

表面物理和表面分析技术

讨论会资料

下 册

中国真空电子学会

北京电子学会

一九八二年九月

表面分析在光电阴极研究中的应用

吴全德

(北京大学无线电电子学系)

目 录

一、引 言	元
二、多碱光电阴极的表面研究	2
三、银氧铯光电阴极的表面研究	8
四、硅(100)面的原子结构	10
五、GaAs表面的原子结构	16
六、硅和砷化镓的表面态	18
七、GaAs(110)面的铯吸附	19
八、表面分析技术在负电子亲和势光电元件研究 中的应用	21
九、结束语	24

23

表面分析在光电阴极研究中的应用

一、引言

利用光电发射的管子，特别是装有微通道板的光电元件，都得到广泛的应用。这些元件包括像增强器、带有移像级光电摄像管（例如电子轰击硅靶管、二次电子导电靶管等）、高速光电倍增管、X射线γ射线和中子像变换管、高速摄影管等。所有这些研究的根本是光电阴极的基础研究。

实用光电阴极比较复杂，虽然这些阴极的性能不断得到改进，但有关机理问题仍然在争论。进入70年代以后，表面分析仪得到广泛的应用，自然就有人把表面分析应用于光电阴极的机理研究或作为改正工艺的手段。就目前来看，虽已取得一些进展，但离解决机理问题，还有较大的距离。我在这里介绍一些情况，供同志们参考，并希望引起同行们的兴趣，开展我们的工作，来提高我们光电元件产品水平。限于水平，错误之处希同志们指正。

二

二、多碱光电阴极的表面研究

我们在1978年总结了当时存在对多碱光电阴极表面结构的5种看法，并提出表面是本征层的设想^[1]。Ghosh等人同年也提出 K_2Cs_2Sb 本征层表面的设想^[2]。这些设想并没有用表面分析技术得到直接验证。由于表面科学技术对负电子亲和势材料研究的成功^[3,4,5]，就有人把此种技术用于多碱阴极研究。例如Lindfors (1975)^[6]的博士论文就是用俄歇电子能谱来证明含多碱 Sb 的碱金属铟化物表面能够存在自扫层，从而否定了Kansky^[7]的论点。1977年Doligz等人^[8]用俄歇能谱研究了杂质对多碱阴极光电发射的影响，这些杂质包括S、Cl、C、O等元素和碱金属本身，它们在制备时进入

层或沉积在表面上。这篇文章涉及的面很广，他们从X射线衍射结果提出基底可能是 Na_3Sb ，复盖有 $\text{Na}_2\text{K Sb}$ 外延层，表面层转为 $\text{K}_2\text{Cs Sb}$ 的模型。X射线衍射实验并不能证明此模型成立，因此X射线衍射并不是高分辨技术。

Holtom等人^[10]用俄歇电子能谱对 $\text{Sb}_{20}/\text{Sb}_{25}$ 多碱光电阴极进行了表面研究。他们采用可烘烤隔离阀隔开两个超高真空室，一为分析室，另一为阴极制备室。分析室包括四栅

LEIS ^{LEIS} Auger分析口，为剖面分析用的溅射离子枪，和则逸出功用的Kelvin探头。制备室除铯、钾、钠、铷源外还有石英晶体微量天秤，通过基底上的小孔来收集老阴极材料，厚度是利用 $\text{Na}_2\text{K Sb}$ 的密度为 2.9 g/cm^3 计算的。图1示出典型的 $\text{Sb}_{20}/\text{Sb}_{25}$ 的俄歇谱。Cs的谱峰很强而K和Sb的谱峰小得多，虽然材料中Na很多，但看不到Na的

谱峰。这可能是电子束轰击引起的。表1列举了10个样品的俄歇峰高比和它们的灵敏度。从表1可以看出，灵敏度高时，Cs的相对含量少；而 Sb_{25} 的Cs似乎稍多些。还发现初始Sb膜除460eV谱峰还有21eV的谱峰。当加入少量Na后21eV的峰消失而出现27eV

峰。对Cs处理亦有类似的现象。如果假定表面偶极层中Sb原子有强的化学位移，这就可以解释位移特性与光电发射有关

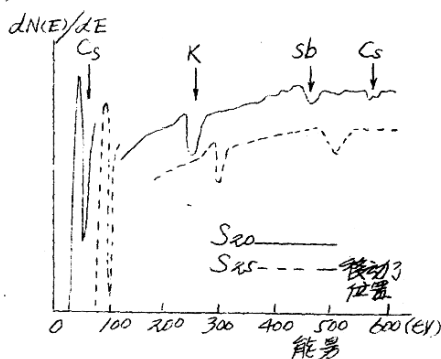


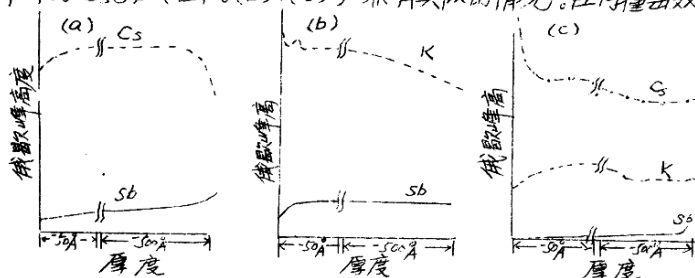
图1 $\text{Sb}_{20}/\text{Sb}_{25}$ 的俄歇谱

表 1

光电阴极 类型	灵敏度 ($\mu\text{A}/\text{lm}$)	俄歇谱峰高度比 $\text{Cs}(47):\text{K}(250):\text{Sb}(460)$
SR0	350	350:100:60
SR0	250	466:100:66
SR0	215	385:100:40
SR0	200	416:100:43
SR0	123	420:100:42
'SR0'	54	1140:100:83
'SR0'	40	1580:100:78
SR5	225	533:100:66
SR5	225	714:100:71
SR5	175	1000:100:80

的现象。未经位移的谱峰可能来自 SL 原子的正常键, 27eV 谱峰可能表示表面 Cs-Sb 偶极子密度。

图 2 示出各种碱金属铯化物阴极的俄歇剖面分布。剖面是用 1KeV 的氦离子刻蚀。这些结果的真实性由有差别溅射速率和撞击效应等因素所限制。在剖面分析中主要关心的是 Cs 的位置。在图 2(a) 中, Cs 和 Sb 基本上是均匀分布的。 K_2Sb 和 K_2CsSb (图 2(b), (c)) 亦有类似的情况。任何撞击效



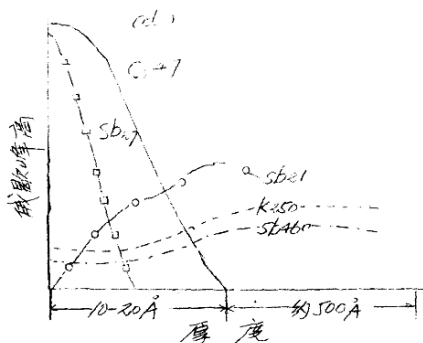


图3. 这种碱金属铋化物的成分剖面分布
(a) Cs-Sb (b) K_3Sb
(c) K_2CsSb
(d) $\text{S}_{20}/\text{S}_{25}$

这会使跃迁变得模糊和使边界变宽，但并没有影响所得的结论。 S_{20} 和 S_{25} 的剖面分析基本相同， Cs 集中于薄表面层，而在其他深度检测不到 Cs ，但不排除 Cs 作为杂质存在于体内。作为杂质，所用的仪器不能检测。从离子剥离分析测量和用膜厚监控仪，表面膜厚估计为5到10 Å。表面区中 Sb 的浓度更难以解释，因为有两种谱峰。27 eV谱峰的大小与460 eV谱峰有好的关联，似乎可以用来测量 Sb 的剖面分布。相反，27 eV谱峰与光电灵敏度密切相关。在性能差的光电面上，它仅能觉察得出，而在最好的表面上，它是 Cs 谱峰一倍那么大。此谱峰的大小不能认为是 Sb 浓度的指示，因为它可能意味着是第一单层中的峰，对一低逸出功表面，这是最靠不住的情况。当 Cs 从表面移去后，化学位移的(27 eV)谱峰消失，和正常的谱峰迅速上涨。深度剖面揭露 S_{20} 和 S_{25} 表面会有约单层厚的 Cs 膜，紧接着的是 Sb 浓度增加了区域。

总之，Holtom 等人认为 S_{20} 和 S_{25} 膜极的表面由 Cs -

Sb 偶极层组成。从成膜谱研究示出,多碱阴极表面含Cs 比Cs₃Sb少,(Cs:Sb的Cs:Sb峰高比为15:1),但比K₂CsSb(Cs:K的峰高比为2.5:1)大。

Stanford 大学 Clayton W. Bates Jr 教授等^[10]用X射线电子能谱研究多碱铯化物光电阴极的结构,得出表面层由Na₂K₂Sb 基层之上厚约30Å的K₂CsSb及NaK₂Sb组成。他们所用的系统见文献^[11],并采用了Scotfield^[12]的Na、K、Cs、Sb的灵敏度因子及理论光电截面。所用表面均在超高真空(约 1×10^{-10} 托)中制备和分析。他们没有发现碳、氧以及其他杂质。他们研究了12个Na₂K₂Sb(Cs)即S-20光电阴极。用各个成份的特性谱的相对强度测量这些光

表 2

S ($\mu A/cm$)	E _T (eV)	Y _m (%)	相对于Sb 3d(L=19Å)的表现原子密度					
			Na		K	Cs		
			2S 141=2.6	1S 163	2P 23	4d 26	3d 16	3P 10
230	1.4	30.0	1.84	1.54	0.84	0.39	0.55	0.54
220	1.5	32.0	1.69	1.15	1.40	0.72	0.81	0.95
200	1.5	28.0	2.0	1.39	0.94	0.77	0.90	—
180	1.4	29.0	1.69	1.36	0.82	0.51	0.75	0.74
180	1.5	27.0	1.31	1.31	0.84	0.83	0.95	0.86
140	1.5	24.0	1.69	0.98	1.52	0.37	0.49	0.60
130	1.5	19.0	1.57	0.72	1.34	1.27	1.06	1.23
70	1.6	10.5	1.75	1.25	0.65	0.87	0.45	—
70	1.5	12.5	1.75	1.19	1.60	0.38	0.50	0.64
65	—	—	1.84	1.19	1.46	0.48	0.59	—
65	1.6	13.5	1.84	0.82	0.72	0.83	0.77	1.01
60	1.6	13.5	1.65	1.15	0.70	0.56	0.71	0.80

S—光电灵敏度; E_T—光电势; Y_m—最大量子产额;
L—逸出深度。

由阴极表面附近的成份。这些结果和它们的光电特性一起列于表八。所报导的数据通过XPS敏感因子或者对应的光电子峰的标准相对强度的计算得到Na1s, Na2s, K2p等。对于与能易有关的光电子逸出深度,由于对碱金属铯化合物无实验数据可资利用,他们采用Wagner^[20]建议的近似谱造关系。

根据表八得出:(a)这些光电阴极显得是由 A_3Sb 形式的碱金属铯和铯化合物形成的;(b)在XPS逸出深度(约 $20\text{\AA}$)另级的表层以下的体内,Na的浓度显得是对应于 Na_2KSb 的;(c)在XPS逸出深度另级的表面层内,Na的浓度比对应 Na_2KSb 中的Na的浓度小得多。假定表面层由 K_2CsSb 单独组成,则所观察到的Na1s光电子(具有很短的逸出深度)的强度又太大了。若假定在表面层内没有钠,则表面层似乎比 $10\text{\AA}$ 薄得多。(d) Cs 的XPS相对强度表明 SrO 光电阴极的 Cs 含量比对应的单层要大得多(测易 $Cs\ 3d/Sb\ 3d$ 时, Cs/Sb 相对原子密度小于0.35)。掺合在体内的 Cs 至少有 $15\text{\AA}$ 厚。 $Cs\ 3p, 3d, 4d$ XPS峰的相对强度给出了在 Cs 和 Sb 原子密度大体相同之处假定表面层的厚度是XPS逸出深度($20\sim 30\text{\AA}$)另级的可能性。这些结果与前人[8]的结果符合得很好。但 Na_2KSb 层上 K_2CsSb 表面层的模型也存在一些问题,例如实验中发现表面层中Na和Cs一起存在。考虑到高产额(约 200 mA/Lm)光电阴极的表面层有高的Na含量。在 SrO 工艺的最后一步,当 Cs 和 Sb 沉积到表面后,所有的元素都可能扩散,扩散速度按 Cs, K, Na 到 Sb 依次递减。设想表面层是 K_2CsSb 和 Na_2CsSb ;就可以很好地解释表八所列 SrO 光电阴极的成份。然而实验说明 Na_2CsSb 化合物是不稳定的,其原因是Na和Cs原子在尺度上差别太大,容易分裂为对应的单碱铯化物。因此这种阴

极可能是由 Na_2KSb 基层和一个约 $30\text{\AA}$ 厚的 K_2CsSb 和 Na_2KSb 表面层构成。由于 K_2CsSb 具有较大的能隙和较低的光电感，并且因为 K_2CsSb 表面层的形成涉及到强烈的碱金属从 Na_2KSb 体内向表面的扩散，故 Na_2KSb 和 K_2CsSb 给出了高产额的多碱铯化物光电阴极的最佳配合。

从以上介绍可以看出，从俄歇分析和X射线得出的结论是不同的。事实上各家的表面结构可能是不同的，特别是灵敏度低的时候，可能会有各种体内和表面结构的结合。这方面的研究工作可能还要走相当长的一段路。例如制成 Na_2KSb 单晶膜，再对它的表面进行研究就需要相当大的人力和经费。

三、银氧铯光电阴极的表面研究

银氧铯(S-1)阴极是第一种实用光电阴极，但它的发射机理还没有完全解决。我们曾提出银胶粒分散埋藏于 Cs_2O 半导体层中的理论，这能说明它的一些特性。至于它的表面结构，斯坦福大学C. W. Bates Jr 教授和他的博士研究生进行过一些研究^[14, 15]。他们用X射线光电子能谱研究发现表面层有 Cs_{11}O_3 结构。他们认为此种阴极的结构是银粒分散埋藏于有表面层 Cs_{11}O_3 的 Cs_2O 层中。图3示出(a)加工未完的和已完的S-1阴极的量子产额和(b)相应的X射线光电发射O 1s原子芯谱。显然在加工未完的和已完的阴极存在两种氧。在 527.5 eV 的峰是由于 Cs_2O 中的氧，而 531.5 eV 的峰可归因于 Cs_{11}O_3 中的氧。当 Ag_2O 用铯还原后，出现金属银粒和 Cs_2O 。做X射线光电子能谱只能得到一种银谱，即金属银。可以测得在 527.5 eV 的O 1s谱峰，而测得的铯氧比例接近2:1。Bates Jr 教授测得的 $\text{Cs} 3d$ 谱峰的位置与Ebbirghaus和Simon未发表的结果(针对 Cs_2O

705.5 eV) 符合得很好。把 O 1s 551.5 eV 谱峰归因于 Cs_{11}O_3 中的氧是基于 Ebbings 和 Simon 非常仔细的研究结果。他们结出此峰的值为 551 ± 1 eV。并注意对所有铯亚氧化物的 Cs 3d 原子芯能级谱有宽的不对称峰, 而 Cs_2O 和铯过氧化物有尖锐的对称的 Cs 3d 原子芯谱峰。Bates Jr 等人也观察到相同的结果:

Bates Jr 等人的实验表明 Cs_{11}O_3 只存在

于表面层, 当 Cs_2O 层厚度 $> 40 \text{ \AA}$, Cs_{11}O_3 表面层为 $10 \sim 20 \text{ \AA}$ 。如用 He I 21.2 eV 共振线做紫外光电子能谱, 只能测得 Cs_{11}O_3 , 因这种光电子的逸出深度只有几 $\text{\AA}$ 。

从 Bates Jr 等人的实验证明表面上存在 Cs_{11}O_3 , 但

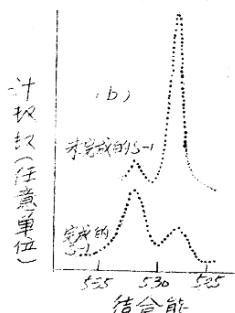
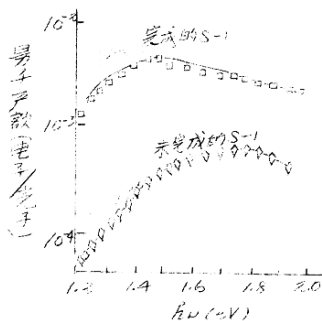


图3. (a) 完成的和未完成的 S-1 电子产额, (b) 完成的和未完成的 S-1 阴极的 O 1s 原子芯能级谱

是否一定存在 C_{60} O_2 表面层才能获得良好的 S-1 阴极还有待进一步证明。因为我们可以先制备 C_{60} O 层然后沉积银而获得良好的性能，而且从固溶胶物理理论上也可以解释 1.2 μm 波长仍有一定的光电发射。

四 硅(100)面的原子结构

理想的 $Si(100)$ 面上每个原子有两个悬挂键。由 LEED 图所示的较强的斑点可给出 (2×1) 结构。此外还有一些较弱的斑点，意味着 (4×2) 再构的存在。为了解释上述实验结果，曾设想诸如如图 4 所示的几种再构模型，Chadi 认为采用不对称的配对模型可以比较好地说明实验结果^[6]。下面介绍了 D. Levine 的实验结果和解释。

硅(100)面可以制成负电子亲和势光电元件，而 Si 的其他面不能。因此对(100)面表面原子的排列的特点引起人们的兴趣。1973 年 J. D. Levine^[7] 提出他的模型如图 4(b)

所示。为了便于说明现在重新画出如图 5 所示。它的第一层原子每两行互相接近，因此出现“台脚”位置和“洞穴”位置，见图 5。它的四层原子结构如图 6 所示。如果此表面用氧处理，

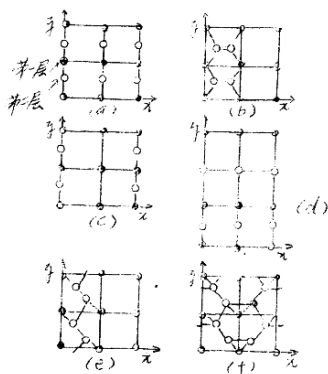
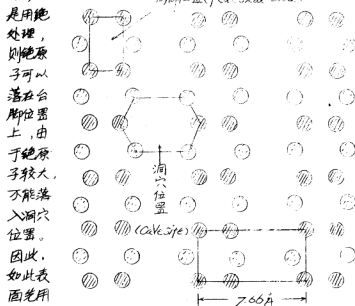


图 4 几种 $Si(100)$ 的再构模型
(a) 理想无弛豫；(b) 对称地配对；(c) 和 (d) 空位；(e) 共轭键；(f) 对共轭键

则氧原子即可落在台阶位置上,也可落入洞穴位置,因氧原子较小,可以挤入第二层四个硅原子的中间,如果此面不钝化处理,而是用绝



● 表面层 ⊗ 第二层

图5. Si表面原子 $\times 1$ 再构模型

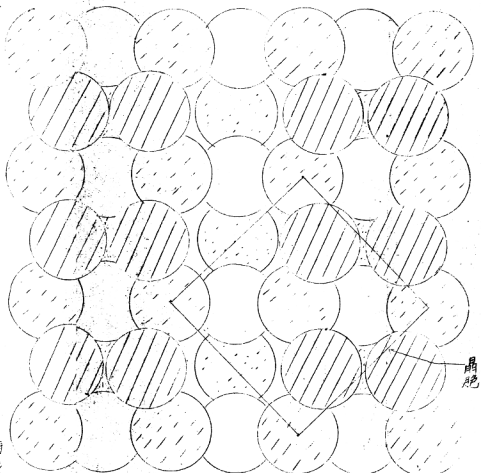


图6. Si(100)表面四层原子结构。● 表面第一层; ⊗ 第二层; ○ 第三层; ○ 第四层

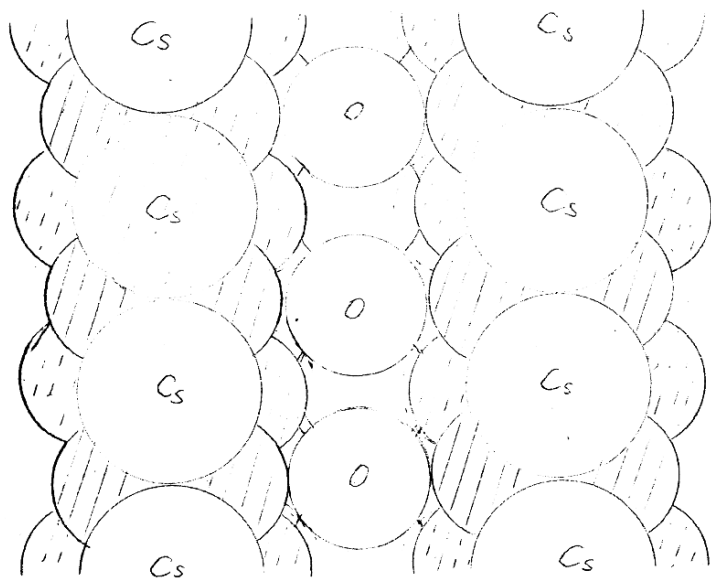


图7 $\text{Si}(100)$ 表面层上用 Cs , O 激活

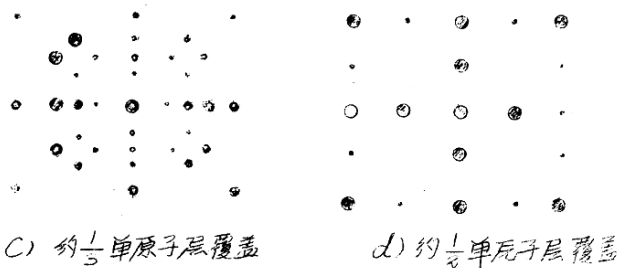
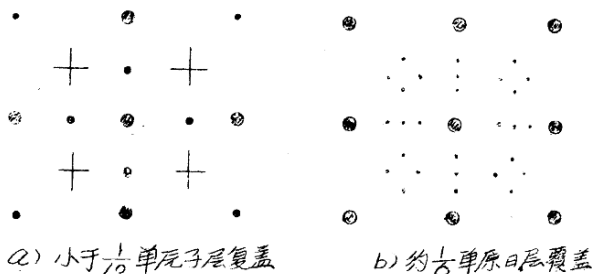


图8 $Si(100)$ 面上铯覆盖的低能电子衍射图解

如果先用氧处理, 则洞穴位置中有氧原子, 台脚位置上也有氧原子; 如再用铯处理, 则铯原子就不易占据台脚位置, 因此就不能形成负电子亲和势。

由于 $Si(100)$ 面的原子结构比较清楚, 因此也就能说明 $Si(100)$ 面出现负电子亲和势的原因。 Si 的其他面没有这种结构, 也就不能形成负电子亲和势。

这里具体介绍硅(100)面上铯吸附过程的 LEED 谱样。当铯加到原子清洁的(100)面时, 会出现各种衍射谱样(图8)。

相应的绝覆盖度可以从俄歇能谱得出。图8中(a)相当于 $1/10$ 单原子绝层覆盖。如有差一层原子的台阶,则价键方向从向前并向左右转为向前并向上下,因此出现“+”线。垂直于短线方向看,短线通过 $(\frac{1}{2}, 0)$ 点,说明绝离子在一个方向严格限于2倍距离,而在该方向的垂直方向是无约束的间距。图8(b)示出当覆盖程度增大,短线聚焦于 $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ 、 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ 点和 $(\frac{1}{3}, 0)$ 和 $(\frac{2}{3}, 0)$ 点。当开始辨认得出 $\frac{1}{3}$ 点和 $\frac{2}{3}$ 点时,它们的强度差不多。但绝吸附增加时,这两种点的强度就翻过来,如图8(c)所示。最后,接近到或未达到逸出功极小,所有 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{2}{3}$ 点消失,而LEED 同样回到清洁硅一样的衍射图,如图8(d)所示。

绝吸附使逸出功超过极小以后的衍射图见文献[9],这里不再介绍,但应指出只是 $(\frac{1}{2}, 0)$ 点随逸出功增大而不断加强,这表示表面上更为有序。

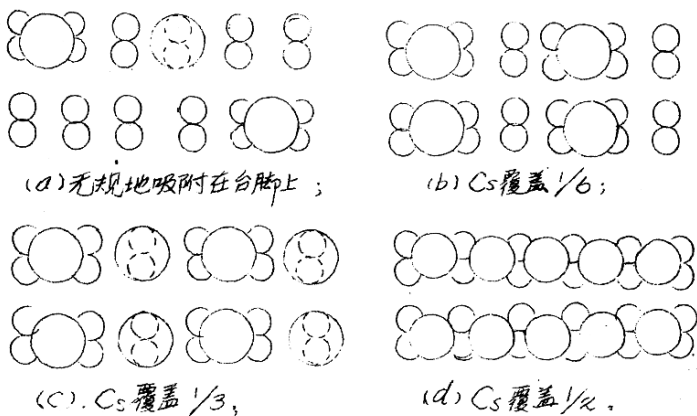


图9. 对应于图8的Cs 覆盖模型。

前面的电子衍射花样可以用简单的模型来解释,如图9所示。图9(a)的情况,水平方向是无规的而垂直方向是两倍周期。图9(b)的结构可以产生 $(\frac{2}{3}, 0)$ 和 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ 点,而 $\frac{2}{3}$ 束是二级反射。图9(c)的情况可以产生 $(\frac{2}{3}, 0)$ 和 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ 点,但没有 $\frac{1}{3}$ 点,这样 $\frac{2}{3}$ 点的强度增加。图9(d),当 $\frac{2}{3}$ 再增加时,三倍周期的反射逐渐消失,直到所有白脚位置都被铯离子占据。这是单原子层吸附的极限,达到负电子亲和势表面要求的铯量。随后铯的堆积将使逸出功增大。逸出功极小出现在 $\frac{1}{3}$ 单原子层之后,但难以确定逸出功极小的精确覆盖情况。

五. GaAs 表面的原子结构

砷化镓晶体有好几个表面都可以制成负电子亲和势表面。

常用的GaAs 负电子亲和势光电阴极是它的(110)面。此面的表面结构研究得比较多。目前已提出几种模型。这里作简单介绍。GaAs 晶胞按(110)面切开,把前半拿走,遗下的半了晶胞如图10所示。

Ga ○和As ⊗的位置如图。(110)面上有相等数目的Ga和As原子。设想此(110)面就是表面,如果没有亚构,

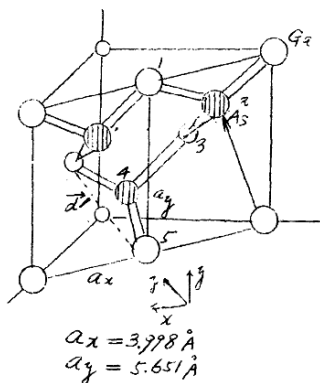


图10 GaAs 的(110)面和有关原子排列