

Study of n -photon emission processes in nanodiamond photocathodes

L. Velardi^{1,2}, V. Turco¹, L. Monteduro¹, G. Cicala², V. Nassisi¹, M. Primavera³

¹*Laboratorio di Elettronica Applicata e Strumentazione LEAS, INFN, Department of Physics, University of Salento - Lecce, Via Provinciale Lecce-Monteroni, 73100 Lecce – Italy.*

²*CNR-ISTP and INFN, Via Amendola 122/D, 70126 Bari – Italy*

³*INFN, Sezione di Lecce, Via Provinciale Lecce-Monteroni, 73100 Lecce – Italy*

email: luciano.velardi@le.infn.it

Abstract

In this work we investigate on the characteristics of electron beams generated by three photocathodes (PC), one based on Cu sample and two on different nanodiamond (ND) layers. Specifically, the active layers of the ND-based PCs consisted of untreated and hydrogenated ND particles, 250 nm in size, sprayed on p-doped silicon substrates. We show photoemission measurements, carried out by a KrF nanosecond excimer laser ($\lambda=248$ nm; photon energy 5 eV) in a vacuum chamber at 10^{-6} mbar. We also make a study of the n -photon emission processes for all the PCs. The obtained results showed QE values of the ND-based photocathodes higher than that of the reference Cu one. In particular, the hydrogenated ND-based PC showed the highest QE thanks to the negative electron affinity of its surface.

Riassunto

In questo lavoro viene eseguito uno studio sulle proprietà di fotoemissione di tre fotocatodi (F), due basati su strati di nanodiamanti (ND) ed uno su rame. Nello specifico, gli strati attivi dei due PC con ND consistono di nanoparticelle di diamante tal quale ed idrogenate, della dimensione di 250 nm. Questi strati sono stati depositati su silicio drogato di tipo p , con la tecnica spray pulsata. Si presentano misure di fotoemissione, eseguite con un laser ad eccimeri KrF ($\lambda=248$ nm, $\tau=25$ ns) in una camera da vuoto (10^{-6} mbar) e si valuta il contributo di emissione multifotonica per tutti i catodi. I risultati ottenuti hanno mostrato valori di efficienza quantica più alta per i fotocatodi basati su ND; in particolare quelli idrogenati sono stati i più efficienti grazie all'affinità elettronica negativa della loro superficie.

1. INTRODUZIONE

Al giorno d'oggi, il catodo rappresenta un componente chiave per la produzione di fasci di elettroni (via termo- e foto- emissione) per iniettori in sincrotrone, laser ad elettroni liberi [1-3], acceleratori lineari [4] e così via. Per quanto riguarda i fotocatodi (PC), la tecnologia si basa su semiconduttori [2, 5-9] e metalli [2, 10, 11] e richiede che essi abbiano non solo una buona efficienza, ma anche una buona durata/robustezza, tempi di risposta rapidi e bassa emittanza. Rispetto ai PC a metalli, quelli a semiconduttore hanno generalmente una più alta efficienza quantica (QE) ma una risposta temporale più lenta. Tipici materiali sono CsI, Cs₃Sb, Cs₂Te, GaAs e GaN e nell'ultimo decennio anche il diamante. Quest'ultimo è ben noto per le sue superiori proprietà chimico-fisiche (alta

inerzia chimica, elevata durezza meccanica, elevata durezza delle radiazioni, ecc.) ma è anche molto interessante per applicazioni di optoelettronica, grazie alla sua ampia *bandgap* (5.47 eV) e la bassa affinità elettronica (0,35-0,5 eV [12]) che diventa negativa (NEA, -1,27 eV) quando la sua superficie è idrogenata [13, 14]. In una superficie NEA, il livello di vuoto si sposta al di sotto del minimo della banda di conduzione e quindi gli elettroni possono essere emessi direttamente senza dover superare alcuna barriera, aumentando la fotoemissione del dispositivo.

La produzione di film di diamante si basa tipicamente su tecniche di deposizione chimica da vapore (CVD) [15-18], che lavorano a temperature di substrato elevate (≥ 600 ° C). Negli ultimi anni, sono state sviluppate nuove tecniche per superare il limite derivante da queste temperature elevate e per consentire diverse possibilità in termini di materiali utilizzati come substrati di crescita. Una di queste è la tecnica *spray pulsata* [19, 20], un metodo economico e semplice che consente la deposizione di strati di nanoparticelle a bassa temperatura (~ 120 ° C), a partire da una dispersione acquosa in cui sono disperse. Fotocatodi UV ad alta efficienza basati su strati di nanodiamanti (ND) [8, 9, 21] sono stati prodotti con questa tecnica.

Lo scopo di questo lavoro è quello di studiare la fotoemissione di PC basati su strati di ND utilizzando una sorgente laser nell'ultravioletto, attraverso la valutazione diretta della QE (senza l'utilizzo di un diodo NIST). In particolare, gli strati attivi dei fotocatodi consistono di particelle ND tal quale ed idrogenate, della dimensione di 250 nm, depositate su substrati di silicio drogato di tipo *p*, mediante la tecnica *spray pulsata*. Le misurazioni di fotoemissione sono state eseguite in vuoto con un laser ad eccimeri KrF e confrontate con quelle di un catodo di rame preso come riferimento. Inoltre, è stato valutato il contributo dell'emissione a multifotoni per tutti i catodi.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Fotocatodi

Lo strato attivo dei catodi basati sui nanodiamanti è stato ottenuto a partire da polveri di diamante con una granulometria media di 250 nm, commercializzato da Diamonds & Tools srl. Sono stati prodotti due tipi di fotocatodi usando particelle di nanodiamante non trattate (ND_{ar}, as-received) ed idrogenate (H-ND). Queste polveri sono state disperse in acqua deionizzata e sottoposte ad ultrasuoni per 30 minuti mediante un sistema di tipo Bandelin Sonoplus HD2070. Successivamente sono state depositate su substrati di silicio drogato di tipo *p*, 12×12 mm², mediante la tecnica *spray pulsata*. La temperatura di deposizione è stata impostata a 120 °C in modo da favorire l'evaporazione del solvente. Per dettagli sulla tecnica *spray pulsata*, vedere le ref. [8, 9]. Le particelle H-ND sono state ottenute trattando la polvere ND_{ar} in un plasma a microonde di H₂ in un reattore di tipo *ASTeX*. Dettagli sul processo di idrogenazione possono essere trovati in [9]. Una lamina pura di Cu (99,9%) con uno spessore di 500 µm, fornita da Goodfellow è stata utilizzata come fotocatodo di riferimento.

2.2. Teoria dell'emissione di elettroni

L'emissione di elettroni indotta dall'interazione laser-materia è teoricamente governata dall'equazione di Richardson generalizzata [22]:

$$J_{tot} = \sum_{n=0}^{N+1} J_n \quad (1)$$

con

$$J_n(t) = a_n I^n(t) A (1-R)^n T^2(t) F(\delta_n) \quad (2)$$

dove I è l'irradianza laser, R è il coefficiente di riflessione della superficie del catodo, A è la costante di Richardson ($120 \text{ A}/(\text{K}^2 \text{ cm}^2)$), T è la temperatura dell'emettitore, k è la costante di Boltzmann, $F(\delta_n)$ è la funzione di Fowler il cui argomento è $\delta_n = (nh\nu - \varphi)/kT$, a_n è un coefficiente (con $a_0=1$) relativo ai processi quantici ad n -fotoni (n intero tale che $0 \leq n \leq N+1$). N è il primo numero intero minore del rapporto $\varphi/h\nu$ dove φ rappresenta la funzione lavoro dell'emettitore e $h\nu$ l'energia dei fotoni laser.

Per energie dei fotoni al di sotto della funzione lavoro del catodo, i termini di densità di corrente sono espressi da:

$$J_0 = AT^2 \exp(-\varphi/kT) \quad (3)$$

che è l'equazione di Richardson-Dushman relativa al processo di emissione termoionica, e

$$J_n(t) \cong a_n I^n(t) (1-R)^n J_0 \exp\left(\frac{nh\nu}{kT}\right) \quad (4)$$

è la componente relativa al processo ad n -fotone e

$$J_{N+1}(t) \cong a_{N+1} I^{N+1}(t) AT^2 (1-R)^{N+1} \times \left[\frac{1}{2} \left(\frac{(N+1)h\nu - \varphi}{kT} \right)^2 + \frac{\pi^2}{6} \right], \quad (5)$$

è la componente relativa al più alto processo a multifotoni.

Per energie del fotone laser più alte della funzione lavoro del catodo, si hanno solo due termini, quello dovuto al processo termoionico la cui J_0 è espressa nella equazione (3) e

$$J_1(t) \cong a_1 I(t) AT^2 (1-R) \times \left[\frac{1}{2} \left(\frac{h\nu - \varphi}{kT} \right)^2 + \frac{\pi^2}{6} \right] \quad (6)$$

2.3 Apparato per la misura di fotoemissione

La figura 1 mostra uno schema dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di fotoemissione. L'apparato è costituito da un laser ad eccimeri KrF ($\lambda=248 \text{ nm}$ e $\tau=23 \text{ ns}$), un fotodiodo (FD), un beam-splitter (B), uno specchio (S), una lente sottile (L), una camera in acciaio inossidabile sotto vuoto dotata di una finestra al quarzo (F), un sistema di pompe da vuoto, un supporto per montare il fotocatodo (PC) e dei condensatori (C). L'anodo è indicato con A e consiste di una griglia in acciaio inossidabile con una trasmittanza del 60%; la tensione anodica con V_a . La distanza anodo-catodo è stata impostata a 3 mm e le tensioni di accelerazione V_a sono state variate da 0.1 a 15 kV. Il beam-splitter serve a dividere il raggio laser: una parte viene focalizzata dalla lente (L, lunghezza focale 100 cm) sulla superficie del PC con uno spot di 25 mm^2 ed una fluensa di $0,01 \text{ J}/\text{cm}^2$; l'altra è inviata ad un fotodiodo Hamamatsu R1328U-02 per controllare il tempo di evoluzione

dell'impulso laser e come trigger per l'oscilloscopio. Il supporto del F è un cilindro di metallo collegato alla camera attraverso una flangia isolante.

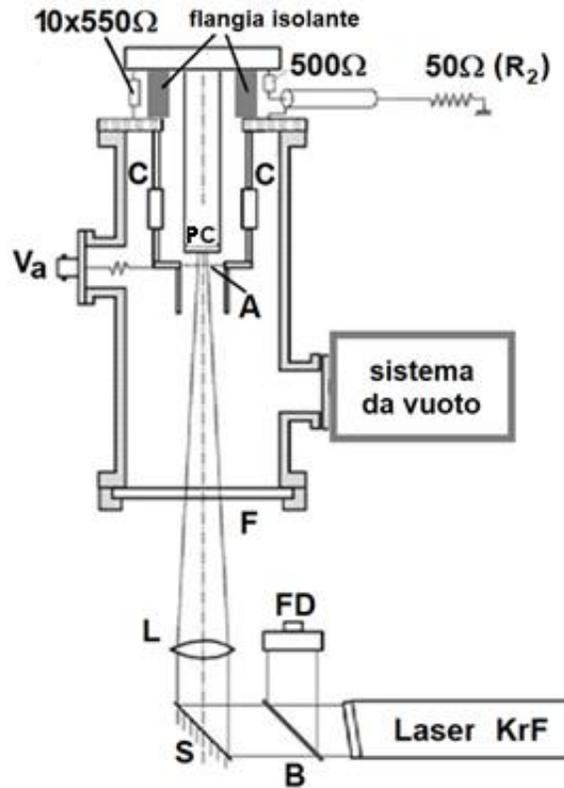


Fig. 1. Apparato sperimentale: laser KrF; **FD**: fotodiiodo, **B**: beam-splitter, **S**: specchio, **L**: lente, **F**: finestra di quarzo, **C**: condensatore, **V_a**: connettore anodo, **A**: anodo, **PC**: fotocatodo.

Quattro condensatori (C) di 350pF/40kV sono stati collegati tra l'anodo e la massa (pareti della camera) al fine di stabilizzare la tensione applicata durante l'emissione degli elettroni e consentire misurazioni di impulsi lunghi. Il supporto del catodo insieme alle pareti della camera deve essere considerato come una linea di trasmissione con un'impedenza caratteristica di circa 50 Ω. Pertanto, per evitare riflessioni del segnale e registrare impulsi di corrente reali, il catodo è stato collegato a massa mediante 10 resistori in parallelo di circa 550 Ω e uno di 500 Ω, collegato in serie ad un cavo coassiale da 50 Ω (R_2), come mostrato in Fig. 1. R_2 è stato usato per trasmettere il segnale di corrente all'oscilloscopio. La fotocorrente è stata misurata in funzione della tensione applicata tra anodo e PC.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Misure di fotoemissione

La figura 2 mostra l'andamento della fotocorrente estratta, espressa in Coulomb, dei fotocatodi Cu, ND_{ar} e H-ND in funzione della tensione di accelerazione, alla fluensa laser di 0.01 J/cm². La curva rossa (cerchi) rappresenta la curva teorica calcolata attraverso la legge di Child Langmuir (C-L), la cui equazione è

$$J = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \frac{V_a^{3/2}}{d^2}, \quad (7)$$

dove ϵ_0 è la permittività del vuoto, e è la carica dell'elettrone, m_e è la massa dell'elettrone, V_a è la tensione di accelerazione e d è la distanza anodo-catodo.

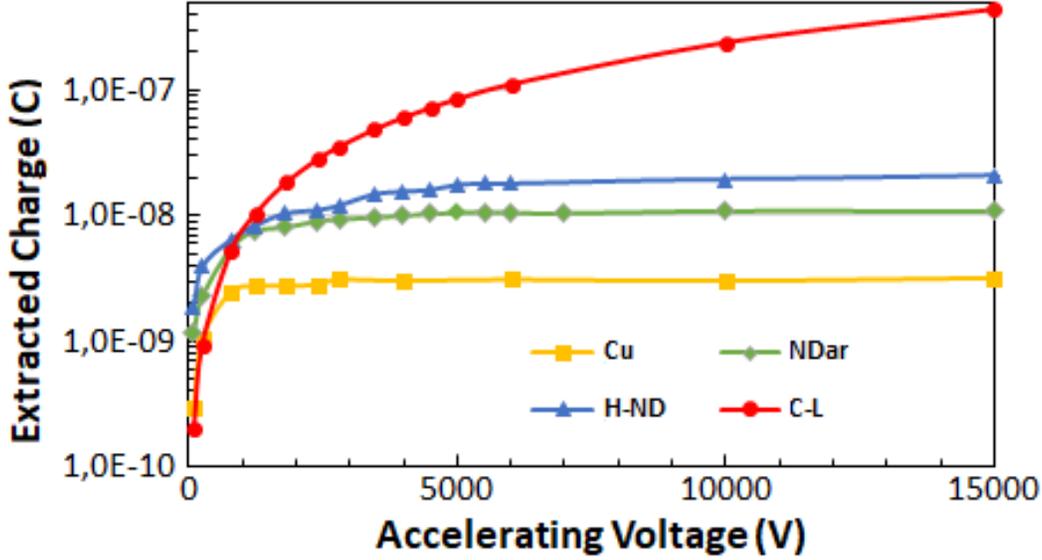


Fig. 2. Andamento della carica estratta per i tre fotocatodi in funzione della tensione di accelerazione V_a (fluenza laser 0.01 J/cm^2). La curva rossa rappresenta i punti che soddisfano l'equazione di Child-Langmuir (C-L).

La Fig. 2 mostra come i fotocatodi a base di ND siano più performanti di quello di rame. Inoltre, è facile notare che, ad una tensione di accelerazione inferiore a 1000 V, la carica estratta di ND_{ar} e H-ND risulta superiore al valore massimo calcolato dalla legge Child-Langmuir. Questo particolare risultato è dovuto alla formazione di uno strato di plasma vicino alla superficie del catodo [23, 24]. Sebbene la fluenza del laser sia inferiore alla soglia di ablazione, gli elettroni emessi possono ionizzare gli atomi di contaminanti e adsorbati, formando uno strato di plasma sulla superficie del diamante. Questo strato di plasma diminuisce la distanza anodo-catodo d e quindi modifica i valori di densità di corrente che risulteranno superiori a quelli calcolati dalla legge di C-L. La carica estratta dei tre catodi satura a tensioni superiori a 5000 V. I valori di QE, calcolati come rapporto tra gli elettroni emessi e i fotoni incidenti, sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1. Efficienza quantica (QE) dei fotocatodi di Cu, ND_{ar} e H-ND.

Fluenza laser (J/cm^2)	QE _{Cu} (elettroni/fotoni)	QE _{NDar} (elettroni/fotoni)	QE _{H-ND} (elettroni/fotoni)
0.01	4×10^{-6}	2×10^{-5}	4×10^{-5}

Come già osservato dalla Fig. 2, i fotocatodi basati sulle particelle di nanodiamante, ND_{ar} e H-ND, sono più efficienti di quello di rame, usato come riferimento. Ciò è dovuto alle ben note proprietà optoelettroniche del diamante nell'ultravioletto e alla componente grafitica contenuta nella polvere ND che svolge un ruolo fondamentale nella fotoemissione [8, 9, 21]. Il più alto valore di QE trovato

per il fotocatodo idrogenato H-ND è dovuto al carattere NEA della sua superficie (il livello di vuoto si sposta al di sotto del minimo della banda di conduzione e quindi gli elettroni possono essere emessi direttamente senza dover superare alcuna barriera).

3.2 Studio dei processi di emissione ad n -fotoni

Al fine di determinare i contributi dei singoli processi di emissione ad n -fotoni, si è proceduto a stimare i coefficienti a_n dell'equazione (2) tramite procedure di best fitting dei segnali in uscita

(relativi agli elettroni), supponendo $I(t) \propto e^{-bt}$ con $b \in R$ differente per ogni impulso in entrata.

Rame (Cu): i risultati della procedura di best fitting sul fotocatodo di rame sono mostrati in Fig. 3. In particolare, i valori dei coefficienti a_n trovati sono stati: $a_0=0.0166184$, $a_1=40.3035$, $a_2=-2.10736 \times 10^{-9}$, $a_n \ll a_2$ per ogni $n > 2$. L'emissione è regolata da un processo ad un fotone, mentre la componente termionica ha un bassissimo impatto nel processo di emissione (la variazione di temperatura della superficie del target durante l'interazione con il laser è trascurabile) così come quella a due fotoni.

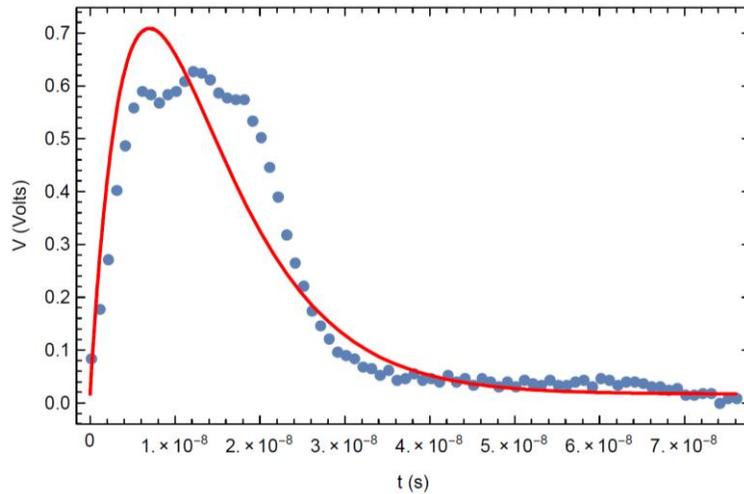


Fig. 3: Risultati della procedura di best fitting sul segnale in uscita per il fotocatodo Cu.

Diamante ND_{ar}: i risultati della procedura di best fitting sul fotocatodo ND_{ar} sono rappresentati in Fig. 4. In particolare, i valori dei coefficienti a_n trovati sono stati: $a_1=13.0691$, $a_2=12.3376$, $a_0=-0.0598359$, $a_n \ll a_2$ per ogni $n > 2$. Per questo tipo di fotocatodo, l'emissione è regolata sia da processi ad un fotone che a due fotoni, mentre la componente termionica è trascurabile.

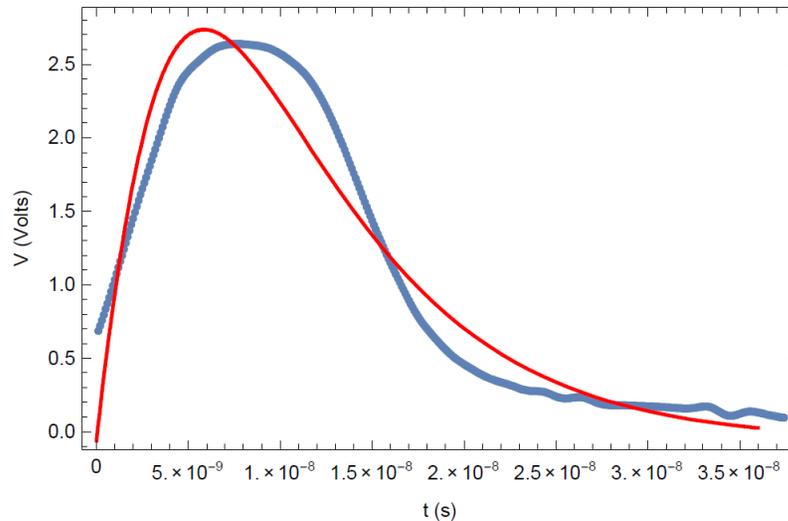


Fig. 4: Risultati della procedura di best fitting sul segnale in uscita per il fotocatodo ND_{ar}.

Diamante H-ND: i risultati della procedura di best fitting sul fotocatodo di nanodiamanti con superficie idrogenata H-ND sono rappresentati in Fig. 5. In particolare, i valori dei coefficienti a_n trovati sono stati: $a_1=79.8781$, $a_2=-2.90336 \times 10^{-9}$, $a_0=0.0899202$, $a_n \ll a_2$ per ogni $n > 2$. Anche per questo fotocatodo come per Cu, il processo di emissione è ad un fotone mentre i contributi a due fotoni e quello termionico sono trascurabili.

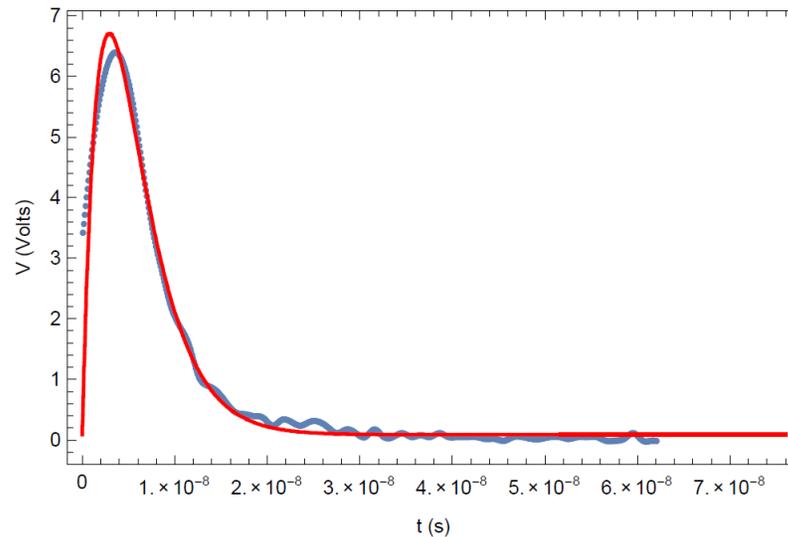


Fig. 5: Risultati della procedura di best fitting sul segnale in uscita per il fotocatodo H-ND.

La figura 6 riporta una rappresentazione grafica di J_{tot} per tutti e tre i fotocatodi con $n=0,1,2$. Come già mostrato dalla procedura di best fitting (figure 3-5), il contributo J_0 dovuto all'emissione termoionica è praticamente nullo in tutti i catodi, poiché alla fluena utilizzata si ha solo effetto fotoelettrico e non termico (le variazioni di temperatura della superficie del catodo che interagisce con il laser sono trascurabili).

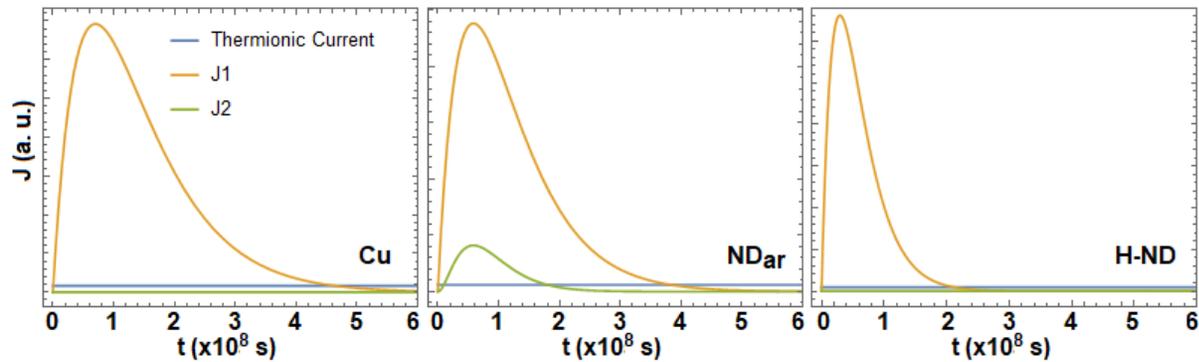


Fig. 6: Rappresentazione grafica di J_n per i tre fotocatodi per $n = 0, 1, 2$.

Il contributo del processo ad un fotone (J_1) è dominante in tutti i fotocatodi, mentre quello a due fotoni (J_2) è osservabile solo nel campione ND_{ar}. Quest'ultimo comportamento è dovuto alla larghezza della banda proibita (energy gap) del catodo ND_{ar} (~5.5 eV per il diamante) che gli elettroni devono superare per andare dalla banda di valenza a quella di conduzione. Infatti, l'energia del fotone laser a $\lambda=248$ nm è di 5 eV (minore di 5.5 eV), e quindi il processo a due fotoni non è più trascurabile. Al contrario, la funzione di lavoro del Cu (4.53 - 5.10 eV [26]) e la superficie NEA del catodo H-ND (livello di vuoto sotto il minimo della banda di conduzione) fanno sì che l'energia dei fotoni laser sia sufficiente per emettere gli elettroni, così da avere solo processi a singolo fotone.

4. CONCLUSIONI

È stato condotto uno studio comparativo sulla fotoemissione di tre fotocatodi, due basati su strati di nanodiamanti (ND_{ar} e H-ND) e il terzo su Cu (scelto come riferimento). Le misure di fotoemissione hanno mostrato che i fotocatodi basati su ND presentano efficienze quantiche superiori a quelle del rame, grazie alle proprietà fotoemittenti del diamante nell'ultravioletto. Inoltre, si è osservata una fotoemissione più alta per il catodo H-ND grazie al carattere NEA della sua superficie idrogenata. Lo studio sui processi di emissione ha mostrato una dominanza del processo ad un fotone per tutti i fotocatodi. Solo nel fotocatodo ND_{ar} il contributo a due fotoni non è trascurabile, a causa dell'ampio gap che gli elettroni devono superare prima di essere emessi in vuoto.

References

- [1] L. Giannessi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **593**, 132-136 (2008)
- [2] S. H. Kong, J. Kinross-Wright, D. C. Nguyen, R.L. Sheffield, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **358**, 272-275 (1995).
- [3] C Bostedt *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **601**, 108–122 (2009).
- [4] A. Todd, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **557**, 36–44 (2006).
- [5] O. Siegmund *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **567**, 89–92 (2006).
- [6] C. Feng *et al.*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **91**, 41-46 (2019).
- [7] C. Hernandez-Garcia *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **871**, 97–104 (2017).
- [8] L. Velardi, A. Valentini, G. Cicala, Appl. Phys. Lett. **108**, 083503 (2016).
- [9] L. Velardi, A. Valentini, G. Cicala, Diam. Relat. Mater. **76**, 1-8 (2017).
- [10] L. Cultrera, A. Pereira, C. Ristoscu, A. Clozza, F. Tazzioli, C. Vicario, Appl. Surf. Sci. **248**, 397–401 (2005).

- [11] J. Scifo *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **909**, 233–238 (2018).
- [12] J. Robertson, M. J. Rutter, Diam. Relat. Mater. **7**, 620-625 (1998).
- [13] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, D. E. Eastman, Phys. Rev. B **20**, 624-627 (1979).
- [14] J. B. Cui, J. Ristein, L. Ley, Phys. Rev. B **60**, 16135–16142 (1999).
- [15] F. A. Almeida, E. Salgueiredo, F. J. Oliveira, R. F. Silva, D. L. Baptista, S. B. Peripolli, C. A. Achete, ACS Appl. Mater. Interfaces **5**, 11725–11729 (2013).
- [16] A. F. Sartori *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 43236-43251 (2018).
- [17] G. Cicala *et al.*, Surf. Coat. Tech. **204**, 1884–1888 (2010).
- [18] G. Cicala *et al.*, Surf. Coat. Tech. **211**, 152–157 (2012).
- [19] G. Cicala, A. Massaro, L. Velardi, G. S. Senesi, A. Valentini, ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 21101–21109 (2014).
- [20] G. Cicala, A. Massaro, L. Velardi, G. S. Senesi, G. Perna, D. Marzulli, D. Melisi, G. De Pascali, A. Valentini, V. Capozzi, Phys. Status Solidi A **212(12)**, 2862-2868 (2015).
- [21] A. Valentini, D. Melisi, G. De Pascali, G. Cicala, L. Velardi, A. Massaro, High-efficiency nanodiamond-based ultraviolet photocathodes, International Patent n. WO/2017/051318 (2017).
- [22] J. H Bechtel, W. Lee Smith, N. Bloembergen, Phys. Rev. B **15**, 4557 (1977).
- [23] F. Belloni, G. Caretto, A. Lorusso, V. Nassisi, A. Perrone, M. V. Siciliano, Radiat. Eff. Defect. S. **160**, 587-594 (2005).
- [24] G. Caretto, P. Miglietta, V. Nassisi, A. Perrone, M. V. Siciliano, Radiat. Eff. Defect. S. **163**, 365-370 (2008).