

11; 12

СИНТЕЗ БИЩЕЛОЧНЫХ ФОТОКАТОДОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

*В. В. Баланюк, И. А. Дубовой, В. Ф. Краснов,
С. Л. Мушер, Ю. Е. Нестерихин, В. Э. Рябченко,
А. М. Прохоров, В. К. Ушаков, М. Я. Щелев*

Приведены результаты по синтезу бищелочных $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Sb}$ фотокатодов в установке молекулярно-лучевой эпитаксии на ориентирующей сапфировой подложке при параллельной работе источников потоков Na, K и Sb. Сравнение экспериментальной спектральной кривой квантового выхода с теорией, учитывающей поверхностный изгиб зон и энергетические потери фотоэлектронов, показывает, что синтезированы фотокатоды n -типа проводимости. Определены параметры фотокатода: ширина запрещенной зоны 1 эВ, электронное сродство 1.04 эВ, изгиб зон на поверхности 0.6 эВ, средние потери энергии фотоэлектронов на единице пути $-7 \cdot 10^4$ эВ/см, концентрация донорных центров $3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Введение

Один из наиболее эффективных фотокатодов — многощелочной был создан в 1955 г. А. Соммером [1] в результате целенаправленного изучения семейства антимионидов щелочных металлов. Начало последовательного исследования физической природы фотоэмиссии в этих материалах связано с работой В. Спайсера [2]. Эти работы на протяжении многих лет служили основой физики и технологии многощелочных фотокатодов. Уже в них были найдены величины запрещенных зон и электронного сродства и высказаны соображения о связи характера проводимости с типом кристаллической решетки пленок и эффективностью фотоэммитеров.

Процесс приготовления структур был найден опытным путем и состоял в серии последовательных активировок (и соответствующего разбухания) слоя сурьмы в парах щелочных металлов [1]. При этом было невозможно, конечно, контролировать степень легирования и трудно было надеяться на получение монокристаллической пленки.

Современные многощелочные фотокатоды [3, 4] существенно отличаются по чувствительности и другим параметрам от фотокатодов А. Соммера, однако способы их изготовления остаются чисто эмпирическими. На наш взгляд, внедрение развитой и гибкой технологии сверхвакуумной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) (см., например, [5]) должно позволить создавать фотоэмиссионные материалы с заранее программируемыми характеристиками. Укажем, например, на возможность формирования структур со встроенным полем и поверхностных гетеропереходов для снижения работы выхода. Кроме того, можно надеяться, что синтез фотоэммитеров по «полупроводниковой» технологии позволит привлечь для их расчета методы современной теории полупроводников.

Данная работа содержит изложение первых результатов по МЛЭ бищелочных антимионидов $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Sb}$.

Синтез фотокатодов

Синтез бищелочного фотоэммитера $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Sb}$ проводился в установке молекулярно-лучевой эпитаксии, в ростовой камере которой обеспечивался сверхвысокий вакуум (до 10^{-10} Тор). Эпитаксиальные пленки формировались при взаи-

моделью потоков атомов щелочных металлов и сурьмы с нагретой ориентированной подложкой. Для создания потоков Na, K, Sb были разработаны легкообезгаживаемые и обладающие малой тепловой инерцией (порядка минуты) танталовые эффузионные ячейки. Использование натрия и калия в условиях обычного цикла получения сверхвысокого вакуума затруднено в связи с высокой упругостью их паров при температуре обезгаживания установки. Поэтому были применены капиллярные ампулы ($\varnothing \approx 1$ мм). После отмывки в органических растворителях ампулы вскрывались и помещались в эффузионные ячейки непосредственно перед герметизацией установки. Образующиеся в ампулах пробки окисла предохраняют металл от испарения во время предварительного

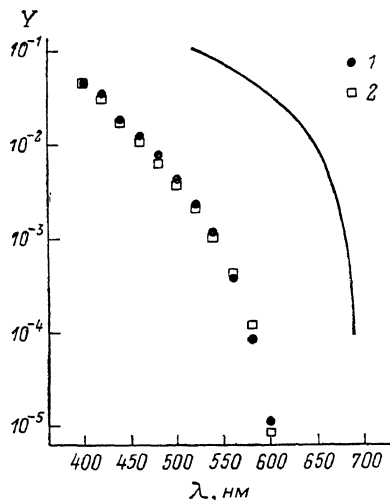


Рис. 1. Квантовый выход бищелочных (Na, K)₃Sb фотокатодов.

Сплошная кривая — стандартный фотокатод [8]; 1 — экспериментальные точки для пленки, синтезированной методом МЛЭ; 2 — значения, полученные из (5) при оптимальном выборе параметров E_g , E_a , E_s , q , N .

подложку электровзрывным методом [7] наносилось контактное проводящее вольфрамовое кольцо толщиной 1 мкм. Вольфрам выбран как материал с малой упругостью паров, поскольку в процессе приготовления необходимой для МЛЭ атомарно-чистой поверхности подложка выдерживается некоторое время при $T=1300$ К.

При эпитаксии бищелочного фотоэммитера мы придерживались традиционного подхода к синтезу полупроводниковых структур [5], когда одновременно функционируют источники всех ростовых элементов, а соотношение их интенсивности варьируют, чтобы обеспечить хорошее структурное качество пленки. При этом летучие элементы должны доставляться к пленке в избытке (в данном случае Na, K). Для первых экспериментов было взято следующее соотношение потоков: Sb : Na : K = 1 : 5 : 10. Не прореагировавшие с сурьмой атомы щелочных металлов десорбировались с горячей подложки. Подбор оптимального соотношения интенсивностей потоков должен быть произведен в ходе структурных и фотоэмиссионных исследований образцов «in situ».

При указанных параметрах скорость роста составляла ≈ 1 Å/с, т. е. полный цикл выращивания фотокатодной пленки толщиной 1000 Å составлял 10—20 мин.

Синтез пленок проводился для двух температур подложек 388 и 423 К. Фотоэммитеры, выращенные при более высокой температуре, деградировали за 10—15 ч. Спектральные характеристики пленок, синтезированных при 388 К, стабильны в течение месяцев.

Эпитаксиальные пленки — желто-коричневые с красным отливом, т. е. близки по окраске к традиционным.

прогрева установки МЛЭ (400 К, 24 ч). Перед началом синтеза источники Na, K кратковременно перегревают для удаления пробок. Ячейки с Na, K, Sb во время роста поддерживались при температурах 493, 413 и 713 К соответственно. Дополнительными конструктивными элементами установки являются криопанели, охлаждаемые до температуры жидкого азота, служащие для обеспечения направленности потоков.

Интенсивности молекулярных потоков контролировались квадрупольным масс-спектрометром; специальная конструкция ионизационной бескатодной камеры сеточного типа позволила разместить ее в непосредственной близости от подложки, что обеспечило измерения с минимально возможными погрешностями.

Контроль за однородностью пространственных распределений атомов производился с помощью оригинальной электронно-лучевой диагностики [6].

В качестве подложек были выбраны монокристаллические сапфировые пластины диаметром 22 мм с ориентацией (0001). На

Для определения эмиссионных характеристик в технологическом фланце установки был предусмотрен кварцевый оптический ввод и около подложкодержателя закреплен кольцевой электрод для сбора фотоэлектронов. Измерения проводились по окончанию синтеза пленки, так как при функционировании масс-спектрометра создается множество вторичных электронов, шунтирующих фотоэффект.

На рис. 1 приведены спектральные зависимости выхода для бищелочного фотокатода $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Sb}$, выращенного методом МЛЭ и по традиционной технологии (данные из работы [8]).

Характерное отличие изготовленного методом МЛЭ фотоэмиттера заключается в смещении области спектральной чувствительности в синюю область, что привлекательно для ряда применений. С физической точки зрения уменьшение пороговой длины волны по сравнению с традиционными фотокатодами примерно на 100 нм может быть связано со сменой дырочного типа проводимости на электронный с соответствующим изменением направления изгиба зон вблизи поверхности. Для проверки этих соображений в следующем разделе мы используем простую полуфеноменологическую модель эмиссии, сравнивая ее предсказания с экспериментальными данными.

Модель эмиссии и обработка экспериментальных данных

Вычислим вклад в ток фотоэмиссии плоского слоя толщиной dx , находящегося на расстоянии x от освещаемой границы пленка—вакуум. Пусть поток фотонов в интервале частот $\nu, \nu+d\nu$, падающих на поверхность, есть $I_0 \nu d\nu$. Тогда для поглощенного в выделенном слое потока имеем

$$I_\nu dV = (1 - R) \alpha_\nu e^{-\alpha_\nu x} I_0 \nu dx d\nu, \quad (1)$$

где R и α_ν — коэффициенты отражения и поглощения света соответственно. Мы здесь пренебрегаем возможным отражением света от подложки и отличием распределения плотности оптической энергии в пленке от экспоненциального.

В мультищелочных фотокатодах химическая связь носит ионный характер и электронные облака в основном сосредоточены вблизи атомов сурьмы (см., например, квантово-механические расчеты работы [9]). Кроме того, расстояние между атомами сурьмы в среднем существенно больше расстояний между атомами щелочных металлов (на один атом Sb приходится три атома Na, K) для $(\text{Na}, \text{K})_3\text{Sb}$, так что электронные интегралы перекрытий невелики. Иначе говоря это означает, что зависимость энергии от волнового вектора в валентной зоне слабая и дырки значительно тяжелее электронов. Поэтому в первом приближении для определения тока фотоэмиссии можно набор состояний V -зоны, принимающих участие в поглощении света, рассматривать как один энергетический уровень.

Как уже отмечалось при обсуждении экспериментальной зависимости квантового выхода, синтезированный методом МЛЭ материал скорее всего обладает электронным типом проводимости, что может быть вызвано превышением количества щелочных металлов над стехиометрической формулой. Избыточные атомы Na или K в этом случае создают донорные уровни в запрещенной зоне.

Обычно в материалах с электронным типом проводимости уход электронов с объемных донорных уровней на поверхностные состояния приводит к появлению положительного объемного заряда. Положение валентной зоны $V(x)$ относительно уровня вакуума тогда с хорошей точностью дается решением соответствующего одномерного уравнения Пуассона (уровень «самолегирования» предполагается не слишком высоким, так что уровень Ферми в объеме находится в запрещенной зоне)

$$V(x) = \begin{cases} E_a + E_g + E_s \left\{ 1 - \left(1 - \frac{x}{L} \right)^2 \right\}, & x < L, \\ E_a + E_g + E_s, & x \geq L. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь E_s — разность уровней валентной зоны в объеме и на поверхности (рис. 2); E_g , E_a — соответственно ширина запрещенной зоны и электронное сродство $L = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon E_s / Ne^2}$ — размер области изгиба зон (длина экранирования); ε — диэлектрическая проницаемость пленки; N — концентрация донорных центров.

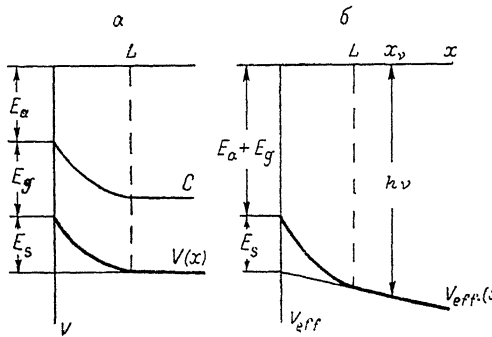
В полупроводниках существует множество каналов потерь энергии возбужденными фотоэлектронами: взаимодействие с фононами различных типов, неупругое рассеяние на дефектах кристаллической решетки, потери на ударную ионизацию и т. д. Детальный расчет этих эффектов, равно как и зонной структуры, при нынешнем уровне представлений о многощелочных фотокатодах, вообще говоря, невозможен. В такой ситуации естественно попытаться перейти к построению простых полупеноменологических моделей и проверке их в серии целенаправленных экспериментов с фотоэммитерами, синтезированными по «полупроводниковой» технологии МЛЭ.

Предположим, что движение фотоэлектрона к поверхности характеризуется постоянной скоростью энергетических потерь на единицу длины q . Другими словами, будем интерпретировать потери энергии как понижение начального уровня фотоэмиссии по глубине x на величину qx

$$V(x) \rightarrow V_{\text{eff}}(x) = V(x) + q(x).$$

Рис. 2. Диаграммы, поясняющие зависимость области пленки, дающей вклад в фотоэмиссию, от энергии фотонов.

a — зонная, *b* — эмиссионная диаграммы.



Это означает, что для излучения частотой ν вклад в фототок могут вносить слои фотокатода вплоть до глубины x_0 , определяемой решением уравнения

$$h\nu = V_{\text{eff}}(x_0) \quad (3)$$

(рис. 2).

Отметим, что конкретно для материала *n*-типа существует дополнительная причина, по которой эта простейшая модель качественно правильно описывает энергетические потери. Дело в том, что для *n*-фотоэммитера мала сама область, из которой фотоэлектроны могут выйти в вакуум, как вблизи порога ($h\nu \approx E_g + E_s$), так и при больших частотах излучения (из-за быстрого нарастания коэффициента поглощения α).

Учтем теперь «импульсные ограничения» [10] на выход в вакуум (фотоэммитер могут покинуть лишь электроны, движущиеся почти нормально к поверхности). Для этой доли электронов на глубине x , можно записать следующее выражение:

$$p = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\frac{h\nu - V_{\text{eff}}(x)}{E_a} + 1}} \right]. \quad (4)$$

Формула (4) получена в предположении сферичности изоэнергетических поверхностей зоны проводимости и, строго говоря, справедлива лишь по порядку величины. Вывод точной формулы требует детального изучения зонной структуры щелочных фотокатодов.

Окончательно для величины квантового выхода получим

$$Y_\nu = (1 - R_\nu) \alpha_\nu \int_0^{x_0} \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\frac{h\nu - V_{\text{eff}}(x)}{E_a} + 1}} \right] e^{-\alpha_\nu x} dx, \quad (5)$$

где x_0 определено (3).

Для определения значения параметров E_a , E_g , E_s , q , N в формуле (5), соответствующих наилучшему согласию теоретической зависимости и экспери-

ментальных данных, был использован один из вариантов метода наименьших квадратов. Методом наискорейшего спуска [11] с минимизацией шага на каждой итерации с помощью ЭВМ определялся минимум квадратичного функционала

$$\sum_i \left[1 - \frac{Y_{\text{экс}}(v_i)}{Y(v_i)} \right]^2 \quad (6)$$

Минимум функционала (6) был достигнут при следующем наборе параметров: $E_g = 1.0$ эВ, $E_a = 1.04$ эВ, $E_s = 0.6$ эВ, $q = 7 \cdot 10^4$ эВ/см, $N = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Поскольку выращенная пленка остается внутри технологической установки, то мы не имели возможности определить α , и использовали данные, приведенные в [12].

Соответствующие точки $Y(v_i)$ показаны на рис. 1. Как следует из приведенных графиков, предложенная модель фотоэмиссии достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость квантового выхода при перепаде величин в несколько порядков. Подчеркнем также количественное согласие величин $E_g = 1.0$ эВ и $E_a = 1.04$ эВ с литературными данными по бищелочным фотокатодам [8].

Заключение

Успех первых опытов по синтезу бищелочных фотокатодов методом МЛЭ позволяет приступить к более детальному исследованию мультищелочных фотоэмиссионных материалов. В первую очередь это определение типа решетки и точного химического состава, а также экспериментальное определение связи между соотношением молекулярных потоков при эпитаксии и типом проводимости пленок.

Авторы выражают искреннюю благодарность М. Н. Шульгиной за обсуждение результатов работы, Е. П. Корсаковой, В. В. Леонтьеву за помощь в подготовке экспериментов и А. Ф. Шестаку за нанесение вольфрамовых контактов на сапфировые подложки.

Литература

- [1] *Sommer A.* // Rev. Sci. Instr. 1955. Vol. 26. P. 725—726.
- [2] *Spicer W.* // Phys. Rev. 1958. Vol. 112. N 1. P. 111—122.
- [3] *Jedlicka M., Kulhanek P.* Vacuum. 1986. Vd. 36. P. 515—521.
- [4] *Timan H.* // Advances in Electronics and Electron physics. Vol. 63. New York: Academic Press, 1985. P. 73—187.
- [5] *Chang L. L., Esaki L., Howard W. E., Lubeke R.* // J. Vac. Sci. Technol. 1973. Vol. 10. N 1. P. 11—16.
- [6] *Баланюк В. В., Краснов В. Ф., Рябченко В. Э., Тарасова И. В.* Препринт ИАиЭ СО АН СССР. № 204. Новосибирск, 1983. 16 с.
- [7] *Baikov A., Motorin V., Musher S., Shestak A. F.* // Phys. Lett. 1985. Vol. 113A. P. 38.
- [8] ЭОП, усилители лучистых потоков и диссекторы для научных исследований. Справочник // Под ред. Б. М. Степанова. М.: Атомиздат, 1977. 308 с.
- [9] *Pancir J., Haslingerova I., Nachtigall P., Jedlicka M.* // Appl. Surf. Sci. 1986. N 25. P. 176—178.
- [10] *Бродский А. М., Гуревич Ю. Я.* Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973. 255 с.
- [11] *Каржанов В. Г.* Математическое программирование. М.: Наука, 1986. 286 с.
- [12] *Кондрашов В. Е.* Оптика фотокатодов. М.: Наука, 1976. 207 с.

Институт автоматизации и электрометрии
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
15 февраля 1988 г.