

从碲化铅晶体光谱评定 “软特性”镀膜材料

张素英

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海)

摘要——在波长 $2.5\sim 50\ \mu\text{m}$, 温度 $300\sim 75.6\text{K}$ 之间测量了 PbTe 镀膜材料的红外吸收和反射光谱。实验结果表明: “软特性”PbTe 镀膜材料具有较低的吸收和极小值较低的反射光谱, 对应的波长大于 $40\ \mu\text{m}$ 。

关键词——碲化铅, 光学性质, “软特性”镀膜材料。

1. 引 言

碲化铅是重要的红外镀膜材料, 其透明范围宽(从 $3.8\sim 100\ \mu\text{m}$), 折射率高, 是实际可用的最高折射率材料, 能与多种低折射率材料有良好的配合, 与其它高折射率材料相比, 具有截止带宽, 膜层少, 工艺简单等优点。

由于碲化铅在升华过程中分解, 引起长波自由载流子吸收, 给制备高性能长波滤光片带来困难。国外一般采用充氧或成膜后在空气中烘烤等附加工艺, 其工艺复杂, 膜厚控制误差大。我们发现, 镀层性质很大程度上取决于碲化铅晶体质量, 并找到一种光学性质与涂膜衬底关系较小的含过量碲的优质碲化铅, 称之为“软特性”^[1]材料, 同时还制定出检验原材料质量的方法, 即在特定工艺条件下蒸涂碲化铅单层膜, 观察干涉光谱的透过率, 如果透过率较高, 且与基板温度关系不大, 则称为“软特性”材料, 而随基板温度变化较大的称“普通材料”。一般说来, 单晶膜是晶体材料经过汽—固二相过程所形成, 它的结构, 电导率及光学性质与晶体材料是有区别的, 但我们实验结果和大量镀膜研究表明: 涂层的质量与碲化铅晶体本身的结构、载流子浓度及光学性质有很大的关系。

我们采用改进的勃里奇曼法及汽相输运法进行长晶, 得到优质碲化铅单晶及几种掺杂晶体, 供镀膜用的“软特性”碲化铅及其掺杂的“软特性”材料的折射率达 $n=5.4\sim 5.8$, 消光系数 $k\leq 0.004$, 我们的兴趣是研究晶体参数与膜层性质的关系, 根据晶体参数来预选“软特性”材料, 这是很有意义的工作。为此, 我们测量了晶体的电学、热学及机械学等各种参数。

晶体的光学性质对“软特性”是特别重要的,本文仅根据晶体的光学性质,即晶体的自由载流子吸收光谱和反射光谱来寻找两者的关系.

2. 碲化铅晶体材料的自由载流子吸收光谱

自由载流子吸收系数的经典公式为

$$\alpha = \frac{e^3 \cdot N \cdot \lambda^3}{4\pi^2 c^3 \epsilon_0 n \cdot \mu \cdot m^2}; \quad (1)$$

式中, N 为自由载流子浓度; λ 为入射辐射波长; n 为折射率; μ 为自由载流子迁移率. 图 1 为不同温度下吸收系数与波长的关系. 图 1 中左边三条曲线是浓度为 $P=3.7 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的晶片在三个不同温度下吸收系数 α 与波长 λ 的关系^[2]; 右边三条是本文的实验结果,这是将厚 $40 \sim 300 \mu\text{m}$ 晶片放在 1FS 113 V 型红外傅里叶光谱仪上测量的结果. 假定反射率与载流子浓度、温度及波长均无关,为 0.48 ^[2], 计算出吸收系数与波长的关系. 长波吸收系数 $\alpha = C\lambda^q$, q 随温度下降而上升,与文献[2]一致, q 从 $2.0(293\text{K})$ 增加到 $2.45(75.6\text{K})$. 室温下, $\alpha = C\lambda^2$, 与理论符合得较好. 由图可见,我们样品的吸收系数比文献[2]要低,特别是在长波段,我们的吸收系数要低得多.

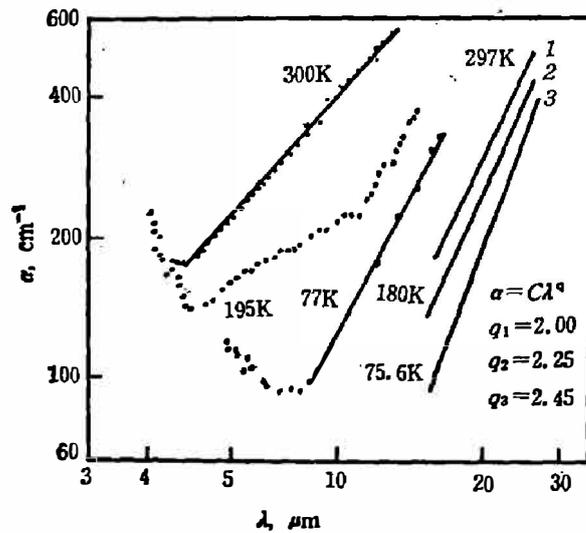


图 1 P 型 PbTe 样品的吸收系数与波长和温度的关系

Fig. 1 The absorption coefficient as a function of wavelength at different temperature for P-type PbTe sample.

3. “软特性”碲化铅晶体的反射光谱

由式(1)可见,降低自由载流子浓度 p , 提高迁移率 μ , 是提高滤光片的质量的关键参数. 这在长波段更为突出. 用等离子反射光谱可以分析晶体材料的自由载流子浓度和迁移率大小. 反射率 R 为

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2)$$

式(2)中, 折射率 n 和消光系数 k 符合下列关系:

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \epsilon_\infty [1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + \gamma^2)]; \\ 2nk = \frac{\epsilon_\infty}{\omega} \left[\frac{\gamma \omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right]; \\ \gamma = \frac{e}{m_s \cdot \mu}; \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中, 等离子体频率为 $\omega_p = \left[\frac{4\pi \cdot p \cdot e^2}{m_s \cdot \epsilon_\infty} \right]^{1/2}$. 反射光谱极小值的位置近似地相当于 ω_p ; 载流子浓度越小, 则等离子体频率 ω_p 越小, 即反射极小值对应的波长较长, 迁移率越大, 则极小值越小.

图2是不同浓度晶片的反射谱. 图中曲线1, 2是文献[3]的实验结果; 曲线3是文献[4]的实验结果; 它们的样品浓度都高于 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 图中曲线a, b, c, d, e, f是我们的实验结果; 由图可见, 反射极小值都位于 $25 \mu\text{m}$ 以远, 表明我们晶体的浓度均小于 $1.5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$. 用前述 ω_p 的公式估算我们的晶片浓度, 结果约为 $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 左右. 曲线e, f的晶体取自被我们镀膜工艺证明为优良的“软特性”晶体.

碲化铅是一种非化学比的半导体化合物, 由相图可见, 在准化学比的溶体中生长的晶体显示出强P型, 具有较高的载流子浓度. 只有加铅才能降低浓度, 然而在铅溶液中生长晶体容易生成金属夹杂物, 这反而对薄膜性能有影响, 但如果在碲化铅中掺入一定量杂质, 例如小于 $10^{19} / \text{cm}^3$ 的镉, 则可以降低其载流子浓度1~2个数量级. 我们通过几种掺杂, 发现对于有的杂质, 适当的掺杂量对改善膜层性能有明显的效果(见图3). 图3是用对应图2中曲线f的材料, 在1mm厚的硅基板上沉积的碲化铅的光学薄膜的透过率光谱图. 基板温度在 $175 \sim 225^\circ\text{C}$ 范围内, 干涉光谱图较为接近, 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.

由图2可见, 具有“软特性”的晶体的反射光谱极小值所处的波长较长, 而且波谷较低. 我们认为尽管晶体材料与经过汽—固两相过程所形成的镀膜层的性质是有区别的, 但我们的结果和大量镀膜研究都表明: 碲化铅晶体本身的结构完整性和载流子浓度之高低与镀膜的质量有很大的关系. 可以用晶片的反射光谱来初步检验材料是否具有“软特性”, 其判

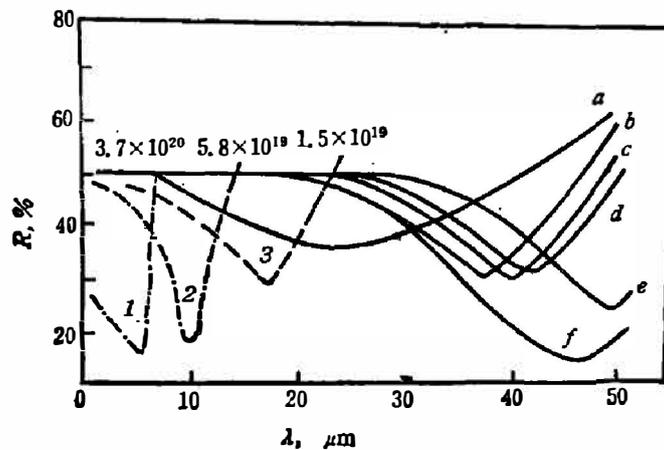


图2 不同载流子浓度的P-PbTe样品在300K的反射率与波长的关系

Fig. 2 Wavelength dependence of the reflectivity at 300K for P-type PbTe samples of various carrier concentrations.

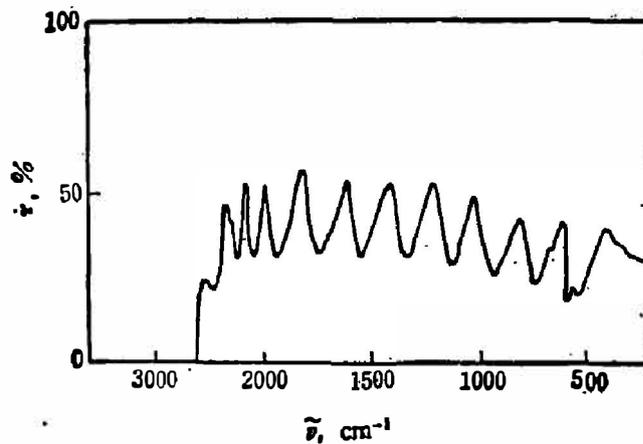


图 3 在硅基板上沉积的碲化铅薄膜的透过比曲线

Fig. 3 Transmittance of PbTe layer deposited on a Si substrate.

据是:适当碲过量的晶体,其反射光谱极小值处的波长大于 $40\ \mu\text{m}$; 及反射极小值低于 30% 的晶体将具有较好的“软特性”。

参 考 文 献

- [1] Yi-Hsun Yen et al., *Applied optics*, **23** (1984), 20: 3597.
- [2] Riedl H. R., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 1: 162.
- [3] Narasimham K. V. et al., *Infrared Phys.*, **23** (1983), 6: 349.
- [4] Jack R. Dixon and Riedl H. R., *Phys Reviv*, **135** (1965), 3A: A873.

EVALUATION OF “MILD” PbTe COATING MATERIALS BY SPECTROSCOPY

ZHANG SUYING

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, China)

ABSTRACT

Infrared absorption and reflectance spectra are measured on p-type PbTe coating materials at wavelengths from 2.5 to $50\ \mu\text{m}$ and at temperatures from 300 to 75.6K . It is observed that the “mild” PbTe material possesses a small absorption and a small plasma reflectivity minimum at wavelengths longer than $40\ \mu\text{m}$.