

透射式负电子亲和势 III-V 族化合物 光阴极工作波段的设计问题*

陶 兆 民

(中国科学院电子学研究所)

(一) 前言 在常用的光阴极 (Ag-O-Cs, Sb-Cs, Sb-K-Na-Cs) 中, 每一种光阴极均有其光谱响应曲线 (工作波段). 各种光阴极的光谱响应曲线的形状各异, $\lambda_{\text{长}}$ (长波截止波长) 也各异. 但 $\lambda_{\text{短}}$ (短波起始波长) 则取决于窗口玻璃材料对短波波长的透过率. 总之, 常用光阴极的光谱响应曲线随光阴极的材料而异, 是无法预先设计的.

负电子亲和势光阴极的光谱响应曲线的形状则是一样的. 在光谱响应曲线范围内, 每一种光阴极不同波长的量子效率基本上是一样的 ($\lambda_{\text{短}}$ 和 $\lambda_{\text{长}}$ 附近的量子效率除外). 不同的光阴极具有不同的 $\lambda_{\text{长}}$, 但它们的 $\lambda_{\text{短}}$ 均决定于窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶) 对短波波长的透过率.

某些透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的工作波段是可以预先设计的. 本文提出设计原理, 设计要求, 设计步骤, 光阴极的组成结构, 并就工作波段在 $0.4\text{--}1.1\mu\text{m}$ 时透射式 $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ 光阴极的设计举例说明. 最后就宽工作波段 ($0.4\text{--}1.7\mu\text{m}$) 的透射式 $\text{Ga}_y\text{In}_{(1-y)}\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$ 光阴极的设计提出一些须待解决的问题.

(二) 设计原理 透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的 $\lambda_{\text{短}}$ 决定于窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶) 材料对入射光短波部份的透过性能; $\lambda_{\text{长}}$ 则取决于发射层晶体材料的禁带宽度 (E_g), 即

$$\lambda_{\text{长(发射层晶体材料)}} = \frac{12400}{E_g(\text{发射层晶体材料})} (\text{\AA}) \quad (1)$$

在工艺条件许可的情况下, 选择适当的窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶) 材料以及透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的 E_g , 则可获得从 $\lambda_{\text{短}}$ 到 $\lambda_{\text{长}}$ 所要求的工作波长范围, 从而达到设计目的.

(三) 设计要求 透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极 (发射层) 是薄膜单晶, 厚 $1\text{--}2\mu\text{m}$, 本身不能自支持, 必须依附于衬底 (单晶) 之上, 光从窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶) 入射, 透过过渡层, 而到达光阴极. 对透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶), 过渡层以及发射层有如下的要求:

(1) 光学性能 窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶), 过渡层在所设计的工作波段范围内, 其光学透过率应尽可能的高, 以便让更多的人射光子透过窗口 (玻璃) — 衬底 (单晶) 与过渡层, 而后入射到光阴极. 为了增加光学透过率, 窗口 (玻璃) 应有光学增透膜.

* 1980年8月29日收到.

(2) 晶体性能 透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极(发射层)和过渡层都是薄膜单晶。要求衬底、过渡层和发射层都属于同一晶系,以便于晶体外延生长。此外,衬底的晶格常数与发射层的晶格常数应尽可能的接近。为了减少衬底与发射层的晶格常数失配,在衬底与发射层之间加过渡层。过渡层的晶格常数介于衬底与发射层晶格常数之间。过渡层分突变层与缓变层两种。就减少衬底与发射层的晶格常数失配而言,缓变层较突变层更为适合。

(3) 热性能 外延生长时要有一定的温度。外延生长好以后,要逐步降温。因此,要求衬底,过渡层和发射层的热膨胀系数应尽可能的接近,避免温度变化时外延层炸裂。

(4) 窗口(玻璃)和衬底(单晶)采用热压工艺,使衬底(单晶)与窗口(玻璃)粘结在一起。因此,要求窗口(玻璃)和衬底(单晶)的热膨胀系数应尽可能的接近,避免温度变化时发生炸裂。

(5) $\lambda_{\text{窗}}$ 的选择 如(1)式所示,负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的 $\lambda_{\text{窗}}$ 决定于发射层晶体材料的 E_g 。因此,当 E_g 一定时,则 $\lambda_{\text{窗}}$ 即定。

(四) 透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的组成结构及设计步骤 关于透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的组成结构及设计步骤按工序先后以箭头表示如下:

衬底① → 过渡层(突变层或缓变层) → 发射层 → 衬底② → 增透膜 → 窗口玻璃

设计时应先确定以某种 III-V 族化合物晶体材料作为发射层,而后根据发射层的晶格常数选择适当的过渡层(突变层或缓变层)和衬底。各种材料选择好以后,先在衬底①上外延生长过渡层(突变层或缓变层),继而在过渡层上外延生长发射层,再在发射层上外延生长衬底②,而后在衬底②上形成光学增透膜,最后与窗口玻璃热压粘结,形成一个整体。在选择过渡层(突变层或缓变层)和衬底时,要考虑在现有工艺基础上实现外延(汽相或液相)生长的可能性以及外延生长后外延层的质量。窗口玻璃的热膨胀系数应选择与衬底②的热膨胀系数相接近;窗口玻璃的软化点温度应高于负电子亲和势光阴极激活前表面热清淨的温度。

其次是腐蚀液的选择。先用某种腐蚀液腐蚀衬底①,要求这种腐蚀液对过渡层不起腐蚀作用或腐蚀作用很轻微;再用另一种腐蚀液腐蚀过渡层,要求这种腐蚀液对发射层不起腐蚀作用。

经过选择性的腐蚀液腐蚀掉衬底①和过渡层以后,剩下的就是:

发射层 → 衬底② → 增透膜 → 窗口玻璃

将上述结构倒过来书写,则是:

光 → 窗口玻璃 → 增透膜 → 衬底② → 发射层 → 发射电子

于是实现了透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的设计。

(五) 工作波段在 0.4—1.1 μm 的透射式 $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}$ 光阴极的设计举例 二元 III-V 族化合物的晶体材料一经确定,根据(1)式,其 $\lambda_{\text{窗}}$ 也即确定。表 1 给出常见的九种二元 III-V 族化合物晶体的禁带宽度 (E_g), $\lambda_{\text{窗}}$, 晶格常数 (a_0) 和热膨胀系数 (α)。

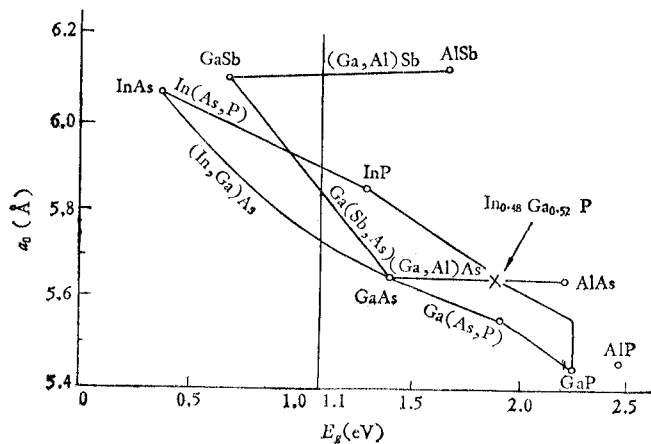
从表 1 可知,二元 III-V 族化合物中没有 $\lambda_{\text{窗}}$ 为 1.1 μm 的晶体材料。

三元系统的 III-V 族化合物是由两个二元系统的 III-V 族化合物组成。三元系统 III-V 族化合物的 E_g 、 a_0 和 α 近似地与两个二元系统 III-V 族化合物的组成成分成比例^[1,21]。

表 1 九种二元 III-V 族化合物的 E_g 、 λ_{III} 、 a_0 及 $\alpha^{[1,2]}$

晶体材料	AlP	sAlA	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
E_g (eV)	2.45	2.16	1.65	2.26	1.42	0.72	1.35	0.36	0.17
λ_{III} (μm)	0.51	0.57	0.75	0.55	0.87	1.85	0.92	3.44	7.30
a_0 (\AA)	5.451	5.661	6.138	5.451	5.653	6.095	5.868	6.058	6.479
$\alpha(10^{-7}/^\circ\text{C})$		52	48.8	59.1	66.3	67	47.5	51.6	50.4

因此,在三元系统 III-V 族化合物中可以调整其中一种的组成成份来改变材料的 E_g 、 a_0 与 α , 使之能满足要求或接近满足要求. 此外,不同的三元 III-V 族化合物可以组成同一 E_g 而具有不同的 a_0 与 α . 例如表 1 中没有 E_g 为 1.1 eV 的二元 III-V 族化合物晶体材料, 但可从两个二元 III-V 族化合物中找出 E_g 为 1.1 eV, 但具有不同 a_0 和 α 的三元 III-V 族化合物, 给外延生长带来适当的选择余地. 将表 1 中几种二元 III-V 族化合物的 E_g 和 a_0 标在直角坐标纸上, 则如图 1 所示^[2,3]:

图 1 几种二元 III-V 族化合物晶体材料的 E_g 与 a_0 的关系

从图 1 可知, E_g 为 1.1 eV 的三元 III-V 族化合物如表 2 所列:

表 2 E_g 为 1.1 eV 的四种三元 III-V 族化合物

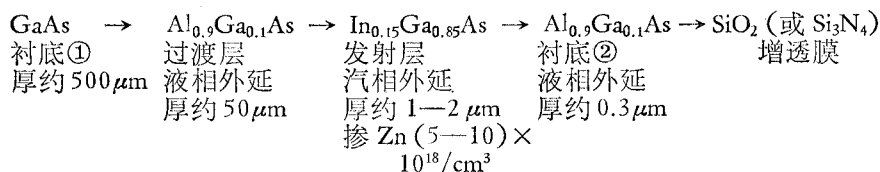
两个二元	三元	E_g (eV)	a_0 (\AA)
AlSb-GaSb	(Ga, Al) Sb	1.1	6.11
InP-InAs	In (As, P)	1.1	5.88
GaAs-InAs	(In, Ga) As	1.1	5.72
GaAs-GaSb	Ga (Sb, As)	1.1	5.81

对比表 2 与表 1 可知, 三元 III-V 族化合物比二元 III-V 族化合物有两大优点: (1) 在一定的范围内, 既可调整 E_g , 也可调整 a_0 (同样也可调整 α); (2) 同样的 E_g 可以是不同的材料而具有不同的 a_0 及 α . 这就给 λ_{III} , a_0 和 α 有某种范围的选择, 可供设计的参考.

给外延生长工艺带来方便,使外延层晶体质量改善,有利于获得良好的光电发射性能。

在上述四种 E_g 为 1.1eV 的三元 III-V 族化合物中,其晶格常数与 GaAs 晶格常数相近的为 $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ 。当 x 为 0.15 时, $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 的 E_g 为 1.1eV, 即 $\lambda_{\text{阈}}$ 为 $1.1\mu\text{m}$ 。

从表 1 可知, AlAs 与 GaAs 的晶格失配系数 $\eta < 0.2\%$ *。因此, GaAs 和 (GaAl)As 的晶格常数能够很好的匹配。根据表 1, 按线性关系计算, $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 的晶格常数约为 5.66Å , 它与表 2 中 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 晶格常数 (5.72Å) 的失配系数约为 1%。这样的晶格失配系数是可以实现外延生长的。因此, 对工作波段为 $0.4\text{—}1.1\mu\text{m}$ 的透射式负电子亲和势 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 光阴极的组成结构的设计如下:



→ 与玻璃热压粘结

窗口(玻璃)

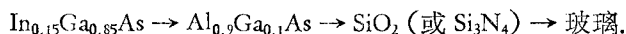
表 3 给出 GaAs、AlAs 和 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 的热膨胀系数。

表 3 GaAs、AlAs 和 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 的热膨胀系数 α

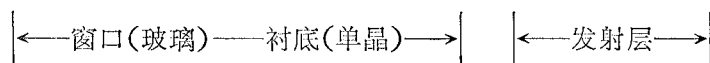
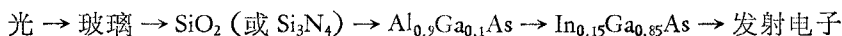
材 料	GaAs	AlAs	$\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$
$\alpha(10^{-7}/^\circ\text{C})$	66 ^[13]	52 ^[13]	54
附 注			根据 GaAs 与 AlAs 的 α 按线性计算结果

因此, 须选择一种玻璃, 其热膨胀系数约为 $54 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 则可满足 $\text{GaAs} \rightarrow \text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As} \rightarrow \text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As} \rightarrow \text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As} \rightarrow \text{SiO}_2$ (或 Si_3N_4) 与这种玻璃热压粘结的要求。

与玻璃热压粘结后, 先以 5% 的 NH_4OH 与 95% 的 H_2O_2 混合液腐蚀 GaAs; 再以另一种腐蚀液腐蚀 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ ^[4], 于是则剩下:



将上式倒过来书写, 则是:



于是实现了工作波段在 $0.4\text{—}1.1\mu\text{m}$ 的透射式负电子亲和势 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 光阴极的组成结构设计。

(六) 设计某些宽工作波段的透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极尚须解决的问题
透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极从不能设计到有选择的设计, 这点无疑是一

* 设 $a_{0(\text{AlAs})}$ 为 AlAs 的晶格常数

$a_{0(\text{GaAs})}$ 为 GaAs 的晶格常数

η 为 AlAs 与 GaAs 的晶格失配系数

$$\text{则 } \eta = \frac{a_{0(\text{GaAs})} - a_{0(\text{AlAs})}}{a_{0(\text{GaAs})}} = \frac{5.653 - 5.661}{5.653} = -\frac{0.008}{5.653} = -0.0014$$

因此, $\eta = 0.14\%$

个进步;但限于某些工艺问题,目前,尚不能普遍设计,这是前进中须待解决的问题。例如:以 InP 为衬底的负电子亲和势 $\text{Ga}_y\text{In}_{(1-y)}\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$ 光阴极,其 $\lambda_{\text{长}}$ 可到 $1.7\mu\text{m}$; 其 $\lambda_{\text{短}}$, 反射式从 $0.4\mu\text{m}$ 开始(受窗口玻璃限制);透射式则受衬底 InP 限制,从 $0.92\mu\text{m}$ 开始。能否实现从 $0.4\text{—}1.7\mu\text{m}$ 的透射式负电子亲和势 $\text{Ga}_y\text{In}_{(1-y)}\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$ 光阴极? 按前面所提出的“衬底① → 过渡层(突变层或缓变层) → $\text{Ga}_y\text{In}_{(1-y)}\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$ → 衬底② → 增透膜 → 玻璃”的组成结构来考虑,关键在于过渡层,衬底,玻璃材料,选择性腐蚀液的选择。于是从设计角度对有关的材料及工艺又提出新的要求。

(七) 结论 本文给出设计透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极的组成结构,即

“衬底① → 过渡层(突变层或缓变层) → 发射层 → 衬底② → 增透膜 → 玻璃”

并以工作波段在 $0.4\text{—}1.1\mu\text{m}$ 的透射式 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 光阴极的设计举例说明。但限于某些材料和工艺,目前尚不能对所有的透射式负电子亲和势 III-V 族化合物光阴极普遍进行设计。如要实现工作波段在 $0.4\text{—}1.7\mu\text{m}$ 的透射式负电子亲和势 $\text{Ga}_y\text{In}_{(1-y)}\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$ 光阴极,按本文提出的组成结构,尚须解决有关的过渡层,衬底,窗口玻璃,选择性腐蚀液等材料 and 工艺问题。

参 考 文 献

- [1] C. J. Nuese, J. Electronic Materials **6**(1977), 253.
- [2] H. Kressel, J. Electronic Materials, **4**(1975), 1081.
- [3] B. Kazan, *Advances in Image pickup and Displg*, Academia press New-York London, 1974, p. 110, Fig. 26.
- [4] G. A. Antypas, J. Edgecumbe, Appl. Phys. Let, **26**(1975), 371.

PROBLEMS IN DESIGNING THE WAVELENGTH RANGE OF THE TRANSMISSION NEA III-V COMPOUND PHOTOCATHODES

Tao Zhao-min

(Institute of Electronics Academia Sinica)

Transmission NEA III-V compound photocathodes may be designed in some cases. This article gives the design principles, design requirements, design procedure and compositional structure, and then gives an example of designing transmission $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$ photocathode in the $0.4\text{—}1.1\mu\text{m}$ wavelength. Finally, some problems which have to be resolved for the transmission $\text{Ga}_y\text{In}_{(1-y)}\text{As}_x\text{P}_{(1-x)}$ photocathode in the $0.4\text{—}1.7\mu\text{m}$ wavelength are pointed out.