

稀土对金属纳米粒子-介质复合薄膜(Ag-BaO) 光电发射性能的增强*

许北雪 吴锦雷 刘惟敏 杨海† 邵庆益 刘盛 薛增泉 吴全德

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(2000 年 10 月 10 日收到, 2000 年 11 月 14 日收到修改稿)

用真空蒸发沉积的方法制备了掺杂稀土的金属纳米粒子-介质复合薄膜(Ag-BaO 薄膜). 与不掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜相比, 其光电发射能力提高了近 40%. 透射电镜分析表明, 掺杂稀土后, Ag-BaO 薄膜中的 Ag 纳米粒子明显细化、球化、密度增大. 这表明 Ag 纳米粒子的细化, 使得其在光作用下, 光电子更容易通过隧道效应穿过界面位垒逸出, 导致光电发射能力增强.

关键词: 光电发射, 稀土, 薄膜, 纳米粒子

PACC: 7960

1 引言

将金属纳米粒子埋藏于半导体中, 在适当条件下会形成金属纳米粒子/介质的固溶胶体薄膜^[1]. 这类薄膜体系具有很好的光电发射特性, 并具有飞秒超快的光电响应速度^[2], 是检测超短激光脉冲有效的材料. Ag-O-Cs 光电阴极就是一种金属 Ag 纳米粒子埋藏于 Cs₂O 半导体基质中的固溶胶体薄膜, Gex 等^[3]成功地用它作为 1.06 μm、脉冲宽度 10⁻¹¹ s 激光信号探测器. 并认为它是唯一能用于检测此激光脉冲的探测器. Ag-BaO 薄膜也是金属 Ag 纳米粒子镶嵌于半导体介质中的一种复合薄膜, 与 Ag-O-Cs 相比, 由于它不含碱金属元素, 因此在使用的稳定性和耐恶劣环境上要优于 Ag-O-Cs 阴极^[4], 可以在较高的温度环境下工作, 可以在大气中存放, 再置入真空系统中不需要激活就能产生足以检测皮秒级激光脉冲的光电子发射^[5]. 然而, Ag-BaO 薄膜的光电发射量子产额不如 Ag-O-Cs, 因此, 设法提高其光电发射能力是一项很有意义的工作. 另一方面, 稀土的应用正在全世界范围内广泛研究, 其中在新材料领域的研究更是方兴未艾, 但主要都集中在稀土发光、激发材料、永磁材料、贮氢、催化剂、陶瓷等领域^[6,7], 而在光电发射方面的应用几乎还是个空白. 本文对用稀土增强 Ag-BaO 复合薄膜光电发射能力

进行了探索, 取得了很好的结果, 并对其机理给出了解释.

2 实验装置与方法

我们实验用的 Ag-BaO 薄膜是在由机械泵、扩散泵、球阀和管泡组成的真空系统上制备的, 如图 1 所示. 该系统在极限真空 $< 3 \times 10^{-5}$ Pa. 我们的研究方法是用传统的 Ag-BaO 工艺制备 Ag-BaO 薄膜, 并在此基础上制备掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜, 通过比较两者在光电发射性能及结构上的差异来研究稀土对 Ag-BaO 薄膜的影响.

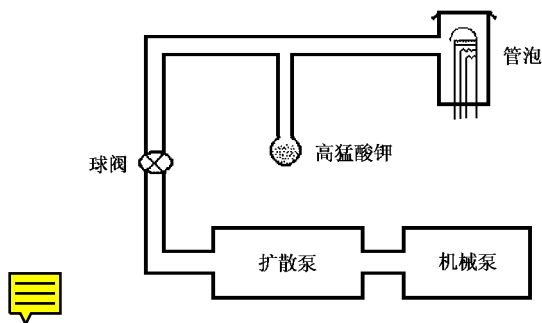


图 1 样品制备系统示意图

由于目前的 Ag-BaO 薄膜制备工艺复杂, 加上每次制备的工艺条件难以完全一样, 以及真空管泡个体差异, 蒸发源的装配状况等因素的影响, 不同管

* 国家自然科学基金(批准号 60071017)和北京自然科学基金(批准号 2992019)资助的课题.

† 云南师范大学访问学者.

泡 ,不同次制备出来的 Ag-BaO 薄膜光电发射的电流大小、灵敏度等有较大的差异 ,可比性不高 . 为保证有无掺杂稀土是相对照的两个 Ag-BaO 薄膜样品的唯一差别 ,我们设计了特殊的管泡结构 ,使得在一次制备过程 ,能够以完全相同的工艺在一个管泡中同时制备出完全相对照的掺杂了稀土与不掺杂稀土的两个 Ag-BaO 薄膜 . 由于除了掺杂稀土这一个工艺过程 ,两个薄膜完全一样 ,从而解决了可比性的问题 .

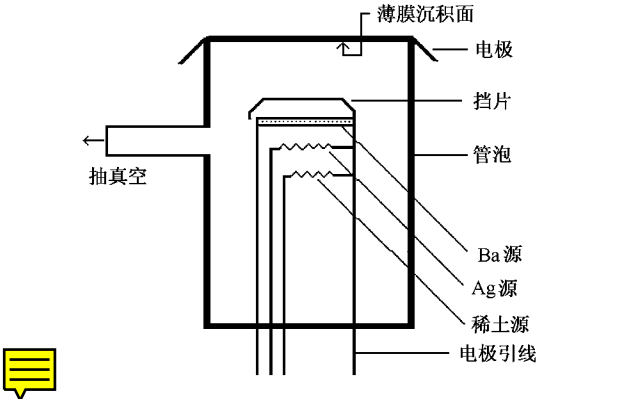


图2 样品管泡示意图

管泡的结构示意如图 2 所示 ,管泡内装有 Ag 源 ,Ba 源、稀土源、挡片(兼作光电子发射接收阳极) 和两个内壁电极(作阴极) . Ag-BaO 薄膜沉积在管泡内侧顶部 . 挡片、Ba 源、Ag 源在装配时要确保在同一平面 . 该平面在空间上将管泡内部分成完全对称的两半 ,两个内壁电极每半边各一个 ,这样在 Ba , Ag 的蒸积过程中 ,由于挡片的作用 ,将在管泡内壁形成一条由没有沉积物的绝缘带分开的两个完全对称的薄膜 . 另一方面 ,稀土源则必须通过适当的遮挡使其蒸发物只能沉积在管泡的某一边 ,以此来保证只有一个薄膜含有稀土 .

- 制备的工艺过程 :
1. 当系统真空度优于 5×10^{-5} Pa 后 ,蒸发沉积 Ba ,使样品管泡的自然光透射比下降约 50% .
 2. 充入氧气氧化 Ba ,同时用约 400℃ 高温烘烤约 30 min ,形成 BaO 薄膜 .
 3. 蒸发少量 Ba 激活 BaO 膜 ,同时监视管泡自然光光电流的变化 ,当光电流达最大值时 ,停止蒸发 Ba .
 4. 蒸发沉积金属 Ag ,使光电流达到最大值 . 形成 Ag-BaO 薄膜 .
 5. 对管泡的半侧 Ag-BaO 薄膜蒸发沉积适量的

稀土金属 .

6. 再次蒸发 Ba 激活 Ag-BaO 薄膜 ,使样品管泡的光电流达到最大值 .

3 实验结果与分析

在制备 Ag-BaO 薄膜的基本工艺过程中掺入稀土 La 和 Nd 的对比实验表明 :在蒸发体积比约为 Ba :Ag:Re = 7:3:1 的情况下 ,掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜的光电发射能力与未掺杂稀土的 Ag-BaO 薄膜相比 ,在自然光照射下提高了近 40% ,表 1 为一组典型的对照数据 . 其中光电流为相对值 ,其绝对大小与制备工艺、阴阳极电压、间距、光照强度等因素有关 ,因研究重点是掺杂稀土元素的影响 ,仅取相对值 .

表 1 掺杂稀土前后 Ag-BaO 薄膜光电流对照

样 品	成 分	光电流(相对单位)
样 品 1	Ag-BaO	4.8×10^{-5}
	Ag-BaO + Nd	6.4×10^{-5}
样 品 2	Ag-BaO	8.1×10^{-5}
	Ag-BaO + La	1.1×10^{-4}

对样品进行透射电镜分析表明 ,在基本工艺过程完全一样的情况下 ,掺杂稀土元素的 Ag-BaO 薄膜中 Ag 纳米粒子明显比未掺杂的 Ag-BaO 薄膜粒度小、球化、均匀、密集如图 3 4 所示 . 未掺杂稀土的 Ag 纳米粒子平均粒度约 50 nm ,而掺杂稀土的 Ag 纳米粒子平均粒度减小到约 20 nm .

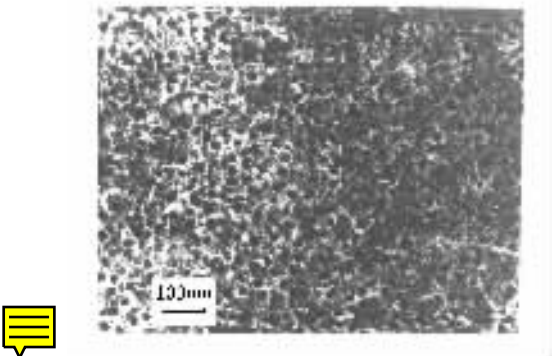


图3 掺杂稀土的 Ag-BaO 形貌图

根据吴全德先生的固溶胶理论 ,Ag-BaO 薄膜是 Ag 纳米粒子埋藏于半导体 BaO 中的固溶胶体^[8] ,其能带结构如图 5 所示^[9] .

其中 E_F 为费米能级、 E_V 为真空能级、 E_c 为 Ag 纳米粒子和 BaO 半导体之间的等效势垒高度 ,所有这些能级的数值都是以 Ag 纳米粒子内导带底能级

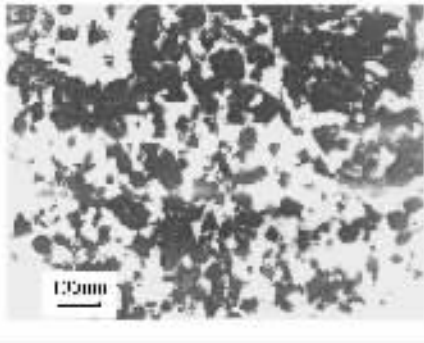


图4 未掺杂稀土的 Ag-BaO 形貌图

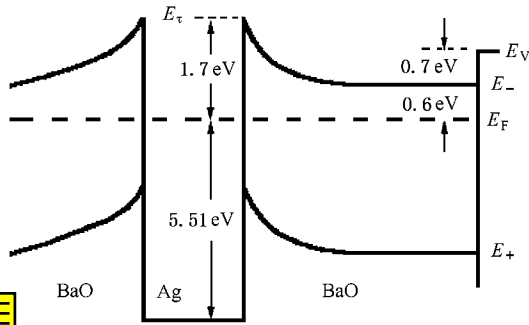


图5 Ag-BaO 薄膜能带结构示意图

为参考点. 假定 Ag 纳米粒子内导带中电子可用费米分布描述. 这些电子被光激发以后, 将穿过 Ag 纳米粒子与 BaO 的界面势垒而进入 BaO 中, 然后从表面逸出. Ag 纳米粒子被 BaO 层包围, 其界面势垒是金属与半导体接触, 由于 Ag 纳米粒子半径很小, 粒子周围电场很强, 使得界面势垒很窄, 电子可以通过隧道效应穿过势垒. 显然, 半径越小, 粒子周围电场越强, 界面势垒越窄, 电子通过隧道效应穿过势垒概

率越大, 并且经多次碰撞而越过势垒的机会也越大, 因此, 稀土增强 Ag-BaO 薄膜光电发射能力的机理, 正是在于细化了 Ag-BaO 薄膜中的 Ag 粒子.

据文献报道^[10-12], 稀土作为细化剂、球化剂已在许多领域得到应用, 但其细化晶粒的具体机理尚无定论. 我们认为, 在 Ag-BaO 薄膜中稀土细化机理是由于稀土元素原子半径很大, 在掺杂过程中不能直接进入 Ag 晶粒晶格而在晶界富集, 于是将多晶大晶粒挤裂为小晶粒; 球化机理是由于稀土元素性质活泼, 易与金属形成金属间化合物, 独特的 4f 电子结构, 使稀土与其他元素形成稀土配合物时, 配位数可高达 12, 因而可能成为聚合中心而使 Ag 原子组合形成球状的小 Ag 纳米粒子.

此外, 根据以上稀土元素的细化、球化作用模型, 由于稀土与金属 Ag 之间形成金属间化合物, 且由于稀土具有独特 4f 电子结构, 形成了丰富的能级结构, 其中存在亚稳态^[13,14], 可进行能量转移, 因而可能存在能量传递效应, 即稀土原子吸收光子能量传递给光电子发射体, 增强其光电发射.

4 结 论

掺杂稀土可以有效地提高金属纳米粒子-介质复合薄膜(Ag-BaO)的光电发射能力, 掺 La 和 Nd 可提高幅度达近 40%, 其机理是稀土细化、球化、均匀密集了 Ag-BaO 薄膜中光电发射的主体 Ag 纳米粒子. 此外, 由于稀土具有独特 4f 电子结构, 存在亚稳态, 可能存在能量传递效应, 即稀土原子吸收光子能量传递给光电子发射体, 增强其光电发射.

[1] Q.D. Wu, *Acta Physica Sinica* **28**(1979) 608(in Chinese) [吴全德, *物理学报* **28**(1979) 609].
[2] J.L. Wu et al., *Chinese Journal of Semiconductors* **16**(1995) 842(in Chinese) [吴锦雷等, *半导体学报* **16**(1995) 842].
[3] F. Gex, et al., *SPIE* **491**(1985) 276.
[4] J.L. Wu et al., *Acta Physica Sinica* **43**(1994) 1553(in Chinese) [吴锦雷等, *物理学报* **43**(1994) 1553].
[5] Zh. Y. Dai et al., *Vacuum Science and Technology* **17**(1997) 406(in Chinese) [代志勇等, *真空科学与技术* **17**(1997) 406].
[6] H. F. Song et al., *Chinese Rare Earths* **20**(1999) 52(in Chinese) [宋洪芳等, *稀土* **20**(1999) 52].
[7] Zh. H. Chen, *Chinese Rare Earths* **21**(2000) 53(in Chinese) [陈占恒, *稀土* **21**(2000) 53].

[8] X. Zhang et al., *Acta Physics Sinica* **37**(1988) 924(in Chinese) [张旭等, *物理学报* **37**(1988) 924].
[9] J. L. Wu, et al., *Solid-state Electronics* **43**(1999) 1755.
[10] J. H. Morrogh, *Journal of the Iron and Steel Institute* **3**(1948) 306.
[11] R. Sh. Tan et al., *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **6**(1998) 53(in Chinese) [谈荣生等, *中国稀土学报* **6**(1998) 53].
[12] Sh. J. Li, *Chinese Rare Earths* **21**(2000) 58(in Chinese) [李树江, *稀土* **21**(2000) 58].
[13] A. Mukherjee, *Appl. Phys. Lett.* **62**(1993) 3423.
[14] Zh. R. Sun et al., *Acta Optica Sinica* **19**(1999) 852(in Chinese) [孙真荣等, *光学学报* **19**(1999) 852].

ENHANCED PHOTOEMISSION FROM METAL NANOPARTICLE COMPOSITE THIN FILMS (Ag-BaO) DOPED WITH RARE-EARTH ELEMENTS^{*}

XU BEI-XUE WU JUN-LEI LIU WEI-MIN YANY HAI SHAO QING-YI LIU SHENG XUE ZENG-QUAN WU QUAN-DE

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

(Received 10 October 2000 ; revised manuscript received 14 November 2000)

ABSTRACT

A metal nanoparticles-composite thin film (Ag-BaO) , doped by rare-earth elements , was grown by vacuum deposition. Compared with the normal Ag-BaO thin film , the photoemission current of the doped Ag-BaO thin film increases by about 40% . The transmission electron micrograph indicated that Ag nanoparticles become smaller when doped with rare-earth. With the smaller size of Ag nanoparticles , photoelectrons are easier to transgress from Ag nanoparticles via tunnel effect. Thus the photoemission current increases .

Keywords : photoemission , rare earth , thin film , nanoparticles

PACC : 7960

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60071017) , and by the Natural Science Foundation of Beijing (Grant No. BK97012) , China .