

1.25 μm 近红外场助光阴极材料 InGaAsP/InP 的液相外延

王存让 李晋闽 郭里辉 侯 洵
李相民 张工力 高鸿楷

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 710068)

摘 要 本文简要阐述了近红外场助光阴极的原理及对外延材料的要求。利用液相外延工艺并采用独特的掺杂技术生长出了用于近红外光电阴极的InP/InGaAsP 异质结结构。显微分析、x 射线双晶衍射、电子探针、电化学C-V 等测试结果表明外延层的结晶质量及电学性能符合设计的特殊要求, 在此基础上制作的场助光电阴极量子效率在1.20 μm 处为 3.5×10^{-4} , 其响应波长可达1.25 μm 。

关键词 液相外延; 场助光阴极; 红外; 半导体材料

0 引 言

Ⅲ-V 族化合物负电子亲和势光阴极与常规的Ag-O-Cs 及多碱光阴极相比, 具有量子效率高、暗发射少。发射光电子的能量及角分布集中等优点, 因此用这种光阴极有利于研制出具有高的时空分辨率的光电探测及成像器件, 这将在国防、公安、科研等领域有着广阔的应用前景。但由于GaAs 负电子亲和势光阴极的长波阈小于0.9 μm , 这就限制了其在某些方面的应用。石英光纤通信及夜视器件的发展, 迫切要求响应波长在1 μm 以上的性能优良的光电探测器件, 加场后的负电子亲和势光阴极具有向长波阈扩展的能力, 因而这方面的研究很有吸引力。

作为场助光阴极研究的第一步, 必须生长出符合要求的半导体外延材料, 因场助光阴极与其它半导体器件相比, 对材料有自己独特的要求, 因而这方面的研究具有一定的难度。它要求外延片在大面积上组份均匀、层厚精确控制、表面形貌光亮、晶格失配小、复合中心与界面态少、P 型掺杂尽可能低, 并且在结构上也与其它外延片不同。根据我们现有的条件, 材料生长采用液相外延。

1 原 理

由文献1、2可知, 当半导体材料的禁带宽度对应的波长大于1 μm 时, 很难将其激活成负电子亲和势光阴极。另一方面从能带结构可看出, 对直接带隙的Ⅲ-V 族化合物半导体, 其带隙除在布里渊区的 Γ 点有极小值外, 在L 或X 方向上还有一个次极小值, 即次能谷。

收稿日期: 1991-08-24

对 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 系, 次能谷在 L 点, 如图 1 所示。在一般情况下, 导带电子大部分位于主能谷 Γ , 但当半导体上外加电压使内部场强足够大时, 主能谷中的电子可从电场获得足够的能量而开始转移到次能谷上去, 使光电子相对于真空能级的位置得以提高, 这样就有可能克服近红外波段半导体材料由于禁带宽度变窄不易激活成负电子亲和势的缺点, 使得光电子易于发射入真空。另外, 电场的作用还使能带向下弯曲, 使体内能级相对于真空能级的位置提高, 如图 2 所示, 使光电子向表面的运动由扩散运动变为漂移

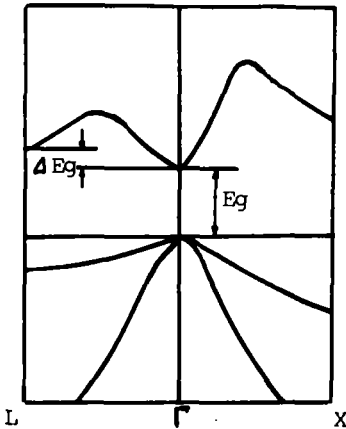


图 1. InGaAsP 的能带结构图

Fig.1 Structure diagram of InGaAsP energy band.

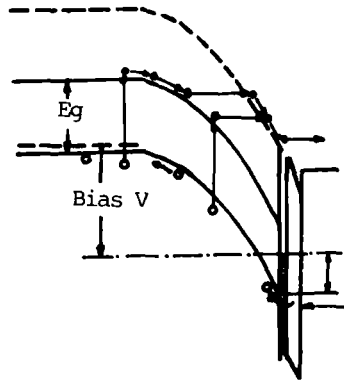


图 2. 场助光阴极在加偏压下的能带图

Fig.2 Energy band diagram of TE photocathode for bias.

运动, 以提高量子效率。

对结构为 InP (衬底) / InP (缓冲层) / InGaAsP (有源层) / Ag/CsO 反射式场助光阴极, 由文献可知, 要求 InGaAsP 有源层的厚度大于 $2\mu\text{m}$, P 型掺杂要尽可能地低 (低于 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$), 只有这样才易于形成肖特基结, 使入射光最大限度地吸收, 并使光电子最大限度地输运到发射表面。

2 实 验

材料的生长是用液相外延来实现的。所用的 InP 单晶购自北京有色金属研究院, 取向为 (100) 方向, P 型掺 Zn 。通过实验发现, 对 InP 的阈波长 $0.92\mu\text{m}$ 以上的红外光, Zn 的浓度越高, 红外透过率就越低, 所以由此出发要求掺杂越低越好。但是, 掺杂太低又不易做欧姆接触, 所以兼顾二者及货源情况, 所用衬底片的掺杂为 $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

作为场助光阴极用的材料, 与其它外延材料的最大不同是要发射层 (在这里为有源层 InGaAsP) 的掺杂浓度尽可能低, 而由于 Zn 在 $\text{In} + \text{InAs} + \text{InP} + \text{GaAs}$ 熔融体中的分凝系数较大⁴, 故直接在有源层中掺杂难以使杂质浓度降下来。利用 Zn 在高温下易于挥发, 同时在厚度约 $10\mu\text{m}$ 的 InP 缓冲层中的高掺杂不会对红外透过率有多大影响, 在本实验中, 我们不是把 Zn 直接掺入有源层中, 而是在 InP 缓冲层中掺入 Zn , 通过 Zn 在高温

下的挥发,使反应管中形成一个P型气氛,达到有源层掺杂的要求。

实验中所用的In为7个9的高纯In,InP、InAs、GaAs为未掺杂多晶,InP层的生长采用两相法,即加入过量的InP多晶,这样由于有过量的InP源的存在,可保证生长厚约10 μm InP缓冲层所需InP源的量,又由于两相法生长速度较慢,在生长全结构的InP(衬底)/InP(缓冲层)/InGaAsP(有源层)/InP(发射层)光阴极材料时,对厚度要求极薄的InP发射层就易于达到。InP缓冲层的生长温度为670—640 $^{\circ}\text{C}$,降温速率为1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。对有源层InGaAsP的生长我们分别采用了两相法与分步冷却法。这两种方法各有其优点。两相法配源容易,因它加入过量的InP量,所以只需调整InAs与GaAs的量即可。分步冷却法虽然比两相法配源难些,但外延层的形貌却比两相法要好一些。采用两相法生长时温度为640—637 $^{\circ}\text{C}$,降温速率为0.33 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,生长层厚约2 μm 。分步冷却法生长温度为640 $^{\circ}\text{C}$,生长时间1分钟,层厚约2 μm ,生长外延层时的配源情况如下表:

表 1 生长源溶液组份

InP 层		InGaAsP 层(两相法)				InGaAsP 层(分步法)			
In	InP	In	InAs	GaAs	InP	In	InAs	GaAs	InP
1000	18	1000	62	35	10	1000	62	35	2.0

掺杂是采用1% Zn—In合金,直接加入缓冲层中,每克源溶液约加入3mg In—Zn合金,通过调整使得有源层的掺杂浓度约为 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。

3 结果及分析

图3为我们所生长的二层外延片的干涉条纹,由图可见,外延片表面平整、光亮,无任何斑点,符合作成器件的光阴极的要求。图4(a)为在显微镜下拍摄的InP(衬底)/InP(缓冲层)/InGaAsP(有源层)经解理染色腐蚀后的解理面形貌,由图中可见,线条平直,无弯曲,无断点,有源层厚度均匀,界面好。在图中清晰可见的线条为InP(缓冲层)/InGaAsP(有源层)界面,而由于InP衬底与InP缓冲层属同质结,又同以锌作掺杂剂,掺杂浓度又大体相等,所以在照片上InP(衬底)/InP(缓冲层)界线未能清晰地显露出来。图4(b)为三层外延片InP(衬底)/InP(缓冲层)/InGaAsP(有源层)/InP(发射层)的解理面形貌,质量也较好。

图5为外延片的x射线双晶衍射的(400)面的测试结果,所用x射线为CuK $_{\alpha 1}$ 。第一晶体为完整性较好的Si标样,第二晶体为我们生长的外延片。由图中可见,二双峰尖锐,无其它次生峰存在,说明外延片结晶质量较好。根据双峰间距及扫描速度求得外延层InGaAsP与衬底

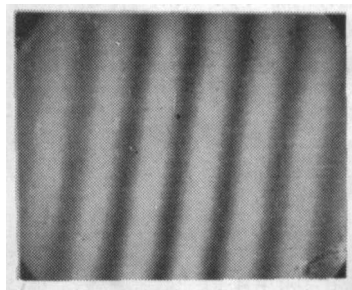


图 3 外延表面的干涉条纹

Fig.3 Surface interferogram of epilayer.

InP的晶格失配度 $\frac{\Delta a}{a} = -6 \times 10^{-4}$ 。

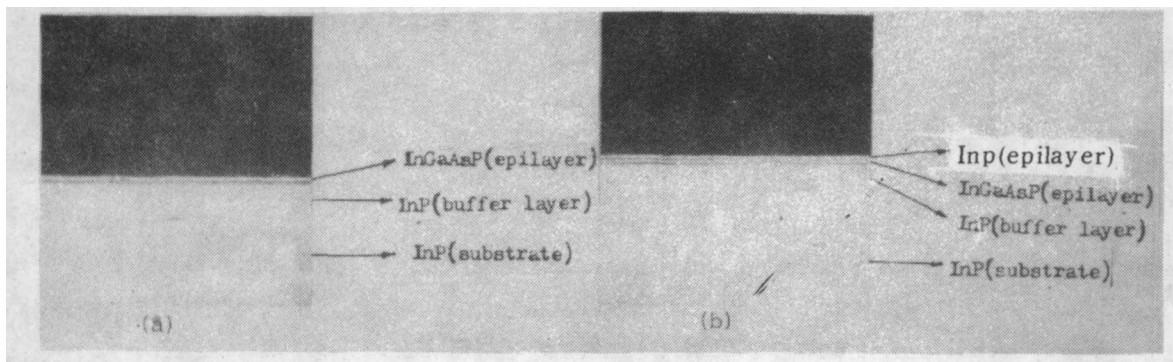


图 4. 外延片断面照片

Fig.4 The cross-sectional microphotograph of epilayer.

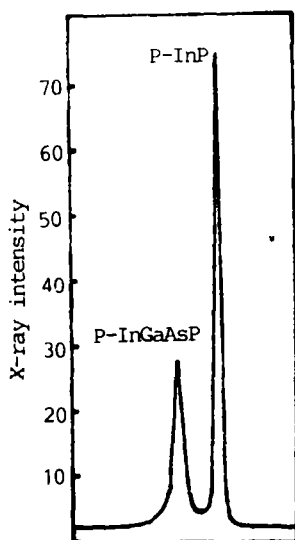
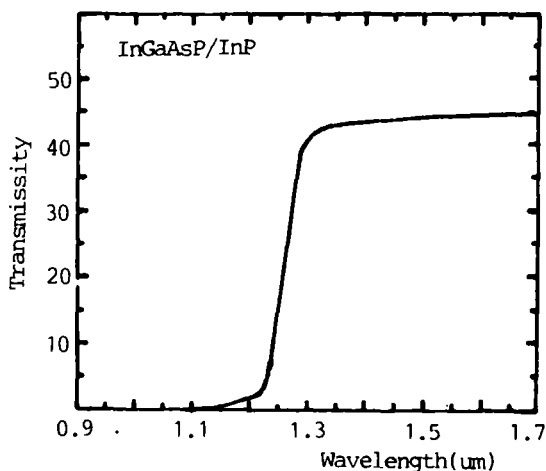
图 5. InGaAsP/InP LPE 外延生长的
双晶 x 射线衍射曲线Fig.5 Double-crystal rocking curve
of InGaAsP/InP epitaxial layer
growth by LPE.

图 6. 透过率曲线

Fig.6 Transmissivity diagram
of InGaAsP/InP grown
by LPE.

我们在西安地质矿产研究所用电子探针的 x 射线能量色散分析谱测试得到了外延片表面 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 层的组份为: $x=0.28$ 、 $y=0.60$, 根据组份与禁带宽度的关系式⁵:

$$E_g(x) = 1.35 + 0.668x - 1.068y + 0.758x^2 + 0.078y^2 - 0.069xy \\ - 0.322x^2y + 0.03xy^2$$

可求得其阈波长为 $\lambda \approx 1.25\mu\text{m}$ 。我们测试的外延片透过率曲线如图6所示。由图可见, 1.25 μm 以下的入射光被2 μm 厚的InGaAsP层全部吸收, 只有1.25 μm 以上的红外光才得以透过。

掺杂浓度是在山东大学晶体所通过电化学C-V测试的, 得到的测试曲线如图7所示。有源层浓度约为 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 缓冲层浓度约为 $5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 而我们实际上得到的未测试的外延片其浓度可能还要低于这个值。

我们用二层外延片InP(衬底)/InP(缓冲层)/InGaAsP(有源层做了场助转移光阴极的后工序研究: 先蒸发一层约200 $\text{\AA}$ 的Ag膜使之与InGaAsP外延层形成肖特基结, 然后在超高真空系统中用Cs、O激活, 得到了在相应波段其量子效率高于Ag-O-Cs阴极的反射式场助光阴极, 其响应曲线如图8所示。

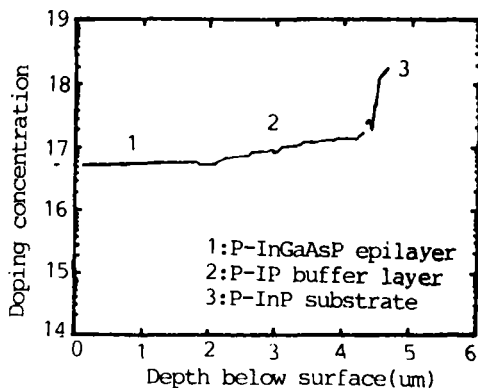


图7. 阴极材料掺杂浓度的纵向分布

Fig.7 Depth profile of doping concentration.

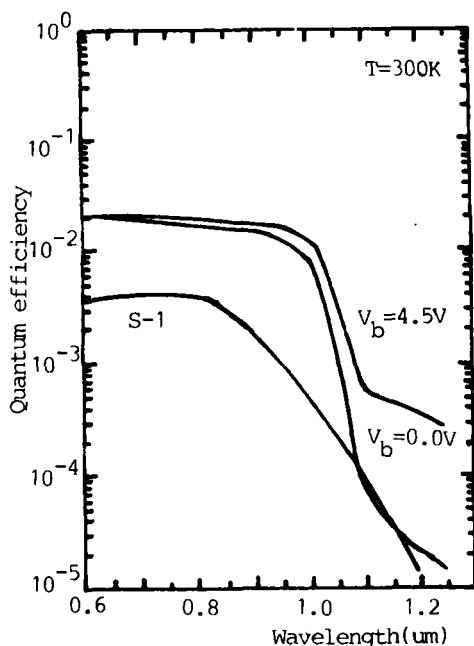


图8. 场助反射式InGaAsP光阴极的量子效率曲线

Fig.8 Quantum efficiency diagram from reflective InGaAsP field-assisted photocathode.

本工作得到了张济康、朱李安、何益民、梁振宪及其III-V族课题组其他同志的帮助, 谨在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 Spicer W E. Appl phys, 1979, 12: 115
- 2 Sommer A H 著, 侯 洵译. 光电发射材料制备—特性与应用. 北京: 科学出版社, 1979: 315
- 3 王存让等. 光子学报, 1992, 21(1): 73—78
- 4 Whitly peter S. Appl phys, 1985, 75(10): 4663
- 5 Kuphal E. Tournal of crystal Growth, 1984, 67: 441

LIQUID PHASE EPITAXY OF InGaAsP/InP FOR 1.25 μm NEAR-INFRARED FIELD-ASSISTED PHOTOCATHODE

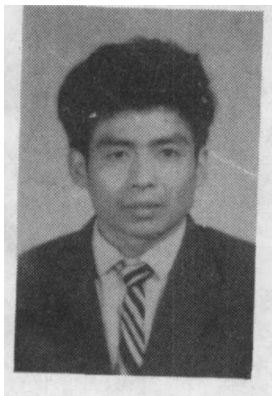
Wang Cunrang, Li Jinmin, Gauo Lihui, Hou Xun,
Li Xiangmin, Zhang Gongli, Gao Hongkai

Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, Xian 710068

Received date: 1991—08—24

Abstract The principle of near-infrared field-assisted photocathode and the requirements for materials are described in this paper. The InGaAsP/InP hetero-junction structure has been fabricated by using liquid phase epitaxy process with a specific doping technique. Its crystallography and electrical properties are characterized by microscopy, x-ray double crystal diffraction, electron microprobe and electrochemical C-V analysis. A field-assisted reflective photocathode formed with this epitaxial materials offers wavelength response to a range of 1.25 μm and quantum efficiency of 3.5×10^{-4} at 1.20 μm .

Keywords LPE; Field-assisted photocathode; Infrared; Semiconductor materials



Wang Cunrang was born in Shaanxi, China in 1963. He received the B.S. degree from Northwest University, 1987 and M.S. degree from Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, 1990. He is now working in the same institute. His major research interests are of characterization and epitaxial growth of III-V semiconductor materials, photodetectors and related devices.