

碲化铅材料及其沉积膜的性质*

朱玲心 严义坝 张文德 张凤山 于福聚 王寿英 张 麟

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——本文介绍碲化铅薄膜的光学性质和沉积工艺及其与原材料特性的关系。从给出的实验结果可以看出,碲化铅原材料的配比和制备方法对光学薄膜的光学特性有着决定性的作用。为了得到薄膜的最佳沉积工艺条件,本文给出了检验碲化铅材料性质的简便方法。

一、引 言

碲化铅是一种重要的红外镀膜材料,已被广泛地应用于波长大于 $3.8\mu\text{m}$ 的红外波段。作为各种干涉膜系中的高折射率膜层材料,它的主要优点是:折射率高,一般不低于 5.5,这对长波工作的薄膜器件是至关重要的;透明波段宽,一般可延伸到 $50\mu\text{m}$ 甚至 $100\mu\text{m}$;能和硫化锌、硒化锌、硒化镉和碲化镉等低折射率膜层有良好的应力配合,膜层的牢固度好,光学性质稳定。它的主要缺点是由于它的禁带宽度窄(仅 0.33eV)和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。通常解决这一问题的方法是通过镀膜时充氧或成膜后在空气中烘烤等附加工艺措施^[1~3],来补偿沉积过程中产生的自由载流子。在 $10\mu\text{m}$ 附近的波段中,用这种方法一般可得到消光系数低于 0.01 的碲化铅薄膜。显然,这种方法增加了工艺的复杂性,而且在它和硫化锌或硒化锌组成多层膜系时,钟罩中的硫或硒也和氧一样会参与这一补偿过程,使已镀好的碲化铅膜层的折射率和消光系数在镀下一层硫化锌或硒化锌时发生较为明显的改变,从而对光学厚度的监控带来不可忽略的误差^[4],必须设法修正。

我们在研制红外光学薄膜的大量实践中发现,碲化铅光学薄膜的性质在很大程度上取决于原材料的质量,还发现使用一定量碲过量的碲化铅材料,并不一定需要附加补偿工艺^[5],就可制得优质薄膜。为了弄清这一问题,需要找出检验原材料质量的方法,并总结出一套简便可靠的碲化铅薄膜的沉积工艺,我们进行了这方面的研究工作。

我们的工作是从两个方面进行的:

(1) 试验和改进碲化铅原材料的制造工艺和它的组成元素碲和铅的化学计量配比,,这

本文 1984 年 6 月 7 日收到。

* 本文内容摘要曾在美国光学学会 1984 年光学干涉膜会议上报告。

部分工作由上海冶炼厂中心试验室负责。

(2) 研究不同沉积工艺条件下(主要是基底温度和沉积速率), 由不同性质原材料沉积成的碲化铅膜层的光学性质, 以及在与低折射率材料组合成多层膜系时, 硒化锌、硫化锌将怎样影响碲化铅薄膜的性质。最后, 用制作的几种干涉滤光片来证实我们的研究结论。本文主要叙述第二方面的内容。

为了进行这部分工作, 专门建立了一台蒸发源转动、恒温样品盘固定的镀膜系统(见图

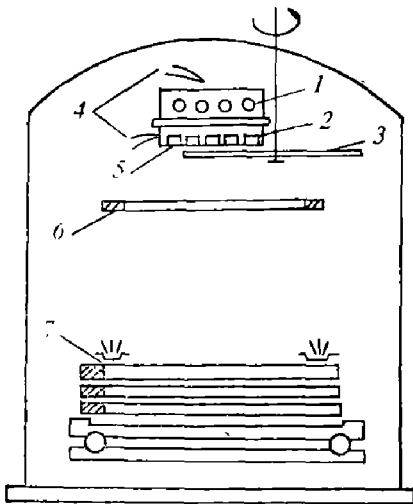


图1 实验装置示意图

1—基片加热源; 2—恒温样品盘;
3—斩断板; 4—温差电偶; 5—监
控片; 6—轰击环; 7—旋转蒸发源

1), 这样可以在保证膜层均匀性良好的基础上严格控制样品的温度。碲化铅膜层沉积在单晶硅基片上, 一般沉积厚度约为 $4.4\mu\text{m}$ 。用分光光度计测量它的透射干涉光谱, 并用计算机迭代程序计算膜层的折射率和消光系数。用放大一千倍的显微镜照片, 研究膜层表面的粗糙度。用碲化铅薄膜的 X 光衍射图谱研究它的晶粒排列特点, 并用恒温热探针研究膜层的电导率性质(P 型或 N 型)及其相对大小。综合各种样品的各项测试结果, 我们发现了一种具有“软特性”的碲化铅原材料, 用它来制作红外多层干涉膜, 只要适当控制基底的温度, 就能得到优质产品, 不需要附加充氧或在空气中烘烤的工艺, 也不会产生附加膜厚控制误差。下面我们通过比较“软特性”材料和普通材料沉积成膜的不同性质, 来描述碲化铅光学薄膜的特性。在这之前先介绍碲化铅薄膜的光学性质随沉积工艺参数变化的一般规律。

碲化铅沉积时的基底温度是最重要的工艺参数, 因为它决定了碲化铅薄膜的电导率性质, 也就是自由载流子吸收特性; 也决定了晶粒生长的特性, 从而决定了膜层的填充密度或折射率及其散射损耗。当然, 基底温度和膜层的牢固度也有一定关系, 但对碲化铅而言, 这并不是主要的。随着基底温度从室温逐渐上升, 沉积的碲化铅电导率从强 P 型开始, 即具有很高的自由载流子浓度, 变为弱 P 型, 然后接近本征型, 这时的自由载流子吸收最小, 再过渡到弱 N 型, 最后变为强 N 型。此时自由载流子浓度又变得很大, 同时膜层的结晶性质也在发生变化。在较低的基底温度下, 沉积膜是由很大的分子团无规则堆集而成的, 表面粗糙, 填充密度低。温度提高后, 基底上沉积膜的分子团变小, 表面粗糙度也变小, 而填充密度增大。当基底到达一定温度时, 晶体排列变得有规则了, 以(100)面择优排列并近似单晶结构, 在以此开始的一定温度范围内沉积成的碲化铅薄膜, 具有最小的散射损耗和最高的折射率(填充密度), 若基底温度高于上述范围, 沉积膜的晶粒尺寸又开始变大, 晶体排列又趋向无规则, 散射损耗重新增加。

沉积速率对膜层的性质也有一定影响, 但只要保持不高于 20 \AA/s 的沉积速率, 一般来说影响是可以不予考虑的。

从上述过程可以推断, 由于碲化铅是一种窄禁带半导体材料, 原材料中的配比(主要是指组成元素碲或铅的过量)会对膜层的上述性质, 特别是电导率性质产生很大的影响。尽管由不同性质原材料沉积的膜层都有类似于上述的工艺特性, 但它们的性质随基底温度的变化规律却有很大差别, 关于这一点, 在后面还要作具体说明。研究这种差别, 并设法加以利用, 正是我们的主要目的。

二、具有“软特性”的碲化铅原材料

这里所谓的“软特性”是相对于普通碲化铅材料而言的。首先从原材料制备过程的差别来看,普通碲化铅的主元素是按正确化学计量比称配高纯度(99.999%)的碲和铅,置于密闭的石英管中加温到 1000°C 左右,使之反应生成碲化铅,又进一步进行定向结晶处理,这样得到的材料一般是强 P 型半导体,自由载流子浓度为 $3\sim 7\times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。“软”材料的元素配比中,碲元素的含量要比普通材料高一些,即具有碲过量的特点,而从最终材料的自由载流子浓度看,两者并没有明显的差别。

它们之间最主要的差别在于沉积膜的电导率性质随基底温度的变化规律有很大的差异。图 2 给出了用热探针方法测得的由“软”材料和普通材料在不同基底温度下沉积膜的电导率性质和它们相对大小的实验结果。可以看出:(1)在一个很大的基底温度范围($150\sim 250^{\circ}\text{C}$)中,由“软”材料沉积的膜层,铅元素和碲元素可保持较好的平衡,呈现出极弱的 N 型或 P 型电导率性质,自由载流子浓度比原材料低 $25\sim 40$ 倍。而由普通材料沉积得到的膜层的电导率随基底温度变化而迅速变化,即使在较低的基底温度,例如 100°C ,沉积时因失去大量的 Te 而呈现出强烈的 N 型电导率。相比之下前者具有较“软”的特性。(2)沉积膜呈现出基本为本征型电导率的基底温度,我们称之为基底转化温度,对“软”材料而言,这一温度已升高到 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$,这一点对镀制多层干涉膜系是很重要的。这

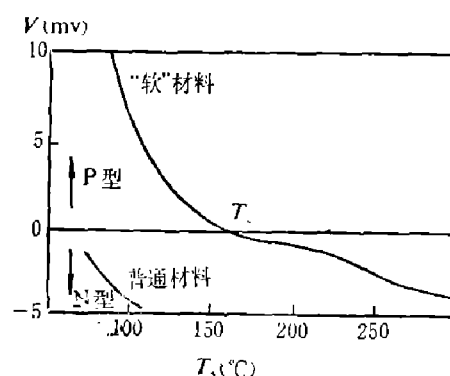


图 2 不同材料得到的碲化铅薄膜在不同基底温度下的相对电导率 (用 50°C 恒温热探针测得)

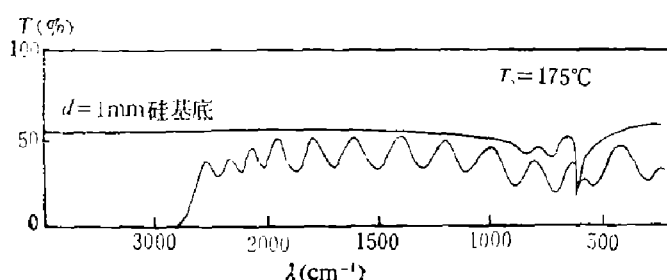


图 3 由“软特性”材料在硅基底上沉积的碲化铅光学薄膜的干涉光谱图(基底温度为 175°C 、沉积厚度约为 $4.4\mu\text{m}$)

些电导率性质,也可以很清楚地从比较图 3 和图 4 中的碲化铅膜层的干涉光谱图中看出。这两张透射光谱图表示在两种不同基底温度(175°C 和 225°C)下,用同一种“软”材料,沉积相同光学厚度(约 $4.4\mu\text{m}$)的碲化铅薄膜于硅基片上,分别测得的干涉光谱。在整个波段中,除短波处由于基底温度较低(175°C),而呈现出一定的散射损耗外,两张谱图基本上相同,干涉极大值都很接近于未镀膜的硅基底的透过率,消光系数较小。根据这些曲线通过计算机迭代运算,得到 $10\mu\text{m}$ 波段处消光系数(指吸收和散射损耗)均为 0.008。在 175°C 基底温度下,沉积膜的折射率略低,为 5.4 左右,在 250°C ,沉积膜的折射率为 5.6,这是因为在较高温度下填充密度增加所致。

图 5 和图 6 给出了“软”材料沉积膜的结构特性随基底温度变化的情况。显然,在 $175\sim 250^{\circ}\text{C}$ 范围内,由于晶粒择优以(100)面规则排列,膜层的粗糙度低,因此填充密度高,散射损耗最小。比起由普通材料沉积成的碲化铅膜,在相同基底温度下表面更细密,开始出现晶粒择优规则排列的基底温度也更低一些。

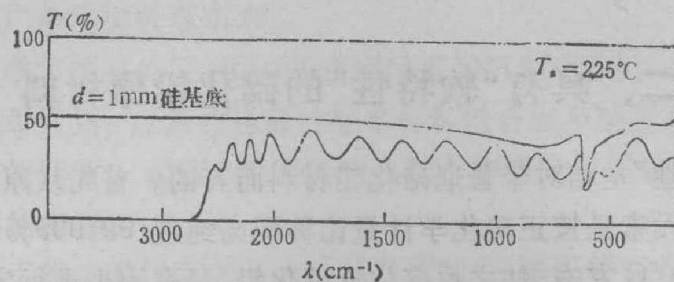


图4 由“软特性”材料在硅基底上沉积的碲化铅光学薄膜的干涉光谱图
(基底温度为 175°C、沉积厚度约为 4.4 μm)

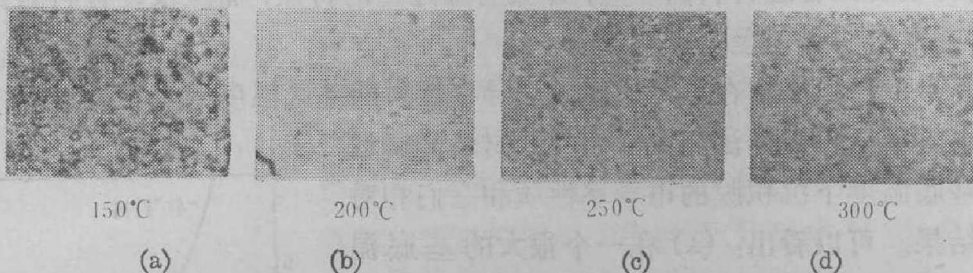


图5 由“软”材料在硅基底上沉积得到的碲化铅光学薄膜在不同基底温度下的表面显微照片(倍率为 1000)

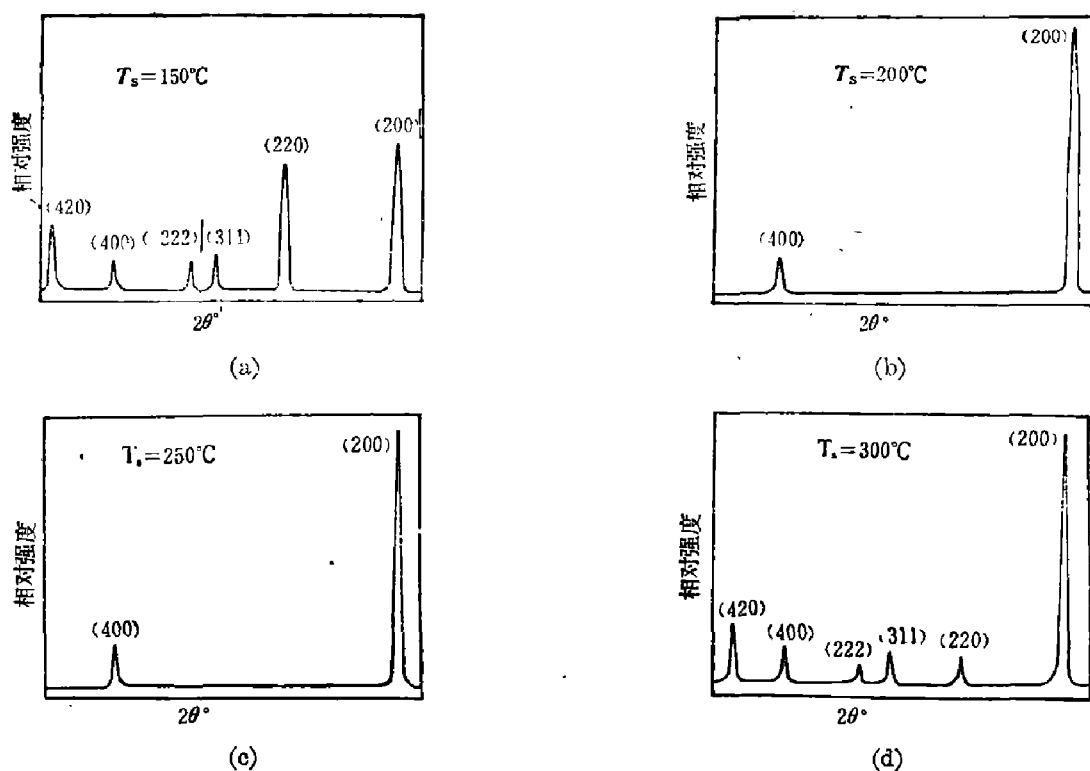


图6 图5中样品的 X 光衍射图谱

从上述这些特点来看,使用“软”材料制作多层干涉膜的优点是明显的。

三、碲化铅光学薄膜的特性分析

图7引用了 L. L. Chang 等人给出的铅-碲系统平衡分压强随温度变化的关系曲线^[6],应用该曲线可初步分析上面提到的有关碲化铅光学薄膜的性质。即使在最佳的同组分蒸发

条件下,也总有1%的碲化铅材料分解成Pb和 Te_2 。实际上由封闭在石英管中的碲和铅加热化合,并经定向结晶方法制得的碲化铅材料总是富碲的,即P型材料。而P型碲化铅蒸发时 Te_2 的平衡分压强约比Pb高 10^4 倍,和碲化铅的平衡分压强几乎相当。因此普通的碲化铅材料在一般镀膜机中沉积膜时很容易失去碲,即使在相当低的基底温度,也已形成了强N型薄膜。N型碲化铅薄膜是不稳定的,在一定温度下易于被氧、硫和硒等VI族元素所补偿,这正是通常充氧或在空气中烘烤等工艺可以采用的原因。另外从我们得到的两种碲化铅材料的实验结果可以看出, Te_2 分子在基底上的粘附系数是随温度的升高而变小的,“软”材料的这种“软特性”只能归结于过量的碲改变了碲化铅蒸发时碲和铅的分压强关系。在一定的基底温度范围(130~250°C)内,使Pb和 Te_2 基本上保持平衡沉积,从而保持相当低的自由载流子浓度。

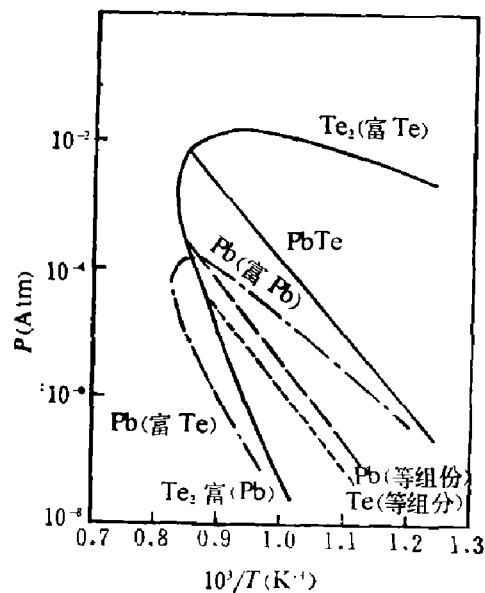


图7 铅-碲系统的平衡分压强随温度变化曲线

四、硒、硫等元素对沉积碲化铅光学薄膜性质的影响

在红外波段制备多层干涉膜时,碲化铅总是和硫化锌、硒化锌等低折射率材料交替沉积于一个基底上。根据上面的分析,它们显然会对沉积膜的性质产生影响。为了研究这个问题,我们采用了一种模拟试验方法,即要求每次沉积碲化铅薄膜都是在一种固定的硒或硫的气氛中进行。为了造成这种固定气氛,我们设计了一个扇形挡板,它在任何位置都不影响膜层厚度的光学监控,而在碲化铅膜沉积前以及沉积过程中,两次挡住样品,并各蒸发 $4\mu\text{m}$ 厚的硒化锌到监控片上,用这种方法来形成固定气氛,而样品上并没有直接沉积上硒化锌。然后比较在这种硒或硫气氛下沉积的碲化铅薄膜的特性与以前得到的结果,观察两者的差别。实验表明,即使仅仅有这样的气氛,也会对沉积的碲化铅薄膜的性质产生明显影响。

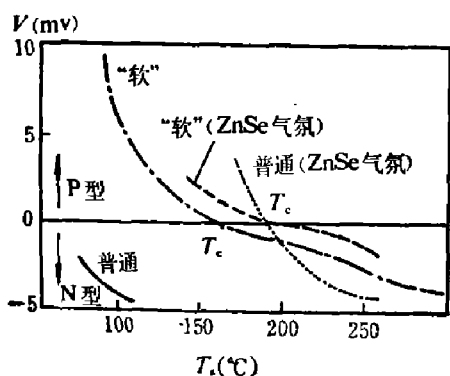


图8 硒气氛影响下不同材料沉积的碲化铅薄膜在不同基底温度下的电导率变化(用50°C恒温热探针测得)

实验表明,即使仅仅有这样的气氛,也会对沉积的碲化铅薄膜的性质产生明显影响。

图8比较了在硒元素的影响下,两种碲化铅原材料沉积膜层的相对电导率随基底温度的变化。从图中的曲线可以看出:(1)由两种材料沉积的膜层,从P型到N型电导率转化的临界基底温度都升高了,明显地反映了硒元素参与沉积时失去碲的补偿作用。由“软”材料沉积的膜层,其转化基底温度上升到180~250°C,这样在实际制作多层膜时,由于考虑到硒化碲的沉积工艺要求,基底温度一般保持在150~200°C之间。若采用“软”性碲化铅原材料,就可得到稳定而吸收低的弱P型薄膜,而不存在光学厚度监控误差问题。由普通材料沉积碲化铅薄膜时,尽管它的性能也较以前有所改进,但是它的性能对基底温度仍然是十分敏感的。(2)从实验结果还可看出,硒或硫并没有影响到沉积膜特性的“软”或“硬”,仅仅是一种简单的补偿,这和原材料中的碲过量引起的碲和铅的平衡分压强

改变而造成的影响是截然不同的。

硒或硫气氛对两种原材料沉积膜的结构都有明显的影响,在同样的基底温度下,沉积膜

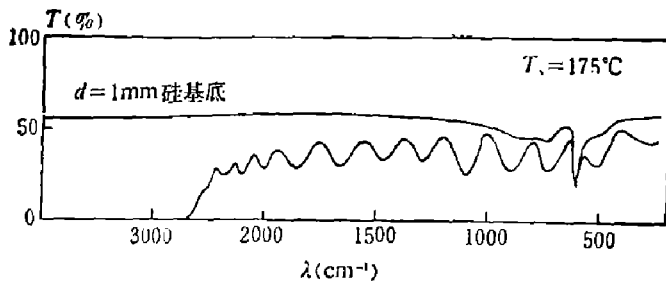


图9 在硒气氛影响下由普通材料沉积在硅基底上的碲化铅光学薄膜的透射干涉光谱图(基底温度为175°C、沉积厚度约4.4 μm)

的粗糙度有所增加,并使开始出现定向结晶的基底温度升高,特别是对普通材料沉积的膜层,若沉积速率超过50 Å/s时,甚至会不出现定向结晶的现象,但比起硒或硫对电导率性质的影响要小得多。膜层的结晶结构从工艺上看主要取决于基底温度,但如果原材料中存在哪怕是少量反应不完全的铅或其它氧化杂质,都会出现非常粗糙的沉积膜。

综上所述,具有“软特性”的碲化铅材料在红外多层膜的应用中是很值得重视的。由普通材料沉积的碲化铅薄膜对基底温度的敏感性,可用图9、图10两张典型透射干涉光谱图加以说明。图9给出的曲线表示了由普通原材料在175°C硅基底上沉积的厚度约4.4 μm碲化铅薄膜的干涉光谱,从长波段的干涉峰值看,它的自由载流子吸收是很小的。热探针测得它具有弱P型电导率,这表明存在着硒的补偿作用。其短波区的干涉峰值却很低,表示膜层相当粗糙,散射损失很大。图10给出了沉积在250°C基底上的膜层的干涉光谱。与图9相反,在该温度下沉积膜的自由载流子浓度已经很大,具有强N型电导特性,但它的结构已趋紧密,散射损失变小。由此可见,当我们研究碲化铅光学薄膜的性质时,除了应考虑它的自由载流子吸收效应外,对于由膜层结构带来的表面及膜内散射损失和填充密度的变化也必须加以考虑,这一点在过去往往为人们所忽视。另外,正因为普通材料沉积的膜层性质对基底温度的敏感性,若在沉积过程中基底温度不能保持恒定,则容易引入膜层特性沿厚度方向的不均匀性。例如在制作长波红外干涉膜系时,由于厚度大,要求沉积速率低,必然延长了沉积时间,就容易产生上述问题。

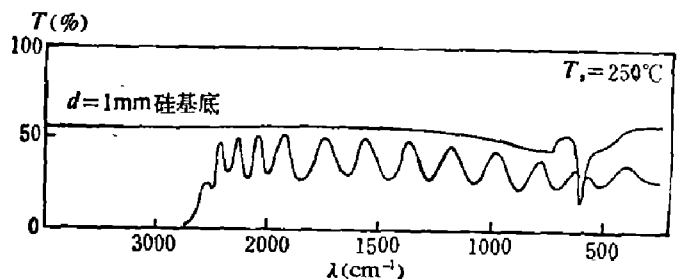


图10 在硒气氛影响下由普通材料沉积在硅基底上的碲化铅光学薄膜的透射光谱图(基底温度为250°C、沉积厚度约4.4 μm)

“软”材料在硒气氛下沉积的膜层,由干涉光谱计算得到的在10 μm附近的折射率与没有硒气氛时相近,在5.4~5.6之间,消光系数较没有硒气氛稍差一点,在0.01附近,但仍比普通材料在最佳条件下沉积的膜层的性能略胜一筹。

五、一些红外多层膜的实验结果

为了检验“软”材料在制作多层膜系中的实际性能,我们用它制作了许多红外长波(15 μm附近)窄带滤光片,其典型透射光谱在图11、12和13中给出。由这些滤光片的峰值透过率和半宽度也可估算出,在多层膜制备中,用“软”材料沉积的碲化铅薄膜的折射率在5.6以上,消光系数在0.008左右,与根据干涉光谱由计算机迭代得到的结果相吻合。从减

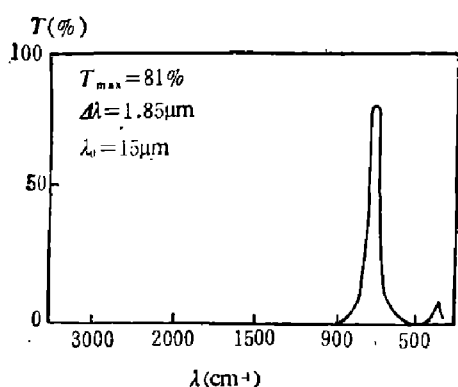


图 11 用“软”性碲化铅材料和硒化锌材料组合制成的 14~16 μm 带通滤光片光谱图

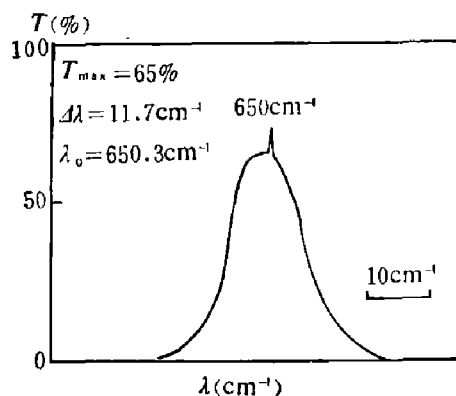


图 12 用“软”性碲化铅材料和硒化锌材料组合制成的 15 μm 波段中的窄带滤光片光谱图

少散射损耗及改进膜层结构的观点出发,沉积碲化铅薄膜的最佳基底温度应大于 200°C ,但这即使对硒化锌的沉积来说,也已经是太高了,所以折衷在 $150\sim 190^{\circ}\text{C}$ 之间调整,视使用的材料特性及使用波段而异。沉积速率不宜高于 $20 \text{ \AA}/\text{s}$,尤其对长波元件,由于膜层厚,更要求速率低一些,包括限制与之配合的硒化锌的沉积速率。

由于掺碲能使碲化铅沉积膜的性能发生显著变化,所以要求严格控制制备材料的整个过程,并对每批材料进行检验。方法是在恒定的镀膜工艺条件下,在硅基底上沉积一定厚度的膜层,然后:(1)测量干涉光谱;(2)用恒温热探针检验膜层电导率性质;(3)肉眼检验表面光洁度。大量实验表明,基底温度选择在 $175\sim 225^{\circ}\text{C}$ 左右,沉积速率控制在 $15 \text{ \AA}/\text{s}$ 左右,沉积光学厚度 $20 \mu\text{m}$ 的膜层,要求波长在 $5 \mu\text{m}$ 及 $20 \mu\text{m}$ 处的干涉峰的透过率应大于 45%;用 50°C 热探针测得的 N 型电导率,相应的电动势应小于 1 mV ;表面光洁乌亮。

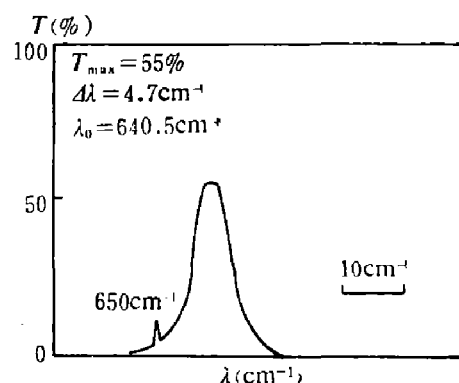


图 13 用“软”性碲化铅材料和硒化锌材料组合制成的 15 μm 波段中的超窄带滤光片光谱图

六、结 论

碲化铅镀膜材料的特性很大程度上决定了沉积膜层的电导率(或自由载流子浓度)、表面粗糙度和晶体结构等性质,也就是决定了膜层的折射率及消光系数(包括散射损耗在内),以及它们对于沉积时基底温度变化的敏感性。硒、硫等 VI 族元素的存在,会使沉积膜从 P 型电导率到 N 型电导率转化的基底温度升高,也会使膜层结构略为变差。利用具有掺碲的“软特性”碲化铅材料制备的各种红外多层膜光学器件具有许多优点,这已为实际制成的红外窄带滤光片所证实。最后还提出了“软特性”碲化铅材料的质量检验标准。

参 考 文 献

- [1] Smith S. D. and Seeler J. S., *Multilayer Interference Filters 0.8 to 100 microns*, USAF Contract Final Report AF 61(052)—833(1968).
- [2] Seeley J. S. et al., *Appl. Opt.* **20**(1981), 31.
- [3] Evans C. S. et al., *Appl. Opt.* **15**(1976), 2786.

- [4] Seeley J. S. et al., *Proc. SPIE*, Vol. 246 1980, 83
[5] 严义埏、张文德, 红外物理与技术, (1977), 3.
[6] Chang L. L. et al., *J. Vac. Sci. Tech.* 10 (1973), 5:665.

PbTe COATING MATERIAL AND PROPERTIES OF ITS DEPOSITION FILMS

ZHU LINGXIN, YAN YIXUN, ZHANG WENDE, ZHANG FENGSHAN,
YU FUJU, WANG SHOUYING, ZHANG LING
(*Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The dependence of optical properties of PbTe films on the deposition process and the characteristics of coating material is presented. It is obvious from the experimental results that the stoichiometric proportions and preparing process of PbTe coating material play a very important role in this aspect. In order to obtain an optimum deposition condition a simple method to test PbTe coating material before its deposition is suggested.