

GaAs 光电阴极 Cs, O 吸附研究

任彬^{1,2,3}, 石峰^{1,2}, 郭晖^{1,2}, 焦岗成^{1,2}, 程宏昌^{1,2}, 王龙^{1,2}, 牛森^{1,2}, 袁渊^{1,2}

(1. 微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065;
2. 北方夜视科技集团股份有限公司, 云南 昆明 650223; 3. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081)

摘要: 提出了基于第一性原理的密度泛函理论框架下的广义梯度近似投影缀加波赝势法, 在结构优化的基础上采用平板模型计算了 GaAs(110)表面单一吸附 0.5 ML Cs 元素、单一吸附 0.5 ML O 元素及 0.5 ML Cs、0.5 ML O 共吸附系统的特定吸附位、吸附系统总能及吸附系统的电子结构。吸附系统总能的结果对比及电子结构图表明: 当 Cs、O 元素吸附量在 GaAs (110) 表面达到 $\Theta=1$ ML 时, 它们并非各自在表面形成局域畴形态的竞争性共化学吸附, 而是将在表面形成混合均匀相的协同共化学吸附。采用偶极子校正进一步计算三种吸附系统的功函数分别是 4.423 eV、5.749 eV、4.377 eV, 从而得出 GaAs 光电阴极制备过程中提高并保持光电阴极发射性能的方法及机理。

关键词: GaAs(110); 电子结构; 表面吸附; 功函数

中图分类号: TN216 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0821001

Cs, O adsorption for forming GaAs photocathodes

Ren Bin^{1,2,3}, Shi Feng^{1,2}, Guo Hui^{1,2}, Jiao Gangcheng^{1,2}, Cheng Hongchang^{1,2},
Wang Long^{1,2}, Niu Sen^{1,2}, Yuan Yuan^{1,2}

(1. Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China;
2. North Night Vision Technology Group Co., Ltd., Kunming 650223, China;
3. Department of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Generalized gradient approximation projector augmented wave method based on first-principle in the frame of density functional theory (DFT) were put forward. The slab model of GaAs (110) crystal plane was adapted for calculating adsorption system on basis of the optimization of bulk GaAs structure. Three types of adsorption system including specific adsorption sites, total binding energy, and adsorption electronic structure were taken fully into account with adsorbate quantity of $\Theta=0.5$ monolayer (ML) sole Cs, $\Theta=0.5$ ML sole O, and $\Theta=1.0$ ML Cs, O, respectively. The comparison results of calculated total binding energy and projected maps of electron density show that when adsorbates of Cs, O reach to $\Theta=1.0$ ML, they don't form local domain of competitive chemical adsorption, while they form a compound uniformity phase of cooperative chemical adsorption. Considering electronic dipole correction in the calculation, the work function of the three adsorption systems were 4.423 eV, 5.749 eV, 4.377 eV, the method and mechanism for improving and maintaining photoemission characteristics in GaAs photocathode preparing technology were further obtained.

Key words: GaAs(110); electronic structure; surface adsorption; work function

收稿日期: 2015-12-10; 修订日期: 2016-01-03

基金项目: 微光夜视技术重点实验室基金(J2011016)

作者简介: 任彬(1981-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事外延材料生长方面的研究。Email: robinson_cv@163.com

0 引言

当今国防现代化建设的一个重要内容是军队是否有能力全天候作战,而这又着重体现在武器系统的作用和军人的行动能否突破黑夜的限制。微光探测器组件和红外探测器组件几乎构成了现代战争中夜视器件的全部,被形象地誉为黑夜中的“眼睛”。

美国 ITT 公司生产的三代、超三代及四代以 Omlibus 系列为代表的微光像增强器,其核心组件负电子亲和势光电阴极的制备是通过在 GaAs 表面进行 Cs、O 交替激活形成的^[1-2]。采用多碱光电阴极的一代、二代和超二代微光像增强器同样需要真空环境下在基底表面蒸镀碱金属混合物^[3]。与制备光电阴极相反的是光电阴极的“中毒”,其宏观表现是光电阴极发射特性衰减,微观表现则是与制备过程相反的碱金属的脱附或者是其他杂质气体由于真空条件的破坏而导致的吸附。夜视器件的另一个重要组成部分——红外探测器组件同样面临杂质气体吸附带来的不良影响^[4]。因此,夜视器件的两大主要组成部分微光探测器组件和红外探测器组件,无论是其制备工艺还是失效机理都与真空吸附有着密切的关系。

其中,微光探测器组件的重要分支——负电子亲和势光电阴极的制备受到很大重视的另一个重要原因是金半接触的研究模型。长久以来,金半接触界面的几何构型及电子结构一直是人们关注的焦点,界面发生金属化时也正是半导体向金属转变的过程,与金属吸附层原子密度及界面的电子性质密不可分,而界面电子结构发生变化的原因即界面上的物理、化学反应,也是完整理解肖特基势垒形成过程的重要组成部分。实践中与金半接触问题直接相关的并且有着重要研究意义和应用背景的负电子亲和势光电阴极的制备——GaAs 半导体原子级洁净表面在超高真空条件下对 Cs 元素或 Cs、O 元素的暴露量从 0 朗缪尔(L)开始到约 1L 结束,为研究金半接触界面提供了最佳模板。文中的研究基于 GaAs 负电子亲和势光电阴极的制备过程,主要进行了以下两方面的研究工作:一是研究了 Cs、O 元素在 GaAs(110)面单一吸附、共吸附的几何构型及电子结构,从微观角度揭示了 Cs、O 共吸附的键合性质;二是类比 GaAs 光电阴极制备过程中最有典型意义的 3 种激活方式,

计算了 3 种吸附模型相应的功函数,指明 GaAs 光电阴极制备过程中提高并保持光电发射性能的方法及机理。

1 理论模型和计算方法

1.1 模型

GaAs 具有闪锌矿结构,其空间群为 F43m(216),晶格常数为 $a=b=c=0.565\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,每个晶胞中含有 4 个 Ga 原子和 4 个 As 原子,在体对角线的 1/4 处为 As 原子,8 个角和 6 个面心为 Ga 原子,如图 1 所示。

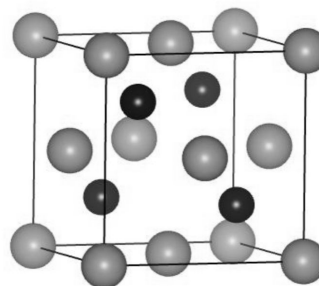


图 1 GaAs 晶胞模型,黑色为 As,灰色为 Ga

Fig.1 GaAs primary cell, black ones are As atoms, grey ones are Ga atoms

1.2 计算方法

文中采用基于平面波赝势(PWP)的 DFT 理论的第一性原理方法^[5],采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函来描述交换关联能,离子实与价电子之间的相互作用用投影缀加波赝势(PAW)来描述。计算中表面吸附模型采用平板模型,能量的计算在倒易空间中进行。平面波截止能量,自洽迭代过程中使用 Monkhorst-pack 方法在简约布里渊区产生适当的 K 点以满足自洽迭代的精度要求,K 网格 (K-mesh) 的大小为 $9\times 7\times 1$,能量收敛精度为 $1.0\text{E}-5\text{ eV/atom}$,每个原子上的力要求低于 $2.0\text{E}-3\text{ eV/atom}$ 。参与计算的元素电子态为 $\text{Ga}3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^1, \text{As}3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^3, \text{Cs}5\text{s}^25\text{p}^66\text{s}^1, \text{O}2\text{s}^22\text{p}^4$ 。

2 计算模型

2.1 GaAs 体结构验证

采用不同晶格常数对 GaAs 体结构进行单点总能计算,如图 2 所示,并依据基态能量最小化原则

取能量最小的结构为优化后的结构($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。优化后的晶格常数为 $a=0.575 \text{ nm}$ 与 $a=0.560 \text{ nm}$ ^[5]及 $a=0.565325 \text{ nm}$ ^[6]的计算结果及实验值相符,表明所采用的计算方法和理论模型是合理的。

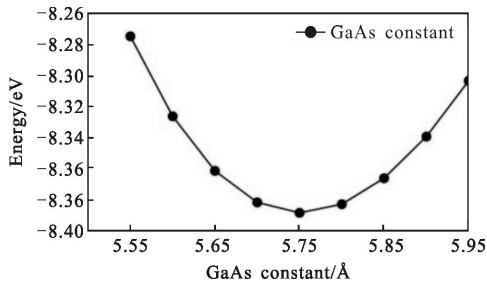


图 2 GaAs 晶格结构优化

Fig.2 Optimization of GaAs lattice constant

2.2 GaAs(110)表面系统

表面计算采用“Slab”模型,建立一个 1×2 超胞,体结构为4层,共包含16个Ga原子和16个As原子,上部为2nm的真空层,如图3所示。半导体表面一般会由于周期势场的中断而带来表面重构与弛豫。GaAs(110)表面是弛豫表面,表面原子在纵向发生位移,故研究表面吸附系统理论上讲应该在弛豫表面进行,但事实上半导体表面的吸附又会使表面趋于未弛豫的情况^[7],同时计算过程中也考虑到了动力学的结构优化,因此在理想GaAs(110)面进行吸附系统的研究是完全合理的。

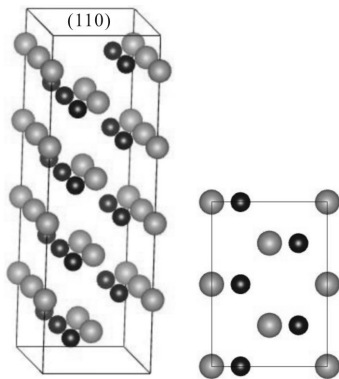


图 3 GaAs 表面模型,黑色为 As,灰色为 Ga

Fig.3 Model of GaAs surface(110) (black ones are As atoms, grey ones are Ga atoms)

3 计算结果与讨论

3.1 3种吸附系统结构

计算过程中采用的3种吸附系统基于如下情

况: $\Theta=0.5 \text{ ML}$ Cs 吸附, $\Theta=0.5 \text{ ML}$ O 吸附,和 $\Theta=1 \text{ ML}$ Cs、O 共吸附。结合 GaAs(110)面对称性及参考文献[8],考虑 $\Theta=0.5 \text{ ML}$ Cs 吸附有两种吸附位,见图4(a);同理O原子,见图4(b);在考虑Cs和O同时吸附时,则考虑三种吸附结构,分别如图4(c)、(d)、(e)所示。

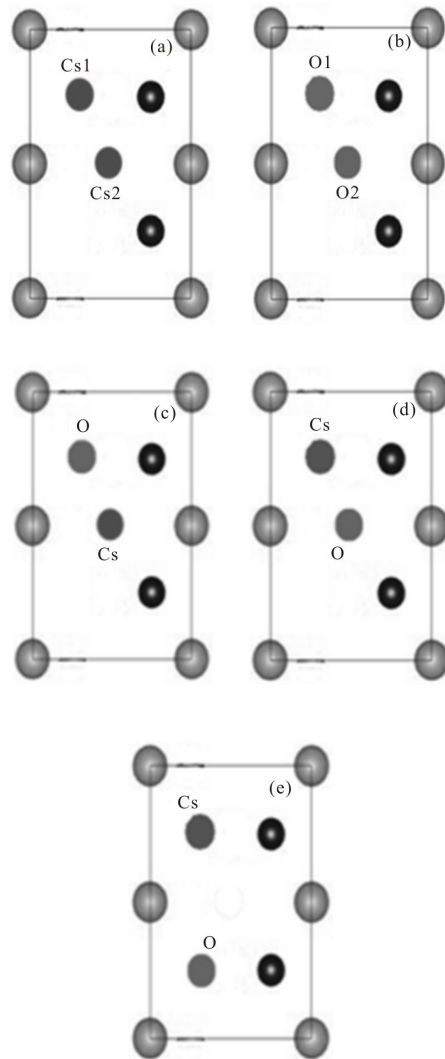


图 4 3种吸附系统结构(黑色为 As,灰色为 Ga, (a) 考虑 Cs 吸附条件下的两种吸附结构;同理 O 的两种吸附结构见(b);(c),(d),(e)则是考虑 $\Theta=1 \text{ ML}$ Cs、O 共吸附时的3种吸附结构)

Fig.4 Three adsorption systems(Black ones are As atoms, grey ones are Ga atoms, (a) reference to $\Theta=0.5 \text{ ML}$ Cs; so as to (b) considering O adsorption; (c), (d), (e) assuming $\Theta=1 \text{ ML}$ Cs、O co-adsorption, respectively)

计算3种吸附系统的能量见表1,从表1可以得出结论,Cs原子在所处的2号位更加稳定,Cs、O

共吸附时在第二种情况更加稳定。

表 1 3 种吸附系统的结构及总能

Tab.1 Three adsorption systems and total energy

Adsorption structure	Adsorption quantity/ML	Energy/eV
Cs1(reference to Fig.4(a))	$\Theta=0.5$	-42.856 00
Cs2 (reference to Fig.4(a))	$\Theta=0.5$	-42.890 64
O1 or O2 (reference to Fig.4(b))	$\Theta=0.5$	-45.470 05
Cs & O (reference to Fig.4(c))	$\Theta=1$	-48.862 49
Cs & O (reference to Fig.4(d))	$\Theta=1$	-49.136 50
Cs & O (reference to Fig.4(e))	$\Theta=1$	-48.821 69

图 5 是 3 种吸附系统电荷密度投影图, 它可以用来展现给定体系的 GaAs 基底与吸附原子键合的性质。结合与此对应的优化后 GaAs(110)表面原子几何结构。从图 5(a)可以看出, 当 Cs 的吸附量 $\Theta=0.5$ ML, Cs 处于 GaAs(110)面“Hollow”位, 且偏向于 As, 这是由于 Cs 的电负性比较弱, 容易与电负性强的 As 原子形成键合; 从图 5(b)可以看出: 当 O 的吸附量 $\Theta=0.5$ ML 时, O 接近处于 GaAs (110) 面“Top”位, 这是由于 O 的电负性比 Cs 强, 它倾向于与 Ga 成键, 以减少表面过程带来的 Ga 的悬挂键, 从而降

低系统能量; 当 Cs、O 的吸附量达到 $\Theta=1$ ML 时, O 均处于“Top”位, Cs 处于 O 附近, 以减少表面过程带来的 Ga 的悬挂键, 这与前人的表面驰豫及表面重构研究中 GaAs(110)表面吸附原子主要起减小 Ga 的悬挂键是一致的, 且沿 Z 轴来看, 电负性较强的 O 处于 Ga 和 Cs 两个电负性弱的原子中间也是比较合理的, 有利于降低吸附系统能量, 增加系统稳定性。通过图 5 的分析, 再结合表 1 中 $E_{Cs}+E_O < 2E_{Cs+O}$, 故 GaAs 光电阴极制备过程中, Cs, O 元素在 GaAs(110)表面形成共化学吸附, 而且是形成均匀相的协同共化学吸附而非局域畴结构的竞争性共化学吸附。

3.2 3 种吸附系统的功函数

GaAs 光电阴极是利用外光电效应的冷阴极, 其之所以能形成较大的光电发射能力, 是因为吸附 Cs 和 O 后在表面偶极层的影响下, 系统的功函数与其他吸附元素相比能引起功函数下降或下降得更多。因此, 研究 Cs、O 吸附的意义不仅仅在于研究 Cs、O 吸附位及 Cs、O 与基底之间的电荷作用, 更重要的是 Cs、O 吸附对功函数的影响, 前述的 3 种吸附模型也可看作是 GaAs 光电阴极制备过程中最有典型意义的 3 种激活方式, 分别是单独 Cs 剂量激活、Cs 剂量不足 O 剂量过量激活和标准“yo-yo”激活。3 种吸附系统从内层原子到外加真空层的表面电势能变化如图 6 所示, 图 6(a)、(b)、(c)的功函数分别是 4.423 eV、5.749 V、4.377 eV。由此看出, 吸附 Cs、O 后的功函数最低, 仅仅吸附 O 的功函数最大。也从另一个方面验证了参考文献[9-10]中 Cs 的吸附主要起形成表面偶极子、降低表面功函数的作用; 而 O 的引进使 Cs 原子更容易电离, 因而腾出更多表面空

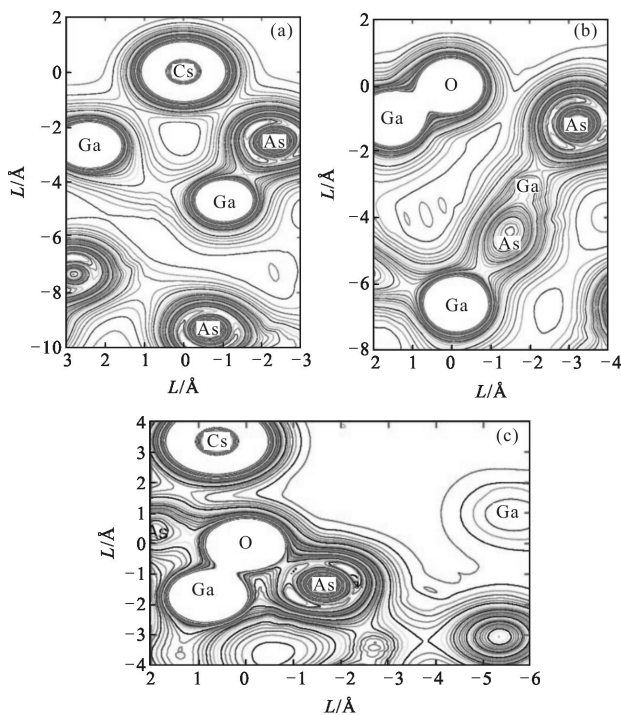
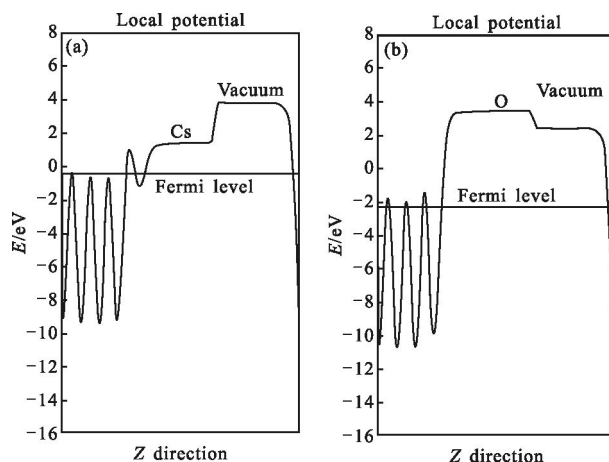


图 5 3 种吸附系统电荷密度投影图

Fig.5 Projected maps of electronics density of three adsorption systems



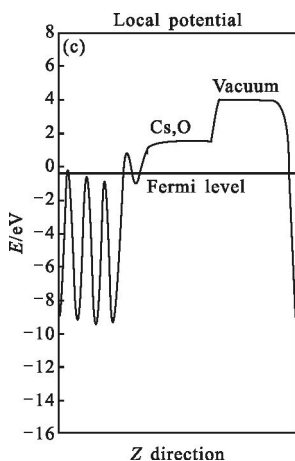


图 6 3 种吸附系统功函数

Fig.6 Work function of three adsorption systems

间来容纳更多的 Cs 原子,结果使光电发射改善。从图 6 还可以看出:吸附 O 后,O 原子附近的势能甚至超过真空能级,可见如果单独吸附 O 原子或者 Cs 原子吸附化学计量比较小,都会导致功函数进一步增加而不利于外光电效应,这与参考文献[1]给出的光电阴极制备过程中 Cs 适当过量能够带来光电阴极的稳定也是相一致的。

4 结论

文中采用投影缀加波赝势的第一性原理方法,计算了 3 种不同吸附系统的电子结构,着重讨论了表面吸附 Cs、O 原子后的表面结构和电荷作用,并比较了 3 种不同吸附系统的能量。结合吸附系统优化后的几何结构,运用基态能量最小化原则阐明了 GaAs(110)表面 Cs、O 吸附时的表面形态,指出当 Cs、O 吸附量达到 $\Theta=1$ ML 时,共化学吸附的表面形态为混合均匀相的协同共化学吸附而非局域畴结构竞争性化学吸附。采用偶极子校正进一步计算了与 GaAs 光电阴极实际制备过程相类比的具有典型意义的 3 种吸附模型的功函数,指明制备过程中提高并保持光电阴极发射性能的方法及机理。该研究对 GaAs 表面碱金属及氧化物吸附形成 NEA 光电阴极提供了一定理论依据。

参考文献:

- [1] Liu Hui, Feng Liu, Zhang Liandong, et al. Stability of GaAs photocathode activation[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(4): 1222-1225. (in Chinese)
- [2] Du Xiaoqing, Chang Benkang, Wang Guihua, et al. (Cs, O) activation technique for NEA photocathode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(7): 826-829. (in Chinese)
- [3] Li Xiaofeng, Feng Liu, Shi Feng, et al. XPS analysis on multi alkali photocathode [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(6): 1857-1862. (in Chinese)
- [4] Liu Dafu, Huang Yangcheng, Wu Ligang, et al. Property analysis of window sorbate of infrared detector working at ultralow temperature in ultravacuum [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(1): 11-14. (in Chinese)
- [5] Wang C S, Klein B M. First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. I. Self-consistent energy bands, charge densities, and effective masses[J]. *Phys Rev B*, 1981, 24(6): 3393-3416.
- [6] Najwa Anua N, Ahmed R, Saeed M A, et al. DFT investigations of structural and electronic properties of gallium arsenide (GaAs) [C]//AIP Conference Proceedings, 2012, 1482: 64-68.
- [7] Qiu Sichou. Physics of Semiconductor Surface and Interfaces [M]. Wuhan: Huazhong University of Technology Press, 1995: 29. (in Chinese)
- [8] Jork Hebenstreit, Martina Heinemann, Matthias Scheffler. Atomic and electronic structures of GaAs (110) and their alkali-adsorption-induced changes [J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(8): 1031-1034.
- [9] Jia Xinzhi. Negative Electron Affinity Photocathodes and Applications [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 67. (in Chinese)
- [10] Gao Huairong. Investigation of the mechanism of the activation of GaAs negative electron affinity photocathodes [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1987, 5(4): 1295-1298.