

氧化铯薄膜的光学特性和介电常数

吴全德 李建平¹⁾ 董引吾

(北京大学无线电电子学系)

1986 年 3 月 7 日收到

提 要

正常氧化铯薄膜的光学常数和介电常数随铯杂质含量和入射光波长有关。本文给出实测的三种铯杂质含量较多的氧化铯的折射率 n 、消光系数 k 和复介电常数在可见光和近红外范围的曲线,并对这些曲线和散射光及反射光颜色随铯杂质含量的关系作了讨论。

一、引 言

正常氧化铯膜用铯激活后再用普通光源照射会出现光电发射,它具有半导体性质,在光电发射材料中具有重要地位。例如在氧化铯膜上蒸积银再加热处理可以获得通常的银氧铯光电阴极所具有的特性^[1,2]; III-V 族化合物的某些晶面用 Cs, O₂ 处理可以获得负电子亲和势^[3,4]。氧化铯可以有多种亚氧化物和过氧化物。但在有铯气氛的动态系统中加热激活的氧化铯薄膜不会形成亚氧化物和过氧化物,而是含铯杂质的正常 Cs₂O 层^[5]。

这种薄膜的光吸收、光电发射、禁带宽度、电子亲和势等特性已经有人研究过^[5-8],但它的光学常数和介电常数等重要参量至今尚未见详细报道。在文献中曾有人提到 Cs₂O 的介电常数为 5.0。但斯坦福大学 Bates 假定它的介电常数为 3.0^[2];而耶鲁大学 von Raben 等人认为假定它的介电常数为 2.5, 3.0 或 3.3 是合适的^[3];而且都假定与波长无关。

本文实测在可见光和近红外范围(波长在 0.4 至 1.1 μm) 从氧化铯膜的两侧接近垂直入射时的反射和透射光数据,并以此来定出该氧化铯膜的光学常数和介电常数。实验发现,氧化铯膜的光学特性明显地依赖于激活过程,主要表现为与铯杂质含量有关。下面介绍氧化铯膜光学数据、光学常数和介电常数随波长的变化,及其与铯含量的关系。

二、样品制备和测试结果

样品制备是这种材料光学特性测量的关键,不同的制备方法所测得的光学数据会有较大的差异。我们采用带蒸银装置(为研究银-氧化铯薄膜用)、铯管和排气管的球形泡壳,其直径约 80mm,将其顶端朝下接于排气台上,经排气、烘烤去气后,用冷冻法在球形泡壳顶端内壁制备金属铯膜,其厚度凭经验控制;然后在足够的氧气气氛中氧化。其过程是控

1) 现在中国科学院电子学研究所。

制膜层温度使逐渐从液氮温度上升到室温。当膜层变为无色透明时,表明已完全氧化,抽走剩余氧气。一般认为,这时的薄膜成分为铯的过氧化物。最后,使薄膜在约 150℃ 温度下暴露于铯蒸汽,这一步称为激活。激活过程中,一般先出现微小的白光光电流,然后出现较大的热电流;随后,光电流升到某稳定值;与此同时,薄膜的颜色也从透明变到黄色。因为是在动态系统中激活,按 Sommer^[9] 的分析应该成为 Cs₂O 薄膜,而黄色的深浅与铯杂质的含量多少有关。可见,激活过程的差异主要取决于铯蒸汽压,给铯的时间和温度,亦即铯量的多少。

测试方法主要参考文献[9],并略有修改¹⁾。测量装置是实验室制作装配的。单色光源由白炽光源加干涉滤光片产生。入射、反射和透射光束强度采用多碱阴极或银氧铯阴极光电倍增管测量。

所测的光学数据应包括玻璃衬底一侧氧化铯层与衬底界面的反射率 R_t , 氧化铯层真空一侧的反射率 R_v 和透射率 T 。

关于该膜光学常数折射率 n 和消光系数 k 以及膜厚度 d 的计算,首先假定氧化铯膜是各向同性的均匀膜,再根据玻璃衬底上光吸收膜的多重反射和透射公式^[10]计算。现将这些公式列出。设光从折射率为 n_0 的玻璃一侧入射,则

$$R_t = \frac{(a_1^2 + b_1^2)e^{2\tau} + (a_2^2 + b_2^2)e^{-2\tau} + A \cos 2\beta + B \sin 2\beta}{e^{2\tau} + (a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)e^{-2\tau} + c \cos 2\beta + D \sin 2\beta},$$

其中

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{n_0^2 - n^2 - k^2}{(n_0 + n)^2 + k^2}, & b_1 &= \frac{2n_0k}{(n_0 + n)^2 + k^2}, \\ a_2 &= \frac{n^2 - 1 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, & b_2 &= \frac{-2k}{(n + 1)^2 + k^2}, \\ A &= 2(a_1a_2 + b_1b_2), & B &= 2(a_1b_2 - a_2b_1), \\ C &= 2(a_1a_2 - b_1b_2), & D &= 2(a_1b_2 + a_2b_1), \\ \tau &= 2\pi kd/\lambda, & \beta &= 2\pi nd/\lambda. \end{aligned}$$

同样,光从真空一侧入射,则

$$R_v = \frac{(a_1^2 + b_1^2)e^{-2\tau} + (a_2^2 + b_2^2)e^{2\tau} + A \cos 2\beta + B \sin 2\beta}{e^{2\tau} + (a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)e^{-2\tau} + c \cos 2\beta + D \sin 2\beta},$$

而透射率为

$$T = \frac{n_1}{n_0} \cdot \frac{[(1 + a_1)^2 + b_1^2][(1 + a_2)^2 + b_2^2]}{e^{2\tau} + (a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)e^{-2\tau} + c \cos 2\beta + D \sin 2\beta}.$$

应注意要从实验数据先扣除大气与玻璃界面的反射,才能求得 R_t 。同样,要扣除大气与玻璃和玻璃与真空两界面的反射,才能求得 R_v 。要直接从反射率和透射率公式解出 n, k 和该膜厚度 d 是极其困难甚至是不可能的。只有借助于电子计算机,采用网格查找法和下降法相结合的数值计算方法,将光学数据转换成光学常数。对某入射波长的一组 R_t, R_v 和 T 值,可以有几组 n, k 和 d 值,它们的计算值与实验值比较都可在一定误差范围

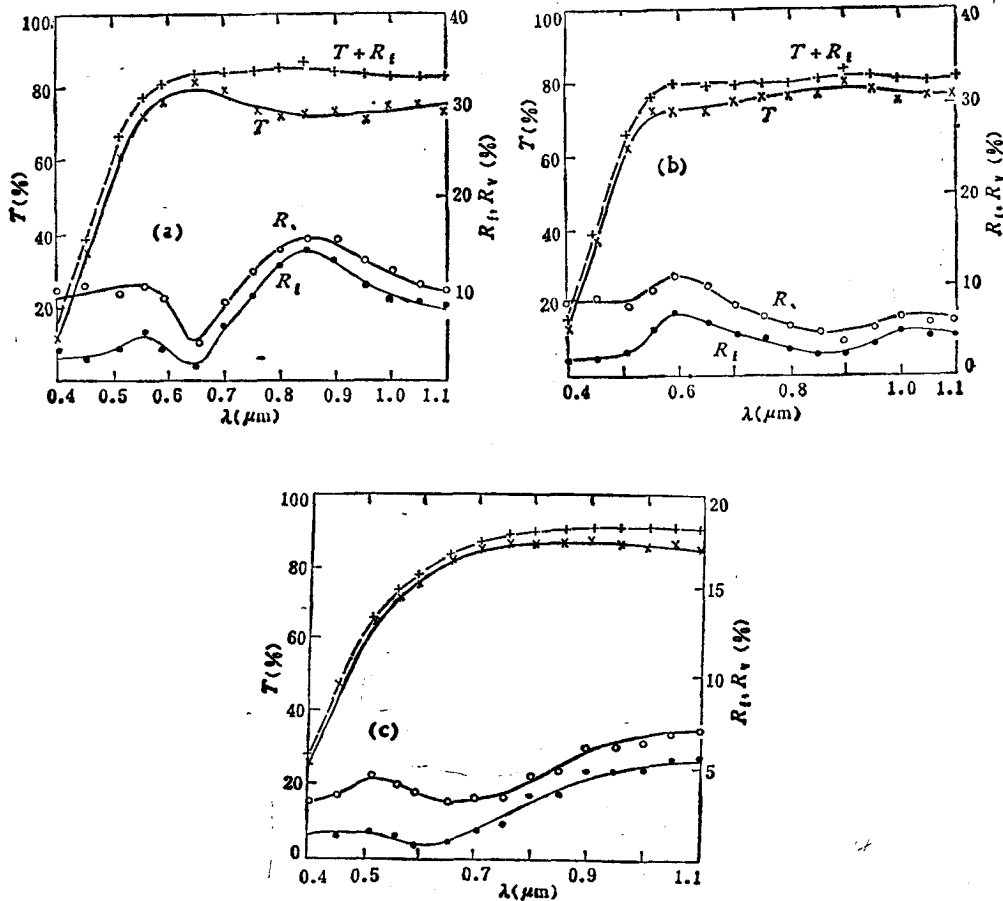
1) 李建平,私人通讯。

之内。同样,对所有不同单色光的数据求解,然后挑选 d 的数值基本相同的一套数根,这样可得我们所需要的 n, k 随入射光波长 λ 改变的曲线。

下面以三个各有特色的氧化铯膜为例,介绍它们的特征和光学数据。表 1 示出三种氧化铯样品的特征。为了便于比较和讨论将膜厚 $d(\text{\AA})$ 的计算值和 $1\mu\text{m}$ 波长时的 k 值也列于表内。这三种样品属于含铯杂质质量较多的情况。对含铯杂质质量少的情况,透射率 T 增大,而激活光电流也小;这种膜在蒸积银和热处理后不能获得良好的光电发射,故本文不作介绍。

表 1 三种氧化铯膜样品的特征和有关参量

样品编号	氧化后颜色	激活后相对光电流	薄膜颜色	白光束照射的反射光颜色	膜厚 $d(\text{\AA})$ (计算值)	$1\mu\text{m}$ 波长时的 k 值
1	透 明	3×10^{-5}	土黄	绿色	394	0.18
2	基本透明	2×10^{-5}	土黄	黄色	285	0.30
3	透 明	5×10^{-6}	淡黄	白光	255	0.16



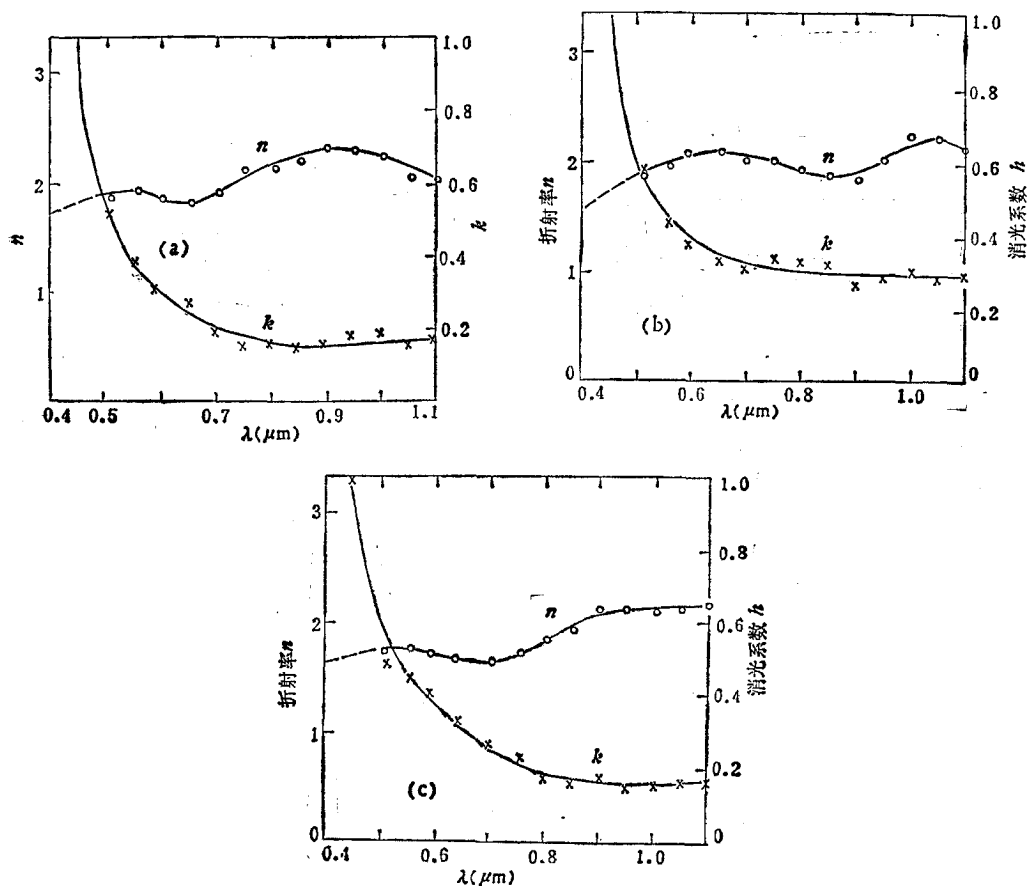
(a) 1号样品 (b) 2号样品 (c) 3号样品

图 1 氧化铯膜的光学数据

图 1 示出这三种样品的光学数据 R_t , R_v 和 T 以及 $T + R_t$ 随波长 λ 的变化。这里可以看出 R_v 总是大于 R_t , 而且它们在可见光区和红外光区各有一个极大。所画 $T + R_t$ 与光吸收有关, 因为光吸收率 $A(\%) = 100 - T(\%) - R_t(\%)$ 。此问题在第四节中讨论。

三、氧化铯膜的光学常数

从各波长的 R_t , R_v 和 T 值可以由电子计算机定出相应的 n , k 和 d 值。图 2 示出这三种氧化铯膜的光学常数随波长 λ 的变化曲线; 这三种膜的厚度数据见表 1。



(a) 1号样品 (b) 2号样品 (c) 3号样品

图 2 氧化铯膜的光学常数 n, k 对波长 λ 的曲线

由 $k(\lambda)$ 的曲线可以看出, 对三种样品 $k(\lambda)$ 变化的趋势是一致的。当 $\lambda < 0.6 \mu\text{m}$ 时, 随 λ 减小, k 急剧上升; 而当 $\lambda > 0.7 \mu\text{m}$ 时, k 基本上保持不变。这与一般文献上报道^[5]的 Cs_2O 的禁带宽度 $E_g = 2.0\text{eV}$ 的数据是一致的。当 $\lambda > 0.7 \mu\text{m}$ 时, k 是由 n 型铯杂质的光吸收产生的。这样我们可以用 $\lambda = 1.0 \mu\text{m}$ 时的 k 值大小来表征 n 型铯杂质浓度的大小, 其数值见表 1。按 Moss 的书^[11]中第 51 页所述, 局部杂质的光吸收率

$K \sim 10^{-10} N$ (或 $N \sim \frac{4\pi k}{\lambda} \times 10^{10}$). 对 1, 2, 3 号样品, 以此来粗略估算铯杂质浓度 N 的值各为 2.3; 3.8 和 $2.0 \times 10^{20} \text{atom/cm}^3$. 这里所说的铯杂质浓度应包括多晶界面中的铯、晶粒中的铯施主和小量薄膜表面上的铯. 由于制备工艺的差别, 薄膜中晶粒大小分布和铯杂质分布都会有些差别. 当铯量过多时可能还会有铯的亚氧化物混杂在 Cs_2O 中. 由于没有对结晶成份进行分析, 这里不再讨论.

从图 2(a) 和 (c) 的 $n(\lambda)$ 曲线可以看出, 两条曲线基本相似, 它们的峰与谷的位置也相差不多, 只不过 1 号的 $n(\lambda)$ 曲线略高于 3 号的. 这是因为 1 号的铯杂质含量略大于 3 号的相应值. 2 号的 $n(\lambda)$ 曲线与其他两个样品的曲线有明显差别, 它的可见光区域的峰明显变宽, 峰和谷的位置移向长波 ($0.65 \mu\text{m}$ 和 $0.85 \mu\text{m}$), 而且峰的值也大于另外两个样品的相应值. 这是由于它的铯含量明显多于另外两个造成的. 总之, 铯杂质含量较多时, n 值在 2 左右; n 值随铯杂质含量的减少而下降, 最后趋于 $n = 1.5$ 左右 (有峰与谷, 但不明显).

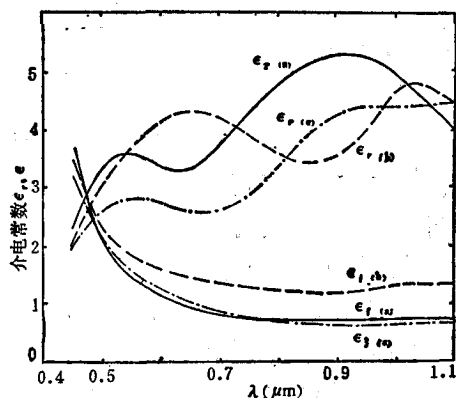
四、氧化铯膜的光吸收和反射

前面已经提到薄膜的光吸收率 $A(\%) = 100 - (T + R_t)$, 因此 $(T + R_t)$ 曲线与顶框线的差就是光吸收曲线 (见图 1). 这些曲线与 $k(\lambda)$ 曲线有些相似, 即当 $\lambda > 0.7 \mu\text{m}$ 时曲线基本上是平的, 而当 $\lambda < 0.6 \mu\text{m}$ 时, 随 λ 减小光吸收迅速上升. 光吸收与 k 值有关也与厚度 d 有关. 1 号样品的长波 k 值小于 2 号样品的 k 值, 但 1 号的厚度 ($394 \text{\AA}$) 大于 2 号的厚度 ($285 \text{\AA}$), 因此这两者的长波光吸收相差不多. 此外, 在 $\lambda < 0.6 \mu\text{m}$ 时, 两者的光吸收也差不多. 由于 3 号样品的长波 k 值和厚度均小于另外两个样品的值, 因此它的长波光吸收小. 同样在短波处也有反映.

现在讨论氧化铯膜的颜色问题. 铯层彻底氧化后一般是透明的, 但用铯激活后出现土黄色. 含铯量越多, 颜色越深. 这种土黄色是散射色. 我们认为它是由铯杂质产生的. 对于 1 号样品, 它的铯杂质浓度较小但厚度较大, 因此它的薄膜颜色与 2 号的差不多, 都是土黄色. 对 3 号样品由于铯杂质浓度较小, 也较薄, 因此呈现淡黄色. 如果用一束白光照射样品, 则反射光的颜色完全不同. 1 号样品呈绿色, 2 号样品呈黄红色, 3 号样品呈白光. 这可以用图 1 中的 R_t 曲线来解释. 对 1 号样品, $R_t(\lambda)$ 在可见光范围内有一峰, 此峰位于 $0.55 \mu\text{m}$ 处, 故呈绿色. 对 2 号样品, 此峰位于 $0.60 \mu\text{m}$ 处, 但 R_t 在 λ 稍长的一侧下降很慢, 故呈黄红色. 对 3 号样品, 此峰小而平坦, 故呈白色. R_t 可从 n, k, d 算出, 可见反射光的颜色与铯杂质浓度、膜的厚度和折射率有关, 它具有波长选择性, 故会呈现不同颜色.

五、氧化铯膜的介电常数

在有些理论讨论中需要知道这种材料的介电常数 ϵ^* , 它是由实数部分 ϵ_r 和虚数部分 ϵ_i 所组成, 即 $\epsilon^* = \epsilon_r - i\epsilon_i$, 这里 $\epsilon_r = n^2 - k^2$, $\epsilon_i = 2nk$. 由前面介绍过三种样品

图3 氧化铯膜的复介电常数对 λ 的曲线

的 n, k 值, 就可算出 ϵ_r 和 ϵ_i , 并画出相应的曲线如图3所示。 ϵ_r 有两个峰和一个谷, 而 ϵ_i 则基本上是单调下降的。这些曲线与铯杂质含量有关。对1号和3号样品, 长波 k 值相差不多, ϵ_r 曲线有明显差别, 但 ϵ_i 曲线基本重合。对2号样品, 由于长波 k 值较大, 故其 ϵ_r 和 ϵ_i 与另外两个样品的结果有较大不同。总之, ϵ_r 值在2与5之间随波长而变化, 并与铯杂质含量有关; 而 ϵ_i 则单调下降。

六、结 束 语

本文给出了三种铯杂质含量较多的氧化铯膜的 n, k 和复介电常数随波长改变的曲线, 并对铯杂质含量的影响和其他光学特性进行了分析讨论, 可以得出如下结论:

(1) 氧化铯的光学常数明显地依赖于激活过程, 主要表现为与铯杂质含量的关系。透射率 T 随铯量的增加而下降, 并与厚度有关。反射率 R_i 和 R_r 在可见光和近红外范围内一般有两个峰和一个谷, 其形状和位置各不相同。短波峰在可见区, 铯量较多时峰谷比较明显。消光系数在铯量较多时 k 值大; 当铯量很小时, 在长波区 k 趋于零。可见在长波区 k 主要是由铯杂质含量引起的。当铯量较多时, 折射率 n 在2左右变化; 当铯量较少时, n 明显地小于2。

(2) 氧化铯膜的散射光颜色呈土黄色, 铯杂质含量多时颜色深, 少时呈淡黄色。白光束照射的反射光颜色, 当铯杂质含量较少时, 呈白光; 较多时呈各种颜色, 如绿色或黄红色等, 与含铯量和膜厚有关。

(3) 氧化铯膜的复介电常数也与铯杂质含量有关, 其光谱特性的实数部分出现两个峰和一个谷, 峰和谷的位置和数值随含铯量而异; 但虚数部分基本上是单调下降的。

对薛增泉、刘惟敏和本系玻璃室等同志的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] P. G. Borzyak et al., *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, 20(1956), 939.
- [2] 吴全德, *物理学报*, 28(1979), 553.

- [3] H. Sonnenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 14(1969), 289.
- [4] R. L. Bell, *Negative Electron Affinity Devices*, (1973).
- [5] A. H. Sommer, *Photoemissive Materials*, (1968), Chap. 10.
- [6] K. R. Tsai et al., *J. Phys. Chem.*, 60(1956), 338.
- [7] J. E. Davey, *J. Appl. Phys.*, 28(1957), 1031.
- [8] J. J. Uebbing and L. W. James, *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 4505.
- [9] H. Timan, *Rev. Tech. Thomson-CSF*, 8(1976), 49.
- [10] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, (1955).
- [11] T. S. Moss 著, 半导体光学性质, 鲍友恭、何宜生等译, 上海科学技术出版社, (1963).
- [12] C. W. Bates, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 204.
- [13] K. V. von Raben et al., *J. Appl. Phys.*, 55(1984), 3907.

OPTICAL PROPERTIES AND DIELECTRIC CONSTANTS OF CESIUM OXIDE THIN FILMS

WU QUAN-DE LI JIAN-PING DONG YIN-WU

(Department of Radio-Electronics, Peking University)

ABSTRACT

Optical constants and dielectric constants of normal cesium oxide thin films are related to wavelength of incident light and cesium impurity contained. In this paper, three curves for index of refraction n and extinction coefficient k and complex dielectric constants of cesium oxide with different Cs impurity contents are shown with respect 10 wavelength in visible and infrared lights. The relations between the colors of scattering and reflection lights and these curves are discussed.