ZnO 薄膜在微光像增强器中的潜在应用

王 新[1],孙 瑶[1,2],李 野[1],端木庆铎[1]

(1. 长春理工大学 理学院,吉林 长春 130022;
2. 微光夜视技术重点实验室,陕西 西安 710065)

摘 要: ZnO 薄膜是一种新型的宽带隙透明氧化物薄膜材料,具有优良的物理和化学特性。在微光像增强器中具有多方面的潜在应用。通过对 ZnO 材料晶格参数等的研究,发现可以作为制备高质量 GaN 紫外光电阴极的缓冲层。通过对 ZnO 能带的研究,发现 ZnO 本身还可以独立的作为负电子亲和势光电阴极材料,一旦 p 型 ZnO 制备获得成功,将更有利于形成负电子亲和势光电阴极。此外,采用蒙特卡罗模拟的方法发现 ZnO 薄膜比传统的 Al_2O_3 防离子反馈膜对碳等正离子具有更强的阻挡作用,有可能取代 Al_2O_3 薄膜用于制备三代微光器件防离子反馈膜。ZnO 薄膜还具有较高的二次电子发射系数和适合的电阻率,可以用来制备 Si 微通道板打拿极。

关键词: ZnO 薄膜; 微光像增强器; 光电阴极; 防离子反馈膜; 打拿极

中图分类号: TN389 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)01-0151-04

Potential application of ZnO thin film in the low-light-level image intensifier

Wang Xin[1], Sun Yao[1,2], Li Ye[1], Duanmu Qingduo[1]

(1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;
2. Science and Technology on Low-light-level Night Vision Laboratory, Xi′an 710065, China)

Abstract: ZnO thin film is a new type of wide bandgap oxide semiconductors, it has excellent physical and chemical properties. It has potential applications in the low-light-level image intensifier. It was found that ZnO thin film can be used as the buffer layer to fabricate GaN UV photocathode with high performance by the investigation on the lattice parameter of ZnO material. It was indicated that ZnO thin film could be used as the negative-affinity (NEA) photocathode itself. Once the p-type ZnO obtained, it was more benefit for the formation of NEA photocathode. Furthermore, according to the Monte Carlo simulation results, it was shown that the stopping ability of ZnO thin film on positive ions was stronger than that of traditional Al_2O_3 ion barrier film. So ZnO thin film can substitute for Al_2O_3 thin films and be used as the ion barrier film in the third generation low-light-level image intensifier. It is also found that ZnO can be used as the dynode due to its high secondary electron emission and suitable resistivity.

Key words: ZnO thin film; low-light-level image intensifier; photocathode; ion barrier film; dynote

收稿日期: 2013-05-07; **修订日期:** 2013-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(11004016,61077024);微光重点实验室基金(J20110202,J20110107)

作者简介: 王新(1978-),男,副教授,博士生导师,博士,主要从事半导体光电子材料和器件方面的研究。
Emai:wangxin971241@yahoo.com.cn

0 引 言

近些年来，随着信息技术和探测技术的不断发展，紫外探测技术逐渐成为继红外和激光探测技术之后的又一重要的军民两用光电探测技术。导致宽带隙半导体材料及其器件逐渐引起人们的重视。宽带隙半导体材料通常包括 SiC、ZnS、GaN 等材料，其中 GaN 半导体材料占据了很大市场。而 ZnO 是继 GaN 材料后发展的又一种宽带隙半导体光电子材料。ZnO 材料不但很多性质和 GaN 材料极其类似，还具有很多优于 GaN 材料的性质，例如生长温度低、制备方法多样(分子束外延、化学气相沉积、脉冲激光沉积、磁控溅射、溶胶-凝胶、真空蒸发等)、可以在各种衬底上(蓝宝石、石英、Si)制备高质量的 ZnO 薄膜，并且高质量的 ZnO 单晶也已经有商品。1997 年《Science》上发表了题为“Will UV Laser Beat the Blues?”的评论，认为 ZnO 材料在将来很可能取代 GaN 材料占据短波长光电子材料和器件的市场[1]。

1 ZnO 薄膜在制备光电阴极中的潜在应用

1.1 GaN 光电阴极的缓冲层

由于缺少 GaN 同质衬底，目前高质量的 GaN 光电阴极通常都生长在蓝宝石衬底上，而蓝宝石的晶格参数为 0.475 nm。公式(1)给出了衬底和外延层之间晶格失配的计算公式。

$$f=\frac{a_s-a_e}{a_e} \tag{1}$$

式中：a_s 和 a_e 分别代表衬底和外延层的晶格参数。

通过公式(1)可以看出：如果不考虑蓝宝石衬底和 GaN 光电阴极之间的 30°畴转向，二者之间的晶格失配度 f=49%。这样大的晶格失配必然导致 GaN 光电阴极薄膜中缺陷和应力增多，这些缺陷和应力必然引起 GaN 光电阴极量子效率等重要参数的改变。而 ZnO 薄膜的晶格参数正好介于蓝宝石和 GaN 之间，其与蓝宝石和 GaN 之间的晶格失配仅为 44% 和 2%。因此，在蓝宝石衬底上制备 GaN 光电阴极薄膜前，可以首先制备一层 ZnO 缓冲层，用来缓解 GaN 与衬底的应力和缺陷，这样有利于提高 GaN 光电阴极的性能。

1.2 ZnO 负电子亲和势光电阴极

所谓负电子亲和势是指导带底能级高于真空能级，使有效电子亲和势变为负值，这种阴极具有更高的量子效率。要形成负电子亲和势阴极半导体材料并非一定要是 p 型，只要其费米能级和导带底能量差等于或大于激活层的功函数就可以[2-3]。这里采用异质结模型进行分析，选择 Cs_2O 禁带宽度 2.0 eV，功函数 0.6 eV，选择费米能级位于导带底 0.2 eV 处，选用 ZnO 的禁带宽度为 3.3 eV。通过该模型可以发现：当 ZnO 的费米能级位于导带底 0.6 eV 的时候，紫外光照射 ZnO 阴极后，价带电子就会激发到导带，形成零电子亲和势。如果 ZnO 费米能级继续下降，就会形成负电子亲和势，当费米能级下降到禁带中央时，形成的负电子亲和势如图 1 所示。

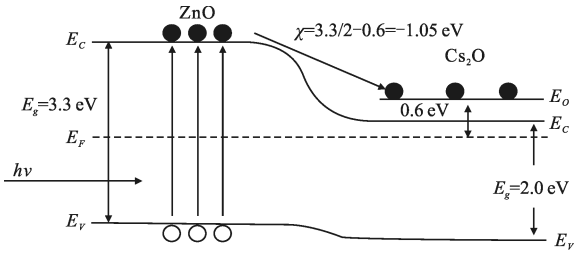

图 1 本征 ZnO 半导体 Cs/O 激活后的能带图

Fig.1 Band diagram of an intrinsic ZnO semiconductor after Cs/O activation

如果 ZnO 是一种 p 型半导体，将更有利于形成负电子亲和势。

2 ZnO 薄膜在制备防离子反馈膜中的潜在应用

图 2 给出了三代微光像管工作原理示意图。从图 2 可以看出，由于通道板输入端电压比输出端要低，而光电阴极比通道板的输入面的电压还要低，这样导致在通道板输出端产生的正离子会沿着通道向通道板输入面运行，最终导致正离子反馈到光电阴极上，这就是离子反馈现象。这些反馈的正离子会破坏 GaAs 光电阴极表面的 Cs-O 激活层，从而降低光电阴极的量子效率和缩短像管寿命。基于以上原因，在三代像管微通道板的输入面上通常制作一层薄膜作为离子壁垒，从而阻止反馈的正离子轰击光阴极，这层膜称之为“防离子反馈膜”或“离子壁垒膜”。防离子反馈膜的引入还减少了离子斑，提高了图像的对比度，也提高了光电阴极工作的稳定性和可靠性[4-6]。过去防离子反馈膜通常采用 Al_2O_3 薄膜，但其性能有待

提高。由于防离子反馈膜离子透过率测试尚存在技术上的瓶颈,文中采用离子输运程序分别对 ZnO 和 Al_2O_3 防离子反馈膜中离子输运特性进行了初步的模拟研究。该程序可以模拟离子在固体材料中射程分布、背散射等规律。

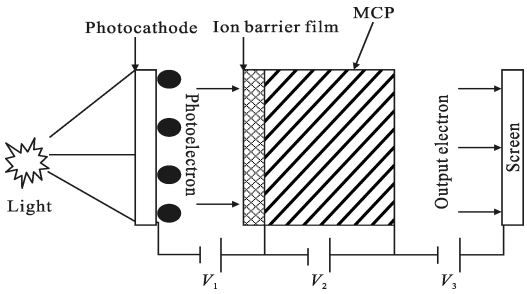

图 2 三代微光像管工作原理

Fig.2 Operating principle of the third generation low-light-level image tube

由于制备微通道板防离子反馈膜工作环境中不可避免地引入 C 等元素，所以反馈的正离子当中很可能有 C 离子。对厚度相同的 Al_2O_3 薄膜和ZnO 薄膜(厚度均为 10nm)，入射能量为 600eV的 5000 个 C 离子采用离子输运程序进行了模拟,图 3 和图4 分别给

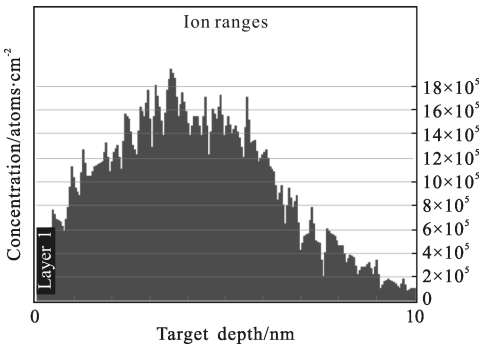

图 3 碳离子在 Al_2O_3 防离子反馈膜中的射程

Fig.3 Ion range of carbon ions in Al_2O_3 thin film

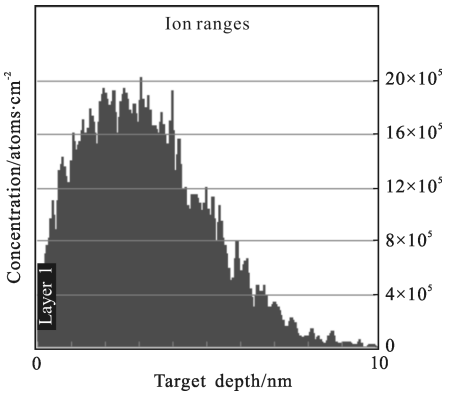

图 4 碳离子在 ZnO 薄膜中的射程

Fig.4 Ion range of carbon ions in ZnO thin film

出了 C 离子在 Al_2O_3 和 ZnO 薄膜中射程分布。可以发现碳离子在 Al_2O_3 和 ZnO 薄膜中的射程分别为 4.2 nm 和 3.2 nm，说明 ZnO 薄膜比传统的 Al_2O_3 薄膜对正离子有更强的阻挡作用,有望制备 ZnO 防离子反馈膜(对于其他离子的模拟也得到类似的结论)[7-8]。

3 ZnO 薄膜在制备 Si 微通道板打拿极中的潜在应用

Si 微通道板是以 Si 片作为基体制备的二维电子倍增器件，它摆脱了传统微通道板对玻璃基体材料和打拿极材料的束缚，由于其加工工艺和集成电路工艺相兼容,更具有广泛发展前景。其关键工艺之一就是打拿极材料的选择和制备。要形成稳定的电场和供给足够的电子,打拿极必须具有适当的导电层和大的二次电子发射系数,通常打拿极由导电层和二次电子发射层组成。作为打拿极的导电层,对电阻有一定的要求,电阻太大,二次电子放出后,电子得不到补充,脉冲响应性能变坏;电阻太低,打拿极电流引起热效应,通常电阻在10^{11}~10^{14} Ω/cm,厚度在10~1 000 nm,通过折算电阻率约为 10^5~10^{10} Ω·cm[9]。ZnO 薄膜可通过调整制备工艺参数或通过掺杂等手段使其电阻率从半导体(10^6~10^{-2} Ω·cm)到绝缘体 10^{20} Ω·cm 这样宽广的范围内进行调整，完全可以满足打拿极对导电层的要求。而打拿极的二次电子发射层厚度通常在 2~20 nm,对于入射初级电子(能量 20~100 eV),要有足够高的二次电子发射系数，以满足最后器件对增益的要求。按照材料二次电子产额经验表达公式[10],表 1 给出了几种材料最大二次产额及其对应的特征能计算结果。从表 1 可以看出,ZnO 薄膜最大二次电子发射系数远高于其他材料。Croitoru 等[11]对磁控溅射方法制备的 ZnO 薄膜二次电子发射特性进行了实验研究，对于入射能量为 20~100 eV 的初级电子,ZnO 薄膜二次电子产额介于 2~4.4 之间,其具体数值和工艺参数密切相关。即使该数值比表 1 中 ZnO 薄膜最大二次电子差额(δ_m)8.0 要低很多,但是也可能超过传统玻璃微通道板打拿极的二次电子产额，完全可以满足打拿极对二次电子发射特性的要求。此外,由于 Si 微通道板打拿极不能沿用传统玻璃微通道板中氢还原工艺,在制备 Si 微通道板打拿极时还应充分考虑工艺可行性。正如上文所提到

的,ZnO 薄膜制备工艺简单,很多方法都可以制备出 ZnO 薄膜，溶胶-凝胶方法就可能在 Si 微通道板这种特殊的结构(通道直径细小,长径比大)中制备满足电学和二次电子发射两个要求的 ZnO 打拿极。ZnO 薄膜热稳定性和抗辐射特性很好，长时间放置后其二次电子发射特性变化很小,和 Si 微通道板结合使得器件可以在高温等恶劣环境下工作，进一步扩大了器件的应用范围。

表 1 一些材料的二次电子发射特性

Tab.1 Characteristic of secondary electron emission of materials

Material	δ_m	E_m/eV
ZnO	8.0	677
Al_2O_3	3.1	350
SiO_2	5.0	429
MgO	6.0	525
CaO	7.7	537
BeO	4.7	850
CaF_2	7.0	522
SrO	7.5	742
LiF	6.6	561

4 结 论

ZnO 薄膜在微光器件中具有重要潜在应用：

(1) ZnO 薄膜不但自身可以作为负电子亲和势光电阴极材料,还可以作为 GaN 光电阴极的缓冲层。

(2) ZnO 对正离子有很强的阻挡作用,有望取代 Al_2O_3 作为三代微光器件防离子反馈膜材料。

(3) ZnO 材料具有高的二次电子发射特性,有望与 Si 微通道阵列结合制备 Si 基微通道板。

总之,ZnO 作为一种新型半导体光电子材料,必将显示极大的优势和发展潜力，一旦 p 型掺杂获得进一步成功,ZnO 基材料和器件必将大放异彩。

参考文献：

[1] Service R F. Will UV lasers beat the blues [J]. ***Science***, 1997, 276: 895.

[2] Dabiran A M, Wowchak A M, Chow P P. Direct deposition of GaN-based photocathodes on microchannel plates [C]// SPIE, 2009, 7212, 721213-1-7.

[3] Zhang J, Zou J J, Wang X H. Comparison of the photoemission behaviour between negative electron affinity GaAs and GaN photocathodes [J]. ***Chin Phys B***, 2011, 20(4): 048501-1-6 .

[4] Csorba P I. Recent advancements in the field of image intensification: the generation 3 wafer tube. [J] ***Appllied Optics***, 1979, 18(14): 2440-2444.

[5] Pollen H K. Performance and reliability of third-generation image intensifiers[J]. ***AEEP***, 1985, 4A(1): 61-69.

[6] Bender E J, Estrera J P. High reliability GaAg intensifer with unfilmed microchannel plate [C]//SPIE, 1999, 3729: 713-714.

[7] Duanmu Qingduo, Jiang Delong, Tian Jingquan, et al. MCP electron transmission film and characteristics of particles transmittance[J]. ***Acta Electronica Sinica***, 2005, 33(5): 904-907. (in Chinese)

[8] Li Ye, Fu Shencheng, Xiang Rong, et al. Simulation investigation on particle transmission characteristics of two different ion barrier films [J]. ***Journal of China Ordnance***, 2008, 4: 268-271.

[9] Duanmu Qingduo, Li Ye, Lu Yaohua, et al. Electron multiplier of Si microchannel plate [J]. ***Acta Electronica Sinica***, 2001, 29(12): 1680-1682. (in Chinese)

[10] Gao Xiumin, Cai Chunping. Secondary electron emission coefficient of MCP[J]. ***Journal of Applied Optics***, 1998, 19 (4): 9-18. (in Chinese)

[11] Croitoru N, Seidman A, Yassin K. Secondary electron emission of ZnO sputtered films [J]. ***Physica Scripta***, 1988, 37: 555-558.