

梯度掺杂结构 GaN 光电阴极表面的净化

李 飙¹ 徐 源¹ 常本康¹ 杜晓晴² 王晓晖¹ 高 频¹ 张俊举¹

(¹南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)
²重庆大学光电工程学院, 重庆 400030

摘要 对梯度掺杂结构 GaN 阴极表面进行了化学清洗, 清洗后利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了阴极表面, 分析表明化学清洗能有效去除阴极表面的油脂和加工中残存的无机附着物; 然后在超高真空室内 710 °C 下对阴极进行了高温退火清洁, 去除化学清洗后残留在阴极表面的 C、O 等吸附物, 使阴极表面达到制备高性能负电子亲和势(NEA)光电阴极所需的原子级清洁程度。最后通过阴极激活实验加以验证, 结果证实化学处理后热退火方法能有效净化梯度掺杂结构 GaN 阴极表面。

关键词 光电子学; 表面净化; X 射线光电子能谱仪; 梯度掺杂; GaN 光电阴极; 激活

中图分类号 O484; TN205 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0417001

Cleaning of Gradient-Doping GaN Photocathode Surface

Li Biao¹ Xu Yuan¹ Chang Benkang¹ Du Xiaoqing² Wang Xiaohui¹
Gao Pin¹ Zhang Junju¹

(¹*Institute of Electronic Engineering and Optoelectronic Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China*
²*College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China*)

Abstract Successful cleaning procedures for gradient-doping GaN surface have been investigated and achieved. The chemical cleaning of the gradient-doping GaN photocathode surface is carried out. The analysis of the surface after the chemical cleaning with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) shows that the chemical cleaning can effectively remove the organic attachments, residues in the process on the surface. Subsequent annealing of the surface under ultra-high vacuum at temperature of 710 °C leads to a decrease in the residual carbon, so the photocathode can obtain the ideal atom clean surface for high-performance negative electron affinity (NEA) photocathode. Finally, the photocathode active experimental results confirm that thermal annealing after chemical treatment method can effectively clean the gradient-doping GaN photocathode surface.

Key words optoelectronics; surface cleaning; X-ray photoelectron spectroscopy; gradient-doping; GaN photocathode; activation

OCIS codes 250.0250; 220.0220; 160.0160; 310.0310

1 引 言

GaN 作为一种新型紫外探测材料, 表现出日盲、高量子效率、高抗辐射等优良性能, 在宇宙探测、火情监测、臭氧监测、火箭羽烟探测等领域得到广泛应用^[1~3]。作为紫外真空探测器的核心部件, GaN

基紫外光电阴极是决定探测器件整体性能的关键因素。目前研究得相对深入的是均匀掺杂结构 GaN 阴极, 和均匀掺杂结构相比, 梯度掺杂结构阴极可以增加光激发电子到达阴极表面的几率, 使阴极量子效率进一步得到提升^[4]。获得原子级洁净表

收稿日期: 2010-11-25; **收到修改稿日期**: 2011-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(60871012, 60701013)和南京理工大学自主科研专项计划(2010ZYTS032)资助课题。

作者简介: 李 飙(1974—), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事光电器件性能评估与检测等方面的研究。

E-mail: libiao2006@126.com

导师简介: 常本康(1950—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光电子物理与技术、物理电子学与应用研究、物理电子器件与系统等方面的研究。E-mail: bkchang@mail.njust.edu.cn(通信联系人)

面是制备阴极过程中的关键一步,表面清洁程度直接决定了阴极性能的高低。制备具有负电子亲和势 (NEA) 特性的 GaN 光电阴极的先决条件是必须获得原子级洁净的发射面,成功生长后的 GaN 外延片不可避免要受到不同程度的 C、O 等杂质污染,表面存在碳化物和自然氧化物以及加工过程中残存的无机附着物^[5],阴极表面的玷污物会阻止激活时 Cs、O 和阴极表面的结合,阻止有效 Cs、O 激活层的形成,会在阴极表面形成很高的界面势垒,阻碍光激发电子逸出,严重影响后期的阴极激活^[6]。

NEA GaN 阴极表面净化采用的方法有 Ar⁺ 轰击法^[7] 和加热清洗法^[8] 等。Ar⁺ 轰击法存在的缺点是对阴极表面有一定的损伤,会使过多的 III 族元素离开阴极表面,引起表面层的结构变化,并造成表面粗糙不平^[9],大大降低了表面的电子特性^[10]。Z. Liu 等^[11] 采用了 Ar⁺ 轰击后再进行退火处理,但阴极表面区域依然存在大量缺陷^[12]。为了制备出高量子效率的 NEA GaN 阴极,需寻求更合理的净化工艺,化学处理后热退火方法是最常用的方法^[8,13~15]。L. E. Bourreea 等^[16] 将分子束外延 (MBE) 法生长的阴极材料不暴露大气而直接传送到激活系统中,原子级洁净的阴极表面在没有进行加热处理的情况下直接激活,发现激活效果远不如加热处理后的阴极。说明真空中的加热退火处理,除了有净化的作用外,对阴极外延缺陷也有显著影响,具有优化阴极材料性能的作用^[17],可明显减少阴极薄膜内的点、线和二维缺陷浓度^[18]。到目前为止,高灵敏度的阴极都是通过热处理后得到的。上述表面清洗方法都是针对均匀掺杂结构 GaN 阴极设计的。本文对梯度掺杂结构 GaN 阴极表面进行了化学清洗和热清洗,利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对清洗前后的阴极表面进行了对比分析,最后用激活实验对清洗效果进行了检验。

2 梯度掺杂 GaN 阴极表面的净化

2.1 梯度掺杂 GaN 阴极表面的化学清洗

实验所用样品为蓝宝石衬底,AlN 缓冲层,GaN 发射层厚度为 185 nm,样品采用有机金属化学气相沉积 (MOCVD) 作为外延生长方式,掺杂原子为 Mg。样品为梯度掺杂结构,GaN 发射层被分成 4 个掺杂区域,被电离的 Mg 的离子浓度分别为 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,掺杂浓度从体内到表面依次减小,具体结构如图 1 所示。

40 nm $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
40 nm $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
40 nm $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
65 nm $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
AlN buffer layer
sapphire

图 1 梯度掺杂 GaN 阴极结构图

Fig. 1 Structure of gradient-doping GaN photocathode

对样品进行化学清洗,具体清洁步骤如下^[19]:

- 1) 先用清水,再用去离子水清洗容器和夹具等工具;
- 2) 用乙醇擦洗样品台和镊子等实验工具,并将其浸入丙酮中,然后用超声波清洗 5 min;
- 3) 用四氯化碳、丙酮、无水乙醇和去离子水 4 种清洗液清洁样品,再对样品进行超声波清洗均 5 min;
- 4) 然后用体积比为 2:2:1 的浓硫酸(体积分数为 98%)、 H_2O_2 (体积分数为 30%)和去离子水的混合液在 100 °C 下刻蚀 10 min^[20];
- 5) 最后用去离子水超声波清洗 3 min 完成化学清洗。

化学清洗后 GaN 阴极表面的 XPS 全谱如图 2 所示。由图 2 可见样品在进行了上述化学清洗后,表面的污染物降到最小限度,仅仅残留微量的 C、O 等元素,说明化学清洗能够去除样品表面的油脂和加工过程中残存的无机附着物。

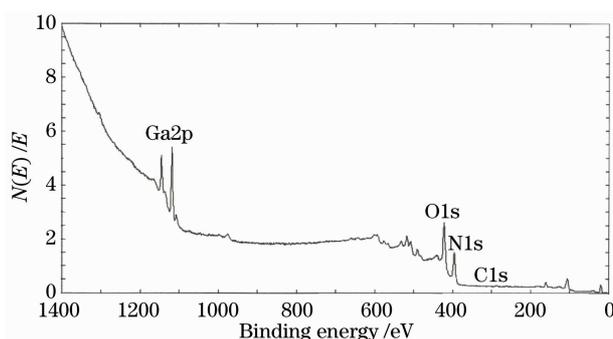


图 2 化学清洗后梯度掺杂 GaN 阴极表面的 XPS 全谱图

Fig. 2 XPS full spectrum of gradient-doping GaN photocathode surface after chemical cleaning

2.2 梯度掺杂 GaN 阴极表面的热清洗

化学清洗后在超高真空室内对样品进行了高温退火清洁,去除化学清洗后残留在样品表面的 C、O 等元素,样品最高退火温度为 710 °C,样品退火过程中超高真空室真空度变化情况如图 3 所示。由图 3

可见,随着加热温度的升高,阴极表面粘附杂质开始气化挥发,导致真空度降低,710 °C 时气化挥发更甚,真空度进一步降低。710 °C 加热 20 min 使阴极表面粘附杂质基本气化挥发完毕,挥发杂质气体不断被真空泵抽出后,真空度逐渐升高,恢复到 10^{-8} Pa 数量级时,说明阴极表面已达到原子级清洁程度。

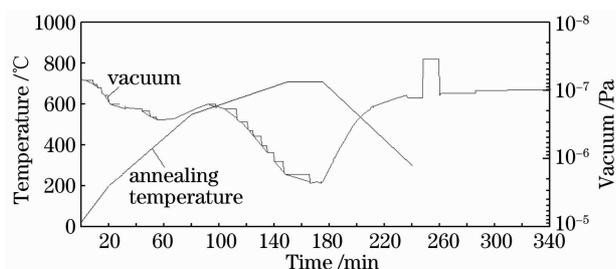


图 3 梯度掺杂 GaN 阴极表面退火清洁过程中超高真空室真空度变化情况

Fig. 3 Curve of vacuum change during sample annealed in the ultra-high vacuum chamber

化学清洗前后及热退火过程中梯度掺杂 GaN 阴极表面 C 元素含量分析如图 4 所示^[14]。图中曲线 1 为样品清洗前的 C 元素含量显示;曲线 2 为样品化学清洗后的 C 元素显示;曲线 3, 4, 5 为样品退火后(200, 550, 710 °C)的 C 元素含量显示。从图 4 可以看出,随着清洗过程的进行,阴极表面玷污物含量逐渐减小,710 °C 退火后的阴极表面检测表明 C 元素含量已经非常微小,仅为 3%~5% 的单层覆盖,表面已达到制备高性能阴极所需的原子级清洁程度,该表面净化工艺的可行性用后续的成功激活实验也能加以验证。

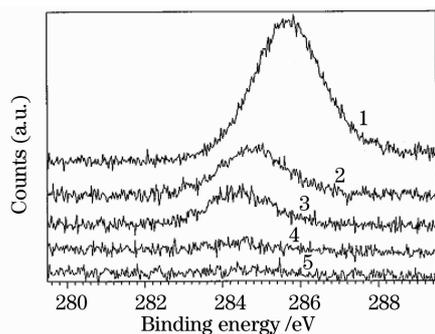


图 4 化学清洗前后及加热退火过程中梯度掺杂 GaN 表面 C 元素含量分析

Fig. 4 XPS of C 1s core level from gradient-doping GaN (0001) layer. 1: as-received, 2: after chemical cleaning, 3: after annealing at 200 °C, 4: after annealing at 550 °C, 5: after annealing at 710 °C

3 激活实验

退火清洁结束后对样品进行了 Cs、O 激活,通过在表面吸附 Cs、O 把样品的真空能级降低到导带以下,使到达样品表面的光激发电子能够较容易地隧穿表面势垒逸出到真空,对入射光形成有效的响应^[6]。整个激活过程中 Cs 源持续,O 源则根据光电流的变化情况进行通、断调整^[21]。激活过程中光电流的变化曲线如图 5 所示。

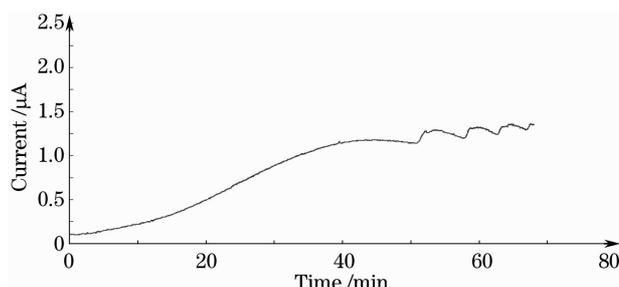


图 5 梯度掺杂 GaN 阴极在激活过程中的光电流变化曲线

Fig. 5 Photocurrent curve of gradient-doping GaN photocathode in the activation process

激活结束后测试了样品的量子产额曲线,如图 6 所示。梯度掺杂 GaN 阴极成功激活后的高量子效率说明退火清洁过程基本完全去除了样品表面的 C 和 O 等附着物^[22],使样品表面达到制备高性能 NEA 光电阴极所需的原子级清洁程度。

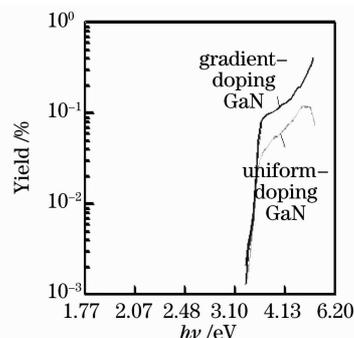


图 6 梯度掺杂 GaN 阴极在激活结束后的量子产额曲线
Fig. 6 Quantum yield curve of gradient-doping GaN photocathode after the activation

4 结 论

借鉴均匀掺杂结构 GaN 阴极表面净化工艺,对梯度掺杂结构 GaN 阴极表面进行了化学清洗和热清洗。通过 XPS 分析和激活实验检验了阴极表面的净化程度。XPS 分析显示,化学处理后再经热退火可使阴极表面达到原子级洁净程度,成功激活后阴极所具有的高量子效率也验证了该净化工艺的有效性。

参 考 文 献

- 1 M. Razeghi, A. Rogalski. Semiconductor ultraviolet detectors [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10): 7433~7473
- 2 J. I. Pankove. GaN: from fundamentals to applications [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **B61-62**: 305~309
- 3 I. Mizuno, T. Nihashi, T. Nagai *et al.*. Development of UV image intensifier tube with GaN photocathode[C]. *SPIE*, 2008, **6945**: 69451N
- 4 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Zou Jijun *et al.*. High quantum efficiency GaAs photocathode by gradient doping[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10): 1411~1414
杜晓晴, 常本康, 邹继军等. 利用梯度掺杂获得高量子效率的 GaAs 光电阴极[J]. *光学学报*, 2005, **25**(10): 1411~1414
- 5 S. Ingre. III-V surface processing[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992, **10**(4): 829~836
- 6 Qiao Jianliang, Tian Si, Chang Benkang *et al.*. Study of activation mechanism for NEA GaN photocathode [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(8): 5847~5851
乔建良, 田 思, 常本康等. 负电子亲和势 GaN 光电阴极激活机理研究[J]. *物理学报*, 2009, **58**(8): 5847~5851
- 7 R. W. Hunt, L. Vanzetti, T. Castro *et al.*. Electronic structure, surface composition and long-range order in GaN[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, **185**(1-4): 415~421
- 8 F. Machuca, Z. Liu, Y. Sun *et al.*. Simple method for cleaning gallium nitride (0001) [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2002, **20**(5): 1784~1786
- 9 V. J. Belitto, B. D. Thoms, D. D. Koleske *et al.*. HREELS of H/GaN(0001): evidence for Ga termination [J]. *Surf. Sci.*, 1999, **430**(1-3): 80~88
- 10 H. Ishikawa, S. Kobayashi, Y. Koide *et al.*. Effects of surface treatments and metal work functions on electrical properties at p-GaN/metal interfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(3): 1315~1322
- 11 Z. Liu, Y. Sun, F. Machuca *et al.*. Preparation of clean GaAs (100) studied by synchrotron radiation photoemission [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, **21**(1): 212~218
- 12 O. E. Tereshchenko, G. É. Shaïbler, A. S. Yaroshevich *et al.*. Low-temperature method of cleaning p-GaN(0001) surfaces for photoemitters with effective negative electron affinity [J]. *Physics of the Solid State*, 2004, **46**(10): 1949~1953
- 13 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Qian Yunsheng *et al.*. Experimental investigation of high-low-temperature two-step preparation of GaN UV photocathode material [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1734~1738
杜晓晴, 常本康, 钱芸生等. GaN 紫外光阴极材料的高低温两步制备实验研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1734~1738
- 14 Guo Xiangyang, Wang Xiaohui, Chang Benkang *et al.*. Preparation technique of negative-electron-affinity GaN photocathode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(2): 0219003
郭向阳, 王晓晖, 常本康等. 负电子亲和势氮化镓光电阴极的制备工艺 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(2): 0219003
- 15 Xiaoqing Du, Benkang Chang, Yunsheng Qian *et al.*. Transmission-mode GaN photocathode based on Graded Al_xGa_{1-x}N buffer layer [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(1): 010401~010404
- 16 L. E. Bourreea, D. R. Chasseb, P. L. S. Thambana *et al.*. Comparison of the optical characteristics of GaAs photocathodes grown using MBE and MOCVD [C]. *SPIE*, 2003, **4796**: 11~22
- 17 S. W. King, J. P. Barnak, M. D. Bremser *et al.*. Cleaning of AlN and GaN surfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(9): 5248~5260
- 18 K. M. Tracy, W. J. Mecouch, R. F. Davis *et al.*. Preparation and characterization of atomically clean, stoichiometric surfaces of n- and p-type GaN(0001) [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(5): 3163~3172
- 19 Qiao Jianliang. Research on Activation and Evaluation of Reflection-mode NEA GaN Photocathode [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010. 48~49
乔建良. 反射式 NEA GaN 光电阴极激活与评估研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010. 48~49
- 20 Z. Liu, Y. Sun, F. Machuca *et al.*. Optimization and characterization of III-V surface cleaning [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003, **21**(4): 1953~1958
- 21 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Qian Yunsheng *et al.*. Activation technique of GaN negative electron affinity photocathode [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(2): 385~388
杜晓晴, 常本康, 钱芸生等. GaN 负电子亲和势光电阴极的激活工艺 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(2): 385~388
- 22 L. L. Smith, S. W. King, R. J. Nemanich *et al.*. Cleaning of GaN surfaces [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25**(5): 805~810