

博士丛书

场助半导体 光电阴极 理论与实验

李晋闽 著

科学出版社

博 士 丛 书

场助半导体光电阴极 理论与实验

李晋闽 著

科 学 出 版 社

1993

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书为《博士丛书》之一。内容共分八章，第一章对光电阴极的发展做了简要回顾，重点介绍了半导体光电阴极的研究进展；第二章对红外响应的场助半导体光电阴极材料结构和器件性能进行了理论分析与计算，为半导体光电阴极的设计与工作条件的选择提供必要的理论依据；第三章则根据理论计算，设计了几种结构的场助红外半导体光电阴极；第四、五、六章分别介绍了光电阴极材料的生长系统、生长过程及材料性能的测试结果与分析；第七章的主要内容是场助阴极肖特基结和欧姆接触的制备系统及工艺，并对肖特基结的理想因子及热退化机理进行了讨论；第八章介绍半导体阴极激活前的表面清洁、激活系统和工艺，并对几种结构光电阴极的激活结果进行了分析、讨论。

本书可供从事半导体材料研究的科研人员及高校有关专业师生阅读。

博 士 丛 书
场助半导体光电阴极理论与实验
任 晋 国 著
责任编辑：潘永芳
科学出版社出版
北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1993年12月第 一 版 开本：850×1168 1/32
1993年12月第一次印刷 印张：4 3/4
印数：1—1 500 字数：115 000

ISBN 7-03-003991-2/O · 703

定 价：5.30元

序

环顾当今世界，国家的发达，民族的振兴，无一例外地离不开科学技术的推动作用。年轻博士们历来是科技队伍中最活跃、最富创造性的生力军。他们的科研成果是学科发展强有力的推动力量，是体现一个国家高层次教育水平和科研水平的窗口。为了系统地反映年轻博士们的科研成果，促使他们的快速成长，加强国际国内的学术交流，在老一辈科学家的热心支持下，科学出版社决定出版一套《博士丛书》。

我们指导思想是突出本丛书的学术性、创造性、新颖性、先进性和代表性，使之成为所有青年博士平等竞争的学术舞台和优秀科研成果的缩影。

这套丛书以专著为主，并适时组织编写介绍学科最新进展的综述性著作。它将覆盖自然科学各个领域，是一套充分体现我国青年学者科研成果和特色的丛书。

丛书编委会将在由著名科学家组成的专家委员会指导下开展编辑工作。本丛书得到了国家自然科学基金委员会和全国博士后管理协调委员会的特别资助。在此我们深表谢意。

《博士丛书》编委会
一九九三年十月

《博士丛书》专家委员会

王 元	王 仁	母国光	庄逢甘
庄 毅	刘西拉	沈克琦	汪培庄
李 未	肖纪美	谷超豪	张存浩
陈述彭	张光斗	郝柏林	赵忠贤
唐敖庆	郭慕孙	高景德	高为炳
谈德颜	阎隆飞	谢希德	路甬祥

《博士丛书》编委会

名誉主编	卢嘉锡	钱伟长		
副主编	白春礼	刘增良		
常务编委	王晋军 屠鹏飞	尤政	邬伦	林鹏
编委	王世光 冯恩波 刘增良 许文 杨国平 熊夏幸	王晋军 冯守华 安超 宋岩 林鹏	王颢安 白春礼 乔利杰 张新生 周文俊	尤政 白硕 邬伦 汪屹华 屠鹏飞

序 言

场助半导体光电阴极是国际上自七十年代后发展起来的一种量子效率高的光电阴极。特别是在转移电子(TE)的概念引进后,它突破了响应波长阈值的限制,发展得更为迅速。

李晋闽同志在侯洵教授的指导下完成了博士论文“场助半导体光电阴极——理论与实验”。文中简要阐述了光电阴极的发展历史,对场助半导体光电阴极进行了理论分析,计算了量子效率和暗电流,并对异质结的半导体能隙、导带底及价带顶的差别进行了模型估算。在理论分析的基础上,提出了场助半导体光电阴极的设计原则。

在论文工作中,作者设计了四种场助半导体光电阴极。通过这些阴极的研制过程,掌握了液相外延生长技术和掺杂量的控制,并对界面的平整度、杂质分布、量子效率进行了测量。在制备光电阴极的过程中还熟悉了肖特基结与欧姆接触的制备。文中李晋闽同志对整个工艺过程以及测量方法做了详细的介绍,为今后在这个领域继续工作的同志们提供了有益的参考,希望此书能早日与读者见面。

谢希德

一九九三年九月于复旦大学

目 录

第一章 光电阴极的发展史	1
第一节 历史回顾	1
第二节 半导体光电阴极	5
第三节 场助半导体光电阴极	10
第四节 TE 原理的场助阴极	13
第二章 场助红外半导体光电阴极的理论分析与计算	19
第一节 量子效率的理论分析与计算	19
1.1 概 述	19
1.2 量子效率的计算基础	20
1.3 场助阴极量子效率的计算	22
1.4 场助阴极量子效率的计算结果	27
1.5 结果讨论	30
第二节 场助阴极暗电流的理论分析与计算	31
2.1 概 述	31
2.2 暗电流源的分析	32
2.3 理论计算	32
2.4 计算结果	35
2.5 讨 论	37
第三节 场助阴极的能带计算	41
3.1 引 言	41
3.2 InGaAsP / InP 异质结界面处的电子传输	41
3.3 InGaAsP 异质结能带的计算模型	42
3.4 InGaAsP / InP 异质结能带的计算结果	44
3.5 结果讨论	44
3.6 结 论	48

第三章 场助红外半导体光电阴极的设计	49
第一节 一般描述	49
第二节 场助红外半导体光电阴极的设计	50
2.1 InP 直接发射场助光电阴极	50
2.2 InGaAsP / InP 异质结 TE 阴极	52
2.3 InP / InGaAsP / InP 双异质结 TE 阴极	55
2.4 GaAs(衬底) / InP(I) / InP(II) / InGaAsP / InP TE 阴极	56
第三节 场助红外半导体光电阴极研究的整体方案	59
第四章 液相外延系统	61
第一节 LPE 生长系统	61
第二节 真空系统	64
第三节 氢气纯化系统	65
第五章 场助红外半导体光电阴极的材料生长	67
第一节 引 言	67
第二节 液相外延及 InGaAsP 的生长技术	72
2.1 概 述	72
2.2 InGaAsP 四元系相图	74
2.3 生长溶液过冷度的确定	76
2.4 掺杂量的确定	77
2.5 晶格失配的调整	79
第三节 阴极材料的外延生长	81
3.1 外延前的准备工作	81
3.2 外延生长	83
第六章 场助阴极材料的测试结果	89
第一节 X 射线双晶衍射的测试	89
第二节 扫描电镜的能谱测试	93
第三节 外延材料的解理面	95
第四节 外延层的掺杂浓度	99

第七章 场助阴极的欧姆接触及肖特基结	101
第一节 场助阴极的欧姆接触	101
1.1 引 言	101
1.2 p 型 InP 欧姆接触的金属系	102
1.3 欧姆接触的蒸发系统及工艺条件	102
第二节 场助阴极的肖特基结	104
2.1 引 言	104
2.2 肖特基结的蒸发系统	104
2.3 场助阴极肖特基结的制备	106
2.4 肖特基结的理想因子	108
2.5 肖特基结的热退化	109
第八章 场助光电阴极的表面清洁及激活	111
第一节 引 言	111
第二节 阴极材料的表面清洁	112
第三节 半导体光电阴极的激活	117
参考文献	129

第一章 光电阴极的发展史

第一节 历史回顾

最初的光电发射现象可追溯到 1887 年。当 H.Hertz 用实验方法验证 Maxwell 的电磁波学说时，意外地发现在一个振荡电路中，如用光照射两个放电电极时，可更容易地引起火花放电；如在这组放电电极两端加上一个直流电压，只有在负极受到照射时，才有这种现象发生。他通过实验证明了这种现象是由于紫外线照射的结果。1888 年，W.Hallwachs 用荷负电的锌球和一个验电器做实验，证明锌球受紫外光照射时，有负电荷放出。1889 年至 1890 年，J.Elster 和 H.Geitel 发现正电性强的金属，其光电发射也强。他们推想，正电性最强的碱金属，其光电发射的效果可能更大，因而当时采用钾、钠等金属进行实验来证明这一观点。由于钾、钠等金属在空气中极不稳定，所以该实验是在真空中进行的。从此，光电发射的研究便从大气中转入到真空中进行。这是研究方法的一大变革。在这期间，根据他们的实验，利用光电发射的原理，制造了第一支光电管(photoelectric tube)。直到 1897 年，J.J.Thomson 的研究成果发表以后，人们才真正了解了光电发射的产物——电子的性质。这些最初的光电发射的实验，为后来光电阴极的发展奠定了基础。

早期的学者对于光电发射的原理不很了解，但对这种现象的性质做了无数次实验研究，从众多的实验结果中，得出了几点被一致公认的结论：1)光电流与光强成正比；2)光电子的最大动能与光的频率成正比；3)光电子的最大动能与光强无关。当时一般学者对于光的了解是根据 Maxwell 的电磁波理论，但是以上这些实验结论却很难用电磁波的理论加以解释。这种实验与理论的

1107096

- 1 -

矛盾，使当时的科学界对光电效应的看法莫衷一是，引起了一些混乱。直到 1905 年，A.Einstein 应用 Planck 的量子学说，才使光电效应得到了圆满的解答，为以后的研究工作做出了巨大的贡献^[1]。

自 1929 年 L.R.Koller 和 N.R.Campbell 发现银氧铯光电阴极(S-1 阴极)至今已有 60 多年历史了。它是人类找到的第一个复杂光电阴极，曾经在光电成像技术的发展过程中起过重要作用。第一只电视摄像管和第一只红外变像管就是用银氧铯光电阴极作成的。迄今为止，银氧铯光电阴极仍是在近红外波段具有独特光谱响应的实用光电阴极。银氧铯光电阴极问世六、七年以后，又出现了第二个有效光电阴极，这就是 P.Goerlich 在 1936 年提出的铯铯光电阴极。与此同时，他还提出了氧化可以提高铯铯和铯铯光电阴极的灵敏度。1939 年，A.H.Sommer 发现在制造铯铯和银氧铯混合的阴极的尝试中，以铯代替铯可以得到在整个可见光光谱范围内具有较均匀的响应和高灵敏度的铯银氧铯光电阴极。这种阴极的最大优点是：在可见光光谱区具有全色响应，灵敏度也比较均匀。与铯铯光电阴极相比，铯银氧铯光电阴极的相对光谱响应与人眼更接近，因此它特别适宜于作电视摄像管中的光电阴极。其积分灵敏度为 $50-80\mu A/lm$ ，光谱响应峰值在 550nm 左右，长波限约为 800nm 左右，量子效率为 5-10%。这种阴极虽已应用多年，但由于其结构过于复杂，特别是下述多碱阴极的出现，后来对它的研究较少。

1955 年，A.H.Sommer 在重复前人对铯铯光电阴极的实验时，无意中发现他得到的不是铯铯阴极，而是铯钠钾多碱阴极。这是由于在实验所用的材料中，含有钠和钾等杂质，在用这种不纯的材料激活铯膜时，由于钠和钾的蒸气压比铯的蒸汽压高，所以在铯尚未蒸发以前，钠和钾先于铯蒸发并与铯发生了反应。所形成的铯钾钠阴极的灵敏度远比单碱铯化物阴极要高得多。

自从 1955 年 A.H.Sommer 发现了多碱光电阴极后，它很快

得到了广泛的研究与应用。60年代仍是多碱阴极发展的黄金时代。由于人们发现多碱阴极比单碱阴极的性能要好，如这种光电阴极有较高的灵敏度(最高可达 $200\text{--}300\mu\text{A}/\text{lm}$)，热发射电流小(室温下约为 $10^{-16}\text{A}/\text{cm}^2$)，所以受到广泛的重视。先后发展了铯钾钠、铯钾铯以及铯铷铯双碱光电阴极和铯钾钠铯三碱光电阴极，并在各种光电器件，如变像管、像增强器以及光电倍增管中应用，大大提高了这些光电器件的性能。到70年代初，在三

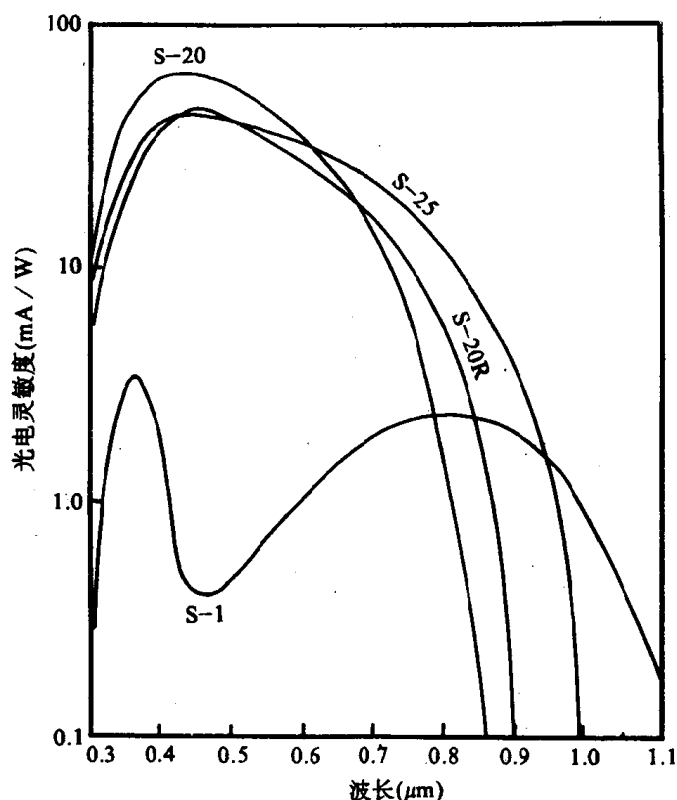


图 1-1 S-1 阴极与几种多碱阴极的光谱响应曲线

碱光电阴极的基础上提出了 Sb-K-Na-Ru-Cs 四碱光电阴极，同时发展了扩红多碱阴极(S-25)，其性能在长波响应方面优于 Sb-K-Na-Cs(S-20)光电阴极。图 1-1 所示为几种光电阴极的光谱响应曲线^[2]。

在各种结构的多碱光电阴极不断发现的同时，Ag-O-Cs 阴极无论是在理论上，还是在工艺技术上也不断地得到完善和改进。这主要是由于在负电子亲合势光电阴极出现前，它是在红外区域唯一可供使用的光电阴极。直到目前，由于它工艺成熟，制作简单，响应快，因而仍是红外区域最常用的光电阴极。1979 年和 1981 年，由我国专家分别提出的固溶胶理论以及改进型的

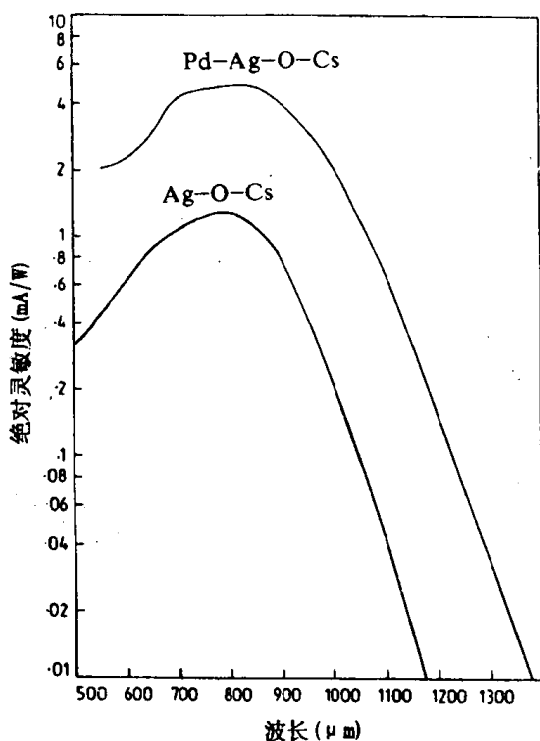


图 1-2 S-1 阴极与 Pd-Ag-O-Cs 阴极光谱响应曲线的比较

$\text{Pd-Ag-O-Cs}^{[3,4]}$ 阴极, 在理论上圆满地解释了 Ag-O-Cs 阴极的光电发射特性, 而在此之前, 一直未对该阴极的发射机理得出一种比较统一的看法; 在实际应用中, 明显改善了 Ag-O-Cs 光电阴极的性能。这种新型的 Pd-Ag-O-Cs 阴极的面电阻率已做到约 $10-50\Omega/\square$, 截止波长可延伸到 $1.5\mu\text{m}$, 并在 $1.0-1.4\mu\text{m}$ 范围内光谱响应明显优于传统的 Ag-O-Cs(S-1) 阴极, 使这种古老的阴极在红外波段的应用中, 仍具有较强的竞争能力。图 1-2 给出传统的 Ag-O-Cs(S-1) 阴极与新型的 Pd-Ag-O-Cs 光电阴极的光谱曲线。

自 60 年代中期以来, 多碱阴极及 Ag-O-Cs 阴极的发展方兴未艾, 半导体光电阴极又异军突起, 得到了迅速的发展。由于前者是正电子亲合势光电发射体, 而后者可形成负电子亲合势 (NEA——negative electron affinity) 光电发射, 因此半导体光电阴极的量子效率、暗电流发射、光电子的初能量分布和角度分布等性能都比多碱阴极要好得多, 从而开创了光电阴极研究的全新局面。

第二节 半导体光电阴极

50 年代以来, 随着固体物理以及其它技术(如: 晶体生长、超高真空的获得和有关表面研究的进展)的迅速发展, 人们摆脱了在早期光电发射研究中的经验性质, 进入了对新型光电发射体的许多本质进行系统研究的阶段。事实证明, 在以后的研究工作中以及在探索新材料及新型结构的光电发射体等方面, 固体物理理论都是一种非常有效的手段。

在 50 年代末, W.E.Spicer^[5] 首次用半导体的能带模型解释了 Sb-Cs 阴极的光电子特性, 提出了著名的光电发射三步模型, 并指出用 Cs 激活重掺杂的 p 型半导体, 由于表面能带的弯曲, 可使表面真空能级降至体内导带底能级以下, 形成负电子亲

合势状态。这在理论上为半导体光电阴极的研究以及后来出现的 NEA 半导体光电阴极的发展作了准备。60 年代初, J.van Laar 以及 G.W.Gobeli 等人相继对硅、锗、硒等元素半导体的光电发射进行了详细的研究, 拉开了半导体光电阴极研究的序幕^[6,7]。此后, 建立在负电子亲合势理论基础的半导体光电阴极的研究, 引起了光电阴极领域内的深刻变化。许多科学家都将重点转向两类主要的 NEA 半导体光电阴极的研究, 第一类是硅的负电子亲合势光电阴极; 第二类是 III-V 族化合物半导体光电阴极。关于负电子亲合势的概念, 如图 1-3 所示。

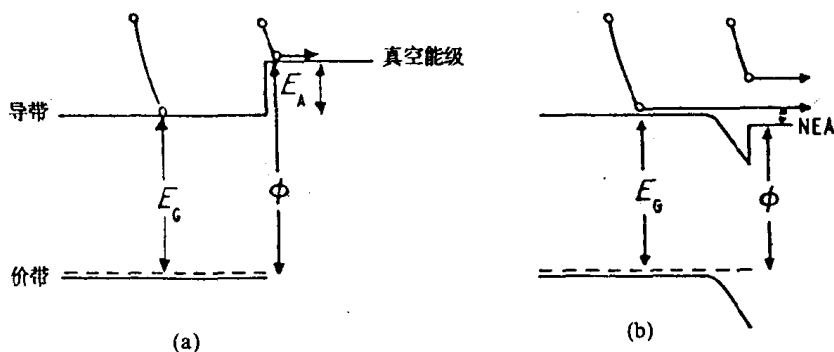


图 1-3 p 型半导体的能带简图

该图是重掺杂 p 型半导体简化的能带图, (a) 为真空能级高于半导体的导带能级, 其与导带底的差值为电子亲合势 E_A ($E_A > 0$); (b) 为表面经 Cs(或 Cs-O) 激活后, 由于能带弯曲, 真空能级降至体内导带底之下, 形成电子亲合势为负的状态 ($E_A < 0$)。

硅的 NEA 光电阴极的优点是它的工艺技术较为成熟, 易于得到低成本、高质量的材料。由此得到的 Si 透射式 NEA 光电阴极的灵敏度可达到 $1000\mu\text{A}/\text{lm}$ 以上^[8]。1970 年, Martinelli 用 $5\mu\text{m}$ 厚的 Si 膜研制出了透射式的 NEA 次级发射体。他还证明单晶硅的(100)表面可以通过 Cs 和 O 激活为 NEA

状态^{〔9〕}。但是 Si 作为光电发射材料，也存在一些缺点，如：Si 形成 NEA 表面的处理工艺较为复杂，另外热发射所造成的暗电流较大，故限制了它的实际应用。

Ⅲ-V 族化合物半导体 NEA 光电阴极的研究起始于 1965 年 J.van Laar 和 J.J.Scheer 发表的“GaAs-Cs：一个新型的光电发射体”的著名论文^{〔10〕}。该文报道了利用解理的重掺杂 p 型 GaAs 半导体材料，以表面吸附 Cs 来降低表面势垒，得到了 NEA 光电阴极。最初的这种利用 Cs 激活形成的 GaAs NEA 光电阴极，由于其是反射式的，影响了该阴极的实际应用。但是值得注意的是，NEA 的理论及 GaAs/Cs NEA 光电阴极的问世，是根据固体物理的基本原理制成的第一个实例，而在此之前所有其它具有良好特性的光电阴极都是用纯粹经验的方法研制出来的。

由于 NEA 理论模型的概念新颖以及Ⅲ-V 族化合物半导体材料所制成的阴极具有量子效率高、暗发射小、电子初能量分布及角度分布集中、扩展长波阈的潜力大等优点，因而这种光电发射材料的研究发展很快。

关于Ⅲ-V 族化合物半导体 NEA 光电阴极的工作原理、它与其它光电阴极的性能比较、以及其特点，已经有许多述评文章及专著可供参考^{〔11-13〕}，在此不再赘述，本章仅对Ⅲ-V 族 NEA 光电阴极的发展作一简单的回顾。

自 1965 年 Scheer 和 van Laar 报道第一个 GaAs/Cs NEA 光电阴极之后，1967 年，B.F.Williams 和 R.E. Simon 在 p 型 GaP 上也实现了 NEA 的光电发射^{〔14〕}，并得到了实际应用^{〔15〕}。1968 年，A.A.Turnbull 和 G.B.Evans 发现用 Cs 和 O 代替单独用 Cs 激活 GaAs 的材料表面，可大大提高光电阴极性能的稳定性^{〔16〕}；这就使得Ⅲ-V 族化合物半导体 NEA 光电阴极朝实用化迈进了一大步。所用的材料已由 1965 年最初使用的体单晶发展为性能更好的外延材料。自此Ⅲ-V 族化合物半导