

反射式 GaAs 光电阴极的 热增强光电发射能量转换理论研究

王贵圆¹ 富容国¹ 杨明珠² 石峰³ 程宏昌³ 常本康^{1*}

(1. 南京理工大学电子工程与光电技术学院 南京 210094; 2. 南京信息工程大学物理与光电工程学院 南京 210044;
3. 微光夜视即使重点实验室 西安 710065)

Thermally Enhanced Photoelectric Emission of Reflection-Mode GaAs Photocathode for Solar Energy Conversion: A Theoretical and Experimental Study

Wang Guiyuan¹, Fu Rongguo¹, Yang Mingzhu², Shi Feng³, Cheng Hongchang³, Chang Benkang^{1*}

(1. Department of Electronic Engineering and Optoelectronic Technology,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information
Science and Technology, Nanjing 210044, China;

3. The Key Laboratory on Night Vision Technology, Xi'an 710065, China)

Abstract Thermally enhanced photoelectric emission (TEPE) from reflection-mode GaAs photocathode, a new technique for solar-energy conversion, was mathematically modeled, theoretically analyzed, numerically simulated and experimentally evaluated. The influence of the cathode's surface electron affinity on the energy conversion efficiency was investigated. The results show that the surface affinity has a major impact. For example, an increasing positive affinity reduces the emission current density and increases the output voltage, affecting the conversion efficiency. The calculated conversion efficiencies, for the negative and positive cathode surface electron affinity, were 15% and over 25%, respectively. As shown in the measurements, an increase of temperature significantly enhanced the spectral sensitivity of reflection-mode GaAlAs/GaAs photodiode, especially in short-wave band. A low work function anode, such as a P-doped diamond film, may result in a conversion efficiency of 2.7%, slightly increasing with a rise-up of temperature.

Keywords TEPE, PETE, Reflection-mode GaAs, Solar energy conversion

摘要 热增强光电发射是一种新的太阳能转换技术,它可以将光电发射和热电发射结合到一个过程中。本文在细节平衡条件下对光子增强热电子发射进行了理论计算,并给出了反射式 GaAs 光电阴极的增强热电子发射电流密度和能量转换效率。计算结果表明,阴极的电子亲和势增高会降低发射电流密度,提高输出电压,影响能量转换效率。当电子亲和势为负时,平台期能量转换效率约为 15%,当电子亲和势为正时,能量转换效率可以超过 25%。实验测得反射式 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管的光电发射过程随温度提高而增强,在短波段更为明显。若以低功函数金刚石薄膜为阳极,可计算其能量转换效率约为 2.7%,并随温度提高而略有提升。

关键词 热增强光电发射 光子增强热电子发射 反射式 GaAs 阴极 太阳能转换

中图分类号: O462.3 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2018.09.07

收稿日期: 2018-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 91433108, 61705108); 江苏省青年自然科学基金项目(编号: BK20170959); 江苏省研究生培养创新工程(编号: KYZZ16_0178)

* 联系人: Tel: 13905150633, E-mail: bkchang@njust.edu.cn

太阳能发电是一种利用可以将太阳辐射能转换成电能的技术,从能量转换原理上可分为光伏发电技术和光热发电技术。光伏发电技术利用光量子效应直接将光子能量转换为电能,而光热发电技术则将太阳能作为热源驱动热机发电。目前的光伏电池的材料与结构的种类很多,但是对应的光电转换原理都是基本相同的,大部分的光伏电池都是基于 p-n 结产生的光伏效应完成整个光电转换过程。虽然太阳能光伏材料具有很高的量子效率,但是光伏材料只能吸收入射能量大于禁带宽度的光子,这就从理论上限制了光伏电池的转换效率^[1-4]。太阳能光热发电技术是另一种受到广泛关注的太阳能发电技术,其基本思路是将太阳辐射作为热源,通过集热装置聚集吸收转化为热能,再将热能转换为电能。光热发电技术都是将太阳辐射作为热源,利用的是太阳光谱中低能光子的能量,而太阳光谱能量主要集中在短波区域,因此光热发电技术的能量转换效率都很低,通常低于光伏发电^[5-7]。

2010年, Schwede 等^[8]提出了一种全新的光电转换理论,光子增强热电子发射(PETE),将光伏转换和光热转换结合在一起,以获得更高的光电转换效率。这种混合的光电转换过程可以突破光伏电池的能量转换效率的物理极限,如果级联热机,甚至可以突破热力学能量值效率的极限^[9]。PETE 是基于热电子发射模型,考虑半导体材料中光激发载流子对导带电子浓度的增益作用,即对光生载流子对热电子发射的增强。在这个模型中,利用太阳光谱中的低能光子的热效应加热阴极材料,而高能光子则可以直接激发价带电子至导带,从而可以同时利用全光谱能量,实现光伏和光热的共同转换。Schwede 等^[10-12]先后分别在 GaN 阴极薄膜和 GaAs/AlGaAs 异质结阴极薄膜上观察到了 PETE 现象,还有一些团队也在 AlGaAs/GaAs、硅基金刚石薄膜等材料实现了 PETE。热增强光电发射(TEPE)是另一种光热复合的光电转换理论,由王贵圆等^[13]于2017年首次提出,并在一只 NaCsSb 真空二极管中初步实现了 TEPE 能量转换过程。不同于 PETE, TEPE 是在光电发射模型中,考虑热能对电子发射的增强作用。该模型更加强高能光子的光激发作用,对半导体材料具有更好的适用性。

本文提出了热增强光电发射模型,在细节平衡条件下对该模型进行理论计算。利用双偶极层表面模型,计算反射式负电子亲和势 GaAs 光电阴极的

热增强光电发射电流。以磷掺杂金刚石为阳极,计算 TEPE 器件的理论转换效率。设计制作反射式 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管,进行升温光谱响应测试,验证 TEPE 模型。

1 理论模型

1.1 模型假设

阴极材料的微观结构和电子发射过程是十分复杂的,为了简明地阐述 PETE 机理,需要进行一些假设:①阴极薄膜足够厚,入射光子被全部吸收,不考虑材料的反射率;②每个能量大于禁带宽度的光子只激发产生一个电子;③材料内部载流子浓度是均匀的,载流子运动是各向同性的;④非平衡载流子的复合方式只有辐射复合,不考虑俄歇复合、界面复合、中心复合等复合类型;⑤光生载流子在被发射之前已完全热化至材料温度,在非简并半导体中符合玻尔兹曼分布。

这些假设并非必要的,只是为了简化计算过程。若减少假设的条件,则需要对现有模型进行补充修正。

1.2 TEPE 基本模型

光子增强热电子发射过程是一个辐射热动态平衡下的光电发射过程,稳态时需满足细节平衡条件

$$\Gamma_{\text{sun}} = \Gamma_{\text{recombination}} + \Gamma_{\text{TEPE}} \quad (1)$$

式中, Γ_{sun} 为单位体积单位时间内吸收光子数,即入射光中单光子能量大于材料禁带宽度的光子数。 $\Gamma_{\text{recombination}}$ 为单位体积内电子复合速率。 Γ_{TEPE} 为单位体积材料的电子发射速率。

$$\Gamma_{\text{sun}} = \varphi_{\text{sun}}(E > E_{\text{gc}}) / d \quad (2)$$

式中, φ_{sun} 是单位面积内的光子流, E 为单光子能量, E_{gc} 为阴极材料禁带宽度, d 是阴极厚度。TEPE 的阴极发射电流密度为

$$J_{\text{C}} = e \langle v_x \rangle n_{\text{em}} = e \sqrt{\frac{kT_{\text{C}}}{2\pi m_n^*}} n \int_{E_{\text{gc}} + \chi_{\text{C}}}^{\infty} P(E) n dE \quad (3)$$

式中, J_{C} 为阴极发射电流密度,这里用垂直表面的电子热运动平均速度和被发射电子浓度来表示; e 为电子电量, $\langle v_x \rangle$ 为垂直于表面的电子平均运动速度; k 为玻尔兹曼常数; T_{C} 为阴极材料温度, m_n^* 为电子有效质量, n 为导带电子浓度; χ_{C} 为阴极表面电子亲和势; $P(E)$ 表示电子碰撞表面势垒的平均透穿几率,它与电子能量和表面势垒形状有关。电子离开阴极的速率即为 TEPE 的发射速率, $\Gamma_{\text{TEPE}} = K_{\text{TEPE}}^*$

n , 或者 $\Gamma_{\text{TEPE}} = J_{\text{C}}/ed$, 则有

$$K_{\text{TEPE}} = \int_{E_{\text{GC}}+X_{\text{C}}}^{\infty} P(E) ndE/d \quad (4)$$

黑体辐射复合系数在细节平衡限制下计算, 取决于单位时间单位体积内高于材料禁带宽度的黑体辐射光子的数量, 利用玻尔兹曼统计, 光子发射是被导带和价带等效费米能级之差增强的, 单位面积内总光子发射量可以确定, 以薄膜厚度得到单位体积有效辐射复合系数为

$$K_{\text{BB}} = \frac{2\pi/d}{h^3 c^2 n_{\text{eq}} p_{\text{eq}} \frac{1}{k_{\text{C}}}} \int_{E_{\text{GC}}}^{\infty} \frac{(h\nu)^2 d(h\nu)}{e^{h\nu/kT_{\text{C}}} - 1} \quad (5)$$

式中, h 是普朗克常量, ν 是光子频率, E_{Fn} 和 E_{Fp} 分别为导带和价带等效费米能级, p 为价带空穴浓度, n_{eq} 和 p_{eq} 分别为平衡电子和空穴浓度。根据半导体材料中载流子浓度满足关系, 结合式(2)、式(4)和式(5)可得

$$0 = (\Gamma_{\text{sun}} - K_{\text{TEPE}} n_{\text{eq}}) - (K_{\text{TEPE}} + K_{\text{BB}}(n_{\text{eq}} + p_{\text{eq}})) dn - K_{\text{BB}} dn^2 \quad (6)$$

式中, dn 为平衡电子。由式(6)可以解出 dn , 也就得到 n , 带回到式(3)中可以计算出阴极发射电流密度

$$dn = \sqrt{\frac{\Gamma_{\text{sun}} - K_{\text{TEPE}} n_{\text{eq}}}{K_{\text{BB}}} + \frac{1}{4} \left(\frac{K_{\text{TEPE}}}{K_{\text{BB}}} + n_{\text{eq}} + p_{\text{eq}} \right)^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{K_{\text{TEPE}}}{K_{\text{BB}}} + n_{\text{eq}} + p_{\text{eq}} \right) \quad (7)$$

$$J_{\text{C}} = endK_{\text{TEPE}} \quad (8)$$

1.3 反射式 GaAs 阴极的 TEPE

GaAs 是闪锌矿结构直接带隙半导体, 导带极小值位于布里渊区中心 Γ 处, 在 $[111]$ 和 $[100]$ 方向布里渊区边界 L 和 X 处还各有一个极小值。室温下, Γ 、 L 和 X 三个极小值与价带顶的能量差分别为 1.42, 1.71 和 1.90 eV。实验测得反射式 GaAs 阴极的光电发射的电子能量分布呈现明显的双峰, 双峰的位置分别在 1.4 eV 和 1.7 eV, 刚好对应于 Γ 能谷和 L 能谷, 并且双峰高度与入射光子能量有关, 入射光子能量越高, L 能谷发射峰越高, 而 X 能谷对应的发射峰并不明显^[14]。因此, 本文的计算中只考虑 Γ 能谷和 L 能谷的电子发射。反射式阴极中高能光子主要在阴极近表面区域被吸收, 激发产生的电子经过较短的距离运动到阴极表面, 还会有相当数量的 L 能谷电子或未驰豫的热电子存在。如果不考虑未驰豫的热电子, 那么在 Γ 能谷和 L 能谷热化的电子的能量分布分别符合玻尔兹曼分布, 总的电

子能量分布可表示为

$$n(E) \propto (E - E_{\Gamma})^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E - E_{\Gamma}}{kT}\right) \cdot (1 - r) + (E - E_L)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E - E_L}{kT}\right) \cdot r \quad (9)$$

式中, E_{Γ} 和 E_L 分别为 Γ 能谷和 L 能谷底部能量位置, 这些相对能量值均以价带顶为参考零点。 r 是 L 能谷热化电子数占总热化电子数的比例, 它与入射光子能量有关, 入射光子能量越大, L 能谷热化电子占比越高。

GaAs 阴极的表面势垒形状取决于表面激活工艺, 通常采用方法是 Cs-O 交替激活。在这个过程中, GaAs 阴极的表面电子亲和势可由正值变为负值, 最低可至 -0.47 eV^[15]。双偶极子模型是一种被广泛接受的 GaAs 阴极 Cs-O 表面模型, 该模型中将 GaAs 阴极的表面势垒形状简化为两个三角形势垒^[16]。这里需要说明的是, 当电子亲和势为负值时, 半导体材料的有效功函数等于导带底与费米能级之差^[17]。当已知表面势垒形状后, 原则上可以通过求解一维定态薛定谔方程得到不同能量光电子隧穿表面势垒的透射系数。这里采用基于 Airy 函数的传递矩阵法普遍适用于任意分段线性的多势垒结构, 并能准确方便地给出一维定态薛定谔方程的解, 从而给出不同能量电子运动到表面时的透过几率^[18]。结合导带电子能量分布, 可以计算得到电子的平均逸出几率。

将求得的电子平均逸出几率带回至式(9)可计算出确定光照下的反射式 GaAs 光电阴极的 TEPE 电流密度。通常在太阳能电池领域采用 AM1.5G 标准太阳能光谱, 其光功率为 1000 W/m²。图 1 所示为 1 个 AM1.5G 标准光谱照射下, 反射式 GaAs 阴极的 TEPE 电流密度。随着温度的上升, 电子能量分布提升, 在表面势垒形状一定的情况下, 更多地电子能够穿透势垒, 发射电流密度逐渐升高, 光电发射过程受到热能的增强, 并到达至一个平台期。当温度进一步提高至 1000 K 以上, 发射电流会再次迅速升高, 此时热电发射取代光电发射, 占据主导作用。

TEPE 是一个光热混合的转换过程, 建立在光电发射模型的基础之上, 考虑热的增强作用。当温度较低时, 光电发射起主导作用, 热能作为辅助, 随着温度的升高, 可以将光电发射的效应发挥到极致。当温度继续升高, 热电发射越来越明显, 并取代光电

发射的主导地位。如图1所示,TEPE转换的平均量子效率可以用 Γ_{TEPE} 和 Γ_{sun} 的比值来表征,即时间单位体积内材料吸收的光子数与发射电子数之比。随着温度升高,平均量子效率逐渐升高至100%,并趋于平稳。当温度高于1000 K时,平均量子效率超过100%,这显然不是光电发射可以达到的,超出光子数量的电子实际上来源于热电子发射。表面势垒的形状对TEPE有很大的影响,本文中采用双偶极子表面模型,双三角形势垒的宽度取定制,势垒高度取决于电子亲和势。更低的电子亲和势可以使发射电流密度更早导带平台期,即带到100%量子效率所需的温度更低。这是由于表面势垒的降低能够提高电子逸出几率,相对地电子逸出所需要的能量越少,发射电流密度对温度更加敏感。

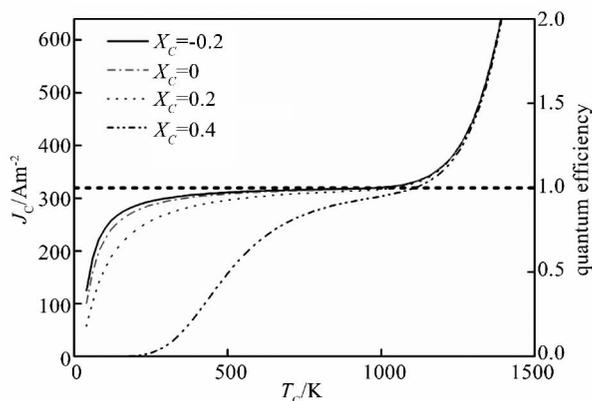


图1 不同电子亲和时TEPE电流密度和量子效率

Fig. 1 Influence of the electron affinity on TEPE current density and quantum efficiency

1.4 基于TEPE的光电能量转换

TEPE的输出功率不仅取决于发射电流密度,还与输出电压有关。在TEPE转换过程中,价带电子被入射光子激发到导带,经过漂移和扩散运动至材料表面,并以一定概率穿透表面势垒逸出至真空。逸出的电子具有一定的初动能,当初动能相对于阳极费米能级的值大于阳极功函数时,这些电子就能够被阳极收集,从而形成输出电流。电流流经负载时会产生电压降,阳极的费米能级升高,抑制电子收集^[17]。通常,TEPE器件的工作点被设置在平台期以保证平台期的发射电流完全被收集,此时输出电压等于阴极和阳极的功函数之差

$$U = \varphi_c - \varphi_a \quad (10)$$

那么,能量转换效率可表示为

$$\eta = \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_c \cdot U}{P_{\text{in}}} \quad (11)$$

式中, P_{out} 和 P_{in} 分别为输出电功率和输入光功率。

在阳极功函数一定的情况下,TEPE的输出电压与阴极的电子亲和势有关。当阴极电子亲和势为正时,阴极功函数近似等于电子亲和势与禁带宽度之和(强p型掺杂GaAs中费米能级贴近价带顶),输出电压随电子亲和势升高而升高。当阴极电子亲和势为负时,阴极功函数等于导带底与禁带宽度之差,是一个定值,不随电子亲和势变化。所以电子亲和势的值对TEPE的转换效率同时有增益和抑制作用,并最终表现为电子亲和势越高,平台期转换效率越高,达到平台期所需温度越高。

这里的阴极采用p型指数掺杂GaAs薄膜,并通过Cs-O激活形成负电子亲和势表面,典型的表面亲和势值为 -0.47 eV ^[16]。阳极采用n型磷掺杂的金刚石薄膜,磷的施主能级位于金刚石导带下方 0.6 eV ,可将金刚石(111)面的有效功函数降低至 0.9 eV ^[19]。GaAs和金刚石薄膜的禁带宽度分别为 1.42 eV 和 5.47 eV 。不同阴极电子亲和势的TEPE转换效率曲线如图2所示。当电子亲和势为负时,该TEPE器件在400 K左右即可带到平台转换效率,约为15%。当电子亲和势为正时,转换效率随电子亲和势提高, $\chi_c = 0.4 \text{ eV}$ 时,TEPE转换效率可以超过25%。

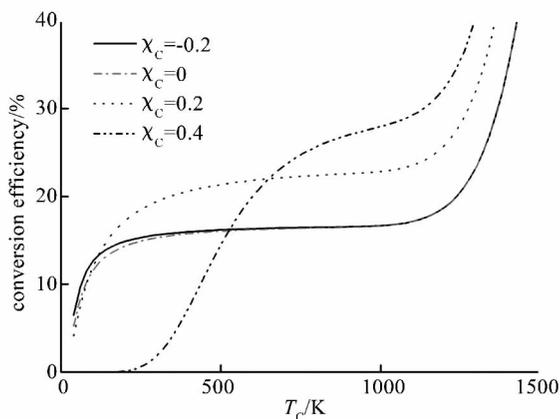


图2 不同电子亲和势TEPE转换效率

Fig. 2 Dependence of TEPE conversion efficiency on the electron affinities

2 实验结果与讨论

为了研究光和热共同作用下真空光电转换器件的光电发射性能,作者与微光夜视技术重点实验室

合作设计并制作了 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管, 如图 3 所示。该器件以 GaAlAs/GaAs 异质结薄膜为阴极, 其中 GaAlAs 为窗口层, GaAs 为发射层, GaAs 层表面采用 Cs-O 激活工艺形成负电子亲和势表面。阳极采用镍铝合金片, 为实现反射式工作模式, 对阳极进行了打孔处理, 使光能够透过阳极照射到阴极表面。我们还搭建了真空光电转换器件测试系统, 如图 3 所示。系统光源采用来自北京赛凡光电仪器有限公司的氙灯和光栅单色仪, 可以在 300 ~ 1000 nm 范围内提供精度 1 nm 的单色光, 输出光功率为 2 ~ 50 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。输出电流的测量采用的是 Keithley 6517B 电流计, 测量精度高于 1 nA。采用电阻片对阴极进行加热, 温控精度为 1 $^\circ\text{C}$ 。

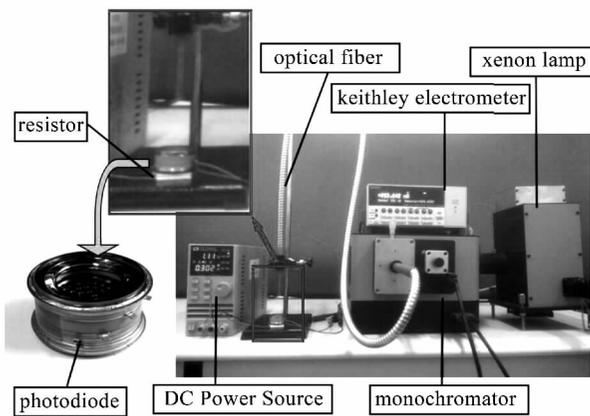


图 3 TEPE 测试系统

Fig. 3 Photo of TEPE test setup

实验测得不同温度下, 反射式 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管的光谱响应如图 4 所示。可以看到, 随着阴极温度从 20 $^\circ\text{C}$ 上升到 80 $^\circ\text{C}$, 二极管光谱响应在 300 ~ 550 nm 波段和 650 ~ 920 nm 波段略有提升, 但在中间的 550 ~ 650 nm 波段未见明显变化。从上述 TEPE 模型分析, 入射光波长越长, 光子能量越低, 那么在反射式 GaAs 阴极中激发的电子在 L 能谷热化的比例越少, 整体的电子能量分布趋于低能端, 在表面势垒不变的情况下, 平均逸出几率受温度的增益越明显, 这显然与实验结果不符。这是由于上述模型是一个零维的模型, 并没有考虑阴极的厚度, 实际情况中, 长波光子会在更深的位置被吸收, 其激发的电子需要经过更长的距离才能到达表面, 而在这个过程中会有更大的几率被复合, 并且温度越高, 电子的平均自由程越短, 到达材料表面的电

子数越少。所以, 温度升高, 表面电子的平均逸出几率提高, 但是较深位置的电子运动到材料表面越困难, 在这两个因素的共同作用下, 中间波段的光谱响应未随温度提升, 长波段的温度增益效果也不如短波段。

实验中所用的 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管的阳极是镍铝合金材料, 其功函数约为 4.4 eV, 因而在光电流测量时需要施加一个偏压以抵消阳极的功函数, 这个偏压约为 2 ~ 4 V^[20]。若阳极材料替换为功函数 0.9 eV 的金刚石薄膜, 阴极发射的电子在没有外界偏压下, 依靠自身初动能运动到阳极, 并且能够形成一个输出电压, 这个电压等于阴极和阳极的功函数之差。那么, 可以计算反射式 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管在 AM1.5G 标准太阳光谱下的能量转换效率, 20 $^\circ\text{C}$ 、40 $^\circ\text{C}$ 、60 $^\circ\text{C}$ 、80 $^\circ\text{C}$ 时, 分别为 2.64%、2.70%、2.75%、2.78%。利用 TEPE 模型对实验结果拟合如图 5 所示, 这里使用的材料的发射率和吸收率数据均来自文献 [21]。从理论计算结果来看, 对于电子亲和势为 -0.47 eV 的反射式 GaAs 阴极, 在 20 ~ 80 $^\circ\text{C}$ 范围内, 能量转换效率随温度提升十分缓慢, 但实验结果从 20 到 80 $^\circ\text{C}$, 转换效率提升的幅度大于理论计算的结果, 认为这是材料表面能带弯曲造成的结果。GaAs 阴极的禁带宽度为 1.42 eV, 其截止波长应为 873 nm, 其表面为负电子亲和势阴极时, 光谱响应曲线应在 873 nm 处迅速截止, 但图 4 中实测的光谱响应向 900 nm 往后延伸, 这是表面能带弯曲的一个证据。通常, GaAs 阴极表面能带弯曲量约为禁带宽度的三分之一。导带电子穿过能带弯曲区时会损失大量的能量, 其能量分布会向低能端移动, 因而平均逸出几率会降低, 并且对温度更加敏感^[22]。

3 结论

PETE 是一种基于光电发射模型的光热混合的电子发射过程, 基于 PETE 的太阳能电池器件能够实现光能和热能的综合利用。在表面势垒形状确定的情况下, 导带电子将以一定几率逸出到真空。阴极温度的提高能够提升导带电子的能量分布, 导带电子平均逸出几率增大, 发射电流密度提高, 光电发射的效率可以提升至 100%。电子亲和势的提高对发射电流密度有抑制作用, 但有利于提高输出电压, 最终导致平台期的转换效率提升, 但达到平台期所需的温度也更高。因此需根据材料所能达到的温

度选取合适的电子亲和势以获得最佳的转换效率。

现有的反射式GaAlAs/GaAs真空光电二极管只能

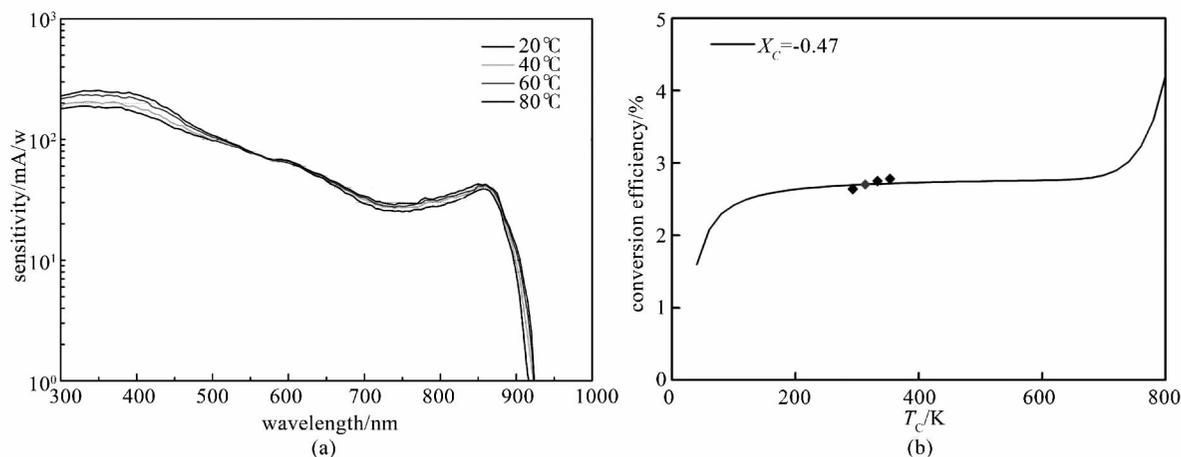


图4 GaAlAs/GaAs 真空光电二极管光谱效应和能量转换效率

Fig. 4 Measured spectral sensitivity energy conversion efficiency of the GaAlAs/GaAs vacuum photodiode

初步实现 TEPE 效应的验证,想要得到实际的能量转换效率,还需要将阳极替换为低功函数材料,例如磷掺杂金刚石薄膜。另外,器件结构和材料性能需要进一步优化,以降低反射率,提高吸收率,是实际能量转换效率达到理论值。

参 考 文 献

- [1] Tyagi V V, Rahim N AA, Rahim N A, et al. Progress in Solar PV Technology: Research and Achievement [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 20 (4): 443 - 461
- [2] Clavero C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and photocatalytic Devices [J]. Nature Photonics, 2014, 8 (2): 95 - 103
- [3] Pandey A K, Tyagi V V, Selvaraj J A, et al. Recent Advances in Solar Photovoltaic Systems for Emerging Trends and Advanced Applications [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 859 - 884
- [4] Greg P Smestad, Frederik C Krebs, Carl M Lampert, et al. Reporting Solar Cell Efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92: 371 - 373
- [5] Li Rengui. Latest Progress in Hydrogen Production from Solar Water Splitting Via Photocatalysis, Photoelectrochemical, and Photovoltaic-Photoelectrochemical Solutions [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38: 5 - 12
- [6] Urbaniec K. Thermionic and Photo-excited Electron Emission for Energy Conversion Processes [J]. Frontiers in Energy Research, 2014, (2): 3 - 46
- [7] Yaghoobi P, Moghaddam M V, Nojeh A. Solar Electron Source and Thermionic Solar Cell [J]. Aip Advances, 2012, 2(4): 042139
- [8] Schwede J W, Bargatin I, Riley D C, et al. Photon-Enhanced Thermionic Emission for Solar Concentrator Systems [J]. Nature Materials, 2010, 9: 762 - 767
- [9] Shockley W, Queisser H J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells [J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32: 510 - 519
- [10] Sun Tianyin, Koeck Franz A M, Rezikyan Aram, et al. Thermally Enhanced Photoinduced Electron Emission from Nitrogen-Doped Diamond films on Silicon Substrates [J]. Physical Review, 2014, B90(12): 121302
- [11] Yang Yang, Yang Wenzheng, Sun Chuangdong. Heterostructured Cathode with Graded Bandgap Window-Layer for Photon-Enhanced Thermionic Emission Solar Energy Converters [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 132: 410 - 417
- [12] Wang Kun, Wang Guiyuan, Chang Benkang, et al. Temperature Dependence of Photoemission Characteristics from Al_xGa_{1-x}As/GaAs Photocathodes [J]. Applied Optics, 2017, 56(21): 6015 - 6021
- [13] Wang Guiyuan, Chang Benkang, Li Xiaofeng, et al. Solar Energy Conversion Through Thermally Enhanced Photoelectric Emission from NaCsSb Photocathodes [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 159: 73 - 79
- [14] Eden R C, Moll J L, Spicer W E. Experimental Evidence for Optical Population of the X Minima in GaAs [J]. Physical Review Letters, 1967, 118(15): 597 - 599

- [15] Chen Xinlong, Zhao Jing, Chang Benkang, et al. Roles of Cesium and Oxides in the Processing of Gallium Aluminum Arsenide Photocathodes [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 18: 112 – 127
- [16] Fisher D G, Enstrom R E, Escher J S, et al. Photoelectron Surface Escape Probability of (Ga, In) As: Cs-O in the 0.9 to 1.6 μm [J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43(9) : 3815 – 3823
- [17] Sun Tianyin, Koeck Franz A M, et al. Thermally Enhanced Photoinduced Electron Emission from Nitrogen-Doped Diamond Films on Silicon Substrates [J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 121302
- [18] Wang Hongmei, Zhang Yafei. Airy Function and Transfer Matrix Method in the Study of Quasi-Bound Levels of Biased Multi-Barrier Quantum Structures [J]. *Acta Physics Sinica*, 2005, 54(5) : 2226 – 2232
- [19] Koeck Franz A M, Nemanich Robret J, et al. Thermionic Electron Emission from Low Work-Function Phosphorus Doped Diamond Films [J]. *Diamond Related Materials*, 2009, 18: 789 – 791
- [20] Franken P E C, Ponc V. Photoelectric work Functions of Ni-Al Alloys: Clean Surfaces and Adsorption of CO [J]. *Journal Catalysis*, 1974, 35(3) : 417 – 426
- [21] Aspnes D E, Kelso S M, Logan R A, et al. Optical Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(2) : 754 – 767
- [22] Chen Xinlong, Zhao JIng, Chang Benkang, et al. Photoemission Characteristics of (Cs, O) Activation Exponential-Doping $\text{Ga}_{0.37}\text{Al}_{0.63}\text{As}$ Photocathode [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113: 213105