

超高真空系统中的残余气体对 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ 阴极表面光电性质影响的研究*

朱宇轩, 杨明珠**, 何思译

(南京信息工程大学 物理与光电工程学院, 南京 210044)

摘 要: 根据四极质谱仪对超高真空激活系统中残余气体的检测结果, 建立了残余气体在 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}(0001)$ 表面的吸附模型。利用密度泛函理论计算了残余气体分子在 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}(0001)$ 表面的吸附。结果表明, 残余气体提高了表面功函数。功函数的变化是由吸附质与表面之间的偶极矩引起的, 残余气体与阴极材料形成由体内指向表面的偶极矩, 不利于光电子的逸出。在紫外波段, 残余气体吸附表面的吸收系数小于 Cs 原子吸附表面的吸收系数。

关键词: $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}(0001)$ 表面; 密度泛函理论; 残余气体; 功函数; 吸收系数

中图分类号: O462.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2021)01-0017-05

Research on the Influence of Foreign Gases on the Optoelectronic Properties of $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ Photocathode Surface

ZHU Yuxuan, YANG Mingzhu**, HE Siyi

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, CHN)

Abstract: Based on the detection results of quadrupole mass spectrometer (QMS) on ultra high vacuum system, the adsorption systems of residual gases adsorbed on $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}(0001)$ surface were built. Based on density function theory (DFT), the adsorption of residual gases on $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}(0001)$ surface was calculated. Results show that residual gases enhance the surface work function. The changes of the work function were caused by the dipole moments between the adsorbates and the surface. The dipole moments caused by residual gases pointed to the surface from bulk, which was harmful for electron escaping from surface into vacuum. At the ultraviolet waveband, the absorption coefficients of surfaces with foreign gases were smaller than that of the Cs adsorbed surface.

Key words: $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}(0001)$ surface; density functional theory; foreign gases; work function; absorption coefficient

收稿日期: 2020-10-09

* 基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(61705108); 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20170959)

作者简介: 朱宇轩(2000—), 男, 研究方向为氮化镓基光电器件;

杨明珠(1990—), 女, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为紫外半导体光电子器件; (E-mail: ymznuist16@126.com)

何思译(2000—), 男, 研究方向为三五族半导体光电性质的第一性原理计算。

** 通讯作者

引 言

紫外探测技术在紫外预警、臭氧层空洞检测、空间探测等众多领域拥有重要应用价值^[1]。真空紫外探测器件具有响应速度快、性能稳定、噪声低和增益高等特点,受到广泛的关注^[2-3]。光电阴极作为真空型紫外光电器件的核心组成部分,其光电发射性能直接决定了紫外探测器的探测效率。GaAlN光电阴极具有组分、截止波长可调节,负电子亲和势(NEA),日盲等优点,具有良好的特性^[4]。由俄罗斯电子研究中心和日本国立材料研究院研制的 $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{N}$ 、 $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{N}$ 和 $\text{Ga}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{N}$ 光电阴极,截止波长可控制在330 nm和300 nm左右,并且具有较高的量子效率^[5-6]。南京理工大学郝广辉等人以NEA $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 光电阴极为基础制备的紫外像增强器,量子效率可达18.9%^[7]。

NEA光电阴极的制备以超高真空激活系统为依托,在光电阴极完成化学清洗和热清洗后,在超高真空系统中进行铯氧原子吸附,使得阴极表面的电子亲和势低于真空能级,以达到NEA^[8-10]。因此超高真空激活系统中的气压对激活的效果起到关键性作用。根据邹继军等的相关研究,真空系统中的 H_2O 分子对阴极的破坏是可以通过重新铯化恢复的,而 CO_2 对阴极量子效率的影响不可以通过重新铯化恢复^[11]。然而残气吸附于阴极表面,与表面原子相互作用的微观机制却不明晰。根据四极质谱仪的相关检测结果,超高真空系统中的杂质气体主要有 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 和 CO_2 ^[12]。因此,文中建立了 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 和 CO_2 在GaAlN(0001)表面的吸附模型,并基于量子力学计算,得到了吸附体系的吸附能、功函数、态密度、密立根电荷分布和光学性质,从电子结构层面探讨了残余气体对阴极表面的影响。

1 模型建立与计算方法

使用由六个双分子层组成的重复平板几何结构模拟 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0001)表面,每个双层中有一个Ga(Al)阳离子层和一个N阴离子层,杂质气体分子作为吸附物吸附在表面上,以 H_2O 分子为例,其吸附模型的侧视图如图1(a)所示, $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0001)表面的俯视图如图1(b)所示。为了避免分子层之间的相互作用,模型外加了1.5 nm的真空。为了防止顶部和底部平板表面之间的非物理电荷转移,底部的

氮原子用氢原子钝化。在结构优化时,固定下面三个双分子层中原子的位置,以模拟体材料的结构,最上面三个双分子层与吸附的杂质气体分子进行自由弛豫,最终达到最低的能量。基于剑桥大学研制的Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP)^[13]软件包,利用密度泛函理论的平面波赝势方法,进行量子力学的从头计算。计算采用了Perdew Burke Emzerhof(PBE)方法^[14-15]进行参数化。布里渊区积分用Monkhorst-Pack方法^[16]和高度对称的特殊k点采样。截断能设置为400 eV,k点的个数为 $4 \times 4 \times 1$ 。计算都在互易空间进行,超软赝势描述的原子赝势由以下电子配置产生:Ga: $3d^{10}4s^24p^1$, Al: $3s^23p^1$, N: $2s^22p^3$, Cs: $5s^25p^66s^1$, H: $1s$, O: $2s^22p^4$ 和C: $2s^22p^2$ 。

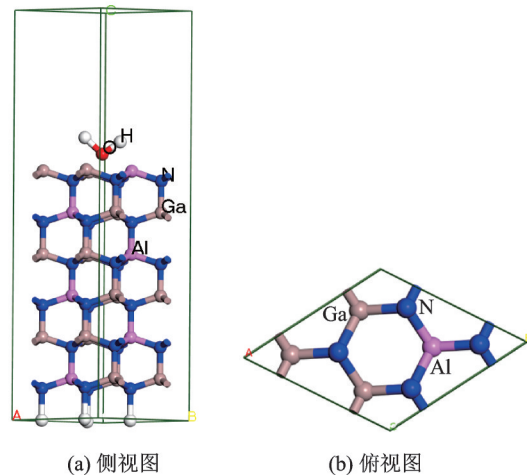


图1 H_2O 分子在 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0001)表面吸附的结构图
Fig.1 Theoretical model of H_2O adsorption on Mg doped $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0001) surface

2 计算结果及分析

2.1 吸附能

残余气体在 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0001)表面的吸附能可表示为^[17]:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{gas}} \quad (1)$$

式中, E_{total} 、 E_{surface} 和 E_{gas} 分别代表吸附系统的总能量、洁净表面的能量和杂质气体的能量。吸附能为负数表示吸附过程是散热的且吸附后系统稳定;吸附能为正数则表示吸附过程是吸热过程且吸附后系统不稳定。计算得到的残余气体的吸附能如表1所示。

由表1可以看出,铯原子在 $\text{Ga}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{N}$ (0001)表面吸附的吸附能为 -2.035 eV ^[18],而残余气体中 H_2 、

表1 残余气体的吸附能

Tab.1 Adsorption energies of different residual gases

吸附物质	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	Cs ^[18]
吸附能/eV	-2.636	-2.125	-2.224	-1.521	-2.412	-2.035

CH₄、H₂O和CO₂的吸附能均小于铯原子,表明这几种残余气体在Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的吸附比Cs原子更容易,这不利于铯的活化。而CO的吸附能略高于Cs原子,但由于吸附能仍为负数,说明CO在表面的吸附也是非常稳定的。残余气体中H₂分子的吸附能最低,因此H₂分子最容易吸附在表面。根据四极质谱仪检测到的结果,真空中的残气中的H₂是最多的^[12],因此理论计算结果和实验结果具有很好的一致性。

2.2 功函数和偶极矩

半导体的功函数是指真空能级与费米能级之间的差值,它标志着半导体材料中的电子从表面逸出进入真空中的难易程度^[19]:

$$\phi = E_{\text{vacuum}} - E_f \quad (2)$$

式中, E_{vacuum} 表示真空能级, E_f 表示费米能级。洁净的Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的功函数为4.360 eV^[20],残余气体在表面吸附后Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的功函数如表2所示。Cs原子吸附导致功函数降低了1.608 eV,然而残余气体的吸附导致了功函数的增高。

为了深入研究功函数变化的作用机理,计算得到了吸附了残余气体的阴极表面的密立根电子分

表2 Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面吸附H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂和Cs之后的功函数Tab.2 Work functions of Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001) surfaces adsorbed with H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂, and Cs

吸附物	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	Cs ^[12]
功函数/eV	4.586	4.673	4.735	4.574	4.842	2.752

布。根据Helmholtz方程,表面偶极矩可根据下式计算得到^[21]:

$$\mu = (1/12\pi)A\Delta\phi/\theta \quad (3)$$

式中, A 表示每个(2×2)表面单元的面积, $\Delta\phi$ 表示功函数。Hogan等人提出了另一种计算表面偶极矩的方法,差分电荷密度 $\Delta\rho$ 定义如下^[22]:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{ads}} + \rho_{\text{GaAlN}} - \rho_{\text{ads/GaAlN}} \quad (4)$$

式中 $\rho_{\text{ads/GaAlN}}$ 代表吸附系统的总电荷密度, ρ_{GaAlN} 和 ρ_{ads} 分别代表洁净表面和吸附物的电荷密度,根据式(5)~(7)可得 z 方向([0001]方向)的总电荷变化及偶极长度:

$$\text{当 } \Delta\rho > 0 \text{ 时, } Q^+ = \sum \Delta\rho \quad (5)$$

$$\text{当 } \Delta\rho < 0 \text{ 时, } Q^- = \sum \Delta\rho \quad (6)$$

$$dz = \frac{\sum \Delta\rho(r_z)z}{Q^+} \Big|_{\Delta\rho(r_z)>0} - \frac{\sum \Delta\rho(r_z)z}{Q^-} \Big|_{\Delta\rho(r_z)>0} \quad (7)$$

则偶极矩可表示为正负电荷值和偶极长度的乘积:

$$P_z = |Q^\pm| \times d_z \quad (8)$$

通过两种方法计算得到了Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面吸附H₂、CH₄、H₂O、CO、CO₂和Cs后的功函数变化、密立根电荷数和偶极矩,如表3所示。

表3 残余气体在GaAlN表面吸附导致的功函数变化、密立根电荷数及偶极矩

Tab.3 Work function variation, Mulliken charge, and dipole moments of Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001) surfaces adsorbed with H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂, and Cs

吸附物	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	Cs ^[18]
功函数变化/eV	+0.226	+0.375	+0.413	+0.214	+0.482	-1.608
吸附物的密立根电荷数	-0.23	-0.15	-0.27	-0.18	-0.26	0.75
P_z	2.232	3.353	3.831	3.197	3.721	5.939
μ/Debye	0.850	1.410	1.553	0.805	1.812	6.046

根据计算所得结果,绘制了Cs原子和残余气体(以H₂O为例)与GaAlN材料形成的表面势垒示意图,如图2所示。根据计算得到的密立根电荷布居数分布可知,Cs原子荷正电,GaAlN材料作为一个整体荷负电,说明Cs原子中的电子向表面内进行了转移,最终形成了由表面外指向表面内部的偶极矩,光电子进入表面弯曲区域后,可在此偶极矩的

牵引下顺利逸出表面,因此该偶极矩是有利于表面功函数降低的有效偶极。相反地,杂质气体分子吸附在GaAlN材料表面,作为整体荷负电,因此形成的偶极由表面内部指向表面外。那么,能带弯曲区的电子在逸出到真空的过程中将会遇到一个此偶极产生的阻力作用,宏观上表现为表面功函数以及表面亲和势的提高。由表3可知,CO₂和H₂O造

成的反向偶极矩最大,对光电阴极的激活最为不利。

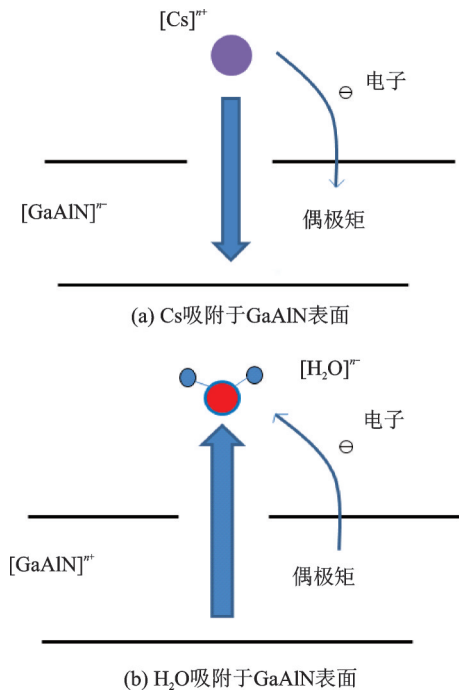


图2 Cs原子和残余气体(以H₂O为例)与GaAlN材料形成的表面势垒示意图

Fig.2 Diagram of dipole moments of Cs-GaAlN and Cs-residual gas (taking H₂O as an example)

2.3 电子结构

洁净的Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面和吸附残余气体后的Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)总态密度图如图3所示。可知,残余气体吸附前后费米能级都在0 eV位置,说明表面并没有被杂质气体氧化。由于吸附后加入了新的原子,在态密度图中出现了新的峰。为更清楚地进行说明,以CH₄和CO为例绘制了分波态密度图,如图4所示。可以看出,CO和CH₄的吸附系统中,C-s态电子都导致了-9.6 eV附近峰值的出现。CO系统中-21.1 eV处的峰值是源于O-s态电子。

为了考查杂质气体对Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的离子性的影响,根据Mori-Sánchez提出的电荷转移系数公式来进行计算^[23]:

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega} \frac{\zeta(\Omega)}{OS(\Omega)} = \left\langle \frac{\zeta(\Omega)}{OS(\Omega)} \right\rangle \quad (9)$$

式中, N 代表计算模型中的原子个数, $\zeta(\Omega)$ 和 $OS(\Omega)$ 分别表示 Ω 原子的拓扑电荷数和标准氧化态,例如Cs的标准氧化态为+1,O的标准氧化态为-2。通过计算,清洁表面和吸附有H₂、CH₄、H₂O、CO、CO₂

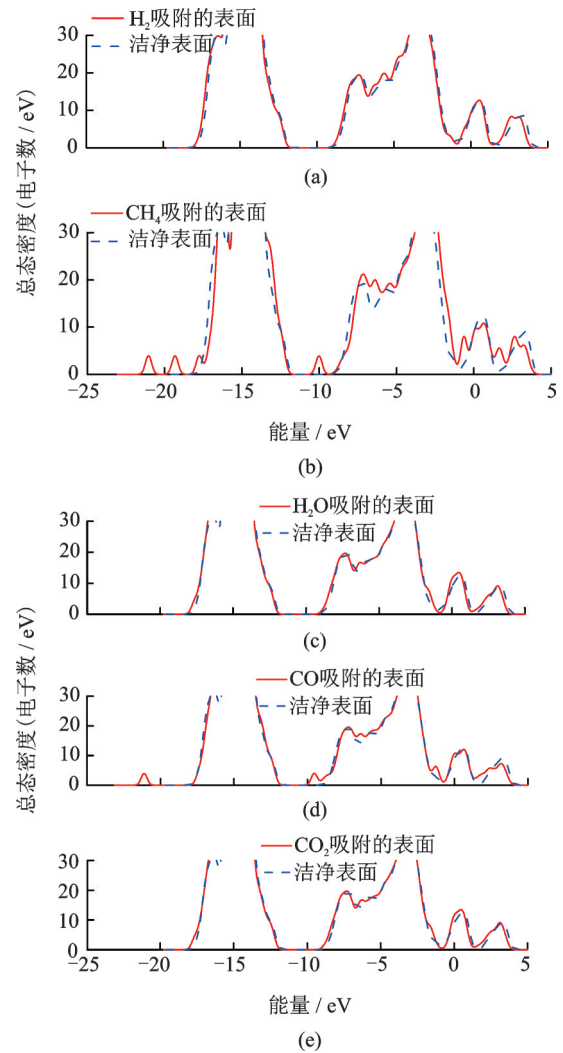


图3 残余气体吸附前后Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的总态密度图

Fig.3 TDOS of Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001) surface and adsorption systems

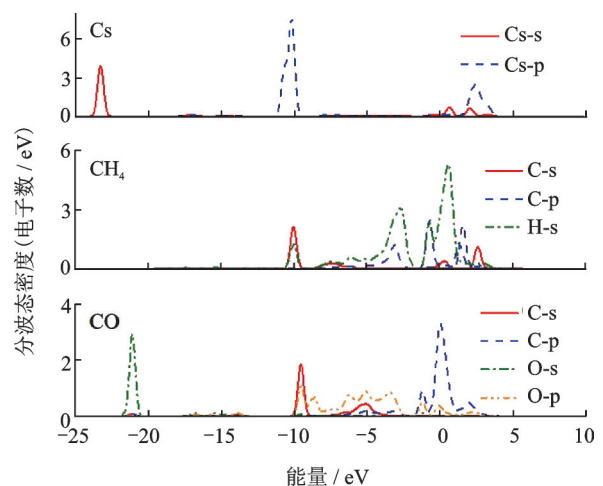


图4 吸附Cs、CH₄和CO后Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的分波态密度图^[18]

Fig.4 PDOS of Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001) surface adsorbed with Cs, CH₄ and CO

和Cs的表面的整体电荷转移指数分别为0.287, 0.274, 0.262, 0.274, 0.256, 0.272和0.291。结果表明,杂质气体吸附使得表面电荷转移指数降低,即表面的离子性减弱,共价性增强。

2.4 吸收谱

计算得到的吸附残余气体前后的Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面的吸收谱如图5所示。对于Cs、H₂、H₂O和CO吸附表面,在大约1 eV的位置出现了新的吸

收峰。然而CH₄和CO₂吸附的表现,该吸收峰并不明显。在3~6 eV范围,残余气体吸附后的表面吸收系数有所增加,但都小于Cs吸附后的表面,说明残余气体的吸附不仅占据了本该属于Cs原子的位置,导致了功函数的增加,对光电阴极紫外段波长的吸收也是不利的。因此提高超高真空系统的纯净度,降低超高真空系统压强对NEA GaAlN光电阴极的制备至关重要。

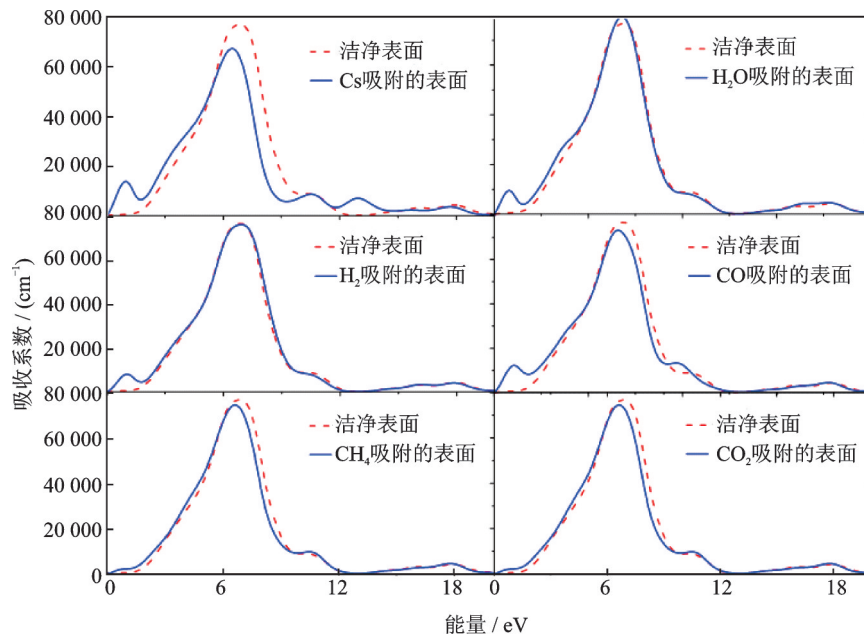


图5 洁净的Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面和吸附后的表面的吸收谱^[18]

Fig.5 Absorption coefficient of clean Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001) surface and adsorption systems

3 结 论

利用第一性原理计算的CASTEP软件,对超高真空激活系统中的残余气体在Ga_{0.75}Al_{0.25}N(0001)表面吸附的电子结构和光学性质进行了计算和讨论。研究表明,残余气体在阴极表面的吸附能均为负数,说明其吸附过程为散热过程,吸附后状态稳定。除CO外,其他气体的吸附能均低于Cs原子,且吸附残余气体后表面功函数增大。根据密立根电荷数分布,可知残余气体吸附后,会与阴极材料形成由体内指向体外的偶极矩,该方向与Cs原子导致的第一偶极矩的方向相反。其中CO₂在阴极表面吸附后使得表面功函数的增长最为显著,说明CO₂对阴极激活的危害最大。通过对电荷转移系数的计算发现,杂质气体吸附使得表面体系的共价性增强。

在紫外波段,吸附杂质气体后的表面的吸收系数都低于吸附Cs原子的表面,说明残余气体对光电阴极在紫外波段的光吸收也有不良影响。研究对提高GaAlN光电阴极的量子效率和稳定性具有一定的理论价值。

致 谢 感谢国家超级计算深圳中心在计算方面提供的软件和硬件支持。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 王晓晖,常本康,钱芸生,等.透射式负电子亲和势 GaN 光电阴极的光谱响应研究[J].物理学报,2011,60(05):745-750.
- [3] 乔建良,常本康,高有堂.NEA GaN 光电阴极的制备及其应用[J].红外技术,2007,29(9):524-527.
- [4] Hao Guanghui,Zhang Yijun,Jin Muchun, et al. The effect of surface cleaning on quantum efficiency in AlGaIn photocathode[J]. Applied Surface Science, 2015, 324: 590-593. (下转第55页)