

NEA GaN 光电阴极第一性原理研究

任 彬^{1,2,3}, 石 峰^{1,2}, 郭 晖^{1,2}, 江兆潭³, 程宏昌^{1,2}, 焦岗成^{1,2}, 苗 壮^{1,2}, 冯 刘^{1,2}

- (1. 微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065;
2. 北方夜视科技集团股份有限公司, 云南 昆明 650223;
3. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081)

摘 要: 采用基于密度泛函理论(DFT)框架下广义梯度近似投影缀加平面波方法,在六方结构 GaN 结构优化的基础上,计算了 GaN(0001)A 面吸附 Cs 后功函数变化,指出吸附系统表面形成了一个有效的 GaN–Cs 电偶极子层,降低了原本的 GaN 表面势垒,形成更加有利于电子逸出的外光电发射效应特性。接着图示吸附 Cs、O 后的电子结构,指出吸附原子和衬底之间的键合。六方结构 GaN 材料的光学性质通过 Kramers–Kronig 关系得出。根据 GaN 的介电函数谱,得出了 254nm 光波长下以 GaN 为激活层材料的反射式光电阴极在不同少数扩散长度下的内量子效率。计算结果表明六方结构 GaN (0001)A 面是可见光盲光电阴极的优良发射表面,且 254 nm 处的量子效率可达到 60%,远大于碱金属卤化物紫外光电阴极。

关键词: GaN; 第一性原理; 可见光盲; 负电子亲和势

中图分类号: TN23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007–2276(2015)09–2752–05

First principle study on NEA GaN photocathode

Ren Bin^{1,2,3}, Shi Feng^{1,2}, Guo Hui^{1,2}, Jiang Zhaotan³, Cheng Hongchang^{1,2}, Jiao Gangcheng^{1,2},
Miao Zhuang^{1,2}, Feng Liu^{1,2}

- (1. Science and Technology on Low–Light–Level Night Vision Laboratory, Xi’an 710065, China;
2. North Night Vision Technology Group Co., Ltd, Kunming 650223, China;
3. Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Using the projected augmented wave potential based upon the density functional theory within the gradual gradient approximation approach, after the optimization of wurtzite structure GaN, the affinity variation of Cs atoms adsorbed on GaN (0001)A surface was calculated, which proving that an effective GaN–Cs dipole layer was formed, and be good for electrons escaping form the substrate. The electronic structure of adsorbed Cs and O on GaN (0001)A surface was also calculated, which pointed out the bonding of Cs and GaN substrate. Furthermore, the internal quantum efficiency of reflect photocathode of GaN material on various minority carrier diffusion length were derived from dielectric functions theoretically. The calculated results demonstrate that GaN (0001)A surface is an excellent emitter for visible–blind photocathode, and the efficiency at 254nm can reach up to 60%, far more than other alkali halide UV photocathodes.

Key words: GaN; first principle; visible–blind; NEA

收稿日期:2015–01–12; 修订日期:2015–02–10

基金项目:微光夜视技术重点实验室基金(J20130501)

作者简介:任彬(1981–),男,高级工程师,硕士,主要从事外延材料生长。Email: robinson_cv@163.com

0 引言

GaN 材料由于禁带宽度大, 热导高和较低的介电常数, 是第三代半导体材料的重要组成部分, 在蓝绿发光二极管、大功率器件及紫外探测器等领域具有广泛的应用前景。尤其是日盲波段和可见光盲波段的紫外探测技术在导弹发射探测、导弹逼近告警、制导、紫外通讯等军事方面有巨大的应用需求^[1-4]。

GaN 及 GaN 基材料不仅可以制作固态探测器, 而且由于其较低电子亲和能, 它同时也是很多科研工作人员和工程技术人员一直追求的新型负电子亲和势(NEA)半导体材料。经过研究认为, 不仅因为它可以被制备成具有和 GaAs 光电阴极类似的有效负电子亲和势光阴极, 而且还是比 GaAs 光电阴极更加接近真正意义上的负电子亲和势光阴极^[5]。

近年来, 尽管利用 GaN 及 GaN 基材料制作固态探测器已报道较多, 但 GaN 及 GaN 基光电阴极仍然还处于在实验室研制阶段。文中采用密度泛函理论的投影缀加平面波赝势法, 对 GaN (0001)A 吸附 Cs 后的电子亲和能的变化进行了计算, 并分析了在吸附 Cs 后的基础上引入 O 吸附后的整个吸附系统的电子结构, 最后计算了 GaN 的光学性质, 并分析了以 GaN 材料为光电阴极材料的反射式光电阴极在不同电子扩散长度下的特征波长量子效率, 以便为实验研究提供有意义的参考。

1 理论模型和计算方法

1.1 模型

GaN 一般有 3 种晶体结构, 即纤锌矿结构、闪锌矿结构和盐岩结构。在通常环境条件下, 大块 GaN 的热动力学稳定结构为纤锌矿结构。纤锌矿结构具有 6 角原胞, 因此, 具有两个晶格常数 c 和 a 。纤锌矿结构由两个互相贯穿的 6 角密排子晶格构成, 每个子晶格具有一种原子沿 c 轴偏移 $5/8$ 原胞高度 ($\frac{5}{8}c$)。室温下晶格常数, $a=0.319\text{ nm}$, $c=0.5189\text{ nm}$ 。计算采用的平板模型, 下方为 GaN 体材料, 共包含 8 个 Ga 原子和 8 个 N 原子, (0001)A 表面上方为 2 nm 厚的真空层。如图 1 所示。

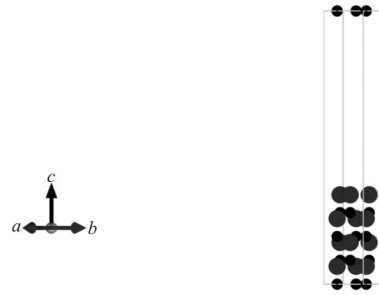


图1 GaN 平板模型

Fig.1 GaN slab model

1.2 计算方法

文中采用密度泛函理论的投影缀加平面波赝势法, 交换-关联能用广义梯度近似(GGA)来描述。计算中晶格常数取实验值, 表面吸附模型采用平板模型, 能量的计算在倒易空间中进行。离子实与价电子之间的相互作用用投影缀加平面波赝势(PAW)而非超软赝势(USPP)来描述, 理由是 PAW 赝势比 USPP 赝势具有更高的精确性^[6], 平面波截止能量 $E_{\text{cut}}=300\text{ eV}$, K 网格(K-mesh)的大小为 $13\times 9\times 1$, 能量收敛精度为 $1\times 10^{-5}\text{ eV/atom}$, 原子之间的相互作用力收敛精度为 $1\times 10^{-3}\text{ eV/atom}$ 。参与计算的元素电子态为 $\text{N}3s^23p^3$, $\text{Cs}5s^25p^66s^1$, $\text{Ga}3d^{10}4s^24p^1$, $\text{O}2s^22p^4$ 。

2 计算结果与讨论

2.1 Cs 致功函数降低

清洁 GaN(0001)A 面是弛豫表面, 表面原子在纵向发生位移, 故研究表面吸附系统理论上讲应该在弛豫表面进行。但由于吸附又会使表面趋于未弛豫的情况。为简单起见, 考虑在理想 GaN(0001)A 面进行 $\Theta=1\text{ ML}$ Cs 吸附。计算得到的沿 Z 轴的功函数如图 2 所示。从图 2 可以看出: $E_{\text{vac}}=7.658\text{ eV}$, $E_{\text{Cs}}=2.192\text{ eV}$, 故 GaN(0001)A 面在吸附 $\Theta=1\text{ ML}$ Cs 后, 功函数降低了 5.466 eV 。对比 Cs 元素的电子亲和能 2.14 eV ^[7], 两者相差约 0.05 eV , 可以看出: 当在 GaN(0001)A 面吸附 Cs 量达到 1 ML 后, Cs 元素的自然属性已基本完全体现。根据相关报道, GaN 的电子亲和能多集中在 $3.1\sim 3.6\text{ eV}$ ^[8] 之间, 而吸附 $\Theta=1\text{ ML}$ Cs 后, 整个吸附系统的功函数降低到 2.192 eV , 说明吸附系统表面形成了一个有效的 GaN-Cs 电偶极子层, 降低了原本的 GaN 表面势垒, 形成更加有利于电子逸出的外光电发射效应特性。

自洽计算后的结构同时表明:Cs 原子吸附在 Ga 原子附近,这与 Cs 吸附在 GaAs 表面的情况类似。

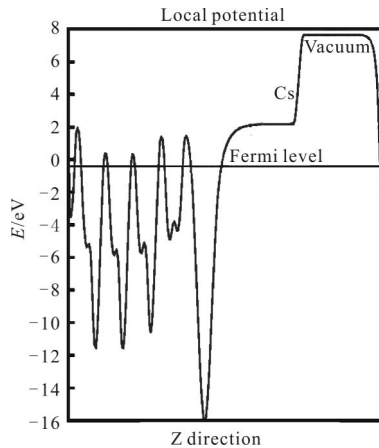


图 2 GaN(0001)A 吸附 Cs 后的功函数
Fig.2 Workfunction of GaN(0001)A after Cs adsorption

2.2 Cs、O 吸附电子密度

在 GaN (0001)A 面吸附 $\Theta=1$ ML Cs 后的基础上,继续增加 $\Theta=1$ ML O 吸附。再次重新进行结构优化,并在结构优化基础上进行自洽计算后,得到吸附系统的电子密度如图 3 所示。可以看出:Cs 的电子密度减少,一般认为是 Cs 原子吸附到 GaN 表面后,Cs 原子给出外层电子后,变为正离子 Cs^+ ,补偿的负电荷处于半导体空间电荷层或表面态上,使 Cs-GaN 键具有离子特性。为进一步显示 Cs、O、Ga 之间的化学键,笔者也画出其在 XY 平面上的投影轮廓图,如图 4 所示。从图 3 和图 4 中可以看出:首先吸附的 Cs 与第一层 Ga 原子之间形成显著的化学键,而且 Cs 与 O 之间也形成明显的化学键。随后的吸附能对比计算也证明 Cs、O 在 GaN (0001)A 面形成协同共化学吸附而非局域畴结构的竞争性共化学吸

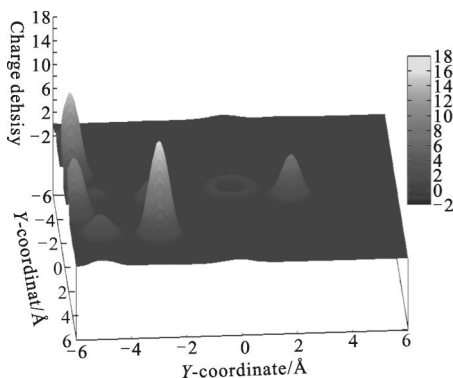


图 3 GaN(0001)A 吸附 Cs、O 系统电子密度三维图
Fig.3 Electronic structure of GaN(0001)A adsorption of Cs and O system

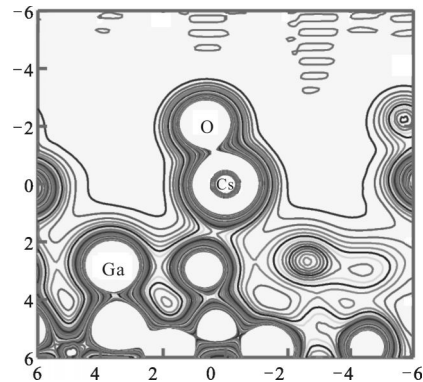


图 4 GaN(0001)A 吸附 Cs、O 系后的电子密度投影轮廓图
Fig.4 Projection electronic structure of GaN(0001)A adsorption of Cs and O system

附(坐标单位 $\text{\AA}=10^{-10}$ m)。

2.3 光学性质

在线性响应范围内,固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介电函数 $\epsilon(\omega)=\epsilon_1(\omega)+i\epsilon_2(\omega)$ 来描述,其中虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 由占据轨道波函数和非占据轨道波函数之间的动量跃迁矩阵元来计算,如公式(1)所示。

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{V_c^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{n,n'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn) (1-f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (1)$$

$\hbar\omega$ 为入射光子能量; V 为原胞体积; p 为动量算符; $|kn\rangle$ 为晶体波函数, $f(kn)$ 为 Fermi 分布函数。介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以通过 Kramers-Kronig 关系由虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 推出。如公式(2), M 为积分初值。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (2)$$

其他光学常数如折射率 $n(\omega)$, 消光系数 $k(\omega)$, 反射率 $R(\omega)$ 以及吸收系数 $I(\omega)$ 都可以由复介电常数得出:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (3)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (4)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5)$$

透射率 $T(\omega)$ 可以由下式确定:

$$T(\omega) = 1 - R(\omega) - I(\omega) \quad (6)$$

计算得到的 GaN 的介电常数如图 5 所示。

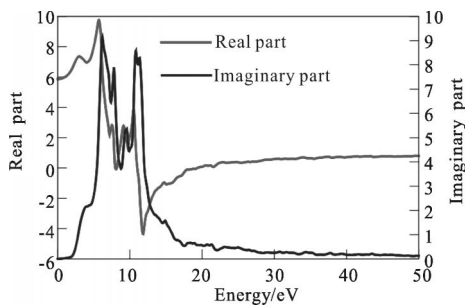


图 5 GaN 的介电常数

Fig.5 Dielectric function of GaN

在计算 GaN 光吸收系数之前,先计算了六方结构 GaN 的能带图如图 6 所示,可见 GaN 为直接带隙半导体,计算得到的禁带宽度为 1.698 eV,与实验值 3.4 eV 相比偏低,这是由于 DFT 理论没有考虑激发态的原因造成的。为了得到光吸收系数,利用剪刀算符进行 1.7 eV 的平移,得到的吸收系数如图 7 所示。

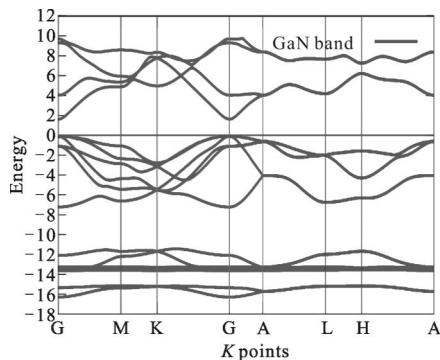


图 6 GaN 能带图

Fig.6 GaN band structure

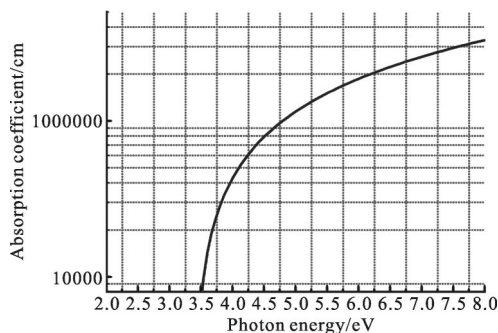


图 7 GaN 的光吸收系数

Fig.7 Absorption index of GaN

2.4 量子效率

对反射式光电阴极量子效率,在表面复合速率远大于扩散速率前提下,通过对扩散方程求解得到^[7-8]。

$$Y_{im} = \frac{\alpha L(1-R)}{1+\alpha L} \quad (7)$$

式中: α 为 GaN 材料的光吸收系数; R 为阴极表面的光反射率,初步计算中暂不考虑 R 的影响。考虑工艺生长因素对少子扩散长度的影响,在扩散长度 50 nm、100 nm、120 nm、150 nm、180 nm、200 nm 时,得到的内部量子效率的曲线如图 8 所示。在不同的少子扩散长度下,254 nm 处的量子效率分别为 27%、43%、58%、53%、58%、60%。

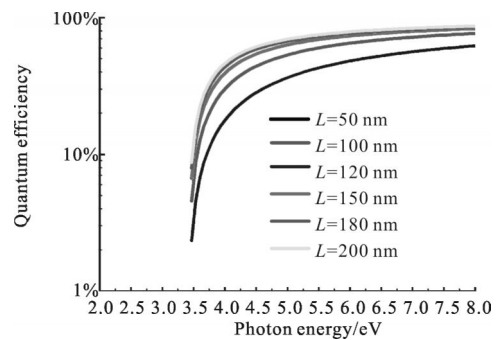


图 8 内量子效率计算

Fig.8 Quantum efficiency of GaN refractive photocathode

3 结论

文中采用密度泛函理论的投影缀加平面波赝势法,计算了 GaN (0001)A 面吸附系统的电子结构和 GaN 的光学性质,并分析得出了不同电子扩散长度下,反射式 GaN 光电阴极在特征波长 254 nm 下的量子效率。计算结果表明:

(1) 在六方结构 GaN(0001)A 面吸附 $\theta=1$ ML Cs 后,吸附系统表面形成了一个有效的 GaN-Cs 电偶极子层,降低了原本的 GaN 表面势垒,形成更加有利于电子逸出的外光电发射效应特性。

(2) 在六方结构 GaN(0001)A 面吸附 $\theta=1$ ML Cs 和 $\theta=1$ ML O 后,Cs 与表层 Ga 原子和共吸附的 O 原子形成显著的化学键,表明 Cs、O 之间的协同共化学吸附;

(3) 通过对六方结构 GaN 的光学性质的计算,得到 GaN 反射式光电阴极的理论内量子效率。

后续将进一步研究建立更大结构的超胞体系,以模拟更小吸附量的吸附系统电子结构情况,分析 Cs、O 吸附对电子亲和能的影响。

参考文献:

- [1] Huang Xin, Luo Muchang, Zhou Xun. Modeling and simulation of the back -illuminated AlGaIn/GaN based photodetectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(11): 2071-2077. (in Chinese)
黄鑫, 罗木昌. 背照式 AlGaIn/GaN 基光电探测器的结构设计及性能模拟[J], 红外与激光工程, 2011, 40(11): 2071-2077.
- [2] Li Xiangyang, Xu Jintong, Tang Yingwen, et al. GaN based ultraviolet detectors and its recent development [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(3): 276-280.
李向阳, 许金通, 汤英文, 等. GaN 基紫外探测器及其研究进展, 2006, 35(3): 276-280.
- [3] Zhao Wenbo, Zhou Xun, Li Yanjoing, et al. Design of back -illuminated solar -blind AlGaIn photodetectors with high quantum efficiency[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(12): 3358-3362. (in Chinese)
赵文伯, 周勋, 李艳炯, 等. 背照式高量子效率 AlGaIn 日盲紫外探测器设计 [J]. 红外与激光工程, 2013, 42(12): 3358-3362.
- [4] Liu Xiujuan, Li Chao, Wang Jianlu, et al. Novel solar-blind photodetector using AlGaIn in combination with a PVDF film [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42 (11): 3035-3039. (in Chinese)
刘秀娟, 李超, 王建禄, 等. 结合 AlGaIn 和 PVDF 的新型日盲紫外探测器的研究 [J]. 红外与激光工程, 2013, 42(11): 3035-3039.
- [5] Wu C I, Kahn A. Negative electron affinity and electron emission at cesiated GaN and AlN surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 162-163: 250-255.
- [6] Kresse G, Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59, 1758-1763.
- [7] Chang Benkang. GaAs Photocathodes[M]. Beijing: Science Press, 2012: 155.
常本康. GaAs 光电阴极[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 155.
- [8] Hao Guanghui, Chang Benkang. A study of spectral response for reflective -mode GaN photocathodes in UVA band. [J]. *Acta Phys Sin.*, 2013, 62 (9): 097901_1-097901_5. (in Chinese)
郝广辉, 常本康. 近紫外波段 NEA GaN 阴极响应特性的研究[J]. 物理学报, 2013, 62(9): 097901_1-097901_5.