(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 127 735**
A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84102976.2**

(22) Anmeldetag: **17.03.84**

(51) Int. Cl.³: **H 01 J 40/06**
H 01 J 1/34, H 01 J 43/08
H 01 J 17/49, H 01 J 31/49

(30) Priorität: **03.05.83 DE 3316027**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.84 Patentblatt 84/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **DORNIER SYSTEM GmbH**
Postfach 1360
D-7990 Friedrichshafen(DE)

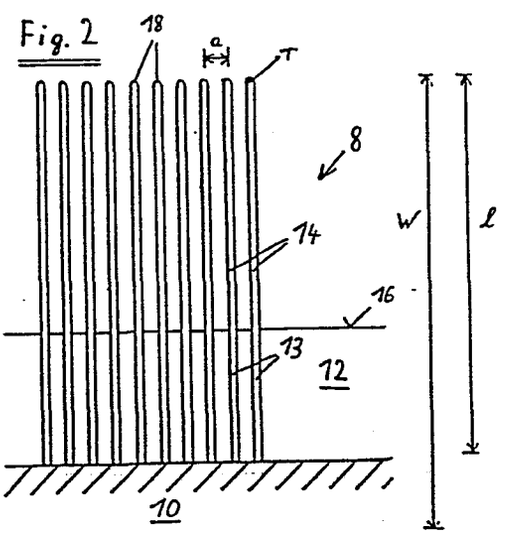
(72) Erfinder: **Scherber, Werner, Dr. Dipl.-Ing.**
Unterer Höhenweg 22
D-7775 Bermatingen(DE)

(74) Vertreter: **Landsmann, Ralf, Dipl.-Ing.**
DORNIER GMBH - Patentabteilung - Kleeweg 3
D-7990 Friedrichshafen 1(DE)

(54) Photokathode.

(57) Photodetektor zur Umwandlung von Infrarotstrahlung in ein elektrisches Signal mit einer in einer Vakuumröhre angeordneten photoempfindlichen Schicht, welche unter gleichzeitiger Wirkung von Einstrahlung und hoher äusserer elektrischer Feldstärke an Spitzen Elektronen emittiert, wobei die photoempfindliche Schicht (12, 14) im wesentlichen aus einer Vielzahl von dicht gepackten, senkrecht auf einer Unterlage (10) stehenden, metallisch leitfähigen Nadeln (14) besteht, deren Durchmesser und Achsenabstand mindestens eine Grössenordnung kleiner sind als die nachzuweisende Wellenlänge.

Fig. 2



EP 0 127 735 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

DORNIER SYSTEM GMBH

7990 Friedrichshafen

Reg. S 442

Photodetektor

Die Erfindung betrifft einen Photodetektor zur Umwandlung von Infrarotstrahlung in ein elektrisches Signal, welcher sich durch einfache Herstellungstechnik, höchstes geometrisches Auflösungsvermögen, hohen Kontrastumfang und niedrigen Dunkelstrom auszeichnet. Der Detektor arbeitet nach dem Prinzip der Photofeldemission und bietet vorteilhafte und neue Einsatzmöglichkeiten für Photozellen, Photomultiplier, Bildwandler und Elektronenstrahlbildröhren (Vidicons).

Die gegenwärtig verfügbaren Nachtsichtsysteme können in zwei Kategorien eingeteilt werden:
Die erste Kategorie bilden die Restlichtverstärker. Sie basieren auf der Verwendung photoemittierender Oberflächenschichten (Photokathoden) mit hoher Empfindlichkeit gegen-

über Strahlung im Sichtbaren und im nahen Infrarot bis zu Wellenlängen von etwa 900 nm. Diese Systeme sind relativ billig, kompakt und leistungsfähig, jedoch in ihrer Wirkung durch Dunst und Nebel stark beeinträchtigt.

Die zweite Kategorie bilden Wärmebildgeräte, welche im 3 - 13 µm-Bereich arbeiten und die von allen Objekten ausgehende Eigenstrahlung (Temperaturstrahlung) erfassen. Diese Systeme bieten erhöhte Reichweite, auch bei ungünstiger Witterung, sie sind jedoch wegen ihrer aufwendigen Bildwandlungs- und Bilderzeugungstechnik - Beispiele sind Vidiconbildröhren, optomechanische Abtastung und selbstabtastende integrierte Schaltungen - relativ kostspielig. Das Sensorfeld muß bei der Verwendung von Halbleiterdetektoren gekühlt werden.

Von je her wird angestrebt, die obere Einsatzgrenze λ_K der Photokathoden zu längeren Wellen hin zu verschieben. Ein elektronenemittierender Photodetektor, der im 1 - 2 µm-Bereich und darüber eingesetzt werden kann, würde folgende Vorteile eröffnen:

- Höhere Leistungsfähigkeit der Nachtsichtgeräte der ersten Kategorie (Restlichtverstärker). Sowohl die Einstrahlung (Photonenfluß) des Nachthimmels, als auch der Reflexionsgrad des Chlorophylls in den Pflanzen nehmen oberhalb von $\lambda = 900$ nm stark zu, so dass wesentlich kontrastreichere Bilder entstehen.

- Bei etwa $\lambda = 1{,}6\,\mu m$ ist die Strahlungsstärke des Restlichtes des bedeckten Nachthimmels von gleicher Intensität wie die thermische Eigenstrahlung von Objekten mit normaler Umgebungstemperatur. Das heißt, dass ein im 1 - 2 μm-Band empfindlicher Detektor als Restlichtverstärker und zugleich als Wärmestrahlungsempfänger eingesetzt werden könnte.
  Da beide Verfahren bezüglich der Objekteigenschaften komplementär arbeiten, ergibt sich durch die Kopplung ein erhöhter Informationsgehalt, höhere Empfindlichkeiten und völlig neue, heute noch nicht übersehbare Möglichkeiten und Anwendungen der Nachtsichttechnik.

- Die Erfassung des Temperaturstrahlungsbereiches mit Hilfe von Photokathoden - insbesondere oberhalb von $\lambda = 2\,\mu m$ hätte eine drastische Vereinfachung und Kostensenkung der Kameratechnik zur Folge, da man die Vorteile der ersten und zweiten Kategorie von Nachtsichtgeräten praktisch kombinieren könnte. Die Vereinfachung entsteht u.a. dadurch, daß die ausgelösten Photoelektronen unmittelbar zur Bilderzeugung auf einem Leuchtschirm verwendet werden können, wie das beispielsweise bei den sogenannten Kaskadenröhren oder den Multi-Mikro-Kanal-Röhren geschieht.

Es sind in der Vergangenheit zahlreiche Lösungsvorschläge gemacht worden, um den Detektionsbereich von Photokathoden über $\lambda = 1\,\mu m$ auszudehnen.

Bei der Photoelektronenemission müssen die einfallenden Photonen mindestens die

Quantenenergie $h\nu_K$ = Austrittsarbeit ϕ

besitzen, um den Photoeffekt auszulösen, d. h. die Austrittsarbeit ist maßgebend für die Grenzfrequenz ν_K bzw. die Grenzwellenlänge $\lambda_K = c/\nu_K$ (c = Lichtgeschwindigkeit). Bei Halbleitern ist die Situation etwas modifiziert, da das Ferminiveau nicht besetzt ist. Bei einem p-Halbleiter, bei dem nur das Valenzband mit Elektronen gefüllt ist, muß das Photoelektron die Mindestenergie $E_G + E_A$ besitzen, um emittiert werden zu können (E_G = Bandabstand, E_A = Elektronenaffinität).

Die Austrittsarbeit der meisten Metalle beträgt etwa 4,5 eV, was einer Grenzwellenlänge von $\lambda_K = 0{,}28\,\mu m$ entspricht, d. h. es ist ultraviolettes Licht nötig, um Photoelektronen auszulösen.

Bei bekannten Photokathoden ist die Austrittsarbeit durch Oberflächenbehandlung z.B. Beschichtung mit Caesium oder Caesiumverbindungen auf Werte um etwa 1 eV abgesenkt, so daß auch Empfindlichkeit gegenüber sichtbarem Licht und teilweise im angrenzenden nahen Infrarot vorliegt.
Für eine noch weitergehende Reduzierung der Austrittsarbeit sind vor allem zwei Verfahren bekannt geworden:
Die NEA-Methode und die feldunterstützte Photoemission.

Bei den NEA-Photokathoden (Negative Elektronen-Affinität, J. Electron. Mater. 3, 9 (1974)) wird durch eine starke Verbiegung der Bandkanten erreicht, dass das Vakuumniveau E_{vac} unter die Leitfähigkeitsbandkante E_L abgesenkt wird. Die Elektronenaffinität als Differenz dieser beiden Grössen ($E_A = E_{vac} - E_L$) wird dadurch negativ, so dass Elektronen, die ins Leitfähigkeitsband angeregt wurden, den Festkörper verlassen können. Obwohl NEA-Kathoden seit 20 Jahren bekannt sind undim Labor gute Quantenausbeuten gemessen wurden, ist die praktische Realisierung bisher wenig ermutigend verlaufen, vor allem aufgrund fertigungstechnischer Schwierigkeiten. Ausserdem weisen NEA-Kathoden einen prinzipiellen Nachteil auf, da die eingesetzten Halbleiter - z.B. Galliumarsenid und Silizium - aufgrund des Bandabstandes ebenfalls zu einer Begrenzung des Spektralbereiches führen; die Absorptionskante liegt bei $\lambda_K = 1{,}12\,/\mu m$ (Si) bzw. $\lambda_K = 0{,}92\,/\mu m$ (GaAs).

Bei der feldunterstützten Photoemission wird der bekannte elektrische Spitzeneffekt ausgenützt. Durch die an Spitzen auftretenden hohen Feldstärken wird die Potentialbarriere an der Festkörperoberfläche in ihrer Höhe und in ihrer Breite reduziert. Die ohne elektrisches Feld stufenförmige Abhängigkeit der potentiellen Energie eines Elektrons vom Abstand von der Metalloberfläche wird bei Gegenwart eines starken elektrischen Feldes zu einem niedrigeren Wall deformiert. Aufgrund des Tunneleffektes können auch Elektronen den Festkörper verlassen, deren Energie kleiner ist als

die Austrittsarbeit. Bei Metallen werden Elektronen aus Zuständen unmittelbar unter dem Ferminiveau emittiert. Das Feldelektronenmikroskop ist eine bekannte praktische Anwendung dieses Effektes.

Photofeldkathoden (PFE-Kathoden) sind bisher versuchsweise mit Halbleitermaterialien realisiert worden (IEEE Trans. Electr. Dev. 21, 785, 1974). Dazu wird auf einem Halbleiterkristall z.B. aus Silizium durch selektives Ätzen eine Vielzahl von Spitzen erzeugt. Der typische Krümmungsradius der Spitzen ist r = 100 Å, während der Abstand zwischen den Spitzen bei etwa 2 h = 20 µm liegt. Eine schematische Darstellung ist in Figur 1 gezeigt. Das Verhältnis der emittierenden Fläche zur Gesamtfläche r^2/h^2 beträgt in diesem Fall $2,5 \cdot 10^{-8}$. Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, ist es erwünscht, dass nicht nur Photoelektronen, welche in unmittelbarer Nähe der Spitzen erzeugt werden, die Oberfläche verlassen können, sondern dass ein möglichst grosser Bereich des Kristalls zum Photostrom beiträgt. Dies wiederum kann nur geschehen, wenn zwei elementare Voraussetzungen erfüllt sind:

- Die Eindringtiefe des Lichtes muß groß gegen die Spitzenhöhe h sein.
- Die Reichweite der Photoelektronen im Festkörper (Diffusionslänge) muß etwa gleich der Eindringtiefe sein, die im Material erzeugten Elektronen sollen ja die Oberfläche erreichen können.

Es hat sich herausgestellt, dass auf der Basis von schwach dotiertem p-Typ Siliziummaterial günstige Werte von Eindringtiefe und Diffusionslänge in der Grössenordnung von 100 µm liegen. Aus diesem Beispiel wird auch verständlich, dass Photofeldemitter zur Zeit nur auf der Basis von halbdurchlässigem Halbleitermaterial zu bewerkstelligen sind. Bei Metallen ist die Eindringtiefe des Lichtes aufgrund der hohen Elektronendichte auf etwa ein Zehntel der Lichtwellenlänge beschränkt, so dass metallische Strukturen nach Art der Figur 1 nur in der Umgebung der Spitzen photoempfindlich sind und somit die Detektorempfindlichkeit, bezogen auf die Gesamtfläche, verschwindend klein wird.

Die bekannten Halbleiter-Photofeldemitter sind mit einigen gravierenden Nachteilen belastet, welche einen erfolgreichen Einsatz für IR-Photokathoden in Frage stellen:

- Der endliche Bandabstand des verwendeten Halbleiters führt wiederum zu einer Grenzwellenlänge, ähnlich wie bei NEA-Kathoden und herkömmlichen Photokathoden.

- Die Aktivierung von Photoelektronen im gesamten Oberflächenbereich zwischen den Spitzen, die einerseits für eine hinreichende Quantenausbeute unerläßlich ist, hat einen unerwünschten und unvermeidbaren Nebeneffekt: Es entsteht ein sehr hoher Dunkelstrom, aufgrund thermischer Anregung aus stets vorhandenen Oberflächen-

zuständen. Aufgrund der grossen Diffusionslänge und des Feldeinflusses gelangen die thermisch erzeugten Elektronen, ähnlich wie die Photoelektronen mit nahezu 100% Wahrscheinlichkeit in den Spitzenbereich und werden emittiert. Ein Betrieb ist daher nur bei starker Kühlung der Halbleiterkathode möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Photodetektor für den Infrarot-Bereich oberhalb von $\lambda = 1\,\mu m$ zu schaffen, der folgende Eigenschaften besitzt:

- hohe Quantenausbeute,
- niedriger Dunkelstrom,
- einfache, zuverlässige Herstellungstechnik auch auf gekrümmten Flächen.

Weitere erwünschte Eigenschaften sind:

- hohe zulässige Betriebstemperaturen,
- keine Kühlung,
- gute Umgebungsstabilität,
- keine Caesium-Oberflächenbehandlung und
- lange Lebensdauer.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Photodetektor mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

Ausführungen des erfindungsgemässen Photodetektors und ein Herstellungsverfahren für seine photoempfindliche Schicht sind Gegenstände von Unteransprüchen.

Der Transport der Photoelektronen zur Spitze verläuft bei der erfindungsgemässen Whiskerstruktur (Nadelstruktur) grundsätzlich anders als bei makroskopischen Halberleiterkristallen. Da in Metallen keine Bandlücke vorhanden ist, ist die Lebensdauer des Photoelektrons wesentlich kürzer, d. h. es relaxiert in kurzer Zeit und gibt seine ganze Anregungsenergie ans Gitter ab, bis es sich im Gleichgewicht mit den übrigen Elektronen befindet. Die mittlere freie Weglänge wird zudem durch die schlanke Form der Nadeln auf typische Werte von 100 Å begrenzt. Der mittlere Energieverlust pro Streuung des Elektrons an einem Gitteratom oder an der Oberfläche beträgt bei Raumtemperatur etwa 0,01 eV. Bei einer Anregung mit Infrarotstrahlung von z.B. $\lambda = 2\,\mu m$, also einer Quantenenergie von 0,62 eV, wird das Elektron rund 60 Stöße erfahren, bis es thermalisiert ist und in dieser Zeit einen Weg von etwa 0,6 µm zurücklegen. Da die Absorptionslänge für 2 µm-Strahlung in der Nadelstruktur ebenfalls in der Grössenordnung von 1 µm liegt, wird ein beträchtlicher Teil der "heissen" Elektronen in den Spitzenbereich gelangen, wo er vom äusseren Feld abgesaugt wird. Elektron-Elektron-Stöße können unter diesen Umständen vernachlässigt werden.

Nach der bisherigen Erkenntnis wird das Emissionsverhalten der erfindungsgemässen Metallstruktur noch durch einen anderen Effekt geprägt, welcher sich für Bildwandlungszwecke als sehr bedeutend erweisen kann. Der Teil der angeregten

Elektronen, welcher thermalisiert, ohne die Spitze zu erreichen, gibt seine gesamte Energie an das Metallgitter ab und erwärmt es dadurch. Mit zunehmender Temperatur steigt die Zahl der Elektronen in einem Energieintervall oberhalb der mittleren Elektronenenergie (Verbreiterung der Fermienergieverteilung). Diese thermisch angeregten Elektronen haben eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit in der Potentialschwelle, der Gesamtemissionsstrom nimmt dadurch deutlich zu.

Der Gesamtemissionsstrom setzt sich also zusammen aus direkt emittierten Photoelektronen (Photoemission) und indirekt durch Erwärmung emittierten Elektronen (Thermoemission), so dass insgesamt eine sehr hohe Empfindlichkeit entsteht. Der relative Anteil der beiden Emissionsarten kann durch Dimensionierung der Struktur, durch Materialauswahl und Betriebstemperatur gezielt beeinflusst und auf die jeweilige Aufgabe angepasst werden. Die optische Emission ist vorteilhaft für schnell ansprechende Detektoren, während die thermische induzierte Emission aufgrund ihres Speicher- und Kumulationseffektes besonders für Bilderfassung mit mechanischer oder elektronischer Abtastung geeignet ist.

Durch die spezielle Mikrostrukturierung lässt sich eine Reihe von vorteilhaften Effekten kombinieren:

- Die Eindringtiefe des Lichtes wird wesentlich gesteigert. Während sie bei kompakten Metallen weniger als ein

Zehntel der Wellenlänge beträgt, kann sie je nach Packungsdichte und Metallart bis zu einem Mehrfachen der Wellenlänge betragen.

- Die Metallmikrostruktur ist ein hervorragender Lichtabsorber, d. h. Reflexionsverluste können hier vernachlässigt werden, während sie bei Halbleiter-PFE-Kathoden bei 30% liegen.
- Die einfallende Strahlung wird flächenhaft absorbiert, obwohl die Querschnittsfläche der Nadeln nur einen Bruchteil (1/2 bis 1/10) der Grundfläche beträgt. Da die Strukturelemente viel kleiner als die Wellenlänge sind, verläuft die Absorption nicht nach den Regeln der geometrischen Optik, sondern nach einem Prozeß, der als kohärente Anregung von Streuzentren beschrieben werden kann. Es entfällt somit die bei makroskopischen PFE-Kathoden trivialerweise vorhandene Bedingung, dass auch die Täler zwischen den Spitzen zum Photoeffekt beitragen müssen.
- Metalle besitzen im Gegensatz zu Halbleitern keine Bandlücke, welche durch Photoanregung überwunden werden muß. Damit entfällt grundsätzlich die Abschneidebedingung; es gibt keine Grenzwellenlänge λ_K.
- Die Verwendung von Metallkristalliten statt ultrareiner, perferkter Halbleiterkristalle eröffnet entscheidende fertigungstechnische Vorteile:
  Einfache kostengünstige Herstellungsweise durch die unten beschriebenen elektrochemischen Beschichtungsverfahren, Herstellung großflächiger sowie beliebig

gekrümmter Kathoden, Einsatz umgebungsstabiler und betriebsfester Materialien, weite Beeinflußbarkeit der Betriebscharakteristik durch die Bandstruktur der eingesetzten Metalle sowie der Geometrie der Nadelstruktur.

Das Dunkelstromverhalten ist bei der Metallwhiskerstruktur wesentlich günstiger als bei PFE-Halbleiterkathoden, da Metalle aufgrund der fehlenden Bandlücke nicht das Phänomen der Oberflächenzustände und der hohen Diffusionslängen zeigen. Der Dunkelstrom der erfindungsgemässen Photokathode wird bei konstanter Betriebstemperatur allein durch das äussere Feld bestimmt, kann also mittels der Ziehspannung oder einer Hilfsspannung sehr sensibel auf einen optimalen niedrigen Pegel eingeregelt werden. Da weder eine Abschneidebedingung noch Reflexionsverluste vorhanden sind, können einfallende Photonen durch optische und thermische Anregung mit maximaler Quantenausbeute erfasst werden. Die Empfindlichkeitsschwelle wird allein durch Rauscheffekte begrenzt.

Die Flächenauflösung einer Metallstrukturkathode ist unvergleichbar höher als bei herkömmlichen Detektoren mit konkreten Elementen wie Photodiodenarrays, PFE-Halbleiterkathoden oder polykristallinen Beschichtungen. Da die Nadelabstände kleiner als die Lichtwellenlänge sind, ist das Auflösungsvermögen des erfindungsgemässen Detektors sogar

grundsätzlich noch besser als das der optischen Abbildung. In realen Systemen, wo die Auflösung ohnehin durch andere Komponenten begrenzt wird, macht sich der mikroskopische Charakter der Nadelstruktur jedoch in anderer Hinsicht positiv bemerkbar.

Das soll im Beispiel der Vidoconröhre erörtert werden: Der Elektronenstrahl heutiger Vidoconröhren hat einen Durchmesser an der Sensorschicht (Retina) von typischerweise 35 /um, während der Nadeldurchmesser der erfindungsgemässen Struktur nur 0,01 /um beträgt. Ein Bildpunkt wird also durch die gemeinsame Wirkung von rund 10^6 benachbarten Spitzenemittern erzeugt. Durch diesen Umstand werden die im Nahbereich unvermeidlichen material- und herstellungsbedingten Schwankungen im Emissionsverhalten der Spitzen weitgehend ausgeglichen. Ausserdem wird die Strombelastung der Whisker auf ein tolerierbares Maß im Picoamperebereich abgesenkt, bei der eine Eigenerwärmung oder ein Ausbrennen der Nadelspitzen nicht auftreten kann.

Die Möglichkeit, den erwähnten Thermoemissionseffekt zur Infrarotstrahlungsdetektion einzusetzen, ist bislang nicht erkannt bzw. realisiert worden, allenfalls wurde dieser Effekt als Störung in Form hoher Dunkelströme registriert. Die Erfindung definiert also neben den bekannten thermischen Detektoren - diese basieren auf den vier Prozessen: Bolometereffekt, thermovoltaischer Effekt, thermopneumatischer

Effekt und pyroelektrischer Effekt - eine neue technisch relevante Detektorart mit bemerkenswerten Eigenschaften:

- Extrem kurze Ansprechzeiten und höchste Empfindlichkeit aufgrund der sehr kleinen eingesetzten Masse der Nadeln (1 /um lang, 10 nm stark).
  Zum Vergleich: pyroelektrisch empfindliche Schichten sind durchgehend 30 /um dick.

- Der Hauptvorteil des erfindungsgemässen thermischen Detektors dürfte jedoch daraus resultieren, dass er in "Emission" arbeitet, im Gegensatz zu allen herkömmlichen thermischen Sensoren, und dadurch Photomultiplier und Bildwandlerröhren für das mittlere und ferne Infrarot ermöglicht, also Nachweiselemente, welche heute noch nicht verfügbar sind.

- Der Dualismus von optisch und thermisch erzeugter Elektronenemission bietet nicht nur den eingangs erwähnten Vorteil, die Grenzwellenlänge in den Übergangsbereich von Restlicht und Wärmestrahlung (1 - 2 /um-Band) zu verschieben, sondern rückt die Verwirklichung einer "multispektralen" Bildröhre, welche sowohl im Sichtbaren als auch im nahen Infrarot und im Wärmestrahlungsbereich arbeiten kann, in den Bereich des Möglichen.

Herstellungsverfahren

Der Einsatz von Mikrostrukturen der beschriebenen Art als Flächenemitter oder als Bildwandler erfordert, dass die

Geometrie der Nadeln, also Nadelhöhe, Spitzenradius und Spitzenabstand im höchsten Maße gleichmäßig ausgebildet werden kann. Es wurde nun gefunden, dass diese schwierig erscheinende Aufgabe mit einem verhältnismäßig einfachen elektrochemischen Verfahren in zwei Schritten gelöst werden kann, das nachfolgend beschrieben wird.

In einem ersten Schritt wird auf einem geeigneten leitfähigen Substrat durch anodische Oxidation eine dünne, poröse Oxidschicht erzeugt. In den Oxidporen werden im zweiten Schritt auf galvanischem Wege metallische Keime erzeugt, welche in Form von Whiskern schließlich über die Oxidoberfläche hinauswachsen. Ähnliche Verfahren sind auf dem Gebiet der Herstellung von Solarabsorberschichten bekannt (z.B. DE-AS 26 16 662, DE-AS 27 05 337).

Zum ersten Schritt:

Zur optimalen Ausbildung der porigen Oxidmaske muß eine Reihe von Bedingungen bezüglich des Substrates, des Elektrolyten sowie der Anodisierparameter erfüllt werden. Als Substrat kommen Metalle in Betracht, welche durch Anodisation dichte, festhaftende, elektrisch isolierende Oberflächenoxide liefern, wie beispielsweise Aluminium, Magnesium, Titan, Zinn, Tantal, Zirkon.

Um möglichst defektfreie Schichten aufzubauen, sind Verunreinigungen, Oberflächenstörungen und grobe Gefügefehler

zu vermeiden. Ideal ist die Verwendung von Einkristallen, obwohl sich auch auf polykristallinem Material genügend homogene Deckschichten erzielen lassen, da sich die Kornstruktur nicht unbedingt in der Oxidschicht fortsetzt. Photokathoden für Elektronenstrahl-Bildröhren sind vorteilhafterweise in "Transmission" zu betreiben, d. h. die Strahlung fällt von der Rückseite her auf die photoempfindliche Schicht, das Substrat muß dabei durchlässig sein und eine elektrisch leitfähige Elektrode tragen. Als geeignetes Substrat für die erfindungsgemässe Ausführung kommt in diesem Fall einkristallines Silizium oder Germanium in Frage.

Der Elektrolyt muß mindestens eine sauerstoffhaltige Verbindung, vorzugsweise verdünnte Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure oder Salzlösungen, Alkohole u.a. enthalten, um das Oxid bilden zu können. Andererseits muß der Elektrolyt ein gewisses Rücklösungsvermögen gegenüber dem Oxid unter dem Einfluß des anodischen Feldes besitzen. Bei richtigem Zusammenspiel dieser beiden Mechanismen bildet sich eine Oxidschicht von etwa 0,5 µm Stärke oder dicker aus, welche in gleichmässiger Verteilung zylindrische Poren besitzt. Die Poren sind als Strompfade zu betrachten, welche ein ständiges Fortschreiten der Oxid-Metall-Grenzfläche ins Substrat hinein ermöglichen. In den Poren findet eine starke Rücklösung des Oxides während des Anodisierungsvorganges statt. Am Grunde der Pore bildet sich eine dünne Oxidhaut,

die Sperrschicht, von wenigen nm Dicke. Diese Schicht ist vergleichbar mit der dünnen anodischen Oxidhaut, welche in nichtrücklösenden Elektrolyten entsteht und deren Dicke proportional zur Spannung aufwächst.

Dieses an sich bekannte Anodisierverfahren, welches in der Technik z.B. beim Eloxieren von Aluminiumwerkstoffen Verwendung findet, kann sehr vorteilhaft zur Ausbildung der erfindungsgemässen Oxidmaske herangezogen werden, da äusserst homogene und reproduzierbare Porenstrukturen entstehen. Zwar lässt sich die Wirkung eines Elektrolyten generell nicht voraussagen, für ein gegebenes System von Elektrolyt und Substrat können jedoch Porendurchmesser, Oxiddicke und Porenabstand auf systematische Weise durch Temperatur, Konzentration und Stromdichte eingestellt werden.

Zum zweiten Schritt:

Im zweiten Prozeßschritt werden aus metallsalzhaltigen Elektrolyten beginnend am Porengrund Metallwhisker eingelagert. Auch dieses Verfahren hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Eloxaltechnik (elektrolytische Einfärbung von anodischen Al_2O_3-Schichten). Der Unterschied besteht jedoch darin, dass hier die Metallstruktur aus der dünnen Oxidhaut herausragt, während dort in dicken Oxiden Metallpigmente eingelagert werden. Als günstiges Material für die Nadeln haben sich die Metalle Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom erwiesen, welche bei elektrochemischer Kristallisation

zu kolumnarem bzw. whiskerförmigem Wachstum neigen und relativ hohe Gitterstabilität gegenüber thermischer und elektrischer Belastung besitzen. Die Stärke und Höhe der Metallnadeln lässt sich in gewissen Grenzen, welche auch von der Oxidporenstruktur abhängen, durch die Abscheideparameter einstellen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungen ergeben sich aus den in den Figuren gezeigten Ausführungen.

Es zeigen:

Figur 1 einen Photofeldemitter nach dem Stand der Technik,

Figur 2 eine photoempfindliche Schicht eines erfindungsgemässen Photodetektors,

Figuren 3 und 4 Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahmen von photoempfindlichen Schichten,

Figuren 5 und 6 zwei erfindungsgemässe Photodetektoren als Bildwandlerelemente,

Figuren 7 und 8 zwei Aufnahmesysteme mit erfindungsgemässen Photodetektoren.

Figur 1 zeigt schematisch einen Querschnitt durch die photoempfindliche Schicht eines Halbleiterphotofeldemitters 2 nach dem Stand der Technik. Auf einem p-dotierten Halbleiterkristall 4 wurde durch selektives Ätzen eine Vielzahl von Spitzen 6 der Höhe h = 10 µm erzeugt. Der typische Krümmungsradius der Spitzen ist r = 100 Å, der Abstand zwischen

den Spitzen 6 liegt bei $2 \cdot h = 20\,\mu m$. Die Absorptionslänge W, die der Eindringtiefe des Lichtes entspricht, ist mit $100\,\mu m$ etwa so groß wie die Diffusionslänge l (Reichweite der Photoelektronen). Weitere Eigenschaften des Photofeldemitters sind bei der Würdigung des Standes der Technik beschrieben.

Figur 2 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die Photokathode 8 eines erfindungsgemässen Photodetektors. Auf einem Grundmetall 10 befindet sich eine poröse Oxidmaske 12, in deren Porenkanälen 13 Metallwhisker (Stäbchen oder Nadeln) 14 abgeschieden sind, die die Oxidoberfläche 16 überragen. Typische und günstige Werte sind:

Dicke der Oxidschicht 12:	$0{,}1 - 0{,}3\,\mu m$
Porenabstand a:	300 - 600 Å
Porendurchmesser: (unverdichtet)	200 - 400 Å
Stäbchenlänge l:	$1\,\mu m$
Stäbchendurchmesser:	100 - 200 Å
Radius r der Spitzen 18:	50 Å

Die Absorptionslänge W beträgt dann ungefähr 1 bis $2\,\mu m$. Die Bedingung $W > l$ ist bei Verwendung eines Metallsubstrats 10 sinnvoll. Die Metallwhisker 14 berühren in der gezeigten Ausführung das Grundmetall 10. Die gezeigte Metallstruktur kann als photoemittierende Kathode eingesetzt werden. Die in der Regel nach dem Oxidieren vorhandene Sperrschicht

zwischen Grundmetall 10 und den Stäbchen 14 ist entfernt worden, damit die Nadeln 14 in direktem galvanischem Kontakt mit dem leitfähigen Substrat 10 stehen. Die selektive Auflösung der Sperrschicht gelingt durch anodisches Ätzen in einer nicht oxidierenden Säure, welches das Substrat 10 nicht oder nur schwach angreift.

Soll die erfindungsgemässe Metallstruktur dagegen als photoempfindliche Retina in einer Vidiconröhre eingesetzt werden, so ist es vorzuziehen, die Sperrschicht nicht zu entfernen, sondern eher zu verstärken. Die Nadeln 14 bilden dann gegenüber dem Substrat 10 eine Vielzahl konkreter Kondensatoren, welche sich bei Photoneneinstrahlung aufgrund der Elektronenemission nadelseitig positiv aufladen.

Figur 3 zeigt eine Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)-Aufnahme der Oxidmaske 12 im Querschnitt. Die Porenkanäle 13 sind zur besseren Erkennbarkeit durch Ätzen stark erweitert. Die Vergrösserung beträgt 24 000. Zu Erkennen ist die Vielzahl der senkrecht zur Oxidoberfläche 16 stehenden Poren 13.

Figur 4 zeigt eine REM-Aufnahme einer fertigen Metallstruktur-Photokathode 8 im Draufblick in 20 000-facher Vergrösserung. Zur besseren Erkennbarkeit der Nadeln wurde die Oberfläche mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Dadurch entsteht die streichholzkopfartige Verrundung der an sich

spitz auslaufenden Nadeln 18. Zu Erkennen ist die teppichartige Struktur, die durch die Vielzahl der nebeneinanderstehenden Stäbchen 14 gebildet wird.

Figur 5 zeigt einen erfindungsgemässen Photodetektor 20, der als Bildwandlerelement mit Sekundärelektronenverstärkung und Leuchtschirm ausgebildet ist. In einer vakuumdichten Fassung 22 befinden sich in Lichteinfallsrichtung hintereinander ein IR-Fenster 24, eine IR-transparente Unterlage 26, die aus Oxidmaske 12 und den Nadeln 14 bestehende photoempfindliche Schicht 28, ein Multi-Mikrokanalverstärker 30 und ein Leuchtschirm 32.
Ein Objektfeld wird mittels einer Infrarotoptik (nicht gezeigt) auf die Photokathode 26, 28 mit transparentem Substrat 26 abgebildet. Wie bei herkömmlichen Restlichtverstärkern liegt der Sekundärelektronenvervielfacher 30 auf Anodenpotential. Der beschleunigte und verstärkte Elektronenstrom trifft dann auf den Leuchtschirm 32. Das entstehende Bild wird direkt beobachtet oder mittels Faseroptik, Lichtverstärkerröhren oder auf elektronischem Wege weiterverarbeitet.

Figur 6 zeigt ein Photodetektor 33 zur Durchführung eines bisher nicht bekannten Bildwandlerverfahrens, bei dem die Wirkung der erfindungsgemässen Photokathode direkt gekoppelt wird mit einem Plasmaanzeigeelement.
In der vakuumdichten Fassung 34 liegen in Lichteinfallsrichtung hintereinander ein IR-Fenster 36, ein Anodenraum 37

mit einer Gitteranode 38, eine Photokathode 40, bestehend aus photoempfindlicher Schicht 28 auf einer metallischen Unterlage 10, und einer isolierenden Schicht 41, ein Plasmagasraum 42 und ein Sichtfenster 44 mit elektrisch leitender Beschichtung 48.

Die Photokathode 40 ist in diesem Fall als ein Multielement-Detektorfeld ausgebildet. Die Detektorelemente sind untereinander und gegen den Plasmagasraum 42 elektrisch isoliert (41) und besitzen eine Größe von etwa 1 mm^2. Die photoempfindliche Schicht 28 des Detektorfeldes ist zum Objekt hin gerichtet und liegt einer Gitteranode 38 gegenüber. Der Gasraum 42 auf der Rückseite des Detektorfeldes wird vom Sichtfenster 44 begrenzt, welches eine elektrisch leitfähige transparente Beschichtung 48 trägt und als Gegenelektrode (Plasmaelektrode) fungiert. Der Anodenraum 37 ist evakuiert, im Plasmaraum 42 befindet sich Gas bei niedrigem Druck, z.B. 0,1 mbar. Zwischen Anode 38 und Gegenelektrode 48 wird eine Spannung gelegt, welche sich aus einem Gleichspannungsanteil und einer überlagerten Wechselspannung zusammensetzt; das Detektorfeld 40 wird nicht angeschlossen. Der Gleichspannungsanteil wird wie bei den anderen Ausführungsformen so eingeregelt, dass ein niedriger Dunkelstrom vorliegt. Die Wechselspannung hat die Aufgabe, das Potential des Detektorfeldes 40 in der Nähe des Potentials der Gegenelektrode 48 festzuhalten, solange keine Einstrahlung stattfindet, was ohne weiteres durch die unterschiedlichen Abstände und die dielektrischen Eigenschaften der Detektor-

unterlage gelingt. Wird ein Detektorelement bestrahlt, gibt es Elektronen ab und lädt sich positiv auf, d. h. der Potentialunterschied zur Gegenelektrode 48 wird grösser und die Zündspannung des Plasmas wird überschritten. Das einmal gezündete Plasma reduziert den Innenwiderstand im Gasraum 42, so dass das Plasma wieder erlöscht, wenn nicht fortwährend weiter eingestrahlt wird.

Neben diesem einfachen Betrieb ist eine Reihe von speziellen Betriebsarten denkbar, wie sie ähnlich bei den bekannten Plasmapanels entwickelt wurden, z.B. Speicherbetrieb mit überlagerten Pulsen, alternierender Betrieb mit ständigem Aufladen des Detektorelementes durch IR-Bestrahlung und anschliessendem Entladen durch Plasmaanregung.

Figur 7 zeigt ein Aufnahmesystem (Kamera) 50 mit einem erfindungsgemässen Photodetektor 52 mit detektorseitiger Abtastung. Dem Photodetektor 52 vorgeschaltet ist ein optisch mechanisches Abtastsystem 51. Der Photodetektor 52 besteht aus einem vakuumdichten Gehäuse 54, einem IR-Fenster 56, einer Gitteranode 58 und der photoempfindlichen Schicht 28 auf Metallsubstrat 62. Das optomechanische Abtastsystem (Rastersystem) 51 leitet die Strahlung eines Objektfeldes auf das Detektorfeld 28, aber nicht simultan wie bei einer optischen Abbildung, sondern z.B. derart, dass nur jeweils ein kleiner Ausschnitt des Gesichtsfeldes über das Detektorfeld 28 geführt wird. Auf diese Weise werden die Signale des

Objektfeldes zeitlich nacheinander vom Detektorfeld 28 ausgegeben und können anschliessend mittels eines Signalprozessors auf einem Sichtgerät wieder dargestellt werden. Es sind viele Abwandlungen dieses Prinzips bekannt, z.B. objektseitige Abtastung, zeilenweise Abtastung usw.. Die dargestellte detektorseitige Abtastung bietet sich für die erfindungsgemässe Sensorschicht an, da diese besonders großflächig und homogen herstellbar ist. Vorteilhaft an dieser Anordnung ist die nahezu unbegrenzte geometrische Auflösung, die einfache Herstellungstechnik der Sensorschicht 28 auf metallischem Substrat 62, der Wegfall von integrierten Multiplexschaltungen und der geringe optische und konstruktive Aufwand der Kamera 50.

Figur 8 zeigt ein Aufnahmesystem 64 mit Elektronenstrahlabtastung (Vidiconbildröhre). Dabei dient die erfindungsgemässe Photodetektorschicht als Retina (Photokathode). Die Bildröhre 64 hat folgenden Aufbau:
Die Lichteintrittsseite des vakuumdichten Gehäuses 66 wird von einem IR-Fenster 68 gebildet. Hinter dem Fenster 68 befindet sich die elektrisch leitende Rückseite 70 eines hochohmigen, transparenten Substrats 72, welches auf seiner Vorderseite die erfindungsgemässe lichtempfindliche Schicht (Photokathode) 60 trägt. Der Schicht 60 gegenüber liegt eine Gitteranode 74. Weiter hinten befindet sich eine Vorrichtung 76 zur Erzeugung eines Abtastelektronenstrahles 78. Die Röhre 64 ist umgeben von bekannten Ablenk- und Fokussierelementen 80. Der hochohmige, transparente Träger 72, der

auf seiner Rückseite 70 eine gut leitende Oberfläche trägt, kann z.B. aus einkristallinem Silizium mit rückseitiger n^+-Dotierung gebildet sein. Die Vorspannung der Retina 60 beträgt einige Volt positiv gegenüber der Glühkathode der Strahlerzeugung 76, so dass der Elektronenstrahl 78 mit niedriger Energie auf die Retina 60 trifft. Die Anodenspannung an der Gitterelektrode 74 wird auf optimalen Dunkelstrom eingestellt. Eine spezielle Strahlerzeugung 76 mit achsenversetzter Quelle und thermischer Abschirmung sorgt dafür, dass keine unerwünschte IR-Strahlung aus dem System auf die Retina 60 fällt.

Das Objektfeld (links, nicht gezeigt) wird mittels einer Infrarotoptik (nicht gezeigt) von der Rückseite her auf die Retina 60 abgebildet. Während der Bildwechselzeit des Systems von beispielsweise 1/25-Sekunde erfolgt eine positive Aufladung der Retina 60 durch Photoelektronenemission proportional zur Einstrahlungsintensität an den einzelnen Bildpunkten. Die Photoelektronen werden an der Gitteranode 74 abgesaugt. Der Elektronenabtaststrahl 78 löscht die Aufladung im Takt der Bildwechselfrequenz und legt die Oberfläche 60 auf das Potential der Glühkathode (in 76). Dabei entsteht ein der Aufladung proportionaler Verschiebungsstrom in der Retina 60 (Sperrschichtkapazität), der als Videosignal 82 wie üblich weiterverarbeitet, gespeichert und auf einem Bildmonitor wieder ausgelesen werden kann. Wie bei anderen Vidicons auch, müssen natürlich die eingehenden Parameter Retinakapazität, Retinaleitfähigkeit, Abtastfrequenz, Strahlintensität, Potentiale usw. sorfältig auf-

einander abgestimmt werden. Zur Erhöhung der Betriebssicherheit empfiehlt es sich in diesem Fall, die natürliche Sperrschicht der Oxidmaske 12 durch besondere Maßnahmen zu verstärken, z.B. durch eine Raumladungszone in der Halbleiterunterlage.

Beispiel zur Schichtherstellung:

Die photoempfindliche Schicht kann auf einer Unterlage aus Reinaluminium z.B. wie folgt aufgebracht werden:

Das Substrat wird zunächst auf übliche Weise in organischen oder alkalischen Medien entfettet, dann 5 Minuten in 5% Natronlauge bei 60°C gebeizt, in Wasser gespült und in 10% Salpetersäure bei Raumtemperatur kurz getaucht und nochmals sauber gespült. Nach dieser Vorbehandlung erfolgt der Aufbau der Oxidschicht in 10% Phosphorsäure bei einer Badtemperatur von 18°C und einer Wechselspannung von 16 Volt in 20 Minuten. Nach Zwischenspülung wird die Sperrschicht geätzt, in einer Lösung von 60 g/l $MgCl_2$ unter Anwendung von 6 Volt Wechselspannung für einige Minuten und anschliessend sofort gründlich gewässert.

Die Metallstruktur wird erzeugt in einem Bad aus 70 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ und 20 g/l Borsäure bei Raumtemperatur mit einer Wechselspannung von 12 Volt in 15 Minuten. Nach sorgfältiger Spülung in der Kaskade, zuletzt mindestens 10 Minuten in fliessendem deionisiertem Wasser, wird die Schicht an leicht erwärmter Luft getrocknet und möglichst sofort unter Vakuum gehalten bzw. weiterverarbeitet (gesealt).

26.04.1983
Ka/Sz

DORNIER SYSTEM GMBH

7990 Friedrichshafen

Reg. S 442

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Photodetektor zur Umwandlung von Infrarotstrahlung in ein elektrisches Signal mit einer in einer Vakuumröhre angeordneten photoempfindlichen Schicht, welche unter gleichzeitiger Wirkung von Einstrahlung und hoher äusserer elektrischer Feldstärke an Spitzen Elektronen emittiert, dadurch gekennzeichnet, dass die photoempfindliche Schicht (12, 14) im wesentlichen aus einer Vielzahl von dicht gepackten, senkrecht auf einer Unterlage (10) stehenden, metallisch leitfähigen Nadeln (14) besteht, deren Durchmesser und Achsenabstand mindestens eine Grössenordnung kleiner sind als die nachzuweisende Wellenlänge.

2. Photodetektor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Unterlage (10) elektrisch leitfähig ist und die Nadeln (14) der photoempfindlichen Schicht (12, 14) mit ihr in galvanischem Kontakt stehen.

3. Photodetektor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nadeln (14) der photoempfindlichen Schicht (12, 14) nicht in galvanischem Kontakt mit ihrer Unterlage (72) stehen, sondern gegen diese mindestens durch eine Sperrschicht isoliert sind.

4. Photodetektor nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtunterlage (26) für die nachzuweisende Strahlung durchlässig ist, dass mittels einer Infrarotoptik ein Objektfeld durch die Unterlage (26) hindurch auf die Schicht (28) abgebildet wird und dass die durch Photofeldemission erzeugten Elektronen direkt oder indirekt - z.B. nach Sekundärelektronenvervielfachung (30) - einen Leuchtschirm (32) anregen und dort das Objekt bildhaft sichtbar machen.

5. Photodetektor nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Photokathode (40), bestehend aus einer photoempfindlichen Schicht (28) und einer metallischen Unterlage (10), in Form konkreter voneinander getrennter Felder auf einer hochisolierenden zweiten Unterlage (41) befindet, dass mittels einer

Infrarotoptik ein Objektfeld von vorne auf die Sensorfelder (40) abgebildet wird, dass die durch Photofeldelektronenemission aufgeladenen Sensorfelder (40) auf ihrer Rückseite in einem gasgefüllten Raum mit einer Gegenelektrode (48) eine Gasentladung erzeugen und so das Objekt bildhaft sichtbar gemacht wird.

6. Photodetektor nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich die photoempfindliche Schicht (28) auf einer metallischen Unterlage (62) befindet, dass ein Objektfeld mittels eines optomechanischen Rastersystems (51) zeilenweise oder matrixartig auf die Schicht (28) abgebildet wird und durch Photofeldelektronenemission am Detektor (52) ein Videosignal erzeugt wird, welches z.B. mit Hilfe eines Signalprozessors und eines Monitors das Objektfeld bildhaft sichbar macht.

7. Photodetektor nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtunterlage (72) für die nachzuweisende Strahlung durchlässig ist, dass mittels einer Infrarotoptik ein Objektfeld durch die Unterlage (72) hindurch auf die Schicht (60) abgebildet wird, dass durch Photofeldelektronenemission eine Aufladung der Schicht (60) erfolgt, dass die Ladungsverteilung durch einen Elektronenstrahl (78) abgetastet und gelöscht wird und dadurch ein Videosignal (82) erzeugt wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer photoempfindlichen Schicht für einen Detektor nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Substrat (10) in einem ersten Schritt durch anodische Oxidation eine dünne, poröse Oxidschicht (12) erzeugt wird und in einem zweiten Schritt in die Poren galvanisch Metallnadeln (14) abgeschieden werden, die die Oxidschicht überragen.

0127735

Fig. 1

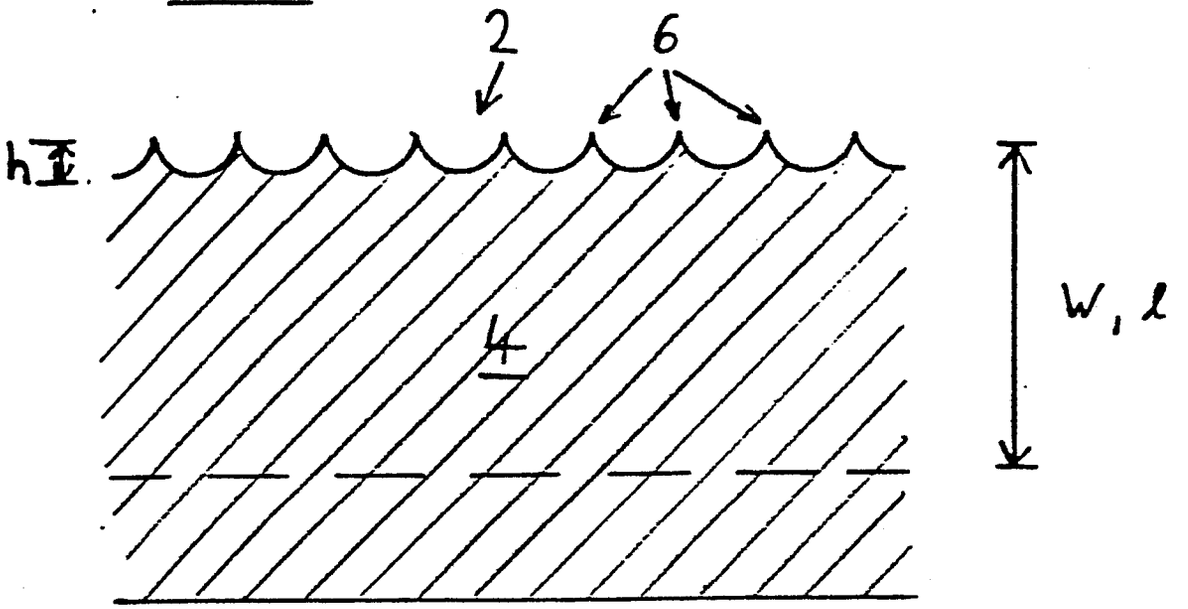


Fig. 2

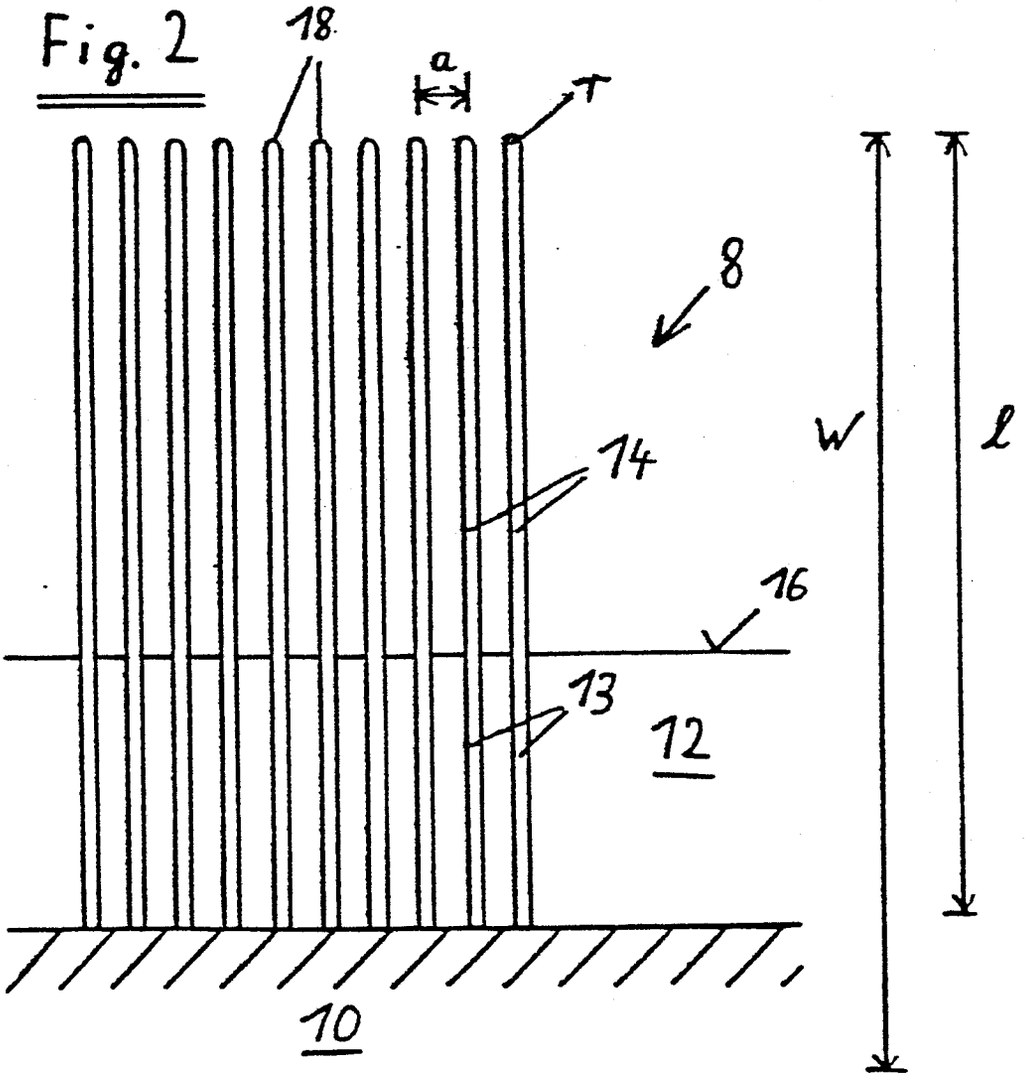


Fig. 3

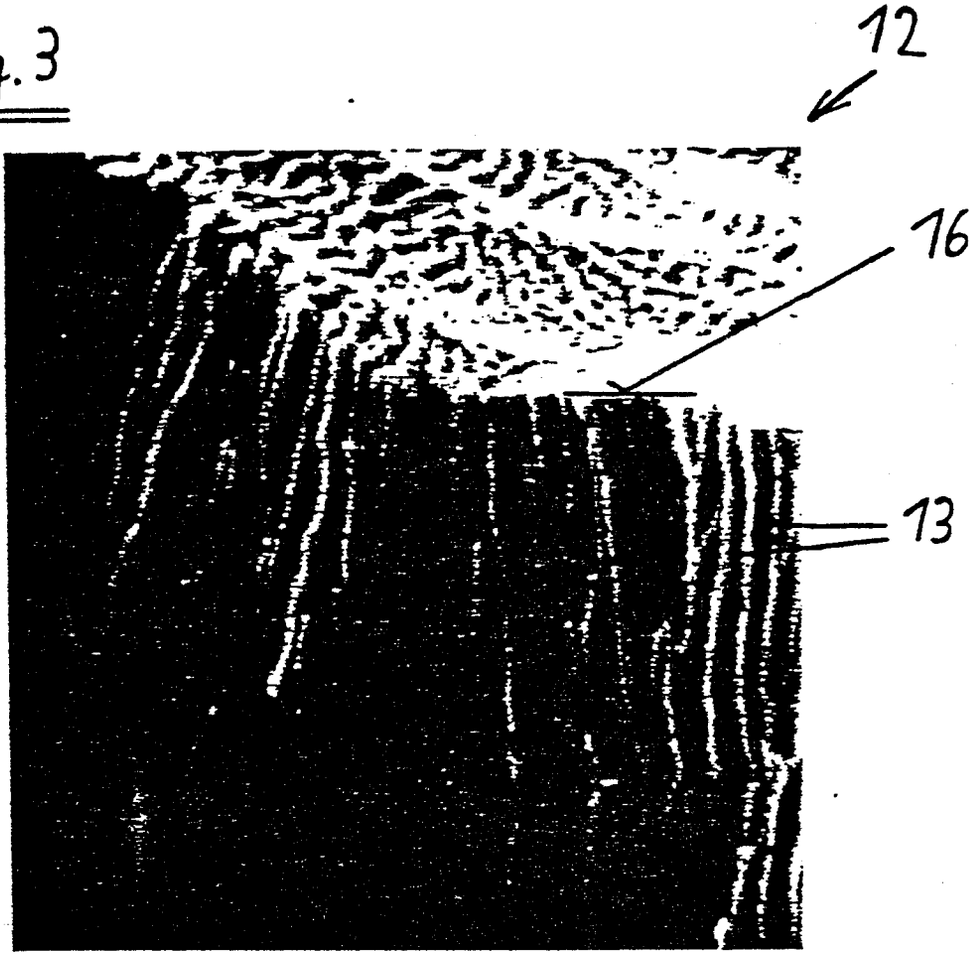


Fig. 4

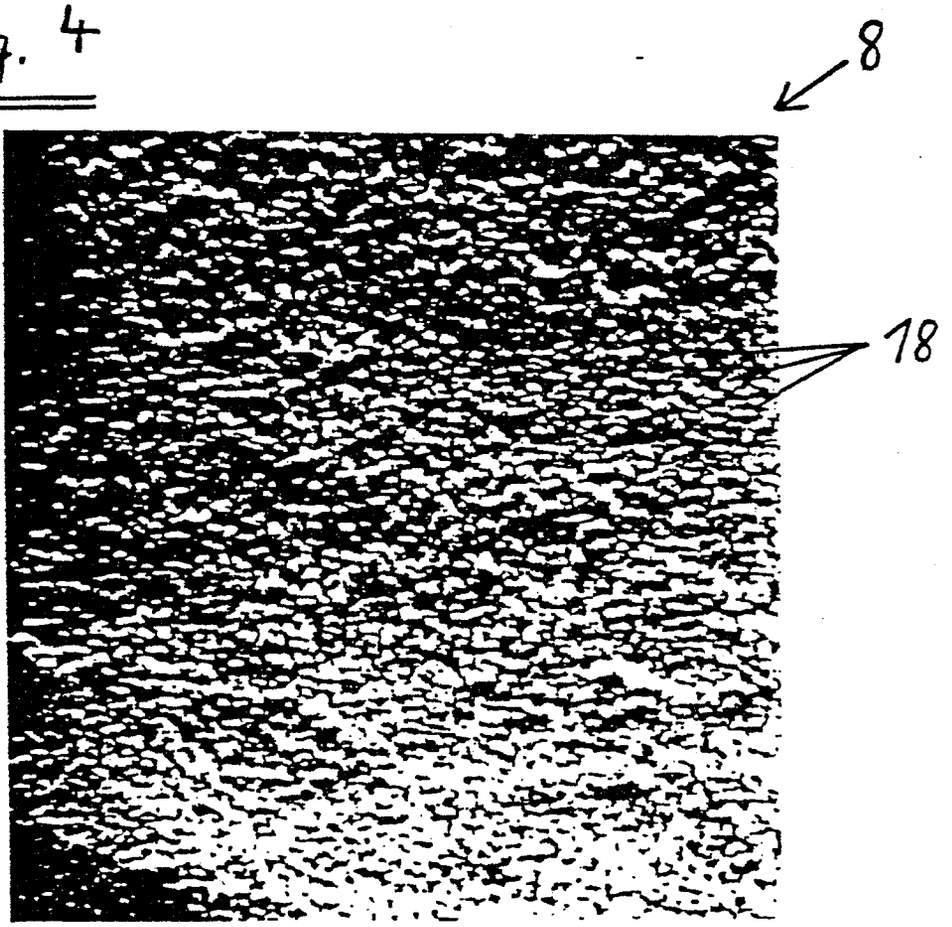


Fig. 5

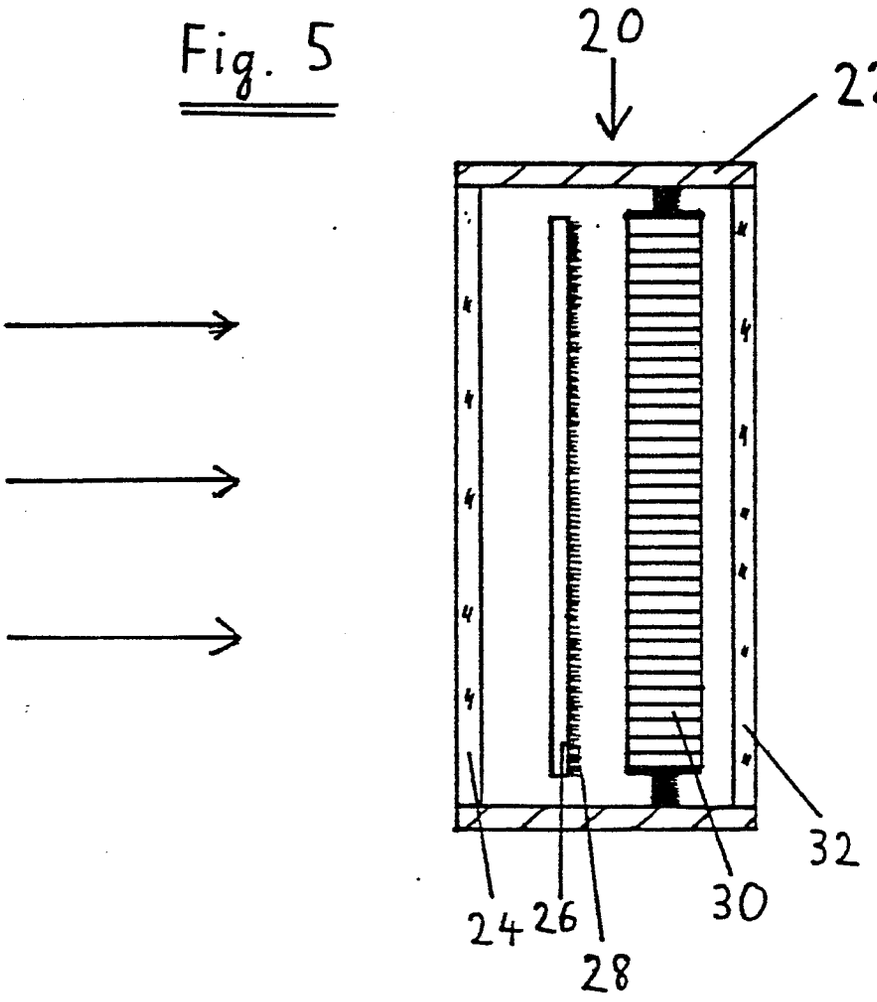


Fig. 6

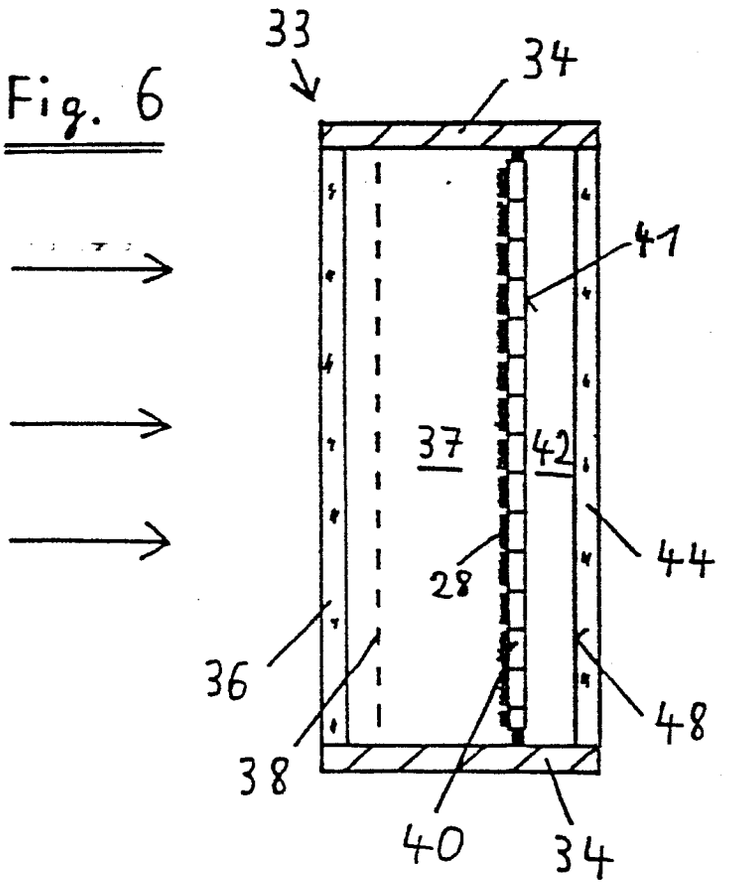


Fig. 7

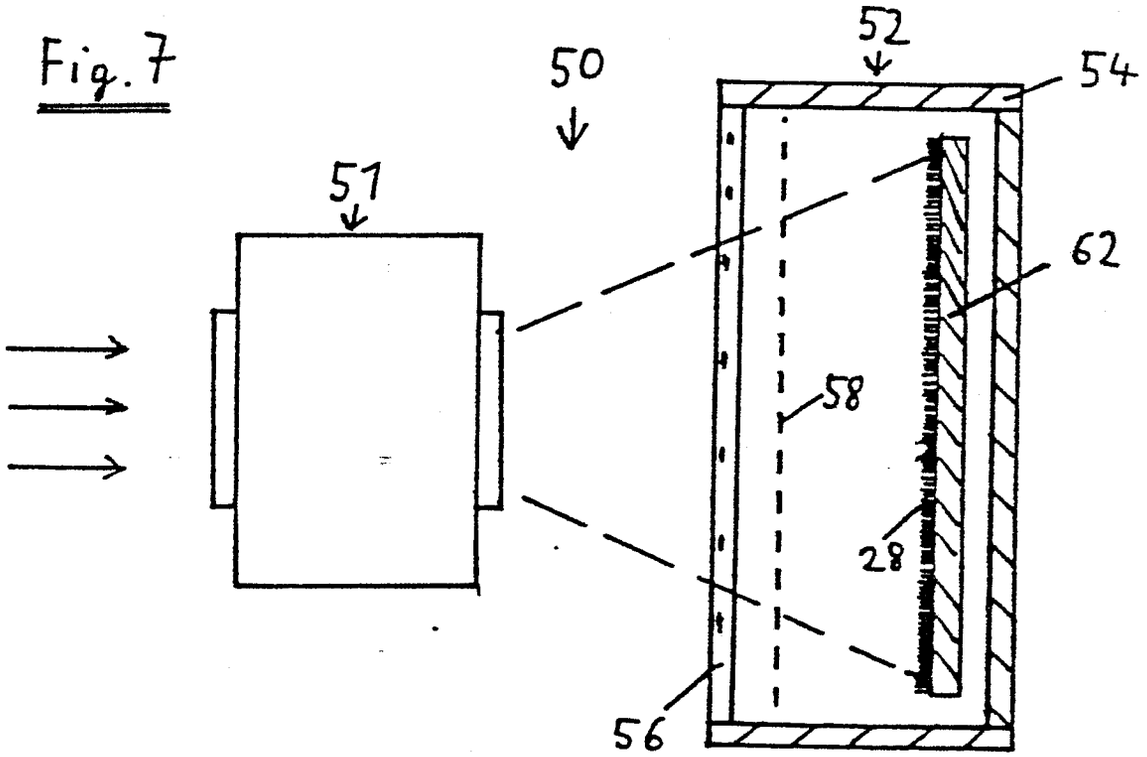
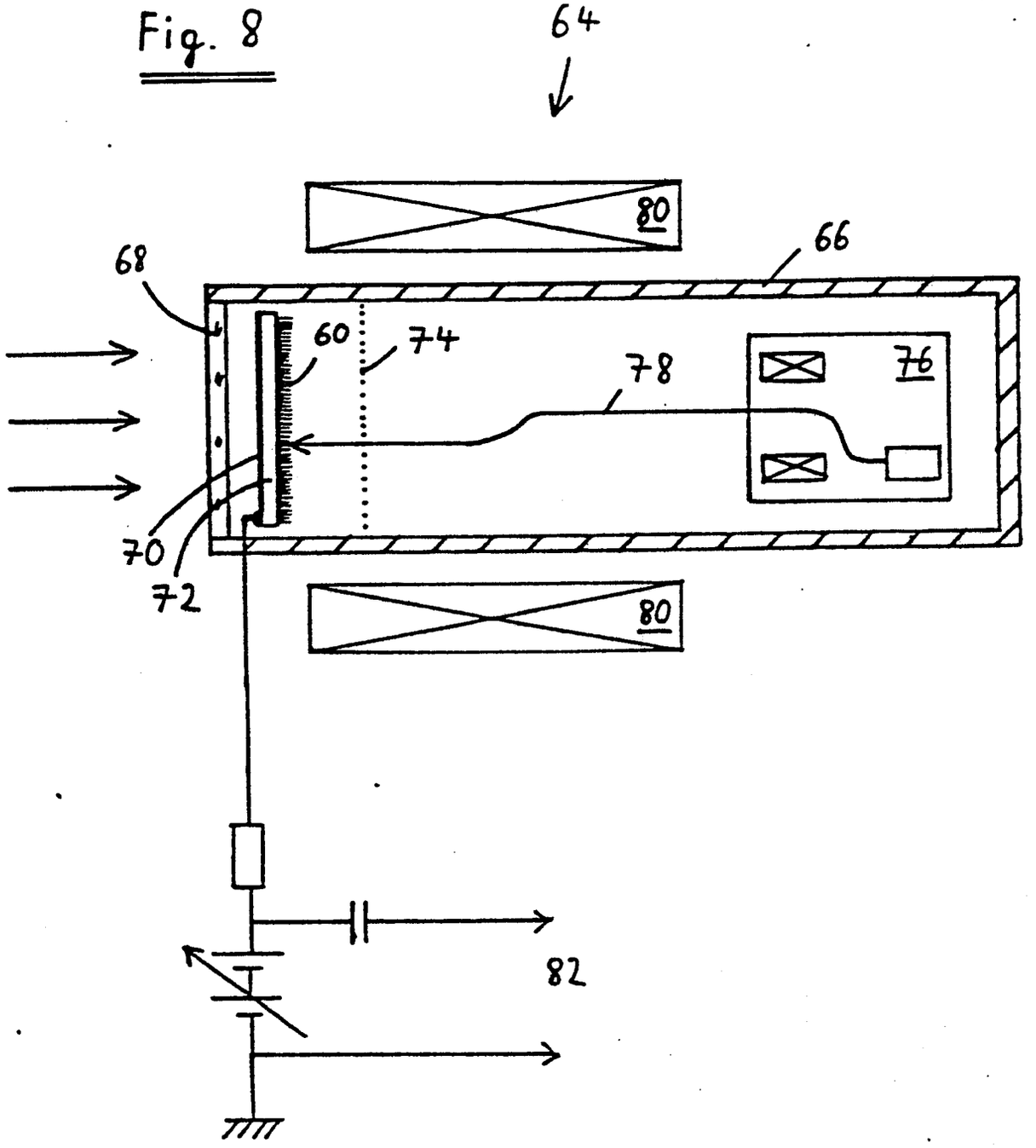


Fig. 8



Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 84102976.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	AT - B - 251 665 (EGYESÜLT IZZÓ-LÁMPA) * Seite 1, Zeilen 13-31 * --	1,8	H 01 J 40/06 H 01 J 1/34 H 01 J 43/08 H 01 J 17/49
A	DE - B2 - 2 715 470 (SIEMENS) * Spalte 3, Zeilen 31-52; Ansprüche 1-3 * --	1,8	H 01 J 31/49
A	US - A - 4 140 941 (ISE) * Fig. 1; Spalte 2, Zeilen 10-49 * --	1	
D,A	DE - B1 - 2 616 662 (DORNIER) * Spalte 3, Zeilen 29-36; Ansprüche 1-5 * ----	8	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)

H 01 J 40/00
H 01 J 1/00
H 01 J 31/00
H 01 J 43/00
H 01 J 17/00
H 01 J 9/00
H 01 J 29/00
H 01 J 37/00
C 25 D 11/00
C 25 D 7/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	01-08-1984	BRUNNER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument