

超微粒子-半导体薄膜材料的结构和特性¹⁾

吴全德 薛增泉 刘惟敏

(北京大学无线电电子学系)

超微粒子是指十分之一微米以下的粒子。如果由2—200个原子组成的粒子，则可称为原子团。超微粒子和原子团具有不同于原子物理也不同于固体物理所描述的结构和特性，属于非平衡态体系，是材料领域内的重要的研究课题。如把超微粒子与半导体相结合，则可使半导体起到降低超微粒子的界面位垒的作用，而保持超微粒子某些独特性能，因而使此种材料具有光电信息材料的许多特性，例如高的光吸收系数，较高的光电量子产额，极快的光电响应速率等，它可用于超短光脉冲检测，可实现大功率超短光脉冲到电脉冲的转换，实现高效率的光电转换等。因此，它可能对光计算机、太阳能光电池，大功率超短光脉冲的应用，与光激发和弛豫有关的光物理和光化学以及光生化研究，多光子光电效应，红外非线性光学等领域产生深远的影响。

我们主要研究埋有金属超微粒(也称胶粒)的半导体薄膜材料的结构和特性以及超微粒的形成和生长。此项工作是从1958年开始，直到现在。

一、主要研究成果

我们在理论和实验两方面开展了独创性研究工作，主要包括以下几方面：

1. 超微粒的形成、生长和移动

我们曾对绝缘体和半导体中超微粒的形成和生长进行理论研究，计算了有关体系的自由能，得出了出现超微粒的物理条件和临界特性，讨论了体系的杂质原子浓度分布和超微粒的生长规律^[1,2]。此类材料属于非平衡态体系。随着高温烘烤时间的增长，小胶粒会缩小甚至消失，大胶粒会长大，单位体积内粒子数目会减少，平均粒度会变大。文献[1,2]给出了有关表达式，并指出大胶粒周围空间的杂质原子浓度

低于小胶粒周围的杂质原子浓度，因而由扩散而使大胶粒变大。这是对前人的实验结果所进行的理论总结。

我们以银微粒埋藏于氧化铯半导体中为例，用覆型法和透射法对银超微粒的结构进行了电子显微镜观察^[3]，得出银超微粒是晶态。这些超微粒可以在140℃左右温度下移动，也可以合并在一起。据文献[4]报道，在金属超微粒埋藏于绝缘体的材料中，寄主绝缘体为无定型结构。但在银-氧化铯材料中，从电子衍射实验可以证明存在多种氧化铯晶态结构，这种结构与铯处理工艺有关。

2. 金属超微粒-半导体薄膜的光电发射特性

第一只电视摄像管和第一只红外变象管都采用最早发明的实用光电阴极，即银氧化铯(S-1)光电阴极。但它的光电发射机理始终是个谜。我们经研究认为银氧化铯阴极是金属超微粒埋藏于半导体薄膜这类材料的典型。未能解开这种阴极发射机理之谜的主要原因就在于人们对超微粒子-半导体薄膜体系尚缺乏足够的知识。银氧化铯阴极的生产实践和实验研究为我们提供了丰富的资料。可以认为，对银氧化铯阴极的研究有助于对此类薄膜材料体系作较深入的了解。

在文献[5]中，作者讨论了此种阴极中银胶粒的作用。在此阴极中，氧化铯为n型半导体，而银超微粒为晶态，但因粒度较小而保留超微粒的某些特性。作者针对此种阴极提出光电发射的物理模型和它的能带图(也称位-能图)^[6]，并认为此种阴极的长波光电发射来源于固溶小胶粒，从而推导出光电子能量分布、光电流密度和量子产额等公式^[6]。其中量子产额公式可以写成

1) 本文介绍的研究成果获国家自然科学奖三等奖。

$$Y(h\nu) = \alpha \int_{E_b - E_c}^{\infty} EdE \left[\frac{E + (E_v - h\nu)}{E + (E_v - E_c)} \right]^{1/2} \times \left[\exp\left(\frac{E - E_m}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (1)$$

这里的符号较为常用,不再作解释。如需深入了解,请参看文献[5],作者结合半透明银氧化铯阴极的具体数据,计算了长波光谱响应等理论曲线,这些理论曲线与一般手册和书上所给出的响应曲线可以符合得比较好。从理论讨论得出这些等效银胶粒的直径约为 3.1 nm,这些从小胶粒发射出来的光电子满足爱因斯坦关系,并可解释以前不能解释的一些实验事实,从而解开了此种阴极长波(可见光和近红外波段)光电发射机理之谜。

利用上述成果和观点,曾采用冷冻法制备金氧化铯和铜氧化铯阴极获得成功,并对它们的结构和光电发射进行了研究,证明此理论成立,但它们的光电发射特性不如银氧化铯阴极。

3. 其他特性研究

(1) 对银氧化铯阴极的热电子发射进行了分析研究,提出了表层银超微粒对热电子发射和光电发射影响的新见解,为降低热电子发射并提高光电发射性能指出了可能的途径。

(2) 研究了氧化铯半导体薄膜中银含量对结构和电导的影响,发现电导随温度的变化曲线与银含量密切相关,而且相当复杂。在激活好的氧化铯薄膜中,随着银含量的增加,它的室温电阻值会有十个数量级的变化,而其温度系数在正负值之间会有几次变化。对这些现象我们曾作过定性解释^[7]。

(上接第 385 页)

都毫无保留地披露出来。

大约在 1947 年,有位美国记者采访陈嘉庚,问道:“你拥护共产党,为何你不怕将来共产党要共了你的产?”陈嘉庚爽朗一笑地说:“我早在俄国十月革命之前就开始献出我的财产去办教育,让人家共了我的产了!”

陈嘉庚先生于 1961 年去世。总结他一生的作为,可以用爱教育、爱国家来概括,因为他爱教育,也爱知识,尊重知识。

(3) 对银-氧化铯薄膜中银含量对光学特性的影响也作过研究^[8,9],对小胶粒的光吸收和散射作了理论讨论^[10]。

二、有关评论

作者把银超微粒-氧化铯薄膜(包括典型的银氧化铯阴极)当作此类材料的典型,对它进行了长期的研究。对此,美国斯坦福大学材料科学与工程系 Bates 教授等有中肯的评论,并把(1)式中的积分部分称为“吴氏输运函数”^[11]。法国科学家称此理论为“吴氏理论”,并对其主要点作了细致介绍和评述^[12]。该文还指出:银氧化铯半透明阴极是唯一可用于研究脉宽不到 10 ps、波长为 1.06 μm 钕激光脉冲的光阴极。

苏联列别捷夫研究所的 M. Ya. Schelev 首次用银氧化铯阴极的条纹象机诊断 2.94 μm 波长的皮秒光脉冲,获得成功。他们认为这是多光子光电发射,并认为这些实验开创了皮秒红外检测和与非线性物理有关的研究领域。利用作者的模型,很容易说明这是三光子光电发射^[12]。

- [1] 吴全德,物理学报,22(1966),7.
- [2] 吴全德,物理学报,22(1966),17.
- [3] 吴全德,物理学报,28(1979),553.
- [4] C.W. Bates et al., J. Opt. Soc. America, A, 2 (1985),1848.
- [5] 吴全德,物理学报,28(1979),599.
- [6] 吴全德,物理学报,28(1979),608.
- [7] Quan-de Wu et al., J. Vac. Sci. Technol. A, 1 (1983),371.
- [8] 吴全德、李建平、董引吾,物理学报,36(1987),101.
- [9] 李建平、刘惟敏、吴全德,物理学报,36(1987),264.
- [10] 吴全德、薛增泉,物理学报,36(1987),183.
- [11] F. Gex et al., SPIE, 491(1984),276.
- [12] 吴全德,真空电子技术, No. 2(1986),1.

陈嘉庚逝世之后,他的亲属设立了以陈嘉庚命名的基金会。它的宗旨是发扬陈嘉庚先生为民族为社会兴办教育的精神,促进中国科学技术和教育事业的发展,奖励成就突出的优秀人才,激发他们积极向上,攀登高峰,为振兴中华贡献力量。

据了解,陈嘉庚基金会将于今年 10 月 21 日陈嘉庚先生诞辰纪念日在北京举行第二次授奖仪式,申请者可将研究成果寄送中国科学院陈嘉庚基金理事会秘书处。