

文章编号: 1672-8785(2016)02-0012-10

In 和 Te 掺杂 PbSe 薄膜制备及其对薄膜光电性能的影响机制

孙喜桂¹ 佟占勇² 高克玮¹ 庞晓露^{1*} 杨会生¹

(1. 北京科技大学材料学院, 北京 100083;
2. 中核核电运行管理有限公司, 浙江海盐 314300)

摘要: 采用中频磁控溅射技术制备了 PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂 PbSe 薄膜, 并采用理论模拟与实际实验相结合的方法研究了 In 和 Te 两种元素的掺杂机制及其对薄膜性能的影响。结果表明, In 原子主要通过置换 Pb 原子的形式进行掺杂, 而 Te 原子则主要置换 Se 原子; 与未掺杂 PbSe 薄膜相比, PbSeIn 和 PbSeTe 两种薄膜的光电敏感性均有一定提高, 其中 In 掺杂 PbSe 薄膜的平均电阻变化率最高。这是由于 In 元素在 PbSe 薄膜禁带内形成深杂质能级, 提高非平衡载流子寿命所导致的。而 PbSeTe 薄膜的光电敏感性则与未掺杂 PbSe 薄膜相近。

关键词: PbSe 薄膜; 掺杂; 磁控溅射; 能带结构; 光电敏感性

中图分类号: TN362 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2016.02.003

Fabrication of Indium and Tellurium Doped Lead Selenide Thin Films and Its Influence on Photoelectric Properties of Thin Films

SUN Xi-gui¹, TONG Zhan-yong², GAO Ke-wei¹, PANG Xiao-lu^{1*}, YANG Hui-sheng¹

(1. Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology
Beijing, Beijing 100083, China; 2. CNNP Nuclear Power Operations
Management Co., LTD., Haiyan 314300, China)

Abstract: Two doped PbSe thin films PbSeIn and PbSeTe are fabricated by mid-frequency magnetron sputtering. The doping mechanisms of two elements In and Te and their influences on film properties are studied by combining theoretical simulation with practical experiments. The results show that the doping of In atoms is achieved mainly by substituting Pb atoms and that of Te is achieved mainly by substituting Se atoms. Compared with the undoped PbSe films, the photoelectric properties of both PbSeIn and PbSeTe films are improved certainly. The In doped PbSe film has the highest average resistance change rate. The photoelectric sensitivity of the PbSeTe film is close to that of the undoped PbSe film.

收稿日期: 2016-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51271022); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRF-TP-14-008A2); 北京市青年英才计划(YETP0353)

作者简介: 孙喜桂(1986-), 男, 山东日照人, 博士, 主要从事硒化铅薄膜的磁控溅射制备及性能研究。

***通讯作者:** 庞晓露(1981-), 男, 安徽阜阳人, 副教授, 博士, 主要从事材料表面与界面、膜致断裂理论方面的研究。E-mail: pangxl@mater.ustb.edu.cn

Key words: lead selenide thin film; doping; magnetron sputtering; band structure; photoelectric sensitivity

0 引言

由于可在室温下保持优异的红外光电敏感性和响应度, 硒化铅(PbSe)薄膜已广泛用于红外探测器、太阳能电池板和激光二极管等光电器件的光敏核芯^[1]。目前, 常用的PbSe薄膜制备工艺包括化学浴沉积法、分子束外延法以及真空蒸发法等^[2-4]。与上述方法相比, 磁控溅射法在制备半导体薄膜方面具有操作简单、成本低、所制薄膜表面质量高等优点。另外, 在溅射过程中, 各项镀膜参数可精确控制, 因而可实现PbSe薄膜特性的微观调控^[5]。

纯净PbSe薄膜的光电性能通常无法满足实际需求, 因此要通过敏化、掺杂等处理技术加以改善。其中, 后者因其具有效果更显著、操作更简单等优点而成为提升半导体薄膜性能的常用手段。掺杂元素的加入会改变本征半导体薄膜的导电类型、电阻(率)、载流子迁移率以及浓度等, 进而影响其光学和光电性能^[6]。但不同掺杂元素的掺杂效果各不相同, 因此选择合理的掺杂元素至关重要。一般说来, 掺杂元素的选择有以下标准^[7]:

(1) 根据所需的导电类型和电阻(率)选择掺杂元素。若要使本征Si半导体转变为p型半导体, 则可向其中掺入IIIA元素(如B、Ga、In等), 以使空穴成为多数载流子。

(2) 根据掺杂元素在半导体薄膜中的溶解度来进行选择。当掺杂元素在半导体薄膜中的溶解度较低时, 需要控制掺杂量。过高的掺杂量会严重破坏半导体薄膜的晶格完整性。

(3) 根据掺杂元素在半导体薄膜中的扩散系数来进行选择。尤其是在进行表面扩散掺杂时, 掺杂元素的扩散系数会明显影响其扩散深度及浓度分布。

(4) 根据蒸发常数选择掺杂元素。在使用易挥发掺杂元素时, 需注意实际掺杂量与设计掺杂量之间的关系。可通过精确调节掺杂工艺使其达到合理的掺杂效果。

相关研究表明, PbSe薄膜的光学和光电性能受杂质原子的影响很强烈。掺杂原子可能会在PbSe材料的禁带内形成浅(深)杂质能级, 从而影响非平衡载流子的产生和复合过程, 进而影响PbSe薄膜的光电性能^[8-9]。另一方面, 掺杂元素可能会影响PbSe薄膜的能带结构, 引起PbSe价带顶和导带底的位置移动, 从而导致PbSe薄膜的性能发生变化。

目前, PbSe薄膜的掺杂元素主要有碲(Te)和铟(In)等, 其掺杂效果各不相同^[10-11]。其中, Te掺杂元素可在PbSe薄膜的价带内产生附加能级, 导致材料价带的电子密度升高, 即引起平衡载流子浓度降低。因此, 通过合理地控制Te元素的掺杂浓度, 可实现PbSe薄膜光电敏感性的显著提升^[7]。与之不同的是, In元素可在PbSe薄膜的禁带内形成深杂质能级, 这可作为载流子的陷阱中心来提高非平衡载流子寿命, 从而使PbSe薄膜的光电敏感性提高。表1列出了Pb、Se、In和Te四种原子的典型参数的对比情况^[12]。

表1 Pb、Se、In和Te四种原子的典型参数比较^[12]

参数	Pb	Se	In	Te
原子半径(Å)	1.75	2.15	1.63	1.43
离子半径(Å)	1.32(Pb ²⁺)	1.91(Se ²⁻)	1.32(In ⁺)	2.11(Te ²⁻)
电子排布	5d ¹⁰ 6p ²	3d ¹⁰ 4p ⁴	4d ¹⁰ 5p ¹	4d ¹⁰ 5p ⁴
第一电离能(eV)	7.417	9.752	5.784	9.010

尽管关于掺杂 PbSe 薄膜的研究较多, 但关于不同掺杂元素在 PbSe 薄膜内的存在形式及其对膜层光学和光电性能的影响机制的报道却较少。因此, 综合各方面因素, 本文选择 In 和 Te 两种代表性元素作为掺杂物质, 采用磁控溅射技术制备并详细研究 PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜的成分、结构、光学及光电性能, 深入分析并探讨 In 和 Te 两种掺杂元素对 PbSe 薄膜性能影响的机制。

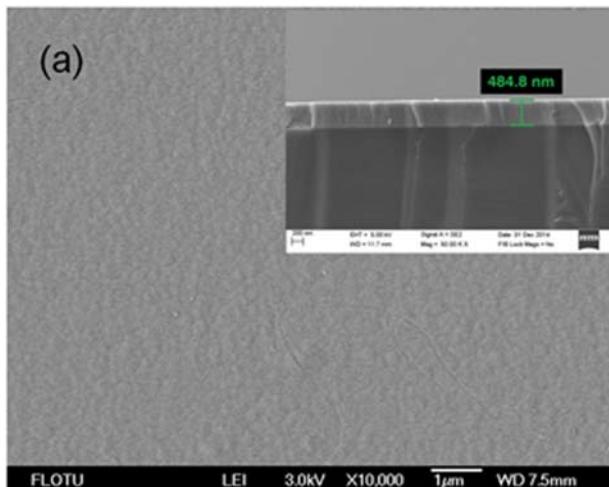
1 实验过程

1.1 掺杂 PbSe 薄膜的制备

本文所用 In 、 Te 掺杂 PbSe 靶材及未掺杂 PbSe 靶材的成分为 $n_{\text{Pb}} : n_{\text{Se}} : n_{\text{In}} = 47.5 : 47.5 : 5$, $n_{\text{Pb}} : n_{\text{Se}} : n_{\text{Te}} = 47.5 : 47.5 : 5$, $n_{\text{Pb}} : n_{\text{Se}} = 50 : 50$, 纯度均为 99.99% 。薄膜沉积时间为 60 min , 沉积温度为 250 °C , 溅射功率为 150 W 。基体为 Si (100) 单晶硅片, 其尺寸为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 。为方便表述, 本文所制备的 In 、 Te 掺杂 PbSe 薄膜分别表示为 PbSeIn 和 PbSeTe 。

1.2 掺杂 PbSe 薄膜的表征

本文主要采用热场发射扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪和综合物性测试系统分别对所制薄膜的形貌、成分、结构、光学及光电性能进行表征, 并在此基础上探讨掺杂元素对 PbSe 性能的影响机理。



2 实验结果及讨论

2.1 掺杂对 PbSe 薄膜形貌及成分的影响

In 和 Te 两种掺杂元素的存在可能会影响 Pb 、 Se 两种元素的溅射产额以及在基体表面上的迁移(生长)速率, 从而影响膜层表面及截面形貌^[7] 。由图 1 可知, PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的表面形貌非常相似, 说明在本文的制备条件下, 两种掺杂 PbSe 薄膜的生长过程基本一致。而且, 两种薄膜表面均无明显的孔洞、裂纹等缺陷, 说明磁控溅射法在制备掺杂 PbSe 薄膜方面具有极大的潜力。

如图 1 中的插图所示, PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的截面形貌均呈现出柱状晶结构。根据真空镀膜过程中沉积温度和能量与薄膜微观形貌的关系^[13] 可知, 在本文的制备条件下, PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜主要在 Zone 2 (柱状晶区) 内生长, 并生成柱状晶结构。另外, PbSeIn 和 PbSeTe 的膜层厚度分别为 484.8 nm 和 479.3 nm , 说明靶材成分的改变对厚度影响较小。

采用 XPS 方法分析了 PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜表面经 Ar⁺ 刻蚀 (3000 eV , 10 s) 后膜内各元素的化学状态 (其结果见图 2) 。

由图 2(a1) 可知, PbSeIn 薄膜中的 Pb 元素只有 PbSe 一种化学态, 说明掺杂元素 In 对 Pb 的表面化学态没有影响; 而膜中的 Se 元素则存

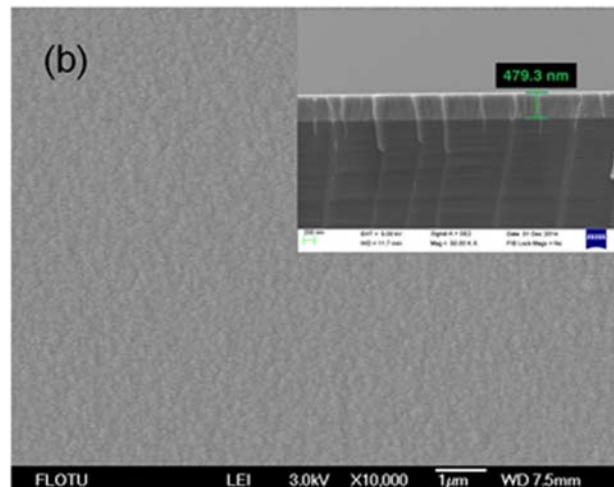


图 1 薄膜的表面 FE-SEM 照片: (a) PbSeIn ; (b) PbSeTe 。其中插图为对应的截面 FE-SEM 照片

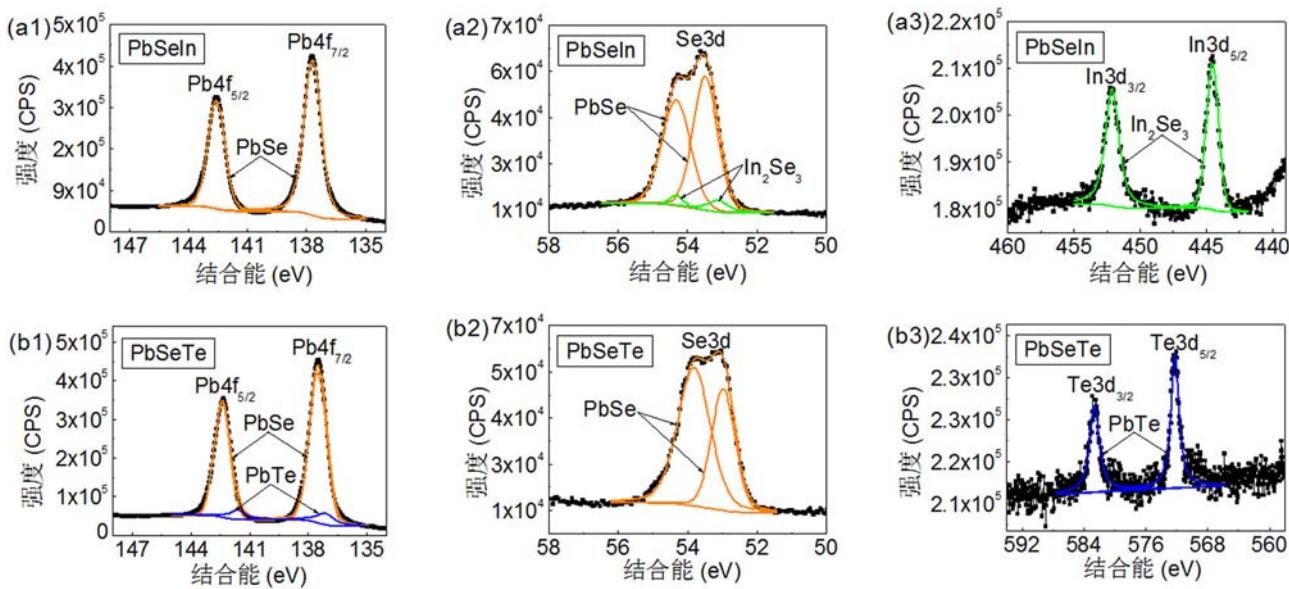


图 2 (a) PbSeIn 和 (b) PbSeTe 两种薄膜的 XPS 测试结果: (a1) Pb4f ; (a2) Se3d ; (a3) In3d ; (b1) Pb4f ; (b2) Se3d ; (b3) Te3d

表 2 PbSeIn 和 PbSeTe 两种薄膜的 XPS 量化结果

试样	I_{Pb}	I_{Se}	I_{In}	I_{Te}	$n_{\text{Pb}} : n_{\text{Se}} : n_{\text{In}}$	$n_{\text{Pb}} : n_{\text{Se}} : n_{\text{Te}}$
PbSeIn	694800	76329	71058	—	45.7:49.0:5.3	—
PbSeTe	825837	79354	—	98321	—	49.0:45.9:5.1

在 PbSe 和 In_2Se_3 两种化学态, 如图 2(a2) 所示^[14]; In 元素的测试结果也验证了 In_2Se_3 化学态的存在, 如图 2(a3) 所示。结合以下 XRD 测试结果可知, 在 PbSeIn 薄膜中, In 原子主要通过取代 Pb 原子而与 Se 原子形成 In–Se 键合, 即所制 PbSeIn 薄膜为单相组织。

由图 2(b1) 可知, PbSeTe 薄膜中的 Pb 元素存在 PbSe 和 PbTe 两种化学态; 而 Se 元素则只存在 PbSe 一种化学态, 如图 2(b2) 所示; Te 元素也只有 PbTe 一种化学态存在, 如图 2(b3) 所示^[15]。同样, 结合以下 XRD 结果可知, 在 PbSeTe 薄膜中, Te 原子主要通过取代 Se 原子而与 Pb 原子形成 Pb–Te 键合, 即本文所制 PbSeTe 薄膜也为单相组织。

另外, 为了比较各元素在 PbSe 薄膜内部的相对含量, 采用相对灵敏度因子法对 XPS 测试结果进行了定量化研究, 其计算公式如下^[16]:

$$n_i/n_j = (I_i/S_i)/(I_j/S_j) \quad (1)$$

式中, n_i/n_j 为元素 i 与 j 之间的原子比; I_i 和 I_j 分别为元素 i 和 j 的拟合峰面积; S_i 和 S_j 分别为元素 i 和 j 的相对灵敏度因子, 其中 Pb 为 8.329, Se 为 0.853, In 为 7.265, Te 为 9.508 (结果见表 2)。

由表 2 可知, 元素 In 和 Te 在两种掺杂薄膜中的相对含量与靶材成分基本一致, 而 Pb、Se 两种元素的含量则由于掺杂元素的取代作用而偏离靶材成分。以上量化结果也表明, 掺杂元素对 PbSe 薄膜内部原子具有取代作用, 导致膜层成分与靶材成分之间存在偏差。

2.2 掺杂对 PbSe 薄膜晶体结构的影响

微观结构对 PbSe 薄膜的光学及光电性能具有显著影响, 尤其是微观应变的存在会影响膜内原子间距, 从而引起 PbSe 薄膜能带结构的改变, 导致其光学性能和光电性能发生变化^[7]。

为了比较 In 和 Te 元素对 PbSe 薄膜晶体结构的

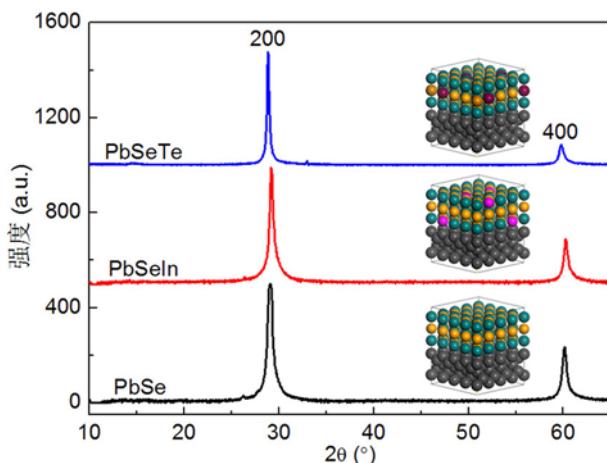


图3 PbSe、PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的 XRD 测试结果(插图为相应的三维结构示意图)。其中,深绿色球表示 Pb 原子,棕色球表示 Se 原子,洋红色球表示 In 原子,深红色球表示 Te 原子,灰色球表示 Si 原子影响,采用 XRD 方法对所制薄膜进行了表征。另外,作为参照,对未掺杂 PbSe 薄膜的晶体结构也进行了研究(结果见图 3)。

由图 3 可知,In 和 Te 的掺杂量较低,对 PbSe 晶格的破坏性相对较弱; PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的晶体结构主要以 PbSe 的衍射取向为主,并未检测到其他物相的衍射峰,说明 In 和 Te 在膜层内不会形成新相,而主要以置换原子的形式存在,这也验证了上述 XPS 量化结果。

为了定量研究掺杂元素对 PbSe 薄膜微观结构的影响,我们对薄膜的平均晶粒尺寸 D 、晶格常数 a 和平均微观应变 ε 进行了估算(结果见表 3)^[17]。

PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜的平均晶粒尺寸明显高于纯净 PbSe 薄膜,说明 In 和 Te 对膜层晶粒生长具有促进作用。这可能是由于 In 和 Te 元素的存在会降低 PbSe 薄膜内晶粒之间的界面能,从而促进晶粒融合长大导致的^[6-7]。

表 3 PbSe、PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜参数的计算结果

试样	D (nm)	a (\AA)	$\varepsilon (10^{-3})$
PbSe	19.0 (± 0.1)	6.1501	6.40
PbSeIn	30.8 (± 0.2)	6.1573	3.89
PbSeTe	53.2 (± 1.2)	6.1847	2.58

* $D = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$; $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$; $\varepsilon = \beta \cos \theta/4$

晶格常数的计算结果同样也表明掺杂 PbSe 薄膜的值更高,而且 PbSeTe 的晶格常数明显高于 PbSe 和 PbSeIn 薄膜。这主要是由于 In 和 Te 两种掺杂元素的原子半径均小于 Pb 和 Se 两种元素(如表 1 所示)导致的。而且,由于 In 原子在 PbSe 薄膜内主要置换原子半径相对较小的 Pb 原子,而 Te 原子则主要置换原子半径较大的 Se 原子,因此 PbSeTe 薄膜内的晶格畸变高于 PbSeIn 薄膜,导致其晶格常数大于 PbSe 和 PbSeIn 薄膜。

由计算结果可知,薄膜平均微观应变主要受膜层平均晶粒尺寸的影响:膜层晶粒尺寸越大,膜内晶体缺陷越少,平均微观应变越低。另外,PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的微观应变明显低于纯净 PbSe 薄膜。这主要是由于如上所述的 In 和 Te 两种元素促进 PbSe 晶粒融合长大,进而引起应变降低导致的^[7]。

综上可知,由于掺杂量较低,In 和 Te 对 PbSe 薄膜的主要晶体取向没有影响,但会使膜层平均晶粒尺寸明显增大,导致微观应变降低。另外,由于原子半径及取代对象的不同,PbSeTe 薄膜的晶格常数明显高于 PbSe 和 PbSeIn。

2.3 掺杂对 PbSe 薄膜光学性能的影响

能带结构是影响 PbSe 薄膜光学性能的最主要因素,而膜层成分和结构的改变是引起能带结构变化的最直接原因。为分析 In 和 Te 对 PbSe 薄膜能带结构的影响,本文首先采用第一性原理中的密度泛函理论模拟计算了 PbSe、PbSeIn 以及 PbSeTe 薄膜的能带结构。在保证计算精度同时节约计算时间的前提下,本文分别建立了图 4 所示的 Pb₇Se₈In 和 Pb₈Se₇Te 超胞结构模型。其中,In 和 Te 的掺杂量均为 6.25 at.%,与实际含

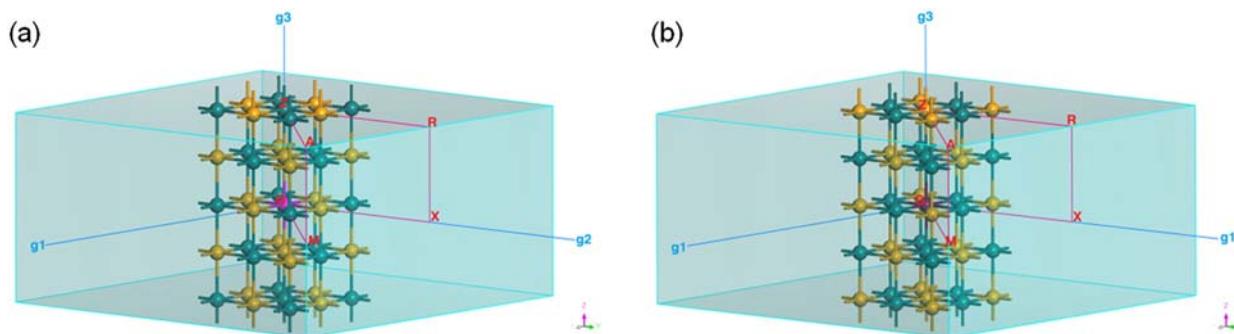


图 4 超胞模型及相应的第一布里渊区对称点: (a) Pb₇Se₈In 超胞; (b) Pb₈Se₇Te 超胞。其中, 深绿色球表示 Pb 原子, 棕色球表示 Se 原子, 洋红色球表示 In 原子, 深红色球表示 Te 原子

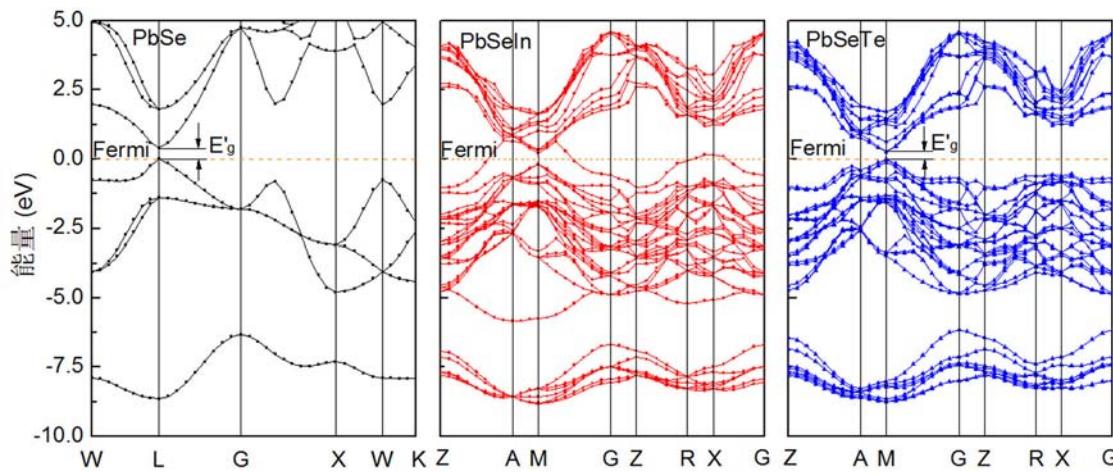


图 5 PbSe、PbSeIn 以及 PbSeTe 薄膜的能带结构图 (其中费米能级能量定为 0 eV)

表 4 PbSe、PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的吸收限以及光学禁带宽度的实验值 (E_g) 和理论模拟值 (E'_g)

试样	吸收限 (cm^{-1})	吸收限 (μm)	E_g (eV)	E'_g (eV)
PbSe	2015	4.96	0.250	0.395
PbSeIn	1813	5.52	0.225	—
PbSeTe	1874	5.34	0.232	0.272

量 (5 at.%) 接近。

采用广义梯度近似中的 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 交换相关泛函对结构和能量优化后的上述超胞模型的能带结构进行了模拟计算。其截断能为 400 eV, 自洽收敛精度为 5×10^{-7} eV/atom, 结果见图 5 和表 4。

显然, 纯净 PbSe 薄膜的理论禁带宽度 E'_g 为 0.395 eV, 而 In 和 Te 掺杂后 PbSe 薄膜的能带结构会产生明显变化: In 掺杂 PbSe 薄膜的价带顶进入导带, 说明在此掺杂条件下, PbSe 薄

膜在理论上转变为导体, 而且 In 原子的掺杂作用会导致价带和导带态密度显著升高; Te 掺杂 PbSe 薄膜的理论禁带宽度为 0.272 eV, 而且 Te 原子的掺杂作用同样会导致价带和导带态密度显著升高。显然, 掺杂元素 In 和 Te 的存在会使 PbSe 薄膜的理论禁带宽度减小, 并且会使价带和导带态密度升高。这会改变 PbSe 薄膜的光学和光电性能。

为了进一步研究掺杂元素 In 和 Te 对 PbSe 薄膜能带结构产生影响的根本原因, 分别模拟

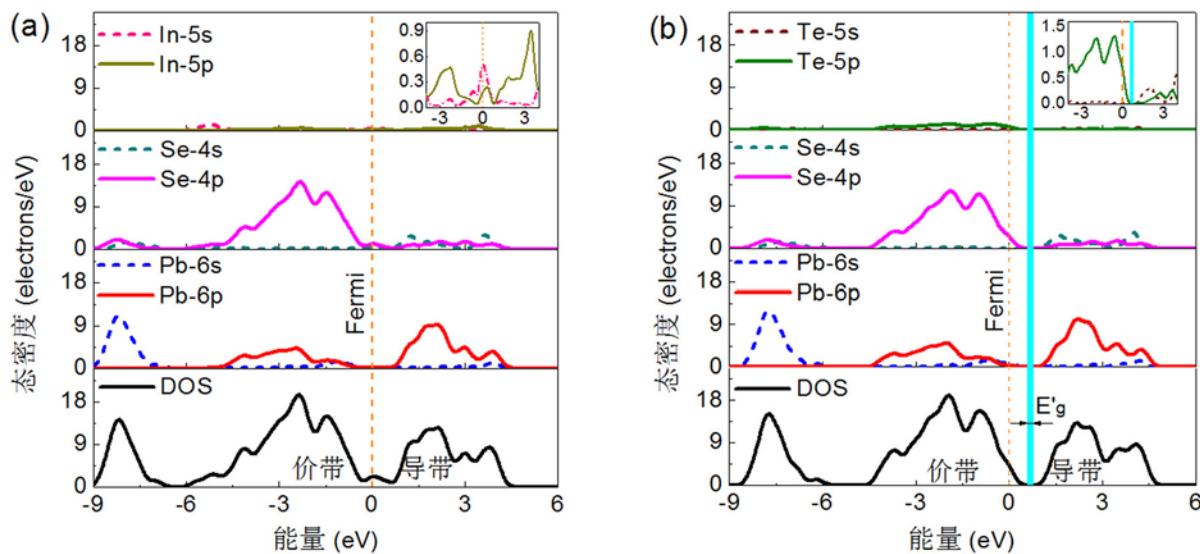


图 6 PbSeIn 和 PbSeTe 晶体的总态密度 (DOS) 以及其中各原子的局域态密度图 (PDOS)，插图分别为 In 和 Te 在靠近费米能级处的态密度的放大图

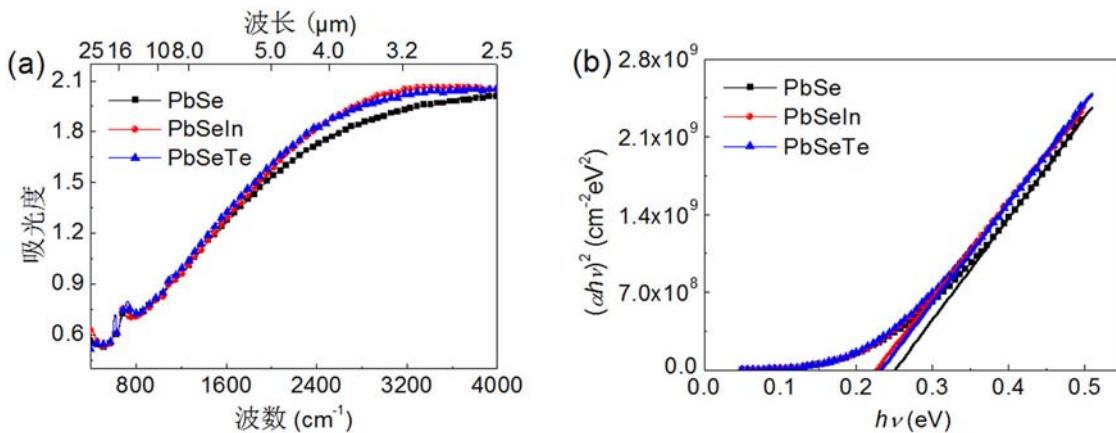


图 7 PbSe、PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的光学性能: (a) 吸收光谱; (b) 光学禁带宽度计算结果

计算了 Pb₇Se₈In 和 Pb₇Se₈Te 两种超胞的总态密度 (DOS) 和各原子的局域态密度 (PDOS)。如图 6 所示, 由于掺杂量较低 (6.25 at.%) , PbSe 薄膜的价带态密度主要由 Se-4p 轨道态密度决定, 而导带态密度主要由 Pb-6p 轨道态密度决定。但需要注意的是, In-5s 轨道正好位于 PbSe 薄膜的禁带内, 同时该轨道会与 Se-4p 轨道相互杂化, 从而使 Se-4p 轨道向高能方向移动并最终进入导带, 即 In 掺杂 PbSe 薄膜表现出导体特性; Te-5s 轨道与 Pb-6p 轨道相互杂化, 引起导带底向低能方向移动, 而对价带顶的位置基本没有影响^[7]。

综上可知, 尽管 In 和 Te 两种元素对 PbSe 薄膜能带结构的影响机理不同, 但均会使 PbSe

薄膜的理论禁带宽度减小, 从而提高其光电敏感性。

为了验证上述理论模拟结果的可靠性, 采用傅里叶变换红外光谱仪对 PbSe、PbSeIn 和 PbSeTe 三种薄膜的红外吸收光谱进行了表征, 如图 7 所示。

显然, 三种 PbSe 薄膜在低波数区 ($400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) 的吸收光谱基本一致, 且吸光度均较低。而在高波数区 ($2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) 的吸收光谱则明显不同: 在相同的波数条件下, PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜的吸光度明显高于纯净 PbSe 薄膜, 而且 PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的红外吸收限明显红移, 这也证明了上述 In 和 Te 掺杂元素均

会使 PbSe 薄膜的光学禁带宽度减小的理论计算结果。

作为表征半导体材料光学性能的重要参数, 光学禁带宽度 E_g 可通过材料的红外吸收光谱计算得到。由图 5 可知, PbSe 薄膜材料中的电子在吸收限附近为直接跃迁, 因此 E_g 与吸收系数 α 的关系可表示为^[18]

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$

式中, $\alpha = 1/d \ln(I_0/I)$, 其中 d 为薄膜厚度, I_0 为入射光束的能量, I 为穿过一定厚度后的入射光束强度; $h\nu$ 为入射光束的能量; B 为常数。如表 4 所示, 与上述理论计算结果一致, In 和 Te 掺杂元素的存在会使 PbSe 薄膜的光学禁带宽度显著减小。但需要注意的是, 当 In 掺杂量为 6.25 at.% 时, PbSeIn 薄膜在理论上应为导体 (禁带宽度为负值)。而实际的实验结果表明, PbSeIn 薄膜存在禁带宽度 (0.225 eV), 表现为半导体特性。这可能是由于实际制备的 PbSeIn 薄膜中 In 原子分布不均, 其实际掺杂效果不足以使 Se-4p 轨道进入导带导致的。总体而言, 在相同的掺杂量下, 由 In 掺杂元素引起的 PbSe 薄膜能带结构变化高于 Te 元素, 这与上述理论计算结果一致。

2.4 掺杂对 PbSe 薄膜光电性能的影响

测量光敏材料在黑暗和光照条件下的电阻变化率, 是一种表征 PbSe 薄膜材料光电敏感性的简单有效方法。在本文中, PbSe 薄膜的光电敏感性表示如下:

$$\Delta \tilde{R}_t = (\bar{R}_D - R_{L,t})/\bar{R}_D \times 100\% \quad (3)$$

式中, $\Delta \tilde{R}_t$ 是光照时间为 t 时 PbSe 薄膜的瞬时电阻变化率, \bar{R}_D 为 PbSe 薄膜的暗电阻平均值;

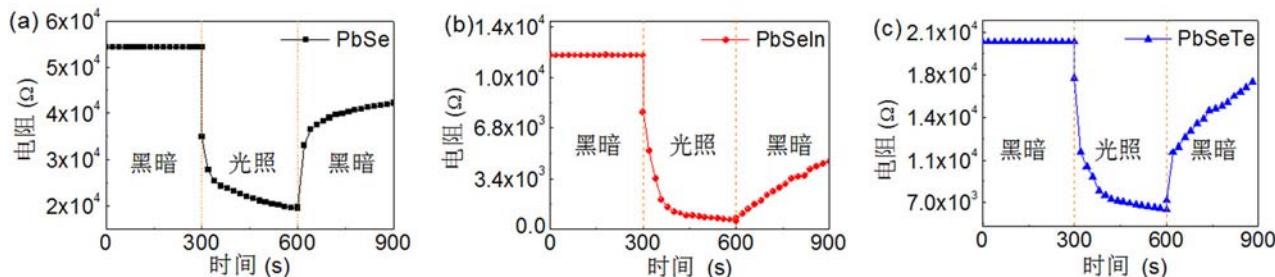


图 8 三种薄膜的光电性能测试: (a) PbSe; (b) PbSeIn; (c) PbSeTe

$R_{L,t}$ 是光照时间为 t 时薄膜的瞬时亮电阻值, 测试间隔为 20 s。在测试过程中, 红外光照功率为 275 W, 光源与 PbSe 薄膜表面的垂直距离为 0.5 m, 测试结果见图 8。

由图 8 可知, 本文将光电敏感性测试分为三个阶段^[11-12]: 第一阶段 (0 ~ 300 s) 为黑暗条件下测量 PbSe 薄膜暗电阻值的过程。在此阶段, 薄膜体系内的载流子 (电子和空穴) 浓度处于动态平衡状态, 热激发载流子的产生和复合速率相等, 薄膜电阻值基本不变。第二阶段 (300 ~ 600 s) 为光照条件下测量 PbSe 薄膜亮电阻值的过程。在此阶段, 光生载流子 (非平衡载流子) 浓度急剧增加, 载流子的产生速率远高于复合速率, 薄膜电阻值急剧降低。第三阶段 (600 ~ 900 s) 为光照结束后 PbSe 薄膜的暗电阻值变化过程。在此阶段的初始区域, 载流子的复合速率远高于产生速率, 膜内载流子的浓度急剧降低, 导致膜层电阻快速增大。但随着时间的延长, 载流子的复合速率逐渐接近产生速率, 载流子浓度的变化量降低, 导致薄膜电阻的变化减缓。

此外, 由图 8 可知, 未掺杂 PbSe 薄膜的暗电阻约为 54.35 kΩ, 远高于 PbSeIn 和 PbSeTe 的暗电阻值, 说明掺杂元素 In 和 Te 的存在可显著降低 PbSe 薄膜的理论禁带宽度, 使平衡载流子浓度增大, 进而引起膜层电阻 (率) 显著减小。另外, In 掺杂元素对 PbSe 薄膜电学性能的改变程度高于 Te 掺杂元素, 这与上述理论计算结果一致。

由图 9 可知, 与纯净 PbSe 薄膜在 300 s 光照时间内的平均电阻变化率相比, PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜的光电敏感性均有一定提高, 而

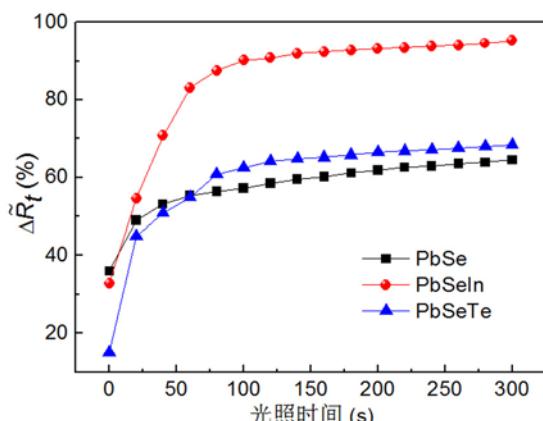


图 9 PbSe、PbSeIn 和 PbSeTe 薄膜的电阻变化率 $\Delta\tilde{R}_t$ 随光照时间的变化情况

且 PbSeIn 薄膜的光电敏感性明显高于 PbSeTe 薄膜。结合上述能带结构和态密度模拟结果可知, 这是由于 In 掺杂元素在 PbSe 薄膜禁带内形成深杂质能级, 并以此作为载流子的陷阱中心, 提高载流子寿命, 使 PbSe 薄膜内的平衡载流子浓度更低, 而使非平衡载流子浓度更高导致的; 而 Te 掺杂元素对 PbSe 薄膜能带结构的影响相对较弱, 因此 PbSeTe 薄膜的光电敏感性与纯净 PbSe 薄膜相近。

3 结束语

采用中频磁控溅射技术制备了 PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜, 并研究了 In 和 Te 两种元素的掺杂机制及其对膜层性能的影响。结果表明, In 元素主要通过置换 Pb 原子的方式进行掺杂; 而 Te 元素则主要通过置换 Se 原子的方式进行掺杂。另外, 由于掺杂量较低 (5 at.%) , PbSeIn 和 PbSeTe 两种薄膜的晶体生长取向与纯净 PbSe 薄膜一致, 但掺杂元素的存在可使 PbSe 膜层的晶粒尺寸增大, 并使平均微观应变降低。

In-5s 轨道部分位于 PbSe 薄膜的禁带内。该轨道会与 Se-4p 轨道相互杂化, 使其向高能方向移动并最终进入导带; Te-5s 轨道会与 Pb-6p 轨道相互杂化, 引起导带底向低能方向移动, 而对价带顶的位置基本没有影响, 但两种掺杂元素均会使 PbSe 薄膜的理论禁带宽度减小。与纯净 PbSe 薄膜相比, PbSeIn 和 PbSeTe 两种掺杂薄膜的光电敏感性均有一定提高, 其中 In 掺杂 PbSe

薄膜的平均电阻变化率最高。这主要是由于 In 掺杂元素在 PbSe 薄膜禁带内形成深杂质能级, 提高非平衡载流子寿命所导致的。

参考文献

- [1] 史衍丽. 红外探测器材料与器件的发展 [J]. 科学, 2013, **65**(6): 22–25.
- [2] Streltsov E A, Osipovich N P, Ivashkevich L S, et al. Electrochemical Deposition of PbSe Films [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, **43**(8): 869–873.
- [3] Spanger B, Schiessl U, Lambrecht A, et al. Near-room-temperature Operation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ Infrared Diode Lasers Using Molecular Beam Epitaxy Growth Techniques [J]. *Applied Physics Letters*, 1988, **53**(4): 2582–2583.
- [4] Gad S, Rafea M A, Badr Y. Optical and Photoconductive Properties of $\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}$ Nano-structured Thin Films Deposited by Thermal Vacuum Evaporation and Pulsed Laser Deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **515**(6): 101–107.
- [5] Jung H, Kuljic R, Stroscio M A, et al. Confinement in PbSe Wires Grown by RF Magnetron Sputtering [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(15): 153106.
- [6] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. **半导体物理学** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.
- [7] Ravich Y I, Efimova B A, Smirnov I A. Semiconducting Lead Chalcogenides [M]. New York: Springer Science+Business Media, 1970.
- [8] Tolstoy V P, Chernyshova I V, Skryshevsky V A. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films [M]. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [9] Vincent J D. Fundamentals of Infrared Detector Operation and Testing [M]. New York: Wiley-Interscience, 1990.
- [10] Lischka K. Bound Defect States in IV-VI Semiconductors [J]. *Applied Physics A*, 1982, **29**(8): 177–189.
- [11] Ishida A, Yamada T, Tsuchiya T, et al. Semimetallic Properties of SnTe/PbSe Type-II Superlattices [J]. *Physics Procedia*, 2010, **3**(12): 1295–1298.
- [12] Slavcheva G, Roussign P. Optical Generation and Control of Quantum Coherence in Semiconductor Nanostructures [M]. Berlin: Springer Science+Business Media, 2010.

- [13] 张以忱. 真空镀膜技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [14] Lee J J, Lee J D, Ahn B Y, et al. Structural and Optical Properties of α -In₂Se₃ Films Prepared on Indium-tin-oxide Substrates [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2008, **52**(2): 357–361.
- [15] Zyubina T S, Neudachina V S, Yashina L V, et al. XPS and Ab Initio Study of the Interaction of PbTe with Molecular Oxygen [J]. *Surface Science*, 2005, **574**(1): 52–64.
- [16] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术——材料 X 射线衍射与电子显微分析 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.
- [17] Arivazhagan V, Manonmani P M, Rajesh S. Impact of Thickness on Vacuum Deposited PbSe Thin Films [J]. *Vacuum*, 2012, **86**(8): 1092–1096.
- [18] Al-Ghamdi A A, Al-Heniti S, Khan S A. Structural, Optical and Electrical Characterization of Ag Doped Lead Chalcogenide (PbSe) Thin Films [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **135**(2): 295–300.

(上接第 6 页)

参考文献

- [1] Nesher O, Klipstein P C. High-performance IR Detectors at SCD Present and Future [C]. *SPIE*, 2005, **5957**: 59570S.
- [2] Glzman A, Harush E, Jacobsohn E, et al. High Performance InAlSb MWIR Detectors Operating at 100 K and beyond [C]. *SPIE*, 2006, **6206**: 62060M.
- [3] 史衍丽. 第三代红外探测器的发展与选择 [J]. *红外技术*, 2013, **35**(1): 1–8.
- [4] Klin O, Klipstein P C, Jacobsohn E, et al. Molecular Beam Epitaxy Grown In_{1-x}Al_xSb/InSb Structures for Infrared Detectors [J]. *Vac Sci Technol B*, 2006, **24**(3): 1607–1612.
- [5] Klipstein P, Calahorra Z, Zemel A, et al. 3rd Generation Infrared Detector Program at SCD InAlSb Focal Plane Arrays [C]. *SPIE*, 2004, **5406**: 222–229.
- [6] Ashley T, Burke T M, Emeny M T, et al. Epitaxial InSb for Elevated Temperature Operation of Large IR Focal [C]. *SPIE*, 2003, **5074**: 99–102.
- [7] Ecirgen A, Abautret J, Perez J P, et al. Midwave Infrared InSb nBn Photodetector [J]. *Electronics Letters*, 2014, **50**(20): 1472–1473.
- [8] Perez J P, Evirgen A, Abautret J, et al. MWIR InSb Detector with nBn Architecture for High Operating Temperature [C]. *SPIE*, 2015, **9370**: 93700N.
- [9] Johnson A D. High Performance InSb/In_{1-x}Al_xSb Focal Plane Detector Arrays Grown by MBE [C]. *SPIE*, 1999, **3629**: 288–297.
- [10] Ashley T, Baker I M, Burke T M, et al. InSb Focal Plane Arrays (FPA'S) Grown by Molecular Beam Epitaxy (MBE) [C]. *SPIE*, 2000, **4028**: 398–403.
- [11] Tessler R, Saguy C. Oxide-free InSb (100) Surfaces by Molecular Hydrogen Cleaning [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(3): 031918.
- [12] Maigne P, Lockwood D J, Webb J B. Strain Relaxation in InAlSb Epilayers Grown on InSb Substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, **65**(12): 1543–1545.
- [13] 尚林陶, 刘铭, 邢伟荣, 等. 低 Al 组分 In_{1-x}Al_xSb 薄膜的 MBE 生长和优化 [J]. *激光与红外*, 2014, **44**(10): 1115–1118.
- [14] 刘铭, 周朋, 尚林涛, 等. 分子束外延 InAlSb/InSb 晶体的质量研究 [J]. *红外*, 2014, **35**(11): 15–19.
- [15] Antoin Rogalski 著. 周海宪译. 红外探测器 (第二版) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [16] Evirgen A, Abautret J, Perez J P, et al. InSb Photodetectors with PIN and nBn Designs [C]. *SPIE*, 2014, **8993**: 899313.
- [17] Savich G R, Pedrazzani J R, Sidor D E, et al. Dark Current Filtering in Unipolar Barrier Infrared Detectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(2): 121112.