

负电子亲和势氮化镓光电阴极的制备工艺

郭向阳 王晓晖 常本康 张益军 乔建良

(南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094)

摘要 利用自行研制的超高真空激活系统与表面分析系统,通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析确定了采用的 GaN (0001)化学清洗配方的有效性,并通过激活结果验证了达到原子级清洁表面所采用的加热清洁工艺的正确性。结合激活过程中的光电流变化曲线,确定了高温 Cs 单独激活与后续 Cs/O 交替激活相结合的工艺,成功制备了表面达到负电子亲和势(NEA)的 GaN 光电阴极。激活结束后,用光纤光源照射,测得光谱响应。通过计算得到量子效率曲线,验证了整套制备工艺的正确性。通过一系列实验,确立了一套制备 NEA GaN 光电阴极的工艺流程。

关键词 光电子学; 制备工艺; 铯氧激活; GaN 光电阴极; 量子效率

中图分类号 TN219 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0219003

Preparation Technique of Negative-Electron-Affinity GaN Photocathode

Guo Xiangyang Wang Xiaohui Chang Benkang Zhang Yijun Qiao Jianliang

(Department of Electronic Engineering, Nanjing University of Science and Technology,

Nanjing, Jiangsu 210094, China)

Abstract By making use of the self-developed ultrahigh vacuum activation system and surface analysis system, the validity of GaN (0001) chemical cleaning formula is confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. The heating cleaning technique to clean atom surface is proved to be correct by activated result. The activation technique combining Cs single activation with follow-up Cs /O alternative activation is established by integrating light current changing curve in the activation process. GaN photocathode whose surface achieves negative electron affinity (NEA) is prepared successfully. After the activation, the spectral response is measured by the illumination of optical fiber. The whole preparation technique is proved to be correct true according to quantum efficiency curve obtained by calculation. The technique process of preparing NEA GaN photocathode is established through a series of experiments.

Key words optoelectronics; preparation technique; (Cs,O) activation; GaN photocathode; quantum efficiency

OCIS codes 190.4400; 250.0250; 160.4330; 210.4245

1 引言

紫外激光器技术的发展,对光电探测器提出了新的要求。GaN 材料是研制微电子器件、光电子器件的新型半导体材料,它具有 3.4 eV 的禁带宽度,符合探测紫外光的需求。且基于负电子亲和势(NEA)的 GaN 光电阴极探测器具有量子效率(QE)高、暗发射小和发射电子能量分布集中等独特优点^[1],同时具有比 GaAs 光电阴极更好的稳定性,

是非常理想的新型紫外光电阴极。

近年来,随着 GaN 基材料制备技术和 P 型掺杂技术的完善以及超高真空(UHV)技术的发展,GaN NEA 光电阴极做为一种新型高性能紫外光电阴极,其优越性得到充分发展^[1~3,11,12]。国内目前对利用 GaN 基片制备 NEA GaN 光电阴极的研究尚处于起步阶段,对于整个制备过程仍没有能确定一个完整高效的工艺流程。本文利用自行研制的超高真空

收稿日期: 2010-06-03; 收到修改稿日期: 2010-07-09

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

作者简介: 郭向阳(1985—),女,博士研究生,主要从事 GaN 光电阴极方面的研究。E-mail: yszrx1985@163.com

导师简介: 常本康(1950—),男,教授,主要从事微光红外夜视技术及半导体材料等方面研究。

E-mail: bkchang@mail.njust.edu.cn

激活系统与表面分析系统,检测评估了可以使 GaN 光电阴极材料达到原子级清洁表面的化学清洗与热退火相结合工艺的可行性;结合光电阴极激活过程中光电流的变化情况,确定了一种有效的激活工艺,从而确定了一套完整的制备 GaN 光电阴极的工艺流程,并根据实验得到的量子效率曲线,分析了整套工艺的正确性。

2 制备工艺

2.1 净化工艺

取得原子级清洁表面是进行器件表面沉积最主要和最具挑战性的要求,非破坏性清洁是半导体材料加工工艺中至关重要的一步。而碳污染物的去除是影响 NEA 光电阴极量子效率的重要问题^[4]。为了去除 GaN(0001)表面的碳污染物,得到原子级的清洁表面,采用的清洁工艺包括两部分:化学清洗和热退火工艺。

本实验采用如下的方法:实验所用样品是掺杂为 Mg 的金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)外延的 p 型 GaN,掺杂浓度为 $1.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,迁移率为 $3.08 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,激活层厚度为 $0.51 \mu\text{m}$,衬底均采用 $300 \mu\text{m}$ 厚的蓝宝石。样品进行化学清洗净化,化学清洗可以有效地脱脂以及去除表面氧化物,经过反复实验,得到了以下清洁步骤:

- 1) 用清水和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,然后用去离子水进行超声波清洗 5 min;
- 3) 将 GaN 样品分别用四氯化碳、丙酮、无水乙醇和去离子水进行超声波清洗各 5 min;
- 4) 然后将样品用体积比为 4:1:1 的浓 H_2SO_4 , H_2O_2 和去离子水混合溶液在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴下清洗 10 min;
- 5) 最后用去离子水进行超声波清洗 3 min 完成化学清洗。

将清洗后的样品放入光电阴极激活评估系统,如图 1 所示^[4]。进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,分析结果表明在进行了上述化学清洗过程之后,表面污染物仅仅残留微量的碳、氧,化学清洗后 GaN 表面的 XPS 全谱如图 2 所示。

化学清洗很大程度去除了 GaN 阴极表面的碳污染物,但要想为激活提供一个较为理想的原子级清洁表面,还要在超高真空条件下对表面进行加热净化工艺。为保持 GaN 成分稳定,此工艺应满足以

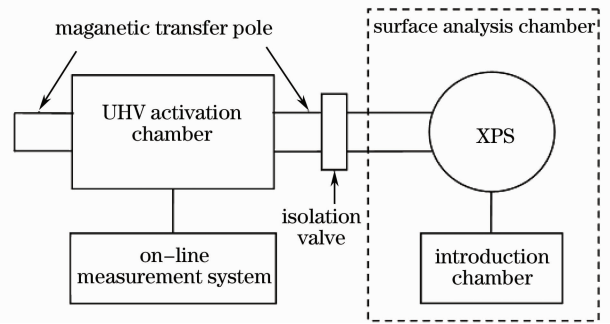


图 1 超高真空激活与表面分析系统

Fig. 1 Schematic diagram of UHV activation and surface analysis system

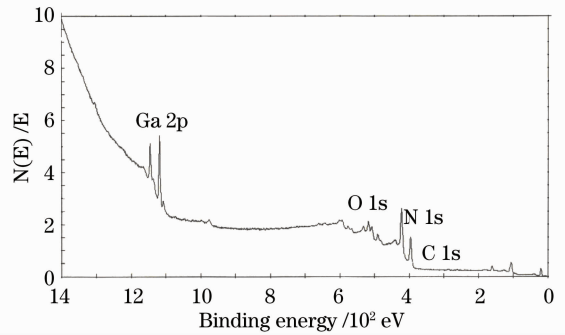


图 2 化学清洗后 GaN(0001)表面的 XPS 全谱

Fig. 2 XPS spectrum of GaN(0001) surface after chemical cleaning

下要求^[6]:

1) 合理设置加热最高温度 T 的大小。在该温度下应能保证 Ga 的氧化物、N 的氧化物以及碳化物从表面脱附,这样才能获得一个 Ga, N 含量稳定的 GaN 表面。

2) 合理设置在温度 T 下需要保持的时间 D 。在时间 D 内 GaN 表面的氧化物能够完全去除,而且使碳的含量降低到一个原子单层的 1% 以下。

3) 合理设置加热开始时从室温到温度 T 的上升速率以及加热净化结束后从温度 T 冷却至室温的下降速率。因为在加热过程中要保证系统的超高真空状态,这样才能避免 GaN 表面再次受到残余气体的污染。

参考国外实验^[7,16,17]及本实验室系统条件,设置最高温度 T 为 $710 \text{ }^\circ\text{C}$ 。图 3 给出了实验中 GaN 样品加热净化进程的曲线以及加热净化过程中激活室真空度的变化曲线,具体的进程是:前 10 min 设定温度从 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 线性增长到 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,从 10~100 min,设定温度从 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 线性增长到 $550 \text{ }^\circ\text{C}$,从 100~160 min,设定温度从 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 线性增长到 $710 \text{ }^\circ\text{C}$,从 160~180 min,温度稳定在 $710 \text{ }^\circ\text{C}$,从 180~240 min,设定温度从

710 °C 线性下降到 300 °C, 之后自然冷却, 1 h 左右降到约 75 °C。由系统真空度的变化可以看出, 在温度达到 710 °C 时, 真空度明显下降, 说明此时污染物以气体形式释放出来。在加热过程中分别在 200 °C, 550 °C 和 710 °C 对 GaN(0001) 表面进行 XPS 分析, 得到碳的含量变化图如图 4 所示。从图中可以看出, 710 °C 退火后表明碳元素含量已经非常微小。在加热过程中分别取加热后的 GaN 表面对其进行 XPS 分析导致表面再次被污染, 因此分析结束后再次按照如图 3 设置加热步骤, 再次加热后直接在激活室中对其进行激活, 这种加热净化工艺的可行性在后续的成功激活也得到了验证。

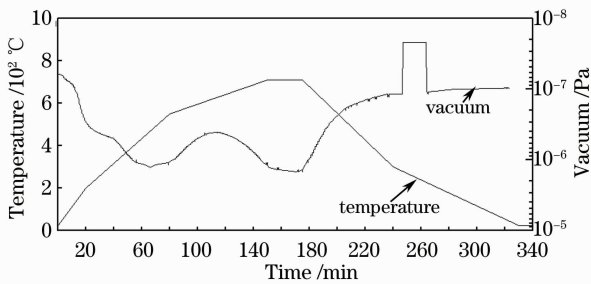


图 3 加热净化过程中激活室真空度的变化

Fig. 3 Vacuum degree variation of activation chamber during the heat cleaning

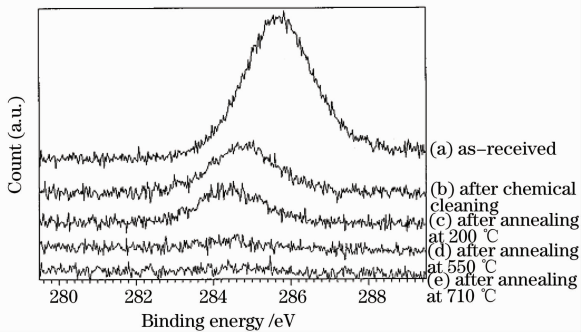


图 4 GaN(0001) 面的 C 1s XPS 谱峰图

Fig. 4 XPS of C 1s core level from GaN (0001) layer

2.2 激活工艺

斯坦福大学 Machuca 等^[7]的实验证明采用 Cs 单独激活便可使 GaN 光电阴极取得较高的量子效率, 后续的 Cs, O 交替激活对量子效率的贡献不大。在以往本实验室里进行的 GaAs 激活实验证明, 采用的 Cs 源持续, O 源断续与高低温激活相结合的激活工艺才能使 GaAs 达到负电子亲和势表面^[8]。杜晓晴等^[13]对同样掺杂浓度的 P 型 GaN 表面依次进行高温净化, Cs/O 激活、低温净化, Cs/O 激活的高低温两步光阴极制备实验。结果表明, 高温净化后的 Cs/O 激活可制备出量子效率极值约为 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。经过多次激活实验验证, 对于 GaN 光电阴极, 高低温两步激活不能进一步提高量子效率^[9]。在激活过程中一直保持 Cs 开, 以防止 O 源过量影响激活过程中有效偶极子的形成。综合考虑以上因素, 最后确定的实验激活工艺为: Cs 单独激活一段时间至光电流达到极大值, 然后 Cs 源持续、O 源断续进行 Cs/O 交替激活。激活过程中由多信息量在线监控系统测得的光电流如图 5 所示, 并在每次改变 Cs, O 源电流时记录在线测得的光电流值。

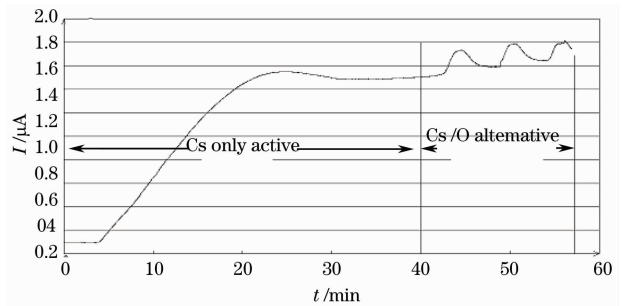


图 5 激活过程中的光电阴极表面光电流的变化

Fig. 5 Photocurrent curve of photocathode during activation

Cs 源电流在 3 min 内从 0.5 A 逐渐调到 1.6 A, 在激活开始后约第 4 min 光电流开始明显的增长过程, 这种增长趋势一致持续到第 25 min, 此时光电流也达到了第一个极值 1.546 μA , 不再上升, 表明 Cs 已经过量, 在激活开始 30 min 时光电流降到 1.50 μA , 在激活开始 35 min 时光电流降到 1.481 μA , 在长达 10 min 的 Cs 过量情况下, 光电流还是下降了, 出现了“Cs 中毒”现象。保持 Cs 过量状态, 直到第 40 min, 光电流的值反而显得相对稳定。

激活开始 40 min 时导入 O, O 源电流从 0.5 A 逐渐调到 1.55 A。激活开始 41 min 时光电流上升, 激活开始约 44 min 24 s 时光电流徘徊在约 1.722 μA 附近。此时关闭 O 源, 光电流继续上升, 激活开始约 45 min 时光电流达到首次 Cs, O 共同激活下的极值 1.729 μA 。第一次导入 O 时, 光电流有较明显的增长, 相比于单独导入 Cs 时光电流极值 1.546 μA 。首次 Cs/O 交替光电流的增长幅度为 11.8%。48 min 时光电流下降到 1.585 μA , 此时第二次导入 O, 光电流在第 50 min 21 s 时达到 1.778 μA , 此时关闭 O

源,光电流继续上升,激活开始约 50 min 35 s 时光电流达到第二次 Cs/O 交替下的极值 $1.785 \mu\text{A}$ 。第二次 Cs/O 交替光电流增长幅度约为 3%,激活开始约 56 min 10 s 时光电流达到第三次 Cs/O 交替下的极值 $1.812 \mu\text{A}$ 。第三次 Cs/O 交替光电流增长幅度约为 1.5%。之后的 Cs/O 交替循环对光电流的增长作用已经非常小了,增长幅度也远不如 GaAs 阴极的 Cs/O 激活过程。说明对 GaN 光电阴极的激活,Cs 的导入起到主要作用。进 O 光电流有显著增长,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存在较大差异^[14,15]。两种阴极激活工艺的差异可用双偶极层模型来解释^[4]。

3 量子效率分析

实际应用中常用量子产额来表征 NEA 光电阴极的光谱响应特性,量子产额能够科学地反映出阴极光电发射能力的大小,也是衡量阴极制备水平最直观的参数之一^[10]。光电阴极量子效率的定义为光生电子数与入射光子数的比值。根据光电发射 3 部模型,反射式 NEA GaN 光电阴极量子产额 Y_r 由下面公式决定:

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

式中 P 为光电子表面逸出几率, 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 的增加,量子产额增加。

文中的 GaN 光电阴极激活结束后,在 220~400 nm 范围内测量其光谱响应,通过 MatLab 运用公式计算后得到量子效率曲线如图 6 所示。因激活室窗口对紫外光的限制,230 nm 以下的波段对应的量子效率数值没有给出,曲线给出了 230~400 nm 范围内阴极量子效率 Y_r 的变化情况。由图可见,在 230 nm 处得了最大的量子效率,随着波长的增大,量子效率减小,在 GaN 光电阴极阈值 365 nm 处有接近 1% 的量子效率,在 400 nm 处的量子效率为 0.18%。曲线在阈值处表现出良好的锐截止特性,230 nm 和 400 nm 之间的抑制比率超过 2 个数量级。阈值处的锐截止特性说明激活成功后的 GaN 光电阴极表现出了明显的 NEA 特性,NEA 特性的成因是 Cs,O 在表面形成了偶极层,降低了表面真空势垒。

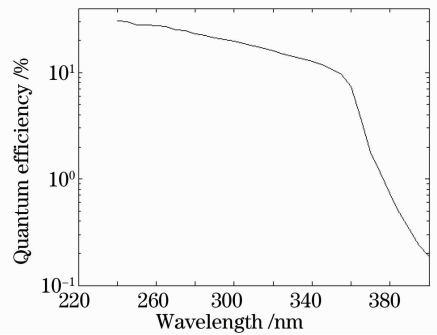


图 6 激活后反射式 GaN 光电阴极量子效率曲线
Fig. 6 Quantum efficiency curve of reflection-mode GaN photocathode after activation

与斯坦福大学 Machuca 得到的量子产额^[7]比较发现,在较长波段(光子能量较小)本文的实验结果较为理想,而在较短波长范围本文的实验结果要差一些。分析原因,对结果产生影响最大的实验条件差异应是实验中所采用材料的掺杂浓度不同所致,Machuca 实验中所采用的 Mg 掺杂 p 型 GaN 基片与本实验采用的基片结构相同,掺杂浓度约为 $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ^[7],高出了约一个数量级,表面能带弯曲程度更大,区域更窄,所以使得电子的表面逸出几率增大,有利于量子效率的提高。由此可以证明运用本套工艺流程,加工更高掺杂浓度的 GaN 基片,将得到发射性能更好的 GaN 光电阴极。

4 结 论

本文利用自行研制的在线超高真空激活系统与表面分析系统,完成了光电阴极清洁工艺的分析,并结合在线观测到的光电流,确定了先 Cs 单独激活,然后 Cs 源持续、O 源断续的激活工艺。确定了一套既高效又便于操作的用 GaN 基片制备负电子亲和势 GaN 光电阴极工艺流程为 1) 化学清洗[V(H₂SO₄):V(H₂O₂):V(H₂O)体积比为 4:1:1];2) 加热净化(最高温度 710 ℃);3) 高温激活(Cs 单独激活,后续 Cs/O 激活);4) 光源照射测光谱响应并计算量子效率曲线。

激活成功后得到的光电阴极发射性能良好,量子效率曲线分布与理论值吻合得很好,证明了这套制备流程的正确性。

参 考 文 献

- Li Huirui, Shen Tujun, Dai Liying *et al.*. GaN based negative electron affinity photocathode[J]. *Optoelectronic Technology*, 2007, 27(2): 73~77
- 李慧蕊, 申屠军, 戴丽英 等. 负电子亲和势氮化镓光电阴极[J]. *光电子技术*, 2007, 27(2): 73~77

- 2 Tong Xinglin, Luo Mengze, Jiang Desheng *et al.*. Research development on GaN films grown by laser deposition[J]. *Laser Journal*, 2006, **27**(1): 5~7
童杏林, 罗梦泽, 姜德生等. GaN 薄膜制备及脉冲激光沉积法的研究进展[J]. *激光杂志*, 2006, **27**(1): 5~7
- 3 Qiao Jianliang, Niu Jun, Yang Zhi *et al.*. Study of NEA GaN photocathode surface model [J]. *Optical Technique*, 2009, **35**(1): 145~151
乔建良, 牛 军, 杨 智等. NEAGaN 光电阴极表面模型研究[J]. *光学技术*, 2009, **35**(1): 145~151
- 4 Qiao Jianliang, Tian Si, Chang Benkang *et al.*. Activation mechanism of negative electron affinity 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
- 5 L. Zhi, S. Yun, Francisco Machuca *et al.*. Optimization and characterization of III-V surface cleaning[J]. *J. Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2003, **21**(4): 1953~1958
- 6 Du Xiaoqing. Study of High Performance GaAs Photocathode [D]. (Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2005. 63~64
杜晓晴. 高性能 GaAs 光电阴极研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005. 63~64
- 7 Francisco Javier Machuca. A Thin-Film P-Type GaN Photocathode: Prospect for a High Performance Electron Emitter [D]. Stanford: Stanford University, 2003. 15~29
- 8 Du Xiaoqing, Chang Benkang, Wang Guihua *et al.*. (Cs, O) activation technique of NEA photocathode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 826~829
杜晓晴, 常本康, 汪贵华等. NEA 光电阴极的(Cs,O)激活工艺研究[J]. *光子学报*, 2003, **32**(7): 826~829
- 9 Duo Xiaoqing, Chang Benkang, Qian Yunsheng *et al.*. Activation technique for NEA GaN 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
- 10 Zou Jijun, Chang Benkang, Yang Zhi. The quantum efficiency calculation of exponential doping GaAs photocathode [J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(5): 2992~2997
邹继军, 常本康, 杨 智. 指数掺杂 GaAs 光电阴极量子效率的理论计算[J]. *物理学报*, 2007, **56**(5): 2992~2997
- 11 Liu Yibing, Huang Xinmin, Liu Guohua. Research for GaN based materials and epitaxy growth technologies [J]. *Nanomaterial & Structure*, 2008, **45**(3): 153~157
刘一兵, 黄新民, 刘国华. GaN 基材料及其外延生长技术研究 [J]. *纳米科学与技术*, 2008, **45**(3): 153~157
- 12 Liu Guoqiang, Zeng Yiping, Duan Ruifei *et al.*. Selective area growth and characterization of GaN grown on c-sapphire by hydride vapor phase epitaxy [J]. *J. Semiconductors*, 2008, **29**(3): 530~533
林郭强, 曾一平, 段瑞飞等. HVPE 汽相外延法在 c 面蓝宝石上选区外延生长 GaN 及其表征[J]. *半导体技术*, 2008, **29**(3): 530~533
- 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 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
- 15 Zou Jijun, Chang Benkang, Du Xiaoqing *et al.*. The effect of Cs/O activation current ratio on GaAs photocathode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(10): 1493~1496
邹继军, 常本康, 杜晓晴等. 铯氧比对砷化镓光电阴极激活结果的影响[J]. *光子学报*, 2006, **35**(10): 1493~1496
- 16 M. Diale, F. D. Auret, N. G. van der Berg *et al.*. Analysis of GaN cleaning procedures [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **246**(1-3): 279~289
- 17 O. E. Tereshchenko, G. E. Shaibler, 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): 1949~1952