

硫化铅光敏元件的激光损伤研究*

刘颂豪 惠令凯 刘玉璞 崔俊文 立群 范俊颖
张影华 傅宝祥 王志英 白长文** 唐宝琦** 周丁新**

(中国科学院上海光机所)

提 要

本文报导了硫化铅光敏元件的激光损伤的实验结果。研究了 PbS 光敏元件的激光损伤阈值及影响阈值的一些因素。所用的激光波长都是 1.06 微米,但其脉冲宽度和功率密度有几个数量级的变化。

一、引 言

激光与物质的相互作用,特别是与金属材料的相互作用,已进行了许多研究^[1],并且提出了各种各样的破坏机理的理论模型^[3~9]。而对于半导体材料和元件的激光损伤,则研究得较少,只是在近几年来才开展了较系统的研究^[10~15]。为了了解激光与半导体的相互作用,我们选择 PbS 光敏元件,进行了激光损伤的研究。首先观测了 PbS 在不同脉宽的 1.06 微米激光辐照下,其信噪比随光强的变化规律,进而观测它的激光损伤阈值,并与金属等材料的激光损伤阈值进行了比较,实验结果表明 PbS 的损伤阈值大大地低于金属材料的损伤阈值,而与 M. Kruer 等^[16]所得的结果基本相同。

二、实验条件

PbS 光敏元件及有关的元部件的激光损伤实验是用 1.06 微米的固体激光器进行的。为取得 8~10 个数量级(即从几十秒变化到

几十毫微秒)的激光脉宽变化范围。分别选用了几种固体激光器:利用 YAG:Nd³⁺ 激光器(附加转盘时间开关)进行 1 秒~几十秒的损伤实验;利用钕玻璃激光器来取得 2 毫秒和 0.2 毫秒的实验点;用电光调 Q 钕玻璃激光器进行脉宽为 50 毫微秒的损伤试验。实验装置如图 1 所示。

PbS 半导体光敏元件上的激光辐照能量密度和功率密度是通过增减滤光片(经过标定的、改变透镜的焦距和 PbS 元件与透镜的距离)来改变激光脉宽和输出能量,获得 10~12 个数量级(10^{-4} ~ 10^8 瓦/厘米²)的变化范围。

为了确切地估算 PbS 元件上的辐照能量密度,实验前对能量计进行了标定,对光斑的尺寸进行了测量。每次实验都监测输出能量,并用气体激光确定元件的辐照位置。

我们对不同结构的 PbS 光敏元件进行了激光损伤试验,同时对半导体锗片及其所镀的 ZnS 膜层也进行了试验。

所采用的 PbS 元件的结构有以下几种:

* 收稿日期: 1978 年 12 月 20 日。

** 上海新耀仪表厂。

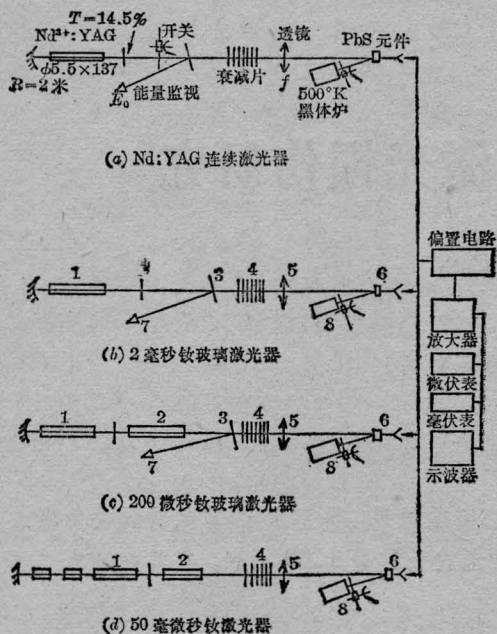


图1 1.06 微米激光器对PbS 元件损伤实验装置图

1—振荡器；2—放大器；3—分光板；4—滤光片；5—透镜；6—PbS 元件；7—炭斗；8—黑体炉

(1) PbS 的光敏面(光片)直接受激光辐照，这种光片有联氨法工艺制备的和经高温处理的两类；其结构如图2所示。

(2) 以石英为通光窗口的 PbS 光敏接收元件，其石英窗口(盖片)紧靠在 PbS 的光敏面上，如图3所示。

(3) 结构与(2)基本相同，但分别以石英和锗作为通光窗口，它与 PbS 光敏面离开有

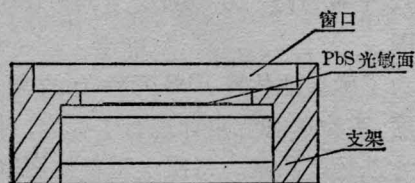


图2 PbS 元件示意图

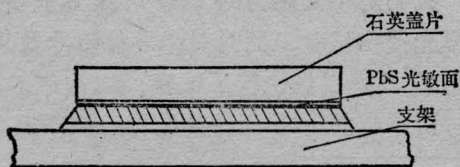


图3 有石英盖片的 PbS 元件示意图

一定的空隙。

(4) 通光窗口为锗浸没透镜的 PbS 光敏元件，其结构如图4。

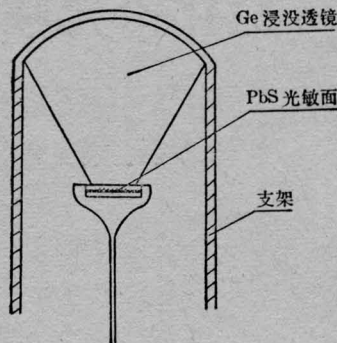


图4 Ge 浸没透镜 PbS 元件示意图

三、实验结果及分析

1. 激光辐照对 PbS 光敏元件性能的影响

在激光辐照实验中，对于短脉宽激光 ($\tau < 2$ 毫秒)，测量了辐照前后 PbS 的信噪比 V_s/V_N (V_s 信号， V_N 噪音)、阻抗 R 的变化；对长脉宽激光，除了测量辐照前后的性能变化外，还观察了辐照过程中 V_s 的变化。测量结果归纳为信噪比与辐照能量密度的关系曲线和阻抗与辐照能量密度的关系曲线。图5和图6给出了两个典型的结果。

分析上述诸曲线中信噪比 (V_s/V_N)、阻抗 (R) 与激光辐照能量密度 (E) 的关系及其对应的表面损伤情况，曲线大体可以分为三个部分：

(1) 随 E 增加， V_s/V_N 和 R 从缓慢变化至开始陡变，在此变化区间， V_s/V_N 从开始的缓慢变化(一般表现为缓慢下降，但有个别的元件先缓慢上升然后下降)，逐步过渡到开始急剧下降。此过程有两个明显的特点，一是激光辐照后，经过一段时间， V_s/V_N 能回升到较高值；二是元件表面不出现可观察到的损伤(40×显微镜观察)。可以认为， V_s/V_N

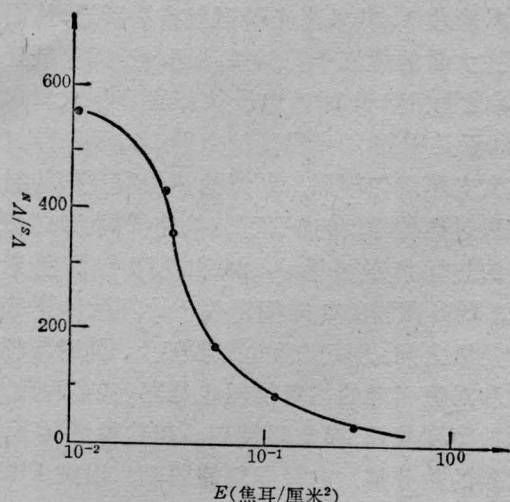


图5 PbS 元件的 $V_s/V_N \sim E$ 曲线
 波长 1.06 微米; 脉宽 50 毫微秒; $E_0 \sim 4.5 \times 10^{-2}$ 焦耳/厘米²; $E_s \sim 4 \times 10^{-1}$ 焦耳/厘米²

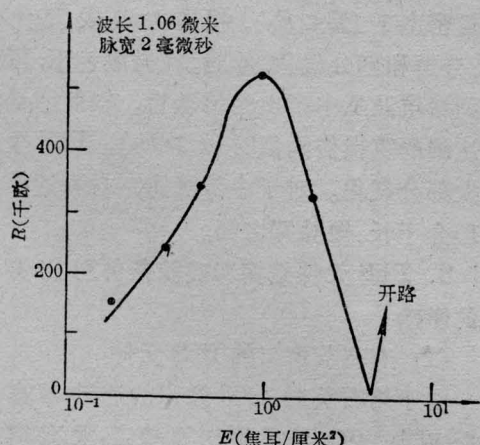


图6 PbS 元件的 $R \sim E$ 曲线(典型例子)

的下降纯属暂时性的衰退, 元件的材料组分、结构以及导电机理未发生根本性变化。可见, 上述两个特点是相互关联的。对应于此区间的 $R \sim E$ 曲线, 随着 E 的增加, R 开始缓慢变化, 其后开始急剧上升。

(2) 当 E 继续变化较小的量时, V_s/V_N 急剧下降, 停止辐照后, 虽经一段时间仍不能恢复至较高值。此时, 元件表面已开始出现轻微的损伤。在此区间内, 我们把 V_s/V_N 下降至初始值的 50% 时的能量密度值叫做开始损伤阈值 E_0 。实际上, 这种情况下的元件可认为是已经损坏了。对应于此区间的

$R \sim E$ 曲线, 当 R 升至最大值时, 其对应的 E 值, 基本上就是 E_0 值。由于元件表面已经开始损伤, 而性能又不能恢复, 这表明元件的材料组分已开始变化, 并成为不可恢复的永久性损伤。从理论计算得到开始损伤阈值下元件表面所能达到的温度 ($\sim 600^\circ\text{C}$) 进行判断, PbS 材料仍未损伤, 因为温度还远低于 PbS 的熔化和气化温度 (1114°C 和 1281°C)。注意到 PbS 在制备过程中作敏化处理时可能引入 Pb 的氧化物和卤化物, 而其熔化温度均较低, 如 PbO_2 、 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 的熔化温度分别为 290°C 、 370°C 和 500°C 。据此推断, 经 E_0 激光辐照后, PbS 表面出现的损伤和性能的变化, 可能是材料中一种和多种氧化铅等热分解所致。

(3) 随 E 值的继续提高, V_s/V_N 降至一个最小值, 我们把 V_s/V_N 下降至初始值的 1% 或绝对值接近于 1 时的 E 值, 作为严重损伤阈值 E_s 。在此情况下, PbS 材料大部分被气化殆尽(指 PbS 光片在短脉冲激光辐照的情况)。对于 $R \sim E$ 曲线, 当 E 再增加时, R 迅速降至一极小值(对应于 E_s), 进一步提高 E , R 陡增至无穷, 导致开路。当 E 增加得较快时, 则 R 直接形成开路。 R 下降至极小值(接近于短路), 意味着导电率的迅速增加, 这可能是在 PbS 气化中, 有部分 PbS 还原成金属铅的结果。此时在显微镜下, 可观察到有闪烁发光的金属颗粒薄层。至于 R 陡增至无穷, 造成开路, 往往出现下列三种情况: (1) 元件上 PbS 全部气化, 仅留下石英基片和电极。(2) 石英基片断裂。(3) 电极焊点脱落或电极脱落。

综上所述可以看出: 在能量密度不断增加的激光辐照下, PbS 元件从良好的材料, 经由表面开始损伤至最后彻底破坏, 以及在此过程中 PbS 元件性能的复杂变化是 PbS 材料内部由量变到质变的多次过程的结果。

2. 激光脉冲宽度对 PbS 损伤阈值的影响

将前述从 $V_s/V_N \sim E$ 和 $R \sim E$ 曲线确定的 PbS 的损伤阈值 E_0 和 E_s (其对应的功率密度损伤阈值为 P_0 和 P_s)，按不同的脉冲宽度绘成曲线，即得能量密度损伤阈值(或功率密度损伤阈值)与辐照激光脉宽的关系曲线 ($E_0, E_s \sim \tau, P_0, P_s \sim \tau$) 如图 7 所示。在脉宽变化 8 个数量级的范围内，损伤阈值有 4 个数量级的改变。从整个曲线来看，损伤阈值 E_0, E_s 随 τ 增加而增加 (P_0, P_s 随 τ 增加而下降)。在短脉宽的范围， E_s 变化较缓慢，在连续长脉宽范围内 E_0 与 τ 大体成线性关系。

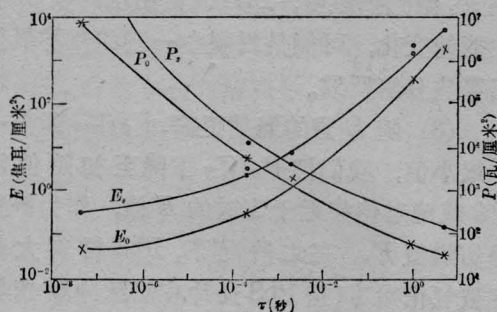


图 7 PbS 元件的损伤阈值与激光辐照时间的关系

P_0, E_0 —开始损伤的功率密度和能量密度;
 P_s, E_s —严重损伤的功率密度和能量密度

激光辐照下 PbS 的损伤机理，可概括为热效应，因而，对于 PbS 光片可用“均匀辐照半无限固体”热模型处理，而对于有盖片的 PbS 元件则用“均匀辐照夹在两块板中的薄吸收层”的模型处理。但在不同脉宽和不同能量密度的激光作用下，不同结构的 PbS 元件性能的变化和损伤的方式是相当复杂的。PbS 对 1.06 微米激光有强的吸收 (1.06 微米处的吸收系数为 2×10^4 厘米⁻¹)，且有较高的光谱灵敏度。因此，在 1.06 微米激光辐照下 PbS 产生的光电流，其输出信号与辐照强度成正比，即 $V_s \propto nh\nu$ ，在观察长脉宽激光辐照 PbS 元件过程中 V_s 的变化时，发现有强度为几十倍于黑体炉辐射信号的 V_s 值。很明显，这是 1.06 微米激光的辐照信号，是

PbS 吸收 1.06 微米光子引起直接跃迁，从而产生大量的载流子的结果。还由于间接跃迁 (其能量相当于 10^{-3} 电子伏)，而产生大量声子，于是引起 PbS 温度的上升。对于长脉宽的大光斑均匀辐照，PbS 的热量有足够的时间通过热传导，传递到石英基片 (PbS 和熔石英的热导率分别为 0.024 和 0.014 瓦/厘米 K，PbS 薄膜的热时间常数估计在微秒到毫秒量级之间)，以至元件的框架上，同时再辐射和对流引起的能量损耗也是存在的。因此，脉冲宽度越长，损伤阈越高。在这种情况下，材料的热分解，电极焊料的脱落，以致 PbS 材料的熔融和部分气化成为损伤的主要原因。对于短脉宽，热传导等损耗可以忽略，此时损伤阈值受脉宽的变化影响较小，在较低能量密度下 ($E \leq E_0$)，损伤主要表现为熔融、分解和部分气化，此时，在显微镜下，可观察到熔坑及从中喷出的熔融物。辐照能量密度达到严重损伤阈值时 ($E \geq E_s$)，PbS 全部或大部分气化。对于中等脉宽，材料的损伤机理介于长、短脉宽之间。

3. PbS 元件结构和实验条件对损伤阈值的影响

(1) 有石英窗口的 PbS 元件:

由于熔石英对 1.06 微米的透过率高达 90% 以上，因此它的损伤阈值与没有窗口的 PbS 元件基本上是一样的。

经高温处理的 PbS 与联氨法工艺制备的 PbS，激光损伤阈值无明显差别。

(2) 有石英盖片的 PbS 元件:

这种元件结构的 PbS 损伤阈值略低于没有窗口的 PbS 的损伤阈值。它在辐射能量密度虽达严重损伤阈值 E_s ，而其表面仍观察不到明显的损伤。此时虽可能出现气化，但由于受石英盖片的紧压与冷凝，已气化的材料又重新固化。若进一步提高辐照能量密度，最后 PbS 材料将沿夹层边沿全部气化。这种结构的 PbS 元件，PbS 全部气化的阈值比上述的一种高 4~5 倍。

(3) 有锗浸没透镜和锗窗口的PbS元件:

对于连续脉冲,有锗浸没透镜的PbS元件其损伤阈值比有石英盖片的高10倍。带锗窗口的PbS元件比有石英盖片的高40倍以上。在辐照过程中(30秒)均发现信号 V_s 有剧增达数十倍的现象,与1.06微米激光直接辐照引起的 V_s 上升的情况相类似。此时PbS的损伤主要是锗透镜和锗窗口材料受激光辐照后,温度上升,并通过热传导、热辐射使PbS材料胶合剂和焊锡等加热升温。在辐照能量密度较低时,仅引起 V_s 的下降,若 E 进一步提高,最终将导致粘合材料和焊锡的熔化,焊点脱落以至元件处于开路。若用另一锗片代替锗窗口,并使其与PbS光敏面隔开,辐照能量密度虽比有锗透镜的PbS元件达到开路时的高4~5倍,仍不出现严重损伤迹象。

对于短脉冲,有Ge透镜和Ge窗口的PbS元件的开始损伤阈值 E_0 ,比有石英盖片的高10~30倍,而且,有锗窗口的PbS辐照能量密度高达160焦耳/厘米²时,仍未达到严重损伤程度。类似于长脉冲情况下对Ge片与PbS隔开的情况,此时的PbS的信号 V_s 的下降往往是由于Ge材料表面在激光辐照下出现严重损伤(裂纹、凹坑等),从而降低了对黑体辐射的透过率所致。无论长、短脉冲辐照,有Ge透镜的PbS元件的损伤阈值,都低于有锗窗口的PbS的损伤阈值。这可能是由于Ge透镜热辐射聚焦,并直接加热PbS的结果。

(4) PbS材料局部气化对性能和损伤阈值的影响:

用直径为2毫米的激光束,辐照6×6毫米的PbS光敏面的实验结果表明:局部光敏面的损伤与气化,并不导致元件的严重损伤。其对元件性能的影响与光敏面损坏的位置无关,而与损坏的总面积和辐照次序有关。第一次辐照,气化掉3.22毫米²的光敏面,此时 V_s 下降50%,这表明光敏面有10%的损坏

与气化,从而导致元件的开始损伤(达到 E_0 值)。经第二、第三次辐照,信号 V_s 继续下降。第四次辐照后,达到了严重损伤的程度。

激光辐照时,元件是否加偏压,对损伤阈值也有影响,加偏压时,损伤阈值约低30%。

4. 锗片和镀有ZnS膜层的锗片的激光损伤阈值

不同的激光脉宽,对Ge和Ge表面镀ZnS膜层的损伤阈值相差极为悬殊。在18瓦、1~50秒的连续激光辐照下,Ge表面几乎不出现损伤,仅在辐照能量密度大于 2×10^4 焦耳/厘米²时,曾发现有一样品的ZnS膜层有浅度伤痕。对于短脉冲激光,2毫秒时,ZnS膜的损伤阈值为5焦耳/厘米²,Ge为20焦耳/厘米²(表面出现熔坑和裂纹),50毫微秒时,ZnS膜层的损伤阈值为0.4焦耳/厘米²,Ge为80焦耳/厘米²。

四、结 束 语

激光与半导体材料相互作用的研究还刚刚开始。我们选择PbS作为研究对象,测定了波长为1.06微米激光辐照下PbS的损伤阈值,它随辐照激光脉宽的不同而相异:随着 τ 的增加, E_0 和 E_s 增加,当 τ 较长时,呈线性增长。PbS元件结构不同,激光损伤阈值也不同,在我们选用的不同结构中,其阈值可相差30~40倍。PbS元件的局部气化的大小,对元件的性能和损伤阈值也有不同的影响。

对用作PbS元件的窗口材料的Ge和ZnS膜层的激光损伤阈值的观测表明,损伤阈值与脉冲宽度有明显的依赖关系。

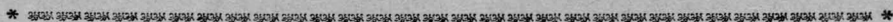
无论是PbS的不同结构,还是Ge窗口材料,它们的损伤阈值都比激光对金属材料、电介质材料的损伤阈值低得多^[2]。

此外,在实验中还观察到远开始损伤之前,在激光辐照下,PbS元件信号 V_s 出现

饱和以及 1.06 微米激光能够透过锗片等现象, 其实验条件和机理有待进一步研究。在强激光作用下, 特别是在超短脉冲激光作用下, 半导体出现的非线性光学现象, 尤其是非弹性光散射的实验和理论, 对于研究光子与电子、空穴、声子、激子、极化声子、磁振子、等离子体激元等相互作用, 对于弄清半导体的能带结构、导电机理、发光机理, 从而扩大激光和半导体的应用范围和推动固体物理学的发展具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] “1.06 微米毫秒激光辐照金属材料的实验研究”, 《中国科学院上海光机所研究报告集, 第六集, 钕玻璃高能激光器》, 189~201 (1978)。
- [2] “强激光热烧蚀的实验研究总结”, 《中国科学院上海光机所研究报告集, 第六集, 高能钕玻璃激光器》, 202~210 (1978)。
- [3] M. K. Chun, K. Rose; *J. Appl. Phys.*, 1970, **14**, 614.
- [4] J. F. Ready; “Effect of high-power laser radiation”, 1971.
- [5] A. M. Prokhorov, V. A. Batanov *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1973, **QE-9**, 503.
- [6] F. W. Darry; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, **QE-8**, 106.
- [7] S. A. Metz, L. R. Hettche *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, 1634.
- [8] J. A. Fox; *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **26**, 683.
- [9] B. Stelderling, H. P. Duclé; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 1940.
- [10] Y. Matsuoka *et al.*; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1974, **7**, 1259.
- [11] Y. Matsuoka *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**, 574.
- [12] F. Bartoli *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**, 3713.
- [13] M. R. Kruer *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, 1072.
- [14] F. R. Bartoli *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, 4591.
- [15] M. R. Kruer *et al.*; *Opt. and Quantum Electronics*, 1976, **8**, 453.
- [16] M. Kruer *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**, 2867.



染料激光眼科凝固机

我们自 1976 年开始研制染料激光眼科凝固机, 经上海瑞金医院眼科进行大量动物试验后, 从 1978 年 9 月开始用于临床, 治疗视网膜周边部裂孔、变性和视网膜中央静脉栓塞、静脉周围炎、玻璃体积血等多种病例, 取得了较为满意的结果。

由于染料激光器的波长连续可调, 因此可将其波长调至适合于眼科应用的范围; 另外, 氙灯泵浦的染料激光器, 其脉冲时间为微秒量级, 峰值功率高, 因此达到疗效所需的能量比其它类型的激光眼科治疗机要小数十倍。由于染料激光输出波形光滑, 不会造成眼底出血的现象。

本机由染料激光器、三光路系统及电源控制系统三部分组成。染料激光器由同轴氙灯泵浦, 用浓度为 2.6×10^{-4} M 的若丹明 6G 荧光染料作工作物质, 内加浓度为 1×10^{-5} M 的环辛四烯(10T)作三重态的猝灭剂。电源系统采用高压大电流放电法, 为保证使用安全, 本机采用了一套光输出自锁高稳定触发充电系统。此系统平时处于自锁状态, 氙灯二端不存在高压, 绝对保证操作安全。

目前该机的光路损耗还比较大, 激光输出能量的稳定性还不够理想, 须作进一步的改进。

(复旦大学光学系 戚霖)