

# 埋藏有 Ag 超微粒子的 Cs<sub>2</sub>O 薄膜 光电时间响应的研究\*

吴锦雷 郭翎健 吴全德

(北京大学无线电电子学系 北京 100871)

**摘要** 超短光脉冲技术的发展对检测材料提出了时间响应的要求. 本文对超微粒子薄膜光电发射材料的时间响应进行了研究, 讨论了时间传递扩展(TTS)和峰值响应时间( $t_M$ ). 超微粒子薄膜光电子的时间响应随入射光子能量的增大而增加, 薄膜表面位垒的下降可使光电灵敏度提高, 但光电子的时间响应因增加而会变差. 本文以 Ag-O-Cs 薄膜为例, 计算了不同情况下光电子从 Ag 超微粒子穿过 Cs<sub>2</sub>O 半导体层跃迁到真空的时间响应, 得到该薄膜在 1.06 $\mu$ m 红外光作用下, 光电子的时间响应约 50fs.

**PACC:** 7960, 6860, 7360

## 1 前言

目前超短光脉冲检测诊断技术的不断发展, 应用领域不断扩大, 这就对光电发射材料的时间响应及其它光电特性提出了更高的要求. 人们正不断地探索和发现新的光电发射材料, 也在不断地深入研究各种类型的光电薄膜的光电时间响应. 用于超短光脉冲检测的条纹相机得到很大改进, 检测的光脉冲宽度达到 ps ( $10^{-12}$ 秒)量级, 整机的时间分辨率的提高越来越决定于光电薄膜的时间响应特性. 作为自由电子激光器的强电子源, 由于应用中要对其进行调制, 就必需对其时间响应特性有明确的了解.

描述时间响应特性的方法主要有以下几种:

(1) 弛豫时间: 响应落后于作用信号的现象叫弛豫, 包括上升弛豫(或起始弛豫)和衰减弛豫.

(2) 幅频特性: 指对振幅相同, 频率不同的入射信号的不同响应.

(3) 时间调制传递函数(TMTF)<sup>[1]</sup>.

(4) 时间传递扩展(TTS): 指对脉宽可忽略的入射光脉冲的时间响应, 可用光电时间

\* 国家自然科学基金资助项目

吴锦雷 男, 1943 年生, 教授, 博士生导师, 目前从事光电转换薄膜材料的研究

郭翎健 男, 1966 年生, 硕士, 目前在加拿大 Calgary 大学物理系攻读博士学位

吴全德 男, 1923 年生, 教授, 中国科学院院士, 目前从事超微粒子功能薄膜材料的研究

1994 年 5 月 27 日收到初稿, 1994 年 8 月 12 日收到修改稿

分布曲线的半极大宽度 FWHM 表示<sup>[2]</sup>.

(5)峰值响应时间( $t_M$ ): 为 TTS 概念中时间分布曲线的峰值所对应的时间.

本文讨论后两种时间响应的描述, 因为它们较为直观.

目前用于超短激光脉冲检测的超微粒子薄膜大体上可以有两类, 一类是含有碱金属的薄膜, 例如银氧铯(Ag-O-Cs), 铯铟(Cs<sub>3</sub>Sb), 钠钾铯([Cs]Na<sub>2</sub>KSb)等. 另一类是纯金属的薄膜, 例如金(Au), 铜(Cu)等. 前一类薄膜光电灵敏度较高. 1984 年在法国斯特拉斯堡(Strasbourg)举行的第 16 届国际高速摄影与光子学会议上, F. Gex 等人的论文谈到半透明的 Ag-O-Cs 光电阴极是唯一可用于研究宽度不到 10ps、波长为 1.06μm 的激光脉冲的光电阴极<sup>[3]</sup>. 前苏联列别杰夫研究所 M. Ya. Schelev 曾介绍用条纹象管检测光脉冲强度分布的例子<sup>[4]</sup>, 他们利用 Yb-Er-Al 主动锁模产生 2.94μm 的皮秒(ps)光脉冲, 每个脉冲的平均能量约有 1mJ, 用 Ag-O-Cs 光电阴极 PV-001 管检测这种光脉冲, 其阈值灵敏度为 10<sup>8</sup>W/cm<sup>2</sup>, 他们认为可以用三光子、四光子甚至五光子效应来描述激光作用下的光电发射.

Ag-O-Cs 光电阴极的发射机理研究较为深入, 能带结构参数较为完备. 我们以 Ag-O-Cs 超微粒子薄膜为例, 分析光电发射时间响应.

## 2 Ag-O-Cs 超微粒子薄膜的光电发射时间响应的理论分析

### 2.1 对 Ag-O-Cs 光电薄膜的时间响应分析做如下一些假设

(1)刚受光激发的电子初始能量等于入射光子能量  $h\nu$ , 且初始能量的时间分布为  $\delta$  函数.

(2)在所考虑的长波光子的能量范围内, Ag 超微粒子是主要的光电子源, 忽略 Cs<sub>2</sub>O 半导体层中的光电激发. Ag 超微粒子大小都相等, 且均匀分布于 Cs<sub>2</sub>O 半导体层中.

(3)在 Cs<sub>2</sub>O 半导体层中光电子能量损失机制主要是电子与光学声子的作用, 与光学声子散射作用有关, 电子-光学声子碰撞平均自由程  $L_{ph}$  与电子能量无关, 且每次碰撞损失能量平均为  $E_{ph}$ . 忽略电子与声学波散射、与杂质的散射、和再次与 Ag 超微粒子的作用.

### 2.2 Ag 超微粒子中光电子的传输时间

从 Ag-O-Cs 薄膜的结构研究知道, 它是由大量 Ag 超微粒子和少量 Ag 颗粒分别埋藏于寄主媒质 Cs<sub>2</sub>O 中构成<sup>[5]</sup>. Ag 超微粒子的大小分布与制备工艺有关<sup>[6]</sup>, 为讨论方便, 我们假设了超微粒子大小都是一样的, 即所谓等效胶粒, 胶粒呈球形. 由于我们重点讨论光电阴极薄膜的长波响应, 而 Ag 颗粒的存在对此贡献很小, 因此我们可以忽略 Ag 颗粒的存在. 图 1 给出 Ag-Cs<sub>2</sub>O 能级图. 图中  $E_v$  为真空能级,  $E_-$  和  $E_+$  分别为 Cs<sub>2</sub>O 半导体导带底能级和价带顶能级. 超微粒子周围有一等效位垒高度  $E_t$ , 只要光电子能量高于  $E_t$ , 这些光电子就可能进入其周围的 Cs<sub>2</sub>O 半导体层, 并从表面逸出.  $E_F$  为费米(Fermi)能级, 所有能级数值都以超微粒子内导带底能级为参考.

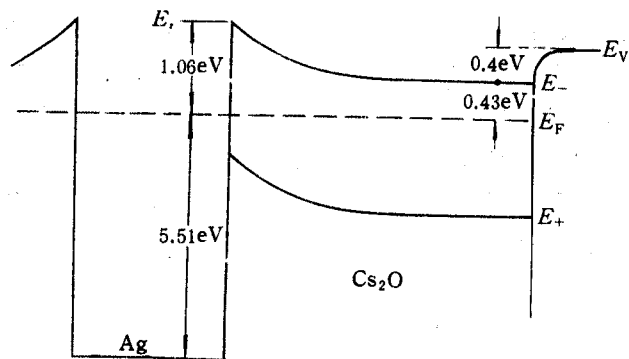


图 1 Ag 超微粒子-Cs<sub>2</sub>O 半导体能级图

光电逸出功决定于  $E_v - E_F = 1.06\text{eV}$ , 热逸出功决定于  $E_v - E_F = 0.83\text{eV}$ , 电子亲和势  $E_A = E_v - E_c = 0.4\text{eV}$ ,  $E_F = 5.51\text{eV}$ , 因此  $E_c - E_v = 0.23\text{eV}$ ,  $E_c - E_F = 0.43\text{eV}$ .

从固体理论的讨论知道, 金属超微粒子零频电导率  $\sigma_0$  为

$$\sigma_0 = e^2 N_e L / m v_F \quad (1)$$

$N_e$  为金属超微粒子单位体积内价电子数,  $L$  为电子平均自由程,  $v_F$  为处于 Fermi 能级时电子的速度值,  $e$  为电子的电量,  $m$  为电子的质量. 而从 Mie<sup>[7]</sup> 和 Doyle<sup>[8]</sup> 的理论, 定义超微粒子光吸收半极大时吸收频率带宽:

$$\Delta\omega_{1/2} = e^2 N_e / m \sigma_0 \quad (2)$$

由(1)式和(2)式可导出:

$$\Delta\omega_{1/2} = v_F / L \quad (3)$$

可以知道,  $\hbar\Delta\omega_{1/2} = 0.6\text{eV}$  时理论与实际符合相当好. 对 Ag 金属,  $v_F = 1.4 \times 10^8 \text{cm/s}$  (温度 273K 时), 由(3)式可以计算出  $L = 15.4 \text{\AA}$ , 这远小于实际 Ag 金属的电子平均自由程 570  $\text{\AA}$  (273K 时), 这是因为自由电子受到超微粒子本身尺度的限制. 严格的理论讨论可以证明,  $L$  应当等于粒子半径  $r$ , 因此等效的粒子尺度取为 31  $\text{\AA}$ , 它含有原子数约 900 个.

这样, 可以估算出光电子在 Ag 超微粒子中平均的传输时间  $\bar{t}_0$ :

$$\bar{t}_0 = \frac{L}{v_F} = \frac{15.4 \text{\AA}}{1.4 \times 10^8 \text{cm/s}} = 1.1 \text{fs} \quad (4)$$

由于光电子能量还要高于 Fermi 能级, 实际时间可能还要短些, 可见光电子在 Ag 超微粒子中传输的时间是极短的.

### 2.3 光电子穿过 Cs<sub>2</sub>O 层到达表面逸出

光电子穿过 Cs<sub>2</sub>O 层会发生各种碰撞, 包括弹性碰撞和非弹性碰撞. 弹性碰撞只改变内光电子运动方向, 但不改变其运动能量. 而非弹性碰撞使内光电子丢失或增加一些能量, 例如与晶格振动的碰撞而交换一个声子的能量. 这样, 能量稍高的光电子的数目将减少, 而稍低能量的光电子数目将增多, 这种现象称为热化现象. 当计算光电子的渡越时间时, 必须考虑这种电子的热化过程. 除了晶格振动对电子的影响之外, 杂质原子的存在也对光电子运动状态产生影响, 对 Cs<sub>2</sub>O 半导体, 施主杂质的电离需要能量约 0.43eV, 在常温下热振动能量远小于这一能量, 因此在常温下施主原子大部分不电离.

由于 Cs<sub>2</sub>O 半导体中 Ag 超微粒子大量存在, 占体积百分比达 40%, 并且 Ag 超微粒子周围存在能带弯曲区, 在这一区域中杂质能级在 Fermi 能级之上, 杂质完全电离. 因此常温下未电离杂质所占体积百分比并不高, 又电离杂质对光电子的散射作用可认为是弹性碰撞散射, 对光电子的运动能量并无影响, 所以在我们所关心的时间响应分析中, 为简化问题, 我们不考虑杂质电离对光电子的影响.

电子在晶体中被格波散射可以看作是电子与声子的碰撞, 每次碰撞交换能量  $\Delta E$  就是声子的能量  $h\nu_s$ <sup>[9]</sup>, 即

$$\Delta E = h\nu_s \quad (5)$$

对长声学波来说,

$$\Delta E = 2mv^2 \left( \frac{u}{v} \right) \sin \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

这里  $u$  为声子速度,  $v$  为电子速度,  $\theta$  为散射角. 对长声学波来说, 声子速度  $u$  很小,  $u/v$  是

一个极小的量, 从而  $\Delta E \approx 0$ , 可认为是弹性碰撞. 对光学波来说, 声子能量较大, 散射前后电子能量有较大的改变, 可认为是非弹性碰撞.

温度为  $T$  时能量为  $h\nu_L$  的声子平均数  $n_s$  为<sup>[10]</sup>

$$n_s = \frac{1}{\exp(h\nu_L/kT) - 1} \quad (7)$$

散射电子每次碰撞平均能量损失为<sup>[11]</sup>

$$E_{ph} = \left\langle \frac{\hbar\omega_{ph}}{2n_{ph}(\omega) + 1} \right\rangle \quad (8)$$

其中  $\hbar\omega_{ph}$  和  $n_{ph}(\omega)$  分别为声子能量和声子数, 这里  $\langle \rangle$  表示求平均.

## 2.4 光电子时间传递扩展(TTS)

设  $t=0$  时刻, 能量为  $h\nu$  的光电子在 Ag 超微粒子里同时被激发, 按等效胶粒假设和计算,  $t=\bar{t}_0$  后认为光电子都进入 Cs<sub>2</sub>O 半导体中. 薄膜各处的光电子数目正比于光吸收强度. 设在粒子内被激发的光电子原来具有动能近似等于 Fermi 面能量  $E_F$ . 光电子进入半导体后动能为  $\frac{1}{2}mv^2$ , 它可以写成

$$\frac{1}{2}mv_s^2 = h\nu - (E_- - E_F) \quad (9)$$

因为平均每次与声子碰撞损失能量  $E_{ph}$ , 则经过  $i$  次碰撞后, 电子的动能变为

$$E_{si} = \frac{1}{2}mv_{si}^2 = \frac{1}{2}mv_s^2 - iE_{ph} \quad (10)$$

电子平均自由程由前面假设可取为电子-光学声子碰撞平均自由程  $L_{ph}$ , 则经过  $i$  次碰撞的电子平均花费的时间为  $t_{si}$ , 可表示为

$$t_{si} = \sum_{k=0}^i \frac{L_{ph}}{V_{sk}} = \sum_{k=0}^i \frac{L_{ph}}{\sqrt{2[h\nu - (E_- - E_F) - kE_{ph}]/m}} \quad (11)$$

电子到达真空位垒  $E_v$  时, 只有其动能  $E_{si} > E_v$  的那些电子才能越过位垒逸入真空, 因此存在一个最大的整数  $n$ , 使得所有小于或等于  $n$  的整数  $i$  满足  $E_{si} > E_v$ , 而对  $i > n$  的整数,  $E_{si} < E_v$ , 光电子不能发射出去,  $n$  称为最大热化次数. 这里  $E_v$  是相对  $E_-$  的取值. 由此可以得到光电子时间传递扩展(TTS)的上限为

$$\text{TTS} \leq \sum_{k=1}^n \frac{L_{ph}}{\sqrt{2[h\nu - (E_- - E_F) - kE_{ph}]/m}} \quad (12)$$

最可几热化次数  $N_m$  (即与光学声子碰撞次数) 为

$$N_m = n - \left[ \frac{E_m}{E_{ph}} + 0.5 \right] \quad (13)$$

式中  $E_m$  为能量分布曲线峰值, 这里方括号  $[\ ]$  表示对其中的值取整数. 这样, 峰值响应时间  $t_M$  可以表达为

$$t_M = \sum_{k=0}^{N_m} \frac{L_{ph}}{\sqrt{2[h\nu - (E_- - E_F) - kE_{ph}]/m}} + \bar{t}_0 \quad (14)$$

## 3 Ag-O-Cs 薄膜时间响应的计算

利用上节的公式(12)和(14), 本文对 Ag-O-Cs 薄膜的时间传递扩展(TTS)和峰值响应时

间( $t_M$ )进行计算,分别按影响光电发射薄膜时间响应特性的因素进行讨论.

### 3.1 入射光波长(光子能量)对时间响应的影响

计算中,我们取  $\bar{t}_0 = 1.1\text{fs}$ ,  $E_{ph} = 0.06\text{eV}$ ,  $L_{ph} = 50\text{\AA}$ ,  $m = m_e$  (电子静质量)  $= 9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ , 薄膜厚度  $D = 500\text{\AA}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  半导体表面电子亲和势  $E_A = 0.4\text{eV}$ ,  $E_- - E_F = 0.43\text{eV}$ ,  $n$  取为光电子最大热化次数 (若  $\sqrt{n} L_{ph} > D$ , 则取  $n = \frac{D^2}{L_{ph}^2}$ ),  $N_m$  根据  $n$  的取值适当选取.

表 1 入射光能量对时间响应的影响

$h\nu(\text{eV})$	$\lambda(\mu\text{m})$	$n$	TTS(fs)	$N_m$	$t_M(\text{fs})$
1.1	1.13	4	47	3	46
1.3	0.95	7	75	6	73
1.5	0.83	11	113	9	97
1.7	0.73	14	135	11	107
1.9	0.65	17	155	14	128
2.1	0.59	21	187	17	146
2.3	0.54	24	203	20	164
2.5	0.50	27	219	23	180
2.7	0.46	31	247	27	206
2.9	0.43	34	261	30	221
3.1	0.40	37	274	33	234

表 1 列出了不同光能量下 TTS 和  $t_M$  计算值,图 2 给出了它们的图形.由表 1 可以看出,虽然公式(12)或(14)中 TTS 或  $t_M$  的单项会因  $h\nu$  增大而减少,但  $h\nu$  的增大使  $\Sigma$  中的  $n$  或  $N_m$  取值增加得更多,造成多项之和的总 TTS 或  $t_M$  增加.这个结果从物理意义上解释就是当光子能量  $h\nu$  增大,激发的光电子能量也增大,虽然每次光电子与声子碰撞造成的运行时间会有减少,但由于碰撞次数增加,造成整体的传输时间增加,所以结果是光电子的时间响应随入射光子能量的增大而增加.

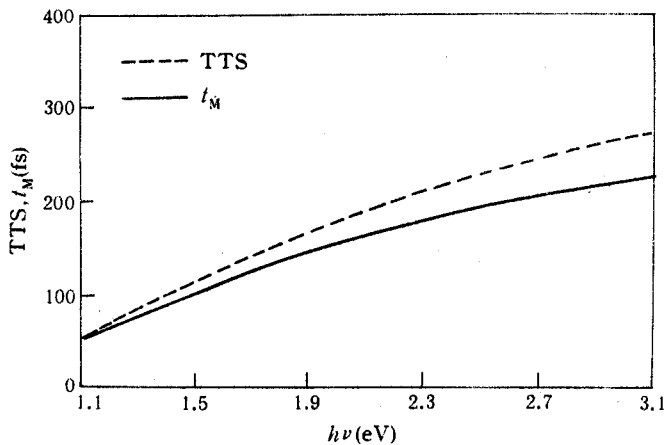


图 2 入射光能量对时间响应(TTS,  $t_M$ )影响的关系曲线(理论计算值)

### 3.2 表面位垒对时间响应的影响

从上节的讨论可知,表面位垒  $E_v - E_- = E_A$  直接影响最大热化次数  $n$ , 如果其它条件不变,当表面位垒下降后,虽然光谱灵敏度或量子产额会增大,但最大热化次数也会增大,从而时间响应特性会变差(即响应时间增加).

图 3 画出了位垒高度分别为  $0.2\text{eV}$ ,  $0.3\text{eV}$  和  $0.4\text{eV}$  三种情况下 TTS 的曲线.对同一入射波长来说,表面位垒越低, TTS 和  $t_M$  越高.计算中其它参数同上.

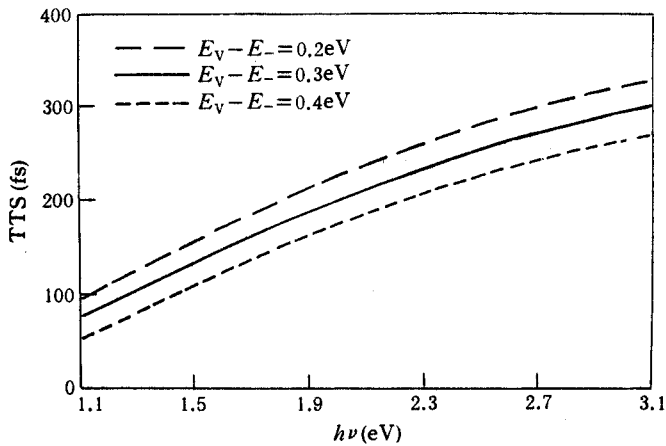


图 3 表面位垒对时间响应(TTS)影响的关系曲线(理论计算值)

### 3.3 薄膜厚度对时间响应的影响

薄膜厚度对时间响应特性的影响, 当在热化长度  $L_T = \sqrt{n} L_{ph}$  小于厚度  $D$  时是不显著的, 但如果光子能量很大, 或薄膜厚度太薄, 使得  $L_T > D$ , 则响应时间就要受薄膜厚度的影响, 即薄膜厚度减小所决定的热化次数代替了原来的最大热化次数, 使响应时间减小。

计算表明, 对 500 Å 的薄膜厚度(见表 1), 在讨论的入射光能量范围 1.1 eV ~ 3.1 eV 都满足  $L_T < D$ . 而对 300 Å 的薄膜厚度, 当能量  $h\nu \geq 3.06$  eV 时,  $L_T > D$ , 则最大的  $n = 36$ , 这是由  $(D/L_{ph})^2$  决定的. 当厚度为 200 Å 时从  $h\nu = 1.86$  eV 左右开始, 厚度因素明显影响响应时间. 图 4 示出上述结果. 除  $D$  外其余参数同上节。

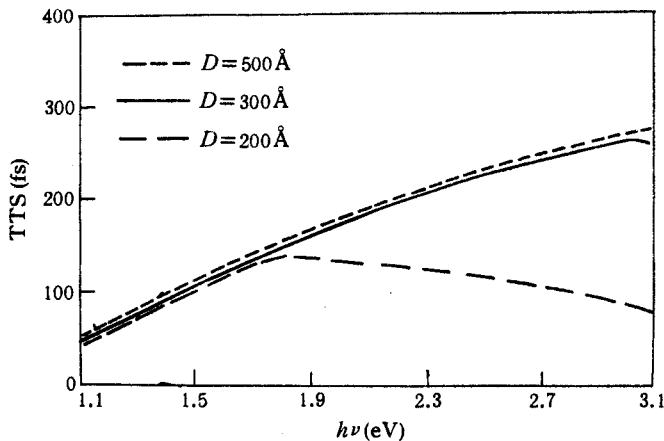


图 4 薄膜厚度对时间响应(TTS)影响的关系曲线(理论计算值)

## 4 结论

1 超微粒子薄膜中的电子受到光激发后, 光电子在超微粒子本身中的平均传输时间是极短的, 对于 Ag-O-Cs 薄膜, 也只有 1.1 fs, 在光电子穿越薄膜总的时间响应上可以被忽略。

2 超微粒子薄膜中的光电子时间响应随入射光子能量的增大而增加. Ag-O-Cs 薄膜在  $1.06\mu\text{m}$  红外光作用下, 如果表面电子亲和势  $E_A = E_v - E_- = 0.4\text{eV}$ , 且薄膜厚度为  $500\text{\AA}$  时, 光电子从 Ag 超微粒子穿过  $\text{Cs}_2\text{O}$  层跃迁到真空, 其时间响应约  $50\text{fs}$ .

3 表面位垒的下降, 虽然有利于光电量子效率的提高, 但光电子的时间响应会变差. Ag-O-Cs 薄膜的表面位垒如果下降  $0.1\text{eV}$ , 那么光电子时间响应增加约  $20\text{fs}$ .

4 薄膜厚度减小, 会使光电子时间响应变小. 在光子能量较小的红光范围的作用下, 时间响应受薄膜厚度影响不大, 但光子能量增大, 其时间响应受厚度的影响越来越显著.

### 参 考 文 献

- [1] R. L. Bell, *Negative Electron Affinity Devices*, Clarendon, Oxford, 1973.
- [2] B. Yang, *Solid State Electronics*, 1989, **32**: 243.
- [3] F. Gex, *et al.*, *SPIE*, 1984, **491**: 276.
- [4] M. Ya. Schelev, *SPIE*, 1982, **348**: 75.
- [5] 吴全德, *物理学报*, 1979, **28**: 608.
- [6] 吴全德, *物理学报*, 1966, **22**: 17.
- [7] G. Mie, *Ann. Physik*, 1968, **25**: 377.
- [8] W. T. Doyle, *Phys. Rev.*, 1958, **111**: 1067.
- [9] 刘恩科等, *半导体物理学*, 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [10] L. W. James, J. L. Moll, *Phys. Rev.*, 1969, **183**: 740.
- [11] J. M. Ballantyne, *Phys. Rev.*, 1972, **B6**: 1436.

## Study on Response Time of Photoemission of $\text{Cs}_2\text{O}$ Thin Film Embedded with Ag Ultrafine Particles

Wu Jinlei, Guo Lingjian and Wu Quande

(*Department of Radio-Electronics, Peking University, Beijing 100871*)

Received 27 May 1994, revised manuscript received 12 August 1994

**Abstract** The development of ultrashort duration laser pulses detection makes requests for characteristics of the response time in photoemissive materials. The response time of photoemission in ultrafine particle thin film is studied, and the transit time spread (TTS) and response time of peak value ( $t_M$ ) are discussed. The photoelectron response time will increase with increasing energy of photons. If the surface potential barrier of the thin film declines, the photoemissive sensitivity or quantum yield will rise, however the response time will also increase that means the response-time characteristic gets worse. As an example, the response time for Ag-O-Cs thin film is calculated for different cases when photoelectrons excited in Ag ultrafine particles travel through  $\text{Cs}_2\text{O}$  semiconductor layer to the surface and escape into vacuum. The calculated response time is about  $50\text{fs}$  when the thin film is irradiated by infrared rays with wavelength of  $1.06\mu\text{m}$ .

**PACC:** 7960, 6860, 7360