

GaN 光电阴极激活后的光谱响应分析

王晓晖, 常本康*, 张益军, 侯瑞丽, 熊雅娟

南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏南京 210094

摘要 由于GaN光电阴极的突出性能, 其在紫外探测方面有着广泛的应用。文章在超高真空激活系统中, 对GaN样品进行了Cs/O激活实验, 并分析了激活后反射式的量子效率: 在240~350 nm的紫外波段内, 量子效率约在30%~10%之间, 曲线较为平坦, 在240 nm处达到30%的最大值, 与国外结果对比后发现, 本文获得的GaN光电阴极量子效率在短波段尚有不足。研究了GaN(0001)表面的原子排列, 利用3D模拟了表面原子排列模型, 并推测了Cs在其表面的吸附情况。

关键词 GaN光电阴极; 量子效率; 表面原子排列

中图分类号: TN23 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2655-04

引言

负电子亲和势(negative electron affinity, NEA)光电阴极由于量子效率高、暗电流小、发射电子能量集中等优点, 成为一种性能很好的光电发射材料。窄禁带半导体材料中, 负电子亲和势的GaAs光电阴极在红外和微光探测领域应用已非常广泛。随着人类在航空航天、电子束印刷、紫外通讯、臭氧监测等领域的发展, 对具有紫外响应的宽禁带半导体光电发射材料提出了更高的要求, 而负电子亲和势光电阴极的优良性能使其成为研究的重点, 其中最为理想是负电子亲和势的GaN光电阴极, 其禁带宽度达到了3.4 eV^[1-5]。

GaN紫外光电阴极不仅有较宽的直接带隙, 还具有耐腐蚀、耐高温、抗辐射、太阳盲响应和量子效率高等优点^[6-11]。随着GaN基材料生长技术与生长工艺的重大突破, 阻碍GaN基半导体材料广泛应用的瓶颈问题得到了解决。国外对GaN光电阴极已经进行了大量的实验和研究, Machuca通过Cs/O激活在300 nm处获得了约25%的反射式量子效率^[12]。Shoichi也进行了激活实验, 激活后GaN的反射式量子效率达到了71.9%^[13]。由于实验条件的限制, 国内针对GaN光电阴极的研究尚处于起步阶段。本文利用NEA光电阴极多信息量测试与评估系统, 进行了反射式GaN光电阴极的激活实验, 测试了激活后的量子效率, 并从原子结构方面研究了Cs在GaN(0001)表面吸附的情况。

1 实验部分

GaN(0001)的激活实验在超高真空激活(基底 5.8×10^{-8} Pa)系统中进行, 如图1所示。此系统与表面分析系统相连, 样品可以通过磁力传输杆在两系统之间进行传送。激活光源通过光纤透过石英玻璃窗口入射到超真空系统内, 照射在GaN(0001)样品上。实验过程由多信息量测试系统控制, 并对光电流、真密度、Cs源电流、O源电流进行实时采集。

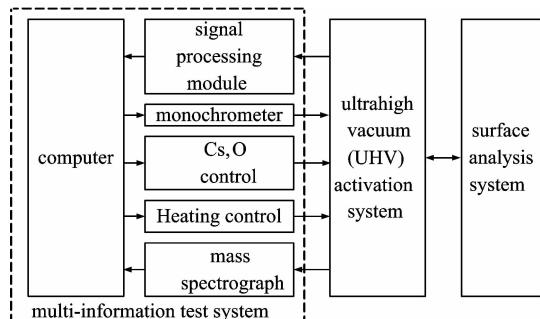


Fig. 1 UHV chamber and surface analysis system

此次实验采用的是MOCVD生长的p型GaN样品。在蓝宝石基底上, 先生长一层厚度约2~3 μm的本征GaN缓冲层, 然后外延一层厚500 nm的p型GaN发射层, 样品的掺杂元素为Mg, 掺杂浓度为 $1.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

收稿日期: 2010-11-26, 修订日期: 2011-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(60871012)资助

作者简介: 王晓晖, 1986年生, 南京理工大学电光学院博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: bkchang@mail.njust.edu.cn

e-mail: bxezwxh@126.com

激活之前要对样品表面进行净化以达到原子级清洁水平。首先对样品进行化学清洗：分别用四氯化碳、丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声波清洗各 5 min，然后用 2 : 2 : 1 的浓硫酸、双氧水和去离子水的混合溶液刻蚀 10 min，最后用去离子水超声波清洗 3 min 完成化学清洗；接下来在超高真空系统中进行加热净化处理，在 700 °C 下保持 20 min，冷却至室温，完成净化过程。

激活过程中用氘灯光源照射样品表面，工作功率为 10 W。激活采用 Cs 源持续，O 源断续交替的方法。控制 Cs 源电流在 2 min 内从 0.5 A 逐渐升到 1.7 A，光电流在开始激活后 25 min 时达到 1.55 μA，在 32 min 时光电流又降到 1.5 μA，不再上升，表明 Cs 已经过量，此时保持 Cs 源持续，开启 O 源，使 O 源电流从 0.5 A 逐渐调到 1.7 A。光电流在 44 min 时重新开始上升，46 min 时达到 1.74 μA，可以发现第一次进 O 后光电流有较明显的增长，随着光电流不再增长，关闭 O 源。待光电流下降时第二次进 O，此时光电流较第一次进 O 时已无明显的增长，之后又做了一次循环，光电流最高达到 1.8 μA，最终稳定在 1.7 μA 左右。激活过程中光电流的变化曲线如图 2 所示。实验可以发现 GaN 激活过程中进 O 后光电流有小幅度增长，但效果远不如 GaAs 那样明显。

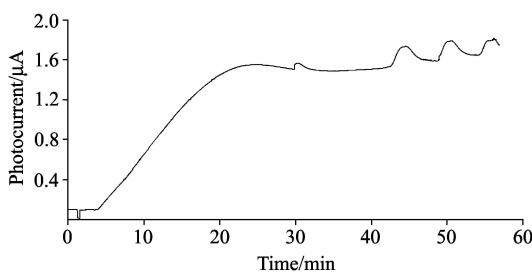


Fig. 2 Photocurrent of GaN activation

2 结果与分析

图 3 是成功激活后反射式 GaN(0001) 的量子效率曲线。图中给出了 240~440 nm 波段的量子效率，可以看出，NEA GaN 光电阴极在 240~350 nm 的紫外波段内量子效率在

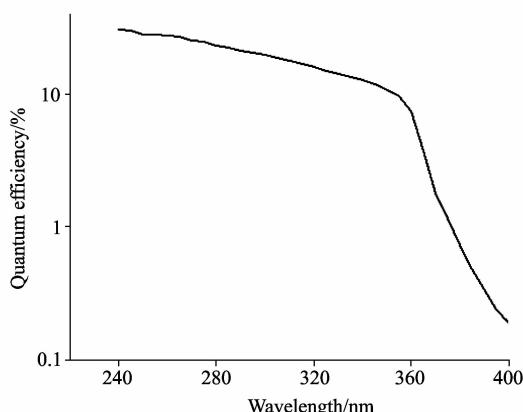


Fig. 3 Quantum efficiency of reflection
GaN(0001) after activation

30%~10% 之间，曲线较为平坦，在 240 nm 处达到最大值 30%。室温下 GaN 的禁带宽度为 3.4 eV，相对应的阈值波长为 364.6 nm，图中可以看到曲线在 365 nm 处量子效率开始迅速下降，形成了明显的拐点，与理论值吻合得很好。

将横坐标转换为光子能量后，即可获得量子效率随光子能量变化的曲线。为了便于比较，我们将本文实验所得的量子效率曲线与斯坦福大学 Machuca 实验中所得的量子效率曲线放到同一坐标系中，如图 4 所示^[12]。从图中可以看到：当光子能量小于 3.6 eV 时，两个曲线基本一致，相对应波长在 344~400 nm；当光子能量大于 3.6 eV 时，Machuca 的实验曲线要优于本文的实验曲线，量子效率大约高 10% 左右，对应的波长在 240~344 nm，此波段内本文实验所得量子效率在 10%~30%，Machuca 得到的量子效率在 20~40%。与斯坦福大学的比较发现：在较长波段我们的实验结果较为理想，而在较短波长范围我们的实验结果要差一些。分析原因，可能由于实验所采用材料的掺杂浓度和生长工艺所致，本文实验所用 GaN 的掺杂浓度为 $1.37 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，而 Machuca 实验中的掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，掺杂浓度高出了约一个数量级。一定程度内高的掺杂浓度有利于表面能带的弯曲，能带弯曲区域更窄，使得电子的表面逸出概率增大，有利于量子效率的提高。对于反射式光电阴极，光的入射面与电子的发射面是同一面，短波段光主要在近表面区域吸收，由于掺杂浓度高，表面能带区域窄，产生的高能光电子容易到达表面并逸出到真空。因此，本文实验中 GaN 材料较低的掺杂浓度导致了短波段的量子效率不如国外的高。

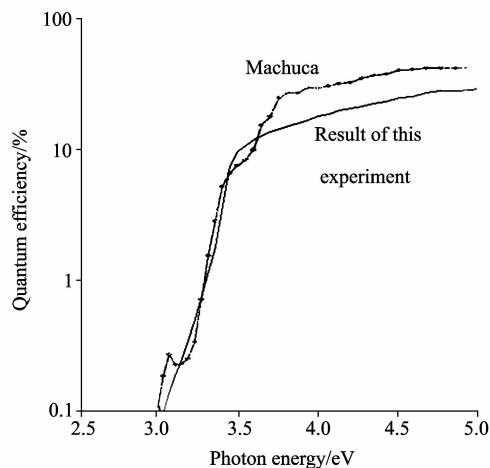


Fig. 4 Compare with QE curve of stanford university

净化后的 GaN(0001) 表面显示了清晰的 p(1×1) 低能电子衍射图样，表面无任何重构^[14]。Mori 用 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)方法分析了未掺杂、p 型和 n 型 GaN 薄膜表面的组分，发现掺杂会使表面组分发生变化：p 型掺杂使表面富 Ga，n 型掺杂使表面富 N^[15]。实验采用的是纤锌矿结构的 p 型掺杂 GaN 材料，理想的 GaN (0001) 表面原子结构模型如图 5 示。图中，(a) 为 GaN (0001) 面俯视图，(b) 为侧视图；大球表示 Ga 原子，小球表示 N 原子。从俯视图中可以看到表面层的 3 个 Ga 原子之间

会形成一个空位，如图中“X”处所示，这样在一个 Ga 原子周围有 3 个空位。当 Cs 吸附到 GaN 表面时，这个空位很可能

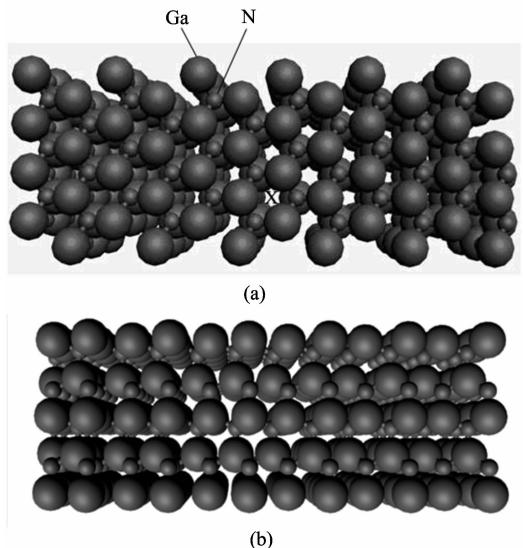


Fig. 5 Planform (a) and side elevation (b) of GaN(0001)

是 Cs 的吸附位置。Machuca 研究发现，激活过程中 Cs 最终的覆盖量为一个单层^[16]，假设 Cs 吸附到 GaN(0001) 面时吸附位置就是此空位位置，那么当空位全被 Cs 占满时，刚好形成一个单层的 Cs 层。

3 结 论

本文采用 Cs/O 激活的方法进行了 GaN(0001) 的激活实验，并根据实验结果绘制了反射式 GaN(0001) 的量子效率曲线。从量子效率图中可以看出此次实验获得的负电子亲和势 GaN 光电阴极达到了较高的水平：在 240~350 nm 的紫外波段内量子效率在 30%~10% 之间，曲线平坦。与国外 GaN 量子效率相比，由于较低的掺杂浓度，本文中的实验结果在短波段尚有不足，所以在以后的工作里可以尝试适当提高掺杂浓度来提高 GaN 的量子效率。根据纤锌矿结构画出 GaN(0001) 面理想的原子排列模型，从图中发现表面层的每三个 Ga 原子之间会形成空位位置，在 Cs 的吸附过程中如果 Cs 全部占满空位刚好可以形成一个单层，初步推测 Ga 原子之间的空位是 Cs 吸附的首选位置。本文为以后进行更深入的负电子亲和势 GaN 光电阴极研究做好了前提。

References

- [1] Moram M A, Sadler T C, Haberlen M, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 261907.
- [2] Masataka Higashiwaki, Srabanti Chowdhury, Brian L Swenson, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 222104.
- [3] Wantae Lim, Jae-Hyun Jeong, Jae-Hoon Lee, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 242103.
- [4] QIAO Jian-liang, CHANG Ben-kang, QIAN Yun-sheng, et al(乔建良, 常本康, 钱芸生, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2010, 59: 3577.
- [5] QIAO Jian-liang, TIAN Si, CHANG Ben-kang, et al(乔建良, 田思, 常本康, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2009, 58: 5847.
- [6] JIA Lu, XIE Er-qing, PAN Xiao-jun, et al(贾璐, 谢二庆, 潘孝军, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2009, 58: 3377.
- [7] ZHOU Mei, ZHAO De-gang(周梅, 赵德刚). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2008, 57: 4570.
- [8] Oswald H W, Siegmund, Anton S Tremsin, et al. Proc. SPIE, 2008, 7021: 70211B.
- [9] Mizuno, Nihashi I T, Nagai T, et al. Proc. SPIE, 2008, 6945: 69451N.
- [10] Oswald H W, Siegmund. Nucl. Instr. and Meth. A, 2004, 525: 12.
- [11] Siegmund O, Vallerga J, Mcphate J. Nucl. Instr. and Meth. A, 2006, 567: 89.
- [12] Machuca F, Liu Z, Sun Y, et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 2003, 21(4): 1863.
- [13] Uchiyama S, Takagi Y, Niigaki M, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 103511-1.
- [14] XIE Chang-kun, XU Fa-qiang, DENG Rui, et al(谢长坤, 徐法强, 邓锐, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2002, 51(11): 2606.
- [15] YUAN Jin-she, CHEN Guang-de, QI Ming, et al(苑进社, 陈光德, 齐鸣, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2001, 50(12): 2429.
- [16] Machuca F, Sun Y, Liu Z, et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 2000, 18(6): 3042.

The Spectral Response Analysis of Activated GaN Photocathode

WANG Xiao-hui, CHANG Ben-kang*, ZHANG Yi-jun, HOU Rui-li, XIONG Ya-juan

Institute of Electronic Engineering and Optoelectronic Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Abstract GaN photocathode has a wide application in ultraviolet detection because of the outstanding performance. GaN photocathode was activated in ultrahigh vacuum (UHV) system by Cs/O_x, and the reflection-mode quantum efficiency (QE) was analyzed. The QE is 30%~10% corresponding to the wavelength 240~350 nm, and the QE curve is flat. The QE reaches the maximum of 30% at 240 nm. Compared with the abroad result, the QE obtained by us is still inadequate at the short wavelength. The atom arrangement of GaN (0001) was studied. The atom arrangement on the surface was simulated by 3D, and in this way the adsorption of Cs on the GaN(0001) was speculated.

Keywords GaN photocathode; Quantum yield; Arrangement of surface atoms

(Received Nov. 26, 2010; accepted Mar. 18, 2011)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社