入射光强对 Ag–BaO 薄膜内场助光电发射特性的影响

张琦锋 吴锦雷

摘要：通过对不同光强入射下 Ag–BaO 薄膜内场助光电发射特性的测试，实验发现 Ag–BaO 薄膜内场助光电发射电流随内场助偏压的增加过程经历了一个快速增加和缓慢增加两个阶段，相应的转折电压大小与入射光强有关。理论分析表明，内场助作用下 Ag–BaO 薄膜体内能带结构发生了 Ag 微粒和 BaO 介质间等效表面势垒减小及薄膜表面真空能级相对下降等两个方面的变化。其在内场助作用过程中相对效果的不同导致了光电流增长过程中的两个阶段，转折电压对入射光强的依赖关系源于光生载流子改变了薄膜体内的有效电场强度。

关键词：内场助光电发射；超微粒子–半导体薄膜

PACS: 73.50; 61.16; 68.55; 78.55

Influence of Light Intensity on Internal Field-Assisted Photoemission Characteristics of Ag–BaO Thin Film

ZHANG Qi-feng and WU Jin-lei

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

Received 26 November 1999, revised manuscript received 22 March 2000

Abstract: Enhanced photoemission of Ag–BaO thin film under different light intensity was observed when an internal field-assisted bias was applied to the thin film. The increasing process of the photoemission current with the applied bias consists of fast stage and slow one, and between these two stages there is a transitional voltage related to the light intensity. The enhanced photoemission is explained as the decrease of interfacial barrier between Ag particles and BaO matrix and the degradation of vacuum level at the sur-

* 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)资助项目 [Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69681001 and Natural Science Foundation of Beijing Under Grant No. 2992019].

张琦锋 男，1973年出生，博士生，专业范围：超微粒子–半导体介质复合薄膜内场助光电发射特性研究。
吴锦雷 男，1943年出生，教授，博士生导师，专业范围：超微粒子–半导体介质复合薄膜特性研究。
1999-11-26收到，2000-03-22定稿
face. The existence of transitional voltage is due to the different effects of the interfacial barrier and vacuum level on the photoemission enhancement. The influence of light intensity on the transitional voltage comes from the variations in the interior electric field, which are caused by the photogenerated-carriers in the thin films.

Key words: internal field-assisted photoemission; ultrafine particles-semiconductor thin films

PACC: 7350; 6146; 6855; 7855


1 引言

超微粒子-半导体薄膜是一类新型材料，其在光学、电学和磁学等方面呈现出许多独特的性能\(^1\)\(^2\)\(^3\)\(^4\)。Ag-BaO 薄膜是在 Ag 超微粒子埋藏于用激光激活的 BaO 半导体基质中形成的金属超微粒子-半导体介质复合光电发射薄膜，它具有较大的光吸收系数，较高的光电量子效率和较高的光电响应速率，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\(^5\)\(^6\)\(^7\)。

内场助结构光电阴极的提出，是为了拓展半导体光电阴极的长波阈值，提高红外波段的光电灵敏度\(^8\)\(^9\)。内场助光电阴极的原理是，光电阴极在表在起表面电场的作用下，体内能带结构发生弯曲，表面真空能级相对下降，形成“负有效电子亲和势”状态，受激电子在表面的逸出几率增加，阴极响应波段的量子效率显著提高。内场助 III-V 族化合物半导体光电阴极（InP, GaAs, InGaAs）以及 InGaAsP）在改善阴极光电性能方面获得了很大成功\(^10\)\(^11\)。但是受到载流子弛豫过程的影响，复合半导体光电阴极响应时间最快为 0.75 ns，因此限制了其在超快光电信号检测方面的应用。金属超微粒子-半导体介质复合薄膜虽然在光电灵敏度方面不如复合半导体光电阴极，但在极快的光电响应特性和稳定性方面赋予了人们广泛兴趣。文献报道，金属超微粒子-半导体介质复合薄膜在 1.06 μm 近红外激光作用下的光电响应时间\(^12\)\(^13\) 理论计算值为 50 fs。

Ag-BaO 薄膜对波长为 647 nm 超短脉冲激光的光电响应时间\(^14\)\(^15\) 为 200 fs。将内场助方法运用于金属超微粒子-半导体介质复合薄膜，既能发挥该种复合光电薄膜在近红外波段的超快光电信号检测性能，又能达到提高光电量子效率和拓展波长阈值的目的，从而实现对近红外超短光脉冲的间接检测。因此，对金属超微粒子-半导体介质复合薄膜内场助光电特性进行研究是很有意义的。

本文通过在 Ag-BaO 薄膜表面真空沉积金属电极，制备得到内场助结构 Ag-BaO 光电发射薄膜。实验上观察了入射光对 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性的影响，并对该种物理现象产生的机理进行了探讨。

2 实验结果

内场助结构 Ag-BaO 薄膜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透遮结构的银薄膜电极得到的。所用透遮结构，是指薄膜形成初期，直径为几十纳米的粒子间随机走向的通道相互连接而形成的介子粒子膜和连接膜之间的特殊薄膜形态。这种准连续的透遮结构电极既可以把电场加在 Ag-BaO 薄膜蒸发，又可以让电子有效地穿越并逸出到真空中去。图 1 为 Ag-BaO 薄膜内场助结构示意图。图中，Ag-BaO 薄膜光电发射体按一定的工艺\(^16\)\(^17\) 制备并激活。其结构特点是直径约 20 nm 的金属 Ag 超微粒子散落在分布在 BaO 半导体基质中；底电极是以二氧化锡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 的半透明银薄膜电极，呈层状透遮结构，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。在加偏压时，由透明导电层和银薄膜电极加载在 Ag-BaO 薄膜表面，相应光电阴极整体而言形成内部电场。
度为10^{-9} \text{A} 的直流复射式检流计等部件组成。测试结果显示，Ag-BaO 薄膜在场助光电发射电流随场助偏压的增大而增大。其变化过程经历了快速增长和缓慢增加两个阶段；为讨论方便，我们定义薄膜光电发射电流随偏压增长过程中快慢两个阶段的转折点所对应的场助偏压为转折电压。由实验结果可以看出，入射光强对该转折电压大小有影响，转折电压值随光强的增加而增大，如图2所示。

图1 Ag-BaO 薄膜内场助结构示意图

![图1 Ag-BaO 薖膜内场助结构示意图](image1)

FIG. 1 Schematic Diagram of Ag-BaO Thin Film with Internal Field-Assisted Structure

实验所用 Ag-BaO 薄膜具有0.1μA/cm²的光电积分灵敏度，薄膜整体厚度约为300nm，内场助有效作用面积2cm²，薄膜在初始光强I₁入射下零偏压作用时的光电流为8.8nA。30V 偏压作用时的光电流增加 11.8nA，增幅为34.1%。增长过程的转折电压位于8V 左右；当入射光强由I₁经I₂增大至I₃时，且有I₁/I₂/I₃= 1/2/4 时，相应转折电压增大，依次为8.10和12V，如图2中 o、p、q 三点所示。

3 分析与讨论

3.1 内场助作用下金属微粒和半导体基质间等效界面势垒的减小

金属微粒间接在 n 型半导体介质中，若半导体的逸出功小于金属的逸出功，半导体中自由电子则会进入金属微粒而在界面的半导体一侧形成正空间电荷层（也称耗尽层）。由于金属微粒的半径很小，因此粒子表面处电场很强，金属微粒中的自由电子经光子激发后，有可能越过界面势垒或由隧道效应进入周围的半导体层，再从表面逸出^{111}。

金属微粒周围空间电荷层的平衡电位分布可以表示为^{111}:

\[ V_0(r) = -V_0 + \frac{2\pi \rho_0^{3/2}}{3\varepsilon_0} \left( r^2 + 2\rho_0^2 \right) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{\rho_0} \right) \]  (1)

式中：\( r \) 为矢径半径；\( \varepsilon \) 为介电常数；\( N_0 \) 为半导体施主浓度；\( Z \) 为每个施主原子能供给的电子数；\( V_0 \) 为扩散势；\( \rho_0 \) 为平衡态下的空间电荷层边界面半径。

考虑球状半导体分布于均匀场中的物理模型，可以得到薄膜体内空间电荷层因内场助作用而引起的附加电位分布为:

\[ V_x(r) = -E_c \cos \theta \left( r - \frac{r_0^2}{r} \right) \]  (2)

其中：\( \theta \) 为矢径半径在球坐标系中的空间角；\( r_0 \) 为金属微粒半径；\( E_c \) 为薄膜体内加载的有效电场强度，由下式决定。
式中 $\kappa$ 为电导率；$U$ 为薄膜表面所加内场偏压；$d$ 为薄膜厚度。

内场作用下薄膜体内空间电荷层的电位分布应为平衡态电位与附加电位的叠加，即

$$V(r) = -V_0 + \frac{2m^*N_0}{3e} \left( r_0^2 - r \right)^2 + 2 \ln \left( \frac{r_0}{r} \right) - \frac{2\kappa U}{d} \cos \theta \left( \frac{r_0^2 - r^2}{r^2} \right)$$

（4）

当金属微粒与半导体基质为理想接触时，虽然界面势垒高度不依赖于半导体中可能存在的任何电场$^{[19]}$，但是势垒宽度却会因电场的存在而不同。由式（4）对 Ag-BaO 薄膜在不同电场作用下 Ag 微粒和 BaO 体间界面势垒宽度的计算结果显示，内部电场对界面势垒有明显的锐化效应，即界面势垒宽度随内场助偏压的增大而减薄。因此，Ag 微粒体内自由电子经光子激发后在界面处的隧穿几率增加，Ag 微粒中更多的受激电子进入 BaO 半导体层成为 BaO 导带中的电子。

事实上，受制备环境、温度和工艺等多方面因素的影响，金属微粒与半导体基质通常为非理想接触。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，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发生变化，并导致界面势垒高度随薄膜体内场强的增大而有所下降。其降低量随界面场强的最大值成正比$^{[20]}$，内场助合作用下界面层引起的金属微粒与半导体基质间界面势垒高度下降量可表示为

$$\Delta \Phi = \frac{4\pi \kappa N_0}{3e} \left( \frac{r_0^2 - r^2}{r^2} \right)^2 + 3 \kappa U \frac{d}{d \theta} \cos \theta$$

（5）

式中 $\alpha$ 是与界面态密度 $d_\delta$，界面层厚度 $\delta$，半导体介电常数 $\varepsilon$ 及界面层介电常数 $\varepsilon_\delta$ 相关的参数。且有

$$\alpha = \frac{\delta \varepsilon_\delta}{\varepsilon + \delta \varepsilon}$$

（6）

当界面层厚度很小只有零点几个纳米时，$\alpha$ 基本上等于 $\delta \varepsilon_\delta / \varepsilon_\delta$。取 $\delta = 0.5 \text{nm}$，其它材料参数取 $N_0 = 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$，$r_0 = 2 \text{nm}$，$r = 10 \text{nm}$，$d = 300 \text{nm}$，$V = 1 \text{V}$，$\kappa = 8.8 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$，$\cos \theta = 1$，可以计算出对应于 $1 \text{V}$ 及 $30 \text{V}$ 的内场助偏压的界面势垒高度的降低量分别为 $0.005 \text{V}$ 和 $0.12 \text{V}$。

上述分析表明：在内场助偏压的作用下，Ag 微粒和 BaO 基质间界面势垒宽度减薄，高度降低，其结果是等效界面势垒减小。金属微粒粒子中的受激电子穿越界面进入半导体层的几率增加。

3.2 内场助作用下薄膜体内能带结构的变化

Ag-BaO 薄膜处于平衡态（即零场）时的能带结构$^{[21]}$如图3所示，其中 $E_F$ 为费米能级，$E_0$ 为真空能级，$E_1$ 和 $E_2$ 分别为 BaO 半导体的导带底能级和价带顶能级，$E_F$ 为杂质能级，$E_0$ 为 BaO 禁带宽度，$E_r$ 为 Ag 微粒和 BaO 基质间等效界面势垒。内场助作用下 Ag-BaO 薄膜的能带结构与平衡态相比，会出现 Ag 微粒和 BaO 基质界面近发射面一侧等效势垒减小（势垒宽度减薄和高度降低），BaO 体内能带弯曲导致薄膜表面真空能级相对下降两个方面的变化，如图4所示，$E_F$ 为内场助作用下 Ag 微粒和 BaO 基质间等效界面势垒。

Ag-BaO 薄膜受到光激发后，Ag 超微粒子中的电子吸收光子能量后越过或以一定的几率穿越界面势垒而进入 BaO 半导体层，成为 BaO 导带中的电子，这部分电子在平衡态下通常具有较高的能动。半导体层中的电子扩散至发射表面后，如克服真空势垒而逸出，则成为发射的光电子。电子向表面输运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，如果能量损失较多，则不能从表面逸出。当薄膜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而从导带底转移到导带中的更高的能级位置。从能带结构的角度看，在内场助作用下 Ag-BaO 薄膜体内能带结构由锥形变，表面完全能级对称 Ag 超微粒子表面能谱线偏移 半导体导带中的光电子在发射表面的逸出几率增加。在这样情况下，薄膜光电量的产额因内场助作用而增加，表现为恒定光强入射下 Ag-BaO 薄膜发射电流随内场助偏压的增大而增大。
3.3 入射光强对光电发射特性的影响

3.3.1 内场助作用过程中的转折电压问题

从以上分析可以看出，内场助作用对Ag-BaO薄膜光电发射特性的影响集中在Ag微粒和BaO基质间等效界面势垒变化以及表面真空能级相对下降两个方面。但是，两方面原因在内场助作用过程中对光电发射特性的影响却不尽相同，这就导致了内场助下薄膜光电流上升过程中快速增长和缓慢增加两个阶段。

在内场助作用的初期阶段，Ag微粒中受到电子对界面的穿透几率因界面等效势垒的减小而增大，BaO半导体层中的受激电子增多，同时由于表面真空能级的相对下降，半导体界面中的电子在发射过程中的逃逸几率增加，更多的电子能够从真空表面逸出，成为发射的光电子。薄膜发射电流随内场助偏压的变化呈现快速增长趋势，当内场助偏压增大到一定值时，半导体层中的受激电子基本上都在场的作用下获得足够高的能量而发射到真空中去，从能带角度看，表面真空能级已相对Ag超微粒光子对能级降低到足够低，以至于能穿透Ag微粒和BaO基质界面等效势垒的低能电子都能克服真能势垒的限制而逸出。此时，半导体层中的电子在发射过程中的逃逸几率接近于1，因表面真空能级相对下降而引发的光电流变化趋于饱和。当内场助偏压的进一步增大时，受激电子对界面势垒的穿越几率继续增加，与真空能级下降对光电流的影响相比，此时界面势垒的氧化效应对光电流的影响相对突出，但由内场助偏压的增大等效界面势垒的减小并不明显，薄膜光电发射电流随偏压的变化进入缓慢增加阶段，可见，转折电压的出现是由于界面势垒和真空能级在内场助作用过程中对薄膜光电发射特性影响的不同造成的。

3.3.2 转折电压对入射光强的依赖关系

不同光强下入射Ag-BaO薄膜内场助光电发射特性测试结果表明，光强对薄膜光电发射特性的影响主要反映在光强对光电发射电流随偏压上升过程中转折电压的影响上，即转折电压随入射光强的增加而增大，转折电压对入射光强的这种依赖关系源于光生载流子改变了薄膜体内的有效场强强度，与Ag-BaO薄膜体系的光吸收有关。

当入射光的波长被限制在可见光和近红外区时，Ag-BaO薄膜体系的光吸收主要是由Ag微粒中非自由电子光吸收和微粒中束缚电子第一带间跃迁的共振吸收引起的，Ag微粒中的电子在光激发下吸收光子能量超过界面势垒进入BaO半导体层，在电场的作用下向发射表面输出，并以一定的几率穿越表面进入真空。在此过程中，电子到达表面后能力消耗出的电子光子沿平行表面传播，导致薄膜照射区域的电导增加，极间有效场强强度降低，因此，同一偏压下薄膜体内电场强度有效值受入射光强影响，并随光强的增加而下降，式(3)中比例系数Y的引入正是为了描述光生载流子对有效场强强度的影响，Y与光强I的关系可以表示为
由于薄膜体内有效场强度与光生载流子浓度相关，所以同一偏压下强光入射时表面真空能级的相对下降量比弱光入射时的相对下降量小，要想得到同样大小的相对下降量，强光入射时必须提供更高的偏压，才能达到与弱光入射时等同的电场强度。因此，入射光强对薄膜光电发射特性的影响表现为光电发射电流变化过程中的转折电压随入射光强的增加而增大。

4 结论

Ag-BaO 薄膜内场助光电发射电流随内场助偏压的增长经历了快速增长和缓慢增加两个阶段；不同强度光入射时，光强对薄膜内场助光电发射特性的影响表现为转折电压随入射光强的增加而增大。

理论分析表明，内场助作用下薄膜光电发射电流随入射光强的变化过程中的两个阶段是由于表面真空能级下降及内场助作用过程中相对效果的不同造成的，入射光强对转折电压的影响源于光生载流子改变了薄膜体内有效电场强度，强光入射时薄膜体内的光生载流子使照射区域电导增加，极间电场强度有效值减小。

致谢 感谢北京大学电子学系刘小敏教授和薛增泉教授对本工作给予的指导和帮助。

参考文献