

多碱阴极 XPS 分析研究

李晓峰^{1,2}, 冯 刘², 石 峰², 张云昆¹

- (1. 北方夜视技术股份有限公司, 云南 昆明 650114;
2. 微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要: 介绍了多碱阴极的特点及其在超二代像增强器中的应用。叙述了多碱阴极进行制作和封接, 之后在 XPS 分析仪器的预真空室中进行解封并送入仪器分析室进行分析的过程。对多碱阴极不同膜层厚度处各元素原子的百分比进行了 XPS 分析。首先对多碱阴极的表面进行宽谱扫描, 发现元素之后再针对各个元素进行窄谱扫描, 之后进行氩离子刻蚀。刻蚀一定时间后再对多碱阴极表面进行宽谱或窄谱扫描, 氩离子刻蚀一直进行到阴极玻璃窗的表面。通过氩离子刻蚀并结合 XPS 能谱分析, 得出了多碱阴极膜层内部不同厚度处 Na 元素、K 元素和 Sb 元素的原子百分比。结果表明: 多碱阴极的结构是一种两层结构, 即以 Na_2KSb 为基础层, 表面再吸附 Cs 原子层。两层膜层中, Na_2KSb 基础层较厚, 而 Cs 原子层较薄, 厚度仅为整个阴极膜层厚度的 2.7%。另外, 实测多碱阴极膜层中 Na 原子、K 原子和 Sb 原子数量的百分比并不完全遵循 2:1:1 的化学计量比, 并且在整个阴极膜层厚度范围内, 三种元素的原子百分比并不保持恒定, 未出现在某一位置处三种元素原子百分比达到 2:1:1 的理想状态。原因是目前多碱阴极制作工艺对蒸发元素蒸发量的控制精度较低。理论和实践证明, 只有获得具有严格化学计量比的 Na_2KSb 膜层才可能获得高的灵敏度, 因此, 如果采用分子束外延技术来制作多碱阴极, 那么成分控制的精度将大大改善, 2:1:1 的化学计量比才可能获得, 阴极灵敏度才会得到进一步的提高。

关键词: 多碱阴极; 能谱; 刻蚀; 束缚能; 原子

中图分类号: O462.3 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)06-1857-06

XPS analysis on multi alkali photocathode

Li Xiaofeng^{1,2}, Feng Liu², Shi Feng², Zhang Yunkun¹

- (1. North Night Vision Technology Co., Ltd, Kunming 650114, China;
2. The Key Laboratory on Night Vision Technology, Xi'an 710065, China)

Abstract: The characteristics of multi-alkali cathode, making process as well as the application in the second generational image intensifier was introduced, the sealing process between cathodes and envelopes was explained, and cathode was fed to pre chamber of XPS analysis instrument. The percentage of atoms of each element in the thickness of different layer of multi alkali cathode was obtained by XPS analysis. First wide spectrum scan on the top surface of multi alkali cathode was made, and then the narrow spectrum scan was made on every element, following by argon ion etching. Etching after a certain time, wide spectrum and

收稿日期: 2013-10-10; 修订日期: 2013-11-12

基金项目: 微光夜视技术重点实验室基金(J2011016)

作者简介: 李晓峰(1963-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事真空光电器件方面的研究。Email: lxf@nvt.com.cn

narrow spectrum scan on the multi alkali cathode were made; an argon ion etching was carried out until to the interface of glass window. Argon ion etching combined with XPS spectra analysis, atomic percentage of Na elements, K elements and Sb elements was obtained within the multi-alkali cathode film thickness. The results show that the multi-alkali cathode structure is a two-layer structure, i.e. Na_2KSb base layer and adsorbed Cs atoms layer. In two film layer, Na_2KSb layer is thicker, while the Cs atomic layer is thin, only 2.7% for the entire cathode film thickness. In addition, the number percentage of Na atoms, K atom, Sb atoms does not follow 2:1:1 stoichiometric ratio, and in the entire cathode layer thickness range, the percentage of atoms of the three elements does not remain constant, and does not appear in the ideal state of the atomic percentage of the three elements at a position reached 2:1:1. Theory and practice has proved it is possible to obtain high sensitivity only with strict stoichiometric ratio Na_2KSb film. Thus by molecular beam epitaxy, multi-alkali cathode with higher composition control accuracy stoichiometric ratio 2:1:1 could be produced, the higher cathode sensitivity will be obtained.

Key words: multi alkali cathode; energy spectrum; etching; binding energy; atom

0 引言

$\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 多碱光电阴极(简称多碱阴极)是一种多晶半导体阴极,其特点是制作工艺简单。多碱阴极采用真空蒸发反应合成的技术制作,只要在真空条件下将 Na、K、Sb、Cs 四种金属元素按照一定的顺序蒸发在玻璃窗上即可。另外多碱阴极的真空度要求低,可以在各种形状的各种玻璃表面上制作。多碱阴极只要在 10^{-4} Pa 的真空度条件下就可以正常工作,因此往往所制作器件的价格较便宜,如采用多碱阴极所制作的一代、二代和超二代像增强器的价格较采用 GaAs 光电阴极所制作的三代像增强器的价格就低得多。多碱阴极在发明之初,阴极灵敏度仅仅约为 $200\ \mu\text{A}/\text{lm}$ 。经过不断的改进,目前多碱阴极的阴极灵敏度已经超过了 $900\ \mu\text{A}/\text{lm}$,这使得超二代像增强器的性能得到了极大的提高。超二代像增强器在夜视技术中有广泛的应用,因此随着超二代像增强器性能的不断提高,超二代像增强器的应用将更加广泛。多年来,随着多碱阴极制作工艺的不断改善,使得多碱阴极灵敏度不断提高,但多碱阴极灵敏度提高的原因一直以来未见报道,因此对多碱阴极的研究而言,一直是理论研究滞后于生产的发展,这使得理论研究对生产发展的指导作用显现不出来,因此多碱阴极灵敏度提高的过程较慢。而要进一步提高多碱阴极的灵敏度,需要进一步改进多碱阴极的制作工艺,这就对多碱阴极的理论指导提出了更

高的要求。多碱阴极是一种 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 多晶半导体薄膜,厚度在 100 nm 之上,制作时,膜层是一层原子层、一层原子层逐步生长的。尽管采用同样的制作工艺,但有时所获得的阴极灵敏度却不一样。多碱阴极采用真空蒸发的技术制作,并且蒸发速率采用人工控制,因此,尽管采用相同的工艺原理制作,但可以肯定多碱阴极的结构或组份是有所区别的。分析多碱阴极结构或组份的有效工具是 x 射线光电子能谱(XPS),通过 XPS 分析,并配合氩离子刻蚀,就可以测量出多碱阴极的组份在不同膜层厚度位置的分布,同时通过测量组份变化与多碱阴极灵敏度的关系,找到高阴极灵敏度多碱阴极和低阴极灵敏度多碱阴极在组份变化方面的区别,由此来改进多碱阴极的制作工艺,从而提高多碱阴极的灵敏度,因此有必要对多碱阴极膜层进行 XPS 分析研究。

1 阴极样品的制备

多碱阴极必须保存在真空中,一旦暴露空气将会很快损害,因此对多碱阴极的分析也必须在真空下进行。为了对多碱阴极进行 XPS 分析,一种方法是采用原位分析的技术,即将多碱阴极的制作设备与多碱阴极的 XPS 测试分析设备结合起来,两种设备之间采用真空管道进行连接,中间通过闸板阀门相互隔离开来。这样多碱阴极的制作设备负责制作多碱阴极,而 XPS 分析仪器负责分析,每一制作过程完成之后,立即送入分析仪器进行分析,分析完成

之后又送入制作设备继续进行阴极制作,这样就完成了多碱阴极组份及分布的分析。国内南京理工大学常本康教授对 GaAs 光电阴极的研究和分析就采用了这样一种原位分析的方法^[1]。然而采用原位的分析方法需要较大的研制经费的支持,并且技术复杂,难度大。对多碱阴极而言,由于原位分析的难度大,因此关于多碱阴极研究的报道与 GaAs 光电阴极相比很少^[2-10]。

为了对多碱阴极进行 XPS 分析,采用了非原位的方法。先在多碱阴极的制作设备上制作好多碱阴极样品,该样品采用正常超二代像增强器多碱阴极工艺制作,制作完成之后,将多碱阴极样品与小真空室封接,多碱阴极样品与小真空腔体之间的封接采用熔点约为 60 °C 的低温金属合金。封接之后将多碱阴极样品从多碱阴极制作设备中取出,再将该样品送入 XPS 仪器的预真空室,对预真空室进行预抽,当真空度达到 10^{-5} Pa 时,对该样品进行光加热,在 80 °C 保温 15 min,之后利用机械手将多碱阴极样品进行解封,使其脱离存放多碱阴极样品的小真空腔体,再利用机械手将阴极样品送入仪器的分析室进行分析。原位分析与非原位分析的区别是对原位分析而言,样品能从制作设备直接传递到样品的分析设备,而非原位分析的特点是样品在制作设备中制作之后,不能直接送入分析仪器,需要经过一个过渡过程,因此在此过程中样品如果处理不当,那么样品将会受到污染,因此就有可能得不出正确的分析结果。为了保证测量结果的正确性,当样品从制作设备传入 XPS 分析设备的过程中,多碱阴极始终不能暴露于大气,同时也不能改变多碱阴极的状态和性能。由于多碱阴极样品送入 XPS 仪器中的预真空室时是保存在小真空腔室中的,因此在这一过程中,样品不会发生变化。当在 XPS 仪器的预真空室内将多碱阴极样品从小真空室内加热并脱离开来时,由于温度仅仅 80 °C,而且时间仅仅为 10 min,而在这一温度下多碱阴极的状态和性能不会发生变化,因此可以认为最后送入 XPS 样品分析室的多碱阴极样品仍然保留了在制作完成时的原始状态,所得到的分析结果可以认为是可靠的。

2 XPS 分析结果

对 1202# 多碱阴极样品进行了 XPS 分析。在氩

离子刻蚀之前,首先进行全谱扫描,图 1 为全扫描谱图。从图 1 中可以看出,共出现 6 种元素的谱峰,分别是 Na、Sb、Cs、O、K 和 C 元素的主峰和次峰,主峰分别是 Na1s、Sb3d、Cs3d、O1s、K2p 和 C1s 的能谱,因此可以判断多碱阴极的表面存在 Na、Sb、Cs、O、K 和 C 共 6 种元素。

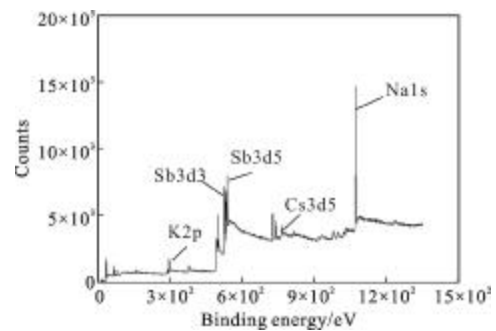


图 1 XPS 分析全扫描图

Fig.1 XPS survey of multi alkali cathode

为了更精细地分析这 6 种元素的能谱图,分别对这 6 种元素的主要谱图进行窄扫,这样能够更加精确地确定 6 种元素原子的百分比。K、Sb 和 O 元素的能谱图见图 2。

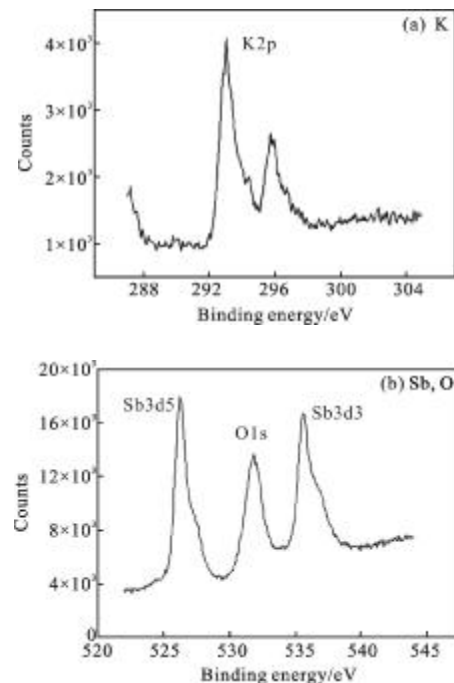


图 2 三种元素的能谱图

Fig.2 XPS spectra of three elements

多碱阴极主要由 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 膜层所组成,其中 Cs 原子层较薄,并且吸附在 Na_2KSb 膜层的表面,因

此在多碱阴极表面的能谱图中出现 Na、Sb、Cs 和 K 这 4 种元素是必然的,但能谱中出现 C 和 O 这两种元素在意料之外,这应该是在多碱阴极样品解封的过程中吸附到多碱阴极表面上的。因为 287 eV 的谱峰对应 C1s(C-OH 根化合物),可以推断是在多碱阴极样品的解封过程中被污染。532 eV 的谱峰对应 O1s 峰,并且 Sb3d、K2p 的谱峰存在位移和峰型变化,说明多碱阴极的表面存在轻微的氧化。根据窄谱扫描图进行半定量分析,元素的相对含量数据见表1。

表 1 多碱阴极表面元素的谱峰

Tab.1 XPS spectrum of elements in cathode surface

Element	Binding energy /eV	Intensity/cps	Percentage/%
O1s	531.81	7 660.36	26.29
Sb3d5	526.27	13 790.35	7.87
Na1s	1 072.07	29 221.26	43.18
K2p	293.03	2 781.33	9.18
Cs3d5	725.52	4 446.18	2.91
C1s	286.93	879.77	10.57

从表 1 看出,多碱阴极 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 膜层表面存在 6 种元素,其中的 Na、K、Sb 和 Cs 四种元素的多碱阴极固有的,而 O 元素和 C 元素是多碱阴极样品在解封的过程中吸附到多碱阴极表面的。对多碱阴极固有的四种元素而言,理论上讲 Na 原子数量应该是 K 原子数量、Sb 原子数量的 2 倍,但从表 1 的分析结果看,Na 原子的数量为 43.18%,而 K 原子的数量为 9.18%,Sb 原子数量的百分比为 7.87%。K 原子数量百分比与 Sb 原子数量百分比相比,差别不大,但 Na 原子数量百分比与 K 原子和 Sb 原子数量百分比相比,差别却很大,远远大于 2 倍,几乎是 K 原子数量百分比的 4.7 倍和 Sb 原子数量百分比的 5.6 倍。多碱阴极表面 Na 原子、K 原子和 Sb 原子数量的百分比大大偏离 2:1:1 化学计量比的现象可以这样来解释。根据多碱阴极的制作工艺,多碱阴极的制作可以大致分为两个过程,第一个过程为制作 Na_2KSb 膜层,第二个过程为蒸发 Cs 层。在多碱阴极的制作过程中,当 Na_2KSb 膜层制作完成之后,在蒸发 Cs 原子之前,制作温度需要从 200 °C 降低到 160 °C,在此过程中,从阴极光电流的监控情况看,光电流是一直下

降的,因此可以想象在降温的过程中, Na_2KSb 膜层外表面一定厚度内的组份会发生一定的变化,所以造成 Na_2KSb 膜层表面上 Na、K 和 Sb 三种原子的化学计量比大大偏离 2:1:1 的理论值。由于多碱阴极表面的成份与内部有所区别,因此对多碱阴极进行氩离子刻蚀,在刻蚀之后再对多碱阴极的表面进行 XPS 分析,刻蚀一次,分析一次,共刻蚀 600 s。其中 10 s 刻蚀 1 次,30 s 刻蚀 18 次,50 s 刻蚀 1 次,刻蚀前后样品的表面情况见图 3。

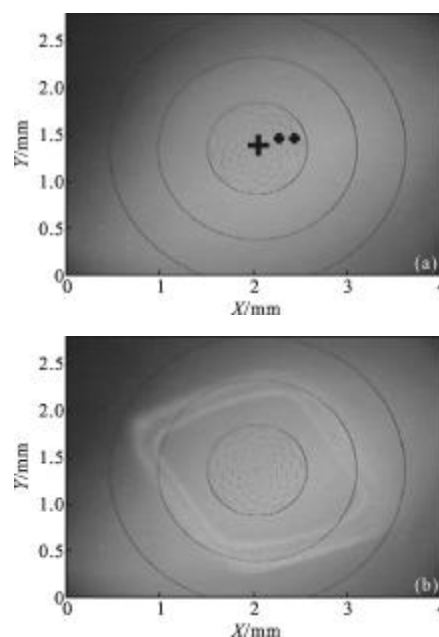


图 3 刻蚀前后样品表面光学视图

Fig.3 Optical picture before and after etching

图 4 是多碱阴极 600 s 刻蚀过程中的 XPS 分析全能谱图,图 5 是刻蚀过程中 K 元素主峰的窄扫描谱。从图 4 可以看出,随着刻蚀时间的增加,各元素能谱的峰值强度也随之发生变化,因此说明整个多碱阴极膜层在厚度方向上的组份分布是不均匀的。

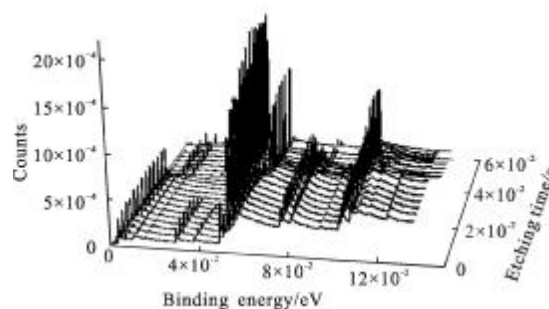


图 4 多碱阴极刻蚀过程中的能谱图

Fig.4 XPS spectra of cathode during etching

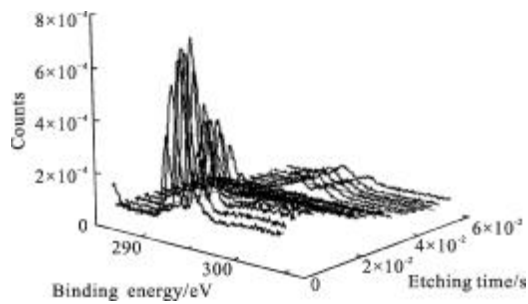


图 5 钾元素能谱在刻蚀过程中的变化

Fig.5 XPS spectra of cathode during etching

图 6 是根据图 4 所得到的多碱阴极在刻蚀过程中 XPS 分析所得到的原子数量百分比分布图。图中看出,随着刻蚀时间的增加,XPS 分析的深度也相应增加,对应的在多碱阴极表面刻蚀前所测得的 6 种元素的原子百分比也发生变化。随着刻蚀时间的增加,最先消失的元素是 Cs 元素和 C 元素,这两种元素在经过 10 s 的刻蚀之后,两种元素的谱峰均消失。说明两种元素均是吸附在多碱阴极的表面,厚度较薄。C 元素是多碱阴极在解封的过程中表面受到污染造成的,而 Cs 元素是在多碱阴极的表面蒸发上去的,厚度不会很厚,因此测试结果与实际情况基本相符。

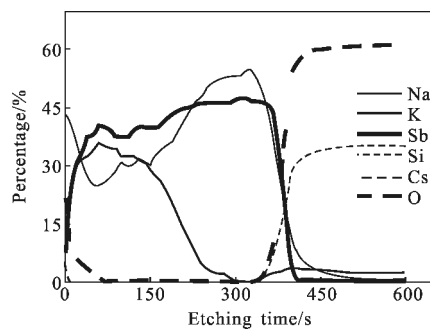


图 6 不同刻蚀时间的元素原子百分比分布

Fig.6 Atom percentage at different etching times

从图 6 看出,随着刻蚀时间的增加,在 Cs 元素和 C 元素之后消失的是 O 元素,O 元素在刻蚀 70 s 之后消失。理论上讲,O 元素、C 元素是同时吸附在多碱阴极表面上的。如果氩离子的刻蚀速率是相同的,那么刻蚀时间与刻蚀的深度成正比,C 元素在刻蚀 10 s 后消失,因此从刻蚀时元素能谱消失的刻蚀时间计算,从两种元素的渗透深度来讲,O 元素的渗透深度是 C 元素渗透深度的 4 倍。O 元素渗透深度较 C 元素渗透深度深的现象可以解释为 O 元素的电

负性高于 C 元素。因为多碱阴极由 $\text{Na}_2\text{KSb}(\text{Cs})$ 膜层组成,Na 元素、K 元素与 Sb 元素之间是靠离子键结合的,而 O 元素的电负性为 3.44,C 元素的电负性为 2.55,Sb 元素的电负性仅为 2.05,因此在 O 元素和 C 元素同时并存的情况下,O 元素更有优先权取代 Sb 原子与碱金属 Na 原子和 K 原子相结合,因此 O 元素对多碱阴极膜层的渗透深度更深。

随着刻蚀时间的进行,能谱图中尽管只出现 K 元素、Na 元素和 Sb 元素的能谱,但其原子数量的百分比并未保持恒定。当刻蚀时间超过 70 s 之后,多碱阴极 XPS 能谱中不再出现 O 元素、C 元素以及 Cs 元素的能谱,只出现 K 元素、Na 元素和 Sb 元素的能谱,如图 6 所示。随着刻蚀时间的进一步增加,在 370 s 之后出现了 Si 元素的谱峰,同时 O 元素的谱峰再次出现,这说明氩离子刻蚀已经刻蚀到了多碱阴极与玻璃窗的界面。因为玻璃窗为硼硅酸盐玻璃,其主要成份为 SiO_2 ,因此当氩离子刻蚀到玻璃窗时就会出现 Si 元素和 O 元素的谱峰。但如果仔细观察图 5 中 Na 元素、K 元素和 Sb 元素三种元素原子百分比随刻蚀时间或随膜层厚度的变化,那么可以发现三种元素的原子百分比在不同的膜层厚度位置上并不一样,而且都没有向理论上所预测的那样,Na 元素、K 元素和 Sb 元素的原子百分比严格遵循 2:1:1 的化学计量比。如果认为在 70 s 的刻蚀之后,XPS 的分析已经进入到了 Na_2KSb 膜层的内部,即其成份已经不受表面吸附 Cs 元素、O 元素和 Sb 元素的影响,那么从刻蚀 70 s 之后,应该是反映多碱阴极膜层内部原子分布的实际情况。从 70 s 之后,Sb 元素的原子百分比在 40% 上下,并且随着进入膜层的深度增加,原子百分比呈逐步增加的趋势,当刻蚀达到 370 s 并接近玻璃窗界面时,原子百分比达到 42%。对 K 元素和 Na 元素而言,在 70 s 之后,两种元素的原子百分比变化趋势不一样,Na 元素的原子百分比从 70 s 之后逐步增大,当到达 330 s 之后,原子百分比到达最大值 54.5%。但 K 元素的原子百分比从 70 s 之后就呈逐步下降的趋势,到达 300 s 时,原子百分比减小到 0.31%。

3 结论

综上所述,可以得出以下结论:

(1) 多碱阴极的结构是一种两层结构,即以 Na_2KSb 为基础层,表面吸附有 Cs 原子层。两层膜层中, Na_2KSb 基础层的厚度较厚,而 Cs 原子层的厚度较薄。如果氩离子刻蚀对阴极膜层的剥离速度是相同的,那么根据刻蚀的时间计算,多碱阴极表面所吸附的 Cs 原子层的厚度仅仅为整个阴极膜层厚度的 2.7%。另外,Cs 原子只是吸附在整个阴极膜层的外表面,并没有深入到整个多碱阴极膜层的内部,因此 Cs 在多碱阴极光电发射过程中的作用是一种表面效应。

(2) 多碱阴极的理想结构是基础层由具有严格化学计量比的 Na_2KSb 膜层组成,表面层由 Cs 原子层所组成,这是因为理论和实践证明只有获得立方结构的具有严格化学计量比的 Na_2KSb 膜层,在表面 Cs 激活之后才有可能获得高的阴极灵敏度。实际多碱阴极膜层中 Na 原子、K 原子和 Sb 原子数量的百分比并不完全遵循 2:1:1 的化学计量比,并且在整个阴极膜层厚度范围内,三种元素原子的百分比并不保存恒定,并且未出现在某一位置处三种元素原子百分比达到 2:1:1 的理想状态。

(3) 多碱阴极的制作工艺到目前为止仍采用真空蒸发的技术制作,而真空蒸发的工艺控制精度有限,这就造成利用该种工艺即使是在相同的条件下,所制作样品的阴极灵敏度也不相同,原因就在于利用现有的技术,不可能获得完全相同的元素原子百分比,因此也就不可能获得相同的阴极灵敏度。所以如果采用分子束外延技术来制作多碱阴极,那么成分控制的精度将大大改善,阴极灵敏度将会得到进一步的提高。

参考文献:

- [1] Du Xiaoqing, Chang Benkang. Angle-dependent XPS study of the mechanisms of "high-low temperature" activation of GaAs photocathode [J]. *Applied Surface Science*, 2005: 251, 267-272.
- [2] Wang Guihua, Yang Weiyi, Chang Benkang. Chemical composition of photocathode materials GaAs/AlGaAs [J]. *Vacuum Science and Technology*, 1999, 19(6): 456-460. (in Chinese)
汪贵华, 杨伟毅, 常本康. 光阴极材料 GaAs/AlGaAs 的组成分析[J]. *真空科学与技术*, 1999, 19(6): 456-460.
- [3] Zhang Yijun, Niu Jun, Zou Jijun, et al. Variation of spectral response for exponential-doped transmission-mode GaAs photocathodes in the preparation process [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(20): 3935-3940.
- [4] Zou Jijun, Chang Benkang, Zhang Yijun, et al. Variation of spectral response from cesium-covered GaAs and band features contained within the spectral response [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(14): 2561-2565.
- [5] Liu Lei, Wang Xin, Chen Jilu. Spectral matching technology of a low-light-level night-vision system with a laser illuminator[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(3): 286-291.
- [6] Niu Jun, Zhang Yijun, Chang Benkang, et al. Influence of exponential doping structure on the performance of GaAs photocathodes[J]. *Applied Optics*, 2009, 49(29): 5445-5450.
- [7] Zhang Yijun, Chang Benkang, Yang Zhi, et al. Annealing study of carrier concentration in gradient-doped GaAs/GaAlAs epilayers grown by molecular beam epitaxy [J]. *Applied Optics*, 2009, 48(9): 1715-1720.
- [8] Yang Zhi, Chang Benkang, Zou Jijun, et al. Comparison between gradient-doping GaAs photocathode and uniform-doping GaAs photocathode[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(28): 7035-7039.
- [9] Liu Lei, Du Yujie, Chang Benkang, et al. Spectral response variation of a negative-electron-affinity photocathode in the preparation process[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(24): 6094-6098.
- [10] Liu Lei, Chang Benkang. Spectral matching factors between Super S25 and new S25 photocathodes and reflective radiation of objects[J]. *Applied Optics*, 2004, 43(3): 616-619.