

## 高温 Cs 激活 GaAs 光电阴极表面机理研究

杨 智, 邹继军, 牛 军, 张益军, 常本康\*

南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094

**摘 要** 研究了高温 Cs 激活过程中, GaAs 光电阴极表面势垒的变化机理。在考虑 GaAs 材料体内负电性 p 型掺杂杂质与材料表面正电性 Cs<sup>+</sup> 所形成的偶极子对表面势垒的作用后, 通过求解均匀掺杂阴极中电子所遵循的一维连续性方程, 得到了反射式均匀掺杂阴极的量子效率公式, 通过求解薛定谔方程得到了到达阴极表面的光电子的逸出概率公式, 利用公式对 GaAs 光电阴极的 Cs 激活过程进行了分析。分析发现, 激活过程中 GaAs 光电阴极的量子效率和光电子的逸出概率正比于偶极子层的电场强度。

**关键词** GaAs 光电阴极; 偶极子; 表面势垒; 量子效率

**中图分类号:** TN223 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)08-2038-05

### 引 言

20 世纪 50 年代, Scheer 和 Van. Laar 在 p 型 GaAs(110) 真空解理面通过 Cs 激活的方式首次得到了具有零电子亲和势的光电阴极<sup>[1]</sup>。由于具有量子效率高, 暗发射小, 光谱响应宽, 长波域可调等优点, GaAs 光电阴极在微光像增强器和极化电子源等领域得到了广泛的应用<sup>[2-6]</sup>。

GaAs 光电阴极体内电子逸出到真空的过程可以通过 Spicer 的三步发射模型得到较好的解释: 第一步入射光把电子从价带激发到导带; 第二步导带中电子运动到阴极表面; 第三步到达表面电子通过隧道效应隧穿阴极的表面势垒并逸出到真空, 从三步发射模型可以看出阴极的表面势垒决定了体内电子逸出到真空的概率。尽管高温 Cs 激活制备 GaAs 光电阴极的工艺已日趋成熟, 但对于表面势垒的变化过程并没有形成统一的观点。多年以来, 激活过程中 GaAs 光电阴极的表面机理一直都是研究的热点。人们提出了很多模型来解释表面势垒的变化过程及逸出功的降低机理, 推测 Cs 在阴极表面存在的化学形态<sup>[7-10]</sup>。Clark 等<sup>[9, 10]</sup>在 Cs 激活后的阴极表面观测到了莫特相变, 并以此为依据提出阴极表面势垒变化是由 GaAs 和吸附在阴极表面的 Cs 形成的异质结引起的。Su<sup>[9, 10]</sup>在利用 X 射线光电子能谱(XPS)对阴极表面 Cs 和 O 的化学状态进行分析中, 发现 O 与 As 发生了结合, 并由此提出激活后阴极表面[GaAs—O—Cs]结构的偶极子是阴极表面真空能级降低的主要原因。

以上理论都可以在一定程度解释 Cs 激活过程中阴极表面势垒的变化机理, 但都忽略了 GaAs 材料体内负电性 p 型掺杂杂质与材料表面正电性 Cs<sup>+</sup> 的相互作用, 本文提出了 [GaAs(X<sub>D</sub>)—Cs]结构的偶极子模型(X<sub>D</sub>为 GaAs 材料体内的 p 型掺杂原子), 合理地解释了 Cs 激活过程中阴极表面势垒的变化过程。利用 GaAs 光电阴极制备测试系统进行了 GaAs 光电阴极的高温 Cs 激活实验, 得到了激活过程中电子逸出概率的变化过程, 在求解薛定谔方程的基础上推导了光电子的逸出概率公式, 并通过公式对激活过程中 GaAs 表面真空能级及逸出概率的变化过程进行了分析。

### 1 反射式阴极高温 Cs 激活实验

超高真空激活系统中进行了 GaAs 光电阴极高温 Cs 激活实验, 实验采用反射式 p 型均匀掺杂 GaAs(100)分子束外延(MBE)样品, 掺杂原子为 Be, 掺杂浓度为  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 样品结构如图 1 所示。分子束外延具有生长速率慢, 生长温度低等特点, 在样品外延生长过程中不仅可以精确控制其厚度, 还可以把扩散等热激活过程减少到最低程度。在真空度保持在  $4 \times 10^{-10} \text{ Pa}$  的 MBE 真空生长室中外延生长样品, 先在 620 °C 的温度下对衬底进行热清洗, 去除衬底表面的碳和氧等杂质, 然后在 580 °C 富 As 环境下, 外延生长 GaAs 发射层。外延样品在激活前先进行化学清洗, 清洗后迅速将其送至激活系统的加热位置, 当超高真空系统的本底真空度不低于  $8 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  时进行高温退火处理, 退火温度为 640 °C, 时

收稿日期: 2009-05-10, 修订日期: 2009-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60678043, 60801036)资助

作者简介: 杨 智, 1983 年生, 南京理工大学电子工程与光电技术学院博士研究生 e-mail: finex\_y@yahoo.com.cn

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

间为 20 min, 加热过程中要保持系统真空度不低于  $1 \times 10^{-6}$  Pa, 以免降温时样品受到真空残气的二次污染。加热结束后, 待样品自然冷却到室温开始 Cs 激活。激活过程中, 用一个 12 V/20 W 的卤钨灯照射阴极面, 对产生的光电流进行实时监控, 并原位测量了 GaAs 光电阴极在 Cs 激活过程各个阶段的量子效率曲线, 当光电流达到峰值时, 激活结束。

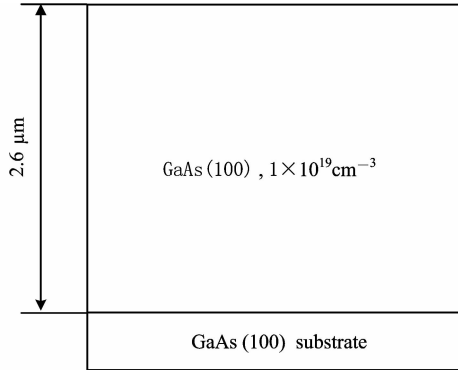


Fig. 1 Structure of GaAs sample

## 2 实验结果及讨论

图 2 为原位测量的 GaAs 光电阴极在高温 Cs 激活过程各个阶段的量子效率曲线。曲线 1 为光电流初始上升时阴极的量子效率曲线, 曲线 7 为光电流达到峰值时阴极的量子效率曲线。从图 2 可以看出, 随着 Cs 在 GaAs 材料表面吸附过程的进行, GaAs 光电阴极的量子效率逐渐提高。

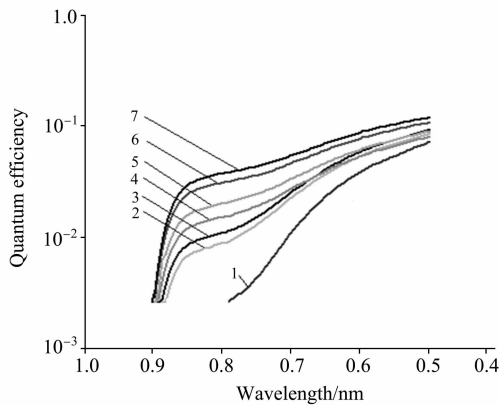


Fig. 2 Quantum efficiency curves of GaAs during high-temperature Cs activating

Curve 1: 30th minute during Cs activating, Curve 2: 35th minute during Cs activating, Curve 3: 40th minute during Cs activating, Curve 4: 45th minute during Cs activating, Curve 5: 50th minute during Cs activating, Curve 6: 55th minute during Cs activating, Curve 7: 60th minute during Cs activating

通过对曲线计算和拟合得到了阴极在 Cs 激活各个阶段的性能参数, 结果如表 1 所示。由表 1 可得, 激活过程中, 阴极的积分灵敏度和体内电子的逸出概率逐渐增大, 且 GaAs 光电阴极的积分灵敏度最高为  $439 \mu\text{A} \cdot \text{lm}^{-1}$ , 达到了零电子亲和势状态<sup>[11]</sup>。

Table 1 Parameters and sensitivity of curves

Curve number	Escape probability	Integrated sensitivity / ( $\mu\text{A} \cdot \text{lm}^{-1}$ )
1	0.03	182
2	0.04	240
3	0.05	275
4	0.06	292
5	0.07	311
6	0.08	380
7	0.09	439

### 2.1 [GaAs( $X_D$ )-Cs]偶极子模型

Uebbing<sup>[12]</sup>等研究发现, GaAs 光电阴极的逸出功随着 Cs 在阴极表面吸附数量的增加而下降。清洁 GaAs 材料表面上原子的价键填充是不完整的, As 原子有 5 个价键, Ga 原子有 3 个价键。As 原子只有 3 个价键与 Ga 原子的 3 个价键形成稳定的共价键, 其余的两个朝表面方向的价键上由于缺少电子而具有束缚电子的能力, 所以清洁 GaAs 材料表面对电子来说具有受主的性质, 这种由于材料表面价键不完整表现出的能量状态称为表面态<sup>[13]</sup>。由于大量表面态的存在, 本文所用 GaAs 材料的费米能级稳定在禁带中接近价带顶处。

假设 GaAs 材料的逸出功为  $\phi$ , 一个吸附后电离能为  $I_{ad}$  的 Cs 原子被吸附在表面上, 如果  $I_{ad} < \phi$ , Cs 原子的价电子就会转移到较低位的表面态, 如图 3(a)所示。电离后的正电性  $\text{Cs}^+$  与 GaAs 材料的负电性 p 型掺杂杂质  $X_D$ -(本文为  $\text{Be}^-$ ) 形成偶极子层, 它引起电位跳跃, 使 GaAs 材料的真空能级降低, 相应的, 材料的逸出功  $\phi$  也随之减小。当  $\phi$  与  $I_{ad}$

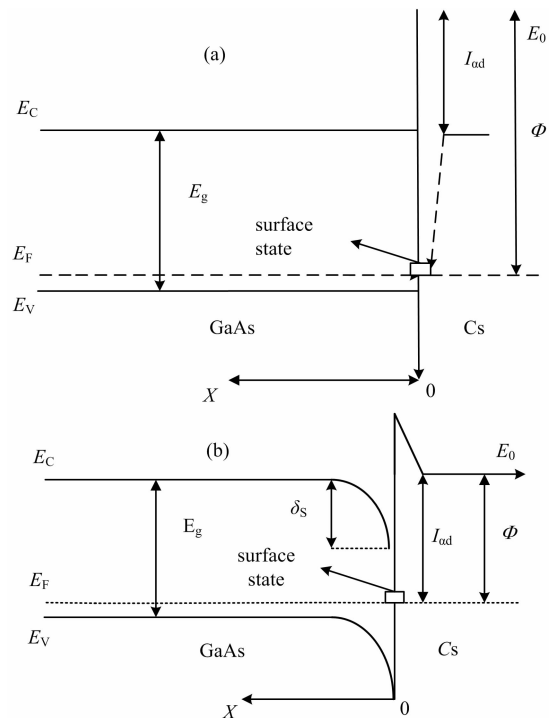


Fig. 3 Band structure of GaAs before and after Cs activation

(a): Band structure of GaAs before Cs activation;  
(b): Band structure of GaAs after Cs activation

相等时,将不会再发生进一步的电子交换,此时  $\varphi$  取得最小值,如图 3(b)所示。Cs 的电离能  $I_{ad}$  为 1.4 eV,而 GaAs 的禁带宽度  $E_g$  为 1.4 eV,因此,Cs 激活后 GaAs 阴极的表面真空能级几乎与体内导带能级相同,此时阴极基本达到了零电子亲和势状态。

## 2.2 阴极量子效率及逸出概率公式

GaAs 光电阴极的量子效率公式可以通过在一定边界条件下求解连续性方程得到。反射式 p 型均匀掺杂 GaAs 光电阴极中少数载流子(电子)所遵循的一维连续性方程为<sup>[14]</sup>

$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} - \frac{n(x)}{L_D^2} = -\frac{(1-R) \cdot I_0 \cdot \alpha(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x]}{D_n} \quad (1)$$

上式中  $n(x)$  是电子的浓度,  $L_D$  是电子的扩散长度,  $D_n$  是电子的扩散系数,  $I_0$  是入射光的光强,  $\alpha(\lambda)$  是阴极对波长为  $\lambda$  入射光的吸收系数,  $R$  是阴极材料对入射光的反射率,  $x$  是阴极内部某点到其表面的距离。

上述方程满足的边界条件为

$$n|_{x=0} = 0, n|_{x=\infty} = 0 \quad (2)$$

求解(1)式可得  $n(x)$ ,由  $n(x)$  可得反射式均匀掺杂 GaAs 光电阴极的量子效率公式为

$$Y(\lambda) = \frac{P \cdot (1-R)}{1 + 1/\alpha(\lambda)L_D} \quad (3)$$

阴极的量子效率  $Y(\lambda)$  与光谱灵敏度  $S(\lambda)$  的转换关系为<sup>[7]</sup>

$$S(\lambda) = \frac{e\lambda}{hc} Y(\lambda) \quad (4)$$

上式中  $e$  为电子的电量,  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速。已知光谱灵敏度  $S(\lambda)$ , 阴极的积分灵敏度  $S_i$  可以表示为<sup>[6]</sup>

$$S_i = \frac{\int_0^{\infty} S(\lambda)W(\lambda)d\lambda}{683 \int_{380}^{780} V(\lambda)W(\lambda)d\lambda} \quad (5)$$

上式中  $W(\lambda)$  表示标准入射光源的辐射光谱分布,  $V(\lambda)$  表示人眼的光谱光视效率。通常认为反射率  $R$ 、吸收系数  $\alpha$  和扩散长度  $L_D$  都只与阴极的材料有关,因此在阴极材料确定的情况下,反射率  $R$ 、吸收系数  $\alpha$ 、扩散长度  $L_D$ 、电子电量  $e$ 、普朗克常数  $h$ 、光速  $c$ 、标准入射光源的辐射光谱分布  $W(\lambda)$  和人眼的光谱光视效率  $V(\lambda)$  均为定值,由(3)式和(5)式可得,此时阴极的量子效率  $Y(\lambda)$  和积分灵敏度  $S(\lambda)$  正比于体内电子的逸出概率  $P$ 。

高温 Cs 激活后 GaAs 光电阴极简化势垒如图 4 所示。能量为  $E(E < U_0)$  的电子由 GaAs 阴极体内( $x < 0$ )射向势垒( $0 < x < a$ ),将空间分为 3 个区域,  $x < 0$  为 I 区,  $0 < x < a$  为 II 区,  $x > a$  为 III 区。

I 区的定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (6)$$

II 区的定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (7)$$

III 区的定态薛定谔方程与 I 区相同

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad (8)$$

势垒  $U(x)$  满足

$$U(x) = U_0 - \epsilon x \quad (9)$$

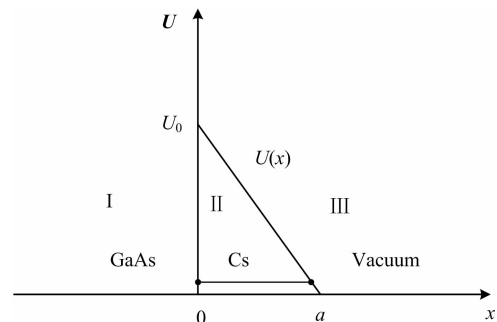


Fig. 4 Surface Barrier of high-temperature Cs activated GaAs photocathode

(6)~(9)式中,  $h$  为普朗克常数,  $\Psi(x)$  为波函数,  $m_0$  为电子的质量,  $m_0$  为负电性 p 型掺杂杂质  $Be^-$  与正电性  $Cs^+$  所构成偶极子层的电场强度。

求解(6)~(9)式可得电子的波函数  $\Psi(x)$ , 由波函数  $\Psi(x)$  可得电子逸出概率  $P$  的表达式为

$$P = P_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{\epsilon}} \quad (10)$$

(10)式中

$$\epsilon_0 = -\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_0}(U_0 - E)^{3/2}}{e_0 \hbar}$$

$$P_0 = \frac{16k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2}$$

$$k_1^2 = 2m_0 E / \hbar^2$$

$$k_2^2 = 2m_0 (U_0 - E) / \hbar^2$$

其中  $P_0$  与  $\epsilon_0$  均为恒量,则由(10)式可得电子逸出概率  $P$  与阴极表面偶极子层的电场强度  $\epsilon$  成正比。表 1 显示,随着高温 Cs 激活实验的进行,阴极体内电子的逸出概率从 0.03 增加到 0.09,这是由激活过程中负电性 p 型掺杂杂质  $Be^-$  与正电性  $Cs^+$  所构成偶极子层的电场强度增大导致表面真空能级降低引起的。激活过程中,吸附在 GaAs 表面的 Cs 逐渐增多,负电性 p 型掺杂杂质  $Be^-$  与正电性  $Cs^+$  所构成偶极子层的电场强度将会逐渐增大,逐渐增大的电场强度降低了阴极表面的真空能级,阴极表面真空能级的降低使体内电子的逸出概率  $P$  逐渐提高。阴极表面吸附的 Cs 越多,阴极表面的真空能级下降越多,体内电子的逸出概率  $P$  提高越多,直到吸附在阴极表面的 Cs 与 GaAs 不再发生电子交换为止。相应的,随着电子逸出概率  $P$  的增加, GaAs 光电阴极积分灵敏度  $S(\lambda)$  也从  $182 \mu A \cdot \text{lm}^{-1}$  提高到  $439 \mu A \cdot \text{lm}^{-1}$ 。

## 2.3 与其他模型的比较

Clark 等认为激活过程中 p 型 GaAs 材料和吸附在阴极表面的 Cs 形成了异质结,由于化学势不同,造成电子由化学势高的区域向化学势低的区域转移,使两个区域的费米能级逐渐靠近,并在平衡后拉平。由于费米能级的拉平效应,

结区能带向下弯曲, 阴极的表面势垒也随之降低。Clark 的表面模型可以较好的解释 GaAs 材料和 Cs 激活层之间界面势垒的成因, 定性地说阴极逸出功随着表面吸附 Cs 层厚度的增加而抛物线下降。本文提出的模型和异质结模型都认为高温激活后表面势垒的变化是由吸附在阴极表面的 Cs 与阴极发生作用引起的, 但表面势垒变化的原因存在差异, 本文提出的模型认为激活过程中形成的偶极子是表面势垒变化的原因, Clark 的模型则认为 Cs 与 p 型 GaAs 形成的异质结导致阴极表面势垒发生变化。Sommer 等<sup>[17]</sup>的研究表明, Cs 激活后阴极表面所含 Cs 量仅为 1 个单原子层, 厚度为 0.17 nm, 这种厚度的 Cs 层还不完全具备半导体的性质, 无法和

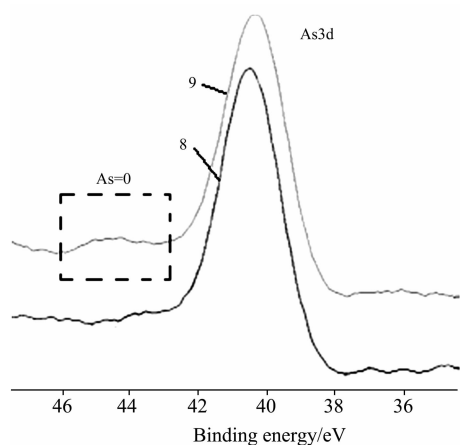


Fig. 5 As(3d) core level spectra of activated GaAs surface

Curve 8: As(3d) core level spectra of high-temperature activated GaAs surface; Curve 9: As(3d) core level spectra of low-temperature activated GaAs surface

p 型 GaAs 材料构成异质结, 所以通过异质结来对阴极表面势垒的变化机理作出解释是不恰当的。

Su 等通过对能量分布曲线分析发现, 激活后阴极表面出现了和  $O^{-2}$  相对应的  $2p$  峰, 由此认为一部分 O 与 As 以  $As=O$  的形式结合, 并在高温 Cs 激活过程中形成了  $[GaAs-O-Cs]$  结构的偶极子, 使阴极表面势垒降低。Su 的模型肯定了 Cs 激活后的阴极表面不存在异质结, 并且认定偶极子使表面势垒发生变化。本文提出的模型也认为偶极子导致了阴极表面势垒降低, 但并不认为高温 Cs 激活后阴极表面有 O 的作用。通过 XPS 对分别对高温激活和低温激活阴极表面 As 的  $3d$  峰进行了分析, 结果如图 5 所示。分析发现, 高温激活后阴极表面并没有出现 As 与 O 的结合。和高温激活后阴极表面相比, 低温激活阴极表面 As 的  $3d$  峰有明显的化学位移, 并且出现了附属的 O 峰, 说明低温激活后 As 与 O 可能出现了结合。因此 Su 的模型可以部分说明低温激活阴极的表面情况, 但并不适用于高温激活阴极。

### 3 结 论

高温 Cs 激活过程中, 电离了的 Cs 与 GaAs 材料的负电性 p 型掺杂原子形成一个偶极层, 它引起电位跳跃, 从而降低材料的真空能级, 使 GaAs 光电阴极基本达到负电子亲和势状态。通过求解均匀掺杂阴极中电子所遵循的一维连续性方程, 得到了反射式指数掺杂阴极的量子效率公式, 通过求解薛定谔方程得到了到达阴极表面光电子的逸出概率公式。分析公式发现, 高温 Cs 激活过程中, GaAs 光电阴极的量子效率和积分灵敏度正比于阴极表面偶极子层的电场强度。

### 参 考 文 献

- [1] Sheer J J, Laar V J. Solid State Commun, 1965, 3(8): 189.
- [2] SHEN Xiao-yan, LIU Jing, GUO Qi-cun(沈晓燕, 刘 静, 郭启存, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(5): 1327.
- [3] Yang Zhi, Chang Benkang, Zou Jijun, et al. Appl. Opt., 2007, 48(2): 7036.
- [4] Gao H R. J. Sci. Tech., 1987, A5: 1295.
- [5] Stocker B J. Sur. Sci., 1975, 47(6): 501.
- [6] Burt M G, Heine V J. Soli. Stat. Phys., 1978, 11(3): 961.
- [7] Clark M G. J. Appl. Phys., 1975, 8(1): 535.
- [8] Aspnes D E. Phys. Rev., 1976, B14: 5331.
- [9] Su C Y, Chye P W, Pianetta P. Sur. Sci., 1979, 86(9): 894.
- [10] Su C Y, Lindau I, Spicer W E. Chem. Phys. Lett., 1982, 87(3): 523.
- [11] Fisher D G, Enstrom R E, Escher J S. J. Appl. Phys., 1972, 43(5): 3815.
- [12] Uebbing J J, James L W. J. Appl. Phys., 1970, 42(7): 5095.
- [13] Gregory P E, Spicer W E, Ciraci S, et al. Appl. Phys. Lett., 1974, 25(2): 511.
- [14] Cao R Y, Miyano K, Kendelewicz T, et al. Appl. Phys. Lett., 1989, 54(6): 1251.
- [15] Sommer A H, Whitaker H H, Williams B B. Appl. Phys. Lett., 1970, 17: 273.

## Research on High Temperature Cs Activated GaAs Photocathode

YANG Zhi, ZOU Ji-jun, NIU Jun, ZHANG Yi-jun, CHANG Ben-kang\*

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

**Abstract** Mechanism about the change of GaAs photocathode's surface barrier during Cs activated process was studied. Ionized Cs and p type doping impurity(Be) form a dipole that decreases the vacuum level of GaAs. Generally, Cs activated GaAs photocathode could achieve zero electron affinity state. The quantum yield formula of reflection-mode photocathode has been solved from the 1-dimension continuity equations and the escape probability formula has been solved from the Schrodinger equation. It was found from the formula that the quantum efficiency of Cs activated GaAs photocathode is directly proportional to the electric field intensity of  $\text{Be}^-$ - $\text{Cs}^+$  dipole. A Cs activation experiment was carried out, the experiment process tallies with the theory mentioned above and the integral sensitivity of Cs activated GaAs photocathode is  $453 \mu\text{A} \cdot \text{lm}^{-1}$ , which could be inferred as a zero electron affinity state.

**Keywords** GaAs photocathode; Dipole; Surface barrier; Quantum efficiency

(Received May 10, 2009; accepted Aug. 20, 2009)

\* Corresponding author