

负电子亲和势光电阴极

郭太良 王敏

(福州大学物理系)

负电子亲和势光电阴极是于 1965 年研制成功的新型光电阴极, 它一问世就成为光电发射的主要研究对象, 并在该领域引起一场深刻的革命. 目前, 它已在微光摄像与变像、红外测量、宇宙探测、激光通讯与测距、军事器械、光子计数等方面得到广泛的应用. 下面作一简单介绍.

一、负电子亲和势光电阴极的基本原理

在光电阴极中, 如果真空能级 E_0 低于阴极体内导带底能级 E_c , $E_{c,t} = E_0 - E_c < 0$, 即有效电子亲和势为负, 则称这种阴极为负电子亲和势 (NEA) 光电阴极, 如图 1 所示. 图中 E_F 为费米能级, E_v 为价带顶能级, $E_g = E_c - E_v$ 为禁带宽度, x_s 为阴极激活层.

当能量为 $h\nu (h\nu > E_g)$ 的光子入射到阴极表面或背面时, 被阴极基底中的价带电子所吸收, 把价带电子激发到导带上形成内光电子. 内光电子在导带中运动, 很快损失能量形成导

带底的热化电子. 热化电子的寿命很长 (即扩散长度很长), 它们由体内向阴极激活层 x_s 扩散时损失的能量很少. 由于 $E_0 < E_c$, 且 x_s 很薄, 故热化电子有较大的几率越过或穿透表面势垒向真空逸出, 形成光电子. 这就是光电发射过程.

二、NEA 光电阴极的发射特性

1. 量子产额 $Y(h\nu)$ 和积分灵敏度 S

$$Y(h\nu) = \frac{n_c(h\nu)}{n_p(h\nu)},$$

$$S = \frac{N_c}{\phi},$$

式中 $n_p(h\nu)$ 是能量为 $h\nu$ 的人射光子数, $n_c(h\nu)$ 是由它们所产生的光电子数, ϕ 为色温在 2856 K 的钨灯照射到阴极面的总光通量, N_c 为总电子数. 普通光电阴极的 $S_{\max} = 500 \mu\text{A}/\text{lm}$; NEA 光电阴极的 $S_{\max} = 3200 \mu\text{A}/\text{lm}$, 室温下当 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ 时, $Y_{\max} = 9\%$.

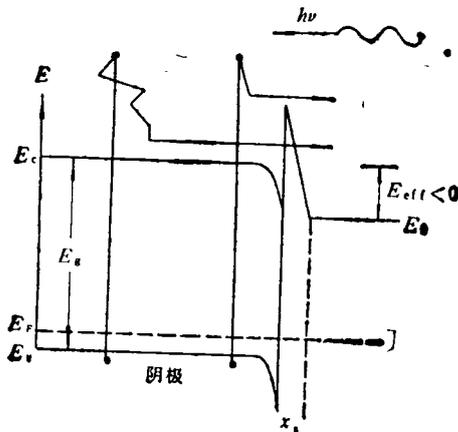


图 1 NEA 光电发射示意图

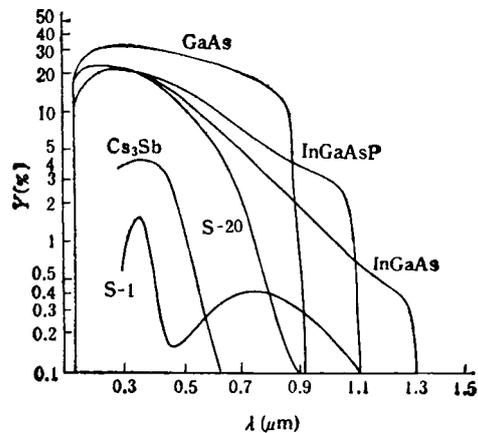


图 2 光电阴极的光谱响应曲线

表 1 光电阴极典型参数

	阴极材料	能隙 E_g (eV)	红限 λ_0 (μm)	积分灵敏度 ($\mu\text{A}/\text{l m}$)	量子产额 Y (%) 波长 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$	暗电流 J_{dark} (A/cm^2)
普通阴极	K ₂ Sb	1.1	0.46	12		
	Cs ₂ Sb	1.6	0.65	80		10 ⁻¹⁰
	S-20	1.0	0.87	300		10 ⁻¹⁰
	S-1	0.8 (Cs 能级)	1.2	60		10 ⁻¹²
NEA 阴极	Ga(AsP)	1.9	0.65	400		10 ⁻¹⁶
	GaAs	1.4	0.9	2150		10 ⁻¹⁶
	InGaAsP	1.15	1.1	1640	9	10 ⁻¹⁴
	Si	1.1	1.1	1500		10 ⁻¹²
	In(AsP)	1.0	1.2		5.5	10 ⁻¹⁴
	(InGa)As	0.92	1.3		0.3	10 ⁻¹⁴

2. 红限 λ_0

λ_0 是能使阴极产生正常光电发射的最长入射光波长, 对于 NEA 光电阴极,

$$\lambda_0 = ch/E_g,$$

式中 c 为光速, h 为普朗克常数, 通过调节 E_g 可控制 λ_0 . 通常把 $Y(h\nu)$ 降为峰值的 0.1% 或 0.01% 处的波长定义为该阴极的红限. 普通光电阴极的 $\lambda_0 \sim 1.2 \mu\text{m}$. NEA 光电阴极的 $\lambda_0 \sim 1.6 \mu\text{m}$, 若有偏置电压, $\lambda_0 \sim 2.1 \mu\text{m}$.

3. 光谱响应曲线

量子产额 Y 随能量 $h\nu$ 或波长 λ 的变化曲线称为光谱响应曲线. 普通光电阴极的光谱响应曲线较狭, 变化较显著. NEA 光电阴极则具有比较宽广和平坦的光谱响应曲线, 如图 2 所示.

4. 暗电流 J_{dark}

J_{dark} 是无外加光照时阴极的发射电流, 主要包含热发射电流和背景辐射电流. 除了 Si 之外, III-V 族 NEA 光电阴极的 J_{dark} 比红限相近的普通光电阴极要小 1—2 个数量级, 如表 1 所示.

5. 电子能量分布 ΔE 和角分布 $\Delta\phi$

对于普通光电阴极, $\Delta E \sim 2\text{eV}$, $\Delta\phi \sim 30^\circ$. 对于 NEA 光电阴极, $\Delta E \sim 0.2\text{eV}$, $\Delta\phi \sim 10^\circ$.

6. 电子转移率 P_T

当入射光波长 $\lambda \sim \lambda_0$ 时, 价带电子全被激发到导带最低能谷 Γ 上. 若加偏置电压, 可把

导带底 Γ 的大部分热化电子转移到相邻较高能谷 L, X 上. 例如在 4V 偏压下, InP NEA 光电阴极发射出来的电子数分布为 $n_L \sim 70\%$, $n_X \sim 5\%$, $n_T \sim 25\%$, 即 $P_T \sim 50\%$.

7. 电子自旋极化率 P_s

在较低温度下, 用 $\lambda \sim \lambda_0$ 的光照射 GaAs NEA 光电阴极, 得到自旋为 $-\frac{1}{2}$ 的电子数是自旋为 $+\frac{1}{2}$ 的三倍, 即 $P_s = 50\%$. 实验上已

得 $P_s = 45\%$. 对其它 III-V 族 NEA 光电阴极发射的光电子, P_s 也较高, 电子束流也较强.

总而言之, 与普通光电阴极相比, NEA 光电阴极的优点是: 灵敏度高, 红限长, 且可人为调节, 光谱响应曲线宽广平坦, 暗电流小, 光电子能量分布和角分布集中, 转移率和自旋极化率高. 其缺点是制备困难, 性能不太稳定.

三、NEA 光电阴极的制备

NEA 光电阴极通常是在 C, Si 和 III-V 族化合物单晶上用低逸出功的物质激活而得的. 激活物质可以是 Cs, Cs-O, Cs-F, Cs-Sb, Cs-S, Cs-H₂O, Rb-O, Ba-O 等, 最常用最有效的是 Cs-O.

制备 NEA 光电阴极的一个重要优点是, 可以预先提出灵敏度、红限和光谱响应范围等设计要求, 根据这些要求选取合适的阴极材料,

激活物质和光窗材料, 然后通过合适的激活程序来实现这些预期要求。但是, NEA 光电阴极制备工艺复杂, 难度大。它要求有真空度优于 10^{-10} mmHg 的无油超高真空系统, 纯净的激活物质, 具有一定功能的激活系统, 特别重要的是结晶完美的原子清洁的阴极基底表面和合适有效的激活步骤。

四、NEA 光电器件

光电阴极分为反射式和透射式两种。反射式 NEA 光电阴极大多应用于光电二极管和光电倍增管中, 主要阴极材料有 GaAs, Ga(AsP), (InGa)As, InGaAsP 和单质 Si。GaAs 光电阴极由于具有灵敏度高、暗电流小、光谱响应曲线平坦等优点而得到最广泛的研究与应用。Ga(AsP) 光电阴极制备简易, 工作稳定, 光谱响应曲线平坦, 广泛应用于不需红外响应的场合。Si, (InGa)As 和 InGaAsP 光电阴极主要应用于红外光谱, 如探测波长在 GaAs 激光, Nd: YAG 激光 ($1.06 \mu\text{m}$) 和 Er 激光 ($1.54 \mu\text{m}$) 波长附近的光信号。

透射式 NEA 光电阴极广泛应用于摄像管, 变像管和光电倍增管中。由于 Si 单晶中电

子扩散长度较长, 单晶材料制备容易, Si 发射层较厚, 故可以自持。因而 Si NEA 光电阴极发展较为顺利, 已得 $S_{\text{max}} = 1000 \mu\text{A}/\text{lm}$, $\lambda_0 = 1.1 \mu\text{m}$ 。相反地, III-V 族化合物单晶中电子扩散长度较短, 故要求发射层很薄, 这样就无法自持, 整个阴极要做成三层夹心结构: 衬底/过渡层/发射层。因此制备工艺复杂困难, 发展也就迟缓。当阴极发射层为 GaAs 时, 几种典型结构为: GaP/(GaAl)As/GaAs, GaP/(InGa)P/GaAs, GaP/InGaAsP/GaAs 和玻璃/(GaAl)As/GaAs, 当应用于红外时, 主要结构有: GaP/(InGa)P/(InGa)As, InP/In(AsP)/In(AsP) 和 GaAs/(InGa)As/(InGa)As 等。已得 $S_{\text{max}} = 1500 \mu\text{A}/\text{lm}$, $\lambda_0 = 1.6 \mu\text{m}$ 。

国外早在七十年代初就已有带 NEA 光电阴极的光电倍增管商品了。目前几个较大的公司是 EMR 施兰伯格 (Schlumberger)、滨松 (HTV) 公司、RCA 公司和 Varian 股份有限公司等。表 2 列出了 RCA 公司的部分光电倍增管产品的主要参数。

这里需指出的是, 大部分 NEA 光电阴极商品的实用波长范围为 $0.15-1.1 \mu\text{m}$, 较好的为 $0.15-1.3 \mu\text{m}$ 。利用场致转移电子原理, 可以制成转移电子 (TE) 阴极, 它可以显著提高红

表 2 RCA 公司部分光电倍增管产品主要参数

型 号	光电阴极	响应范围 (μm)	阴极积分 灵敏度 ($\mu\text{A}/\text{lm}$)	工作电压 (V)	上升时间 (ns)	管径 (mm)	光 窗	
							形 式	材 料
C31025C	GaAs	0.2—0.94	450	1250	≤ 1.5	28	侧窗	玻璃
B	Ga(AsP)	0.2—0.8	170	1250	≤ 1.5	28	侧窗	玻璃
J	Ga(AsP)	0.15—0.8	400	1250	≤ 1.5	28	侧窗	蓝宝石
K	(InGa)As	0.2—1.0	300	1250	≤ 1.5	28	侧窗	玻璃
M	(InGa)As	0.2—1.03	200	1250	≤ 1.5	28	侧窗	玻璃
N	(InGa)As	0.2—1.1	100	1250	≤ 1.5	28	侧窗	玻璃
C31034	GaAs	0.2—0.94	500	1500	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
C31034A	GaAs	0.2—0.94	1000	1500	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
B	(InGa)As	0.2—1.0	300	1500	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
C	(InGa)As	0.2—1.03	200	1500	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
D	(InGa)As	0.2—1.1	100	1250	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
C31034-02	GaAs	0.2—0.93	630	1500	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
C31034-A02	GaAs	0.2—0.93	1025	1500	≤ 2.5	51	端窗	玻璃
4832	GaAs	0.2—0.93	400	1250	≤ 1.5	28	侧窗	玻璃

表3 TE 阴极典型参数

阴极材料	能隙 $E_g(\text{eV})$	红限 $\lambda_0(\mu\text{m})$	偏压 $V(\text{V})$	测量 波长 $\lambda(\mu\text{m})$	量子 产额 $\gamma(\%)$
Ag/P-InP	1.35	0.92	3.4	0.92	1
Ag/P-InGaAsP	0.85	1.46	4.0	1.4	0.2
Ag/P-InGaAs	0.52	2.1	2.4	1.9	0.2
Ag/P-InP/P-InGaAs	0.75	1.65	5.0	1.6	1

限附近甚至整个光谱响应范围内的量子产额,如表3所示。一般地,电子-空穴对的产生和电子向真空发射这两种过程都发生在同一基底层内。若使这两种过程发生在不同层内,则可进一步提高量子产额,如表3中阴极 Ag/P-InP/P-(InGa)As。

超大规模集成电路的科学

以硅为基体的超大规模集成电路(VLSI)的出现,是我们时代重大的技术事件之一。这一技术是在以前的科学知识基础上发展起来的,这里物理学起了主要作用。

目前全世界 VLSI 研究的大多数课题是使硅能继续发展,少数课题是寻找新材料或改变硅工艺。由于对材料、工艺以及它们在 VLSI 制作和使用过程中存在的极端条件下的相互影响缺乏基本了解,使这方面的进展受到严重限制,这些条件包括:急剧变化的浓度梯度、占支配地位的界面现象、强电场、在热处理过程中保持材料远离热平衡的成分以及对缺陷的极度敏感。目前可靠性的标准是:各个元件和互连必须耐用,例如一千万个使用一万小时后没有一个损坏。人们对超大规模集成电路的可靠性缺乏了解,也是这一技术进一步发展的严重障碍。

目前对其他器件(主要是 III-V 族半导体)已作了大量研究。人们希望能(至少在一段时期内)克服目前的 VLSI 受到的限制。一种有重大经济效益的新技术,必须具有明显优于未来的硅 VLSI 的若干性能。面对这一情况,物理科学将在以下几个方面影响 VLSI 工艺。

科学影响工艺的最直接手段之一是发展新技术。例如,最近 20 年来表面科学的高速发展,产生了许多表面能谱技术,这些技术在分析和诊断极复杂的结构和现代微电子器件的工艺过程中是极为重要的。激光科学也对技术产生有益的影响。新的和已有的分析技术相结合,能解释 VLSI 制作中所发生的问题,例如能分析反应离子刻蚀中的损伤问题。

通过对表面物理、化学和材料科学在过去几年内的研究,产生了一些微电子学中很有用的材料制备方法。这些方法包括分子束外延和金属-有机物相沉积。利用分子束外延制作硅和硅-合金结构是一个新

[1] R. K. Willardson and A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 15, Academic Press, (1981).
 [2] A. H. Sommer 著,侯洵译,光电发射材料,科学出版社,(1979).
 [3] D. G. Fisher, et al., *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 3815.
 [4] P. E. Gregory, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 36(1980), 639.
 [5] W. E. Spicer, *Appl. Phys.*, 12, (1977), 115.
 [6] R. L. Bell and W. E. Spicer, *Proc. IEEE*, 58(1970), 1788.
 [7] R. C. Eden, J. L. Moll and W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.*, 18(1967), 597.
 [8] R. U. Martinelli and D. G. Fisher, *Proc. IEEE*, 62, (1974), 1339.
 [9] J. S. Escher, P. E. Gregory and T. J. Maloney, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(1979), 1394.
 [10] D. T. Pierce, F. Meier and P. Zucher, *Appl. Phys. Lett.*, 26(1975), 670.
 [11] J. R. Howorth, J. R. Folkes and I. C. Palmer, *J. Phys. D.* 9(1976), 785.

的重要方向。长期以来采用上述技术制作 III-V 族器件,目前人们才认识到这也是制作硅和锗器件的一种有前途的方法。

所有硅 VLSI 工艺(双极晶体管和场效应晶体管)中广泛利用的隔离体,主要是二氧化硅。特别是现代的 32 位特微处理机和四兆位随机存取存储器,对芯片隔离体二氧化硅的纯度、完整性和电介质强度有特别要求。最近,由于有了新的实验技术和进一步了解了极端条件下栅氧化物 SiO₂ 的行为,对二氧化硅隔离体基本特性的认识有了进展。

系统中的 VLSI 芯片通常包含几千万个晶体管元件(互连还要大数倍)。各元件的整体必须无故障地工作几千小时,在此期间,元件和互连处在强电场、高温、热梯度和高电流密度(数量级为 10⁴A/cm²)下。弄清机制(在原子水平上),进而控制其作用,是可靠性物理的任务。

GaAs 和有关的 III-V 族半导体工艺,是正在探索中的主要工艺。对 III-V 族半导体的研究,不仅制造出性能良好的存储器和逻辑芯片,也制造出了有新的电子输运机制的器件和结构。在这些材料中,GaAs 当然最为优越。它的许多结构要求在 77K 下工作。金属氧化物半导体芯片在 77 K 下工作性能较室温下工作大致提高两倍。低温有可能赋予高密度、超低功率(和低压、低温)器件的研究以新的生命。这里有新三端低温器件和相干电子输运显著的器件等。

不管未来 VLSI 工艺的主要方向是什么,物理科学将有助于解决器件和芯片制作中的问题。或许最主要的贡献是缩小工艺需要和我们对材料、工艺以及它们的相互影响的了解之间差距。

(陈荫民根据 *Physics Today* 1986 年
第 10 期第 24—25 页编译)