

隧道结的发光效应

舒启清

(重庆大学应用物理系)

一、基本原理

根据量子力学原理,如果被真空或绝缘物分开的二电极间间隙足够窄,窄到仅有几个原子直径的距离,这时即使电子没有足够的能量“越过”由这个间隙形成的势垒,由于电子的波动性它们也能经“隧道”穿过势垒。这种现象称作电子隧道效应。

观察电子隧道效应的实验模型是隧道结:一层约 20 \AA 厚的绝缘物夹在两层金属薄膜之间。当在这两层金属膜之间加上小的偏压 V_0 时,便有电子隧道穿过绝缘层形成隧道电流,此时电子获得能量 eV_0 。隧道电子通过绝缘层有两条通道:弹性通道和非弹性通道。在弹性通道中,电子隧穿获得的能量没有损失;在非弹性通道中,电子隧穿获得的能量将损失掉一部分或全部。基于非弹性电子隧道效应,出现了一种新技术:用非弹性电子激发沉积在隧道结中金属-绝缘体界面上的有机物分子振动,这种高灵敏度的测量分子振动谱的新技术称为非弹性电子隧道谱(IETS)。

如果界面上没有有机物分子,非弹性电子将激发界面附近金属中的电子,导致等离子体电磁振荡,或者激发界面附近绝缘体中的晶格导致极化电磁振荡。导体表面的等离子体电磁振荡量子叫表面等离子体激元或表面等离子激元(surface plasmon);绝缘体表面的晶格电磁振荡量子叫表面极化激元或表面极化声子(surface polariton)。当考虑金属-绝缘体界面时,通常把表面等离子激元和表面极化激元合称为表面等离子-极化激元(surface plasmon-polariton)。表面等离子激元和表面极化激元都是某

种特定的表面电磁波^[1]。表面电磁波的特点是它随着离开界面的距离增加在界面两侧按指数关系快速衰减,因此说表面电磁波是“束缚”在表面上的。表面电磁波的振动模式可以通过解麦克斯韦方程组得到色散关系的方法求出。由于界面两侧介质的介电性质不同,故不同界面所能支持的表面电磁波的振动模式也不同。

虽然在通常情况下表面等离-极化激元是束缚于界面上的非辐射场,但是在一定的条件下(例如表面是粗糙的),它们将会被表面粗糙度散射而辐射光子,这就是隧道结发光效应理论解释中广泛地被使用的理论模型。1976年,J. Lambe 和 S. L. McCarthy 把 Al-Al₂O₃-Ag (或 Au) 隧道结制作在表面粗糙的 CaF₂ 薄膜上,发现加偏压时结表面均匀地发射可见光^[2]。隧道结的这种发光效应不同于半导体 p-n 结的发光。p-n 结的发光光谱主要取决于材料的禁带宽度,并且一种半导体发光器件只能发出一种颜色的光^[3]。隧道结发光本质上是一种量子现象:结在一个直流偏压 V_0 的作用下发光,光在暗的房间里肉眼可见。光的频谱宽而且连续,其特征是,谱有一个由量子关系式决定的截止频率 $\omega_c (\omega_c = eV_0/\hbar)$, 其中 e 是电子电荷, \hbar 是普朗克常数。因此,结发出的光的颜色随偏压的大小而变:当偏压高于 2 V 左右时,随着偏压增高光颜色由红色变成橙色、黄色和蓝色等,一直到结被击穿为止。

作为一种新光源,隧道结的发光效应引起了研究人员的极大兴趣^[3-17]。首先,研究这种效应有助于了解隧道电子的运动规律及其与固体中各种元激发(振荡量子)特别是表面无激发的耦合机制。其次,发光隧道结有希望在将来作为可寻址薄膜显示列阵的单元,用在彩色显

显示屏中。这种显示屏具有耗材少和工作电压低等许多优点。

二、结中的表面等离-极化激元

按照现今为大多数研究人员使用的隧道结发光理论模型,发射光是一个分两步进行的过程:非弹性隧道电子激发束缚于交界面上的等离-极化激元,然后等离-极化激元在一定的条件下(如存在表面粗糙度)退激发射光子。

1. 表面等离-极化激元存在的条件

在所有电磁理论教科书中,都讨论电磁波在两种介电媒质间的平面边界上的反射和折射,却几乎没有教科书讨论在相同的边界上可以传播表面电磁波。表面等离-极化激元就是表面电磁波。为了找出它们存在所必须满足的条件,考虑由两种半无限介质组成的平面界面。取笛卡儿坐标系的 z 轴垂直于界面, x 轴和 y 轴落在界面上。设界面的上方 ($z > 0$) 是介电常数为 ϵ_0 的绝缘介质,界面下方 ($z < 0$) 是介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$ 的导电媒质(例如金属)。这里的 ϵ_∞ 是带间跃迁对介电函数的贡献, ω_p 是介电质的体等离-极化激元频率(bulk plasma frequency)。麦克斯韦方程组的电场解有如下形式:

$$E_x(x, z) = E_a \left(\hat{x} + i \frac{k_{11}}{\alpha_a} \hat{z} \right) e^{i(k_{11}x - \omega t)} e^{-\alpha_a z} \quad z > 0, \quad (1a)$$

$$E_b(x, z) = E_b \left(\hat{x} - i \frac{k_{11}}{\alpha_b} \hat{z} \right) e^{i(k_{11}x - \omega t)} e^{\alpha_b z} \quad z < 0, \quad (1b)$$

两式中取界面上电场方向沿 x 轴,波矢值为 k_{11} 。式中的 $i = \sqrt{-1}$, α_a 和 α_b 是正实数,从而保证场离开界面便迅速衰减。注意:上两式中的 \hat{x} 和 \hat{z} 方向的场值已选择得保证满足 $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ 。由于在每种介质中的电场满足波动方程,在 $z > 0$ 的区域有

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_0 \right) E_a(x, z) = 0, \quad (2)$$

从(2)式导出

$$\alpha_a^2 = k_{11}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_0. \quad (3a)$$

类似地在 $z < 0$ 的区域有

$$\alpha_b^2 = k_{11}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega). \quad (3b)$$

同时,电场矢量还必须满足边界条件:在界面上 ($z = 0$) \mathbf{E} 的切向分量连续和 \mathbf{D} 的法向分量相等,由此推得

$$\epsilon(\omega) = -\epsilon_0 \frac{\alpha_b}{\alpha_a}. \quad (4)$$

因为 α_a 和 α_b 必须是正实数,所以(4)式表明,界面两侧的介电常数异号是界面能束缚电磁波的必要条件。也许,正是这个要求使得几乎所有的电磁理论教科书没有讨论表面电磁波,因为通常人们总是不指明地假设界面两侧的介电常数都是正实数。进一步分析(3a)和(3b)二式可知,当 $\epsilon_0 > 0$ 和 $\epsilon(\omega) < 0$ 时(这正是界面一侧是绝缘介质,另一侧是金属的情形), $\alpha_b > \alpha_a$ 总是成立。因此,可以把(4)式改写成 $\epsilon(\omega) \leq \epsilon_0$, 再利用 $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \omega_p^2/\omega^2$, 则(4)式最终变成

$$\omega \leq \omega_p / (\epsilon_\infty + \epsilon_0)^{1/2}. \quad (5)$$

(5)式给出了表面等离-极化激元在界面上传播时频率的范围。它是一个比(4)式更严格些的条件。作为例子,现讨论 Al-Al₂O₃ 界面。金属 Al 的体等离-极化激元频率 $\omega_p \hbar = 15\text{eV}$, $\epsilon_\infty = 1$; 绝缘介质 Al₂O₃ 的 $\epsilon_0 = 3$ 。从(5)式知, Al-Al₂O₃ 界面上能传播的表面等离-极化激元频率不能大于 $7.5\text{eV}/\hbar$, 这里 eV 是能量单位。

利用(3a)和(3b)式可以把(4)式重写成色散方程的形式:

$$\frac{c^2 k_{11}^2}{\omega^2} = \frac{\epsilon_0 \epsilon(\omega)}{\epsilon_0 + \epsilon(\omega)}. \quad (6)$$

再次引用刚用过的数据,并根据(6)式,算出在 $k_{11} \rightarrow \infty$ 时色散曲线的渐近频率是直线 $\hbar\omega_p / (\epsilon_\infty + \epsilon_0)^{1/2} = 7.5\text{eV}$, 这正是(5)式的结果。

2. 快模式和慢模式

在 Al-Al₂O₃-Ag 隧道结中,如果不考虑金属 Al 薄膜与基片之间的界面,还有三个界面可维持表面等离-极化激元: Al-Al₂O₃ 界面,

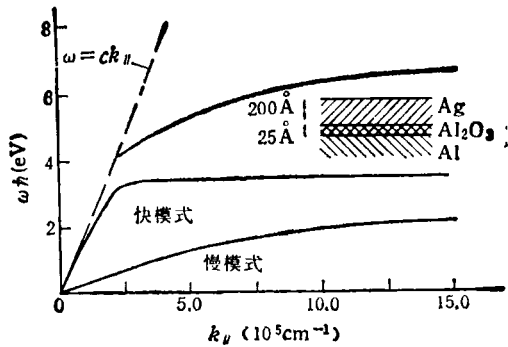


图1 在 Al-Al₂O₃-Ag 隧道结平滑界面上传播的表面等离-极化激元色散曲线

Al₂O₃-Ag 界面和 Ag-真空界面。图1是用色散方程(6)计算得到的这三个界面上表面等离-极化激元色散曲线。图中最上面的那一条属于 Al-Al₂O₃ 界面,它终止于“光”的色散线 $\omega = ck_{||}$ (图中的虚直线),这是因为在直线 $\omega = ck_{||}$ 的左边有 $k_{||} < \frac{\omega}{c}$ 。当 $k_{||} < \frac{\omega}{c}$ 时,界面上的电磁振荡能够在保证沿界面方向动量守恒的条件下辐射光子,即该界面不能束缚表面等离-极化激元。最下面那条色散曲线属于 Al₂O₃-Ag 界面,因为它的相速度比光速小得多 ($\omega/k_{||} \ll c$),称为慢模式。对比之下,中间那条色散曲线属于 Ag-真空界面,称为快模式。

3. 与表面粗糙度耦合

表面等离-极化激元通常是束缚于界面上的非辐射场。然而,如果表面是粗糙的,它将被表面粗糙度散射而辐射光子。这等效地说,表面的粗糙度或不均匀性的傅里叶分量使沿界面方向的波矢量(动量)守恒得到满足。从前面的讨论知道,表面等离-极化激元的波矢 $k_{||} > \omega/c$,但引进表面粗糙度后就有

$$k_{||} \leq k_r + \omega/c, \quad (7)$$

其中 k_r 是界面粗糙度的散射波矢值。由此可见,表面粗糙度可以和非辐射场耦合产生光辐射。这就是在观察隧道结发光效应时要在界面上引进粗糙度的原因。

三、实验结果及其理论图像

为了观察隧道结的发光效应,通常需要在

界面上引进粗糙度。按照引进表面粗糙度的方式,发光隧道结有三种:含任意粗糙度的结,含小金属颗粒的结和生长在全息光栅上的结。

1. 含任意粗糙度的结

Lambe 和 McCarthy 首次把 Al-Al₂O₃-Ag (或 Au) 隧道结制作在大于 800 Å 厚的 CaF₂ 薄膜上,实现了引进粗糙度的目的。显然,这种粗糙度具有统计性质,是任意的。这种结的发射光谱示于图2中,普遍地认为,结的发光过程是由于隧道电流的起伏引起的,即隧道电流的起伏使得非弹性隧道电子激发结界面上的表面等离-极化激元,然后表面等离-极化激元与结表面粗糙度耦合发射光^[5-7]。

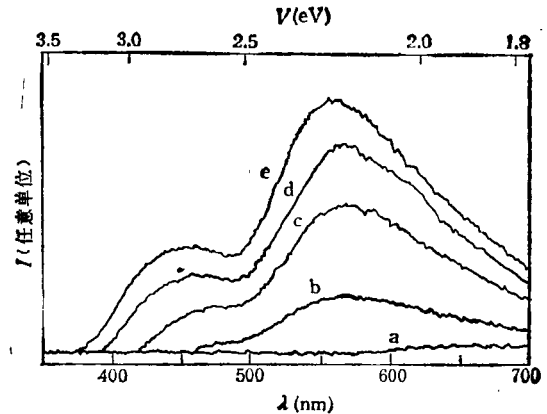


图2 含任意粗糙度的 Al-Al₂O₃-Au 隧道结的实验发射光谱

各曲线对应的偏压: a—2.15V; b—2.70V; c—2.96V; d—3.15V; e—3.27V

Laks 等人计算了结中表面等离-极化激元的发射谱^[5]。与实验结果比较后他们认为,是结中表面等离-极化激元慢模式在发射过程中起主要作用(参看图1),他们并计算出了相对应的表面粗糙度的横向尺寸是 30—50 Å。Parvin 等人的实验结果,更有力地证明了表面等离-极化激元是隧道结发光的中间媒介^[6]。他们仔细地测量了 Al-Al₂O₃-Ag 隧道结的发射谱,发现光谱的截止频率不是在 eV_0/\hbar 处(这里 V_0 是结的偏置电压, eV_0 是隧道电子在该偏压下得到的最大能量,当 $V_0 = 4.2V$ 时,截止频率在大约 3.4eV 处,这很接近于表面等离-极化

微元快模式的渐近频率值(参看图1)。但是,对 Al-Al₂O₃-Au 隧道结实验测得的发射光谱与表面等离-极化激元理论模型有差异。金属 Au 的体等离体频率 $\omega_p = 2.5\text{eV}/\hbar$, 从(5)式推知, Al₂O₃-Au 和 Au-真空界面均不能维持频率大于 $2.5\text{eV}/\hbar$ 的光发射, 可是实验表明 Al-Al₂O₃-Au 隧道结有能量大于 2.5eV 的光发射(参看图2)。因此, 这种发射可能是直接发射, 即发射过程中没有中间媒介。Laks 等人假设这种直接发射是隧道电子激发金属 Au 内的带间跃迁产生的^[2]。

另一方面, Dawson 等人研究了 Al-Al₂O₃-Au (或 Cu) 两种隧道结的光发射后指出: 光发射中起主要作用的是快模式, 而不是慢模式^[7]。他们把测得的发射谱与金属 Au 和 Cu 的体积损失函数 $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ 进行了比较, 发现发射光频率变化时, 光强度的改变与金属 Au 和 Cu 对热隧道电子吸收作用的强弱相对应, 即吸收作用强的频率区也是光强度相对弱的频率区, 反之亦然。他们由此推断隧道电子是通过 Au 或 Cu 电极后才激发表面等离-极化激元的, 即激发 Au-真空或 Cu-真空界面上的快模式。

2. 含小金属颗粒的结

Hansma 等人把小的 Au 颗粒(线度为 $100\text{--}300\text{\AA}$)沉积在氧化了的金属 Al 薄膜上, 然后把 Au 薄膜覆盖在上面构成隧道结^[8-9]。从这种结得到的发射光谱如图3所示。理论上把这种发射描写为分两步进行的过程, 但是假定中间媒介不是表面等离-极化激元, 而是局限金颗粒和它的基底之间的电磁共振。发射过程的物理图像是隧道电流的起伏导致非弹性隧道电子激发局域电磁共振, 处于电磁共振态的 Au 颗粒就象一些小电磁发射天线一样发射电磁波。Scalapino 等人把小的 Au 颗粒处理为小金属球同时计算了这种结的发射光谱, 发现光谱峰值位于比 2eV 小一点处, 并预言发射光是 P 偏振的^[10]。实验测得的发射光谱在形状、峰值的位置和角分布方面都接近理论值, 但光强度不是象理论预期的那样在垂直结的方向

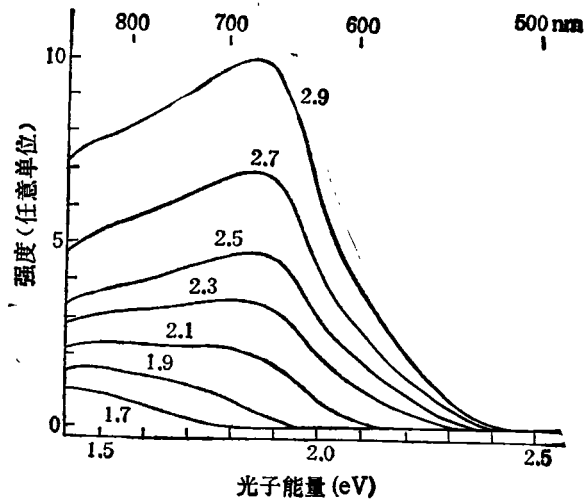


图3 含小金属颗粒的 Al-Al₂O₃-Au 隧道结的实验发射光谱
各曲线上方的数字是相应的偏压 (V)

上为零, 并且光中仍有少量的 S 偏振分量。Hansma 等人认为, 产生这些偏差的原因是存在一种独立于电磁共振发射的背景发射, 它的发射谱含有相同的 S 偏振和 P 偏振分量, 从而导致总发射谱中含有 S 偏振分量。在此基础上, Laks 等人进一步指出, 在 Au 颗粒之间肯定存在有粗糙度很小(横向尺寸大约为 50\AA)的表面区域, 上述背景发射就是从这些具有任意粗糙度的局部区域产生的^[11]。

与图1所示的结果不同, 从含小金属颗粒的 Al-Al₂O₃-Au 隧道结没有观测到大于 2.5eV 的光发射(参看图2), 这使人感到困惑。为了解释这种现象, Hansma 等人提出光子被 Au 电极吸收的假设, 而 Dawson 等人则认为这是由于隧道电子被 Au 电极吸收所造成的^[7-9]。

3. 生长在全息光栅上的结

前面叙述的两种结的粗糙度都是随机产生的, 因此是任意的。Kirtley 等人把隧道结制作在刻有轮廓近似为正弦形、周期为 a 的全息光栅

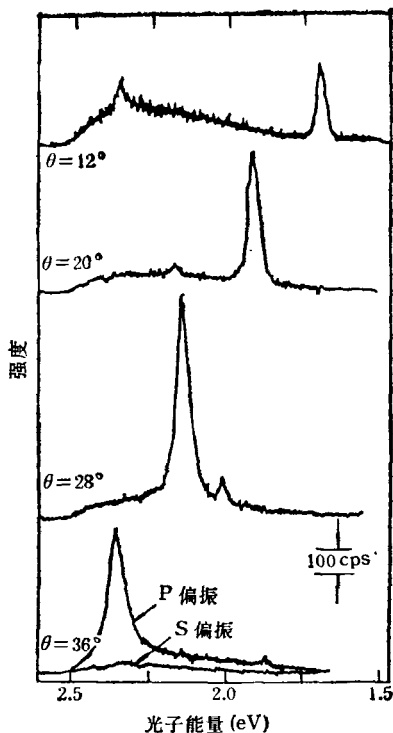


图4 生长在全息光栅上的 Al-Al₂O₃-Ag 隧道结在不同出射方向 θ 测得的 P 偏振光强 (为了比较,把 $\theta = 36^\circ$ 时的 S 偏振光强也示于图中)

的基片上,测得了如图4所示的发射光谱^[12,13]. 这种结的发射光谱解释为:如果交界面上的表面等离-极化激元波矢为 $k_{||}$,由于发射过程中沿界面方向的动量守恒,因此有

$$\frac{\omega}{c} \sin \theta = k_{||} \pm n \frac{2\pi}{a} \quad n = 1, 2, 3, \dots, (8)$$

式中 θ 是出射光方向与结表面法线间的夹角. (8)式表示:如果在某一给定方向上检测出射光,测得的将是“线”光谱而不是宽广的带光谱.为了说明这一点,把(8)式改写为

$$\omega = \frac{c}{\sin \theta} \left(k_{||} \pm n \frac{2\pi}{a} \right).$$

实际制作结时,光栅周期 a 为微米数量级,因此对于固定的 θ 和 n , (8)式在 ω - $k_{||}$ 平面上是一条

物理

直线.当把 θ 值相同而 n 值不同的一簇直线加画在图1上时,这些直线与表面等离-极化激元色散曲线的诸个交点就代表在 θ 方向上观测到的发射光谱中一些峰值,即发射光谱是如图4所示的线光谱.因此,图4中的实验结果,为隧道结发光效应是一种以表面等离-极化激元为中间媒介的两步过程提供一个直接的实验验证.从图1可以看出,在可见光范围内只有快模式可以在光发射过程中起作用. Kirtley 等人研究了发射光强度随外层 Ag 膜厚度的变化,发现这种变化不能用 Ag 膜对光的吸收作用来解释,因此他们认为隧道电子与表面等离-极化激元的耦合是局限在 Ag-真空界面上.另一方面, Kirtley 等人的实验结果和理论也存在差异.他们发现理论预期的绝对发光强度比实验上测得的发光强度小得多(大约是 1/35).也许,这是因为理论模型没有把交界面上的任意粗糙度包括进去,这种任意粗糙度总是存在的.

综上所述,虽然理论和实验结果比较不时出现偏差,但是可以认为隧道结发光过程中可能涉及的机制有四种:(1)非弹性隧道电子激发表面等离-极化激元慢模式,然后通过表面粗糙度与辐射场耦合发射光子;(2)非弹性隧道电子激发表面等离-极化激元快模式,当表面粗糙度或光栅结构的傅里叶分量适合时快模式与外辐射场耦合发射光子;(3)当交界面上有小金属颗粒时,隧道电流的起伏激发局域电磁共振发射光子;(4)非弹性电子激发金属内的带间跃迁导致金属直接发射光子.就这四种发射机制而论,究竟在什么条件下哪一种机制发生作用,是一个有待继续研究的课题.看来,对于某种特定的结型有其特有的发射机制.但是,这种论点缺乏说服力.事实上,严格地区分结型是困难的,例如含有小金属颗粒的结也可以看作是一种表面极端粗糙的结.

在相当一段时间内,对隧道结发光机制的研究集中在讨论发射过程中表面等离-极化激元快模式和慢模式的作用.近年来,有较多的实验结果和理论分析说明光发射是在金属-真空界面上产生的,即是快模式起作用.但是,

Ushioda 等人最近首次观测到了置于棱镜耦合器上平滑的 Al-Al₂O₃-Au 结发出的完全的 P 偏振光^[15,16]。他们测得的出射光的角度和偏振态都显示是快模式导致发射,然而发射光谱却表明快模式的激发是慢模式借助残存的表面粗糙度向快模式转换造成的,不是隧道电流的起伏引起的。

自从十年前发现隧道结的发光效应以来,尽管在探索提高结发光效率的途径方面做了许多研究工作,但是结的实际发光效率(发射功率与输入电功率之比)距实用水平还有一段距离,现有的三种结型的发光效率都没有超过 10⁻³。这是发光效率的极限吗?如果不是,怎样提高?基于目前的研究情况,今后对隧道结发光效应的研究,将是继续从理论和实验两方面探索提高结发光效率的方法,即完善现有的理论模型,对各种结型的实验结果作出统一的解释,并且研制具有新几何结构的结。据报道,一个力图测量发光隧道结中因非弹性电子激发表面等离-极化激元损失能量而造成的隧道电流微弱变化的实验,正在进行中^[17]。如果这个实验成功,那么就能象在非弹性电子隧道谱技术中确定有机物分子的振动谱那样来确定表面等离-极化激元的频谱,这就为弄清楚结发光的物理图像提供了可靠的依据。近几年在改变结型方面没有进展,但是有些实验结果却能为新结型的发展提供线索。例如:(1)为了提高含小金属颗粒结的发光效率,应设法用微加工技术把小金属颗粒演变成又细又尖的长针,使它们更接近于实际的电磁发射天线;(2)既然可能存在有隧道电子损失能量直接发射光子的机制,那么可以把荧光物质掺杂到结界面上;(3)采用复合结型或把隧道势垒层上的电极做成多层结构等等。在隧道结发光效应的应用方面,目

前正在讨论把发光隧道结作为一种表面探针或一种光谱技术,用来决定表面粗糙度和金属中电子运动规律。另外,对于隧道结发光效应和表面增强喇曼谱(SERS)在物理本质上的相关性的研究兴趣也在增加。总而言之,由于隧道结发光效应的奇异和奥秘,以及它具有潜在的广阔应用前景,可以预期它将继续是一个活跃的研究领域。

- [1] D. N. Mirlin, in "Surface Polaritons", Ed. V. M. Agranovich and D. L. Mills, North-Holland, (1982), 3.
- [2] J. Lambe and S. L. McCarthy, *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 923.
- [3] 胡恺生, *发光与显示*, **1**(1980), 24.
- [4] P. Dawson, A. J. L. Ferguson and D. G. Walmsley, *Solid State Commun.*, **44**(1982), 1127.
- [5] B. Laks and D. L. Mills, *Phys. Rev. B*, **20** (1979), 4962.
- [6] K. Parvin and W. Parker, *Solid State Commun.*, **37** (1981), 629.
- [7] P. Dawson, D. G. Walmsley, H. A. Quinn, and A. J. L. Ferguson, *Phys. Rev. B*, **30**(1984), 3164.
- [8] P. K. Hansma and H. P. Broida, *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978), 545.
- [9] A. Adams, J. C. Wyss, and P. K. Hansma, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 912.
- [10] R. W. Rendell, D. L. Scalapino and B. Muhlshlegel, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1746.
- [11] D. L. Mills, M. Weber, and B. Laks, in *Tunneling Spectroscopy*, Ed. P. K. Hansma, plenum, (1982), 121.
- [12] J. R. Kirtley, T. N. Theis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **37**(1980), 435.
- [13] J. R. Kirtley, T. N. Theis and J. C. Tsang, *Phys. Rev. B***24**(1981), 5650.
- [14] N. Kroo, Zs. Szentirmay and J. Feiszterfalvi, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **102** (1980), 227.
- [15] S. Ushioda, J. E. Rutledge and R. M. Pierce, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 224.
- [16] J. Giergiel, S. Ushioda and J. C. Hemmiuger, *Bull. Am. Phys. Soc.* **31**(1986), 634.
- [17] N. E. Glass, D. L. Mills and M. G. Weber, *Phys. Rev. B*, **32**(1985), 4919.