

文章编号: 1672-8785(2010)09-0014-04

基片表面状态对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜 红外光学性能的影响

谢 平 李 斌 张素英 刘定权

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘 要: 在高真空中用热蒸发的方法沉积了碲锗铅 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$) 薄膜。分析了基片表面状态(粗糙度、晶向、温度)对膜层结构和红外光学特性的影响,发现光滑表面容易得到致密膜层和高红外折射率;随着沉积温度的增加,膜层的短波吸收边 (λ_c) 往长波方向移动。

关键词: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$; 表面状态; 红外薄膜; 光学常数 (n,k)

中图分类号: TN213 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2010.09.004

Influence of Substrate Surface Status on Infrared Optical Characteristics of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ Films

XIE Ping, LI Bin, ZHANG Su-ying, LIU Ding-quan

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

Abstract: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ films were deposited on Si substrates via thermal evaporation in vacuum. The influence of the surface status (roughness, temperature, crystal orientation) of the substrates on the infrared optical characteristics of the films was analyzed. It was found that denser layers with higher refraction index were easy gained on smooth substrate surfaces. With the increase of the deposition temperature, the short wave absorption edge (λ_c) of the film would shift toward longer wavelengths.

Key words: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$; surface status; infrared film; optical constants (n,k)

1 引言

薄膜通常需要沉积在基片的表面上,而基片的物化特性、晶格取向、光滑程度、表面温度等表面状态,均会直接影响膜层的形成、微结构、聚集密度、附着力和光学特性等。碲锗铅 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$) 薄膜的光学折射率达到 5.0 以上,其透光范围几乎覆盖了整个中、长波红外波段。它与基片和其它膜层能够牢固结合,其折射率等光学特性受环境温度变化的影响较小,是优良

的高折射率红外光学膜层。本文通过对热蒸发沉积的碲锗铅 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$) 薄膜进行分析,发现基片的表面状态对膜层的短波吸收边 (λ_c)、折射率等红外光学特性有显著影响。基片的晶格取向和表面光洁程度,对膜层的牢固度和致密程度也有影响。

2 实验

将用布里奇曼熔体法生长得到的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 晶体作为蒸发沉积用的膜层材料,其中 x 值取 0.01 到 0.20 之间。在高真空中,用传统的热

收稿日期: 2010-05-06

作者简介: 谢平 (1980-), 男, 本科, 主要从事红外光学薄膜材料方面的研究。E-mail: xp458@163.com

蒸发方式, 在不同晶格取向 ($\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle +$)、不同方式抛光 (机械抛光和化学腐蚀) 的硅基片上沉积 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 单层膜。真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 7 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 不同样品的膜层沉积温度 (即基片温度 T_s) 被控制在 $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 之间的某一选定值。膜层厚度 d 的量值通过光学显微镜观察其断面得到, 其方法是: 用 $2^\circ 52'$ 角度的磨具磨出斜边 L , 再用 OLYMPUS-AH-2 型显微镜放大 20 倍进行观察, 然后用 Q570 图像分析系统测量膜层厚度 (放大 500 倍 $\sim$ 1000 倍), 并对多点求平均, 得到平均厚度 $\bar{d}$ 。

样品的红外光谱测定在美国 Perkin Elmer 公司生产的 SpectrumGX 型傅里叶变换红外光谱仪上进行。为了获得样品在低温条件下的光谱, 系统配置了专门的低温温度控制装置。因此在 $85\text{K} \sim 300\text{K}$ 测量温度 T_c 下工作时, 温度可稳定在 1K 以内。测量选用的波长范围为 $2.5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 。根据测得的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜的透射谱, 使用拟合法得到了光学常数^[1]——折射率 n 和消光系数 k , 并计算了当测量温度 T_c 从 300K 降至 85K 时样品的折射率温度系数。

3 结果与讨论

3.1 不同硅 (Si) 基片表面上的膜层微结构观察

将相同化学组分的膜层分别沉积在经过不同表面处理的硅基片表面。膜层生长的工艺条件相同, 膜层厚度基本相同。用光学显微镜观察了膜层的表面和断面, 发现膜层的表面微结构有明显差异, 如图 1 至图 4 所示^[2]。

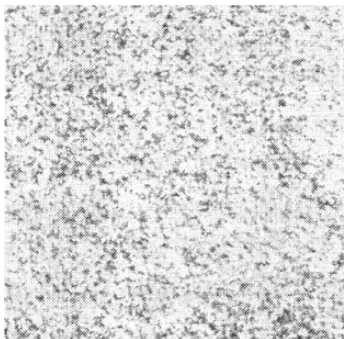


图 1 机械抛光的硅基片 $\langle 111 \rangle$ 表面上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的表面形貌照片 (放大 500 倍)

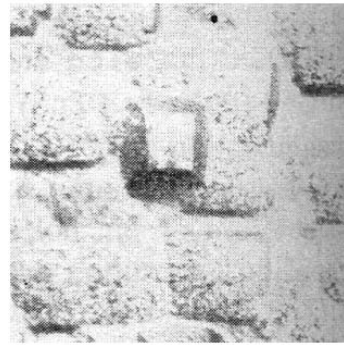


图 2 经过化学腐蚀的硅基片 $\langle 100 \rangle$ 表面上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的表面形貌照片 (放大 500 倍)

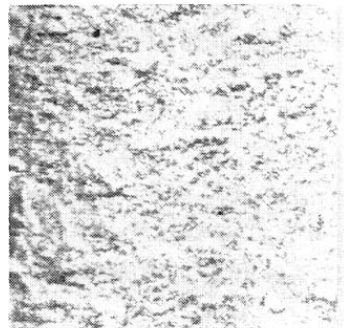


图 3 经过化学腐蚀的硅基片 $\langle 111 \rangle$ 表面上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的表面形貌照片 (放大 500 倍)

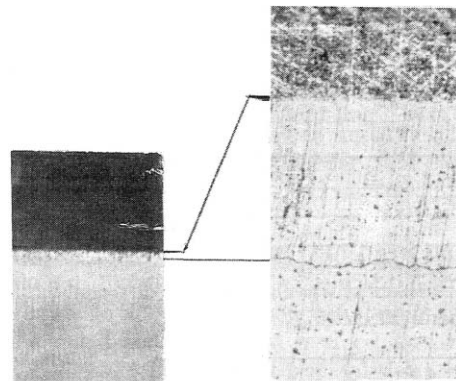


图 4 硅基片 $\langle 111 \rangle$ 表面上沉积的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的断面显微照片 (右为膜层放大图)

从上述照片可以看出, 硅基片的晶格取向对膜层的表面形貌影响较大, 取向为 $\langle 111 \rangle$ 的基片上的膜层表面相对平整, 起伏较小, 而取向为 $\langle 100 \rangle$ 的基片上的膜层表面相对起伏较大, 膜层不够平整; 经过化学腐蚀的基片上的膜层的光滑

表 1 机械抛光的硅基片 <111> 表面上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的折射率

温度 T_c (K)	波长 (μm)	4.1	4.4	4.8	5.3	5.9	6.8	8.0	9.0
198		5.35	5.25	5.16	5.08	5.02	4.96		
80					5.15	5.34	5.52	5.50	5.33

程度有所下降;从断面照片上来看,膜层比较致密。

本文中的化学腐蚀就是用含有盐酸雾的氢气对经过抛光的基片表面进行简单的清洗。酸雾的体积比约为 1%, 它可以去除表面污染, 但也可能将表面原子轻微地剥离。

3.2 不同硅 (Si) 基片表面上膜层的折射率变化

表 1 和表 2 分别给出了不同硅基片表面上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的红外折射率。

表 2 经过化学腐蚀的硅基片 <111> 表面上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ($x=0.08$) 膜层的折射率

温度 T_c (K)	波长 (μm)	4.9	5.3	5.9	6.6	7.3
198		4.85	4.89	4.92	4.94	4.95
80		5.10	5.22	5.33	5.39	5.46

由表 1 与表 2 的对比可以看出, 在 198K 和 80K 低温条件下, 机械抛光基片上膜层的红外折射率 n 值明显高于经过化学腐蚀基片上膜层的 n 值, 这主要是因为经过化学腐蚀的表面相对粗糙, 膜层的聚集密度有所下降了; 随着温度的降低, n 值均有明显的增加; 与常温 (300K) 条件下

n 值随波长增大而减小的变化趋势不同, 低温下 n 值随波长增大而增大; 经过化学腐蚀基片上膜层的 n 值随波长增大而增大的趋势更加明显。

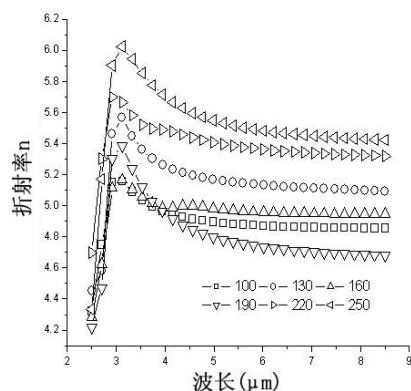
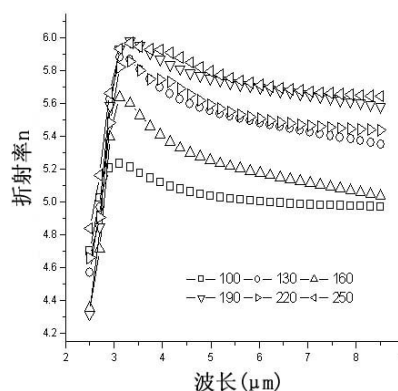
3.3 基片温度 T_s 对膜层光学常数 (n 、 k) 的影响

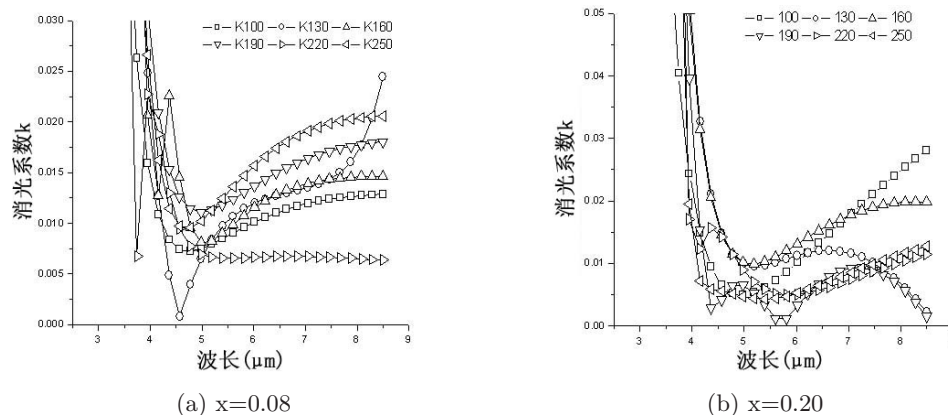
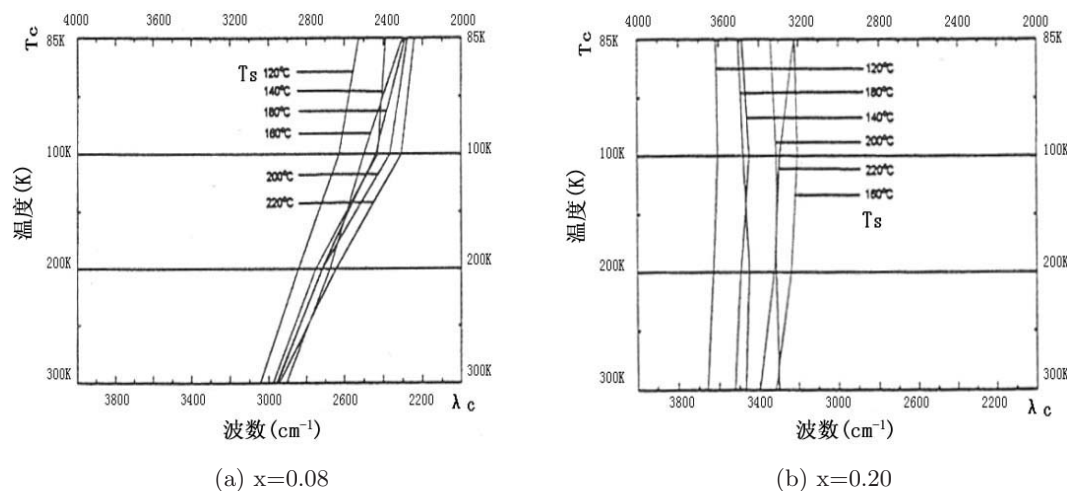
图 5 和图 6 分别给出了硅基片上不同沉积温度 (T_s) 下 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层的红外折射率 n 和消光系数 k 随波长的变化情况。膜层对应的组分为 $x=0.08$ 和 $x=0.20$, 图中沉积温度的单位是 $^{\circ}\text{C}$ 。

从图 5 和图 6 中可以看出, 组分为 $x=0.08$ 的膜层的红外光学性能相对较好, 其消光系数更小, 折射率也能够稳定达到 5.5; 沉积温度对膜层光学特性的影响比较明显。当沉积温度较高时, 膜层的折射率也较高。当沉积温度为 220°C 左右时, 沉积膜层的消光系数较低, 接近 0.005。根据这样的沉积温度和材料组分, 就能够制备出满足工程需求的红外光学膜层。

3.4 沉积温度对短波吸收边的影响

由于电子的带隙跃迁, 作为半导体类材料的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层在短波方向某个位置的消光系数有一个从大到小的突变。该突变在透射光谱曲线上像一个边界, 习惯上被称为短波吸收边, 常用 λ_c 表示。影响 λ_c 的因素较多, 如沉积

(a) $x=0.08$ (b) $x=0.20$ 图 5 不同沉积温度下 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层的折射率 n 随波长的变化

图6 不同沉积温度下 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层的消光系数随波长的变化图7 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层的短波吸收边 λ_c 随环境温度 T_c 和沉积温度 T_s 的变化

温度 T_s 、环境温度 T_c 以及材料组分配比等。

图7给出了在不同沉积温度 T_s 下沉积的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层的短波吸收边 λ_c 随环境(即测量)温度 T_c 和波数的变化关系^[3]。

从图7中可以看出,随着沉积温度 T_s 的升高,短波吸收边有往长波方向移动的趋势,说明带隙跃迁变得容易和活跃了;随着环境温度 T_c 的降低,短波吸收边也有往长波方向移动的趋势,这可能是由于低温下晶格振动减弱了,因而有利于带隙跃迁;当锗成分增加时,短波吸收边随环境温度的变化减小,这将有利于制备温度性能稳定的红外光学薄膜元件。

4 结束语

$\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 膜层是一种具有良好工程应用价值的高折射率红外光学膜层,基片的表面状

态对其光学特性有明显影响。在硅(<111>晶向)基片表面上容易得到平整、光滑、相对致密的膜层;经过轻微化学腐蚀的表面的膜层的平整光滑程度会降低;沉积温度的选择非常重要。当沉积温度为220℃左右时,容易得到吸收少、折射率高的膜层;而随着沉积温度的升高,膜层的短波吸收边会往长波方向移动。

参考文献

- [1] LI Bin, JIANG Jin-Chun, ZHANG Su-Ying, et al. Low-temperature dependence of mid-infrared optical constants of lead germanium telluride thin film [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(6): 3556–3561.
- [2] S Y Zhang, C Cheng, J Ling, et al. The effects of processing conditions on PbGeTe film performances [J]. *SPIE*, 1998, **3175**: 429–432.
- [3] 张素英, 范滨, 李斌, 等. $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 薄膜的光学性质 [J]. *红外与毫米波学报*, 2001, **20**(1): 69–72.