

文章编号: 1672-8785(2007)12-0034-04

高折射率长波红外材料 PbTe 的研究现状

魏迎春, 马勉军

(中国空间技术研究院兰州物理研究所, 甘肃兰州 730000)

摘 要: 本文综述 PbTe 材料及其薄膜的当前研究进展, 并针对 PbTe 薄膜的不同制备方法 & 特点进行了探讨, 得出了 PbTe 薄膜的化学组成、组织结构、形态、光学特性与材料自身性质、基底特性、沉积温度、制备方法有直接关系的结论。上述结论对今后的 PbTe 薄膜研究具有重要意义。

关键词: 红外; 光学薄膜; PbTe; 折射率

中图分类号: O434.3 **文献标识码:** A

Current Status of Research on Long-wavelength Infrared PbTe Material with High Refractive Index

WEI Ying-chun, MA Mian-jun

(Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The current advances in the research on PbTe material and film are overviewed in this paper. Different preparation methods of PbTe film and their features are discussed. The conclusion that the chemical composition, structure, modality and optical characteristics of PbTe film are directly related to the characteristics of material and substrates, deposition temperature and preparation method is given. This conclusion is of significance to the future research on PbTe film.

Key words: infrared; optical coating; PbTe; refractive index

1 引言

为了实现对地球及外空间资源、环境等的有效探测和监控, 红外相机和多光谱成像仪等空间红外遥感系统的应用已变得越来越广泛, 而红外光学薄膜器件则是空间红外光学遥感系统的核心组件。空间红外光学薄膜器件不仅要有良好的光学性能, 而且要在空间复杂环境条件下具有长寿命和高可靠性。

一般对带通红外滤光片而言, 红外光学薄膜器件所镀薄膜的膜层较多; 随着膜层数的增加, 薄膜与基底及不同膜层间的应力会变大, 从而会导致薄膜器件在特殊环境下的稳定性和可

靠性降低; 同时, 膜层数越多, 对红外光的吸收就会越强, 这样便会导致光学薄膜器件的红外透射率下降。选用的红外薄膜材料的折射率越高, 红外滤光片的截止带宽就越宽, 层数也就越少; 为了有效地减少红外光学薄膜器件的膜层数, 降低应力, 提高透射率, 通常应尽可能选用折射率较高的材料。

当前, 在设计和制造在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时, 碲化铅在所使用的材料中占有重要地位。为此, 本文将介绍红外高折射率材料 PbTe 的制备工艺和研究进展。

2 PbTe 材料的特性

收稿日期: 2007-07-17

作者简介: 魏迎春 (1974 —), 男, 甘肃皋兰人, 工程师, 硕士研究生, 主要从事光学设计及薄膜的研究。

PbTe 材料是 IV - VI 族窄带半导体中唯一的离子键化合物^[10], 它的禁带宽度仅为 0.33eV, 其在红外谱段的折射率高达 5.6, 在目前能实际使用的红外镀膜材料中是最高的。它的短波吸收限为 3.4 μm , 同时, PbTe 薄膜的透明波段宽, 一般可以延伸到 50 μm 甚至 100 μm ^[3]。PbTe 材料的另一个显著特点是与 ZnS、ZnSe 等低折射率材料膜层有良好的应力配合, 膜层的牢固度好, 光学性质稳定^[3,9]。PbTe 材料的主要缺点是它的禁带宽度窄、被蒸发时总有一定量的原材料被分解, 因此比较容易引入较强的自由载流子吸收, 从而导致光学器件的吸收加大和透射率下降。通常可以采用改进制备工艺的办法来改善 PbTe 材料的这一缺点^[1]。

一般来说, 薄膜的光学、力学等物理性质同其块体材料有密切关系; 并且薄膜的性能与材料蒸发时形成的薄膜微结构有关。为了改善薄膜结构, 进而改进薄膜的性能, 人们使用过各种不同的 PbTe 材料和薄膜制备方法。

3 PbTe 晶体的生长方式

PbTe 晶体的生长主要有熔体法生长和汽相生长两种。用汽相法生长的晶体结构一般优于熔体法, 水平汽相法优于垂直汽相输运法。用熔体法生长的晶体的位错密度一般为 $10^7\text{cm}^{-3} \sim 10^3\text{cm}^{-3}$, 汽相法一般为 $10^6\text{cm}^{-3} \sim 10^2\text{cm}^{-3}$ 。另外还有锭成核水平汽相法, 此法生长单晶速度慢、晶粒小。由于单晶是在锭料的晶核上生长的, 蒸气输运距离短、温差小, 又无提拉、牵引等机械振动影响, 结晶较完整, 位错密度低, 一般在 $10^4\text{cm}^{-3} \sim 10^1\text{cm}^{-3}$ 数量级^[5]。

4 常见的 PbTe 晶体制备方法

常见的 PbTe 晶体制备方法有布里奇曼法和热壁外延 (HWE) 法。布里奇曼法是一种熔体技术, 可生长出尺寸较大的 PbTe 单晶, 但是位错密度高, 一般是 $10^8\text{cm}^{-3} \sim 10^6\text{cm}^{-3}$ 数量级。热壁外延是一种汽相外延技术, 和 MBE、MOCVD 相比, 它的设备简单, 能生长出和用 MBE 方法制备的同样完美的单晶外延层, 而且节约原材

料^[5]。IV - VI 族半导体的氧的粘附系数低, 因而外延生长时对真空度要求不高^[11]; 在不太高的温度 (500 $^{\circ}\text{C} \sim 600$ $^{\circ}\text{C}$) 之下, 便有较高的蒸汽压, 易于加热蒸发, 加热蒸发时不易离解。外延层成分易控制, 用简单的 HWE 装置便能生长出完美的单晶外延层和异质结构的材料^[5,11]。

5 PbTe 薄膜的研究进展情况

于福聚^[6]用真空蒸镀法在 Si(111) 晶片上沉积了 PbTe 薄膜, 并用 X 衍射仪分析了 PbTe 薄膜。研究发现, PbTe 薄膜结构分为三种: ①高度取向的 [010] 近单晶结构; ②杂乱取向的多晶结构; ③择优取向的 [111] 多晶结构。测试表明, 三种结构和基底温度及 PbTe 中的 Te 含量有关^[6]。

另外, 薄膜表面颗粒度的大小与基底温度和 PbTe 材料中的 Te 过量度有关^[6]。一般来说, 基底温度升高, 表面颗粒度减小; Te 过量越多, 表面沉积物的颗粒就越大。作者对 PbTe 薄膜的光学性质的测量表明, 基底温度为 175 $^{\circ}\text{C} \sim 225$ $^{\circ}\text{C}$, Te 过量为 0.3% 和 0.8% 的膜的折射率高吸收也小; Te 过量为 1.5% 的膜的折射率明显下降而吸收增大^[3,6]。文献中的结论对镀制红外光学 PbTe 薄膜有很重要的参考价值。

A. Dauscher^[1]使用脉冲激光沉积 (PLE) 方法, 在 90 $^{\circ}\text{C} \sim 300$ $^{\circ}\text{C}$ 范围, 在玻璃和 Si(111)、Si(100)、BaF₂(111) 的基底上制备了 PbTe 薄膜。

通过用 AFM 观察薄膜形貌, 发现在 200 $^{\circ}\text{C} \sim 300$ $^{\circ}\text{C}$ 范围, 在 BaF₂(111) 上可以得到表面粗糙度几乎不变的高质量 PbTe 薄膜; 在 150 $^{\circ}\text{C} \sim 300$ $^{\circ}\text{C}$ 范围, Si(100) 上的 PbTe 薄膜的表面粗糙度变化最大, 见表 1^[1]。

表 1 用 AFM 分析在不同基底上制备的 PbTe 薄膜的 rms 粗糙度

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	基底 /rms (nm)			
	玻璃	BaF ₂ (111)	Si(111)	Si(100)
90	7.5	2.7		
150	24.3	5.0	25.0	30.0
200	26.4	36.0		
250	41.1	39.0		
300	66.5	31.8	76.6	90.0

通过 EPMA 分析可知, 在 150 °C ~ 160 °C 和 150 °C ~ 200 °C 的两个温度区间, 可以分别在 BaF₂ 和玻璃上得到与靶材化学配比比较一致的薄膜 (见图 1)。超出这个范围将会导致铅含量过量; 考虑到 Pb 和 Te 的材料性质, 在制备 PbTe 薄膜时, 其基底温度范围可定为 150 °C ~ 200 °C [1]。

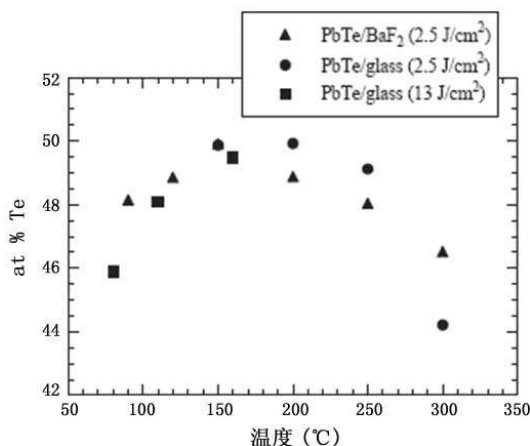


图 1 通过 EMPA 分析得出的在不同温度下, 在玻璃和 BaF₂(111) 上所成 PbTe 薄膜的化学配比

研究表明, 在 90 °C ~ 300 °C 沉积温度范围内所得到的薄膜, 其化学组成、组织结构、形态都与沉积温度和基底特性有直接的关系。尤其重要的是, 在 200 °C ~ 300 °C 范围内, 在 BaF₂(111) 上可以得到表面粗糙度几乎不变的高质量 PbTe 薄膜, 可以有效地降低薄膜的高内应力 [1], 对镀制近红外光学 PbTe 薄膜具有重要参考价值。作者没有对薄膜表面粗糙度对光谱光学性质的影响做进一步的研究, 也没有对薄膜的折射率、消光系数等光学性质做研究。

M.Baleva 和 M.Surtchev [2] 用 PLE 方法在 Si(100) 基底上沉积了 PbTe 薄膜。通过非对称 XRD 衍射分析研究, 发现 PbTe 薄膜有三层组织结构, 与基底紧挨的第一层为亚稳态 CsCl[100] 结构, 中间层为亚稳态 GeS[111] 结构, 最外层为稳态 NaCl[100] 结构。在非晶硅基底上沉积的薄膜的 NaCl 结构为其热动力学上最有利的 [100] 排列 [2]。

范滨和张凤山 [9] 研究了 PbTe 薄膜的低温特性。该研究表明, PbTe 薄膜的折射率在给定

的波长下, 有负的折射率温度系数。温度越高, 薄膜的折射率越低。在短波区域内, PbTe 薄膜的折射率随环境温度变化较快。到长波区域, PbTe 薄膜的折射率温度系数有所下降, 折射率随温度变化的速度减慢。PbTe 薄膜的折射率温度系数和沉积时的基板温度有一定的联系。对于 160 °C、180 °C、200 °C、220 °C 这四个基板温度, 以 160 °C 基板温度沉积出来的 PbTe 薄膜的折射率温度系数最小, 约为 -0.002K^{-1} 。这对 PbTe 薄膜在空间红外遥感探测方面的应用具有重要的参考价值。

6 PbTe 材料的研究

严义坝等人 [3] 在 PbTe 材料改良方面做了积极探索。对于用以标准配比生长的 PbTe 晶体作为蒸发材料所构成的膜层, 由于过多的载流子吸收, 薄膜的透过率会降低, 而且在波长大于 $12\mu\text{m}$ 的范围内薄膜会变成不透明, 为此, 研究人员使用一种富 Te 的碲化铅材料作为蒸发材料镀制了 PbTe 薄膜。分析结果表明, 在相当宽的基片温度范围内, 由这种材料构成的膜层中的自由载流子浓度仅为由常规碲化物材料所构成的膜层中的载流子浓度的二十五至四十分之一。这种富 Te 的碲化铅材料对改善 PbTe 光学薄膜在远红外波段的光学性能有重要意义 [3,7]。

E.A.Albanesi [13] 在修正电子自旋影响的前提下, 在理论上计算了具有 NaCl 结构的 PbTe 晶体的光学性质, 并使用 Kramers-Kronig 模型计算了电介系数 ϵ 和其他一些光学参数, 如吸收系数、折射率。结果表明, 理论计算的 PbTe 晶体的带结构和实验数据有很好的一致性, 这对以后的研究有重要价值。N. Romčevićá [14,15] 对掺杂镓的 PbTe 晶体材料在 10K ~ 300K 温度范围内的光学性能进行了研究, 并用耦合谐振子模型拟合分析其远红外反射光谱, 得到镓三个局部态模式分别位于 122、166 和 192 波数处的结论。红外光谱位置与掺杂中心的镓的价态有关, 并且和温度、掺杂浓度有关。作者还做了镍掺杂的研究, 发现具有相似的规律。研究结果对 PbTe 铅盐光学性能改善有积极的意义, 对通过掺杂的方法改变材料的微观结构, 进而改变材料色

散、折射率、消光系数等材料的宏观光学特性的研究有参考价值。

7 结论

本文对高折射率红外材料 PbTe 的物理性质做了介绍, 针对 PbTe 薄膜的不同制备方法特点进行了简单的论述, 综述了当前 PbTe 薄膜及材料的研究进展情况。从文献中可看出, PbTe 薄膜的化学组成、组织结构、形态及光学特性与材料自身性质、基底特性、沉积温度及制备方法有直接关系。上述结论对以后 PbTe 薄膜研究及应用具有重要意义。

参考文献

[1] A Dauscher a, M Dinescu b, M Boffoue. Thin Solid Films [J]. 2006, 497: 170-176.
 [2] M Baleva, M Surtchev. Structural and optical characterization of laser-deposited PbTe films on silicon substrates; Vacuum [J]. 2003, 69: 419-423.
 [3] 朱玲心, 严义坝, 张文德, 等. 碲化铅材料及其沉积膜的性质 [J]. 红外研究, 1985, 4(1): 1-8.
 [4] 赵淑芳, 刘云, 孟晋. 优质 PbTe 单晶的生长 [D]. 中国科学院长春物理研究所.
 [5] 杨玉琨, 吴连民. PbTe 单晶薄膜的热壁外延 [J]. 真空科技与技术, 12(4): 339-341.
 [6] 于福聚, 徐三保. 真空沉积 PbTe 薄膜的结构检测 [J]. 红外研究, 1984, 4:
 [7] 李斌, 张素英, 谢平, 等. 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 [J]. 红外与毫米波学报, 24(1):
 [8] 杨玉琨, 杨易, 赵斌, 等. HWE 生长 PbTe 单晶薄膜及生长机理的研究 [J]. 发光学报, 13(3): 249-255.
 [9] 范滨, 张凤山. PbTe、ZnSe 材料的低温特性 [J]. 上海交通大学学报, 31(10): 69-71.
 [10] 杨玉琨, 李文明, 熊欣, 等. 热壁外延 (HWE) 制备 PbTe/PbSnTe 异质结和超晶格 [J]. 辽宁大学学报, 1996, 23(3): 26-30.
 [11] 唐晋发, 顾培夫. 薄膜光学与技术 [M]. 机械工业出版社, 1989.
 [12] H A 麦克劳德, 周九林, 尹百川. 光学薄膜技术 [M]. 国防工业出版社, 1974.
 [13] E A Albanesi a, E L Peltzer y Blanca b, A G Petukhov c. Calculated optical spectra of IV-VI semiconductors PbS, PbSe and PbTe [J]. Computational Materials Science, 2005, 32: 85-95.
 [14] N Romčevićá, M Romčevićá, D R Khokhlov. Far-infrared study of impurity local modes in gallium-doped PbTe [J]. Infrared Physics & Technology, 1999, 40: 453-462.
 [15] N Romčević a, J Trajič a, T A Kuznetsova b. Far-infrared study of impurity local modes in Ni-doped PbTe [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 442: 324-327.

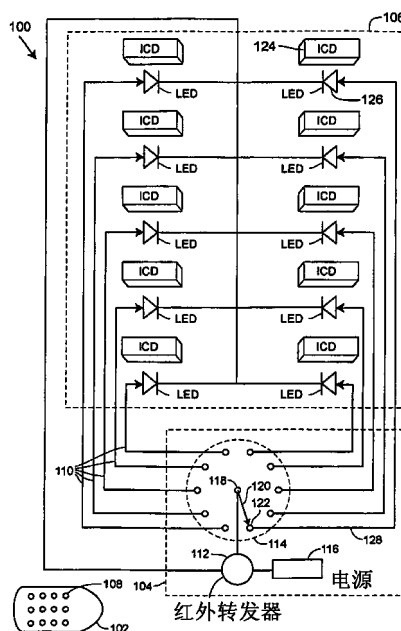
国外专利介绍

用于控制多个红外设备的方法与装置

美国专利 US7263292
 (2007 年 8 月 28 日授权)

本发明提供一种用于控制多个红外设备的方法与装置。其操作程序为: 一遥控器产生用于控制多个红外设备的光学信号, 一红外转发器将该光学信号转换成电信号, 然后一旋转式机械开关将由红外转发器产生的电信号发送给位于多个红外设备附近的发光二极管, 该发光二极管再将该电信号转换成光学信号并将它发送给多个红外设备中的一个设备。该控制系统能够控制位于远处的多个红外设备, 而用户无需靠近这些红外设备对其进行控制。

本专利说明书共 8 页, 其中有 3 张插图。



高 编 译