

“冷沉积”的 Ag-BaO 薄膜在超短脉冲激光作用下的光电发射^{*}

代志勇 吴锦雷[†] 刘惟敏 薛增泉 吴全德

(北京大学无线电电子学系, 光纤通信国家重点实验室, 北京 100871)

(1996 年 7 月 25 日收到; 1996 年 11 月 22 日收到修改稿)

研究了冷沉积制备条件下获得的 Ag-BaO 薄膜在超短激光脉冲串作用下的光电发射. 得到 Ag-BaO 薄膜的阈值光强为 10 W/cm^2 , 光量子效率达 10^{-4} 数量级. 光电流密度与入射光强的关系主要表现为一段曲率随光强增大而逐步减小的曲线. 其光量子效率是一个可变值, 它的变化规律同入射光强及薄膜本身的性能有关.

PACC: 7960; 7360; 6180B

1 引 言

Ag-BaO 薄膜是金属银(Ag)超微粒子镶嵌于 BaO 半导体介质中的一种复合薄膜^[1]. 金属超微粒子和含有金属超微粒子的薄膜有许多特别的性质^[2], 引起人们很大兴趣. Schmitt 等^[3]曾研究发现在光电阈值附近银超微粒子的光电产额比块体金属银增加了许多. 将金属银埋藏于半导体介质会形成金属超微粒子与半导体介质共存的固溶胶体^[4]. 半导体介质与金属超微粒子接触所形成的复合薄膜具有较好的光电发射特性. 同时, 这种复合体系属于正电子亲和势的光电阴极薄膜, 具有极高的光电发射时间响应速度^[5].

另一方面, 超短光脉冲在诸如相干光谱学、液体、固体和半导体快速弛豫过程、非线性光学、快速化学反应动力学以及生物学中均已发现有广泛的应用, 并引出了前所未有的新结果. 对它的研究已经成为基础科学与应用科学研究的主要内容之一. Ag-BaO 薄膜在超短光脉冲作用下表现出极快的光学瞬态弛豫^[6], 在高速光学器件中有着很好的应用前景.

利用超短光脉冲的这种超短瞬时性质可以对物质中某些最基本的过程进行研究, 因此, 超短光脉冲的检测和诊断就显得尤为重要. 本文研究的 Ag-BaO 薄膜既具有较高的光电灵敏度、极快的响应速度, 同时不含碱金属元素, 具有较稳定的工作状态和要求不高的工作环境, 因此极具发展潜力. 这种薄膜在超短脉冲激光作用下的光电发射规律同普通激光作用下的光电发射情况有显著不同.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

2 样品制备和实验测试装置

我们曾用“热沉积”方法制备银超微粒子埋藏于氧化钡形成薄膜^[7],并研究其在激光脉冲作用下的多光子光电发射现象.随着进一步的研究,发现用“冷沉积”方法制备的薄膜材料具有不同的光电发射特性.

样品制备系统如图 1 所示.

当系统的真空度优于 5×10^{-5} Pa 时,按如下方法制备样品:

- (1)蒸发沉积 Ba,使样品管泡的白光透过率下降 70%.
- (2)用高纯氧化 Ba,同时用 400℃ 左右的高温烘烤约 30 min,形成 BaO 薄膜.
- (3)蒸少量 Ba 激活 BaO 膜,同时监视管泡光电流的变化.当光电流达最大值时,停止蒸 Ba.
- (4)蒸发沉积 Ag,使白光透过率下降到蒸银前的 60%,形成 Ag-BaO 薄膜.
- (5)再次蒸 Ba 激活 Ag-BaO 薄膜,使样品管泡的光电流达到最大值后又下降到最大值的 3/4 处时,停止蒸 Ba.
- (6)放氧进行浅表氧化处理,使管泡的光电发射达到最佳.
- (7)待管泡的光电发射性能稳定后,将其封离真空系统.

在制备过程中的(3),(4),(5),(6)阶段,样品沉积基底后有加热处理和不加热处理之分.我们的样品是在室温 ($T=300$ K)下完成的,没有进行加热处理,因此称之为“冷沉积”.

在实验测试中,超短激光脉冲由被动锁模 Nd:YAG 激光器产生,它输出的是由 9—

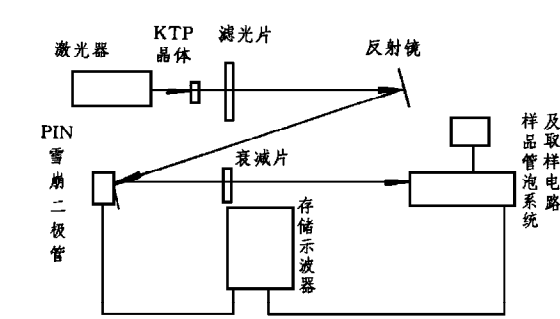


图 1 样品制备系统示意图

11 个小脉冲组成的脉冲串,每个小脉冲的宽度为 50ps,小脉冲间距 4—5 ns,激光波长为 $1.06 \mu\text{m}$,整个脉冲串的光斑大小为 $7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.通过 KTP 倍频晶体,可以获得 $0.53 \mu\text{m}$ 波长的激光,通过改变实验光路中衰减片的透过率来改变入射样品的激光能量大小.图 2 为样品测试光路图.

图 2 样品测试光路图

从图 2 的实验光路中可以看出,激光能量的大小是由雪崩光电二极管 PIN 间接给出的.在对实验样品进行测试前,将能量计置于被测样品位置,同时测量某一脉冲的幅值、半宽度(由 PIN 给出)和能量(由能量计给出).通过多组数据的统计平均找出激光脉冲能量与脉冲幅值、半宽度的对

应关系,从而获得测量过程中对脉冲能量的标定.PIN 和样品给出的光电波形在示波器屏上的图像如图 3 所示.

由于测试电路响应速度和接受器带宽限制等诸多影响,示波器给出的波形都有不同程度的展宽.实际上,Nd:YAG 染料激光器输出的典型脉冲波形为图 4 所示.

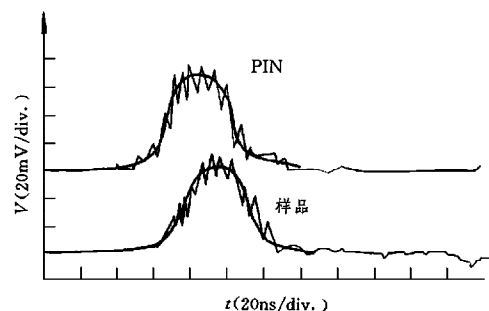


图 3 PIN 和样品给出的光电脉冲波形 ($\lambda = 0.53 \mu\text{m}$)

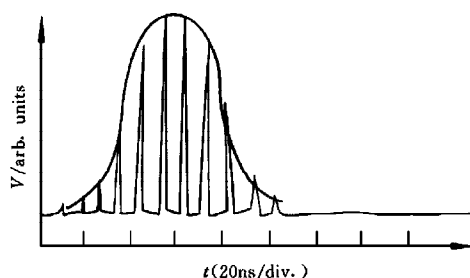


图 4 Nd:YAG 染料激光器的典型输出(光滑线为包络线)

比较图 4 和图 3, PIN 和样品都是对图 4 波形的近似反应.虽然脉冲的峰值降低,但脉冲持续时间延长,因此其显示的总电量保持不变.图 3 中的 PIN 和样品锯齿波形,均可近似为图中的平滑曲线.对 PIN,其给出的波形幅值大小正比于入射光强:

$$I_p = C \cdot V_p, \quad (1)$$

其中 I_p 为照射到 PIN 上的激光光强, V_p 为 PIN 脉冲的电压幅值,系数 C 被称之为激光能量校准常数.那么,激光脉冲的能量为

$$E = \int I_p dt = \int C V_p dt. \quad (2)$$

采用方波近似

$$E \approx C V_p \tau_p, \quad (3)$$

τ_p 为 PIN 脉冲的半高宽.能量校准常数表示为

$$C = E / (V_p \tau_p). \quad (4)$$

测出多组 E , V_p , τ_p 值,计算每组的 C ,然后求平均得到激光能量校准常数.在本实验中,我们得到的激光能量校准常数 $C = 23 \text{ W/cm}^2$.

对于样品信号,它给出的光电流密度峰值大小为

$$J_e = I_e / S = V_e / (RS), \quad (5)$$

式中 I_e 为光电流峰值, S 为激光光斑面积, R 为取样电阻.

根据前面的波形图,同样采用方波近似,我们可以计算出一次激光脉冲串激发出的光电子数目

$$N_e = Q / e = I_e \tau_e / e = V_e \tau_e / (eR), \quad (6)$$

由(3)式同样可得到一个脉冲串的能量所包含的光子数

$$N_p = E / h\nu = C V_p \tau_p / h\nu, \quad (7)$$

根据量子效率的定义,该样品薄膜在这种波长的超短脉冲激光作用下的光电子量子效率

$$Y = N_e / N_p = 2.035 \times 10^{-6} V_e \tau_e / (V_p \tau_p).$$

(8)

3 实验结果及讨论

我们研究了用“冷沉积”方法制备的Ag-BaO薄膜样品在0.53 μm超短激光脉冲串作用下光电发射规律,发现了一些新的结果.具体实验结果和相关的曲线规律见表1、图5和图6.

表1 “冷沉积”的Ag-BaO薄膜在0.53 μm激光作用下的实验数据

PIN 信号		样品信号		光量子效率
$I_p/W \cdot cm^{-2}$	τ_p/ns	$J_e/mA \cdot cm^{-2}$	τ_e/ns	$Y/10^{-4}$
10.32	32.0	0.92	24.0	1.56
14.65	37.0	1.82	33.0	2.64
34.50	33.5	4.40	52.0	4.63
54.21	38.0	7.25	56.0	4.66
71.30	37.7	9.94	59.0	5.19
98.57	37.0	12.05	63.0	4.87
161.00	33.7	15.33	64.0	4.25
463.29	44.0	23.32	60.0	1.60
1163.14	41.2	34.02	51.8	0.86
1974.71	38.0	45.29	51.6	0.73
3810.00	36.3	75.30	55.1	0.68

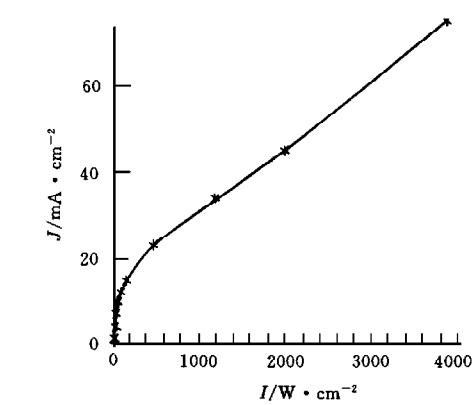


图5 光电流密度J与入射光强I的关系曲线

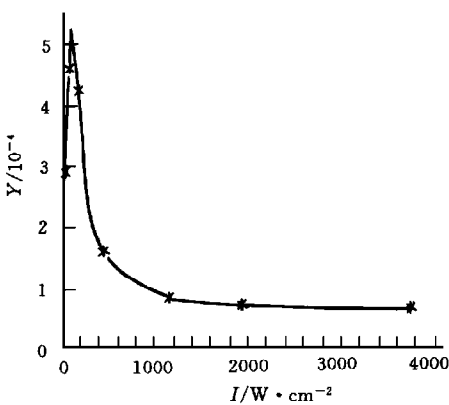


图6 样品光量子效率Y与入射光强I的关系曲线

在图5的J-I曲线中,光强很弱时(低于100 W/cm²),峰值光电流密度J随光强的增强上升极快;当光强超过某一值(本文测得的是约100 W/cm²)时,峰值电流密度J的上升趋势缓.图6是与J-I图相对应的Y-I的曲线图,它表明当入射激光光强有一个极小的变化时(入射光强从约10 W/cm²逐步增加到1000 W/cm²),薄膜的量子效率经历了从小→大→极大→减小→较小而转为变化平缓的变化过程(1.6×10⁻⁴→5.4×10⁻⁴→1×10⁻⁴),

变化的范围达半个数量级. 以前一向认为普通光电阴极薄膜在可承受的光强范围内, 其光量子效率基本不变^[8], 而现在的实验结果与此不同.

对于以上实验结果, 我们做如下分析:

1) “破坏性”发射 认为样品薄膜在超短脉冲激光作用下, 首先出现弱光发射, 当入射光逐步增强时, 薄膜的光电发射由弱发射到正常发射状态, 因此薄膜的光量子效率上升. 随着入射光的进一步增强, 薄膜的结构受到较强激光的破坏, 光电发射性能同时受损, 因此薄膜的量子效率又下降. 但这种观点无法解释薄膜光电发射良好的重复性, 即当我们重新从弱光开始在薄膜上的同一点重复测试时, 薄膜的光电发射情况完全重复上一次的规律. 因此“破坏性”发射说法是不妥的.

2) 热助光电发射 认为样品薄膜受光激发的同时, 也受到激光的加热作用. 由于我们的样品是“冷沉积”制备的, 薄膜的结构还不很完善, 激光的加热作用进一步完善了薄膜的结构, 有利于薄膜的光电发射; 随着激光作用的增强和时间的延续, 激光的热效应过度. 因为薄膜的结构是一非稳定性体系, 过度的热效应促使薄膜的结构继续发生变化, 薄膜中的 Ag 超微粒子长大, 形成不利于光电发射的大粒子. 由于这种热作用后果的不可逆性, 该观点只能解释单一的实验现象, 同样也不能解释薄膜良好的重复性光电发射.

3) 能带形成机理和电荷补充机制 该理论从微观机制解释了上述实验结果及薄膜光电发射的良好重复性. 当 Ag 超微粒子与 BaO 半导体层接触形成 Ag-BaO 薄膜时, 由于 Ag 超微粒子的费密能级低于 BaO 半导体的费密能级, 二者接触时, 电子将从 BaO 半导体中注入到 Ag 超微粒子, 使二者的费密能级趋于平衡. 同时, Ag 超微粒子与 BaO 半导体之间形成 Schottky 界面位垒, 将造成 BaO 基膜区的耗尽层, 从而影响体系中载流子的激发和输运过程. 一般而言, 相互接触的两种材料之间的费密能级相差越大, 界面处能带结构弯曲得越厉害, Schottky 位垒的高度越低、宽度越窄, 体系中载流子的激发和隧穿就越容易. Ag-BaO 薄膜中的氧化钡半导体层作为电子给体, 提供电子的主要是 BaO 中的杂质——微量的超额 Ba; Ag 超微粒子作为电子受体携带一定数量的电子对保持体系费密能级的平衡, 维持该体系的非稳定动态平衡结构具有重要的作用.

当一束超短脉冲激光照射在 Ag-BaO 薄膜上, 会出现光电子发射, 尤其是作为光电子发射的主体——Ag 超微粒子会因光电子发射而损失大量的电子. 如果入射激光达到某一强度, 激发出的光电子数超过给体(微量超额 Ba)的支付能力时, Ag 超微粒子中维持体系费密能级平衡和非稳定动态平衡结构的电子数因大量激发却得不到及时的补充而减少, 体系不再保持平衡状态, 会发生瞬态弛豫, Ag 超微粒子与 BaO 半导体之间的 Schottky 位垒变高、变宽, 从而抑制了薄膜的光电子发射. 入射光越强, 这种瞬态弛豫越强烈, 对薄膜的光电发射抑制作用越大、越显著. 当然这些机制都是超快过程, 只有在超短脉冲激光作用下才表现出来.

从上面的讨论可知, 只有第三种观点能合理地解释实验现象. 然而, 它不能解释薄膜的量子效率上升的一段实验曲线. 我们可以从测试系统的阈值灵敏度方面解释这一段薄膜光量子效率上升曲线.

本文前面给出的样品薄膜测试系统, 对入射光强的阈值要求是: 大于或等于 10 W/cm^2 , 也就是说低于 10 W/cm^2 的入射光强不能使样品薄膜产生足以能进行标定和测

量的光电发射. 我们再看图 4 给出的激光器的典型输出, 激光器输出的脉冲串中各个小脉冲并不一致, 在时域上有前后之别, 在空域上有大小之分. 而入射到薄膜表面的激光光强的大小是通过加入不同透过率的衰减片来实现的. 一旦衰减片的透过率小到使激光器输出的脉冲串中幅值较低的小脉冲小于 10 W/cm^2 时, 该测试系统就无法有效测量这些小脉冲, 结果就使得光电信号包络线的半宽度小于光信号包络线的半宽度. 由前面量子效率公式(8)得知, 这正是入射光强极弱时, 薄膜光量子效率较低的原因所在. 表 1 中列出的数据也同样证实这一点.

4 结 论

“冷沉积”的 Ag-BaO 薄膜是一种灵敏度较高的光电发射薄膜. 在超短脉冲激光作用下, 其光电发射的阈值光强为 10 W/cm^2 , 量子效率达到 10^{-4} 数量级. 其光电发射规律受本身瞬态弛豫和电荷补充能力的影响, 不能简单地以某一确定的量子效率数值去描述. 对应于超短激光脉冲的入射光强, 存在一个光电发射量子效率的极大值, 但主要表现为一段曲率随光强增大而逐步减小的曲线.

Ag-BaO 薄膜在弱激光激励下良好的光电发射性能和较高的光量子效率, 使其在弱光检测方面具有一定的应用前景.

感谢北京真空物理实验室庞世瑾研究员在样品测试中提供的帮助.

- [1] 吴锦雷、刘惟敏、董引吾等, 物理学报, **43**(1994), 1553.
- [2] Chikara Hayashi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 1375.
- [3] A. Schmitt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 1284.
- [4] 吴全德, 物理学报, **28**(1979), 608.
- [5] J. L. Wu, L. J. Guo and Q. D. Wu, *SPIE*, **2321**(1994), 393.
- [6] J. L. Wu, C. M. Wang, Q. D. Wu *et al.*, *Thin Solid Films*, **281**(1996), 249.
- [7] J. L. Wu, X. Zhang, W. M. Liu *et al.*, *Surface Review and Letters*, **3**(1996), 1077.
- [8] A. H. Sommer, *Photoemissive Materials—Preparation, Properties, and Uses* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1968), pp. 42—44.

PHOTOEMISSION OF COLD-DEPOSITED Ag-BaO THIN FILM UNDER THE ACTION OF ULTRASHORT PULSE LASER

DAI ZHI-YONG WU JIN-LEI LIU WEI-MIN XUE ZENG-QUAN WU QUAN-DE

(*Department of Electronics, State Key Laboratory of Optical Fiber Communication*

System, Peking University, Beijing 100871)

(Received 25 July 1996; revised manuscript received 22 November 1996)

ABSTRACT

In this paper, the emission of photoelectrons in the Ag-BaO thin film prepared by a cold-deposition method has been studied. The quantum yield of the film irradiated by an ultrashort pulse laser with a wavelength of $0.53\text{ }\mu\text{m}$ is more than 10^{-4} , and the photoemissive threshold of the film to laser intensity is 10 W/cm^2 . The curve of photoelectric current density vs. laser intensity is not linear. It shows a slope which decreases with increasing light intensity. The quantum yield of the photoemission is variable. This phenomenon is related to the laser intensity and the film characteristics.

PACC: 7960; 7360; 6180B