机理,制备出量子效率(254 nm 下)约 20% 的 GaN 紫外光电阴极。实验结果表明,GaN NEA 光电阴极与 GaAs NEA 光电阴极在制备技术与表面机理上还存在较大差异,这些差异的深入研究将有助于进一步提高 GaN 光电阴极的量子效率,促进更高性能的探测材料以及电子源的发展。

## 参 考 文 献

- 1 F. Machuca, Y. Sun, Z. Liu *et al.*. Prospect for high brightness III-nitride electron emitter[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, **18**(6): 3042~3046
- 2 Z. Liu, F. Machuca, P. Pianetta *et al.*. Electron scattering study within the depletion region of the GaN(0001) and the GaAs(100) surface[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1541~1543
- 3 O. Siegmund, J. Vallerga, J. Mcphate *et al.*. Development of GaN photocathodes for UV detectors[J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2006, **567**(1): 89~92
- 4 J. Stock, G. Hilton, T. Norton *et al.*. Progress on development of UV photocathodes for photon-counting applications at NASA GSFC[C]. *SPIE*, 2005, **5898**: 106~109
- 5 M. P. Ulmera, B. W. Wesselsb, B. Hanb *et al.*. Advances in wide-band-gap semiconductor based photocathode devices for low light level applications[C]. *SPIE*, 2003, **5164**: 144~154
- 6 Zhu Ying, Chang Benkang, Liu Lei. Influence of the frame integral time to detecting distance of low light level-TV [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(2): 259~262  
朱莹, 常本康, 刘磊. 帧积分时间对微光电视观察视距的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(2): 259~262
- 7 Oswald H. W. Siegmund. High-performance microchannel plate detectors for UV/visible astronomy[J]. *Nuc. Instrum. Meth. A*, 2004, **525**(1-2): 12~16
- 8 F. S. Shahedipour, M. P. Ulmer, B. W. Wessels *et al.*. Efficient GaN photocathodes for low-level ultraviolet signal detection[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2002, **38**(4): 333~335
- 9 C. I. Wu, A. Kahn. Negative electron affinity and electron emission at cesiated GaN and AlN surfaces[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **162-163**(1-4): 250~255
- 10 Xiaoqing Du, Benkang Chang, Guihua Wang. Experiment and analysis of (Cs,O) activation for GaAs photocathode[C]. *SPIE*, 2002, **4919**: 83~90
- 11 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Qian Yunsheng *et al.*. Measurement and analysis of spectral response characteristic of transmission-mode GaAs photocathode before and after indium seal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 536~540  
杜晓晴, 常本康, 钱芸生等. 钢封前后透射式 GaAs 光电阴极光谱响应特性的测试与分析[J]. *光学学报*, 2006, **26**(4): 536~540
- 12 Zou Jijun, Chen Huailin, Chang Benkang *et al.*. Study of relation between surface electron escape probability of GaAs photocathode and incident photon wavelength[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9): 1400~1403  
邹继军, 陈怀林, 常本康等. GaAs 光电阴极表面电子逸出概率与波长关系的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(9): 1400~1403
- 13 Zhang Junqin, Yang Yintang, Lu Yan *et al.*. Simulation and analysis of 4H-SiC metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetector[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 509~514  
张军琴, 杨银堂, 卢艳等. 4H-SiC 金属-半导体-金属结构紫外探测器的模拟与分析[J]. *中国激光*, 2008, **35**(4): 509~514
- 14 Liu Guodong, Wang Guibing, Fu Bo *et al.*. Ultrafast pump-probe reflectivity study of carrier dynamics in silicon surface[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1365~1369  
刘国栋, 王贵兵, 付博等. 单晶硅表面载流子动力学的超快抽运探测[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1365~1369
- 15 Xiaoqing Du, Benkang Chang. Angle-dependent X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanisms of "high-low temperature" activation of GaAs photocathode[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **251**(1-4): 267~272