

文章编号:1001-9014(2005)01-0023-04

富碲碲化铅薄膜的晶体结构、表面形貌、 元素深度分布和中红外光学常数

李 斌, 张素英, 谢 平, 张凤山

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要:对由富碲 (<1 mol. %) 碲化铅晶体材料热蒸发制备的薄膜进行了表征. 结果表明:薄膜是多晶的, 具有 NaCl 型晶体结构, 表面晶粒分布均匀, 在膜层的深度方向约 170 nm 内富碲的组分均匀分布. 对比薄膜表面抛光前后的中红外光学常数表明表面散射对薄膜光学性质的影响极小.

关键词:富碲碲化铅薄膜; 晶体结构; 表面元素深度分布; 光学常数; 表面散射

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A

CRYSTAL STRUCTURE, SURFACE MORPHOLOGY, DEPTH PROFILE OF ELEMENTS AND MID-INFRARED OPTICAL CONSTANTS OF TE-RICH LEAD TELLURIDE FILMS

LI Bin, ZHANG Su-Ying, XIE Pin, ZHANG Feng-Shan

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

Abstract:The characterizations of Te-rich PbTe layer thermal-evaporated from an excess of Te (<1 mol. %) evaporable materials were reported. The results reveal that the films obtained are polycrystalline and have single-phase NaCl-type PbTe crystal structure. It is also demonstrated that the films have homogeneous surface morphology and homogeneous distribution of Te-rich components along the layer in the range of 170 nm. The study on mid-infrared optical constants of film surface-polished indicates that the influence of surface scattering on optical properties is very small.

Key words:Te-rich PbTe films; crystal structure; surface depth profile of elements; optical constants; surface scattering

引言

碲化铅 (PbTe) 是一种铅硫属化合物 (chalcogenides), 在红外光电子学中有着重要的作用. 目前, 在设计和制造室温和低温下工作的中红外或者长波红外薄膜干涉滤光片中, 碲化铅在材料的选择中占有主导地位.

然而, 如果用准配比生长的晶体作为蒸发源构成膜层, 即使基片温度很低, 所成的薄膜是 n 型的. 由于过多的载流子吸收使薄膜的透过率降低, 在波长大于 12 μm 的范围内薄膜变成不透明的. 为了得到高质量的碲化铅膜层, 必须要一些补偿工艺: 如在蒸发过程中充入氧气, 或沉积后在空气中烘烤薄

膜^[1,2]. 但如果滤光片有严格的、精确的、可重复的中心波长位置和峰形要求, 在空气中退火不是理想的; 而在沉积过程中充入氧气, 则大大增加了滤光片制作的工艺难度. 并且两种氧化工艺都将使膜层表面产生氧化物^[3,4].

既然 Pb 和 Te₂ 的蒸汽分压强烈地依赖于蒸发材料的性质, 如果使用掺 Te 的碲化铅材料作为蒸发源材料, 膜层的特性将得到改善. 因此, 一种富碲的蒸发源材料得到了发展^[5]. 在相当宽的基片温度的范围内, 由这种材料构成的膜层中自由载流子浓度要比由通常碲化物材料所构成的膜层中载流子浓度低 25 ~ 40 倍.

虽然使用这种富碲 PbTe 材料制备红外多层光

收稿日期:2004-06-10, 修回日期:2004-10-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60378022)

作者简介:李斌(1965-), 男, 辽宁北镇人, 中科院上海技术物理研究所光学薄膜与材料研究室副研究员, 主要从事红外光学薄膜与材料方面的研究.

Received date: 2004-06-10, revised date: 2004-10-16

学薄膜的优势已经被详细地讨论[5],就作者所知,关于深入研究用其沉积的富碲膜层的晶体结构和组成元素深度分布尚未见有报道. $P-T$ 相图表明:在膜层沉积过程中,由于组分的择优蒸发, Te_2 和Pb的分压将发生变化,从而造成薄膜表面组分的不一致.而膜层的组分和微结构的变化又将影响到膜层的光学常数.为了弄清为什么富碲PbTe材料在红外光学薄膜中所具有显著的优势,有必要研究由这种材料沉积的薄膜所具有的物相结构、化学配比.

1 实验

纯度为99.9999%的Pb和Te,按富Te(< 1 mol.%)配比装入底部为尖形,内表面涂碳的石英管中,抽真空($\sim 10^{-4}$ Pa)后密封,采用改进的Bridgman方法生长出富碲PbTe单晶晶材料.生长出的晶锭被分段切片供测试,同时敲碎作为蒸发源材料.

使用国产DMD-450型光学薄膜镀膜机,用传统的热蒸发方法制备出富碲PbTe薄膜,本底压强为 2.6×10^{-3} Pa.使用 $\Phi 10 \times 0.8$ mm双面抛光的硅基片,基片温度在整个沉积过程保持在 $160 \pm 2.0^\circ\text{C}$.为了研究薄膜表面以下的晶体结构、元素深度分布,以及表面晶粒散射对薄膜红外光学常数的影响,在对薄膜表面的性质进行测定后,使用 CaF_2 抛光粉对薄膜表面进行抛光处理.

使用Perkin Elmer Spectrum GX型红外傅里叶变换光谱仪在 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 的波长范围内测量出薄膜在抛光前后室温下的透射谱,光谱分辨率为 8cm^{-1} .由薄膜透射谱拟合出光学常数的方法详见我们以前的论述[6].表面抛光前薄膜的厚度为 $2.10 \mu\text{m}$,抛光后厚度为 $1.98 \mu\text{m}$.

对抛光前后的薄膜特性进行了表征.采用D/max 2550V型X射线衍射仪测定薄膜的晶体结构,使用 CuK_α 辐射,角分辨率为0.02.采用二次电子显微成像(secondary electron microscope)研究薄膜的表面形貌.采用在Hitachi S-520型扫描电子显微镜所配备的能量散射X-ray分析仪(energy-dispersive analysis by X-ray - EDAX)对薄膜的组分进行分析,其元素探测的灵敏度为0.1 wt.%.采用Microlab 301F型热场发射扫描俄歇微探针仪测定薄膜表面元素深度分布,测量精度为1 mol.%,离子枪刻蚀能量为3 keV.

2 结果与讨论

图1为薄膜抛光前后的2次电子显微照片.从

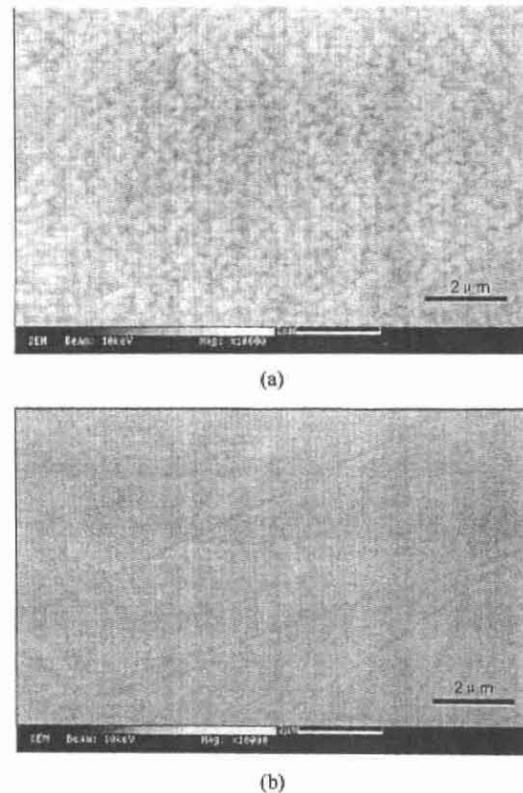


图1 薄膜抛光前后的二次电子显微结果 (a) 抛光前; (b) 抛光后

Fig. 1 The secondary electron micrographs of the film: (a) as-deposited, (b) after polished

图中可以清楚地看到:薄膜在抛光前的晶粒大小为 200 nm ,晶粒分布是均匀的,致密的.抛光后,表面已看不到明显的晶粒.

对衍射谱的分析表明,所制备的富碲PbTe薄膜是多晶的,具有NaCl型的晶体结构,其晶格常数为 $6.455 \pm 0.015 \text{ \AA}$,大于R. Dalven[7]所报道的理想配比PbTe体材料的晶格常数值.从图2中可以看到:除硅基片相应的谱线外,没有其他物象可以被检测

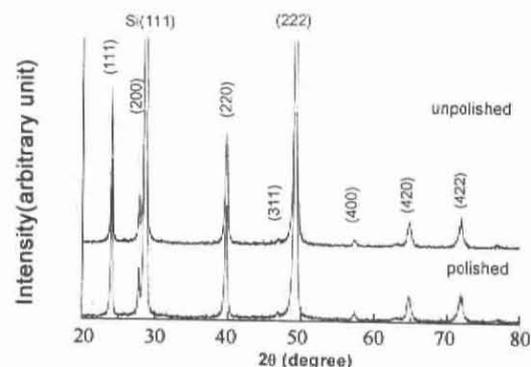


图2 薄膜的X射线衍射谱

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of the film

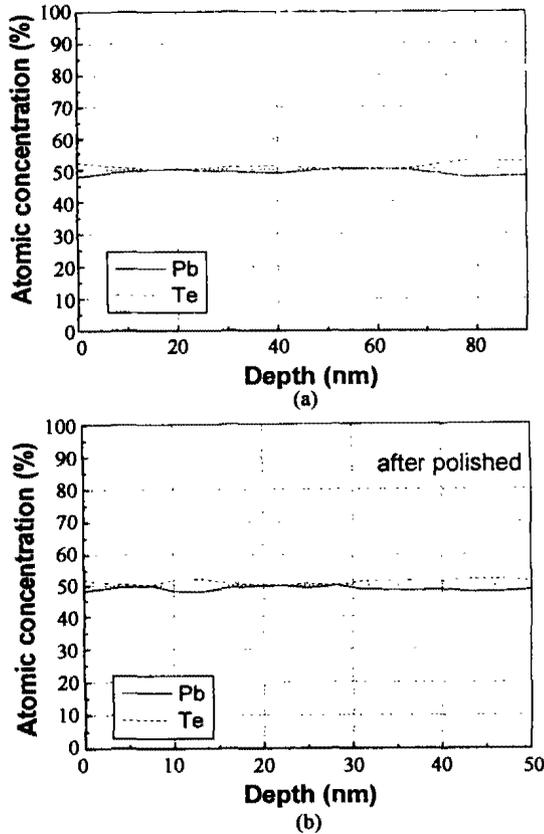


图3 薄膜中元素的深度分布 (a) 抛光前, (b) 抛光后
Fig.3 Surface depth profile of elements in the film; (a) as-deposited, (b) after polished

到,同时,也可以观察到对薄膜表面进行抛光并没有改变薄膜的晶体结构.

用能量散射 X-ray 分析仪(在能量 25keV 时电子有效穿透深度大约为 $1 \mu\text{m}$)对富碲 PbTe 薄膜进行的组分分析表明:Te 和 Pb 的原子浓度百分比分别为 52.03 ± 0.80 和 47.97 ± 0.51 ,没有检测到其他元素.使用俄歇微探针仪测定薄膜抛光前后元素深度分布结果如图 3 所示.除了基本元素 Te 和 Pb 以外,在仪器分析精度的允许范围,薄膜的表面没有检测到氧元素的信号,可以推测在薄膜的表面没有形成铅氧化物.结果也表明沿着薄膜的深度方向,在薄膜表面 170 nm 的范围内组分分布是基本一致的.

在光谱范围 $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ 测量的薄膜透射谱如图 4 所示,硅基片的透射谱也被呈现以作为比较.可以观察到薄膜被抛光以后,干涉峰的位置有所漂移,这说明薄膜的厚度发生了改变.从图中也可以看到:在光谱范围 2250 至 2750 cm^{-1} 以外,薄膜抛光前后的透射率几乎没有任何变化,表明在所研究的光谱范围内表面散射对薄膜光学性质的影响是非常小的.

从透射谱拟合可以得到薄膜抛光前后的折射率

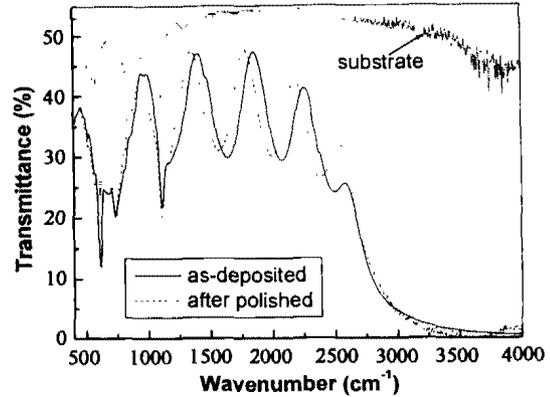


图4 薄膜抛光前后的透射谱
Fig.4 The measured transmission spectra of the film

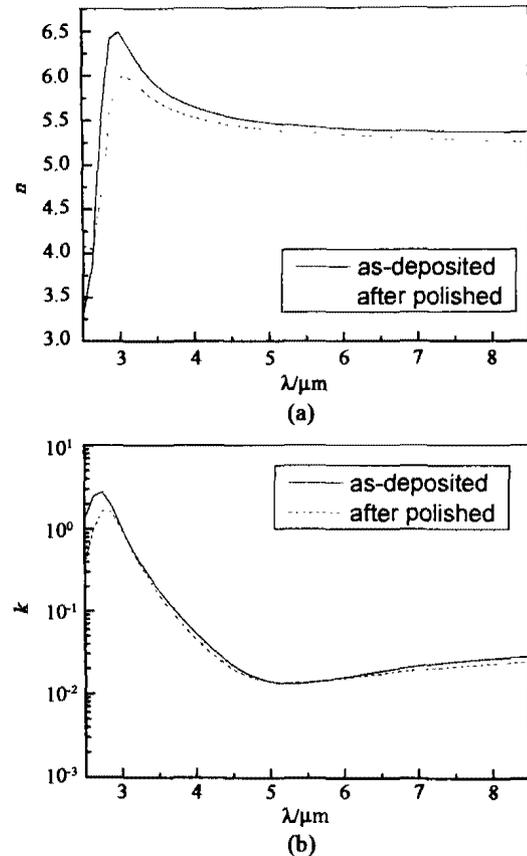


图5 薄膜抛光前后的光学常数 (a) 折射率 n ; (b) 消光系数 k
Fig.5 The optical constants of the film; (a) the refractive index n , (b) the extinction coefficient k

n 和消光系数 k ,其如图 5 所示.从中可以看到:对于 n 和 k ,在约 $3 \mu\text{m}$ 处都存在一个峰,而这个峰相应于导带与价带之间带隙 E_g .对于富碲 PbTe 薄膜,在波长 $4 \sim 8.5 \mu\text{m}$ 范围的折射率是大约 5.5.表面抛光以后,薄膜的消光系数几乎同抛光前是一致的,进一步表明在红外范围内,薄膜表面的散射作用是非

常小的. 然而, 也可以看到, 薄膜抛光以后的折射率有一个显著的降低. 目前尚没有关于这一现象的解释, 这也是我们进一步工作的主题.

3 结语

我们的研究表明: 所制备的富碲 PbTe 薄膜是多晶的, 具有 NaCl 结构. 薄膜表面组分分布是基本一致的. 由组分的择优蒸发及沉积过程中组分分压的变化对薄膜表面组分一致性的影响是不大的. 从实验结果的分析可以推测在薄膜的表面没有形成铅氧化物. 并且可以得出以下结论: 因为细小的、均匀分布的晶粒, 表面散射对中红外光学常数的影响是可以忽略的.

REFERENCES

- [1] EVANS C S, HUNNEMAN R, SEELEY J S. High-performance multilayer interference filters for the region 12-50 μm [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1976, **9**: 309—320.
- [2] SEELEY J S, HUNNEMAN R, WHATLEY A. Far infrared filters for the Galileo-Jupiter and other missions [J]. *Appl. Opt.*, 1981, **20**: 31—39.
- [3] SINHA N L P, CHAUDHURI A K, BOSE H N. Structural analysis of lead telluride films and their sensitization [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, **44**: K127—K129.
- [4] KOVALEV A N, KORABLEV V V. The depth profile of the elements in lead chalcogenide layers [J]. *Thin Solid Films*, 1988, **161**: 281—287.
- [5] YEN Yi-Hsun, ZHU Ling-Xin, ZHANG Wen-De, ZHANG Feng-Shan, WANG Shou-Yin. Study of PbTe optical coatings [J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**: 3597—3601.
- [6] LI Bin, JIANG Jin-Chun, ZHANG Su-Ying, ZHANG Feng-Shan. Low-temperature dependence of mid-infrared optical constants of lead germanium telluride thin film [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**: 3556—3561.
- [7] DALVEN R. A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO [J]. *Infrared Phys.*, 1969, **9**: 141—184.
- [1] EVANS C S, HUNNEMAN R, SEELEY J S. High-perform-