

Ag-BaO 薄膜内场助光电发射增强现象研究^{*}

张琦锋 吴锦雷

(北京大学电子学系 北京 100871)

(2000 年 4 月 6 日收到 2000 年 6 月 13 日收到修改稿)

通过在 Ag-BaO 薄膜表面真空沉积 10 nm 厚的银电极,成功制备了内场助结构 Ag-BaO 光电阴极.测试结果显示,Ag-BaO 薄膜光电发射电流随内场助偏压的增大而上升.理论分析表明,Ag-BaO 薄膜内场助光电发射增强现象产生的机理在于内场助作用下 Ag 微粒和 BaO 介质间等效界面位垒的减小及薄膜表面真空能级的相对下降.

关键词:内场助光电发射,能带弯曲,金属超微粒子,Ag-BaO 薄膜

PACC:6146,6855,7855,7145G

1 引 言

金属超微粒子-半导体介质复合薄膜是将直径为纳米量级的金属微粒埋藏于氧化物半导体基质中构成的复合体系,在光学、电学和磁学等方面具有许多独特的性能^[1,2].Ag-BaO 薄膜是银超微粒子埋藏于用银激活的氧化钡半导体基质中的金属超微粒子-半导体介质复合光电发射薄膜^[3-5],它具有较大的光吸收系数,较高的光电量子产额和极快的光电响应速率,且可以暴露大气后在真空中恢复光电发射,在可见光和近红外波段超快光信号检测等方面有很好的应用前景.

内场助光电阴极的研究源于本世纪 60 年代,其目的是为了拓延半导体光电阴极的长波阈值,提高红外波段的光谱灵敏度^[6,7].内场助光电阴极的原理是通过对阴极施加一个垂直表面电场,使光电阴极体内能带结构在电场作用下发生弯曲,导致表面真空能级相对下降,半导体导带中的光电子在向发射表面输运的过程中受到电场的加速,并实现从导带底到更高导带能谷的跃迁.因此,到达发射面的光电子具有更高的能量,能够有效地克服表面位垒,发射到真空中去.几十年来,人们对内场助光电阴极进行了深入研究,并实现了电子从导带底到较高导带能谷的有效转移.其最新进展是 Parker 等人^[8]于 1995 年采用 III-V 族半导体加内场助的方法显著提高了光电薄膜的近红外波段灵敏度,并测得其在

内场助偏压作用下的量子产额高达 7.5×10^{-4} .然而,过去的研究工作主要集中在 InP, GaAs, InGaAs 以及 InGaAsP 等 III-V 族化合物半导体方面,尽管光电阴极的量子产额因内场助作用得到了提升,但是受到半导体材料载流子弛豫过程的限制,该类型光电阴极不能对宽度小于皮秒的超短光脉冲进行检测.

将内场助方法运用于金属超微粒子-半导体介质复合薄膜得到的内场助结构金属超微粒子-半导体介质复合薄膜光电阴极,既能发挥该类型薄膜在近红外波段的超快光电响应特性,又能达到提高光电量子产额和拓延波长阈值的目的,从而有可能实现对弱红外超短光脉冲的直接检测.该类型薄膜的内场助光电发射特性研究尚未见文献报道.本文通过真空沉积的方法在 Ag-BaO 薄膜表面加入银电极,成功制备了内场助结构 Ag-BaO 光电阴极,从实验上观察了 Ag-BaO 薄膜积分灵敏度随内场助偏压的变化情况,并对该种薄膜的内场助光电发射特性进行了理论探讨.

2 实验结果

2.1 Ag-BaO 光电阴极内场助结构设计

Ag-BaO 光电发射薄膜是金属 Ag 超微粒子埋藏于 BaO 半导体基质中构成的复合体系,其表面状态及结构参量对薄膜光电发射性能有很大的影响.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 59681001)及北京市自然科学基金(批准号 2992019)资助的课题.

内场助结构 Ag-BaO 光电阴极制备的技术难点在于加在发射体表面的薄膜电极既要有良好的导电性,又不能阻碍光电子穿透电极发射到真空;Ag-BaO 薄膜光电发射体的厚度要控制在使加入的内场助偏压既能有效地改变薄膜体内能带结构,又不至于造成薄膜的击穿.本文所述内场助 Ag-BaO 光电阴极是在透明导电玻璃基底上的 Ag-BaO 光电发射薄膜表面真空沉积一层迷津结构的银薄膜电极得到的.所谓迷津结构,是指薄膜形成初期,直径为几十纳米的粒子间以随机走向的通道相互连接而构成的介于粒子膜和连续膜之间的特殊薄膜形态.这种准连续的迷津结构电极既可以把电场加在 Ag-BaO 薄膜表

面,又可以让光电子有效地穿越并逸出到真空中去.

Ag-BaO 光电阴极内场助结构如图 1 所示,Ag-BaO 薄膜光电发射体按一定的工艺^[9]制备并激活,其结构特点是直径约 20 nm 的 Ag 超微粒子散落分布在 BaO 半导体基质中;底电极是以 SnO_2 为主要成分的透明导电膜,其对可见光和近红外波段光吸收很小,具有较好的透过性;上电极为厚度约 10 nm 的银薄膜电极,呈网状迷津结构.内场助偏压经由透明导电层和银薄膜电极加载在 Ag-BaO 薄膜表面,相对光电阴极整体而言形成内部电场.光自带有透明导电膜的玻璃侧入射,受激电子由银薄膜电极侧逸出并被收集.

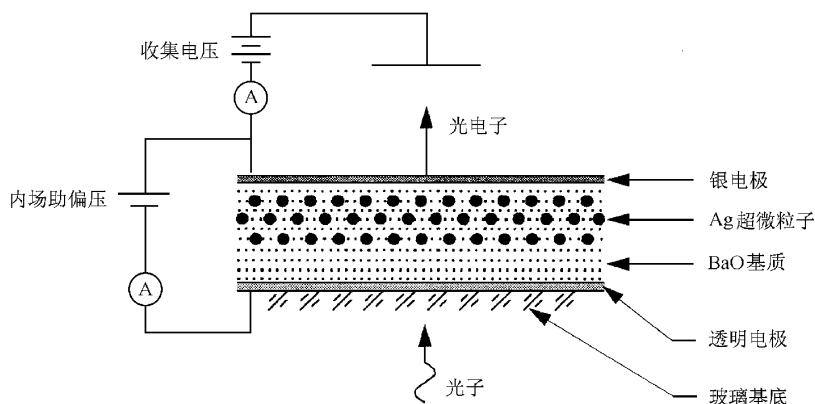


图 1 Ag-BaO 光电阴极内场助结构示意图

2.2 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性

Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性测量系统由色温为 2856 K 的钨带灯标准光源、光学透镜组、测量精度为 10^{-11} A 的直流复射式检流计、高精度直流稳压电源等部件组成.在强度及光谱分布均恒定的白光照射下,Ag-BaO 薄膜发射光电流随内场助偏压的变化情况如图 2 所示.实验所用 Ag-BaO 薄膜具有 $0.1 \mu\text{A}/\text{lm}$ 的光电积分灵敏度,薄膜整体厚度

约为 300 nm,内场助有效作用面积为 2 cm^2 .测试结果表明,薄膜在零偏压作用时的光电流为 11.1 nA,随内场助偏压的增大,薄膜光电发射电流逐渐增大,30 V 偏压作用时的光电流增至 14.8 nA,涨幅为 33.3%.

3 分析与讨论

根据固溶胶理论^[10],金属超微粒子埋藏于氧化物半导体基质中构成的复合薄膜是一个非平衡体系,其光吸收主要来源于金属超微粒子中类自由电子的光吸收和微粒中束缚电子第一带间跃迁的共振吸收.金属微粒体内的电子受到光激发后将越过或以一定的概率隧穿微粒和半导体基质间的界面位垒进入半导体层,并向表面扩散.电子在向表面运输的过程中会因为与晶格及杂质原子发生碰撞,或激发电子-空穴对而损失能量,如其到达发射表面后仍有足够的能量克服真空位垒而逸出,则成为发射的光电子.因此,金属微粒和基质间的界面位垒及薄膜

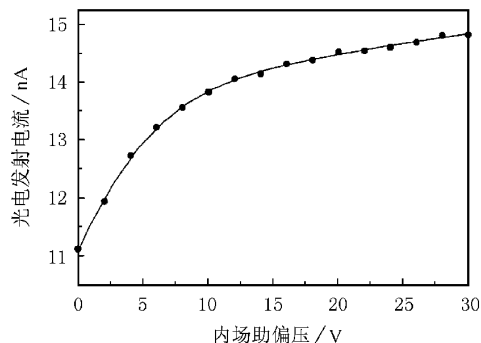


图 2 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性

表面的真空位垒是影响该类型薄膜光电发射性能的主要因素. 本文从薄膜体内电势分布着手分析内场助作用下薄膜体内能带结构的变化, 进而讨论其对薄膜光电发射特性的影响.

3.1 内场助作用下金属微粒周围空间电荷区的电势分布

金属超微粒子埋藏于 n 型半导体介质中, 若半导体的逸出功小于金属的逸出功, 半导体中的自由电子则会进入金属粒子而在界面的半导体一侧形成正空间电荷层(也称耗尽层). 金属微粒周围空间电荷层的平衡态电位分布可以表示为^[11]

$$V_0(r) = -V_s + \frac{2\pi eZN_D}{3\epsilon_s} \left(r^2 + 2r_{b0}^3 \cdot \frac{1}{r} - 3r_{b0}^2 \right), \quad (1)$$

式中 r 为矢量半径; e 为电子电量; ϵ_s 为半导体介电常数; N_D 为半导体施主浓度; Z 为每个施主原子能供给的电子数; V_s 为扩散势; r_{b0} 为平衡态下的空间电荷层边界球面半径.

考虑球状导体分布于匀强电场中的物理模型, 当金属超微粒子与半导体基质间为理想接触时, 内场助偏压在金属微粒周围空间电荷层引起的附加电位分布为

$$V_E(r, \theta) = -\kappa \frac{U}{d_c} \cos\theta \left(r - \frac{r_c^3}{r^2} \right), \quad (2)$$

式中 κ 为薄膜电极结构系数; U 为薄膜表面所加内场助偏压; d_c 为薄膜发射体厚度; r_c 为金属微粒的平均半径; θ 为矢量半径在球坐标系中的空间角.

内场助作用下金属微粒周围空间电荷层的电位分布 $V(r, \theta)$ 应为平衡态电位 $V_0(r)$ 与附加电位 $V_E(r, \theta)$ 的叠加, 即

$$V(r, \theta) = -V_s + \frac{2\pi eZN_D}{3\epsilon_s} \left(r^2 + 2r_{b0}^3 \cdot \frac{1}{r} - 3r_{b0}^2 \right) - \kappa \frac{U}{d_c} \cos\theta \left(r - \frac{r_c^3}{r^2} \right). \quad (3)$$

3.2 内场助作用下 Ag 微粒和 BaO 基质间等效界面位垒的减小

当金属微粒与半导体基质为理想接触时, 虽然界面位垒高度不依赖于半导体中可能存在的任何电场^[12], 但是位垒宽度却会因电场的存在而不同. 据金属粒子与半导体界面处空间电荷层的电位分布 $V(r, \theta)$, 可以得到 Ag 微粒和 BaO 基质间界面位垒 E_r 在不同偏压作用下的数值计算结果, 如图 3 所

示. 各物理参量取值^[13,14]如下: $\epsilon_s = 1.266 \times 10^{-10}$ F/m, $N_D = 3 \times 10^{17}$ cm⁻³, $Z = 2$, $r_c = 10$ nm, $d_c = 300$ nm, $V_s = 1.1$ V, $\kappa = 0.8$, $\cos\theta = 1$. 由于界面位垒宽度随内场助偏压的增大而减小, 受激电子对位垒的隧穿概率增大, 其结果是 Ag 微粒中有更多的自由电子经光子激发后进入 BaO 半导体层, 成为 BaO 导带中的电子. 电子对金属微粒和半导体基质间界面位垒的隧穿概率可由量子力学中粒子对任意形状势垒隧穿的 WKB 近似方法计算得到.

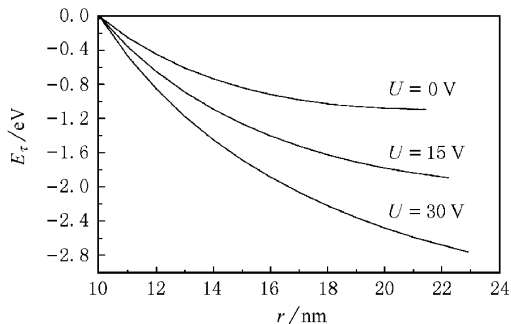


图3 界面位垒随偏压变化的数值计算

事实上, 受制备环境、温度和工艺等方面因素的影响, 一般情况下金属微粒与半导体基质间为非理想接触, 即存在一个极薄的界面层. 该界面层足够薄以致几乎不影响电子的隧穿, 但是由于该界面层的存在, 金属微粒和半导体基质界面处的电势分布将会在内场助的作用下发生变化, 从而导致界面位垒高度随薄膜体内场强的增大而下降. 定义界面位垒高度 E_{th} 为界面处半导体导带底和金属微粒体内费密能级之差, 考虑界面层影响时位垒高度的降低与界面处场强的最大值成正比^[12], 即

$$\Delta E_{th} = \alpha e |\epsilon_{\max}|, \quad (4)$$

式中比例系数 α 与界面态密度 D_s 、界面层厚度 δ 、半导体介电常数 ϵ_s 及界面层介电常数 ϵ_i 等参量有关, 可表示如下:

$$\alpha = \frac{\delta\epsilon_s}{\epsilon_i + e\delta D_s}. \quad (5)$$

界面处电场强度的最大值出现在 $r = r_c$ 处, 可由薄膜体内电位分布求得, 即

$$\epsilon_{\max} = \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_c} = -\frac{4\pi eZN_D}{3\epsilon_s} \left(\frac{r_{b0}^3 - r_c^3}{r_c^2} \right) - 3\kappa \frac{U}{d_c} \cos\theta. \quad (6)$$

据此, 可将内场助作用下界面位垒高度的降低量表示为

$$\Delta E_{th} = \frac{4\pi\alpha e^2 Z N_D}{3\epsilon_s} \left(\frac{r_{b0}^3 - r_c^3}{r_c^2} \right) + 3\alpha e\kappa \frac{U}{d_c} \cos\theta, \quad (7)$$

式中等号右端前一项为界面层存在时界面处扩散电场对界面位垒高度的影响;后一项为外加偏压在微粒表面激发的附加电场对界面位垒高度的影响.由此可见,界面位垒的降低量与界面处电荷扩散形成的电偶极层、内场助偏压、薄膜厚度及电极结构等因素有关.当界面层厚度很小(小于 1 nm)时, α 基本上等于 $\delta\epsilon_s/\epsilon_i$, 且 $\epsilon_i \approx \epsilon_s$. 取 $\delta = 0.5$ nm, 其他各参量取值同前, 可以计算出对应于 1 和 30 V 偏压作用时界面位垒高度的降低量分别为 0.144 和 0.26 eV.

简言之, Ag 微粒和 BaO 基质间界面位垒在内场助偏压的作用下发生宽度减薄和高度降低的变化, 其结果是等效界面位垒减小, Ag 超微粒子中的受激电子穿越界面进入 BaO 半导体层的概率增加.

3.3 内场助作用下表面真空能级的相对下降

Ag 超微粒子中的受激电子穿越界面位垒进入 BaO 半导体层后, 在平衡态下通常具有较高的动能, 这部分电子经历散射过程扩散到达发射表面后, 克服真空位垒而逸出, 成为发射的光电子. 电子向表面输运过程中伴有损失能量. 如果能量损失较多, 则不能从表面逸出. 当薄膜体内存在内场助作用时, 进入半导体层的电子在向发射表面运动的过程中受到电场的加速, BaO 导带中的电子获得能量后从导带底转移到导带中更高的能量位置. 从能带结构变化的角度看, Ag-BaO 薄膜体内能带的内场助作用下发生弯曲倾斜, 导致表面真空能级 E_0 相对 Ag 超微粒子费密能级而下降, 随着表面真空能级在内场助作用下的相对下降, 半导体导带中的受激电子在发射表面的逃逸概率增大. Ag-BaO 薄膜在内场助作用下的能带结构如图 4 所示, 其中 E_c 和 E_v 分别为 BaO 半导体的导带底能级和价带顶能级, E_d 为杂质能级, E_g 为 BaO 禁带宽度.

根据内场助作用下薄膜体内的电位分布, 可以得到内场助偏压为 U 时表面真空能级的相对下降量 ΔE_0 为

$$\Delta E_0 = \begin{cases} e\kappa \frac{U}{d_c} \left(\chi - \frac{r_c^3}{\chi^2} \right) & \chi \leq r_b - r_c, \\ \frac{2\pi e^2 Z N_D}{3\epsilon_s} \left(3r_{b0}^3 - \frac{2r_{b0}^3}{r_b} - r_b^2 \right) + e\kappa \frac{U}{d_c} \left(\chi - \frac{r_c^3}{r_b^2} \right) & \chi > r_b - r_c, \end{cases} \quad (8)$$

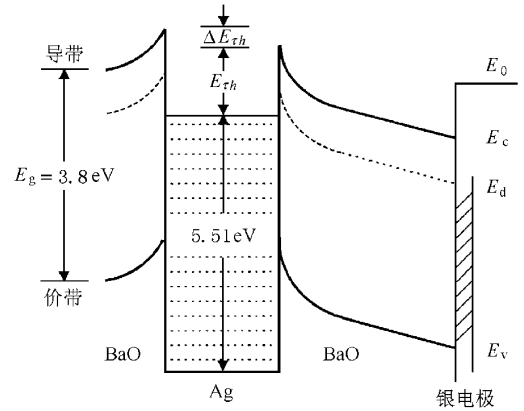


图 4 内场助作用下 Ag-BaO 薄膜的能带结构示意图

式中 χ 为金属微粒到薄膜发射表面的距离; r_b 为内场助作用下的空间电荷层边界球面半径. 将边界条件 $r = r_b$, $\frac{dV(r, \theta)}{dr} = -\kappa \frac{U}{d_c}$ 代入(3)式, 可得 r_b 满足的方程为

$$r_b(r_b^3 - r_{b0}^3) + \frac{3\epsilon_s \kappa \gamma U (1 - \cos\theta)}{4\pi e d_c Z N_D} r_b^3 - \frac{3\epsilon_s \kappa \gamma U \cos\theta}{2\pi e d_c Z N_D} r_c^3 = 0. \quad (9)$$

由(8)式可知, 表面真空能级的相对下降量除了与内场助偏压有关外, 还与金属微粒在薄膜体内的纵向分布、空间电荷层宽度($r_b - r_c$)、薄膜厚度及电极结构等因素有关.

内场助作用下 Ag-BaO 薄膜表面真空能级的相对下降, 使得进入 BaO 半导体层的部分低能电子能够克服表面位垒的限制而逸出. 低能电子参与光电发射过程直接导致了薄膜光电量子产额的增加, 在内场助光电发射特性上表现为恒定光强入射下薄膜发射电流随内场助偏压的增大而增大.

4 结 论

Ag-BaO 薄膜光电发射电流随内场助偏压的增大而增大, 30 V 偏压作用时的光电发射电流涨幅为 33.3%. Ag-BaO 薄膜光电发射增强的物理机制在于其能带结构在内场助作用下发生变化, 包括 Ag 超微粒子与 BaO 半导体基质间等效界面位垒的减小和薄膜表面真空能级的相对下降两个方面. 能带结构的这种变化使得电子在界面处的隧穿概率和在表面的逃逸概率增大, 并在宏观统计上表现为发射光电流因内场的作用而增大. 作为金属超微粒子-半

导体介质复合薄膜的典型例子 ,Ag-BaO 薄膜内场助光电发射的实现对于拓宽该类型薄膜在光电检测领域的应用具有重要意义.

感谢北京大学电子学系刘惟敏教授、薛增泉教授及吴全德院士对本工作给予的指导和帮助.

[1] Q. D. Wu ,Z. Q. Xue ,*Vacuum Science and Technology* ,**12** (1992) ,*5* in Chinese [吴全德、薛增泉 ,*真空科学与技术* ,**12** (1992) ,*5*].

[2] C. L. Nagendra J. L. Lamb ,*Appl. Opt.* , **34**(1995) ,3702.

[3] Q. D. Wu *et al.* ,*Proc. SPIE* ,**1982**(1993) ,118.

[4] J. L. Wu C. M. Wang Q. D. Wu *et al.* ,*Thin Solid Films* ,**281** (1996) ,249.

[5] J. L. Wu W. M. Liu ,Y. W. Dong *et al.* ,*Acta Physica Sinica* , **43**(1994) ,1553 in Chinese [吴锦雷、刘惟敏、董引吾等 ,*物理学报* ,**43**(1994) ,1553].

[6] R. E. Simon *et al.* ,*Phys. Rev.* , **119**(1960) ,621.

[7] V. L. Dalal *J. Appl. Phys.* , **43**(1972) ,1160.

[8] T. R. Parker *et al.* ,*Semicond. Sci. Technol.* , **10**(1995) ,547.

[9] X. Zhang J. F. Zhou Z. Q. Xue *et al.* ,*Acta Physica Sinica* ,**37** (1988) ,924 in Chinese [张旭、周京福、薛增泉等 ,*物理学报* ,**37**(1988) ,924].

[10] Q. D. Wu ,*Acta Physica Sinica* ,**28**(1979) ,608 in Chinese [吴全德 ,*物理学报* ,**28**(1979) ,608].

[11] Z. Q. Xue ,Q. D. Wu ,*Thin Film Physics* (Electronic Industry Press ,Beijing ,1991) ,p. 428 in Chinese [薛增泉、吴全德 ,*薄膜物理*(电子工业出版社 ,北京 ,1991) ,第 428 页].

[12] E. H. Rhoderick ,*Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press ,Oxford ,1978) ,p. 32.

[13] C. J. Anderson *et al.* ,*J. Appl. Phys.* , **46**(1975) ,443.

[14] E. S. Rittner *et al.* ,*Phys. Rev.* , **76**(1949) ,996.

PHOTOEMISSION ENHANCEMENT OF Ag-BaO THIN FILMS
WITH INTERNAL FIELD-ASSISTED STRUCTURE *

ZHANG QI-FENG WU JIN-LEI
(Department of Electronics , Peking University , Beijing 100871 , China)
(Received 6 April 2000 ; revised manuscript received 13 June 2000)

ABSTRACT

The Ag-BaO photocathode with internal field-assisted structure was successfully fabricated through depositing silver electrode on the surface of Ag-BaO thin film. Photoemission enhancement was observed when the internal field-assisted bias was applied to the Ag-BaO thin film. Theoretical analysis shows that enhanced photoemission can be attributed to the decrease of interfacial barrier between Ag particles and BaO matrix , and the degradation of vacuum level at the surface.

Keywords : internal field-assisted photoemission , energy-band bending , metallic ultrafine particles , Ag-BaO thin film
PACC : 6146 , 6855 , 7855 , 7145G

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