

BaO 半导体薄膜在外加垂直表面电场作用下的 近紫外光吸收增强现象研究*

张琦锋 侯士敏 邵庆益 刘 盛 刘惟敏 薛增泉 吴锦雷

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2000 年 1 月 6 日收到, 2000 年 3 月 7 日收到修改稿)

通过对真空蒸发沉积制备的 BaO 半导体薄膜在外加垂直表面电场作用下光吸收特性的测试, 实验上观察到 BaO 薄膜在近紫外波段的光吸收随电场强度的增加而明显增强. 理论分析表明, BaO 半导体薄膜在外加垂直表面电场作用下发生能带倾斜, 价带电子隧穿带间位垒而在带隙中出现的概率增加, 近紫外波段光吸收增强是光子协助隧道穿越的结果. 不同能量光子激发下电场作用引起的 BaO 薄膜光吸收增强现象是夫兰茨-凯尔迪什(Franz-Keldysh)效应和斯塔克(Stark)效应在金属氧化物半导体材料上的体现.

关键词: 金属氧化物半导体薄膜, 光子协助隧道效应, 电致吸收, 夫兰茨-凯尔迪什效应

PACC: 8105H, 7820, 7840, 8115E

1 引 言

外界因素(如电场、压力和温度等)对半导体光学性能的影响主要来源于半导体能带结构的变化, 电场对半导体光吸收的影响与电场作用下半导体能带结构的倾斜有关. 夫兰茨(Franz)^[1]和凯尔迪什(Keldysh)^[2]从理论上分析了电场对半导体吸收限的影响, 并预言半导体在电场作用下可以发生对能量比禁带宽度低的光子的本征吸收, 进而导致本征吸收限向低光子能量方向的漂移. 瓦维洛夫(Vavilov)等人^[3]在 Si 吸收光谱研究中观察到了电场对吸收边的影响, 从而在实验上证实了夫兰茨-凯尔迪什效应的存在; 其后, 在 Ge, GaAs, CdS, GaP, ZnSe, InP 和 GaInAsP 等半导体材料中也相继观察到了类似效应^[4-10], 并在光探测、调制和双稳态半导体等光电子器件中获得了重要应用^[11, 12].

金属氧化物半导体在结构性能上和 Ge, Si 等元素半导体及 III-V 族、II-IV 族化合物半导体有很大的不同, 其在压电检测、热释电子器件、敏感元件和超导特性等方面的应用日趋广泛. 然而, 有关外加垂直表面电场对金属氧化物半导体光学吸收性能影响的研究尚未见文献报道. BaO 既是一种性能优良的

光电发射材料^[13, 14], 又是氧化物热阴极的主要组成成分^[15]; 以超额钡激活的 BaO 阴极在皮秒脉冲激光作用下表现出明显的电子发射, 并被用于自由电子激光器中的光注入器^[16, 17]; 近期研究还表明, 将金属超微粒子埋藏在 BaO 半导体基质中构成的复合薄膜光电阴极在超快光电检测中呈现出良好应用前景^[18-20]. 研究电场存在时 BaO 半导体的光学性能, 有助于了解电场作用下 BaO 体内能带结构的变化, 拓宽其在光电信号转换领域的应用. 本文通过对真空蒸发沉积制备的 BaO 薄膜在外加垂直表面电场作用下光吸收特性的测试, 观测了金属氧化物半导体的夫兰茨-凯尔迪什效应及强场作用下金属氧化物半导体的能级分裂现象, 并对该实验结果进行了理论探讨.

2 实验结果

实验所用样品的制备是在真空度优于 8.0×10^{-5} Pa 的真空环境下完成的. BaO 薄膜制备在带有 SnO₂ 透明导电层的玻璃基底上, 并经超额钡激活和退火处理至白光作用下光电发射电流达最大, 此时 BaO 薄膜的厚度在 100 nm 左右, 且具有较好的结晶状况; 其后, 在 BaO 半导体表面真空蒸发沉积一层

* 国家自然科学基金(批准号: 69681001)和北京市自然科学基金(批准号: 2992019)资助的课题.

半透明 Ag 薄膜电极,其厚度控制为既能通过该电极在 BaO 薄膜上加载电场,又保证样品整体有一定的透过率.所得样品为三明治结构,可表示为 $\text{SnO}_2/\text{BaO}/\text{Ag}$,其中 Ag 膜和 SnO_2 层分别为上下电极.

样品暴露大气后放入吸收谱仪(型号:UV3100),并在参考光路中放入沉积有 Ag 膜电极的导电玻璃,以扣除玻璃基底和上下电极对光吸收的影响.图 1 所示为 BaO 半导体薄膜在外加垂直表面电场作用下的近紫外光吸收谱图,其中曲线 I 为零场吸收光谱,曲线 II、III 和 IV 为外加电场作用时的吸收谱图,所对应场强大小分别为 $2 \times 10^6 \text{ V/cm}$, $2.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 和 $3.16 \times 10^6 \text{ V/cm}$.实验结果表明, BaO 半导体薄膜在近紫外波段的光吸收随电场强度的增加而增强,其吸收边在垂直电场作用下向低能方向漂移.

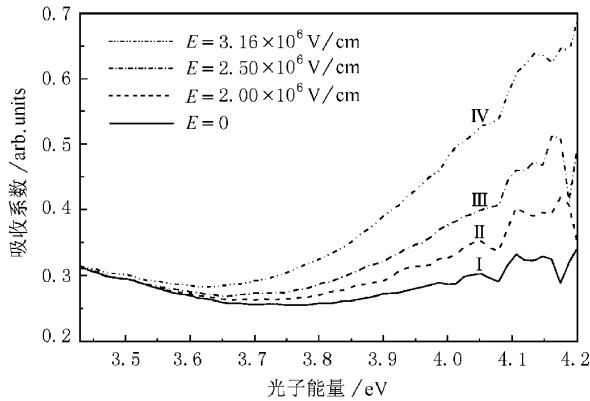


图 1 BaO 半导体薄膜在外加垂直表面电场作用下的近紫外波段光吸收谱图

3 分析与讨论

当光照射到固体材料表面时,由于光子与固体体内电子或原子(离子)间的相互作用,可以发生光的吸收,固体材料体内价带电子受到能量大于禁带宽度的光子激发后,将产生带间光学跃迁而进入导带,此过程即本征吸收.准经典理论认为,由于禁带中不允许有电子状态存在,因此理想半导体对能量小于禁带宽度的光子在本征吸收区不能产生跃迁吸收.

然而,按照量子力学的观点,由于隧道效应的存在,在禁带中某点找到电子的概率并不为零,因此,尽管电子隧穿引起的吸收通常情况下小到可以被忽略不计,但在某些情况下将对半导体材料的光学性

能产生显著影响.弗兰茨-凯尔迪什(Franz-Keldysh)效应进一步指出,当半导体上外加电场时,其能带边将发生倾斜,价带中的电子在带隙中出现的概率由一个指数衰减的波函数描述.随电场的增强,能带倾斜加剧且导致隧道距离缩短,带隙中电子波函数的重叠度增大^[21].因此,电场的存在将使电子以较大的概率隧穿带间位垒,且在带隙中某点发现电子的概率随电场的增强而增大.从光吸收的角度看,电场作用下能量小于禁带宽度的光子引起的电子吸收跃迁成为可能,并表现为电场作用下半导体的本征吸收限向低光子能量方向漂移.由此可见,电场存在时半导体对能量小于禁带宽度的光子的吸收是一个光子协助隧道穿越的过程^[22].

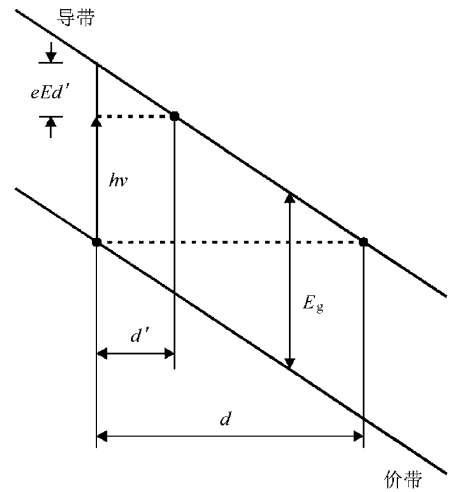


图 2 BaO 薄膜在外加垂直表面电场作用下的能带结构和电子的吸收跃迁

由于电场作用下电子在带隙中出现的概率用指数衰减函数描述,价带电子进入导带则必须隧道贯穿一个如图 2 所示的三角形位垒^[23],无光子参与时该三角形位垒高度在数值上等于禁带宽度 E_g ,位垒宽度 d 由电场强度 E 决定,其关系为

$$d = E_g / eE, \quad (1)$$

式中 e 为电子电量.

当价带电子吸收一个能量为 $h\nu$ 的光子时,等效位垒高度变为 $(E_g - h\nu)$,相应的位垒宽度为

$$d' = (E_g - h\nu) / eE. \quad (2)$$

可见,位垒宽度将随电场的增强而减小,位垒高度因光子的“协助”而降低.因此,有光子参与时的电子隧穿概率与无光子作用时相比大得多,这就使能量小于禁带宽度的光子引起的电子吸收跃迁成为可能.

从量子力学隧道跃迁理论出发,通过电子运动

方程(薛定谔方程)求解电场作用下禁带中电子的衰减波函数,可以得到光吸收系数与入射光子能量及电场强度之间的关系表达式. 夫兰茨和凯尔迪什给出了 $h\nu < E_g$ 时按下述规律变化的允许直接跃迁吸收系数^[23]

$$\alpha(h\nu, E) = K \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_r}(E_g - h\nu)^{3/2}}{3heE}\right] + A_0(h\nu), \quad (3)$$

式中, K 为比例系数; h 为普朗克常数; A_0 为零场作用时的光吸收系数, 与半导体中存在的杂质和缺陷引起的局域电场、杂质能级和价带电子的热激发等因素有关; m_r 是折合质量, 由电子的有效质量 m_e^* 和空穴的有效质量 m_h^* 共同决定, 其关系如下

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (4)$$

因此, 有电场作用时, 半导体材料对能量低于禁带宽度 E_g 的光子的吸收随 $h\nu$ 的降低近似按指数规律减小, 而当样品受到某一固定能量的光子激发时, 其吸收将随电场的增强而增大, 图 1 所示实验曲线的变化趋势基本上体现了这一规律.

本文所述 BaO 样品属于金属氧化物半导体薄膜材料, 其禁带宽度^[24, 25]为 3.8 eV, 考虑到样品暴露大气后将与 CO_2 和水气作用而部分地生成 BaCO_3 和 Ba(OH)_2 , 相应的禁带宽度会有所增大, 我们取 $E_g = 4$ eV. 当考查电场作用下 BaO 薄膜样品对能量为 3.76 eV(对应的波长为 330 nm)的光子的吸收情况时, 条件 $h\nu < E_g$ 成立, 直接跃迁吸收系数随电场的变化由(3)式描述. 其中, 比例系数 K 与零场吸收系数 A_0 由该激发条件下的实验数据得到, 取值分别为 $K = 0.64$ 和 $A_0 = 0.255$. 折合质量 m_r 的确定较为困难, 为讨论问题方便起见, 取 m_r 近似等于电子的静止质量. 图 3 所示为吸收系数随电场强度的变化情况, 图中按近似指数规律增长的曲线为理论拟合结果, 与实验数据基本吻合. 可见, 在光子能量小于禁带宽度的光谱范围内, 电场对 BaO 半导体薄膜光吸收性能的影响可由夫兰茨-凯尔迪什效应得到很好的解释.

当半导体样品受到能量 $h\nu > E_g$ 的光子激发时, 将产生电子从价带到导带的带间光学跃迁, 此时电场对吸收系数的影响比较复杂. 斯塔克(Stark)效应认为, 半导体材料处于强电场时将会因电子云的极化而出现能级分裂, 其电子能谱由一系列等距离的能级组成, 且分裂间隔大小与电场强度成正比. 因

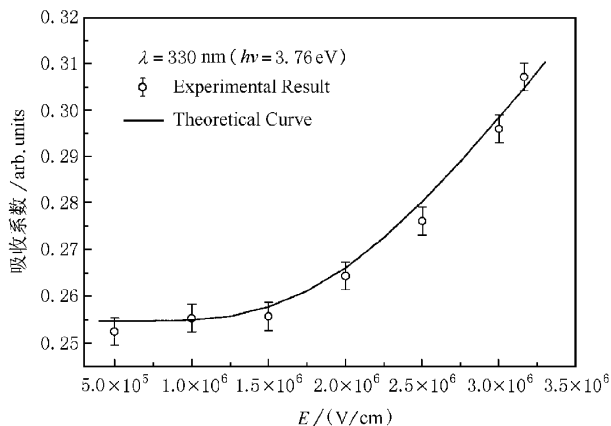


图 3 BaO 薄膜光吸收系数随电场强度变化的关系曲线

此, 当光子能量大于禁带宽度时, 光吸收过程将会涉及到电子在这些分裂能级间的跃迁, 从而使吸收系数与光子能量的关系曲线包含有起伏变化的成分. 由于能级分裂程度与电场强度直接相关, 因此电场强度的增大将会导致吸收谱中起伏幅度和周期的增加^[26]. 图 4 为不同强度电场作用下 BaO 薄膜样品在 $h\nu > E_g$ 波段的吸收谱图, 其中实线所对应的场强为 3.16×10^6 V/cm, 虚线所对应的场强为 2.0×10^6 V/cm, 为突出电场的影响, 纵坐标选取为垂直电场作用时的吸收系数与零场时的吸收系数之差 $\Delta\alpha$. 可见, 吸收系数与光子能量的起伏式依从关系与理论预计基本相符, 其起伏周期与幅值受到电场强度的调制.

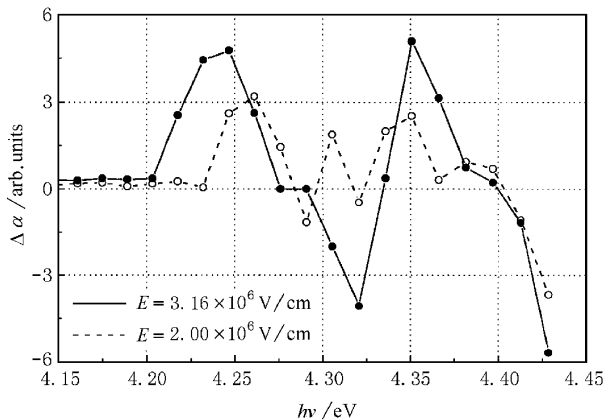


图 4 BaO 薄膜在能量大于禁带宽度的光子激发下的吸收光谱

一般而言, 电场作用下半导体材料在 $h\nu > E_g$ 波段的光吸收系数解析式相当复杂, 对该问题的讨论大多是定性的. 由斯塔克能级分裂理论得到的 $h\nu > E_g$ 时的允许直接跃迁吸收系数表达式为^[27]

$$\alpha(h\nu, E) = C(h\nu - E_g)^{1/2} [1 + G(h\nu, E)], \quad (5)$$

式中, C 为比例系数; $G(h\nu, E)$ 为一个随光子能量和电场强度起伏变化的函数.

4 结 论

BaO 半导体薄膜材料在本征吸收限附近的光学吸收因电场的作用而增强, 其物理机制在于薄膜样品在电场作用下发生能带倾斜, 并导致价带电子隧穿进入带隙的概率增大. 相对 Si, Ge 等元素半导体及 GaAs, ZnSe 等化合物半导体而言, BaO 薄膜的电致吸收现象既是对半导体材料夫兰茨-凯尔迪什效应的又一补充, 又是对金属氧化物半导体夫兰茨-凯尔迪什效应的印证. 电场作用下 BaO 半导体薄膜对能量大于禁带宽度的光子的吸收则与斯塔克能级分裂效应有关, 表现为吸收系数在相应光谱范围内的起伏变化.

BaO 半导体薄膜的夫兰茨-凯尔迪什效应是其能带在外加垂直表面电场作用下发生倾斜的直接证据. 通过对该问题的研究, 可以获得 BaO 半导体薄膜材料体内导带电子在电场作用下的迁移过程和能量状态变化等方面的信息, 从而延拓其在光电子学领域的应用.

本工作得到了北京大学化学与分子工程学院周永芬同志的大力支持, 作者表示衷心感谢.

- [1] W. Franz, *Z. Naturforsch.* **13**(1958) 484.
 [2] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **34**(1958) 788.
 [3] V. S. Vavilov, K. I. Britsyn, *Fizika Tverdogo Tela.* **2**(1960), 1936 (in Russian).
 [4] A. Frova, P. Handler, *Phys. Rev.* **137**(1965) A1857.
 [5] E. G. S. Paige, H. D. Riss, *Phys. Rev. Lett.* **16**(1966) 444.
 [6] O. Gasakov, D. N. Nasledov, S. V. Slobodchikov, *Physica Status Solidi* **A35**(1969) 139.

- [7] M. Bujatti, *Journal of Applied Physics* **40**(1969) 2965.
 [8] V. A. Tyagai, V. A. Kas'yan, V. B. Popov *et al.*, *Fizikai Tekhnika Poluprovodnikov* **8**(1974) 2335.
 [9] G. G. Kovalevskaya, V. I. Alyushina, S. G. Metreveli *et al.*, *Fizikai Tekhnika Poluprovodnikov* **10**(1976) 2196.
 [10] R. H. Kingston, *Applied Physics Letters* **34**(1979) 744.
 [11] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen *et al.*, *Physical Review Letters* **53**(1984) 2173.
 [12] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen *et al.*, *Applied Physics Letters* **45**(1984) 13.
 [13] H. B. Devore, J. W. Dwyer, *Phys. Rev.* **83**(1951) 805.
 [14] H. R. Philipp, *Phys. Rev.* **107**(1957) 687.
 [15] Zeng-quan Xue, Quan-de Wu, *Electron Emission and Electron Energy-Spectroscopy* (Peking University Press, Beijing, 1993), p. 54 (in Chinese) [薛增泉, 吴全德, *电子发射与电子能谱* (北京大学出版社, 北京, 1993) p. 54].
 [16] B. Leblond, G. Rajaonera, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A340**(1994) 195.
 [17] G. M. Zhang, X. H. Liao, Q. D. Wu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **A385**(1997) 1.
 [18] J. L. Wu, X. Zhang, W. M. Liu *et al.*, *Surf. Rev. Lett.* **3**(1996) 1077.
 [19] J. L. Wu, C. M. Wang, Q. D. Wu *et al.*, *Thin Solid Films* **281**(1996) 249.
 [20] J. L. Wu, C. M. Wang, G. M. Zhang, *Journal of Applied Physics* **83**(1998) 7855.
 [21] Jiang-de Peng, *The Foundation of Photoelectronic Technology* (Tsinghua University Press, Beijing, 1988) p. 220 (in Chinese) [彭江得, *光电子技术基础* (清华大学出版社, 北京, 1988) p. 220].
 [22] L. V. Keldysh, *Transl. Sov. Phys. JETP* **20**(1965) 1307.
 [23] Xue-chu Shen, *Optical Properties of Semiconductors* (Science Press, Beijing, 1992) p. 143 (in Chinese) [沈学础, *半导体光学性质* (科学出版社, 北京, 1992) p. 143].
 [24] W. W. Tyler, R. L. Sproull, *Optical absorption and photoconductivity in Barium Oxide*, *Phys. Rev.* **83**(3)(1951) 548.
 [25] C. J. Franz, *Phys. Rev.* **107**(1957) 1261.
 [26] J. Callaway, *Phys. Rev.* **134**(1964) A998.
 [27] Jie-jian Jiang, *The Foundation of Photoelectronic Physics* (University of Electronic Science and Technology Press, Sichuan, 1986) p. 18 (in Chinese) [姜节俭, *光电物理基础* (成都电讯工程学院出版社, 四川, 1986) p. 18].

STUDY OF ENHANCED PHOTOABSORPTION OF BaO THIN FILMS IN THE NEAR-ULTRAVIOLET BAND WITH APPLIED VERTICAL ELECTRIC FIELD ON THE SURFACE*

ZHANG QI-FENG HOU SHI-MIN SHAO QING-YI LIU SHENG LIU WEI-MIN XUE ZENG-QUAN WU JIN-LEI

(*Department of Electronics ,Peking University ,Beijing 100871 ,China*)

(Received 6 January 2000 ; revised manuscript received 7 March 2000)

ABSTRACT

The optical absorption properties of BaO semiconductor thin films deposited by vacuum evaporation were measured when a vertical electric field was applied on the surface of the thin films. Enhanced absorption in the near-ultraviolet band was observed. The absorption was increased with the increased intensity of applied electric field. Theoretical analysis indicates that the energy-band edges of BaO semiconductor become bent on the application of electric field, and there is an increased probability for electrons in the valence band to tunnel through the forbidden gap according to the quantum-mechanics. As a result, it becomes possible for the photons with energy less than E_g to be absorbed by the electrons, and which leads to the enhanced photoabsorption of BaO thin films in the near-ultraviolet band. Franz-Keldysh effect and Stark effect were used to explain the electroabsorption spectrum when metal oxide semiconductor was excited by the photons with energy less or more than E_g .

Keywords : metal oxide semiconductor thin films , tunnel effect , electroabsorption , Franz-Keldysh effect

PACC : 8105H , 7820 , 7840 , 8115E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69681001) and by the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. 2992019).