

# Ag-BaO 薄膜在电场作用下的可见—近红外波段 光学吸收特性\*

张琦锋 侯士敏 张耿民 刘惟敏 薛增泉 吴锦雷

(北京大学电子学系 北京 100871)

(2000 年 9 月 30 日收到 2000 年 11 月 21 日收到修改稿)

对超额 Ba 激活的 Ag-BaO 复合薄膜在外加垂直表面电场作用下的光学吸收特性进行了测量. 结果显示, 薄膜在可见—近红外光波段存在两个吸收峰, 其中近红外光区的吸收峰强度随垂直表面电场的作用而降低. 理论分析表明, 可见光区的主吸收峰源于埋藏在 BaO 半导体中的 Ag 超微粒子的表面等离激元共振吸收, 近红外光区的次吸收峰则由 BaO 半导体基质中杂质能级的光吸收引起. 杂质能级的产生与超额 Ba 在 BaO 晶体中造成的氧缺位有关. 在外加垂直表面电场作用下, BaO 基质中的杂质发生电离, 并导致杂质能级上束缚电子浓度减小, 表现为薄膜在与杂质吸收相对应的光子能量范围内的光吸收随电场强度的增加而降低.

关键词: 光吸收, 金属超微粒子-半导体复合薄膜, 表面等离激元, 杂质能级

PACC: 7866, 3640, 7320, 7155

## 1 引 言

将尺度为纳米量级的金属超微粒子埋藏于半导体基质中而形成的金属超微粒子-半导体介质复合体系具有不同于其块体材料的光学、电光及光电特性, 是材料研究领域中的一个重要课题<sup>[1-5]</sup>. 将 Ag 超微粒子埋藏在 BaO 半导体基质中构成的 Ag-BaO 薄膜是该种复合材料的典型代表, 因其在超短激光脉冲驱动下所表现出较高光电量子产额和极快光学瞬态响应速度而倍受人们关注<sup>[6-8]</sup>. 对 Ag-BaO 薄膜在可见—近红外波段的光吸收尤其是外加电场对光吸收的影响等问题进行研究, 有助于加深对该类薄膜材料复杂的能带结构、光电转换过程及内场助光电发射<sup>[9]</sup>机理的理解.

金属超微粒子-半导体体系的光吸收问题一般仍采用 Mie 理论<sup>[10]</sup>或 Maxwell-Garnett(M-G)的有效介质理论<sup>[11]</sup>, 只要将相关公式中绝缘体的介电常数或折射率改成半导体的复介电常数或复折射率即可. 按照该理论, 金属超微粒子-半导体介质复合薄膜在可见—近红外波段的光吸收主要由金属超微粒子中类自由电子的带内跃迁吸收引起, 并在表面等

离激元共振频率附近形成大的吸收峰. 文献<sup>[12]</sup>报道了 Ag-BaO 薄膜在波长 410 nm 附近出现的表面等离激元共振吸收增强现象, 并讨论了吸收光谱对金属粒子尺寸的依赖关系. 然而, 实际的 Ag-BaO 薄膜体系在可见—近红外波段的光吸收除了与 Ag 微粒的尺寸、形状和浓度等参数有关外, 还在很大程度上受到 BaO 基质的晶态、杂质分布及外界扰动(如温度、电场、压力)等多方面因素的影响.

本文测试了电场作用下 Ag-BaO 薄膜在可见—近红外波段的吸收光谱, 并对吸收光谱中观察到的双峰结构及外加电场对薄膜长波波段光学吸收性能的影响作了理论探讨.

## 2 实验结果

实验所用 Ag-BaO 薄膜样品是在  $10^{-5}$  Pa 真空环境下经由 Ba 膜氧化、超额 Ba 激活、沉积 Ag 超微粒子、再次激活和一定温度下退火处理等主要步骤制备得到的, 其具体工艺可参阅有关文献<sup>[1, 12]</sup>. 样品制备过程中对其光电发射电流进行实时监测, 超额 Ba 的加入和 Ag 超微粒子的沉积量均以获得最大光电发射电流为准, 所得 Ag-BaO 薄膜样品的结

\*国家自然科学基金(批准号 60071017)及北京市自然科学基金(批准号 2992019)资助的课题.

构特点<sup>[12]</sup>是直径为纳米量级的 Ag 超微粒子随机散落分布在 BaO 半导体基质中,薄膜厚度在 100 nm 左右. Ag-BaO 薄膜制备在带有 SnO<sub>2</sub> 透明导电层的玻璃基底上,其表面沉积有一薄层银膜,从而得到 SnO<sub>2</sub>/Ag-BaO/Ag 三明治结构.其中,Ag 膜和 SnO<sub>2</sub> 层分别为上下电极,引出后与外电路连接以向薄膜提供垂直电场.

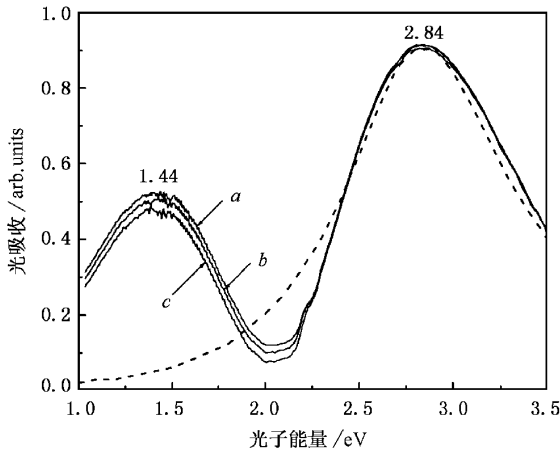


图1 Ag-BaO 薄膜在外加垂直表面电场作用下的可见—近红外波段光吸收谱. 曲线 *a* 为  $E=0$ , 曲线 *b* 为  $E=1.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ , 曲线 *c* 为  $E=3.0 \times 10^6 \text{ V/cm}$

样品暴露大气后置入吸收谱仪(型号: UV3100),并在参考光路中放入沉积有银膜的导电玻璃,以扣除玻璃基底和上下电极对光吸收的影响.图1为 Ag-BaO 薄膜在外加垂直表面电场作用下的可见—近红外波段光吸收谱.由图1可见,Ag-BaO 薄膜的吸收谱线呈双峰结构,分别位于光子能量 2.84 和 1.44 eV 处,对应于波长 436 和 863 nm;其中位于可见光区的主吸收峰强度基本上不受电场影响,而位于近红外光区次吸收峰强度则随电场的增加呈减小趋势.

### 3 分析与讨论

Mie 理论和 Maxwell-Garnett 的有效介质理论可以很好地解释金属超微粒子体系在可见光区的选择吸收特性,其中介质对复合体系光学性质的贡献是通过介质的复介电常数引入的.但在实际系统中,介质本身的晶态、缺陷结构及杂质分布都会对复合体系的光学和光电特性产生重要影响.本文所观察到的 Ag-BaO 复合薄膜在可见—近红外波段的双吸收峰结构是 Ag 超微粒子表面等离子共振吸收和

BaO 半导体基质中杂质能级电子跃迁吸收共同作用的结果.

#### 3.1 Ag 超微粒子的表面等离子共振吸收

从经典电磁理论出发,Mie(1908年)首次讨论了金属超微粒子悬浮于液体或固体基质中的光吸收特性,其基本模型为孤立子于基质中的金属粒子对波长远大于其直径的光波的响应.后来的研究表明,Mie理论和 Maxwell-Garnett 的有效介质理论所讨论的光吸收实质上与表面等离子共振吸收是等效的.所谓表面等离子共振,是指振荡电场(即光场)出现后,建立起的表面电荷(即感应出的电偶极子)提供一个回复力,使金属超微粒子中的类自由电子在某一合适频率附近形成密度振荡<sup>[13]</sup>.

金属超微粒子-介质复合薄膜的表面等离子共振吸收峰一般位于可见光区或近红外区<sup>[14,15]</sup>.为了说明这一点,考察复介电常数为  $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2}$  的球形金属粒子嵌于介电常数为  $\epsilon_s(\omega) = \epsilon_{s1} + i\epsilon_{s2}$  的基质中的复合体系在光场作用下的吸收和散射过程,可以给出基于 Mie 理论和 Maxwell-Garnett 理论的总吸收系数表达式为<sup>[16]</sup>

$$\alpha = \frac{18\pi f \epsilon_s^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_{m2}}{(2\epsilon_{s1} + \epsilon_{m1})^2 + \epsilon_{m2}^2}, \quad (1)$$

式中  $\epsilon_m(\omega) = (n_m + ik_m)^2$ ,  $n_m$  为金属的折射率,  $k_m$  为金属的吸收系数,  $f$  为单位体积内的超微粒子数,即体积填充因子,  $\lambda$  为入射光波长.可见,当满足条件

$$\epsilon_{m1}(\omega_0) = -2\epsilon_{s1}(\omega_0) \quad (2)$$

时,吸收系数取得极大值,对应的频率  $\omega_0$  即为表面等离子共振频率.由(2)式可知,金属超微粒子-介质复合体系的表面等离子共振吸收峰位取决于金属粒子和介质材料的介电常数,这一结论对金属超微粒子埋藏于半导体基质中构成的复合体系同样适用<sup>[12,17]</sup>.

就 Ag-BaO 复合薄膜而言, BaO 基质的禁带宽度<sup>[7,18]</sup>约为 3.8 eV, Ag 的带间跃迁能量<sup>[19,20]</sup>大于 3.9 eV,这两部分引起的本征吸收均位于紫外光区.因此,本实验中所观察到的位于可见光区 2.84 eV (对应波长为 436 nm)处且具有 Lorentz 线形的强吸收峰可以合理地被认定为由 Ag 超微粒子产生的表面等离子共振吸收.为了确证这一推断,根据 Doyle 给出的超微粒子复合体系光吸收系数表达式<sup>[21]</sup>计算得到了中心频率为 2.84 eV、半高宽为



半导体基质中的杂质发生电离并进而导致陷落于氧缺位的电子浓度下降,相应地,由杂质能级电子向上跃迁引起的光吸收也会因此而减小。

Ag-BaO 复合薄膜的光电转换效率与其在相应

波段的光吸收特性密切相关,薄膜样品在近红外光区的吸收强度因电场作用而减小的事实,将对 Ag-BaO 薄膜的内场助光电发射特性产生重要影响。

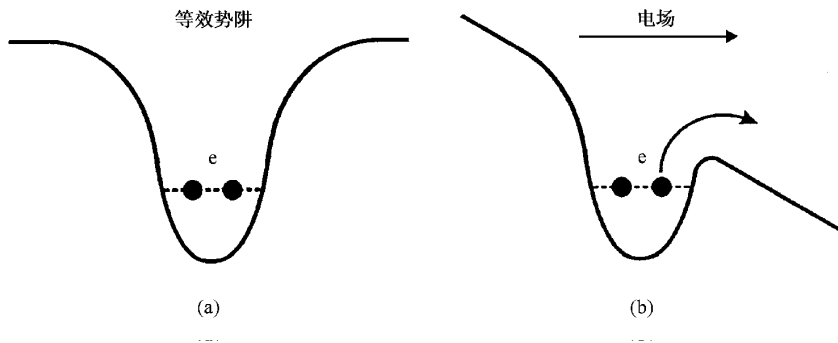


图 3 电子陷落于负离子缺位中的等效物理模型及电场作用下的势阱倾斜

## 4 结 论

激活良好的 Ag-BaO 复合薄膜在可见—近红外波段可以观察到两个吸收峰,可见光区的主吸收峰源于埋藏在 BaO 半导体中的 Ag 超微粒子的表面等

离激元共振吸收,近红外光区的次吸收峰则是由 BaO 半导体基质中杂质能级的光吸收引起的. 电场作用下,杂质电离导致了杂质能级上束缚电子浓度的减小,薄膜在与杂质吸收相对应的光子能量范围内的光吸收强度随之降低。

- [ 1 ] W. Qian ,H. Yan ,J. J. Wang *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**74** (1999) ,1806.
- [ 2 ] J. L. Wu ,C. M. Wang ,G. M. Zhang ,*J. Appl. Phys.* ,**83** (1998) ,7855.
- [ 3 ] F. Niu ,B. Cantor ,P. J. Dobson ,*Thin Solid Films* ,**320** (1998) ,184.
- [ 4 ] C. L. Nagendra J. L. Lamb ,*Appl. Opt.* ,**34** (1995) ,3702.
- [ 5 ] B. R. Gossick *J. Appl. Phys.* ,**31** (1960) ,648.
- [ 6 ] J. L. Wu ,W. M. Liu ,Y. W. Dong *et al.* ,*Acta Physica Sinica* ,**34** (1994) ,1553 [ in Chinese ] 吴锦雷、刘惟敏、董引吾等 *物理学报* **43** (1994) ,1553 ] .
- [ 7 ] Q. D. Wu *et al.* ,*Proc. SPIE* ,**1982** (1993) ,118.
- [ 8 ] J. L. Wu ,C. M. Wang ,Q. D. Wu *et al.* ,*Thin Solid Films* ,**281—282** (1996) ,249.
- [ 9 ] Q. F. Zhang J. L. Wu ,*Acta Physica Sinica* **49** (2000) ,2191 [ in Chinese ] 张琦锋、吴锦雷 *物理学报* **49** (2000) ,2191 ] .
- [ 10 ] G. Mie ,*Ann. Physik* ,**25** (1908) ,377.
- [ 11 ] J. C. Maxwell-Garnett ,*Philos. Trans. Roy. Soc. London* ,**A203** (1904) ,385.
- [ 12 ] L. J. Li J. L. Wu ,*Acta Optica Sinica* ,**18** (1998) ,1551 [ in Chinese ] 李丽君、吴锦雷 *光学学报* ,**18** (1998) ,1551 ] .
- [ 13 ] U. Kreibig ,M. Vollmer *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag , Berlin , Heidelberg ,New York ,1995 ) ,p. 23.
- [ 14 ] C. F. Bohren ,D. R. Huffman ,*Absorption and Scattering of Light by Small Particles* ( John Wiley & Sons ,Inc. ,New York ,1983 ) p. 372.
- [ 15 ] E. Zaremba ,B. N. J. Persson ,*Phys. Rev.* ,**B35** (1987) ,596.
- [ 16 ] W. P. Halperin ,*Rev. Mod. Phys.* ,**58** (1986) ,533.
- [ 17 ] Q. D. Wu ,Z. Q. Xue ,J. P. Li ,*J. Vac. Sci. Technol.* ,**A5** (1987) ,1960.
- [ 18 ] W. W. Tyler ,R. L. Sproull ,*Phys. Rev.* ,**83** (1951) ,548.
- [ 19 ] H. Ehrenreich ,H. R. Philipp ,*Phys. Rev.* ,**128** (1962) ,1622.
- [ 20 ] F. Abeles ,*Optical Properties of Solids* ( North-Holland ,Amsterdam ,1972 ) p. 93.
- [ 21 ] W. T. Doyle ,*Phys. Rev.* ,**111** (1958) ,1067.
- [ 22 ] P. B. Johnson ,R. W. Christy ,*Phys. Rev.* ,**B6** (1972) ,4370.
- [ 23 ] R. L. Sproull ,R. S. Bever ,G. Libowitz ,*Phys. Rev.* ,**92** (1953) ,77.
- [ 24 ] G. M. Zhang ,Q. D. Wu ,*Chinese Journal of Electronics* ,**7** (1998) ,279.
- [ 25 ] X. C. Shen ,*Optical Properties of Semiconductors* ( Science Press , Beijing ,1992 ) p. 240 [ in Chinese ] 沈学础 *半导体光学性质* ( 科学出版社 ,北京 ,1992 ) ,第 240 页 ] .

# OPTICAL ABSORPTION OF Ag-BaO THIN FILM IN THE VISIBLE AND NEAR-IRRED REGION WITH APPLIED ELECTRIC FIELD\*

ZHANG QI-FENG HOU SHI-MIN ZHANG GENG-MIN LIU WEI-MIN XUE ZENG-QUAN WU JIN-LEI

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

(Received 30 September 2000 ; revised manuscript received 21 November 2000 )

## ABSTRACT

The optical absorption properties of Ag-BaO composite thin film with excess barium were measured while a vertical electric field was applied on the film surface. Total two absorption peaks were observed in the visible and near-infrared region and only the peak that lies in the near-infrared region was dependent on the applied electric field. i. e. the absorption intensity was decreased with the increasing electric field. The dominant peak in the visible region is attributed to the surface plasmons resonance of Ag ultrafine particles embedded into the BaO semiconductor matrix. However, the weaker one in the near-infrared region is considered to arise from the transition of bound electrons at impurity energy level of the BaO semiconductor matrix, and such an impurity energy level is related to the negative ion vacancies caused by the excess barium in the BaO crystal. When the external surface electric field was applied, some of the impurities in the BaO Semiconductor matrix were ionized, and which further resulted in a decrease of the density of bound electrons at the impurity energy level. So that, part of the optical absorption owing to the impurity energy level was decreased with the enhanced electric field.

**Keywords** : optical absorption , metallic ultrafine particles-semiconductor composite thin films , surface plasmons , impurity energy level

**PACC** : 7866 , 3640 , 7320 , 7155

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60071017 ), and the Natural Science Foundation of Beijing , China ( Grant No. 2992019 ).