

银-氧化铯薄膜中银量对光学特性的影响

李建平¹⁾ 刘惟敏 吴全德

(北京大学无线电电子学系)

1986年3月7日收到

提 要

本文讨论了激活良好的氧化铯膜中逐次加入银后在可见光和近红外范围内玻璃基底一侧和真空一侧的反射率 R_t , R_v 和透射率 T 的变化, 发现 R_v 随银量增加而增加, 而 R_t 随银量的增加先是变小而后增大. 薄膜的光吸收和银粒的光吸收随银量的增加而增加, 它的光电发射随银量的增加先是上升而后下降. 本文提出银粒分布不均匀的模型可以对这些现象进行解释.

一、引 言

氧化铯薄膜在光电发射材料中具有重要地位, 例如 III—V 族负电子亲和势阴极的表面覆盖层往往采用 Cs-O 层; 也可在氧化铯薄膜中增加银量而制成有银氧铯光电阴极特性的阴极. 文献 [1] 和有关文章²⁾ 曾对氧化铯薄膜的光学特性的实验结果和有关问题进行过讨论, 并介绍了其折射率 n , 消光系数 k 和复介电常数随波长的改变, 以及铯杂质含量对它的影响. 根据 Sommer^[2] 关于氧化铯的形成过程和化学成份的讨论, 可以认为铯量较多的氧化铯膜主要成份是 Cs_2O , 但所含杂质质量不同. 而我们感兴趣的正是 Cs_2O 半导体层.

1929 年发明的银氧铯光电阴极是第一种实用光电阴极, 它在电视和红外技术的发展中起过重要作用. 近年来对此种阴极又产生了极大的兴趣, 因为它是唯一可用来研究脉冲宽度小于 10ps 的 1.06 μm 钕激光的探测器^[3]. 法国巴黎天文台和法国原子能委员会的 Gex 等人于 1984 年在施特拉斯堡举行的“高速摄影和光子学”会议上发表了题为“s-1 光电阴极变像管”的论文^[3], 介绍了他们的研究成果, 也介绍了吴全德的论文^[4] 中关于银氧铯阴极的实验结果和理论要点, 以及用这些论点解释了他们的实验结果. 目前银氧铯阴极已可用于 1.3 μm 波长的光通信系统中. 文献 [5] 报道了苏联采用银氧铯阴极的变像条纹管用于记录 1.47 和 2.94 μm 波长皮秒脉冲宽度激光的情况. 超短激光脉冲将在物理、化学、生物及无线电电子学等的研究和发展中起重要作用.

我们曾从氧化铯膜逐步蒸积银来研究此种阴极的光学特性和导电特性. 文献 [6] 曾对氧化铯薄膜逐次蒸积银并烘烤处理后对电阻随温度的变化进行测定和分析讨论, 发现

1) 现在通信处: 北京中国科学院电子学研究所.

2) 李建平、吴全德, 中国真空学会第二届年会论文集第二卷 (1983), 195 页.

这些曲线随温度的变化是相当复杂的。这些结果可用随着银量的增加会形成银胶粒、银颗粒和最后出现迷津结构来解释,即把这些看成是在半导体基体中分散埋藏金属微粒的形成和生长的结果。可以认为这是一类新材料即金属微粒分散埋藏于半导体的典型。本文讨论这种材料的光吸收问题。

二、样品制备和测试方法

所采用的测试球形泡壳与测 Cs_2O 层光学特性的泡壳相同^[1]。首先在真空球形泡壳的顶端内部用冷冻法制备氧化铯膜,其制备方法见文献[1]。当铯层氧化之后要使蒸银装置彻底去气。经铯激活后,形成含多余铯杂质的氧化铯层。它呈土黄色或黄色。此时将实验泡壳封离排气台。

根据薄膜光学的测量方法^[7,8],可测出氧化铯层在 $0.4\text{--}1.1\mu\text{m}$ 波长范围内玻璃基底一侧和真空一侧的反射和透射数据,扣除光路上到达待测膜之前玻璃面的反射,算出玻璃衬底一侧待测层界面的反射率 R_f , 待测层真空一侧的反射率 R_v , 和透射率 T 。氧化铯膜样品 1 和 2 的光学特性曲线已在文献[1]中给出。

在激活良好的氧化铯膜上逐次蒸积银,蒸银有时是在室温下,有时是在约 90°C 的温度下完成的。室温下蒸银后,一般要在约 90°C 下烘烤 $5\text{--}10\text{min}$,使光电流达最大值。每次蒸积的银量是根据光电流的变化来掌握的。每次蒸银并加热处理之后,先测该膜光电发射积分灵敏度,再用光学方法测量该膜的 R_f , R_v 和 T 。由于银-氧化铯膜不满足均匀和各向同性的条件,因而从薄膜两侧测入射光的透射率是不相等的。我们取从玻璃基底入射光的透射率 T 。光学测量装置与文献[8]相似,详细可查阅有关资料^[9]。

三、实验结果和讨论

1. 光学数据随银量的变化

图 1 给出了文献[1]中 1 号和 2 号氧化铯膜各次蒸银后 R_f , R_v 和 T 的变化。从图 1 可见,随着银量的增加, R_f 先是下降,而后上升;而 R_v 则持续上升。因而, R_f 和 R_v 曲线之间的垂直距离拉开,尤其是长波部分更为明显。这些曲线的峰谷位置和数值大小也发生一些变化。

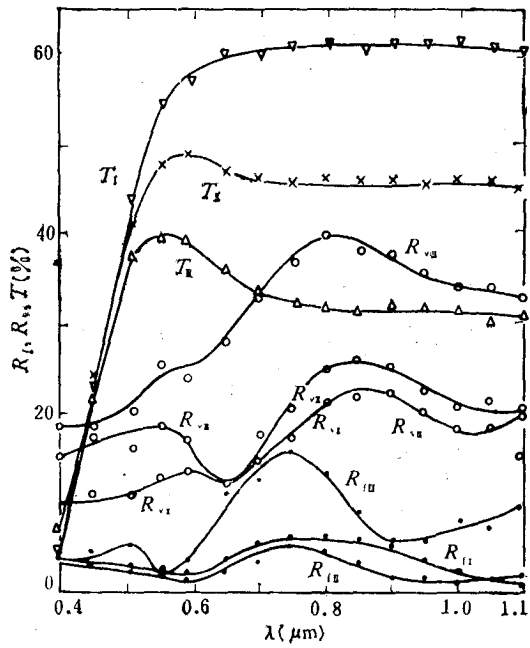
透射率 T 在 $\lambda < 0.55\mu\text{m}$ 波长区域主要决定于氧化铯薄膜,它随银量的增加变化不大。在 $\lambda > 0.55\mu\text{m}$ 的长波区,透射率 T 决定于银含量。当银含量增加时, T 显著下降。

其他氧化铯样品逐次加入银后 R_f , R_v 和 T 的变化规律也差不多,但峰、谷的位置和大小会有所不同。

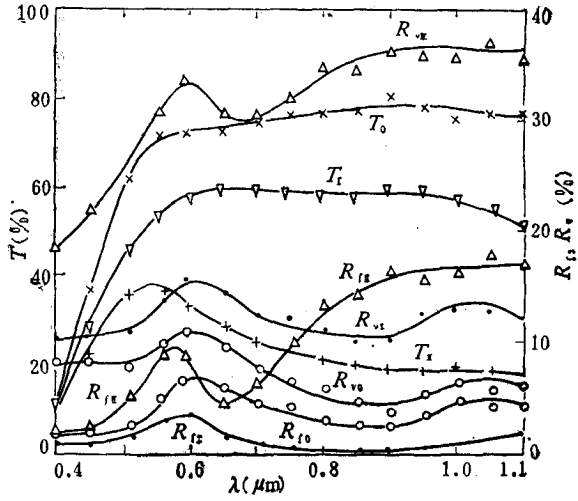
2. 光吸收随银量的变化

通常认为光学薄膜的散射作用可以忽略,则光吸收率 A 可以写成 $A\% = 100 - T -$

1) 李建平等,北京大学硕士论文(1983)。



(a) 1号氧化铯膜第 I, II, III 次蒸银后的 R_t, R_v, T 曲线



(b) 2号氧化铯膜第 I, II 次蒸银后的 R_t, R_v, T 曲线

图 1

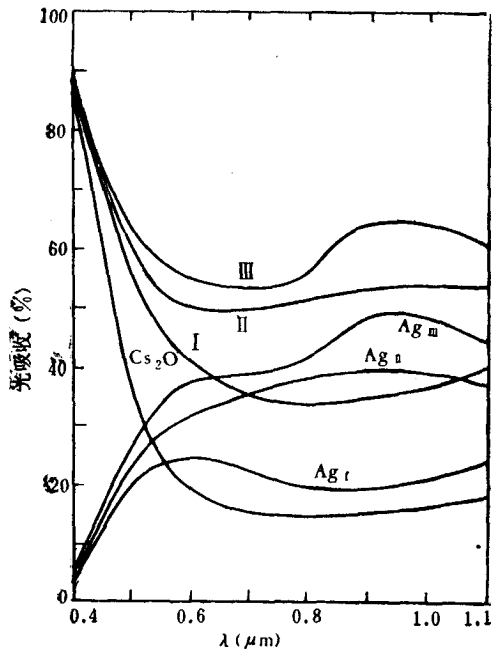


图 2 1号样品第 I, II, III 次蒸银后的光吸收, $\text{Ag}_t, \text{II}, \text{III}$ ——银粒光吸收

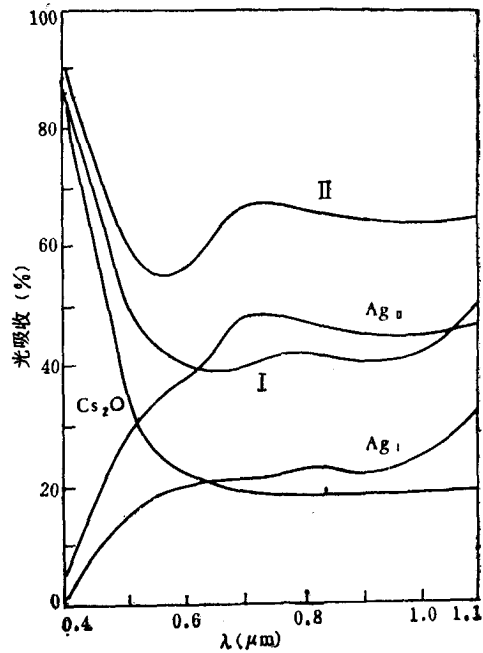


图 3 2号样品第 I, II 次蒸银后的光吸收, Ag_t, II ——银粒的光吸收

R_f 。按此式可从图 1(a) 中 T 和 R_f 的曲线画出第 I, II, III 次蒸银后相应的光吸收曲线 A_I, A_{II} 和 A_{III} , 如图 2 所示。图 2 中也画出氧化铯膜的光吸收 A_0 以资比较。图 3 画出 2 号氧化铯样品在第 I, II 次蒸银后的光吸收曲线 A_I 和 A_{II} , 同样也画出 A_0 。从这些曲线可以看出, 随着银量的增加, 长波 ($\lambda > 0.55 \mu\text{m}$) 光吸收明显增大。当银量较大时光吸收曲线出现长波峰, 但长波峰的位置因氧化铯基底的情况和蒸积银的条件不同而有所变化。

3. 银粒光吸收和光电发射

如果假定增加银胶粒和银颗粒对氧化铯层本身的光吸收不改变, 则可从逐次蒸银后的光吸收 $A\%$ 减去原来氧化铯层的光吸收 A_0 来求得埋藏于氧化铯层中银粒的光吸收 ($\%$), 如图 2 中的曲线 Ag_I, Ag_{II}, Ag_{III} 或图 3 中的曲线 Ag_I, Ag_{II} 所示。可以认为当银粒埋藏于氧化铯中时, 会在银粒与氧化铯层界面之间偏析出一部分杂质铯; 使膜中的铯杂质引起重新分布。我们估计这不会使氧化铯层的光吸收改变很多。从图 2 或图 3 中的银粒光吸收曲线可以看出, 随着膜层中银含量的增加, 长波光吸收明显上升。当银含量较多时, 光吸收曲线出现峰, 其位置与薄膜光吸收峰的位置相同。

在绝缘体中, 特别是碱金属卤化物中, 金属胶粒与 F 中心的光吸收问题已有长期的研究, 典型的例子在文献 [9] 和 [10] 中可以看到。在这些文献的例子中, 胶粒的含量不多。胶粒的光吸收出现明显的峰。我们认为绝缘体中胶粒光吸收的公式考虑基体条件后可用于半导体中的胶粒光吸收, 但须针对胶粒粒度基本相同的情况。针对 $\text{Ag-Cs}_2\text{O}$ 膜中银粒的光吸收来说, 在第一次加银后并不出现明显的峰。这是因为银粒的粒度分布较宽的缘故, 这可从电子显微镜的观察得到证实。从绝缘体中银胶粒的光吸收理论知道, 胶粒吸收曲线下的面积应与样品中所有光照射的胶粒内所含原子总数成正比。可惜在我们的实验范围内长波段银粒的光吸收并没有下降多少, 因此不能从曲线下的面积来算出银粒中银含量的相对值。

在文献 [4] 中曾经得出结论, 银氧铯光电阴极的长波光电发射主要来自阴极膜层中的小银胶粒; 并且断言银粒的光吸收与光电发射之间无明显的联系, 因为银粒中只有一小部分小银胶粒的光吸收所激发的光电子才对光电发射有贡献。表 1 示出两种样品逐次蒸银后该薄膜的光电发射积分灵敏度的变化。以 1 号样品为例, 第二次蒸积银后积分灵敏度达 $45 \mu\text{A}/\text{lm}$, 但图 2 中银粒的光吸收曲线在 $\lambda > 0.55 \mu\text{m}$ 区域较平坦而无明显的峰。此曲线也比第三次蒸银后的光吸收曲线低, 而后者相应的积分灵敏度只有 $16 \mu\text{A}/\text{lm}$ 。对

表 1 两种样品每次蒸银的温度和光电发射积分灵敏度

样品编号	第一次蒸银		第二次蒸银		第三次蒸银	
	蒸银温度($^{\circ}\text{C}$)	积分灵敏度($\mu\text{A}/\text{lm}$)	蒸银温度($^{\circ}\text{C}$)	积分灵敏度($\mu\text{A}/\text{lm}$)	蒸银温度($^{\circ}\text{C}$)	积分灵敏度($\mu\text{A}/\text{lm}$)
1 号	~20	39	~20	45	~90	16
2 号	~90	10	~90	28		

光电发射来说, 随着银量的增加, 积分灵敏度先是上升, 然后下降。其原因是银量增加到一定程度后, 小银胶粒长大, 其数目减少, 以及因银含量的增加引起内部光电子逸出几率

下降。这里再一次证明光吸收和光电发射之间没有对应的比例关系，因为对光电发射有贡献的小胶粒的光吸收只占整个光吸收中的一小部分。

四、银-氧化铯膜的不均匀结构

关于银-氧化铯膜的结构，电子显微镜观察结果^[4]是银粒分散埋藏于氧化铯层内。但是这种结构观察难以确定银粒在薄膜法线方向的分布。图 1(a) 中 R_f 和 R_v 在第一次蒸银之后，两者之间竖直距离拉得较开，即 R_v 曲线上升，而 R_f 曲线下降，而且曲线的形状也有些变化。薄膜两侧的反射率出现这些情况可以用蒸积的银粒聚集在靠真空一侧来解释，其示意图如图 4 所示。由于蒸积银粒后，靠真空一侧的银粒造成反射率 R_v 增大。对从基底一侧的入射光来说，由于这些银粒的形状和分布，散射光增大，而膜的多次反射光的叠加反而比蒸银前减弱，这样造成 R_f 下降。由图 1(a) 可以看出，第二次蒸银后， R_v 曲线继续上升，而 R_f 变化不大。还可看出，第三次蒸银后， R_v 曲线仍继续上升，而 R_f 不是下降而是上升。这表示薄膜中银量增多后，已有一些银粒移动到靠近基底一侧。图 1(b) 的曲线亦有类似情况。此外，从膜两侧入射光的透射率不同也可说明该膜是不均匀的。

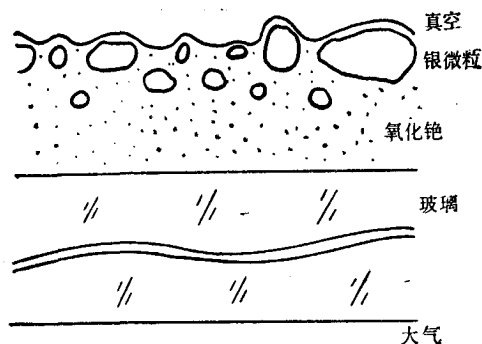


图 4 银-氧化铯膜不均匀结构的示意图

为了能够得到更多数据，我们做了一个辅助性实验，即将第三次蒸银后的 1 号样品在约 140°C 温度下烘烤 40min。经过烘烤，积分灵敏度从 16 $\mu\text{A}/\text{lm}$ 降到约 1 $\mu\text{A}/\text{lm}$ 。它的 R_v 和 R_f 曲线都有明显下降，其中 R_v 曲线的形状变化不大，而 R_f 曲线值变得小而平。估计经过长时间烘烤，薄膜中的银粒度分布和氧化铯层中的铯杂质分布都会有变化，银粒在氧化铯层中埋藏的情况也会有变化。情况比较复杂，目前还难以得出什么结论。

最后还想说明一点，银氧铯系统是银粒埋藏于氧化铯薄膜的系统，因此不能用对各向同性的均匀膜计算 n, k, d 的公式来计算这些参量。Timan^[5] 对银氧铯阴极光学常数的计算结果是值得商榷的。

五、结 束 语

本文讨论了银-氧化铯薄膜光学特性和光电发射随银量的变化，从实验结果和对它的

分析讨论,可以得出以下结论:

(1) 光学反射率 R_f , R_v 和透射率 T 与氧化铯膜的光学数据有关,也与蒸积的银量有关。随着银量的增加, R_v 持续上升,而 R_f 先是下降,然后上升。 R_v 和 R_f 曲线之间的竖直距离拉开。这可用本文提出的银粒分布不均匀的模型来解释。

(2) 波长在 $0.4-0.5\mu\text{m}$ 之间的薄膜光吸收主要是氧化铯起作用,因它的禁带宽度为 2.0eV 。波长大于 $0.6\mu\text{m}$, 薄膜光吸收和银粒的光吸收则决定于银含量。随着银量的增加,长波吸收迅速增加;银量较多时吸收曲线在长波区出现峰,峰的位置各不相同。

(3) 光吸收和光电发射没有比例关系,因为对光电发射有贡献的仅是小胶粒,而这些小胶粒的光吸收只占光吸收的一小部分。

对薛增泉、董引吾和玻璃室同志们的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 吴全德、李建平、董引吾, 物理学报, **36**(1987),
- [2] A. H. Scmmer, Photoemissive Materials, Robert E. Krieger Publishing Co., New York, (1980), Chap. 10.
- [3] F. Gex *et al.*, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, Vol. **491**, pt. 1, (1985), 276.
- [4] 吴全德, 物理学报, **28**(1979), 553; 599; 608.
- [5] M. Ya, Schelev, SPIE Vol. 348, High Speed Photography, San Diegol, (1982), p. 75.
- [6] Quan-de Wu and Xi-qing Liu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (1983), 371.
- [7] O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, Butterworths Scientific Publications, London, (1955).
- [8] H. Timan, *Rev. Tech. Thomson-CSF*, **8**(1976), 49.
- [9] A. B. Scott *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **57**(1953), 757.
- [10] W. T. Doyle, *Phys. Rev.*, **111** (1958), 1067.

INFLUENCE OF Ag CONTENT ON OPTICAL PROPERTIES OF Ag-Cs₂O THIN FILMS

LI JIAN-PING* LIU WEI-MIN WU QUAN-DE
(Department of Radio-Electronics, Peking University)

ABSTRACT

The variations of glass reflectance or front reflectance R_f , vacuum reflectance R_v and transmittance T of well activated cesium oxide thin films with Ag addition were measured within the visible and infrared range. R_v increases as the amount of Ag increases, but R_f decreases at first, then increases. Optical absorptions of the thin film and silver particles increase as the amount of Ag increases, and its photoemission increases at first, and then decreases. A model with inhomogeneous distribution of silver particles is proposed.

* Present address: Institute of Electronics, Academia Sinica.