

Pb_{1-x}Ge_xTe 薄膜的光学性质*

张素英 范滨 李斌 张凤山

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

江锦春 承焕生

(复旦大学现代物理研究所, 上海, 200433)

摘要 对 PVD 沉积 Pb_{1-x}Ge_xTe 薄膜研究发现 Pb_{1-x}Ge_xTe 是一种高性能的红外材料, 在 3~25μm 光谱范围具有较好的透光性能, 室温下的折射率为 4.8~5.6. 薄膜的光学性质, 包括透射率、色散关系以及折射率的温度系数 dn/dT , 与材料中组分 x 、环境温度和薄膜的沉积工艺条件有密切关系. 适当地改变组分和工艺条件, 可以使薄膜的折射率温度系数 dn/dT 从负变到零并转为正, 这对于制备高温度稳定性的红外光学薄膜器件具有重要的意义.

关键词 Pb_{1-x}Ge_xTe, 薄膜, dn/dT .

OPTICAL PROPERTIES OF Pb_{1-x}Ge_xTe FILMS*

ZHANG Su-Ying FAN Bin LI Bin ZHANG Feng-Shan

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

JIANG Jin-Chun CHENG Huan-Sheng

(Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Study of Pb_{1-x}Ge_xTe films deposited by PVD revealed that Pb_{1-x}Ge_xTe is a kind of fine characteristic infrared materials, which has a high transmission in the spectral range 3~25μm, and has indices of refraction in the range 4.8~5.6 at room temperature. Optical properties, which include transmission spectrum, dispersion spectrum and temperature coefficient dn/dT of refractive index, depend strongly on content x , environmental temperature and deposition conditions. It can be found that proper change of content x and deposition conditions may result in the change of temperature coefficient dn/dT of refractive index from negative to zero, and to positive from zero, which is of significance for manufacturing highly stable infrared optical filters.

Key words Pb_{1-x}Ge_xTe, thin films, dn/dT .

引言

随着光学薄膜器件广泛应用于航空航天、国防、通讯、环保、分析仪器等领域, 其在现代化科学技术中的重要性也与日俱增. 而新的应用对光学薄膜器件的性能又提出了更高的要求, 不但需要光学薄膜器件具有更好的光学性能, 而且要求温度稳定性以及抗辐射和恶劣环境等能力, 尤其在空间遥感仪器中, 要求当环境温度改变时, 光学薄膜器件的中心波长等参数不能发生变化. 要制备出满足应用要求的光学薄膜器件, 必须对制备光学薄膜器件的材料以及沉积工艺等进行研究. 例如, PbTe 是当前可用的最高

折射率的红外薄膜材料, 其折射率 n 可高达 $n \geq 5.5$, 透光范围约为 3.8~100μm, 能与多种低折射率材料有良好的配合, 但其折射率温度系数 dn/dT 具有较大的负值. 当使用的环境温度改变时, 用其制备的薄膜器件性能如中心波长将发生变化, 致使整个红外光学仪器性能降低甚至失效. 因此, 要提高红外光学器件的温度稳定性, 迫切地需要找到一种 dn/dT 值小或适当且性能优异的红外镀膜材料.

Pb_{1-x}Ge_xTe 是 PbTe-GeTe 赝二元系的固溶体^[1]. 关于 Pb_{1-x}Ge_xTe 薄膜的红外光学性质的研究, 国内外的报导都不多, 而作为一种新型的红外材料应用在红外光学器件中, 尚属首次. 我们通过实验发现

* 国防科技预研基金(编号 97J20.3.2.ZK0703)资助项目
稿件收到日期 2000-08-14, 修改稿收到日期 2000-11-10

* The project supported by the preliminary Research Foundation of National Defense of China (No. 97J20.3.2.ZK0703)
Received 2000-08-14, revised 2000-11-10

$Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜在 $3\sim 25\mu m$ 光谱范围具有较好的透光性能, 室温下的折射率 n 为 $4.8\sim 5.6$. 薄膜的透射谱、色散关系以及折射率的温度系数 dn/dT , 均与材料的组分 x 、环境温度和薄膜的沉积工艺条件有密切的关系. 对于某一特定的组分, 在适当的沉积条件下, 可以使薄膜的折射率温度系数 dn/dT 为零.

1 实验

采用 Bridgman 熔体法生长出不同组分 ($x=0\sim 1.00$) 的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 单晶体^[2] 做为蒸发源, 采用传统的真空沉积法 (PVD) 在厚度 $1mm$ 的锗、硅基片 (直径 $10mm$) 上沉积 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜, 蒸发过程中真空度保持在 $5\times 10^{-3}Pa$, 沉积速率为 $1\sim 50m/s$, 基片温度 T_s 分别控制在 $120, 140, 160, 180, 200$ 和 $220^\circ C$.

使用 BIO-RAD 公司制造的 FTS-40 型红外付立叶变换光谱仪, 配以 Oxford 的 DN1704 型变温液氮杜瓦, 在 $85\sim 300K$ 温度范围、波长 $2.5\sim 25\mu m$ 的光谱范围, 测量了 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜的透射谱. 采用包络迭代拟合计算薄膜的折射率 n ^[3], 并计算出由 $300K$ 降至 $85K$ 的折射率的温度系数 dn/dT .

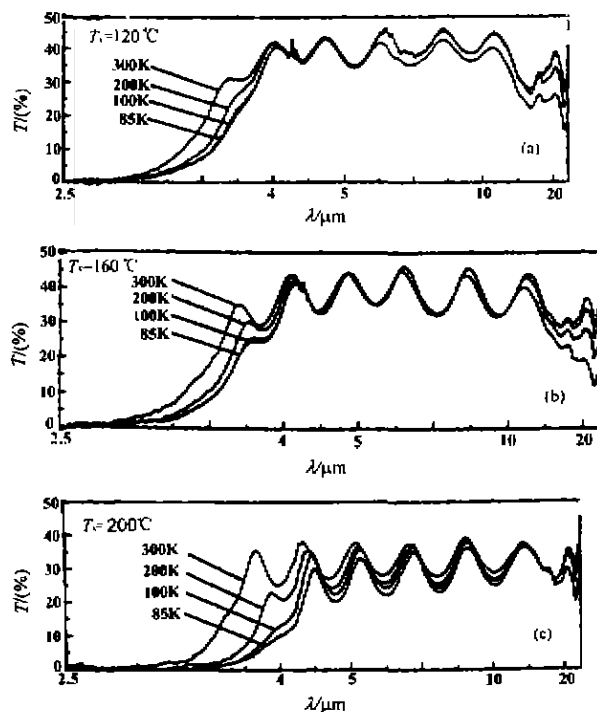


图1 不同基片温度 T_s 沉积的 $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ 薄膜透射谱

Fig. 1 The transmission spectra of $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ thin films deposited at different substrate temperature T_s .

2 工艺条件对 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜光学性质的影响

工艺条件对 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜的性质有重要的影响^[4], 沉积工艺, 特别是基片温度 T_s , 是首要考虑的因素.

2.1 基片温度 T_s 对透射谱和折射率色散关系的影响

图1和2是 $x=0.16$ 的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 材料在基片温度 T_s 分别为 $120^\circ C, 160^\circ C, 200^\circ C$ 沉积的薄膜样品在 $300K, 200K, 100K$ 和 $85K$ 的环境温度所测量的透射谱和折射率色散关系. 由图1可见, 对不同

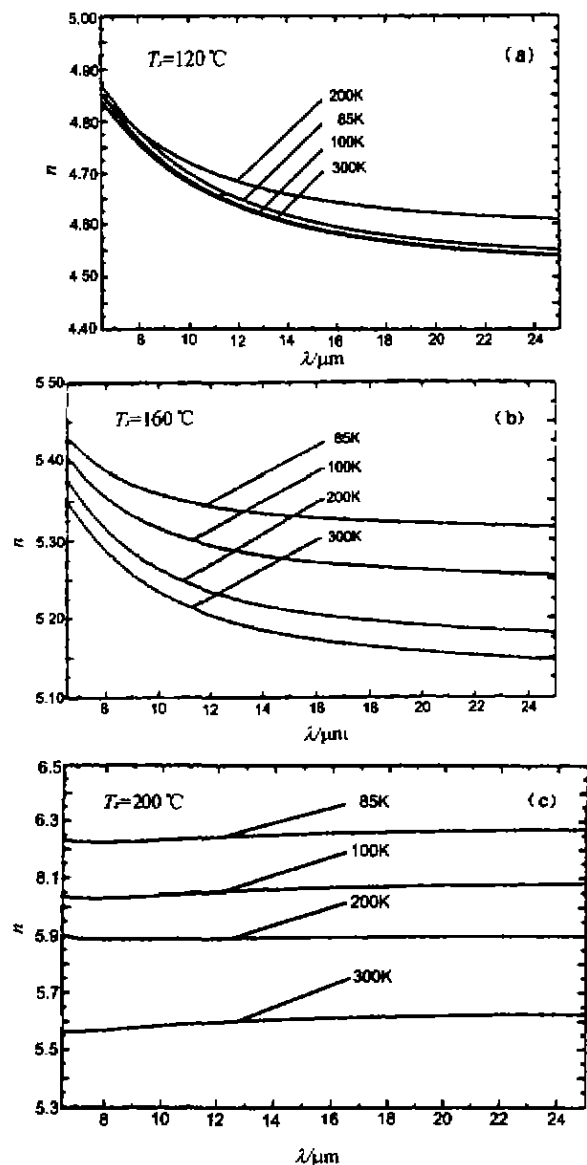


图2 不同基片温度 T_s 沉积的 $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ 薄膜色散关系

Fig. 2 The dispersion curves of $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ thin films deposited at different substrate temperature T_s .

的基片温度,其透射谱的短波限均随环境温度降低而向长波方向移动,移动量与基片温度明显相关.

由图 2 可见, $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜的折射率是随波长增大而减小,减小的幅度随环境温度而改变.一般地讲,薄膜折射率常随环境温度降低而增大;随着基片温度的提高,膜层的致密度提高,薄膜的折射率也逐渐增大.但膜层的吸收常常随基片温度升高而增大,影响其透过率.结果表明:最佳的基片温度范围取决于具体的材料、组分和工艺条件.

2.2 基片温度 T_s 对短波吸收边的影响

图 3 是在不同基片温度下沉积的 $x=0.16$ 的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜短波吸收边 α 与环境温度 T 的关系.由图可见,随着环境温度的降低,短波吸收边均向长波方向漂移.其漂移量的大小与基片温度有关.对某一组分 x_0 ,存在一个基片温度 T_s^* ,当其膜的短波边由环境温度 300K 降到 85K 时,均无变化或变化很小.而偏离这个基片温度时,其变化增大.随基片温度的升高,其短波吸收边由短波向长波方向移动;当温度由 300K 降至 85K 时,其漂移量也随 T_s 提高而增大.当温度由 300K 变化到 85K,其漂移量主要发生在 300K 至 100K 间.当温度由 100K 降至 85K 时,几乎无漂移或漂移很小,这一特性对空间应用是很重要的.

3 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜光学性质与组分的关系

$Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜光学性质与组分 x 有密切的关系.图 4 是在 $T_s=120\text{C}$ 下沉积的不同组分 x 的薄膜在 300K 的折射率的色散曲线,由图可见,在 3~

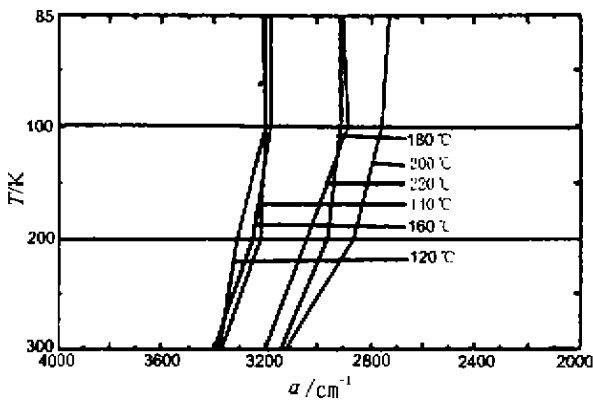


图 3 不同基片温度沉积的 $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ 薄膜短波吸收边 α 与环境温度 T 的关系
Fig. 3 The relations between short wave absorption edge α and environmental temperatures T for $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ thin films deposited at different substrate temperature T_s .

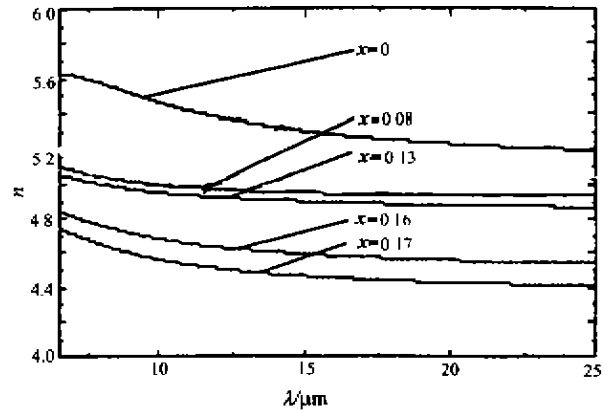


图 4 当 $T_s=120\text{C}$ 时沉积的不同组分 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜色散曲线
Fig. 4 The dispersion curves for $Pb_{1-x}Ge_xTe$ thin films deposited at $T_s=120\text{C}$ with different constituents

25 μm 范围, $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜具有正常的折射率色散关系, n 随波长增大而减小,并随组分增大而下降,这就为红外薄膜器件的组合设计提供了一系列数据.

实验表明,在不同基板温度下沉积的 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 薄膜的短波吸收边与组分和环境温度有关.在 300K 时其短波吸收边随组分 x 的增加向短波移动.当 $x=0$,即 $PbTe$ 短波吸收也为 $3.384\mu\text{m}$ (2955cm^{-1}) (准确值与 T_s 等有关),对相同 T_s ,当 $x=0.17$ 时,其短波吸收边移到 $2.735\mu\text{m}$ (3470cm^{-1}),即透光范围增大,这使 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 制备 3~5 μm 薄膜器件成为可能.随组分 x 的增大,其短波吸收边随温度下降的漂移量变小,对特定组分

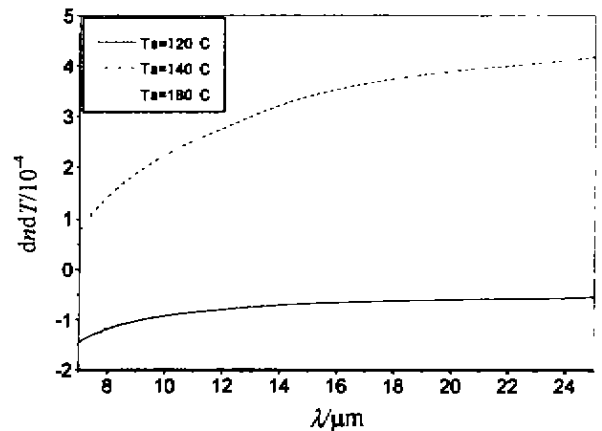


图 5 不同基片温度 T_s 沉积的 $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ 薄膜折射率温度系数 dn/dT 与波长的关系
Fig. 5 The relations between temperature coefficient $\frac{dn}{dT}$ of refractive indices and wavelength for $Pb_{0.84}Ge_{0.16}Te$ thin films deposited at different substrate temperature T_s .

$x=x_0$ 几乎无漂移. 例如对 PbTe, 从 300K 降至 85K 漂移量达 600cm^{-1} , 当 $x=0.16$ 时, 漂移量减小到 130cm^{-1} , 当 $x=x_0$ 时, 几乎无漂移量. 这表明特定范围的大组分材料研制的薄膜器件, 其温度稳定性将得到提高, 甚至可以做到无变化.

4 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜的变温光学特性

环境温度为 300~85K 对应用具有特别的意义. 当温度从 300K 下降时, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜的折射率 n 及其随温度系数 dn/dT 将发生变化. 其随组分 x 变化是很重要的, 基片温度也有直接的影响. 图 5 是在不同基片温度 T_s 下沉积的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜样品折射率的变温系数 dn/dT 与波长的关系, 由图可见, 当 $T_s=120\text{C}$ 时, dn/dT 为负值, 约为 $-(5.4 \times 10^{-5} \sim 14.3 \times 10^{-5})$; 当 $T_s=140\text{C}$ 时, dn/dT 为正值, 约为 $8 \sim 41 \times 10^{-5}$; 而当 $T_s=180\text{C}$ 时, dn/dT 由负(短波)转到零($\sim 10\mu\text{m}$), 又转为正($>10\mu\text{m}$), 这表明选择不同的组分和工艺条件, 可以获得不同的折射率 n 及 dn/dT . 这为薄膜器件的设计和提提高薄膜器件的温度稳定性开拓了新的途径.

5 结语

以上结果表明: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜在 $3 \sim 25\mu\text{m}$

具有较好的透光性能. 短波限随组分 x 和环境温度而改变, 其漂移量随组分增大而减小, 对特定组分 x_0 接近为 0. 主要发生在 300~100K, 而 100~85K 的漂移量较小. n 及 dn/dT 与组分 x 、沉积工艺和环境温度等因素有密切的关系, dn/dT 可随组分从负变到零并转为正. 因而可选择适当的组分和工艺条件使其折射率的温度系数与低折射率材料(如 ZnS, ZnSe 等)相匹配, 制备出高温度稳定性的红外光学薄膜器件.

REFERENCES

- [1] Houbnke D K, Holloway H, Kaiser S. Phase relations and transformations in the system PbTe-GeTe, *J. Phys. Chem. Solids*, 1972, 33: 2053-2062
- [2] ZHANG Su-Ying, XU Bu-Yun, ZHANG Feng-Shan, et al. The preparation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ crystal with high refractive index for IR coating, *SPIE*, 1991, 1519: 508-513
- [3] ZHANG Feng-Shan, ZHU Ling-Xin, WANG Shou-Ying. A simple method for measuring n, k, d of coatings, *Chin. J. IR Res.* (张凤山, 朱玲心, 王寿英. 测量薄膜材料 n, k, d 的一种简单方法, 红外研究), 1986, 3(5): 189
- [4] ZHANG Su-Ying, CHENG Chi-Ping, LING Jie-Hua, et al. The effects of processing conditions on $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ film performances, *SPIE*, 1998, 3175: 429-432