

文章编号: 0253-2239(2010)06-1734-05

GaN 紫外光阴极材料的高低温两步制备实验研究

杜晓晴¹ 常本康² 钱芸生² 乔建良² 田 健¹

(¹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)

(²南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)

摘要 GaN 紫外光阴极是一种表面具有负电子亲和势(NEA)状态的光电发射材料,具有电子发射效率高、暗发射小、稳定性好等众多优点,是近年来得到迅速发展的一种新型高性能紫外探测材料。采用超高真空原子吸附工艺,对金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)外延的 p 型 GaN 表面依次进行了高温净化、Cs/O 激活、低温净化和 Cs/O 激活的高低温两步光阴极制备实验。实验结果表明,高温净化后的 Cs/O 激活可制备出量子效率约为 20% 的 GaN 紫外光阴极材料,第二步低温净化后 GaN 表面仍具有光电发射能力,经过 Cs/O 激活后可将阴极光电流恢复到接近高温激活结束后的水平,说明 GaN 阴极材料的制备只需单步高温激活完成。通过比较 GaN 与 GaAs 光阴极材料的高低温制备效果差异,对 GaN 光阴极制备工艺的机理进行了探讨。

关键词 材料;负电子亲和和势光电阴极;GaN 紫外光电阴极;高低温两步激活;光电发射;表面净化;Cs/O 吸附

中图分类号 O484;TN214 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103006.1734

Experimental Investigation of High-Low-Temperature Two-Step Preparation of GaN UV Photocathode Material

Du Xiaoqing¹ Chang Benkang² Qian Yunsheng² Qiao Jianliang² Tian Jian¹

¹Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems, Ministry of Education, College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

²Department of Electronic Engineering and Opto-electric Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

Abstract GaN ultraviolet (UV) photocathode is a type of photoemission material with negative electron affinity (NEA) surface. The photocathode has high quantum efficiency, low dark current, good stability and many other virtues, therefore it has become a new-type UV detection material in recent years. Using atoms absorption technique in ultra-high vacuum system, experiments of high-low temperature two-step preparation are made on p-type MOCVD epitaxial GaN. The two-step preparation includes four steps, which are high temperature cleaning, Cs/O activation, low temperature cleaning and Cs/O activation. The experimental results show that GaN photocathode with about 20% quantum efficiency is obtained after high temperature cleaning and Cs/O activation. Photoemission current is still observed after low temperature cleaning. After subsequent Cs/O activation the photocurrent of photocathode can be restored, but the value is only close to the level after high temperature activation. This indicates that GaN photocathode material only needs single-step activation to be prepared. The differences of two-step preparation effects between GaN and GaAs photocathode material are compared, and preparation mechanisms of GaN photocathode is also discussed.

Key words materials; negative electron affinity (NEA) photocathode; GaN ultraviolet (UV) photocathode; high-low-temperature two-step activation; photoemission; surface clean; Cs/O adsorption

收稿日期: 2009-07-20; 收到修改稿日期: 2009-09-27

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 年—),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

1 引言

GaN 紫外光阴极是近年来发展起来的一种新型真空紫外探测材料。GaN 材料具有宽的直接带隙,因此对紫外光吸收强,光电发射效率高。利用超高真空激活工艺,在 p 型掺杂的 GaN 材料表面吸附一定的 Cs 或者 Cs/O,可以将 GaN 材料表面的有效电子亲和势降低为负值,从而形成 GaN 负电子亲和势 (NEA) 光电阴极。NEA 光电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,电子的逸出几率大大增加,且为冷电子发射。与传统正电子亲和势紫外光阴极以及固体紫外探测器件相比,GaN 紫外光电阴极显示了量子效率高、暗发射小、稳定性好、发射电子能量分布集中等众多优点,在紫外探测及真空电子源领域具有极大的应用潜力,因此正得到国内外日益广泛的重视与研究^[1~5]。

超高真空制备工艺是获得高量子效率 GaN 光电阴极的关键,也是研究阴极表面原子吸附以及表面 NEA 形成机理的依据。典型的 NEA 光电阴极真空制备方法是采用高低温两步激活工艺^[6],这种方法对送入超高真空系统中的 p 型 GaN 材料表面进行高温净化,去除表面残留的 CO 等杂质,以获得原子级洁净的表面;然后对 GaN 表面进行 Cs/O 交替吸附或激活,使之表面达到负电子亲和势状态,形成 NEA 光电阴极;接下来可在一个较低的温度下对 GaN 表面再一次进行处理,即低温净化,去掉已吸附的 Cs/O 层;然后再进行 Cs/O 交替吸附或激活,使 GaN 表面重新达到负电子亲和势状态,再次形成 NEA 光电阴极。整个制备过程分高温和低温两步处理过程,经过第二步低温处理后,NEA 光电阴极的量子效率一般可提高 30%~40%,因此是制备 NEA 光电阴极普遍采用的方法。

本文在 NEA 光电阴极超高真空制备平台上,对 MOCVD 外延的 p 型 GaN 材料进行了高低温两步制备工艺实验,测试了 GaN 紫外光电阴极的表面净化过程以及 Cs/O 交替吸附过程,比较了高温制备与低温制备的差异,为 GaN 光电阴极制备工艺的确定与优化提供了依据。

2 实验

实验样品是以蓝宝石衬底、金属有机物化学汽相沉积 (MOCVD) 外延的 p 型 GaN 材料,p 型掺杂

浓度约为 10^{17} cm^{-3} 。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的加热台,进行表面处理。在高温处理阶段,采用 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温净化温度,通过一定的净化曲线进行表面的净化处理,并在净化过程中始终保持系统真空度好于 10^{-6} Pa 。高温净化结束后,冷却至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,将样品从加热台传送到激活台,开始进行样品的 Cs/O 激活。通过电流控制的 Cs 源、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。在高温激活过程结束后,进行第二步低温处理。在低温处理阶段,采用 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的净化温度进行表面净化,并在净化过程中始终保持系统真空度好于 10^{-6} Pa 。低温净化结束后,冷却至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,再进行第二步的 Cs/O 激活,最终获得高低温两步激活的 GaN 紫外光电阴极。

3 实验结果与分析

3.1 高温净化过程

图 1 给出了高温净化过程曲线,同时记录了真空度的变化情况。从图中看到,加热曲线分为四段,真空度也相应有四阶段的变化。首先加热温度从室温快速上升到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中,系统真空度也快速下降,在 $200 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度上升过程中,系统真空度基本维持在 $8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$,几乎没有变化,但从 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始真空度快速下降,在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 的最高温度下,真空度下降速度又快速放缓,并逐渐在平稳中有所上升,在快速退火过程中系统真空度也随之恢复,并在净化过程结束后到达起始的 10^{-7} Pa 状态。

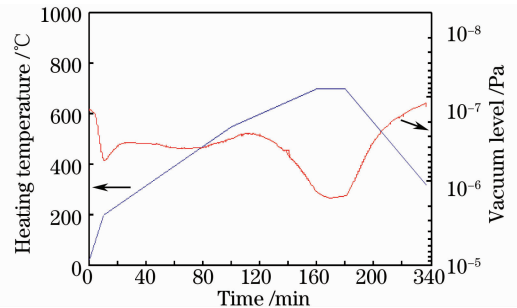


图 1 高温净化过程曲线

Fig. 1 Curve of high temperature cleaning process

真空度灵敏地反映了真空系统中的气体浓度。在加热净化过程中,当真空度上升时,说明 GaN 表面有杂质释放出;当真空度下降时,说明 GaN 表面

没有杂质释放。在室温到 200 ℃ 的加热过程中,真空度的降低主要由吸附在 GaN 表面的大气水分子以及其他易脱附的杂质原子引起^[7];在 500 ℃ 以上的加热过程中,真空度的降低主要由 CO 杂质的分解与挥发引起;到达 700 ℃ 后,GaN 表面的 CO 以及其他杂质已基本完全去除,因此真空度开始恢复。整个净化过程表明,所采用的 700 ℃ 高温处理能够使 GaN 表面达到原子级洁净。这种原子级洁净表面对制备 NEA 光电阴极非常重要,因为阴极表面的 CO 等沾污物会占据阴极表面的位置,阻止后续 Cs、O 的吸附,且形成很高的表面势垒,阻碍光电子逸出^[7],因此必须彻底去除,使表面的 CO 等杂质含量控制在最低水平。

3.2 高温激活过程

图 2 给出了高温净化结束后进行的 Cs/O 交替吸附过程曲线,即高温激活过程。从图中看到,GaN 表面在第一次进 Cs 5 min 后开始出现光电流,然后随着 Cs 的吸附,光电流以均一的速率快速上升,直至光电流不再发生变化并开始略微下降。接下来进行 Cs/O 循环激活。在 2~3 个 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,高温激活过程结束。

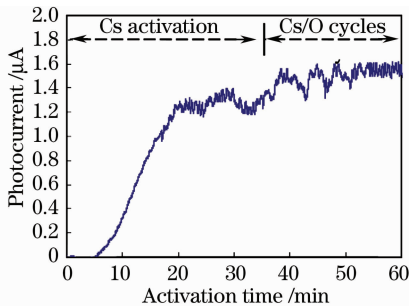


图 2 高温激活实验曲线

Fig. 2 Experimental curve of high temperature activation process

在最初单独用 Cs 激活阶段,光电流的上升幅度较大,按照 NEA 光电阴极的偶极层表面模型^[6~8],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、提高电子发射效率的主要因素。对于 GaN,表面含有 Ga、N 悬挂键,且 N 原子的负电性很高,因此 Cs-N 之间的偶极矩大,Cs 吸附后的 GaN 表面因此能获得更低的电子亲和势。有实验结果显示^[9],单独用 Cs 激活就可使 GaN 表面达到 NEA 状态,这种 Cs 激活效果明显好于典型的 GaAs 表面 Cs 激活。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 循环激活可降低 GaN 表面的电子逸出功,达到 NEA 状态。根据偶极层表面模型,这种降低是 GaN 表面形成的 GaN-Cs 以及 Cs-O-Cs 双偶极层的作用结果^[8]。

为了表征激活结束后 GaN 光电阴极的量子效率,采用 254 nm 的单色光进行了 GaN 光电阴极的量子效率测试,其值约为 20%。该值尽管低于国外相关报道,但明显高于 CsTe 等正电子亲和势紫外光电阴极,显示出了 GaN 光电阴极的发射潜力。

3.3 低温净化过程

图 3 给出了低温净化过程曲线。大体上看,低温净化曲线分为三段,与高温净化曲线存在差异。首先加热温度从室温上升到 650 ℃ 的过程中,系统真空度以均匀速度下降,在温度到达 650 ℃ 后并停留的 10 min 内,真空度仍然在持续降低,接下来在快速退火过程中系统真空度随之恢复,并到达净化前的水平。

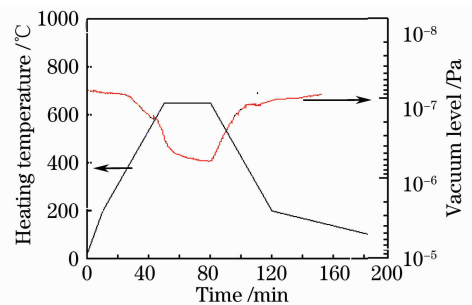


图 3 低温净化过程曲线

Fig. 3 Curve of low temperature cleaning process curve

低温净化前的表面是 GaN-Cs/O 表面,因此加热会导致 Cs-O、GaN-Cs 等表面化学键的断裂,从而引起 Cs、O 脱附,这在 GaAs 光电阴极的低温处理上已得到证实^[10]。Cs-O-Cs 键容易断裂^[10],因此在低温加热第一阶段的真空度降低主要由 Cs-O-Cs 的断裂,Cs、O 原子的脱附引起。在 650 ℃ 温度处理下真空度还在持续下降,说明还有 Cs/O 的脱附进行。

3.4 低温激活过程

图 4 给出了低温加热处理后进行的 Cs/O 激活过程曲线。从图中看到,激活开始时 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。然后进行与高温激活类似的 Cs/O 循环激活,激活结束后,阴极光电流恢复到接近高温激活结束后的水平,表明低温激活无法达到典型 NEA 光电阴极高低温两步激活效果^[7]。

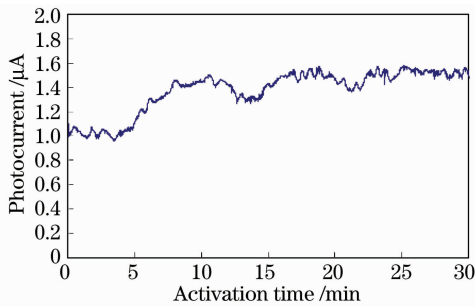


图 4 低温激活实验曲线

Fig. 4 Experimental curve of low-temperature activation process

在典型 GaAs 光电阴极的低温净化与低温激活过程中, Cs 和 O 几乎完全从 GaAs 表面完全脱附^[10], 因此接下来的低温激活开始阶段, 光电流几乎为零。而 GaN 在低温加热后, 表面真空度的持续降低说明 Cs/O 并未完全脱附, 并在低温激活开始阶段得到证实, 表面有光电流产生。GaN 与 GaAs 的这种低温处理差异主要是基底材料差异引起。GaN 含有负电性很高的 N 原子, 它与 Cs 之间的结合相当牢固, 极不容易分解与脱附, 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^[3]。为了进一步验证 GaN 光电阴极的稳定性, 在低温激活过程结束后, 将 10 W/240 V 的氙灯持续打开, 氙灯发射的紫外线辐射透过超高真空系统入射窗, 持续照射在 GaN 光阴极的表面, 将 GaN 光阴极发射的光电流随光照时间的变化情况实时记录下来, 以反映 GaN 光阴极在强光照下的稳定性, 实验结果如图 5 所示。从图中看到, 在最初光照 12 min 内, GaN 光电阴极的光电流衰减了 12%, 随后光电流衰减放慢, 30 min 后的衰减仅为 16%。与 GaAs NEA 光电阴极的强光照稳定性测试结果相比^[11~16], GaN 的强光照稳定性要好很多。

GaN 光电阴极低温激活过程与 GaAs 光电阴极

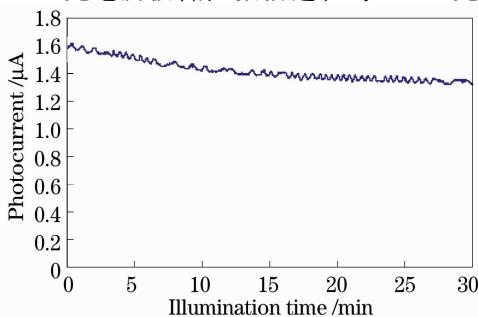


图 5 GaN 光电阴极在光照下的稳定性实验曲线

Fig. 5 Experimental curve of GaN photocathode stability under illumination

的另一个主要差异在于低温激活的效果。对于 GaN 光电阴极, 无法通过低温激活使其量子效率或光电流得到进一步的提高; 而 GaAs 光电阴极的高低温两步激活效果非常明显, 其主要原因仍然是由加热效果差异引起。GaAs 阴极表面在低温处理后 Cs 和 O 都完全脱附, 加热进一步使 GaAs 基底材料表面得到优化, 更有利于后续吸附^[8]。而 GaN 阴极表面在低温加热后还残留 Cs 或 O, 低温加热无法对 GaN 基底材料进行作用, 从而也不能起到优化效果。

4 结 论

利用超高真空表面净化以及 Cs/O 激活技术, 对 GaN 紫外光阴极材料的高低温两步制备进行了实验研究。实验结果表明, GaN 光阴极的制备仅需通过单步高温表面净化及 Cs/O 激活工艺完成, 无需高低温两步激活; 表面吸附了 Cs/O 层的 GaN 光阴极是一种稳定性很好的光电发射材料, 不易在高温或强光辐照下发生衰减, 这也为 GaN 光阴极的应用提供了更为实用的特性。

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 Zhi Liu, Francisco Machuca, Piero 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. Vallerger, 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 Du Xiaoqing, Chang Benkang. 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
- 7 Zou Jijun, Chang Benkang, Yang Zhi *et al.*. Evolution of surface potential barrier for negative-electron-affinity GaAs photocathodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(1): 48~52
- 8 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
- 9 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
- 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**: 250~255
- 10 Zou Jijun, Gao Pin, Yang Zhi *et al.*. Low temperature desorption and activation of GaAs photocathode [J]. *Chinese Journal of*

- Vacuum Science and Technology*, 2007, **27**(3): 222~225
- 邹继军, 高频, 杨智等. 低温处理温度对 GaAs 光电阴极激活结果的影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2007, **27**(3): 222~225
- 11 Zou Jijun, Chang Benkang, Yang Zhi *et al.*. Stability of GaAs photocathodes under different intensities of illumination [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(10): 6109~6113
- 邹继军, 常本康, 杨智等. GaAs 光电阴极在不同强度光照下的稳定性 [J]. *物理学报*, 2007, **56**(10): 6109~6113
- 12 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
- 13 Liu Cheng, Wu Huizhen, Lao Yangfeng *et al.*. Optical properties of p-type GaAs in far-infrared region [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2): 221~224
- 刘成, 吴惠楨, 劳燕锋等. p 型 GaAs 的远红外波段光学特性 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(2): 221~224
- 14 Lou Shuangling, Yu Junsheng, Li Weizhi *et al.*. Organic light-emitting devices based on novel hole transport layer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8): 1455~1459
- 娄双玲, 于军胜, 黎威志等. 基于新型空穴传输材料的有机电致发光器件的研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(8): 1455~1459
- 15 Chen Yanan, Li Weihua, Li Ming. Drive laser for the FEL radio frequency photoinjector [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(s): 160~162
- 陈亚男, 黎维华, 黎明. 自由电子激光光阴极注入器驱动激光器 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(s): 160~162
- 16 Zhong Gaoyu, Zhou Suyun, Chen Guanyu *et al.*. An invalidation mechanism in organic light-emitting diodes [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 35~38
- 钟高余, 周素云, 陈冠雨等. 有机发光器件的一种失效机制 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 35~38