1973 г. Октябрь

Том 111, вып. 2

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## новые приборы и методы измерений

537.533:535.215.1

## новый класс электронных эмиттеров

# Н. А. Соболева

Практически все технические фотоэмиссионные и вторичноэмиссионные материалы, применяющиеся до настоящего времени в фотоэлектронных приборах (вакуумных фотоэлементах, фотоэлектронных умножителях, электронно-оптических преобразователях, передающих телевизионных трубках) были созданы в период с 1930 по 1955 г. на основе эмпирических поисков, технологических проб и находок. В 1939—1940 гг. были предприняты первые попытки систематического исследования свойств эмиссионных материалов и создания теоретических представлений об их действии. В конце сороковых годов эти работы возобновились и интенсифицировались, получив новое развитие в связи с созданием общей теории полупроводников. В результате этих работ, главным образом по исследованию фотоэмиссионных свойств антимонидов щелочных металлов, были сформулированы основные требования, которым должны удовлетворять эффективные эмиттеры фото- и вторичных электронов<sup>1-3</sup>.

Процесс любой неравновесной электронной эмиссии состоит из трех этапов: 1) возбуждение, 2) транспорт к поверхности, 3) выход электронов в вакуум. Первый этап определяется при фотоэмиссии оптическими свойствами материала, при вторичной — закономерностями взаимодействия быстрых первичных электронов с твердым телом. Два последних этапа мало чем различаются при фото- и вторичной эмиссии.

Транспорт возбужденных электронов обычно характеризуют эффективной глубиной их выхода, т. е. средним расстоянием, которое они проходят, сохраняя способность участвовать в эмиссии. Чем больше глубина выхода электронов по сравнению с глубиной их возбуждения, тем выше эффективность эмиттера. В обычных полупроводниковых материалах в эмиссии участвуют горячие электроны, сохраняющие способность эмиттироваться до тех пор, пока не рассеют часть своей избыточной энергии и не опустятся на уровни ниже вакуумного. Длина рассеяния горячих электронов (равная глубине их выхода) определяется характером их взаимодействий в твердом теле. Если электроны могуг рассеивать энергию на возбуждение валентных электронов полупроводника (т. е. на ударную ионизацию. сопровождающуюся генерацией электронно-дырочных пар), то длина рассеяния не превышает средней длины свободного пробега, составляющей 10—20 Å.

Если такие взаимодействия энергетически невозможны — для фотоэлектронов, возбужденных вблизи порога фотоэффекта, они певозможны,

9 УФН, т. 111, вып. 2

© «Успехи физических наук», 1973.

если материал обладает электронным сродством \*), меньшим, чем ширина запрещенной зоны, — то основным видом рассеяния энергии горячих электронов служат взаимодействия с оптическими фононами и дефектами решетки. В этом случае глубина выхода горячих электронов зависит от их энергии и может в десятки раз превышать среднюю длину свободного пробега, достигая величины ~150 ÷ 300 Å. Правда, и в этом, наиболее благоприятном, случае глубина выхода горячих электронов оказывается



Рис. 1. Энергетические схемы приповерхностной области полупроводников с *n*- и *р*-типом проводнимости.

существенно меньше глубины оптического поглощения, особенно вблизи порога фотоэффекта, где коэффициент поглощения мал ( $\alpha \sim 10^4 \, cm^{-1}$ ;  $1/\alpha \sim 1 \, m\kappa m$ ).

Наибольшей эмиссионной эффективностью должны обладать полупроводники с достаточно малым электронным сродством (по крайней мере с  $\mathcal{E}_a < \mathcal{E}_g$ ), и любое дальнейшее понижение  $\mathcal{E}_a$ , улучшая транспортные свойства, должно приводить к улучшению эмиссионной эффективности материала. Можно сказать, что величина энергии

электронного сродства полупроводников является основным параметром, определяющим их эмиссионную эффективность.

На рис. 1 показаны энергетические схемы приповерхностной области полупроводников с дырочным и электронным типом проводимости. Как видно, изгиб зон у поверхности приводит к тому, что эффективное электронное сродство (т. е. энергетическое расстояние от вакуумного уровня до дна зоны проводимости в объеме материала — за пределами узкой области изгиба зон) у дырочных полупроводников уменьшается, а у электронных — увеличивается по сравнению со слабо легированными полупроводниками с плоскими зонами. Кроме того, поскольку в полупроводниках *n*-типа зоны изогнуты вверх, это создает для электронов проводимости дополнительный барьер на границе с вакуумом; наоборот, изгиб зон в *p*-полупроводниках благоприятен для эмиссии. Поэтому дырочные полупроводники — лучшие эмиттеры, чем электронные.

Как показали исследования, все известные технические фотокатоды, которые можно отнести к классу «эффективных фотоэмиттеров» (с квантовым выходом >0,1 на сравнительно небольшом расстоянии от порога), подтверждают эти представления: это — полупроводники с низким электронным сродством и дырочной проводимостью.

Наиболее чувствительный из фотокатодов, относящийся к классу соединений A<sup>I</sup>B<sup>V</sup> многощелочной фотокатод состава K, Na, Cs — Sb, характеризуется следующими параметрами: средняя интегральная чувствительность 200—250 *мка/лм*, у современной усовершенствованной модификации — до 450 *мка/лм* и до 600 *мка/лм* при оптическом усилении с помощью полного внутреннего отражения. Максимум спектральной характеристики отстоит на 1,0—1,5 *эв* от порога, квантовый выход в мак-

<sup>\*)</sup> Электронным сродством  $\mathscr{E}_a$  полупроводника называют энергетическое расстояние от дна зоны проводимости до уровня вакуума, определяющее высоту нотенциального барьера для электронов проводимости.

симуме достигает 0,2—0,4. Пороговая длина волны достигает 940—960 им у лучших образцов. В области  $\lambda = 800$  им квантовый выход составляет  $3 \div 4\%$ . Плотность термотока при комнатной температуре  $\sim 10^{-15}$   $a/cm^2$ .

Вторично-эмиссионные свойства материалов также определяются главным образом транспортом сравнительно медленных вторичных электронов, и условия, обеспечивающие высокий коэффициент вторичной эмиссии, практически совпадают с условиями высокой фотоэмиссионной эффективности, только без ограничений по оптическим свойствам и ширине запрещенной зоны. В качестве динодов ФЭУ чаще всего используются окислы магния или бериллия и фоточувствительные пленки Cs<sub>3</sub>Sb. В максимуме эмиссионной характеристики (при первичном напряжении 0,8—1 кв) коэффициент вторичной эмиссии этих материалов достигает значения ~10÷15.

Формулирование четких представлений о механизме эмиссии полупроводников открыло путь к сознательному воздействию на свойства материалов с целью повышения их эмиссионной способности. Как видно из предыдущего, в основном он сводится к разработке способов понижения электронного сродства полупроводников.

Между порогом фотоэмиссии hv<sub>0</sub> и работой выхода *ф* полупроводника существует следующее очевидное соотношение:

$$h\mathbf{v}_0 = \mathscr{E}_{\mathscr{G}} + \mathscr{E}_a = e\varphi + \delta \mathscr{E}. \tag{1}$$

Здесь бЕ — энергетический зазор между вершиной валентной зоны и уровнем Ферми.

Из равенства (1) получим

$$\mathscr{E}_a = e\varphi + \delta \mathscr{E} - \mathscr{E}_g. \tag{2}$$

Легко видеть, что для снижения электронного сродства  $\mathscr{E}_a$  материала с определенной шириной запрещенной зоны следует: а) понижать работу выхода  $\varphi$ , б) уменьшать  $\delta \mathscr{E}$ . Способы понижения работы выхода хорошо изучены; для этого на поверхность наносят иленку атомов электроположительного вещества (например, цезия) или молекул с большим дипольным моментом (BaO, CsF и др.). Второе — уменьшение  $\delta \mathscr{E}$  — достигается легированием полупроводника акцепторной примесью: чем выше степень легирования, тем ниже опускается уровень Ферми.

Предельным выражением этих усилий является понижение электронного сродства до нулевого или даже отрицательного значения. Для этого, как видно из (2), необходимо повысить концентрацию акцепторов до такой степени, чтобы уровень Ферми совместился с вершиной валентной зоны ( $\delta \mathcal{E} = 0$ ). Если при этом понизить работу выхода на поверхности полупроводника до величины, равной или меньшей ширины его запрещенной зоны, получим

$$e\varphi \leqslant \mathscr{E}_{g}, \quad \mathscr{E}_{a} = e\varphi - \mathscr{E}_{g} \leqslant 0. \tag{3}$$

Впервые идею создания фотоэмиттера с нулевым электронным сродством осуществили в 1965 г. голландские физики Шеер и Ван-Лаар<sup>4</sup>.

Для понижения работы выхода была использована близкая к моноатомной пленка цезия, при адсорбции которого на чистую поверхность материала работа выхода последнего принимает в минимуме значение, примерно равное энергии ионизации адсорбированных атомов цезия (~1,4 эв). Арсенид галлия оказался наиболее подходящим материалом для реализации фотоэмиттера с нулевым электронным сродством: он обладает  $\mathscr{E}_g = 1,4$  эв, прямыми зонами, что обеспечивает высокое оптическое поглощение вблизи края собственной полосы и легко растворяет примесь (например, Zn) с очень высокой концентрацией (>10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>). Первый фотокатод, изготовленный по этой схеме из GaAs с пленкой Cs на поверхности, очищенной путем скола монокристалла GaAs в сверхвысоком вакууме, сразу обнаружил интегральную чувствительность 500 *мка/лм*, вдвое превышавшую чувствительность наиболее эффективного из обычных фотокатодов, и порог фотоэмиссии, совпадающий с длинноволновой границей оптического поглощения  $(hv_0 = \mathcal{E}_{\sigma})$ .

Отсутствие потенциального барьера на поверхности полупроводника с нулевым или отрицательным электронным сродством принципиально изменяет характер эмиссионных процессов. На рис. 2 показаны схемы эмиссии и энергетическое распределение эмиттированных электронов



Рис. 2. Схемы электронной эмиссии из полупроводников с положительным (a) и отрицательным (б) электронным сродством.

для полупроводников с положительным и отридательным электронным сродством. Как видно, в отсутствие потенциального барьера в эмиссии могут участвовать не только горячие, но и термализованные, т. е. опустившиеся на нижние уровни зоны проводимости электроны. Это принпипиально изменяет механизм переноса возбужденных электронов: из транспорта горячих электронов он превращается в диффузию неосновных носителей в полупроводнике.

Время жизни термализованных электронов, опре-

деляющееся их рекомбинацией, составляет  $10^{-8}-10^{-9}$  сек для полупроводников типа  $A^{III}B^{V}$  и ~ $10^{-6}-10^{-5}$  сек для Si, т. е. во много раз превышает время термализации горячих электронов ( $10^{-14}-10^{-12}$  сек). Глубина выхода фотоэлектронов совпадает с диффузионной длиной электронов в полупроводнике, которая обычно значительно превышает глубину выхода горячих электронов и может превышать глубину оптического поглощения  $1/\alpha$  даже вблизи края собственной полосы.

Реализация отрицательного электронного сродства обеспечивает возможность выхода в вакуум большей части возбужденных фотоэлектронов, что приводит к очень высоким значениям квантового выхода даже в непосредственной близости от порога фотоэффекта  $hv_0 = \mathcal{E}_g$ .

При высокой степени легирования полупроводника, что является одним из условий реализации нулевого электронного сродства, ширина области изгиба зон у поверхности *w* не превышает 50—100 Å, так что можно считать, что все излучение поглощается в объеме полупроводника за пределами этой области. Электроны, возбужденные на расстоянии диффузионной длины от поверхности, быстро термализуются и, диффундируя к поверхности, входят в область изгиба зон, в которой сосредоточено ускоряющее в направлении к поверхности электрическое поле. В собласти изгиба зон термализованные электроны снова становятся горячими, т. е. такими, для которых действует механизм фононных потерь энергии, уменьшающий вероятность их выхода. При достаточной высокой концентрации легирующей примеси ширина области изгиба зон не превышает существенно длины свободного пробега электронов для фононного рассеяния, и электроны проходят ее с незначительными потерями. Путем снижения работы выхода до образования отрицательного электронного сродства можно уменьшить «вредную» часть области изгиба зон, т. е. ту ее часть, где дно зоны проводимости лежит ниже уровня вакуума.

Спектральные характеристики фотоэмиттеров с отрицательным электронным сродством («ОЭС-фотоэмиттеров») отличаются от обычных фотокатодов равномерно высоким квантовым выходом в широкой области спектра вплоть до порога фотоэмиссии, определяющегося шириной запрещенной зоны материала, т. е. крутым подъемом спектральной чувствительности вблизи порога. ОЭС-эмиттеры вторичных электронов характеризуются значительно более высокими коэффициентами вторичной эмиссии в области высоких энергий первичных электронов, проникающих в материал на больтую глубину.

Поскольку перед выходом в вакуум большая часть возбужденных электронов успевает термализоваться, ОЭС-эмиттеры — как фото, так

и вторичные — отличаются от обычных значительно более узким энергетическим спектром эмиттированных электронов и меньшей средней величиной их начальной энергии (это можно видеть на рис. 2)

Количественная теория действия ОЭС-фотоэмиттеров была разработана Джемсом, Моллом и Спайсером на примере арсенида галлия, покрытого пленкой цезия <sup>5-7</sup>.

На рис. З приведена упрощенная зонная схема GaAs. Оптические переходы в этом материале носят характер прямых электронных перехо-



Полагая, что поглощением излучения в области изгиба зон и в поверхностной пленке цезия можно пренебречь, и считая, что прямая рекомбинация электронов из Х<sub>1</sub>-минимума в валентную зону не имеет места, движение термализованных в двух минимумах электронов к поверхности (вдоль оси *z* — по нормали к поверхности) можно описать следующими диффузионными уравнениями:

$$-D_{\Gamma} \frac{\partial^{2} n_{\Gamma}}{\partial z^{2}} + \frac{n_{\Gamma}}{\tau_{\Gamma V}} = \frac{n_{X}}{\tau_{X\Gamma}} + J (1 - R) F_{\Gamma} \alpha \exp((-\alpha z)), \qquad (4)$$

$$-D_{\rm X} \frac{\partial^2 n_{\rm X}}{\partial z^2} + \frac{n_{\rm X}}{\tau_{\rm XF}} = J (1-R) F_{\rm X} \alpha \exp{(-\alpha z)}.$$
(5)

Здесь z — расстояние от поверхности эмиттера, D — коэффициенты диффузии Г- и Х-электронов, т<sub>ГV</sub> — рекомбинационное время жизни



Рис. 3. Зонная структура GaAs. а) Прямые электронные переходы при  $h\nu < 1.75$  эв, б)  $h\nu > 1.75$  ів.

Г-электронов,  $\tau_{X\Gamma}$  — время релаксации для рассеяния электронов из Хв Г-минимум. Член  $\frac{n_X}{\tau_{X\Gamma}}$  одновременно определяет скорость генерации электронов в Г-минимуме путем рассеяния из Х-минимума и скорость убывания электронов из Х-минимума.

Член с экспоненциальным множителем в обоих уравнениях определяет скорость оптической генерации электронов. J — число фотонов, падающих на единицу поверхности эмиттера, R — коэффициент отражения материала.

Совместное решение этих уравнений позволяет определить плотность потока электронов, подходящих к границе области изгиба зон. Введя множители  $P_{\rm X}$  и  $P_{\Gamma}$ , характеризующие вероятность выхода в вакуум электронов, подошедших к этой границе, получим следующие выражения для квантового выхода фотоэмиссии (т. е. числа эмигтированных электронов на падающий фотон):

$$Y_{\rm X} = \frac{P_{\rm X} F_{\rm X}}{1 + (1/\alpha L_{\rm X})} \, (1 - R), \tag{6}$$

$$Y_{\Gamma} = (1 - R) \frac{P_{\Gamma}}{1 + (1/\alpha L_{\Gamma})} \left\{ F_{\Gamma} + \frac{F_{X} L_{\Gamma}}{\alpha L_{X} (L_{\Gamma} + L_{X}) [1 + (1/\alpha L_{X})]} \right\}.$$
 (7)

Здесь  $L = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\mu\tau (kT/e)} - диффузионная длина электронов.$ 

Из выражений (6) и (7) видно, что наибольший квантовый выход ОЭС-фотокатода может быть получен, если диффузионная длина электронов настолько велика, что обеспечивается неравенство

$$\alpha L > 1, \tag{8}$$

а вероятность выхода электронов на поверхности  $P \rightarrow 1$ . В предела квантовый выход вблизи порога фотоэффекта (Уг) стремится к величине  $(1 - R) P_{\Gamma}$ . Диффузионная длина неосновных носителей  $L_{\Gamma}$  — объемное свойство материала эмиттера. Величина ее зависит от совершенства структуры полупроводника, определяемого методом его получения. Все, что ведет к снижению времени рекомбинации электронов или к уменьшению их подвижности (чрезмерно высокая степень легирования, присутствие загрязняющих примесей, дефектов решетки, дислокаций и преципитатов), уменьщает и диффузионную длину L<sub>Г</sub>. Так, увеличение концентрации акцепторов с 1.1019 до 4.1019 см-3 приводит к уменьшению L<sub>Г</sub> с 1,6 до 1,0 мкм<sup>14,20</sup>. Требование высокой концентрации акцепторов, необходимой для снижения уровня Ферми в объеме и уменьшения ширины области изгиба зон у поверхности, находится в противоречии с требованием большой диффузионной длины электронов, поэтому для каждого материала выбирается оптимальная степень легирования, обеспечивающая разумный компромисс между этими параметрами.

У первых фотоэмиттеров на основе монокристаллов GaAs, легированного цинком с концентрацией  $(1\div3)\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $L_{\Gamma}$  достигала 1,2-1,6 мкм<sup>6,17,20</sup>. Увеличения диффузионной длины добивались различными способами: путем усовершенствования методов выращивания монокристаллов или методов получения эпитаксиальных пленок GaAs, понижением степени легирования с компенсацией расширения области изгиба зон более значительным снижением работы выхода, например, путем нанесения на поверхность вместо цезия активирующего покрытия, получаемого поочередной (или одновременной) обработкой цезием и кислородом<sup>8, 15, 23</sup> либо использованием пленок других соединений с большим дицольным моментом, например, CsF, CsOH и т. д. <sup>11, 12, 13, 21</sup>. У лучших

современных фотокатодов на основе GaAs, легированного цинком с концентрацией  $\sim 5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, получена диффузионная длина электронов, достигающая  $\sim 6$  мкм<sup>30</sup>.

Большие значения диффузионной длины удалось получить при использовании в качестве легирующей примеси в GaAs кремния, германия или марганца вместо цинка <sup>26, 27</sup>. В эпитаксиальном арсениде галлия, легированном Ge с концентрацией  $5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, получена величина  $L_{\Gamma} \sim 5 - 7$  мкм.

Вероятность выхода электронов с поверхности фотоэмиттера определяется их рассеянием в приповерхностной области изгиба зон и в активирующей пленке, снижающей работу выхода катода. Для повышения Р необходимо уменьшать ширину области изгиба зон или хотя бы ширину ее «вредной» части (путем более значительного снижения работы выхода), а также использовать оптимальные активирующие покрытия малой толщины. Уменьшение работы выхода, т. е. увеличение разности  $\mathscr{E}_g$  — - еф (абсолютной величины отрицательного сродства) должно иметь свои разумные пределы, так как при понижении ф возрастает термоэмиссия фотокатода. Расчет всех возможных составляющих термоэмиссионного тока для тиничного фотокатода из GaAs — Cs — О и других соединений А<sup>ШВV</sup> был произведен Бэллом <sup>18, 19</sup>. Полученная им теоретическая зависимость удельного термотока от работы выхода ф на поверхности показывает, что ничтожная при нулевом электронном сродстве термоэмиссия GaAs — Cs — O (10<sup>-19</sup>—10<sup>-18</sup> а/см<sup>2</sup> при самых грубых допущениях) при снижении работы выхода до 1,2 эв возрастает до 10<sup>-16</sup>-10<sup>-15</sup> a/cm<sup>2</sup> (хотя и при этом она остается на уровне лучших из обычных современных фотокатодов).

Уменьшения энергетических потерь в области изгиба зон можно достигнуть путем суже́ния этой области не только в результате повышения концентрации акцепторов  $N_A$ , но и путем уменьшения величины изгиба зон  $\Delta \mathscr{E}$ , определяющейся положением уровня Ферми относительно вершины валентной зоны на поверхности материала. Ширина области изгиба зон, которая не должна существенно превышать длины рассеяния горячих электронов, определяется выражением

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon\Delta \mathcal{E}}{eN_A}}, \qquad (9)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость вещества, а  $\Delta \mathscr{E}$  — величина изгиба зон, определяемая расстоянием от вершины валентной зоны до уровня Ферми на поверхности. Чем меньше  $\Delta \mathscr{E}$ , тем при меньшей степени легирования материала  $N_A$  можно получить требуемую величину w, от которой зависит вероятность выхода электронов P.

Вопрос о положении уровня Ферми на поверхности GaAs обсуждался в целом ряде работ <sup>35-40</sup>. Измерение высоты барьера Шоттки на границе GaAs — толстый слой Cs свидетельствует о стабилизации уровня Ферми на расстоянии ~0,6 эв <sup>37</sup> от вершины валентной зоны.

Плотность и распределение поверхностных уровней, стабилизирующих уровень Ферми на поверхности покрытого адсорбированной пленкой арсенида галлия. определяется родом и, вероятно, толщиной адсорбированной пленки. Так, для покрытого моноатомным слоем цезия арсенида галлия получена величина  $\Delta \mathcal{E} \approx 0.45$  зв <sup>39</sup>. Активировка фотокатодов поочередной обработкой поверхности арсенида галлия цезием и кислородом не только обеспечивает меньшую величину работы выхода, но и создает меньший изгиб зон, чем монослой цезия. У GaAs, активированного пленкой Сs — О, величина  $\Delta \mathcal{E}$  составляет 0.25—0.3 зв.

В <sup>30</sup> исследовалась зависимость величины изгиба зон от кристаллографической плоскости GaAs, активированного пленкой Cs — О. Оказалось, что обычно используемая в монокристаллических фотокатодах грань (110) характеризуется стабилизацией уровня Ферми на поверхности, покрытой пленкой Cs — О, на расстоянии  $\Delta \mathcal{E} = 0.23$  эв, грань (110) — близкой к этому величиной  $\Delta \mathcal{E} = 0.28$  эв, грань (111A) с выходом на поверхность атомов Ga — значительно бо́льшим изгибом зон  $\Delta \mathcal{E} = 0.86$  эв, а грань (111B) с атомами As на поверхности — наименьшей величиной  $\Delta \mathcal{E} = 0.1$  эв.

В образце с концентрацией примеси Zn ~  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> ширина области изгиба зон у поверхности граней (111А) и (111В) составляет 155 и 51 Å соответственно, а вероятность выхода электронов — 0,21 и 0,49 (и порядка 0,3 для граней (110) и (100)). На образце фотокатода, полученного активировкой цезием и кислородом грани (111В) эпитаксиального GaAs получена наивысшая из когда-либо измеренных величина интегральной чувствительности, равная 2060 мка/лм (при вероятности выхода P = 0,58 и диффузионной длине электронов L = 6 мкм).

Относительно роли активирующей пленки на поверхности GaAs и, в частности, объяснения природы и механизма действия покрытия, получаемого многократным поочередным (или одновременным) нанесением на поверхность цезия и кислорода (до 6-10 слоев Cs - O) существуют две концепции: модель гетероперехода и модель поляризованных диполей. Модель гетероперехода <sup>13, 15, 16, 22, 23, 28, 30</sup> рассматривает поверхностный слой как пленку окиси цезия (предположительно Cs<sub>2</sub>O), приписывая ему объемные свойства этого материала, являющегося широкозонным электронным полупроводником ( $\mathcal{E}_g = 2 - 2, 2 \, \mathcal{P}$ ) с высокой концентрацией доноров ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, низким электронным сродством  $\mathscr{E}_a = 0,45$  эв и малой работой выхода (тем меньшей, чем больше толщина пленки Cs<sub>2</sub>O). В соответствии с теорией гетероперехода на границе *p*-A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> — *n*-Cs<sub>2</sub>O существует потенциальный барьер (скачок потенциала в зоне проводимости), высота которого над уровнем Ферми определяется соотношением величин электронного сродства и ширины запрещенной зоны р- и п-материалов. При расчете высоты этого барьера принимается во внимание тот факт, что пленка Cs<sub>2</sub>O наносится на предварительно цезированную поверхность GaAs, т. е. на поверхность с уже сниженной работой выхода. Оценка минимальной высоты промежуточного барьера на переходе GaAs(Cs) — Cs<sub>2</sub>O с учетом туннельного прохождения электронов через его верхнюю часть дает величину 1,1 эв, так что промежуточный барьер не ограничивает порог фотоэмиссии из GaAs. При использовании более узкозонных материалов — GaSb или тройных соединений АШВV — порог фотоэффекта определяется наибольшей из трех энергий: шириной запрещенной зоны Еg, высотой промежуточного барьера Ев или работой выхода еф. Так, при исследовании материалов с  $\mathcal{E}_g < e \phi$  понижение работы выхода смещало порог фотоэффекта в длинноволновую область лишь до тех пор, пока работа выхода не становилась меньше ЕВ. Наличие ограничивающего порог фотоэмиссии барьера гетероперехода определяет в соответствии с этой моделью невозможность получения ОЭС-фотокатодов с порогом  $\lambda_0 > 1,2-1,3$  мкм.

В соответствии с моделью гетероперехода смещение порога в длинноволновую область спектра нельзя получить одним только использованием полупроводниковых материалов с меньшей шириной запрещенной зоны (и соответственно меньшей работой выхода, так чтобы сохранялось условие отрицательного сродства  $e\varphi < \mathscr{E}_g$ ) — необходимо принимать меры для одновременного понижения высоты промежуточного барьера, например, путем специальной обработки поверхности материала перед активированием <sup>101</sup>. Критичность толщины активирующего покрытия определяется тем, что увеличение толщины сопровождается, с одной стороны, понижением работы выхода (результат изгиба зон в слое  $Cs_2O$ ), с другой — увеличением энергетических потерь электронов, проходящих через этот слой в вакуум.

Сомнения в правомерности модели гетероперехода начали высказываться в связи с более точной оценкой толщины активирующей пленки: как показали измерения Соммера<sup>24</sup>, осуществленные методом химического анализа вместо предшествовавших оценок по потокам вводимых количеств Сs и О с предполагаемыми высокими коэффициентами прилипания, количество цезия и кислорода в пленке оказалось практически независимым от количества циклов обработки и соответствующим примерно одному монослою цезия (~4 ·10<sup>14</sup> cm<sup>2</sup>) и одному монослою Cs<sub>2</sub>O (4,5 ·10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>). При такой концентрации приписывать окиси цезия объемные свойства материала вряд ли уместно.

Модель поляризованных диполей объясняет более значительное понижение работы выхода поверхности, при введении кислорода на цезированный образец, на основе представлений об образовании двойного слоя зарядов и о более высоком дипольном моменте связи GaAs - 0 - Cs по сравнению со связью GaAs — Cs<sup>41, 42</sup>. Эта модель подтверждается опытами по электронно-стимулированной десорбции цезия с подложки, не подвергавшейся и подвергавшейся обработке кислородом <sup>43</sup>. Последние эксперименты с инфракрасными фотокатодами на основе тройных соединений А<sup>ШВV 58-61</sup> показали, что предполагавшееся существование ограничения порога фотоэффекта высотой промежуточного барьера гетероперехода (~1,1 эе, независимо от ширины запрещенной зоны материала подложки). по-видимому, не подтверждается: на InAsP и InGaAs с монослойным покрытием Cs — О удалось получить фотокатоды с порогом фотоэмиссии  $hv_0 = 0.9$  эв ( $\lambda_0 = 1.4$  мкм), ограниченным только шириной запрещенной зоны материала. Наблюдающееся при этом понижение квантового выхода фотоэмиссии объясняют уменьшением вероятности выхода электронов Р. связанным, по-видимому, с уменьшением абсолютной величины отрицательного электронного сродства.

Хотя точной количественной теории действия активирующего покрытия пока еще не существует, опыт показывает, что характер возникающей при активировке поверхностной структуры и потенциальная диаграмма поверхностной области, по-видимому, зависят не только от соотношения энергетических констант материалов подложки и покрытия, но и от состояния поверхности полупроводника, от способа ее очистки и обработки.

Исследование состояния поверхности, стабильности этого состояния и влияния различных загрязнений на фотоэмиссионные свойства ОЭС-катодов проводилось с привлечением разнообразных современных методов поверхностного анализа: масс-спектрометрии 44, оже-спектроскопии 45, 46, метода электронно-стимулированной десорбции, исследования характеристик отражения электронов <sup>43</sup>. Показано пагубное влияние на чувствительность фотокатодов, оказываемое ничтожным поверхностным загрязнением углеродом, не исчезающим при обычных методах термической очистки (отсюда — необходимость безмасляных средств откачки). Показано, что нестабильность фотоэмиссии — снижение квантового выхода в припороговой области спектра — связано с нестабильностью поверхностной активирующей пленки, объясняющейся десорбцией цезия в непрерывно откачиваемом объеме либо адсорбцией остаточных газов в отпаянных приборах. При этом уменьшается вероятность выхода электронов P: объемные свойства — длина диффузии электронов — практически не изменяются 31.

Необходимо отметить, что хотя активирующее покрытие Cs — О более стабильно, чем монослой Cs, введение кислорода увеличивает сечение десорбции цезия под действием электронной бомбардировки. Из этого следует, что при изготовлении ОЭС-эмиттеров вторичных электронов, по-видимому, целесообразно ограничиваться активировкой поверхности одним цезием, а не Cs — О.

В качестве активирующих покрытий, кроме Cs — О, использовались также пленки CsF, CsOH, BaO и др. <sup>11-13, 21, 28, 53, 56, 65, 69</sup>. В связи с тем, что активирующая пленка на поверхности ОЭС-эмиттеров должна иметь вполне определенную оптимальную толщину, возникла потребность в новых источниках цезия высокой чистоты с регулируемым и контролируемым по интенсивности потоком. В большинстве исследовательских центров для этой цели использовались либо молекулярные источники цезия с направленным потоком, например «канальные»— в виде никелевой трубочки, наполненной смесью хромата цезия с Si, либо ионные источники на основе алюмосиликатов цезия, импрегнированного карбонатом цезия, алюминия, или с использованием поверхностной ионизации Cs на горячей вольфрамовой губке. Преимущество ионных источников заключается в том, что они позволяют контролировать степень покрытия поверхности по величине ионного тока <sup>47-49</sup>. Для введения регулируемого количества

Таблица I

	Легирую- щая примесь, см-3	Очистка поверх- ности	Активи- рование	Интег-	Р		L		
Материал				ральнан Чувстви- тельность, мк/лм	Г, мкм	X, Å	Г, мкм	X, Å	Лите- рату- ра
а) Моно- кри- сталл.	Zn 4.1019	Скол в сверх- высоком	$C_S$	500					4
(110) Тоже	Zn 2-6.1019	вакууме Тоже	Cs0	500	I			-	8
» »	Zn 1019	Прогрев	Cs-0	600	0,11	0,47	1,45	1000	17
» »	Zn 4.4019	Скол	Cs+(O+Cs) <sup>6</sup>	1000	0,37	0,6	1,2	300	5
»»	2,6 · 10 <sup>18</sup>	»	Cs-O	1100	0,45	0,5	1,38	1200	20
» » » » » » » », [100]	5.1019 Zn 1018 Si Zn 5.1018	» Прогрев	CsF, Cs CsF Cs—O	1240 1700	0,5 0,55 0,6				21 26 104
Тоже,	$1 \cdot 10^{19}$ Zn 5 4018	»	Cs — O	2060	0,6	6	_		30
(111 В) б) Поли- кри-	Zn 5.1019	*	Cs	220		-	—		64
(испар.) Пар эпитакс.	Zn 1,5·10 <sup>19</sup>	Ионная бомбар-	Cs-O	423		-	—		65
Эпитакс. Жидк. эпитакс.	Zn Ge 5.1017	дировка Прогрев »	Cs - O Cs - O	500 1100	_	5-7	-	-	24 27
Эпитакс.	2.10 <sup>18</sup> Zn	»	Cs – O	1000	-	-	_	-	33

Основные свойства фотоэмиттеров на основе CaAs

кислорода применяются либо натекатели, в которых используется диффузия кислорода через нагретую тонкостенную серебряную трубку, либо термическое восстановление кислорода из перекисей (MnO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub> и др.).

Практическая реализация принципа построения электронных эмиттеров с отрицательным электронным сродством и получение таких фотои вторичных эмиттеров в отпаянных приборах стало возможным лишь благодаря высокому уровню технологии, разработке методов получения





Рис. 4. Спектральные характеристики фотокатодов.

 GaAs — Cs<sup>4</sup> 2 — GaAs — Cs — O с чувствительностью 1700 *мка/лм* 101; 3 — GaAs — Cs — O (грань 111В) с чувствительностью 1837 *мка/дм* <sup>30</sup>. Штриховые линии — спентральные характеристики обычных фотокатодов: многощелочного катода S-20 и катода с повышенной красной чувствительностью ERMA-III. Рис. 5. Спектральные характеристики промышленных ОЭС-фотокатодов, используемых в ФЭУ фирмы RCA.

Штриховой линией показаны характеристики (стандартных фотокатодов 101.

высококачественных полупроводниковых материалов с совершенной кристаллической структурой, разработке методов очистки их поверхности и оптимизации способа активировки, а также благодаря созданию промышленной сверхвысоковакуумной анпаратуры (для получения ОЭС-эмиттеров необходим вакуум не хуже 10<sup>-9</sup> мм рт. ст.).

В табл. І приведены основные сведения об экспериментальных фотокатодах на основе арсенида галлия, полученных с помощью скола монокристаллов в сверхвысоком вакууме (п. а) табл. I) и промышленных типов фотокатодов, полученных с использованием поликристаллических или энитаксиальных пленок этого материала и очистки поверхности кратковременным радиационным прогревом до температуры, близкой к температуре диссоциации соединения (~650° C). Как видно, путем оптимизации метода получения материала, степени его легирования и поверхностного активирования удалось уже в отпаянных приборах достигнуть среднего уровня интегральной чувствительности арсенид-галлиевых фотокатодов ~1000 мка/лм (при термоэмиссии ~10<sup>-16</sup> а/см<sup>2</sup>) и вдвое более высокой чувствительности на экспериментальных установках. На рис. 4 приведены спектральные характеристики первого фотокатода GaAs — Cs Шеера и Ван-Лаара 1965 г. (на сколотом монокристалле) и двух современных арсенид-галлиевых фотокатодов — на сколотом GaAs(Zn) - Cs - 0 с чувствительностью 1700 мка/лм и на эпитаксиальном GaAs(Zn) — Cs — O (с поверхностью [111B]) с чувствительностью 1837 мка/лм <sup>38</sup>. Развитие новых представлений о факторах, влияющих на эффективность фотоэмиссии, способствовало и значительному усовершенствованию обычных фотоэмиссионных материалов, достигнутому за последние годы. Для сравнения на рис. 8 показаны спектральные характеристики стандартного (S-20) и новой модификации (ERMA-III) многощелочного фотокатода. На рис. 5 приведены спектральные характеристики двух типов ОЭС-фотокатодов, используемых в промышленных типах ФЭУ фирмы RCA. Как видно, вплоть до длин волн  $\lambda \sim 850$  нм, где спектральная чувствительность



Рис. 6. Спектральные характеристики двух фотокатодов на основе GaAsSb <sup>57</sup>, <sup>104</sup>.

Штриховая линия — кремниевый ОЭСфотокатод 59. Для сравнения приведена характеристика фотокатода GaAS — СS — 0. GaAs-катода превышает 100 ма/вт, а у лучших многощелочных фотокатодов составляет 15—20 ма/вт, ОЭС-фотокатод имеет высокую и однородную эффективность, и лишь в области спектра с  $\lambda > 900$  нм он уступает многощелочному фотокатоду.

Для изготовления фотокатодов, чувствительных в ИК области спектра, используются более узкозонные материалы, главным образом тройные соединения АШВV, ширину запрещенной зоны которых можно плавно изменять, меняя соотношение компонентов твердого раствора 50-58, 60-62. В 1970 г. была показана возможность осуществления отрицательного электронного сродства на кремнии <sup>59, 84</sup>. Хотя кремний отличается очень большой величиной циффузионной длины неосновных носителей, его вряд ли можно отнести к перспективным для изготовления фотокатодов материалам: обладая непрямыми зонами, кремний имеет низкое оптическое поглощение вблизи порога, что приводит к более плавному ходу спектральной характеристики в припороговой области. Кремний с успехом

может быть использован для изготовления других типов ОЭС-эмиттеров, например, вторичных или холодных катодов. Как уже говорилось выше, смещение спектральных характеристик в длинноволновую область при уменьшении ширины запрещенной зоны  $A^{III}B^{V}$  сопровождается ухудшением их формы и понижением квантового выхода \*). Смещения порога фотоэмиссии без существенного снижения квантового выхода удалось достигнуть путем использования пленок GaAs<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> переменного состава с плавно сужающейся к поверхности запрещенной зоной. В таких пленках вследствие наклона нижней границы зоны проводимости имеется внутреннее поле, облегчающее транспорт возбужденных электронов к поверхности <sup>57</sup>. На рис. 6 показана спектральная характеристика этого катода, а также характеристика однородного катода из GaAsSb с шириной запрещенной зоны  $\mathscr{E}_g = 1,1$  зватова из кремния, имеющего такую же ширину запрещенной зоны <sup>59</sup>.

<sup>\*)</sup> Одной из причин этого может быть просто увеличение плотности дефектов кристаллической решетки при увеличении процентного содержания узкозонного компонента соединения.

Наилучшие результаты по созданию эффективных фотокатодов для ИК области спектра получены на тройных соединениях  $InAs_{1-x}P_x$ и  $In_xGa_{1-x}As$ . На рис. 7 приведены спектральные характеристики двух фотокатодов на основе  $InAs_{1-x}P_x$  (x = 0,6 и 0,85) по <sup>58</sup> и огибающая кривая, показывающая максимальную величину чувствительности фотокатодов этого состава, оптимизированных путем изменения величины xи толщины активирующего покрытия для работы в заданной области спектра <sup>60</sup>. Для сравнения пунктиром нанесены спектральные характеристики





Рис. 7. Спектральные характеристики фотокатодов на основе InAsP <sup>58</sup>, <sup>60</sup>.

Рис. 8. Спектральные характеристики фотокатодов на основе InGaAs<sup>61</sup>, <sup>104</sup>. Штриховой линией показана характеристика полупрозрачного фотокатода этого состава<sup>2</sup>.

многощелочного (S-20) и серебряно-кислородно-цезиевого (S-1) фотокатодов. На рис. 8 показаны спектральные характеристики нескольких фотокатодов на основе  $\ln_x Ga_{1-x}As$ . Тонкие линии относятся к катодам в промышленных отпаянных приборах <sup>104</sup>.

Видимое отсутствие ограничения порога фотоэмиссии промежуточным барьером (а только — шириной запрещенной зоны материала) позволяет надеяться, что путем дальнейшего совершенствования качества используемых материалов и способов их активирования удастся сместить порог фотоэмиссии вплоть до длин волн ~1.8 мкм (в соответствии с реально достижимой минимальной величиной работы выхода ~0,7 эв). В табл. II приведены основные сведения об ОЭС-фотокатодах, чувствительных в ИК области спектра.

Первые сообщения о промышленном выпуске ФЭУ с арсенид-галлиевым (и арсенид-фосфид-галлиевым для видимой области спектра) фотокатодами появились в 1969 г. В 1970 г. уже были выпущены первые приборы с фотокатодами, чувствительными в ИК области спектра, предназначенные для регистрации излучения ИК светоднодов и лазеров. Для работы со светодиодами и инжекционными лазерами на арсениде галлия ( $\lambda = 930-950$  нм) используются главным образом фотокатоды на основе  $\ln_x Ga_{1-x} As (0,05 < x < 0,10)$ , обладающие в этой области спектра спектральной чувствительностью  $\sim 30-40$  ма/вт и термоэмиссией, не превышающей  $10^{-16}$   $a/cm^2$ . Обычные фотокатоды, например S-20, имеют

Таблица II

Материал	Активи- рование	Инте- гральная чувстви-	Eg,	Квантовы	Литера- тура		
	-	мка/лм	<i>iiv</i> (), 56	на 1,06 мкм	на 0,94 мкм		
InD		450	4.94			50	
$\int \Pi \Gamma$		945	1,44	—	_	51	
$n_x Oa_{1-x} As$	CSUII	240	1,10			•~	
x = 0, 11 x = 0, 16	Cs = 0	_		5,10-3	$10^{-2}$	98	
x = 0.25	Čs — F	130	1.0			53	
x = 0.3	Čs 0		0.95	l _		54	
x = 0 - 0.22	То же		1.4 - 1.08	4.10-4	$5.5 \cdot 10^{-2}$	62	
x = 0, 14 - 0, 31	»»»		До 0,9	$2 \cdot 10^{-2}$	, <u> </u>	61	
$InAs_xP_{1-x}$	»»	-	1,1	8.10-3		58	
x = 0,15							
x=0,15-0,4	»»		До 0,9	4.10-3	-	58	
x = 0 - 0,26	»»	800		$2 \cdot 10^{-2}$		60	
InAsP	»»»	] 1126	1,05		) —	63	
			(вотпаянном				
		4000	присоре)			ca 101	
	»»	1300	1,1	9 40-9		57	
$GaAs_xSb_{1-x}$	»»»	1 100	1,06	∠ · 10 <sup>−</sup> 3		57	
(c  nepex.  x)						59	
51	(	[	1,1	[			
	1	1	1	1	1	l	

Основные данные по ИК фотокатодам

на этой длине волны спектральную чувствительность ~0,1 ма/вт, фотокатоды S-1 ~ 1—2 ма/вт (последние — при термоэмиссии, по крайней мере на три порядка величины более высокой!). Фотокатоды того же состава, оптимизированные для работы в области излучения Nd-лазера (1,06 мкм), характеризуются бо́льшим процентным содержанием In (0,15 < x < 0,25). Спектральная чувствительность их на длине волны 1,06 мкм достигает 15—17 ма/вт (квантовый выход ~2%), т. е. в несколько десятков раз превышает чувствительность стандартного катода S-1, а термоэмиссия составляет всего ~10<sup>-15</sup> a/cm<sup>2</sup>.

В практическом плане наибольший интерес представляет разработка технологически приемлемых методов получения ОЭС-фотокатодов в виде пленок, и особенно тонких полупрозрачных пленок на прозрачных подложках для использования катодов при обратном освещении («на просвет»).

Расчет оптимальной толщины фоточувствительного слоя для получения максимальной чувствительности при обратном освещении и зависимости этой чувствительности от качества материала (диффузионной длины электронов), плотности дефектов на границе катод — подложка (скорости поверхностной рекомбинации) и оптических свойств системы (отражения на границах катод — вакуум и катод — подложка) был выполнен в ряде работ 69-71. Анализ работы полупрозрачного фотокатода из GaAs показывает, что при толщине фоточувствительной пленки, не превышающей диффузионной длины электронов, и при выполнении ряда условий (отсутствие дефектов рассогласования решеток на границе катод подложка и оптическое просветление освещаемой поверхности) вблизи порога фотоэффекта (до hv = 1,45-1,75 эс) может быть получен квантовый выход фотоэмиссии, даже превышающий соответствующую величину при прямом освещении. Спектральная зависимость квантового выхода при обратном освещении имеет максимум при определенном значении произведения αL, зависящем от толщины пленки (α – коэффициент оптического поглощения материала).

### новый класс электронных эмиттеров

Для изготовления полупрозрачных фотокатодов нужны высококачественные материалы, не уступающие по своим объемным свойствам монокристаллам, используемым при изготовлении хороших непрозрачных катодов. Можно привести следующее расчетное соотношение.

Фотокатод из GaAs с L = 1.6 мкм и P = 0.37 имеет при hv = 1.5 эв квантовый выход при прямом освещении Y = 0,139. Полупрозрачный фотокатод из такого же материала при толщине пленки 1,2-1,6 мкм в отсутствие поверхностной рекомбинации и без просветления может иметь квантовый выход ~0,144, а при оптическом просветлении — 0,216. Однако, если диффузионная длина окажется на порядок меньше (0,16 мкм), квантовый выход при обратном освещении снизится сильнее чем на порядок величины, а для его оптимизации потребуется значительное уменьшение толщины пленки. Вследствие малого коэффициента оптического поглощения вблизи порога фотоэмиссии (у GaAs α ~ 1 мкм<sup>-1</sup>) диффузионная длина электронов в полупрозрачных пленках должна быть больше 1 мкм. Получение тонких (порядка 1 мкм) пленок с сохранением высокого качества материала представляет большие технологические трудности. Методом вакуумного напыления (метод трех температур) 67 можно получать весьма тонкие пленки, но поликристаллические, с мелкозернистой структурой и диффузионной длиной лишь в несколько сотен ангстрем.

Модифицированным методом катодного распыления получались пленки с  $L \leqslant 4000$  Å <sup>73</sup>. Наивысшее качество пленок обеспечивается при их получении методом парофазной или жидкостной эпитаксии, но начиная лишь с определенной, не слишком маленькой толщины. Жидкофазная эпитаксия позволяет точно контролировать стехиометрию, степень легирования и структуру пленок в процессе выращивания <sup>66</sup>, но требует последующей очистки поверхности травлением. Паровая эпитаксия — наиболее практически отработанный метод, позволяющий получать пленки, не нуждающиеся в последующем травлении.

Необходимость малой плотности дефектов на границе подложка -катод требует тщательного выбора материала подложки. В качестве подложек пытались использовать стекло, плавленый или монокристаллический сапфир, кремний, прозрачный в тонких слоях в длинноволновой области <sup>74</sup>. Для сохранения хорошей структуры в поперечном направлении (по нормали к поверхности пленки) изготовлялись поликристаллические пленки с размерами зерен, равными толщине слоя (0,6-0,8 мкм)<sup>71</sup>, но и при этом чувствительность фотокатодов на просвет оставалась более чем на порядок величины ниже чувствительности при прямом освещении. Наиболее перспективным представляется получение эпитаксиальных пленок на кристаллических подложках с близкими параметрами решетки. т. е. на соединениях А<sup>ШВV</sup> с более широкой запрещенной зоной. Описаны полупрозрачные фотокатоды из GaAsSb ( $\mathscr{E}_g = 1, 15$  эв) на подложке из прозрачного до 1,4 эв арсенида галлия, легированного хромом 57, из GaAs на подложке из AlGaAs 75, 93. Наилучшие результаты получены для фотокатодов из InGaAs на подложках из GaAs и GaP 62. Надо отметить, что подложки этого тина служат оптическим фильтром, ограничивающим чувствительность фотокатодов в коротковолновой области спектра.

По мере совершенствования технологии получения материалов с большой диффузионной длиной электронов может быть решена задача создания полупрозрачных фотокатодов без подложек, в виде механически прочных свободных пленок (пластинок) толщиной в несколько микрон.

В табл. III приведены основные сведения об экспериментальных полупрозрачных фотокатодах на основе А<sup>ШВV</sup>, на рис. 9 — экспериментально полученные спектральные характеристики таких катодов из GaAs и двух видов тройных соединений на GaAs.

Таблица III

Mananaa	Метод нанесе- ния	Толщина слоя, мкм	Подложка	Интегральная чувствитель- ность, мка/лж		Квантовый выход, У		hv,	Лите-
материал				Отра- жение	Про- свет	Отра- жение	Про- свет	96	рату- ра
GaAs(Zn)	Пар.	$^{2,5}$	Сапфир	100	1	$8 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	1,4	68
GaAsSb	Жидк.	2,0	GaAs(Cr)	-	—		$10^{-2}$	1,37	69
GaAs	Пар.	2,5-0,85	Сапфир	-			$6 \cdot 10^{-2}$	1,45	70
GaAs	Испар.	2,0	Стекло, сапфир,		10	—	5·10-3	3,0	67
GaAs	Пар. эпитакс	0,6—0,8	Сапфир		70	_	10-2	1,7	71
GaAs	Испар.		Стекло, сапфир, квари		_	3•10 <del>~</del> 4	3 · 10-4	1,5	68
GaAs	Катодн. расп.	0,35-1,0	Сапфир монокрист.			$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	1,5	73
GaAs	Жидк. эпитакс		Кремний			_	_		74
GaAs(Ge) InGaAs	То же Пар. эпитакс	10—13 0,1—1,0	AlGaAs GaAs GaP	1000 		3• <b>10-3</b>	3•10 <b>−3</b>	1,25	93 62

Основные сведения о полупрозрачных фотокатодах

Использование материалов с отрицательным электронным сродством





1 — InGaAs на GaAs<sup>2</sup>; 2 — GaAsSb на GaAs<sup>99</sup>;
 3 — GaAs (тощиной 2,5 мкм) на сапфире 70.
 Штриховые линии — характеристики соответствующих катодов при прямом освещении.

При  $U_p = 2.5$  кв реально получено  $\sigma = 130$ , а при  $U_p = 600$  в  $\sigma = 30-50$ <sup>77-83</sup>. На эпитаксиальном GaAs — Cs — О получен коэффи-

в качестве эмиттеров вторичных электронов облегчается тем, что для этой цели могут применяться полупроводники с большей шириной запрещенной зоны, и условия отрицательного сродства обеспечиваются при более высоких значениях работы выхода, чем в случае фотоэмиссии. Вследствие этого вторичные эмиттеры менее чувствительны к ухудшению вакуума, что позволило уже в 1968 г. осуществить выпуск ФЭУ с динодами (или с одним первым динодом) из фосфида галлия ( $\mathscr{E}_g = 2,3 \ \mathfrak{H}$ ), активированного пленкой цезия. Большая глубина выхода вторичных электронов в ОЭС-эмиттерах обусловливает чрезвычайно высокие значения коэффициента вторичной эмиссии (КВЭ) в области больших энергий первичных электронов. Так, рассчитанная величина КВЭ (σ) GaP — Аз составляет в максимуме  $\sigma_m \sim 250$  при  $U_p \sim 10$  кв<sup>76</sup>.  $\sigma = 130$ , а при  $U_p = 600$  в  $\sigma =$ 

циент вторичной эмиссии ~400 при U<sub>p</sub> = 20 кв <sup>80</sup>. Есть упоминание о расчетном значении  $\sigma_m \sim 1000$  для этого материала <sup>81</sup>. Отсутоптическим свойствам позволяет шире ограничений по ствие использовать в качестве вторичных эмиттеров материалы с большой диффузионной длиной, например, кремний, изготовляя из них прострельные вторичные эмиттеры в виде свободных тонких пластинок (пленок) без опорных сеток. На рис. 10 приведены эмиссионные характеристики кремния, активированного Cs — O, при электронной бомбардировке пластинки толщиной 4-5 мкм с прямой («на отражение») и обратной стороны («на прострел»)<sup>84</sup>. Там же показаны характеристики на отражение эмиттеров GaP — Cs, GaP — Cs — O и GaAs — Cs — O и для сравнения -- одного из обычно используемых в ФЭУ материалов (Cs<sub>3</sub>Sb). Использованию кремниевых динодов в ФЭУ будет, по-видимому, препят-

ствовать их высокая термоэмиссия, достигающая  $\sim 10^{-10} a/cm^2$ при комнатной температуре <sup>106</sup> Имеется описание вторичного эмиттера на прострел на основе GaP в виде пленки толщиной  $\sim 0,2$  мкм, эпитаксиально выращенной на GaAs с последующим вытравливанием подложки. При  $U_p = 2 \kappa g$  KBƏ таких эмиттеров достигает  $\sim 100$  <sup>78</sup>. На тонких пластинках GaAs (3—5 мкм) получены при  $U_p = 10 \kappa g$  KBƏ $\sim$  $\sim 115$  на отражение и до 30 на прострел <sup>80</sup>.

В настоящее время промышленность США выпускает до 40 типов ФЭУ с ОЭС-эмиттерами. Использование GaAs — Cs — Офотокатодов со средней интегральной чувствительностью ~ 1000 мка/лм и термоэмиссией





1 — Si — Cs — O на отражение, 2 — на прострел <sup>84</sup> и GaP — Cs; вверху — эмиссионные характеристики в области низких первичных напряжений GaP — Cs <sup>76</sup>, 85, GaP — Cs — O <sup>83</sup> и; GaAs — Cs — O <sup>82</sup>; для сравнения — характеристика вторичной јэмиссии Cs<sub>3</sub>Sb.

 $\sim 10^{-16} a/cm^2$  в ФЭЎ обеспечивает значительное улучшение их пороговых характеристик и делает эти приборы уникальными фотоприемниками, способными регистрировать единичные фотоны<sup>86</sup>. Использование первых динодов из фосфида галлия с усилением ~50 вместо 3—5 существенно улучшает статистику эмиссионных процессов, что обеспечивает уменьшение фактора шума, вносимого динодной системой с 0,25 для наилучших обычных ФЭУ до 0,04. Таким образом, фотоумножитель становится идеальным прибором, в котором усиление не сопровождается повышением шума и порог чувствительности определяется только статистическими флуктуациями термоэмиссии фотокатода. При небольшом охлаждении до  $-20^{\circ}$  С темновой ток в этих ФЭУ составляет ~2 импульсов в секунду.

Высокое усиление первого динода резко улучшает амплитудное разрешение ФЭУ, что особенно важно при регистрации очень слабых сцинтилляций от низкоэнергетического излучения. ФЭУ имеют узкое электронное распределение — с полушириной одноэлектронного импульса ~ 40% и позволяют отчетливо различать до шести электронных пиков.

В связи с суже́нием энергетического спектра фото- и вторичных электронов значительно улучшается и временное разрешение ФЭУ. Имеются сообщения об улучшении временного разрешения однофотонных импульсов на 40% по сравнению с ФЭУ с медно-бериллиевыми динодами <sup>87</sup>. ФЭУ RCA-C31024 с пятью динодами из GaP — Ся характеризуются передним фронтом одноэлектронных импульсов ~0,8 нсек и длительностью импульса ~1,5 нсек при усилении 10<sup>8 88</sup>. Наиболее перспективным направлением дальнейшего усовершенствования ФЭУ представляется использование прострельных динодов, позволяющее значительно улучшить временно́е разрешение. Произведенные расчеты <sup>106</sup> показывают, что при использовании одного прострельного динода из GaAs с усилением ~100 можно получить длительность переднего фронта ~37 псек и полуширину импульса ~135 псек. Измерение срока службы приборов с GaP — Ся-динодами показало, что они по крайней мере столь же стабильны, что и приборы с обычными сплавными динодами.

Высокие коэффициенты вторичной эмиссии делают новые материалы чрезвычайно перспективными и при применении в качестве мишеней для идентификации частиц с релятивистскими энергиями <sup>81</sup>.

Принции отрицательного электронного сродства плодотворен не только в применении к фото- и вторичным эмиттерам, но и к другим типам ненагреваемых эмиттеров электронов.

Возможность использования прямосмещенных поверхностно-барьерных и p — *п*-переходов в качестве инжекционных холодных катодов интенсивно исследуется в последние 5-10 лет. Открытие явления отрицательного электронного сродства способствовало резкому улучшению иараметров и этого типа электронных эмиттеров. Принцип действия инжекционных холодных катодов с отрицательным электронным сродством состоит в том, что при подаче прямого смещения на р — п-переход с наружным р-слоем в зону проводимости последнего инжектируются электроны, которые диффундируют к поверхности и выходят в вакуум, если толщина р-области не превышает их лиффузионной длины, а потенциальный барьер на поверхности отсутствует. Коэффициентом инжекции электронов а называется отношение числа электронов, инжектируемых в р-область, к полному числу носителей (электронов и дырок), составляющих прямой ток через переход. Доля инжектированных электронов β, подходящих к поверхности р-слоя, определяется соотношением между толщиной р-области и диффузионной длиной электронов; вероятность выхода этих электронов в вакуум Р зависит от тех же обстоятельств, что и при фото- и вторичной эмиссии из подобных структур. Эффективность холодного инжекционного катода, определяемая как отношение эмиссионного тока к току через переход, равна произведению этих величин:

$$I_e/I_{p-n} = \alpha \cdot \beta \cdot P, \qquad (10)$$

Величина эффективности зависит от материала, из которого сделан катод, от технологических возможностей создания наружного *p*-слоя с достаточно малой толщиной (практически — в несколько микрон), от способа обработки поверхности. Значительные трудности связаны с необходимостью создания токонесущих контактов, не нарушающих структуры тонкого перехода.

Холодный инжекционный катод на основе эпитаксиального p - nперехода в GaAs с поверхностью, активированной цезием и кислородом, был впервые осуществлен в 1969 г. <sup>89</sup>. Эффективность его была низкой главным образом из-за неудачной геометрии: эмиттирующей поверхностью служил боковой срез p - n-перехода. Позднее для этой цели был использован плоский мелко залегающий p - n-переход в кремнии <sup>90</sup>. В заметке <sup>90</sup> сообщается о получении эффективности холодной эмиссии  $\sim 2\%$ и стабильного эмиссионного тока  $\sim 7,3$  ма (при плотности тока  $\sim 1 a/cm^2$ ).

Разработкой промышленных инжекционных катодов сейчас усиленно занимается ряд зарубежных фирм. Имеются сообщения о подготовке к выпуску одиночных и матричных *p* — *n*-катодов из фосфида галлия, о получении плотности тока до нескольких ампер на  $cm^2$  в стационарном и более 100  $a/cm^2$  в импульсном режиме <sup>91</sup>.

Одновременно разрабатывается второй вариант холодного катода с отрицательным электронным сродством — оптоэлектронный катод, в котором вместо инжекции в наружную *p*-область используется оптическое возбуждение электронов в этой области при поглощении в ней излучения светодиода. Оптоэлектронный катод представляет собой сочетание электрически управляемого источника света с полупрозрачным фотокатодом. Эффективность оптоэлектронного катода, т. е. отношение тока эмиссии к току светодиода, определяется произведением квантовой эффективности светодиода, коэффициента передачи излучения на фоточувствительный слой, поглощения излучения в нем и квантового выхода фотоэмиссии в спектральной области излучения светодиода.

Появление арсенид-галлиевых фотокатодов с отрицательным электронным сродством немедленно дало толчок к созданию оптоэлектронных холодных катодов, в которых на излучающую р-область светодиода непосредственно (с прямым оптическим контактом) наносился полупрозрачный GaAs — Cs — О-фотоэмиттер. Излучение светодиода происходит с энергией квантов, несколько меньшей ширины запрещенной зоны материала. Поэтому в качестве материала светодиода выбирается полупроводник А<sup>нн</sup>В<sup>v</sup> с шириной запрещенной зоны, слегка превышающей ширину запрещенной зоны GaAs, например, AlGaAs с небольшим содержанием Al (что олновременно обеспечивает возможность выращивания высококачественных эпитаксиальных пленок GaAs на его поверхности). При прямом смещении на p - n-переходе в AlGaAs электроны инжектируются в pобласть, где происходит их излучательная рекомбинация. Излучение  $(hv = 1, 4-1, 6 \ _{96})$  поглощается в слое  $p^+$  — GaAs, наращенном на p-области светодиода. Генерируемые фотоэлектроны диффундируют к поверхности и выходят в вакуум без существенных потерь, если слой *p*-GaAs имеет оптимальную для полупрозрачного фотокатода толщину.

Эффективность первых холодных катодов этого типа составляла ~10-3, что объяснялось главным образом недостаточной чувствительностью тонкого (~1 мкм) полупрозрачного фотокатода <sup>92</sup>. Конструкция и способ изготовления оптоэлектронных катодов были в дальнейшем усовершенствованы: фоточувствительный слой из высококачественного арсенида галлия, легированного германием, наносился методом жидкофазной эпитаксии и имел толщину 10—13 мкм, что обеспечивало более полное поглощение излучения. Поверхность СаАз активировалась цезием и кислородом до получения максимальной фоточувствительности, достигавшей 700-1000 мка/лм <sup>93</sup>. На рис. 11 показаны структуры инжекционного катода на Si и оптоэлектронного холодного катода на GaAs с рабочей поверхностью ~10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>. Омический контакт с *п*-областью осуществлялся через In, на *p*-области создавался прижимной точечный контакт. Эффективность оптоэлектронного катода достигала 1,6-2%, плотность тока в импульсе — до 3 а/см<sup>2</sup>. Приближенная оценка теоретического предела эффективности при оптимизации толщины фоточувствительного слоя и при внутренней квантовой эффективности светодиода ~50% дает величину  $\sim 4\%$ , если вероятность выхода электронов составляет  $\sim 0.15$ .

При решении ряда технологических проблем, связанных главным образом с техникой создания контактов, при дальнейшем повышении плотности эмиссионного тока холодные катоды обоих типов смогут с успехом заменить термоэлектронные катоды в ряде электронных приборов. Особый интерес такие эмиттеры представляют для электроннолучевых приборов, в частности, для создания многолучевых прожекторов с независимым управлением лучами. н. А. СОБОЛЕВА

Заканчивая обзор, можно упомянуть еще о ряде пока не осуществленных проектов создания эффективных фотокатодов с эмиссией, стимулированной электрическим полем, в которых также используются условия отрицательного электронного сродства. Известна идея использования сильного электрического поля, возникающего в обедненной области обратносмещенного p - n-перехода, для разогрева оптически возбужденных в *p*-области электронов с целью облегчения их выхода через поверхностный потенциальный барьер. Подача обратного смещения на p - n-переход с наружной *n*-областью понижает уровень вакуума относительно дна





Рис. 11. Устройства инжекционного холодного катода на кремнии <sup>90</sup> и оптоэлектронного холодного катода <sup>93</sup>.

Рис. 12. Схема фотоэмиссии обратносмещенного *p* — *n*-перехода через тонкую наружную *n*-область <sup>94</sup>.

зоны проводимости *p*-области и может создать картину аналогичную условиям отрицательного электронного сродства. Как видно из рис. 12, электронное сродство для электронов, возбужденных в *p*-области, определяется выражением

$$\mathscr{E}_a = e\varphi - \mathscr{E}_g - eU. \tag{11}$$

Для реализации таких фотокатодов необходимо создание структур с весьма резким *р* — *n*-переходом с толщиной *n*-области, соизмеримой с длиной фононного рассеяния горячих электронов. В <sup>94</sup> обсуждается вопрос о выборе оптимальных материалов для создания такого типа фотоэмиттеров, чувствительных в более далекой инфракрасной области спектра, чем реализованные ОЭС-фотокатоды. Основной критерий — маленькая ширина запрещенной зоны, большая длина фононного рассеяния горячих электронов и возможность создания достаточно сильного поля на переходе без туннельного тока и лавинного пробоя. С помощью приближенной количественной оценки параметров переходов показана возможность реализации p — n-фотоэмиттеров на основе InAs, для чего требуется создание поверхностного слоя *n*-типа с концентрацией доноров ~10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup> и толщиной ~0,6-0,8 мкм. Для обеспечения контакта на поверхности *п*-области необходимо создать тончайший *n*<sup>+</sup>-слой, активированный Cs и O для снижения работы выхода. Рассмотрена возможность создания фотоэмиттеров на основе еще более узкозонных материалов — InSb и HgCdTe. Имеются патентные описания фотоэмиттеров такого типа на гетеропереходе Ge — GaP и кремнии 95, 96. Для создания резкого мелкого p — nперехода на поверхности пластины p-Si предлагается использовать метод ионной имплантации ионами цезия с энергией 5-10 кэв, внедряющимися на глубину 50-200 Å. Для снижения работы выхода поверхность активируется медленными ионами Cs. Кольцеобразная диффузионная nобласть обеспечивает контакт с наружным слоем катода.

Принцип действия ИК фотокатода с двумя гетеропереходами (со структурой транзистора) рассмотрен в 97 на системе p-Ge- v-ZnSe-p+-GaAs. ·(Cs -- О) с поверхностью, активированной до получения отрицательного электронного сродства. Энергетическая схема этой структуры с поданным внешним смещением показана на рис. 13. По существу, такая система

является сочетанием освещенного обратносмещенного перехода и наружного эмиттерного перехода, через который электроны из базы инжектируются в *р*-арсенид галлия. Наружный слой это ОЭС-фотокатод, в котором оптическое возбуждение заменено на инжекцию. Электроны, возбужденные ИК излучением в собственной полосе германия (при освещении со стороны подложки), диффундируют через тонкую базу (ZnSe), инжектируются в GaAs и выходят в вакуум, если толщина слоя GaAs не превышает их диффузионной длины. Выбор компонентов трехслойной структуры сделан с учетом того, чтобы на гра-





ницах обоих гетеропереходов не возникало скачка потенциала (барьера) в зоне проводимости. Большая ширина запрещенной зоны материала базы (ZnSe) препятствует протеканию большого дырочного тока через эмиттерный переход.

Относительно практической реализации фотоэмиттеров С внешним смещением на переходе сведений пока нет. Получение их сопряжено с большой трудностью создания структур с чрезвычайно тонкой наружной областью перехода (доли микрона) с достаточной проводимостью для обеспечения контакта.

Описанию нового класса эффективных электронных эмиттеров и решению возникающих при их изготовлении проблем посвящено уже более 100 оригинальных работ и несколько обзоров 48-106. Быстрое совершенствование параметров новых эмиттеров свидетельствует о крайней заинтересованности промышленности в выпуске приборов с эмиттерами, позволяющими сделать качественный скачок по целому ряду важнейших свойств этих приборов. Научное значение идеи получения и использования отрицательного электронного сродства неоспоримо; создание широкого класса различных эмиттеров с отрицательным электронным сродством является крупнейшим достижением физической электроники за все время ее существования.

Всесоюзный институт научной и технической информации (ВИНИТИ)

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- W. E. Spicer, Phys. Rev. 112, 114 (1968); J. Appl. Phys. 31, 2077 (1960).
   W. E. Spicer, A. H. Sommer, Photoelectronic Materials and Devices. Ed. S. Larach, 1965.
- А. Н. Sommer, Photoemissive Materials, 1968.
   J. J. Scheer, J. van Laar, Sol. St. Comm. 3, 189 (1965); Патент ФРГ кл. 21д 29/20 № 1256808, 2.12.64 г.

- 5. L. W. James, J. L. Moll, W. E. Spicer, Gallium Arsenide. Proc. 2nd Intern. Symposium., 1968.
  L. W. James, J. L. Moll, Phys. Rev. 183, 740 (1969).
  R. C. Eden, J. L. Moll, W. E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 18, 597 (1967).
  A. A. Turnbull, G. B. Evans, J. Phys. D1, 155 (1968); Electronics 40, 200 (1967).

- A. A. Turnbull, G. B. Evans, J. Phys. D1, 155 (1968); Electronics 40, 234 (1967); Англ. патент (H 01 j 9/12) № 1200899, 30.08.67.
   T. E. Fisher, Surf. Sci. 10, 472 (1968).
   H. Sonnenberg, R. T. McKenzie, IEEE Trans. ED-15, 419 (1968).
   H. Г. Борзяк и др., VФЖ 14, 403 (1969).
   H. Sonnenberg, Japan J. Appl. Phys. 8, 806 (1969).
   H. Sonnenberg, J. Appl. Phys. 40, 3414 (1969).
   H. Sonnenberg, Appl. Phys. Lett. 14, 289 (1969).
   H. Sonnenberg, Bull. Am. Phys. Soc. 14, 791 (1969); Appl. Phys. Lett. 21, 403, 278 (1972). 10. 1. 5 6 f f f f f f g, bull. 111. 2 1 jo. 500. 11, 102 (2007), 5771 11. 103, 278 (1972).
  17. J. Z. Lia, J. L. Moll, W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett. 14, 275 (1969).
  18. R. L. Bell, Sol. St. Electron. 12, 475 (1969).
  19. R. L. Bell, Sol. St. Electron. 13, 397 (1970).
  20. S. Garbe, Sol. St. Electron. 12, 893 (1969).
  21. S. Garbe, Phys. Stat. Sol. 2, 497 (1970).
  22. L. Habbing, L. W. Lames, J. Annl. Phys. 41, 4505 (1970).

- J. J. Uebbing, L. W. James, J. Appl. Phys. 41, 4505 (1970).
   L. W. James, J. J. Uebbing, Appl. Phys. Lett. 15, 370 (1970).
   A. H. Sommer, H. H. Whittaker, B. F. Williams, Appl. Phys. Lett. 17, 273 (1970).
- 25. A. H. Sommer, J. Appl. Phys. 42, 2158 (1971).
  26. S. Garbe, G. Frank, Gallium Arsenide and Related Compounds, London, 1970; Proc. Intern. Conference on. GaAs, Aachen, 1970.
  27. Y. C. Lattern, Conference on GaAs, Aachen, 1970.
- 1370, Froc. Intern. Conference on. GaAs, Aachen, 1370.
  27. H. Schade, H. Nelson, H. Kressel, Appl. Phys. Lett. 18, 121 (1971).
  28. A. F. Milton, A. D. Baer, J. Appl. Phys. 42, 5095 (1971).
  29. J. M. Chen, Surf. Sci. 25, 457 (1971).
  30. L. W. James, G. A. Antypas et al., J. Appl. Phys. 42, 4976 (1971).
  31. E. M. Yee, D. A. Jackson, Sol. St. Electron. 15, 245 (1972).
  32. C. A. Alton, J. Phys. D8 (1974).

- B. M. Yee, D. A. Jackson, Sol. St. Electron. 15, 245 (1972).
   G. A. Allen, J. Phys. D4, 308 (1974).
   Appl. Optics. 10, A19-Reclame RCA (1974). (ФЭУ с GaAs-катодом).
   A. A. Mead, Sol. St. Electron 9, 1023 (1966).
   J. Scheer, J. van Laar, Sol. St. Comm. 5, 303 (1967).
   J. Scheer, J. J. Scheer, Surf. Sci. 8, 342 (1967).
   J. Uebbing, R. L. Bell, Appl. Phys. Lett. 11, 357 (1967).
   J. Scheer, J. van Laar, Surf. Sci. 18, 1, 430 (1969).
   W. Mönch, Surf. Sci. 21, 443 (1970).
   L. W. Swanson, R. W. Strayer, J. Chem. Phys. 48, 2421 (1968); B. E. Evans, L. W. Swanson, A. E. Bell, Surf. Sci. 11, 1 (1968).
   J. M. Chem, J. Appl. Phys. 41, 5008 (1970).

- ans, L. W. Swanson, A. E. Bell, Surf. Sci. 11, 1 (1968).
  42. J. M. Chem, J. Appl. Phys. 41, 5008 (1970).
  43. T. E. Madey, J. T. Yates, J. Vac. Sci. Techn. 8, 39, 525 (1971).
  44. W. Klein, Bull. Am. Phys. Soc. 14, 854 (1969).
  45. J. J. Uebbing, N. J. Taylor, Bull. Am. Phys. Soc. 14, 792 (1969); N. J. Taylor, Vacuum 19, 575 (1969); J. J. Uebbing, J. Appl. Phys. 41, 802, 804 (1970); J. Vac. Sci. Techn. 7, 81 (1970).
  46. D. J. Miller, D. Haneman, Surf. Sci. 19, 45 (1970).
  47. H. M. Love, H. D. Wiedlich, J. Phys. (Sci. Instr.), 1091 (1969).
  48. D. L. Schaefer, Rev. Sci. Instr. 41, 274 (1970).
  49. W. Klein, Rev. Sci Instr. 42, 1082 (1971).
  50. R. L. Bell, J. J. Uebbing, Appl. Phys. Lett. 12, 76 (1968); R. L. Bell. Harentr CIIIA № 60144/68, сер. № 1258917 (Cs<sub>2</sub>O на InP); Англ. патент (HOIj 1/34) № 1258918 (InAsP). № 1258918 (InAsP).

- 51. J. J. Uebbing, R. L. Bell, Proc. IEEE 56, 1624 (1968).
  52. D. L. Schaefer, J. Appl. Phys. 40, 445 (1969).
  53. W. Klein, J. Appl. Phys. 40, 4384 (1969); Bull. Am. Phys. Soc. 14, 791, 855 (1969)
- (1969).
  54. B. F. Williams, Appl. Phys. Lett. 14, 273 (1969).
  55. R. E. Simon, A. H. Sommer, B. F. Williams, Appl. Phys. Lett. 15, 43 (1969). R. E. Simon, B. F. Williams, R. Wasserman, Ahrn. narenr (HOI j 1(32)) № 1233721 (GaAsP).
  56. S. Garbe, Phys. St. Sol. 33, K87 (1969).
  57. G. A. Antypas, L. W. James, J. Appl. Phys. 41, 2165 (1970).
  58. H. Sonnenberg, Appl. Phys. Lett. 16, 245 (1970); 19, 431 (1971).
  59. R. U. Martinelli, Appl. Phys. Lett. 16, 261 (1970).

- 60. L. W. James, G. A. Antypas, J. J. Uebbing, T. O. Yep, R. L. Bell, J. Appl. Phys. 42, 580 (1971).
- 61. D. G. Fisher, R. E. Enstrom, B. F. Williams, Appl. Phys. Lett. 18, 371 (1971).
- 62. D. G. Fisher, J. Appl. Phys. 43, 3815 (1972). 63. R. L. Bell, L. W. James, G. A. Antypas, J. Edgecumbe, Appl. Phys. Lett. 19, 513 (1971).

- 64. R. F. Steinberg, Appl. Phys. Lett. 12, 63 (1968).
  65. S. Garbe, G. Frank, Sol. St. Comm. 7, 615 (1969).
  66. B. J. Stocker, M. J. Plummer, A. A. Turnbull, J. Phys. D3, 1299 (1970).
- 67. Т. Yasar, R. F. Steinberg, J. Vac. Sci. Techn. 6, 905 (1969); 7, 139 (1970). 68 Syms. CHA Adv. Electron. El. Phys. 28a, 406 (1969); Англ. патент (HOI j 9/12) № 1193002, 28.05.70 г.
- 69. G. A. Antypas, L. W. James, J. J. Uebbing, J. Appl. Phys. 41, 2888 (1970). 70. Y. Z. Liu, J. L. Moll, W. E. Spicer, Appl. Phys. Lett. 17 (1970). 71. D. Andrew et al., J. Phys. D3, 320 (1970). 72. G. A. Allen, J. Phys. D4, 308 (1971). 73. C. B. Hurden, J. Vac. Sci. Techn. 8, 228 (1971).

- 73. S. B. H y d e r, J. Vac. Sci. Techn. 8, 228 (1971). 74. J. C. Word, Патент США кл. 313-95 (НОІ **j** 39/18) № 3575628, 26.11.68 г. (GaAs на Si).
- 75. Р. R. Selway, Англ. патент. кл. HID (HOI j 1/34) № 1239893, 5.03.70 г. (GaAs на AlGaAs).

- 76. R. S. Simon, B. F. Williams, IEEE Trans. NS-15, 167 (1968).
  77. R. E. Simon, A. H. Sommer et al. Appl. Phys. Lett. 13, 355 (1968).
  78. R. E. Simon, B. F. Williams, R. Wasserman, Патент США кл. 250-207 (НОІ j) № 3478213, 05.09.67. 11.11.69 г.
- 79. G. A. Morton et al. Appl. Phys. Lett. 13, 356 (1968); IEEE Trans. NS-16,

- 82. Л. Ф. Афонина, А. И. Климин, Г. Б. Стучинский, Электрон. техн. 4, 64 (1970).
- А. Ф. А. Ф. (1510).
   Л. Ф. А. фонина, В. М. Лагодинский, Г. Б. Стучинский, Изв. AH CCCP, ccp. физ. 35, 1046 (1971).
   R. U. Martinelli, Appl. Phys. Lett. 17, 313 (1970).
   P. B. Coates, J. Phys. D7, L25 (1970).
   Canad. El. Eng. 12, 31, 32 (1968); 13, 9 (1969) (ФЭУ с GaP-динодами); Phys. Today

- 80. Canad. El. Eng. 12, 51, 52 (1905), 15, 5 (1905) (1905) C Gar-ganogamn), 1 nys. 100a y 23 (10), 21 (1970).
  87. G. Prosent, D. B. Scral, Rev. Sci. Instr. 41, 771 (1970).
  88. H. R. Krall, F. A. Helvy, D. E. Persyk, IEEE Trans. NS-17, 71 (1970).
  89. B. F. Williams, R E. Simon, Appl. Phys. Lett. 14, 214 (1969).
  90. E. S. Kohn, Appl. Phys. Lett. 18, 272 (1971).
  91. Electronics 44, 29 (1971); Sol. St. Technol. 14, 35 (1971).
  92. H. Kressel, E. S. Kohn, H. Nelson, J. J. Tietjen, L. R. Weis-berg Appl. Phys. Lett. 16, 359 (1970); Electronics 43, 45 (1970).

- berg, Appl. Phys. Lett. 16. 359 (1970); Electronics 43, 45 (1970).

- 93. H. Schade, H. Nelson, H. Kressel, Appl. Phys. Lett. 18, 413 (1971). 94. L. Dalał Vikram, J. Appl. Phys. 43, 1160 (1972). 95. S. A. Ward, Патент СШАкл. HOI (j, 7/54) № 3591424, 26.06.69 г., 6.07.71 г. 96. B. V. Dore, D. V. Geppert, Патент СШАкл. 313-94 № 3408521, 22.11.65 г., 29.10.68 г
- 97. A. G. Milnes, Appl Phys. Lett. 19, 383 (1971). 98. E. D. Savoy, J. J. Tietjen, Laser Focus 6, 34 (1970). 99. H. Sonnenberg, IEEE J. Sol. St. Circ. 5, 272 (1970).
- 400. Н. А. Соболева, Эффективные фотоэмиттеры, ВИНИТИ (депонирование), 1970.

- 1370.
  101. R. L. Bell, W. E. Spicer, Proc. IEEE 58, 1788 (1970).
  102. Н. Н. Петров, ЖТФ 41, 2473 (1971).
  103. L. Eckertová, V. Starý, Výzkumné zprávo, 1971.
  104. B. F. Williams, J. J. Tietjen, Proc. IEEE 59, 1489 (1971).
  105. M. Jedlička, Slaloproudý obzor 33, 44 (1972).
  106. B. F. Williams, IEEE Trans. NS-19, 39 (1972).