

文章编号: 1001-9014(2010)06-0424-04

衬底温度对硒碲铅薄膜结构及红外光学性能的影响

陈忠祥^{1,2}, 李斌^{1*}, 张素英¹, 谢平¹, 刘定权¹, 严义焜¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 使用 Bridgman 法生长的 $\text{PbTe}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$ 材料在硅衬底上沉积硒碲铅薄膜, 采用 X 射线衍射 (XRD)、电子扫描显微术 (SEM)、能量散射 X 射线分析 (EDAX) 对薄膜的结构、表面形貌和化学配比进行了分析. 结果表明, 沉积的硒碲铅薄膜为多晶结构, 具有明显的择优取向, 晶粒为矩形. 衬底温度对硒碲铅薄膜的红外光学性能有明显的影 响, 薄膜的折射率在 5.2 到 5.8 之间, 消光系数均小于 0.1, 在波长大于 $6\ \mu\text{m}$ 的红外光谱范围, 一定衬底温度沉积的薄膜消光系数具有 10^{-3} 量级. 研究表明, 硒碲铅材料在红外光学薄膜领域具有应用前景.

关键词: 硒碲铅 ($\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$); 光学常数; 衬底温度; 择优取向

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

INFLUENCE OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON INFRARED PROPERTIES OF LEAD TELLURIUM SELENIDE THIN FILMS

CHEN Zhong-Xiang^{1,2}, LI Bin^{1*}, ZHANG Su-Ying¹, XIE Ping¹,
LIU Ding-Quan¹, YAN Yi-Xun¹

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Thin-films of lead tellurium selenide were evaporated on silicon substrates from a resource of $\text{PbTe}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$ bulk crystal grown by Bridgman method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and energy-dispersive analysis by X-ray (EDAX) were used to characterize the structural and surface morphological properties, as well as chemical compositions of the thin-films. The results indicate that thin-films of lead tellurium selenide have a polycrystalline structure and a preferred orientation during the deposition. It was also revealed that the grains appear as rectangles. By comparison of the optical properties of the thin-films deposited at different substrate-temperatures, it was found that substrate temperature has an important effect on the infrared optical properties of thin-films. The refractive index of the lead tellurium selenide thin-films lies between 5.2 and 5.8, and the extinction coefficient is lower than 0.1. When the wavelength is greater than $6\ \mu\text{m}$, the extinction coefficient of the thin-films is as less as 10^{-3} . It can be inferred that lead tellurium selenide is a potential material to be used in the infrared coatings.

Key words: lead tellurium selenide ($\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$); optical constants; substrate temperature; preferred orientation

引言

长波红外光学薄膜已经广泛应用于航天遥感、天文观测、大气监测、光谱分析等多个技术领域, 同时, 这些应用领域对薄膜的要求也越来越严格. 首先要求膜层材料具有合适的透光光谱范围, 并且在透光范围内有足够小的吸收, 其次要求膜层材料机械性能好, 化学稳定性高, 对环境变化敏感度低. 碲化铅 (PbTe) 作为目前可供实际使用的最高折射率的

红外光学薄膜材料, 因其优异的光学性能, 成为长波红外光学薄膜不可缺少的材料. 碲化铅薄膜的一个内禀缺陷是其机械强度较低. 如何在保证其优异的光学性能的同时, 提高其机械强度, 成为长波红外光学薄膜在实际应用中, 特别是在航天遥感领域中的一个实际问题.

硒碲铅 ($\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$) 属于碲化铅 (PbTe) 和硒化铅 (PbSe) 的固溶材料. 而碲化铅和硒化铅是两种重要的铅的硫属化合物 (lead chalcogenides). 目前以

收稿日期: 2009-12-31, 修回日期: 2010-06-02

基金项目: 国家自然科学基金 60678058 资助项目

作者简介: 陈忠祥 (1984-), 男, 江苏姜堰人, 硕士研究生, 主要研究方向为薄膜光学与技术, E-mail: allen4678@163.com.

* 通讯作者: binli@mail.sitp.ac.cn.

Received date: 2009-12-31, revised date: 2010-06-02

硒碲铅薄膜的光学常数和光学薄膜为背景的相关研究尚未见报道。Darrow 等人^[1]研究表明,硒碲铅体材料的硬度会随着含硒量的增加而增大,并在 $x = 0.7$ 时达到最大值,而这一点正是碲化铅薄膜需要改进之处。研究硒碲铅薄膜的光学性能,获取硒碲铅薄膜的光学常数,以探索硒碲铅材料在红外光学薄膜中的应用前景。

1 实验

采用改进的 Bridgman 熔体法生长硒碲铅 ($\text{PbTe}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$) 材料做为源材料,在国产 KD-500 型光学薄膜镀膜机上沉积硒碲铅薄膜。衬底为 $\Phi 10 \times 0.8\text{mm}$ 双面抛光的硅片,本底真空度为 6.0×10^{-3} Pa,衬底温度分别为 120°C , 150°C , 180°C , 210°C ,铂电阻贴紧衬底以实时监测衬底温度,温度监控精度优于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

使用美国 Perkin Elmer 公司 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪测量硒碲铅薄膜光谱透过率,测量范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} 。采用洛伦兹谐振子模型对测得的透射谱数据在 $2.5 \sim 12 \mu\text{m}$ 光谱范围内进行拟合,获得硒碲铅薄膜的光学常数^[2]。为了验证硒碲铅薄膜的化学配比,使用 Sirion 200 型场发射扫描电子显微镜及配套的能量散射 X 射线分析仪 (Energy-dispersive analysis by X-ray—EDAX),进行薄膜的组分分析和表面观测。采用 D/max2550V 型 X 射线衍射仪进行对硒碲铅薄膜的晶体结构进行了分析,扫描范围 $10^\circ \sim 67^\circ$,步长 0.02° 。

2 实验结果与讨论

2.1 硒碲铅薄膜的晶体结构

不同衬底温度沉积的硒碲铅薄膜 XRD 结果如图 1 所示。从图中可以看到:所有硒碲铅薄膜的衍射峰非常高,主要有 (200) 和 (400) 两个衍射峰,说明所沉积的硒碲铅薄膜具有明显的择优生长,其生长方向与单晶的硅衬底晶体结构具有关联性。因为 120°C 衬底温度沉积的硒碲铅薄膜择优取向性相对较弱,为了便于比较,图 2 给出了其 XRD 结果与碲化铅 PDF 标准卡片的比较。

Grimes 在对硒碲铅体材料的晶体结构进行研究后,提出硒碲铅材料与碲化铅和硒化铅材料具有相似的立方晶体结构, $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 材料的晶格常数随着 Se 含量 x 的变化在 6.452\AA 至 6.126\AA 之间线性变化^[3]。我们的结果发现硒碲铅薄膜的衍射峰位较之碲化铅标准峰位有所偏移,通过计算晶格常数发

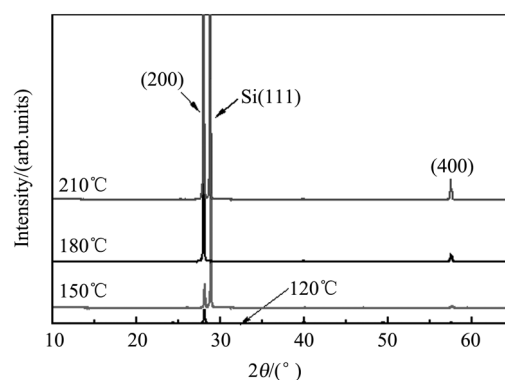


图 1 不同衬底温度沉积的硒碲铅薄膜 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of thin-films of lead tellurium selenide deposited at 120°C , 150°C , 180°C , 210°C

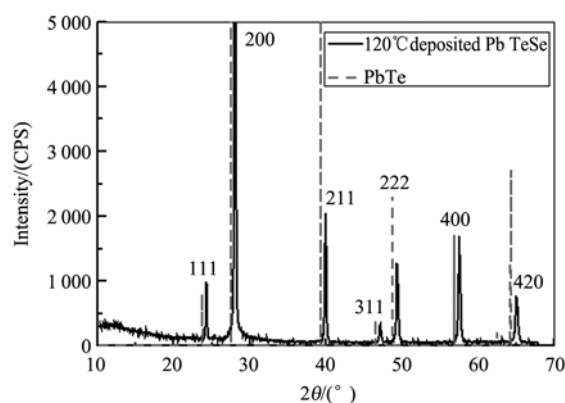


图 2 硒碲铅薄膜 XRD 结果与碲化铅标准卡片比较
Fig. 2 A comparison of XRD patterns between thin-film of lead tellurium selenide and PbTe PDF card

现并不符合 $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 晶格常数随着 Se 含量 x 变化而线性变化的规律。

2.2 硒碲铅薄膜的化学配比和表面形貌

虽然采用的源材料是 Bridgman 法熔体生长的 $\text{PbTe}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$,经过蒸发过程到薄膜的沉积,由于各组元蒸汽压的不同,薄膜的化学配比将发生变化。

表 1 给出了使用能量散射 X 射线分析仪 (EDAX) 对衬底温度 150°C 沉积的硒碲铅薄膜化学配比的分析结果。可以得出 Pb、Te、Se 三种元素的摩尔百分比为 Pb:Te:Se = 46.0:48.4:5.6,这意味着 Se 和 Te 的摩尔比变化为 10:90,即经过蒸发沉积后,硒碲铅薄膜中的硒所占比例不同于源材料中所占比例,可能会有所增加。

我们对碲化铅和碲碲铅薄膜的前期研究工作也表明:经过蒸发沉积后,碲化铅和碲碲铅薄膜中碲所占比例较源材料中有所增加^[4-5]。这些结果可能表明碲原子在硅衬底的粘附性优于铅原子,而硒原子

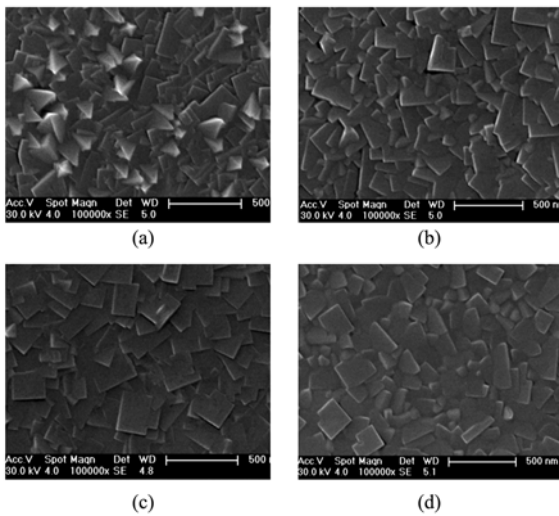


图3 不同衬底温度下硒碲铅薄膜的形貌(放大 10000 倍)
(a)120°C (b)150°C (c)180°C (d)210°C

Fig. 3 SEM images of thin-films of lead tellurium selenide deposited at (a) 120°C (b) 150°C (c) 180°C (d) 210°C

的粘附性又优于碲原子. 或许, 仅仅是因为三种组元的蒸汽压不同造成的.

使用扫描电子显微术 (SEM) 对不同衬底温度沉积的硒碲铅薄膜表面形貌进行分析, 结果如图 3 所示. 可以发现衬底温度对表面晶粒的影响不大, 120°C 衬底温度沉积的硒碲铅薄膜表面晶粒呈现锥形形状, 其他衬底温度沉积的薄膜表面晶粒都呈现矩形形状, 大小为几十纳米至几百纳米.

2.3 硒碲铅薄膜的光学性能

采用傅里叶变换红外光谱仪测量不同衬底温度沉积的硒碲铅薄膜光谱透过率, 结果如图 4 所示. 由于实验采用的是硅衬底, 其在 1.5 μm 到 8.5 μm 光谱范围具有最好的透射率, 因此只列出了这一光谱范围的硒碲铅薄膜透射光谱. 将通带的短波一侧透过率为峰值的一半所对应的波长定义为短波吸收边, 则从图中可以看出硒碲铅薄膜的短波吸收边在 3.5 μm 左右; 而长波吸收边由于衬底的限制, 不能得到. 在 3.5 μm 到 8.5 μm 之间并无特别的吸收峰.

采用洛伦兹谐振子模型对硒碲铅薄膜透射光谱进行拟合, 得出折射率 n 和消光系数 k , 如图 5 所示. 结果表明, 硒碲铅薄膜折射率 n 随衬底温度变化而变化较大, 各衬底温度下沉积的薄膜折射率 n 在 5.2 至 5.8 之间. 同时, 硒碲铅薄膜消光系数 k 都比较小, 均在 0.1 以下, 尤其值得注意的是, 在 150°C 衬底温度沉积的薄膜消光系数 k 在波长大于 6 μm 的红外光谱范围到达 10^{-3} 量级, 这让我们看到了硒碲铅薄膜应用于红外光学薄膜的希望.

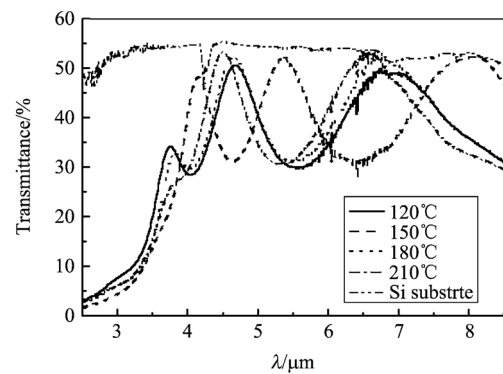


图4 不同沉积温度硅衬底硒碲铅薄膜 2.5 ~ 8.5 μm 光谱透过率曲线

Fig. 4 Transmittance in the spectral range of 2.5 and 8.5 μm of thin-films of lead tellurium selenide deposited at different temperature on silicon substrates

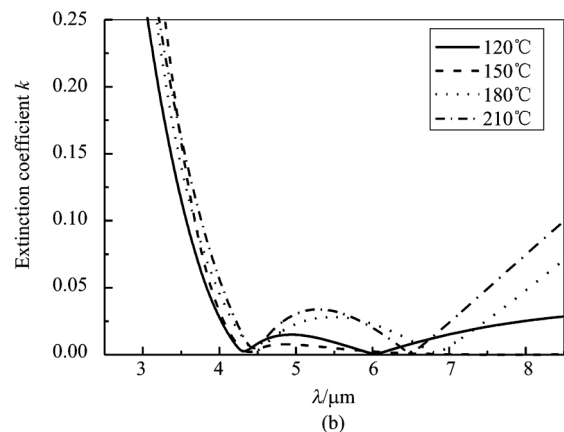
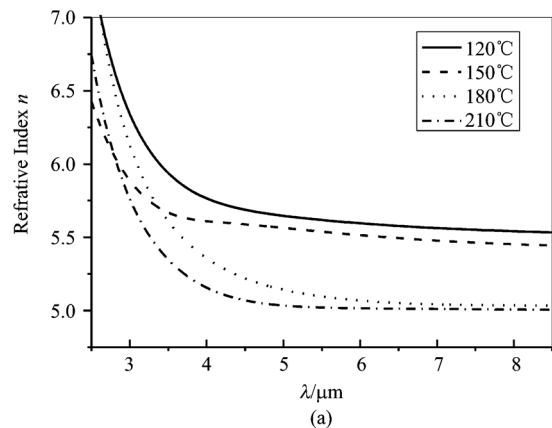


图5 不同衬底温度的硒碲铅薄膜的光学常数 (a) 折射率 (b) 消光系数

Fig. 5 Optical constants of thin-films of lead tellurium selenide deposited at different temperature (a) refractive index (b) extinction coefficient

3 结论

通过对不同衬底温度沉积的硒碲铅薄膜所做的
(下转 439 页)

同时,需要选择不同的 N-DBR 反射率才能使器件的输出特性得到优化. VCSEL-B 的 N-DBR 反射率较 VCSEL-A 有所下降,但当其有源区直径较小时具有更好的性能;VCSEL-A 的 N-DBR 反射率较高,适合制成有源区直径较大的器件.

5 结论

理论分析的结果表明,DBR 反射率的改变对不同有源区直径的 VCSEL 的阈值电流、输出功率等振荡特性参数会产生不同程度的影响.因此针对有源区直径不同的 VCSEL 应采用不同的 DBR 反射率使其输出特性得到优化.对具有不同 N-DBR 反射率的 VCSEL 进行的器件测试结果有效验证了该结论.根据计算以及器件测试的结果可以预期,合理选择相应的器件结构参数同时采用性能更好的散热装置,能够使 980nm 高功率 VCSEL 的输出特性得到进一步优化.

REFERENCES

- [1] Iga K, F Koyama, Kinoshita S. Surface emitting semiconductor lasers[J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 1988, **24** (9):1845—1855.
- [2] Raja M Y A, Brueck S R J, Osinski M, et al. Resonant periodic gain surface-emitting semiconductor lasers[J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 1989, **25**(6):1500—1512.

(上接 426 页)

研究,发现硒碲铅薄膜的折射率 n 在 5.2 到 5.8 之间,消光系数 k 均小于 0.1,其中 150℃ 衬底温度沉积的薄膜消光系数 k 在波长大于 6 μm 的红外光谱范围到达 10^{-3} 量级.所得到的硒碲铅薄膜为多晶结构,晶粒呈矩形形状,薄膜的生长具有明显的择优取向.

REFERENCES

- [1] Darrow M S, White W B, Roy R. Micro-indentation hardness variation as a function of composition for polycrystalline solutions in the systems PbS-PbTe, PbSe-PbTe and PbS-PbSe[J]. *Journal of Materials Science*, 1969, **4** (4), 313—

- [3] Chao-Kun L, Tandon A, Djordjev K, et al. High-speed 985nm bottom-emitting VCSEL arrays for chip-to-chip parallel optical interconnects[J]. *IEEE Selected Topics in Quantum Electronics*, 2007, **13**(5):1332—1339.
- [4] Corzine S W, Geels R S, Scott J W, et al. Design of Fabry-Perot surface-emitting lasers with a periodic gain structure[J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 1989, **25** (6):1513—1524.
- [5] Michalzik R, Grabherr M, Jaeger R, et al. Progress in high-power VCSELs and arrays[J]. *SPIE Optoelectronic Materials and Devices*, 1998, **3419**:187—195.
- [6] Jin Zhen-Hua, Sun Yan-Fang, Ning Yong-Qiang, et al. 980nm high power bottom emitting VCSELs[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (金珍花,孙艳芳,宁永强,等.980nm 大功率垂直腔底发射激光器. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (1):61—64.
- [7] Seurin J-F, Ghosh C L, Khalfin V, et al. High-power vertical-cavity surface-emitting arrays[J]. *SPIE High-Power Diode Laser Technology and Applications VI*. 2008, **6876**:001—009.
- [8] Nagarajan R, Bowers J E. Effects of carrier transport on injection efficiency and wavelength chirping in quantum-well lasers[J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 1993, **29** (6):1601—1608.
- [9] Yu S F. *Analysis and design of vertical cavity surface emitting lasers*[M]. New York: Wiley 2003.
- [10] DeTemple T A, Herzinger C M. On the semiconductor laser logarithmic gain-current density relation[J]. *IEEE J. Quantum Electronics*, 1993, **29**(5):1246—1252.
- [11] Coldren L A, Corzine S W. *Diode lasers and photonic integrated circuits*[M]. New York: Wiley 1995.

319.

- [2] Li B, Jiang J C, Zhang S Y, 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.
- [3] Grimes D E. The Pb-PbTe-PbSe subternary system[J]. *Trans. Metal. Soc., AIME*, 1965, **233** (7):1442—1444.
- [4] Li B, Zhang S Y, Zhang F S, et al. Crystal structure, morphology, depth profile of elements and mid-infrared optical constants of 'mild' lead telluride film[J]. *Appl. Phys. A*. 2003, **76**(6):965—968.
- [5] Li B, Zhang S Y, Liu D Q, et al. Homogeneity of composition in evaporated $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ thin films[J]. *Proceedings of the SPIE*, 2005, **5964**:275—279.