

光电材料与器件 测试评估技术

● 乔建良 著

GUANGDIAN CAILIAO YU QIJIAN
CESHI PINGGU JISHU



郑州大学出版社

光电材料与器件 测试评估技术

● 乔建良 著

GUANGDIAN CAILIAO YU QIJIAN
CESHI PINGGU JISHU

 郑州大学出版社

郑 州

图书在版编目(CIP)数据

光电材料与器件测试评估技术/乔建良著. —郑州:郑州大学出版社,
2014.9

ISBN 978-7-5645-1488-4

I. ①光… II. ①乔… III. ①自动测试系统-应用-光电材料
②自动测试系统-应用-光电器件 IV. ①TN206

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 211076 号



郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:王 锋

全国新华书店经销

河南地质彩色印刷厂印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:12.5

字数:299 千字

版次:2014 年 9 月第 1 版

邮政编码:450052

发行电话:0371-66966070

印次:2014 年 9 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-1488-4

定价:19.50 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换

前言

近年来,众多探测应用领域对紫外探测提出了强烈需求,紫外探测技术逐渐成为重要的光电探测技术。由于需要探测的紫外光一般很微弱,因此要求紫外探测器具有“日盲”特性和良好的探测性能。紫外光电阴极作为紫外真空探测器件的核心部件,是决定器件整体性能的关键因素。可是,传统的 CsI、CsTe 紫外光电阴极量子效率在 20% 以下,响应波段主要在 300 nm 以下,截止点也不能灵活调整,要想进一步提高探测器件的量子效率,弥补响应波段的不足,探索新材料的应用势在必行。

GaN 材料是研制微电子器件、光电子器件的新型半导体材料,与 SiC、金刚石等半导体材料一起,被誉为是 Ge、Si、GaAs、InP 半导体材料之后的第三代半导体材料。伴随着 GaN 材料外延及 p 型掺杂技术的突破,GaN 材料得到了广泛重视和发展,其制备技术已日趋成熟,这为负电子亲和势 (NEA) GaN 光电阴极的出现奠定了必要的基础。NEA GaN 光电阴极具有灵敏度高、暗发射小、发射电子能量分布集中等优点,是非常理想的新型紫外光电阴极。

本书根据 W. E. Spicer 提出的光电发射的“三步模型”,详细分析了 NEA GaN 光电阴极从光电子的激发、体内到表面的输运、到穿越表面势垒逸出、到真空的全过程,导出了光电子隧穿阴极表面势垒的透射系数。通过求解非平衡载流子的扩散方程导出了反射式 NEA GaN 光电阴极的量子效率公式。结合阴极的激活过程及充分激活后的 NEA 特性,给出了 NEA GaN 光电阴极铯 (Cs) 氧 (O) 激活后的表面模型 $[\text{GaN}(\text{Mg}); \text{Cs}]:\text{O}-\text{Cs}$ 。

在理论分析基础上,利用 NEA 光电阴极激活系统和 XPS 表面分析系统研究了 GaN 光电阴极的净化方法,给出了具体的化学清洗和加热净化工艺。经过有效化学清洗后,超高真空中 GaN 样品在 700 °C 下加热 20 min,可以有效去除阴极表面的氧化物以及 C 杂质,获得较为理想的原子级清洁表面。

然后,利用自行研制的光电阴极激活评估实验系统,给出了反射式 GaN 光电阴极 Cs 激活及 Cs/O 激活的光电流曲线。针对 GaN 光电阴极 NEA 特性的成因,结合激活过程中光电流变化规律和成功激活后阴极表面模型,研究了 NEA GaN 光电阴极激活机制,得到了阴极激活时光电流的变化规律和激活过程中电子亲和势的变化之间的关系。实验表明:GaN 光电阴极在单独导入 Cs 激活时就可获得明显的 NEA 特性,Cs/O 激活时引入 O 后光电流的增长幅度不大。用双偶极层模型 $[\text{GaN}(\text{Mg}); \text{Cs}]:\text{O}-\text{Cs}$ 较好地解释了激活成功后 GaN 光电阴极 NEA 特性的成因。

为了有效地评估阴极材料,利用自行研制的紫外光谱响应测试仪器,测试了成功激活的反射式 GaN 光电阴极的光谱响应,给出了 230 ~ 400 nm 波段内反射式 NEA GaN 光

电阴极量子效率曲线。在230 nm处得到了反射式 GaN 光电阴极高达 37.40% 的量子效率,230 nm 和 400 nm 之间的锐截止比率超过 2 个数量级。结合国外对 GaN 光电阴极量子效率的研究结果,综合分析了影响量子效率的因素,得到了量子效率与入射光波长、阴极材料特性以及阴极制备水平之间的关系。

以反射式 NEA GaN 光电阴极激活的光电流曲线和充分激活后的量子效率曲线为依据,针对阴极量子效率的衰减以及不同波段对应量子效率衰减速度的不同,论述了 NEA GaN 光电阴极量子效率的衰减机制。得到了反射式 NEA GaN 光电阴极量子效率的衰减现象与有效偶极子数量减少之间的关系,以及量子效率曲线的衰减特点与表面势垒形状改变之间的关系。结合 GaN 光电阴极铯氧激活后的表面模型[GaN(Mg):Cs]:O-Cs,通过对量子效率衰减过程中阴极的能带与表面势垒结构变化的分析,得出结论:有效偶极子数量的减少是造成量子效率降低的根本原因,表面 I、II 势垒形状的变化造成了不同波段对应的量子效率下降速度的不同。

书中第二部分通过分析光敏电阻生产环节中测试分挡工序的现状,针对该环节目前主要靠手工分挡而带来的分挡精度不高、一致性不好及生产效率低下的实际问题,给出了一种基于 USB 总线接口技术的新型智能光敏电阻检测装置的研制方法。

硬件设计方面,根据光敏电阻分挡过程中数据采集和处理的特点,用单片机 AT89C52 控制 12 位高速 A/D 转换器 AD574 完成八路被检光敏电阻亮电阻、暗电阻等参数的数据采集。通过采用 PDIUSB12 芯片的 USB 数据传输模块将采样数据送到上位机,经过上位机的分析处理得到被检光敏电阻对应的分挡结果,并通过分检显示电路显示出来。

在软件设计方面,数据采集模块和 USB 数据传输模块的单片机程序均用 C 语言设计,USB 接口单片机程序中采用了 PHILIPS 的 USB51S 函数库来解释 USB 数据传输协议。使用 Windows DDK 开发了驱动程序。上位机应用程序利用 PHILIPS 公司提供的 EasyD12 库和 Visual Basic 2005 来设计,实现了对数据采集和分检显示电路的准确控制和检测结果的分析及保存。

最后总结了系统设计和调试过程中的注意事项,展望了以光电阴极、光敏电阻为代表的光电器件自动化测试的未来。

感谢南京理工大学常本康教授、钱芸生教授和张重雄教授的精心指导和谆谆教诲,感谢南京理工大学高频、富容国、张俊举、邱亚峰、刘磊、张益军和詹启海等老师的支持帮助,感谢重庆大学杜晓晴教授的通力合作,感谢南阳理工学院领导和同仁对本书出版的大力支持。

由于编者水平有限,不足之处恳请各位读者批评指正。

乔建良
2013.5



目录

第 1 章 绪论	1
1.1 光电效应及其发展简史	3
1.2 GaN 光电阴极概述	4
1.2.1 NEA 光电阴极的发现	4
1.2.2 NEA GaN 光电阴极的提出	5
1.2.3 GaN 晶体的生长技术	7
1.2.4 GaN 基固体探测器件的研究现状	7
1.2.5 GaN 基真空探测器件的研究现状	9
1.3 GaN 光电阴极的应用	12
1.3.1 在紫外探测领域的应用	12
1.3.2 在真空电子源中的应用	15
1.4 光敏电阻测试技术概述	17
1.5 本书主要内容及意义	18
1.5.1 本书主要内容	18
1.5.2 本书意义	19
第 2 章 GaN 光电阴极光电发射理论	21
2.1 GaN 晶体概述	23
2.1.1 GaN 的晶格结构和主要参数	23
2.1.2 GaN 晶体的特性及能带结构	24
2.1.3 GaN 晶体的本征载流子浓度	26
2.2 GaN 光电阴极的光电发射机制概述	27
2.3 GaN 光电阴极的结构以及工作模式	29
2.4 GaN 光电阴极光电发射过程	30
2.4.1 光电子激发	30
2.4.2 光电子往阴极表面的输运	31
2.4.3 光电子隧穿表面势垒	33
2.5 反射模式 GaN 光电阴极的量子效率表达式	36
2.6 透射模式 NEA GaN 光电阴极的量子效率表达式	38
2.7 GaN 光电阴极表面模型	40

2.7.1 GaAs 光电阴极表面模型的回顾	40
2.7.2 GaN 光电阴极表面模型[GaN(Mg):Cs]:O-Cs	41
2.7.3 GaN 光电阴极表面模型[GaN(Mg):Cs]:O-Cs 的讨论	43
2.8 本章小结	44
第 3 章 GaN 光电阴极制备技术	47
3.1 引言	49
3.2 激活评估实验系统简介	51
3.2.1 超高真空激活系统	52
3.2.2 NEA 光电阴极的多信息量在线测控系统	55
3.2.3 表面分析系统	56
3.3 GaN 光电阴极表面的净化	57
3.3.1 化学清洗工艺	58
3.3.2 加热净化工艺	59
3.4 激活实验	60
3.4.1 Cs 激活	61
3.4.2 Cs/O 激活	62
3.5 GaN 光电阴极激活机制	65
3.5.1 激活过程中光电流变化分析	65
3.5.2 激活过程中电子亲和势变化分析	65
3.5.3 利用表面模型分析激活机制	68
3.6 本章小结	68
第 4 章 GaN 光电阴极光谱响应	71
4.1 引言	73
4.2 光谱响应测试的原理	73
4.3 紫外光谱响应测试仪简介	75
4.4 GaN 光电阴极光谱响应测试	79
4.4.1 反射式 NEA GaN 光电阴极光谱响应曲线特点	79
4.4.2 反射式 NEA GaN 光电阴极光谱响应曲线讨论	81
4.4.3 影响反射式 NEA GaN 光电阴极量子产额的因素	82
4.4.4 透射式 NEA GaN 光电阴极光谱响应	84
4.4.5 反射式和透射式 NEA GaN 光电阴极光谱响应对比	86
4.5 本章小结	87
第 5 章 NEA GaN 光电阴极的稳定性	89
5.1 引言	91
5.2 GaN 光电阴极的稳定性实验	91
5.2.1 GaN 光电阴极稳定性实验介绍	92
5.2.2 GaN 光电阴极稳定性实验讨论	93

5.3	GaN 光电阴极量子效率曲线的衰减	94
5.3.1	量子效率衰减的实验	94
5.3.2	量子效率曲线的衰减结果分析与讨论	96
5.4	GaN 光电阴极量子效率曲线的恢复	98
5.4.1	GaN 光电阴极重新进 Cs 激活	98
5.4.2	GaN 光电阴极重新进 Cs 激活结果讨论	99
5.5	本章小结	101
第 6 章	光敏电阻检测装置设计方案	103
6.1	光敏电阻简介	106
6.1.1	光敏电阻型号命名方法	107
6.1.2	光敏电阻的主要参数及其基本特性	108
6.2	光敏电阻检测装置设计的总体框图	110
6.3	数据采集模块	111
6.4	数据采集模块单片机和计算机的 USB 通信	111
6.5	驱动程序的开发	112
6.6	PC 机应用程序的设计及光敏电阻分挡信息的显示	112
第 7 章	光敏电阻检测装置硬件设计	115
7.1	光源	117
7.2	数据采集模块	117
7.2.1	AT89C52 介绍	119
7.2.2	AD574 介绍	120
7.2.3	看门狗电路	124
7.2.4	分检显示电路的设计	125
7.3	数据采集模块单片机和计算机的 USB 通信	129
7.3.1	USB 概述	129
7.3.2	USB 的优点	129
7.3.3	USB 通信模型	130
7.3.4	USB 电气特性	131
7.3.5	USB 总线数据传输信息包分析	132
7.3.6	USB 总线接口设备的开发	133
7.3.7	USB 数据传输接口模块电路原理图	134
7.3.8	USB 接口芯片 PDIUSB12	134
7.3.9	双端口 RAM 芯片 CY7C136	139
第 8 章	光敏电阻检测装置软件设计	141
8.1	数据采集模块软件设计	143
8.1.1	接收 PC 主机的采样命令	143
8.1.2	执行测试命令进行采样并存储结果	145

8.1.3	将采样数据写入到双口 RAM 中	147
8.1.4	数据采集模块主程序	148
8.2	USB 数据传输接口模块软件设计	151
8.2.1	USB 数据传输接口模块数据传输协议	152
8.2.2	USB 接口模块向数据采集模块发送命令及检测结果数据帧过程	153
8.2.3	数据采集模块单片机向 USB 接口单片机发送采样数据帧过程	154
8.2.4	USB 接口单片机程序	155
8.3	驱动程序的开发	159
8.3.1	USB 总线驱动程序的特点	159
8.3.2	驱动程序模型 WDM 简介和开发工具选择	161
8.3.3	USB 设备驱动程序设计	162
8.3.4	USB 驱动程序的调试和安装	164
8.4	上位机应用软件的设计	164
8.4.1	关于 EasyD12 库的使用	165
8.4.2	上位 PC 机与 USB 通信模块之间数据传输协议	166
8.4.3	上位机应用程序的编写	167
第 9 章	总结与展望	173
9.1	工作总结	175
9.2	关于 USB 接口的开发	177
9.2.1	固件编程	177
9.2.2	传输速度	177
9.3	印刷电路板设计	178
9.3.1	印刷电路板的器件布局和尺寸	178
9.3.2	地线和电源线设计	178
9.3.3	去耦电容的配置	178
9.3.4	晶振电路的设计	179
9.4	抗干扰措施	179
9.4.1	硬件措施	179
9.4.2	软件措施	180
9.5	有待进一步探索的问题	180
参考书目		182



第1章

绪论



1.1 光电效应及其发展简史

光照射到特定材料上时光能会转换成电能,使材料的电性质发生变化,这种因材料吸收了光子能量而产生的电效应被称为光电效应。光电效应可分成内光电效应和外光电效应两类。内光电效应是指光照射在半导体材料上,材料中处于价带的电子吸收光子能量,通过禁带跃入导带,使导带内的电子和价带内的空穴增多,即激发出电子-空穴对,从而使半导体材料产生电效应。光子能量必须大于材料的禁带宽度才能产生内光电效应。常见的光敏电阻、光敏二极管、光敏三极管以及光电池都是基于内光电效应的。外光电效应是指当光照射某种材料时,材料内部的电子获得足够大的能量而从体内逸出的现象,外光电效应也叫光电发射。其中,从材料内部发射出来的电子称为光电子,光电子所形成的电流称为光电流。光电阴极就是指能够利用外光电效应发射光电子的材料。常见的光电管和光电倍增管等光电器件都是基于外光电效应原理工作的。

1887年,德国物理学家赫兹(Heinrich Rudolf Hertz, 1857—1894)在实验中首次发现了光电效应。赫兹在做证实麦克斯韦的电磁理论的火花放电实验时,偶然发现了光电效应。赫兹用两套放电电极做实验,一套产生振荡,发出电磁波;另一套作为接收器。他意外发现,如果接收电磁波的电极受到紫外线的照射,火花放电就变得容易产生。赫兹的论文《紫外线对放电的影响》发表后,引起物理学界广泛的注意,许多物理学家进行了进一步的实验研究。

1888年,德国物理学家霍尔瓦克斯(Wilhelm Hallwachs)证实,赫兹实验结果是由于在放电间隙内出现了荷电体的缘故。

1899年,电子的发现者英国物理学家 J. J. 汤姆孙用巧妙的方法测得光电流的荷质比,获得的值与阴极射线粒子的荷质比相近,这就说明产生的光电流和阴极射线一样是电子流。这样,物理学家就认识到,这一现象的实质是由于光照射到金属表面使金属内部的自由电子获得更大的动能,因而从金属表面逃逸出来的一种现象。1906年,由于汤姆孙对电子研究的重要贡献而被授予诺贝尔物理奖。他的学生有7人获诺贝尔奖,27人取得英国皇家学会会员资格。

1899—1902年,德国物理学家勒纳德(P. Lenard, 1862—1947)对光电效应进行了系统的研究,并首先将这一现象称为“光电效应”。为了研究光电子从金属表面逸出时所具有的能量,勒纳德在电极间加一可调节反向电压,直到使光电流截止,从反向电压的截止值,可以推算电子逸出金属表面时的最大速度。许多物理学家想在经典电磁理论的框架内解释光电效应的实验规律。一些物理学家试图把光电效应解释为一种共振现象。勒纳德在1902年提出触发假说。勒纳德的假说在当时很有影响,被一些物理学家接受。但是,不久,勒纳德的触发假说被他自己的实验否定。1905年勒纳德因阴极射线方面的工作获得诺贝尔物理学奖金。

1900年德国物理学家普朗克创立了量子假说,即物质辐射(或吸收)的能量只能是某一最小能量单位(能量量子)的整数倍。他引进了一个物理普适常数,即普朗克常数,是微观现象量子特性的表征。1918年,普朗克得到了物理学的最高荣誉奖——诺贝尔物

理学奖。

1905年,26岁的爱因斯坦(Albert Einstein,1879—1955)在《关于光的产生和转化的一个启发性观点》一文中,用光量子理论对光电效应进行了全面的解释。爱因斯坦在普朗克的量子假设基础上,成功解释了光电效应的全部实验规律。爱因斯坦提出,在空间中传播的光不是连续的,而是一份一份的,每一份叫作一个光量子,简称光子。尽管理论与已有的实验事实并不矛盾,但当时还没有充分的实验来支持爱因斯坦光电效应方程。直到1916年,光电效应的定量实验研究才由美国物理学家密立根完成。

美国科学家密立根对光电效应进行了长期的研究,他的实验非常出色,于1914年第一次用实验验证了爱因斯坦方程是精确成立的,并首次对普朗克常数 h 作了直接的光电测量,精确度大约是0.5%。1916年密立根发表了他的实验结果,他用6种不同频率的单色光测量反向电压的截止值与频率关系曲线关系,这是一条很好的直线,从直线的斜率可以求出的普朗克常数结果与普朗克1900年从黑体辐射得到的数值符合得很好。密立根的定量实验研究不仅从实验角度为光量子理论进行了证明,同时也为波尔原子理论提供了证据。

1921年,爱因斯坦因建立光量子理论并成功解释了光电效应而获得诺贝尔物理学奖。

1922年,丹麦物理学家玻尔原子理论也因密立根证实了光量子理论而获得了实验支持,从而获得了诺贝尔物理学奖。

1923年,密立根因测量基本电荷(测量了电子电量)和研究光电效应获诺贝尔物理学奖。

1.2 GaN 光电阴极概述

爱因斯坦的相对论首次将光量子化为光子,认为材料表面电子逸出的根本原因是吸收了入射光子的能量。Spicer提出的光电发射“三步模型”理论使得光电发射的过程进一步明朗化。根据“三步模型”理论,从体内激发出来的具有足够能量的电子输运到材料表面时,通过克服表面的势垒,才能从材料表面逸出。根据以上理论,决定表面电子逸出与否的是入射光子的频率,而不是想象中的入射光强度。在发生光电发射现象时,电子接受光子的能量。因此电子要想从材料表面逸出,必须使入射光子的能量大于该材料的表面逸出功。材料的表面逸出功因材料而异,对某特定材料而言,有一个被称为“红限”的频率限,通常用材料发生光电发射的截止频率或截止波长来表示。频率低于“红限”的入射光不能产生有效的逸出电子,只有入射光的频率高于“红限”时,光电发射才会发生。

1.2.1 NEA 光电阴极的发现

作为光能转化为电能的一种形式,光电发射是一种重要的电子发射形式,应用领域非常广泛。光电阴极是利用外光电效应发射光电子的,是电子束光电器件中不可缺少的组成部分,在探测技术和电子源领域中获得了重要应用。光电阴极的发明源于20世纪30年代到60年代,那时先后出现了6种主要的光电阴极,即银-氧-铯光电阴极



(Ag-O-Cs, S-1, 1930), 铯-铋光电阴极 (Cs_3Sb , S-11, 1936), 铋-银-氧-铯光电阴极 (Bi-Ag-O-Cs , S-10, 1938), 钠-钾-铋光电阴极 (Na_2KSb , 1955), 钠-钾-铋-铯光电阴极 ($\text{Na}_2\text{KSb}[\text{Cs}]$, S-20, 1955) 和钾-铯-铋光电阴极 (K_2CsSb , 1963)。

最早发明的银氧铯 (Ag-O-Cs) 光电阴极是对可见光和近红外灵敏的光电阴极, 量子产额通常在 1% 以下, 但因其具有独特的近红外灵敏度的光谱响应而受到重视。1936 年出现的铋铯单碱光电阴极短波部分的光谱响应可达到 105 nm 的真空紫外区, 在可见光区有较高的量子效率。铋铯光电阴极仅由 Sb 和 Cs 两种元素组成, 结构简单, 是理论和工艺方面成熟的一种光电阴极。碱金属铋化物构成的双碱和多碱光电阴极如钠钾铋光电阴极、钾钠铋光电阴极和钾铯铋光电阴极等在实用光电阴极中也占有很重要的地位。

Spicer 的光电发射“三步模型”理论指出光电发射是一种体内效应, 产生光电发射的电子来源于阴极材料的体内, 体内电子通过吸收光子的能量可以由价带激发到导带, 到达导带的光电子输运到材料表面, 表面附近具有足够动能的光电子能够越过表面的势垒, 从而逸出到真空中。当时进一步预测: 若阴极材料表面的真空能级能够低于其体内的导带底能级, 也就是如果能够使阴极的有效电子亲和势小于零, 那么从材料体内输运到材料表面的光电子就不需要过剩的动能去克服表面势垒, 到达表面的光电子可以很容易地逸出到真空中。1965 年 J. J. Scheer 和 J. Vanlaar 通过在重掺杂的 p 型 GaAs 基底上覆盖一层 Cs, 得到了零电子亲和势的 GaAs 光电阴极, 后来 A. A. Turnbull 和 G. B. Evans 发现用 Cs 和 O 交替的方法进行激活处理, 可以使 GaAs 阴极表面的有效电子亲和势变为负值, 制备的光电阴极的量子效率也更高, 这样 Spicer 的理论预测就得到了验证, 这就是具有里程碑意义的负电子亲和势光电阴极 (negative electron affinity photocathode, 简称 NEA 光电阴极)。在 NEA GaAs 光电阴极的启发下, 通过在 III-V 族化合物半导体材料表面覆盖 Cs 和 O, 近年来又得到了如 GaN、InP 等新型的 NEA 光电阴极, 使 NEA 光电阴极的内涵和应用领域大大扩展。

1.2.2 NEA GaN 光电阴极的提出

GaN 材料是研制微电子器件、光电子器件的新型半导体材料, 与 SiC、金刚石等半导体材料一起, 被誉为是 Ge、Si、GaAs、InP 半导体材料之后的第三代半导体材料。GaN 材料具有许多硅基半导体材料所不具备的优异性能, 是一种宽禁带直接带隙半导体, 常温下禁带宽度为 3.4 eV, 并且带隙可调, 可以发射波长比红光更短的蓝光。GaN 材料具有宽禁带、低介电常数、耐高温、耐腐蚀、抗辐射和化学稳定性好等特性, GaN 半导体器件在紫外光电探测、电子束平版印刷以及光显示、光存储、光照明等领域有着极为广阔的应用前景。每当有新的采用 GaN 类半导体的元器件投入实际应用时, 都会给电子设备带来重大的变革。

近年来众多探测应用领域对紫外探测提出了强烈需求, 紫外探测技术逐渐成为重要的光电探测技术。由于需要探测的紫外光一般很微弱, 因此要求紫外探测器要具有“日盲”特性和良好的探测性能。紫外光电阴极作为紫外真空探测器件的核心部件, 是决定器件整体性能的关键因素。可是传统的 CsI、CsTe 紫外光电阴极量子效率在 20% 以下,

响应波段主要在 300 nm 以下,截止点也不能灵活调整,见图 1.1,要想进一步提高探测器件的量子效率,弥补响应波段的不足,探索新材料的应用势在必行。由图 1.1 可见,GaN 紫外光电阴极的量子效率比其他同类材料好得多,GaN 材料具有高量子效率发射和太阳盲响应的优点,伴随着 GaN 材料外延及 p 型掺杂技术的突破,GaN 材料得到了广泛重视和发展,其制备技术已日趋成熟,这为 NEA GaN 光电阴极的出现奠定了必要的基础。

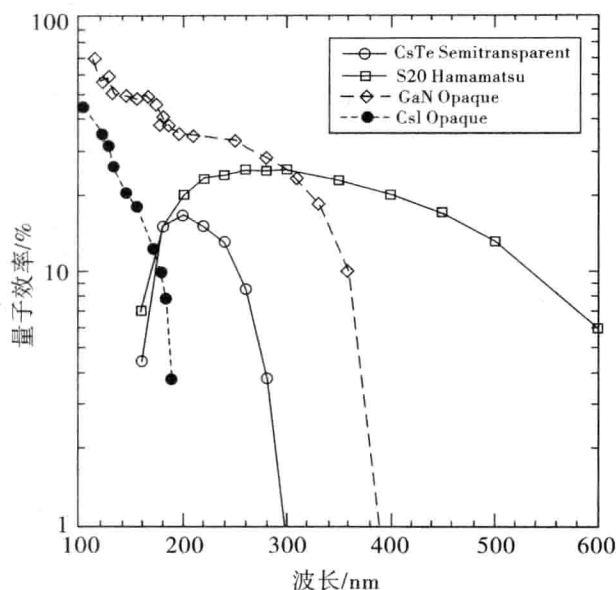


图 1.1 CsI、CsTe 紫外光电阴极与 GaN 光电阴极量子效率比较

正电子亲和势(positive electron affinity,简称 PEA)光电阴极的有效电子亲和势为正值,电子被激发到表面并具有足够大的能量才有可能逸出,这就大大限制了 PEA 光电阴极量子效率的提高。目前常用的碘化铯(CsI)、碲化铯(CsTe)紫外光电阴极都是基于 PEA 的光电阴极,到达阴极表面的光电子必须要克服表面较高的势垒才能到达真空,量子效率不高,暗噪声也比较大。而具有 NEA 特性的光电阴极从根本上克服了 PEA 光电阴极的缺点,阴极体内产生的光电子输运到达表面,只要其能量能够克服较薄的表面势垒,就可以通过隧穿效应逸出到真空。几十年来,人们对基于 NEA GaAs 光电阴极做了大量的研究,充分体会到 NEA 特性对量子效率提高的重要意义。在 NEA GaAs 光电阴极的启发下,基于 NEA 光电发射的 GaN 紫外光电阴极也就应运而生。对 GaN 光电阴极,获得有效光电发射的关键是减小 GaN 发射表面的真空能级,使之低于体内导带底能级,使有效电子亲和势为负,即获得所谓的 NEA 表面。因此运行到表面的体内光电子,只有能量足够,就可以发射到真空而无须过剩的动能去克服像 PEA 光电阴极那样高的表面势垒,这样电子的逸出概率大大增加,且为冷电子发射,因此具有量子效率高、暗发射小、发射电子能量分布集中等优点。

NEA 特性可在 p 型掺杂的 GaN 材料上得到。美国西北大学、普林斯顿大学、斯坦福大学等多家研究机构早在 2000 年左右就相继给出了 p 型 GaN 可以通过典型的 Cs 或 Cs、



O 激活工艺获得 NEA 状态的报道,从而拉开了 NEA GaN 光电阴极研究的序幕。NEA GaN 光电阴极的出现大大提高了紫外光电阴极的量子效率,NEA GaN 光电阴极是满足微弱紫外探测要求的非常理想且非常具有发展潜力的新型紫外光电阴极,在众多领域都显示出明显的优势和潜力。

1.2.3 GaN 晶体的生长技术

早期 GaN 晶体外延生长的方法主要有三种:气相外延(VPE)、液相外延(LPE)及分子束外延(MBE)。近年来,随着晶体生长技术的发展,GaN 基材料的生长技术与生长工艺取得了重大突破。目前制备 GaN 及其相关合金薄膜的主流生长技术主要有金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延技术(MBE)和卤化物气相外延(HVPE)等。

MOCVD 技术一般以Ⅲ族金属有机物作为Ⅲ族源,以 NH_3 作为 N 源,在大于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下进行Ⅲ族氮化物的生长。MOCVD 生长技术生长速率适中,可以用来进行大面积、均匀、超薄的半导体生长,是当前研制和生产 NEA GaN 光电阴极材料最成功的外延生长方法。MBE 生长技术的生长速率较慢,可以精确地控制膜厚。但对于外延层较厚的器件材料生长时间较长,不能满足大规模生产的要求。HVPE 生长技术可以快速生长出低位错密度的厚膜,可以用作采用其他方法进行同质外延生长的衬底。

伴随着 GaN 晶体生长技术的进步,近年来在 GaN 晶体的生长工艺方面也取得了较大发展,涌现出了如两步生长工艺、横向外延生长技术、悬空外延技术等先进的工艺技术。

p 型 GaN 材料的生长技术在相当长一段时间内是阻碍其广泛应用的瓶颈,由于难以找到合适的受主杂质,p 型 GaN 材料直到 1992 年才实用化。目前,Mg 仍是最合适的 p 型掺杂元素。但由于在掺 Mg 过程中,需要使 GaN 材料处于 H_2 的环境中,造成掺 Mg 同时混入了很多 H 元素,Mg 和 H 会组成结合体,从而失去了电子的活力。另外由于 Mg 具有 $160\sim 190\text{ meV}$ 的较大电离能,在室温下能电离成空穴的数量很有限,所以很难得到空穴浓度很高的 p 型 GaN。目前 Mg 的掺杂浓度已经可以做得很高,可达到 10^{21} cm^{-3} 。但经过加热激活后,只有很少一部分的 Mg 原子能够和 H 分离而变为受主,能够提供空穴的被激活的 Mg 原子的浓度被称为受主浓度,受主浓度一般约为 10^{19} cm^{-3} 。而真正的空穴浓度比受主浓度还要低一些。

目前国内尽管在 GaN 晶体的生长技术及工艺方面取得了不少进展,但生长的 p 型 GaN 晶体的掺杂浓度与国外还有较大差距,国内在晶体的生长质量等方面也还有很长的路要走。p 型 GaN 晶体的生长质量和掺杂浓度直接影响着 GaN 光电阴极量子效率的提高,GaN 晶体生长技术的不断提高是制备高性能 GaN 光电阴极的基础。

1.2.4 GaN 基固体探测器件的研究现状

随着 GaN 基半导体材料在薄膜和单晶生长技术等方面的重大技术突破,包括 NEA GaN 光电阴极在内的 GaN 基半导体材料及器件已经受到各国科学家的极大重视。各国政府有关机构、相关企业纷纷加大了对 GaN 基半导体材料及其器件的研发投入和支持。近十几年来,为了推进 GaN 基紫外焦平面列阵探测器的研制,美国国防高级研究计划局

(DAR-PA)、国家航空和宇宙航行局(NASA)等投入了巨大的财力。美国 Nitronex 公司与北卡罗来纳大学、Honeywell 技术中心以及美国军队夜视实验室,早在 1999 年就研制成功基于 AlGaIn p-i-n 型背照射 32×32 列阵焦平面探测器数字照相机。2005 年美国西北大学的 R. McClintock 等人报道了 320×256 日盲型 AlGaIn 紫外焦平面。许多国家已经研制出多种结构的 GaN 基紫外探测器,如光电导型、p-n 结型、p-i-n 型、p- π -n 型。

国内针对 GaN 材料的研究大多把重点放在了材料的生长技术以及发光器件的研制上,如浙江大学半导体材料研究所 GaN 课题组从 1997 年开始进行 GaN 生长工艺的研究,针对 GaN 材料生长工艺以及 GaN 基蓝光发光二极管的制备,他们自行设计研制了先进的高真空立式 MOCVD 设备,为生长优质宽禁带化合物半导体 GaN 外延层、研制半导体发光二极管(LEDs)、激光二极管(LDs)铺平了道路;中国电子科技集团公司第四十八所研究了 GaN 材料的 MOCVD 生长设备及技术,2005 年他们承担的重大项目“用于 GaN 的生产型 MOCVD(6×2")设备”成功通过“863”专家组验收;南京大学研究了 GaN 材料的制备技术;中国科学院半导体研究所材料中心 GaN 课题组完成了高性能 GaN 外延材料的研究;厦门大学研究了 p 型 GaN 欧姆接触问题。

在紫外探测器研究方面,国内近年来比较重视,在早期用于发光领域的 GaN 基材料研究的基础上,进行了高铝组分生长、增加缓冲层等多项工艺的攻关,取得了很大进步,但在材料的均匀性方面还有待于进一步提高。如浙江大学半导体材料研究所开发的 MSM 型 GaN 基紫外光电探测器,可替代紫外光功率计中传统的 Si 紫外探测器;南京大学制作出 GaN 光电型探测器;南京电子器件研究所主要致力于紫外真空器件的研究,研制出基于 RbTe 紫外光电阴极的紫外多阳极微通道阵列光电倍增管;北京大学制作了 AlGaIn 的 MSM 紫外探测器;中科院上海技术物理所研究了 AlGaIn/GaN 异质结 p-i-n 结构可见盲紫外探测器的制备与性能,他们得到的 p-i-n 探测器性能如下:单元器件直径 0.5 mm,最大单色响应度 0.176 A/W,探测器截止波长 365 nm,零偏压电阻面积之积在 $1 \times 10^8 \sim 10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。器件的响应光谱如图 1.2 所示。上海技术物理研究所对 GaN 基焦平面器件也开展了研究,在对器件工艺研究的基础上,2003 年就得到了 64×1 线列 GaN 基可见盲紫外探测器,采用正照射结构,并实现了与 Si 读出电路的互联。2005 年获得了具有一定信号响应的 32×32 可见盲紫外焦平面探测器。之后又研制出了 128×1 日盲型线列紫外探测器。

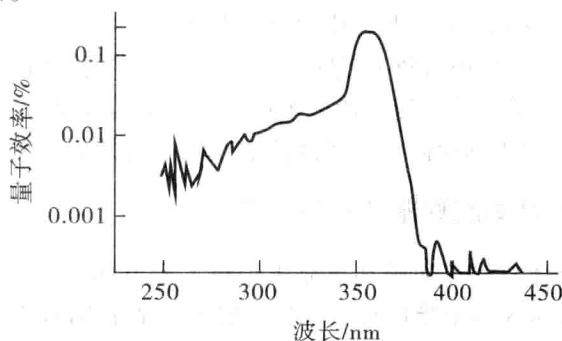


图 1.2 GaN p-i-n 正照射型紫外探测器器件的响应光谱