

红外探测器用 PbSe 薄膜的研究现状

孙喜桂, 高克玮, 庞晓露, 杨会生

(北京科技大学 材料学院, 北京 10083)

摘要: PbSe 薄膜作为一种窄禁带半导体材料, 因其具有优异的室温光电敏感性和响应度而被广泛用于制造硒化铅红外探测器。本文归纳和总结了 PbSe 薄膜的性能特点、制备工艺、后期处理工艺、理论研究方向以及国内外 PbSe 红外探测器的研究现状等内容, 并在此基础上, 探讨了 PbSe 红外探测薄膜材料及器件未来可能的发展方向。

关键词: PbSe 薄膜; 制备工艺; 后处理工艺

中图分类号: TN36 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2016)12-1005-15

Research Status of Lead Selenide Thin Films Used for Infrared Detectors

SUN Xigui, GAO Kewei, PANG Xiaolu, YANG Huisheng

(Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Lead selenide thin films are typical narrow band gap materials, which are widely used as the photosensors in the infrared detectors due to their excellent photoelectric sensitivity and responsivity even at room temperature. The typical properties, preparation technologies, post-treatment methods, theoretical researches and lead selenide infrared detectors research status of the lead selenide thin films are concluded and summarized in this paper. Besides, the future development directions of lead selenide thin films are discussed based on the conclusions.

Key words: lead selenide thin film, preparation technology, post-treatment technology

0 引言

红外探测作为红外技术领域的一个重要分支, 已经渗透到我们生活的多个方面, 在扫描、监测、定位、预警等领域有极其广泛的应用^[1]。由于红外辐射(0.76~1000 μm)处于人眼不可见的光谱范围, 必须借助于红外探测系统才能进行观察。完整的红外探测系统包括: 红外光学探测器、信息处理器、扫描与伺服控制部件、显示装置、信息输出接口、中心计算机和激光测距等装置^[2]。而红外探测器作为其中的核心部件, 其性能直接决定整个红外探测系统的使用性能。

目前, 多数红外探测器要在低温制冷条件下, 才能实现高的红外探测率。而硒化铅(PbSe)薄膜红外探测器作为一种能在室温条件下保持较高灵敏度和响应率的光导型红外探测器具有广泛的应用前景。另一方面, 尽管 PbSe 薄膜红外探测器研制成

功较早, 技术相对较成熟, 但与国外同类产品相比, 我国所生产的 PbSe 红外探测器仍存在工作稳定性较差、成本较高、制备工艺有待完善等问题。尤其是在红外探测率方面, 国内产品($10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$)比国外同类产品($10^9 \sim 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$)低 1~2 个数量级, 研制高性能 PbSe 红外探测器对于我国武器装备的发展具有一定的促进作用^[3]。

传统的 PbSe 薄膜制备工艺主要有化学浴沉积、分子束外延、真空蒸发沉积等技术, 但上述制备工艺各有利弊, 改进现有制备方法或开发新型制备方法一直是科研工作者的研究重点^[4]。相对来说, 真空磁控溅射技术是一种较新的半导体薄膜制备技术, 该方法具有成本低、易操作、适用于制备大面积均匀薄膜等优点, 在半导体薄膜制备方面有极大的应用潜力。目前, 采用磁控溅射法制备 PbSe 薄膜的研究相对较少, 对于溅射 PbSe 薄膜的生长机制、膜层结构、光学及光电性能的研究不够深入。而且,

收稿日期: 2015-12-02; 修订日期: 2016-10-13.

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.

基金项目: 国家自然科学基金(51271022), 中央高校基本科研业务费专项资助项目(FRF-TP-14-008A2)。

关于提高溅射 PbSe 薄膜光电敏感性的处理手段及其机理的报道也很有限^[5]。另外, 半导体薄膜的生长机制是决定其光学和光电性能的关键, 深入研究和分析 PbSe 薄膜在不同条件下的生长机制及其对光学和光电性能的影响规律, 对于制备高性能 PbSe 红外探测器薄膜具有重要的指导意义。

本文综述了红外探测器用 PbSe 薄膜材料的研究现状, 并重点总结了 PbSe 薄膜制备工艺、后期处理、掺杂处理、理论模拟等方面的研究热点。另外, 本文探讨了未来 PbSe 薄膜材料的发展趋势, 以为制备高性能 PbSe 红外探测器薄膜提供良好的理论指导。

1 PbSe 简介

硒化铅 (PbSe) 作为一种具有 NaCl 结构的窄禁带半导体材料 (如图 1 所示), 其禁带宽度在室温条件下为 0.27 eV, 而在绝对零度条件下可降低到 0.17 eV。此外, 通过改变 PbSe 材料的微观结构或成分可实现对其禁带宽度的调控^[6]。

PbSe 材料具有较大的激子玻尔半径 (46 nm) 和较高的介电常数 ($\epsilon(0)=210$, $\epsilon(\infty)=22.9$, 300 K)^[7], 使其在 1~5 μm 中红外光谱波段有强烈的吸收和响应。尤其需要注意的是, 与 PbS、PbTe 等其他 IV-VI 族半导体材料相比, PbSe 类红外探测器在室温下仍保持较高的红外探测率和灵敏度, 这极大地拓宽了 PbSe 半导体探测器的应用范围^[8]。另一方面, 通过掺杂其他元素 (如 Te、In、Sn、O、S、……), 可显著改变 PbSe 薄膜的禁带宽度及光谱吸收范围, 从而实现不同探测水平器件的制备^[9-10]。

目前 PbSe 类红外材料被广泛用于制造红外探测器、太阳能电池、激光发射器、热电转换器等半导体器件。该材料在国防及工、农业建设中得到了大规模应用, 在过去几十年中受到了科学界的广泛重视^[11]。2008 年, PbSe 类红外探测器全球市场份额约为 7000 万美元, 但到 2015 年, 该类探测器的

市场份额已激增至 9 亿美元, 成为非制冷红外探测器领域的重要产品类型^[12]。

2 PbSe 薄膜研究现状

目前对 PbSe 材料的研究, 美国、英国等发达国家走在前列, 现已有先进的 PbSe 红外探测器出售。而我国由于对 PbSe 半导体材料的研究起步晚, 再加上制备设备落后, 与国际先进水平还有很大的差距。尤其是在峰值探测率方面, 我国 PbSe 类红外探测器比国外同类产品低 1~2 个数量级, 器件性能有待进一步提高^[13-15]。

目前, 国内对于 PbSe 材料的研究主要集中在 PbSe 纳米材料的制备及性能提升等方面。例如, 中国科技大学结构研究实验室采用声化学的方法, 在 PbCl₂ 和含硒乙二胺溶液中合成了具有立方相的 PbSe 纳米颗粒^[16]; 重庆光电技术研究所和西北工业大学分别用电子束蒸发和脉冲激光沉积法制备出了表面质量较高的 PbSe 薄膜材料^[11,17]; 浙江大学则在 BaF₂(111) 基体上采用分子束外延方法制备出了表面为螺旋状或者三棱锥状的 PbSe 纳米结构^[18]。但上述研究都局限在制备工艺改进或创新, 以及材料性能表征等方面, 并没有进一步的理论及实际应用研究。

最初, 多数 PbSe 探测器应用的是 PbSe 块体材料, PbSe 薄膜的应用相对较少^[19]。但大量研究表明, 薄膜材料不但具有探测率高、光谱范围宽等优点, 而且成本相对较低, 是未来 PbSe 红外探测器领域的主要发展方向。美国 Teledyne Judson Technologies 公司新开发的 J14P 系列室温 PbSe 探测器采用的即是 PbSe 薄膜, 此类探测器具有优异的性能, 峰值探测率达到其他同类产品的 2~3 倍 (如图 2 所示)^[20]。由此可见, PbSe 薄膜探测器相比于块体探测器的性能有很大的提高, 因此制备出高质量的 PbSe 薄膜是扩大 PbSe 探测器应用范围的关键。

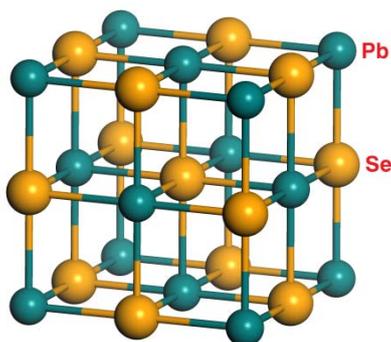


图 1 PbSe 的晶体结构及第一布里渊区

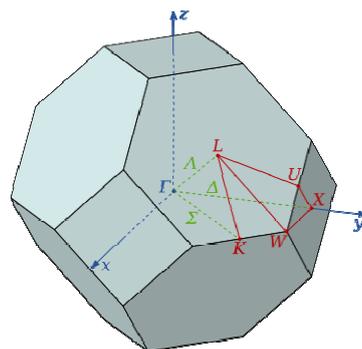


Fig.1 Crystal structure and Brillouin zone of PbSe

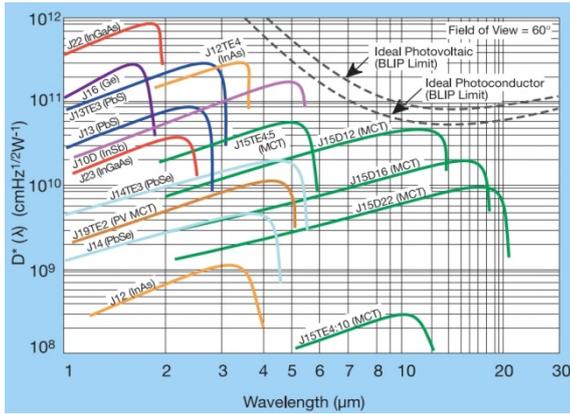


图2 Teledyne Judson Technologies 公司(美国)薄膜红外探测器的性能比较¹

Fig.2 Detectivity of the typical infrared detectors produced by the Teledyne Judson Technologies company (USA)

2.1 PbSe 薄膜制备方法

如前所述, 早先多数 PbSe 探测器应用的是 PbSe 块体, PbSe 薄膜的应用相对较少。研究发现, PbSe 薄膜探测器相比于块体探测器的性能有很大的提高, 而实现性能提高的关键是制备出高质量的 PbSe 薄膜^[21]。

大量研究表明, 在 PbSe 薄膜的制备过程中, 衬底和薄膜的晶格常数和热膨胀系数的差异对外延生长薄膜质量的影响最大, 需要选择与其性能相匹配的基体材料或者是通过生长缓冲层来解决薄膜与基片的晶格失配问题, 如表 1 所示为 PbSe 和常用基体的一些物理常数比较^[6, 22-23]。

表 1 PbSe 及其常用基体的部分特性参数 Table 1 Characteristic parameters of PbSe and typical substrates

材料	晶格常数/Å	熔点/K	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
PbSe	6.124	1354	19.4
Si	5.431	1685	2.6
CaF ₂	5.464	1633	19.1
BaF ₂	6.200	1553	19.8
GaAs	5.653	1511	8.7

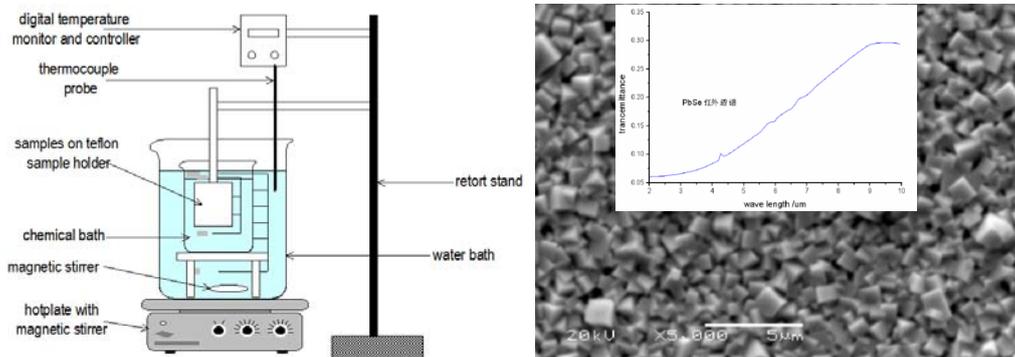


图3 化学浴沉积装置原理图及所制 PbSe 薄膜的微观形貌和红外透射光谱(插图)

Fig.3 Schematic diagram of the chemical bath deposition devices (left) and the surface morphology of the obtained PbSe thin films (right). The inset shows the transmittance spectrum of the PbSe thin film prepared by the chemical bath deposition

自 20 世纪 40 年代 PbSe 红外探测器被研制成功以来, 科研工作者已经运用多种方法制备出 PbSe 薄膜。到目前为止, PbSe 薄膜的制备工艺主要有化学浴沉积法 (chemical bath deposition, CBD)^[24-26]、电化学沉积法 (electrochemical deposition, ECD)^[27-29]、分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)^[30-31]、真空气相沉积法 (vapor phase deposition, VPD)^[32]、原子层沉积法 (atomic layer deposition, ALD)^[33] 和溅射沉积法 (sputtering deposition)^[34] 等。

1) 化学浴沉积法 (CBD)

化学浴沉积法是一种制备 PbSe 薄膜的传统方法, 又被称为“标准”方法。该方法的原理是将样品浸入含有欲沉积物质前驱体的溶液中, 经历形核和晶粒长大两个基本过程后, 在样品表面形成薄膜, 其装置如图 3^[35] 所示。

中国空空导弹研究院光电所的陈凤金、司俊杰等人^[35-38] 采用化学浴法成功制备出 PbSe 多晶薄膜, 并详细研究了原料类型、溶液成分及温度对 PbSe 膜层光电性能的影响。其研究表明: 以硒粉为原料并且温度较高时, 所制成的薄膜颗粒度较大 (约为 1 μm), 而以硒脲为原料制成的薄膜颗粒度较小 (约为 0.3 μm), 如图 3 所示, 但小颗粒薄膜红外吸收边存在蓝移现象, 不利于膜层光电性能的提高。另一方面, 采用化学浴法制备的 PbSe 多晶薄膜电阻变化率普遍较低, 最高仅为 15%, 性能仍有待提高。

目前，化学浴沉积法主要被大量科研院所以及 Agiltron（美国）、Cal Sensor（美国）、Hamamatsu（日本）、New England Photoconductor（美国）及 Teledyne Judson Technologies（美国）等主要 PbSe 探测器制造公司所采用，但受制于化学浴沉积法实际操作过程中的问题，该方法目前无法制备大阵列 PbSe 探测器。

2) 电化学沉积法 (ECD)

电化学沉积属于液相法的一种，其基本原理是：电沉积过程中，阴极附近溶液中的金属离子放电形成更低价的金属离子或金属单质，其中金属单质可直接通过电结晶而沉积到阴极上，而更低价的金属离子则可通过与溶液中的阴离子结合形成沉淀而在阴极沉积，其装置如图 4 所示^[39]。电化学沉积法具有操作简单、成本较低及易实现大规模生产等优点，但由于电化学反应过程复杂，膜层中不可避免地会存在大量的杂质，影响膜层质量。另外，采用电化学沉积制备 PbSe 薄膜时，一般采用 Pb(NO₃)₂、SeO₂ 及 HNO₃ 混合溶液作为电解液，在常温下将清洗好的基片浸没在电解液中，在很小的负电势下阴极沉积出薄膜。常温下沉积的薄膜一般为非晶态，制得的薄膜必须在一定的温度下退火处理后，方可形成具有较好晶体结构及性能的面心立方 PbSe 薄膜。

Ivanova 等人^[40]在 n-Si(100)单晶材料上用电化

学沉积法成功在 Pb(NO₃)₂、SeO₂ 及 HNO₃ 混合溶液中制备出了纳米尺度的 PbSe 薄膜材料。图 4 即为在 n-Si(100)单晶上沉积的 PbSe 薄膜表面微观形貌，可以看出 PbSe 颗粒的尺寸均匀，基本小于 200 nm。但是这种颗粒与基体的结合仅仅是物理吸附，附着力很差，不适合制备长寿命元器件。另一方面，电化学法所制 PbSe 薄膜中不可避免地存在大量杂质，这不利于器件的工作稳定性。

3) 分子束外延法 (MBE)

分子束外延技术是由美国贝尔实验室的 J. R. Arthur^[41]和 A. Y. Cho^[42]在 1968 年开创的，主要应用于半导体单晶材料的制备。分子束外延是一种物理沉积单晶薄膜方法。在超高真空腔内，源材料通过高温蒸发、辉光放电离子化、气体裂解，电子束加热蒸发等方法，产生分子束流。入射分子束与衬底交换能量后，经表面吸附、迁移、成核、生长成膜，如图 5 所示。

Muller 等人^[43]用 MBE 法成功在 Si(111)和(100)基片上外延生长了 PbSe 薄膜。McCann 等人^[44]则采用 MBE 和 LPE 相结合的方法在 Si 基片上通过生长缓冲层制备出高质量的 PbSe 薄膜。Gautier^[45]通过在硒气氛下对 CaF₂ 缓冲层回火处理得到了成膜质量更好的 PbSe 薄膜，但其电学性能不容易控制，同时薄膜的表面形貌易受沉积速率的影响。

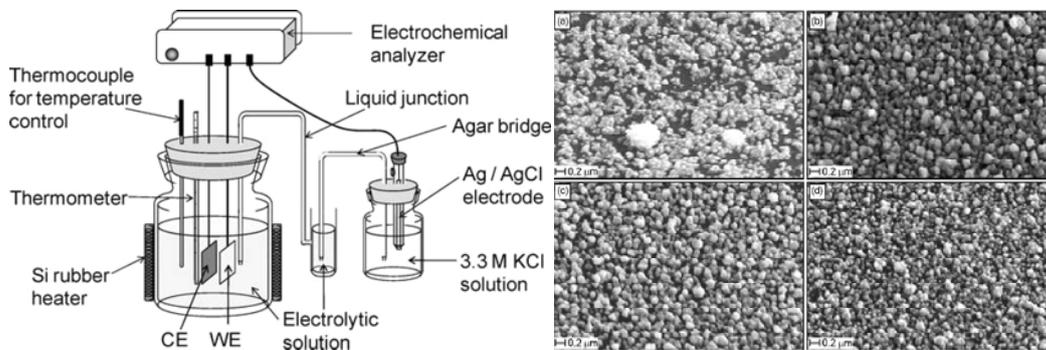


图 4 电化学沉积装置原理图及不同电位下沉积的 PbSe 薄膜表面微观形貌

Fig.4 Schematic diagram of the electrochemical deposition devices (left) and the surface morphology of the obtained PbSe thin films (right)

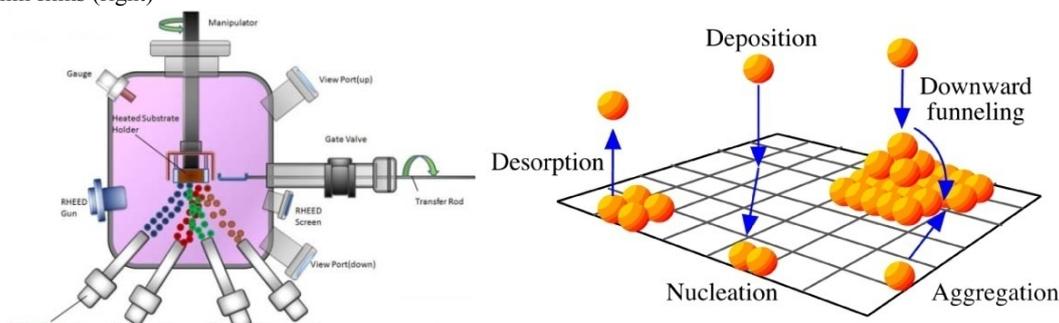


图 5 分子束外延设备原理图及成膜过程示意图

Fig.5 Schematic diagram of the molecular beam epitaxy devices (left) and the growth process of the thin films deposited by MBE method (right)

通常, 分子束外延是在高真空或超高真空 ($< 10^{-8}$ Pa) 环境下进行的, 并且膜层生长速率很低 ($< 3000 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$), 这一方面保证了膜层的纯净度, 但另一方面也对超高真空和工艺过程要求非常严格, 使得整个硬件系统较复杂且运行费用较高。基于以上原因, 目前采用分子束外延技术制备 PbSe 薄膜的研究主要集中在部分高校和科研院所, 实际大规模生产中应用较少。

4) 真空气相沉积法 (VPD)

真空气相沉积是一种热蒸发沉积和后续热处理相结合的方法。作为一种新兴的半导体沉积技术, 该方法具有重复性好、成本低、适于制备大面积均匀产品等优点, 其发展过程如图 6 所示^[32]。

目前, 真空气相沉积技术已经被应用于半导体薄膜的商业化生产, 其中 New Infrared Technology 公司 (西班牙) 是唯一一家采用该技术制备 PbSe 薄膜探测器的公司, 图 7 为该公司的 PbSe 薄膜红外探测器外形及光谱探测率^[32]。当然, 真空气相沉积技术也存在一系列缺点, 其中最主要的是膜基结合力较差, 产品寿命较低。这主要是由于沉积过程中, 颗粒能量较低, 无法与基体形成牢固的结合所致。

5) 原子层沉积法 (ALD)

原子层沉积是一种可以将物质以单原子膜形式一层一层的镀在基底表面的方法。原子层沉积与普

通的化学沉积有相似之处, 但在原子层沉积过程中, 新一层原子膜的化学反应是直接与之前一层相关联的, 这种方式使每次反应只沉积一层原子, 具体过程如图 8 所示。

由于薄膜是一层一层生长的, 膜层厚度仅与循环次数有关, 因此原子层沉积法可精确控制膜层厚度。图 9 为 Pillai^[46]等人采用 ALD 法制备的 PbTe 和 PbSe 在不同循环次数时的显微照片, 膜层厚度和形貌均随循环次数的变化而变化。研究发现, PbTe 和 PbSe 薄膜的生长方式还显著地受到温度的影响, 温度较高时 ($> 210^\circ\text{C}$), 膜层容易以岛状方式生长, 不利于形成均匀致密的薄膜。

尽管原子层沉积法具有很多优点, 但仍存在较多不足之处, 其中最重要的一点是: 膜层沉积速率慢, 制备过程耗时。另外, 如果膜层沉积过程中反应不彻底, 就会在膜层中产生大量杂质, 影响膜层质量。

6) 溅射沉积法

真空溅射沉积法是物理气相沉积法 (physical vapor deposition, PVD) 的一种, 它是指固体靶中的原子被高能离子 (Ar^+) 撞击离开靶材表面, 而沉积在基片表面 (如半导体芯片、玻璃、陶瓷、金属及塑料等) 形成薄膜的技术, 其设备和原理如图 10 所示^[47]。

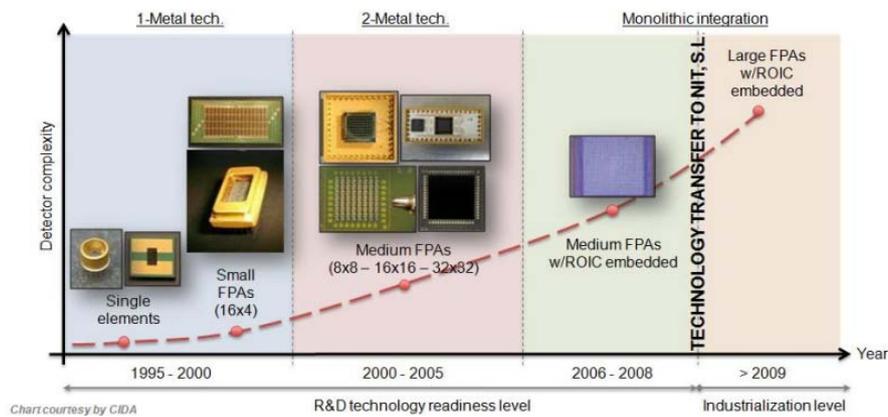


图 6 VPD 技术的发展过程 Fig.6 Development process of the vapor phase deposition (VPD) technique



图 7 New Infrared Technology 公司 (西班牙) PbSe 薄膜红外探测器及光谱探测率

Fig.7 PbSe thin film infrared detector and its detectivity produced by New Infrared Technology company (Spain)

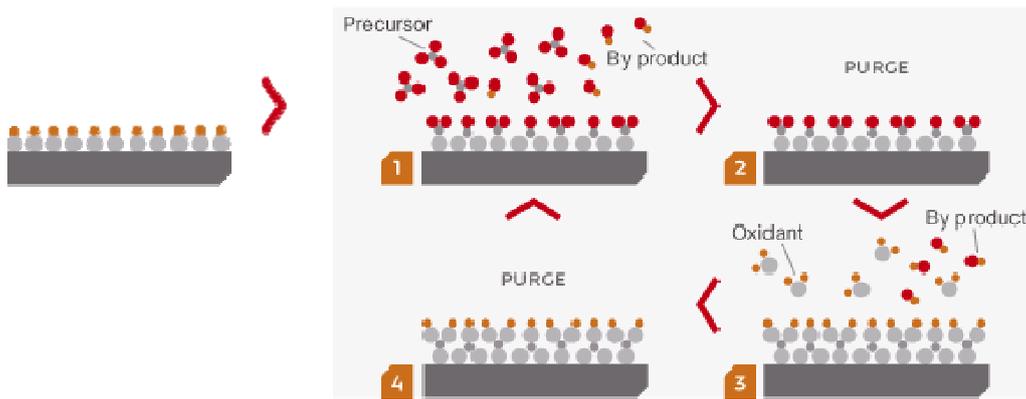
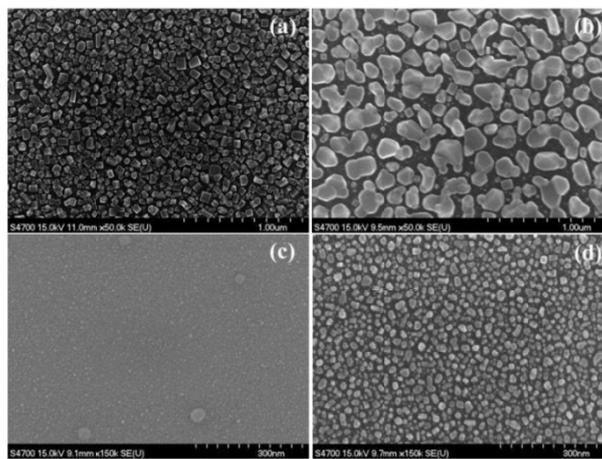


图8 ALD制备半导体薄膜的过程原理图

Fig.8 Schematic diagram of the thin film growth process deposited by atomic layer deposition (ALD) method



(a) PbTe 700 次; (b) PbTe 3000 次; (c) PbSe 1000 次; (d) PbSe 4000 次

(a) PbTe 700 cycles; (b) PbTe 3000 cycles; (c) PbSe 1000 cycles; (d) PbSe 4000 cycles

图9 采用ALD法制备的PbTe和PbSe薄膜在不同循环次数时的FE-SEM显微照片

Fig.9 Surface morphology FE-SEM images of the PbTe and PbSe thin films prepared by the ALD method with different cycles

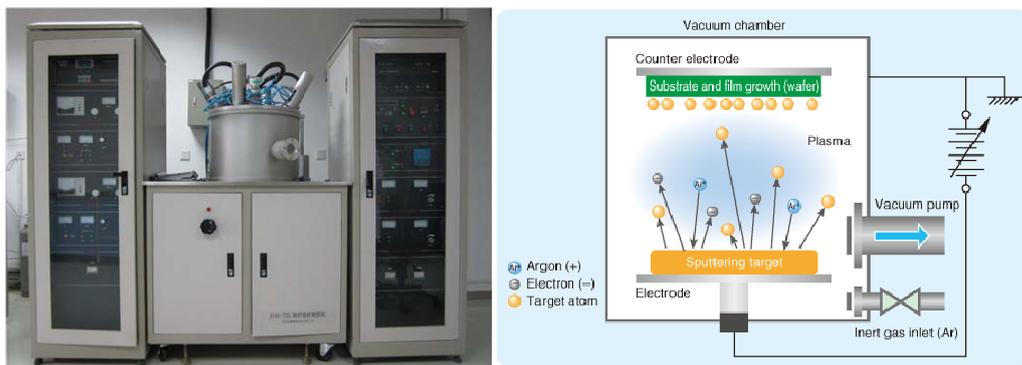


图10 溅射镀膜系统及溅射镀膜沉积原理图

Fig.10 Magnetron sputtering system and the schematic diagram of the sputtering process

真空溅射的优点是在较低的温度下制备高熔点材料的薄膜，并且在制备合金和化合物薄膜的过程中保持原组成不变，所以在半导体器件和集成电路制造中已获得广泛的应用。最初出现的真空溅射镀膜技术是直流二级溅射，其后又陆续发展了直流三级溅射、四级溅射、磁控溅射等溅射沉积技术。

其中磁控溅射技术因其等离子体离化率高、沉积速率快、应用范围广等优点而备受关注，其磁控靶结构和溅射原理如图11所示^[48]。

如图所示，磁控溅射沉积是在二级溅射中增加一个平行于靶表面的封闭磁场，借助于靶表面上形成的正交电磁场，把二次电子束缚在靶表面的特定

区域,以此来增强电离效率,增加离子密度和能量,从而实现高速率溅射成膜的过程。

磁控溅射沉积技术根据溅射电源的不同可分为直流 (direct current, DC) 磁控溅射、中频 (medium frequency, MF) 磁控溅射和射频 (radio frequency, RF) 磁控溅射 3 类, 其特点如表 2 所示^[49]。

总的来说,相对于其他半导体薄膜沉积工艺(如 MBE、ALD 等),磁控溅射技术是一种较“脏”的技术,其所制半导体薄膜内晶体缺陷较多。但该技术便于大面积镀膜,应用上有实际的意义,如薄膜太阳能电池、光学膜、透明电极、自清洁薄膜等已开始采用磁控溅射法制备。近年来,关于磁控溅射法制备 PbSe 半导体薄膜的研究也日益增多。Jung 等人^[50]采用射频磁控溅射沉积方法在 SiO₂/Si 基体上制备了 PbSe 薄膜,其研究表明,采用射频磁控溅射方法可制备出柱状晶结构的 PbSe 薄膜,膜层主要取向为[111]和[222]。而且与块体材料相比,PbSe 薄膜的吸收及发射光谱存在明显的蓝移,有利于提高该类探测器的使用温度范围。

除上述方法外,近年来又陆续发展了脉冲激光沉积法 (pulsed laser deposition, PLD)^[51]、化学气

相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)^[52-53]、热壁沉积法 (hot-wall deposition, HWD)^[54]以及一些改进方法^[55-59]。

2.2 PbSe 薄膜性能研究

近年来,除创新和改进薄膜制备工艺外,对于如何提高 PbSe 薄膜的性能(主要指光电和热电性能),科研工作者们也进行了大量理论和实验研究^[60-63]。目前,研究的重点主要集中在新材料的开发及后期处理方法的改进等方面。

研究发现,对于 PbSe 薄膜材料,单纯改进制备工艺并不能很好的改善其性能,故而新材料的研究成为近年来关注的焦点。此处的“新材料”是指以 PbSe 为基质材料,通过掺杂其他元素或后期处理等手段,制备新的三元或多元 PbSe 类半导体薄膜材料。

2.2.1 掺杂

掺杂 (doping) 是指向一种材料 (基质) 中,掺入少量其他元素或化合物,以使材料 (基质) 产生特定的电学、磁学、光学和光电性能,从而具有实际应用价值或特定用途的过程^[64]。该技术是半导体制造工艺中,最常用的一种改进基体材料性能的

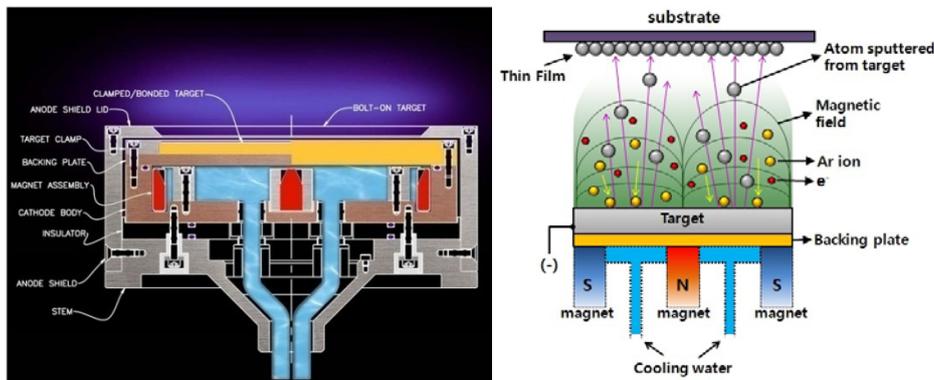


图 11 磁控溅射阴极靶结构及磁控溅射原理图

Fig.11 Structure of the magnetron sputtering target and the schematic diagram of the magnetron sputtering process

表 2 三种磁控溅射类型的比较 Table 2 Comparison of the DC, MF and RF sputtering

项目	直流磁控溅射	中频磁控溅射	射频磁控溅射
电源频率	-	40 kHz	13.56 MHz
电源价格	便宜	一般	昂贵
靶材要求	导体	无限制	无限制
抗靶中毒能力	弱	强	强
靶材利用率	15%~30%	30%~70%	30%~70%
主要应用	金属膜	金属、化合物膜	金属、化合物、陶瓷膜
优点	沉积速率高	工作稳定, 无打弧现象, 溅射速率快	可溅射绝缘体材料
缺点	易打弧, 不稳定, 靶材利用率低	设备的要求较高, 工作压强范围很窄	设备较复杂, 成本高

方法。目前，对于 PbSe 半导体薄膜的掺杂研究比较广泛，主要的掺杂元素有 Te^[65]、Sn^[66]、S^[67]、In^[68]、Cd^[69]等。

早期，关于 PbSe 薄膜掺杂的研究多以三元合金薄膜为主，如 PbSeTe、PbSeCd、PbSeSn 等。Hmood 等人^[70]采用真空蒸发方法制备了 PbSe_{1-x}Te_x 三元合金半导体薄膜，并研究了掺杂元素 Te 含量对 PbSe 膜层形貌及结构的影响，结果表明：随 Te 掺杂元素含量的增加，膜层表面晶粒出现明显聚集现象，晶格常数变大，主衍射峰(200)向低角度偏移。Alvi 等人^[71]同样采用真空蒸发沉积方法制备了 (PbSe)_{100-x}Cd_x 多晶薄膜，并研究了 Cd 含量对膜层性能的影响，结果表明：随 Cd 含量增加，(PbSe)_{100-x}Cd_x 的禁带宽度逐渐降低，这导致其荧光光谱的发射峰位置向短波方向移动（蓝移）。国内的 Lin 等人^[55]通过电化学原子层外延技术（EC-ALD）制备了 Pb_{1-x}Sn_xSe（x=0.2）多晶薄膜（如图 12 所示），其研究表明，Pb_{1-x}Sn_xSe（x=0.2）多晶薄膜颗粒尺寸小于 50 nm，成分基本与预设值相一致；另外，PbSe 膜层中掺入 Sn 后，在光照和黑暗条件下，膜层开路电压产生突变，并且变化率较高，适宜制备性能较好的红外探测器材料。Zhang 等人^[72]则集中研究了 IIIA 元素（B、Ga、In 和 Tl）对 PbSe 薄膜的掺杂效果，重点分析了掺杂浓度对膜层电导率、赛贝克系数、热导率、能量因子及品质因子等热电性能参数的影响，其研究表明，不同掺杂元素及掺杂含量会对 PbSe 材料的热电性能产生不同的影响，总体来说，掺杂 Ga 和 In 元素时，PbSe 薄膜的热电性能要优于掺杂 B 和 Tl 元素的膜层，其品质因子最大可达 1.2（600℃）。

近年来，随着掺杂理论及技术的完善，关于 PbSe 的四元多晶薄膜的研究越来越受到重视，这

其中尤以 PbSeSnTe、PbSeSSe、PbSeSnBi 等最为常见。Chen 等人^[73]研究了 Pb_xSn_{6-x}Bi₂Se₉（x=0~4.36）四元 PbSe 掺杂合金薄膜，研究表明：随膜层成分的不同，膜层结构产生明显的变化；膜层电导率及热电效率随着 Pb 含量的增加而显著增加。El-Sayad 等人^[74]则通过热蒸发方法制备了 Pb_xSn_{1-x}Te_{0.5}Se_{0.5}，结果表明：随着膜层中 Sn 含量的增加，薄膜非本征激活能 ΔE_{a1} 和禁带宽度 E_g 显著降低，这主要是由于 Sn 的加入会引起 PbSe 部分能带的反转，从而减小禁带宽度。

综上所述，通过掺杂可显著改变 PbSe 薄膜的形貌、成分、晶体结构、光电及热电等性能，但目前的研究主要集中在掺杂元素种类及含量对薄膜特性的影响上，对于掺杂元素与 Pb、Se 原子的相互作用机理（制）研究较少。

2.2.2 后处理

除上述的掺杂技术外，对制备的 PbSe 薄膜进行后处理以提高膜层性能也是一项研究较多的技术。虽然从本质上讲，对 PbSe 薄膜进行后处理并不会改变膜层内部的成分，但会显著改变膜层表面的化学状态，从而引起薄膜光学和光电性能的变化。目前，关于 PbSe 类薄膜材料的后处理技术以化学处理为主，如氧化热处理（又称为敏化处理）、浸蚀处理等^[75]。

1) 氧化热处理——主要有两种方式，一是在制备薄膜的过程中进行氧化，如在化学沉淀法过程中加入 H₂O₂ 或者反王水等氧化剂；二是薄膜沉积过程完成之后，将薄膜置于在氧或大气环境中加热氧化来达到性能提升的目的^[76]。研究表明，无论采取哪种方法，薄膜中的氧含量严重影响薄膜的光敏性能，而氧被证明是最好的敏化剂^[77]。除此之外，碘也被认为是一种优异的敏化剂，不过应用相对较少。

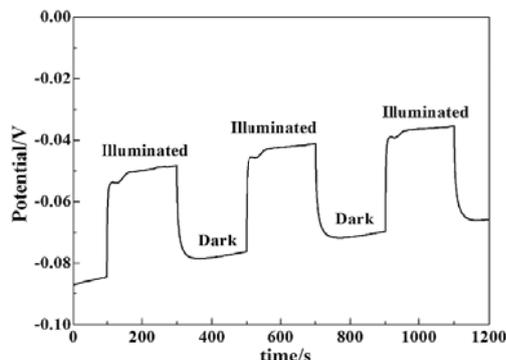
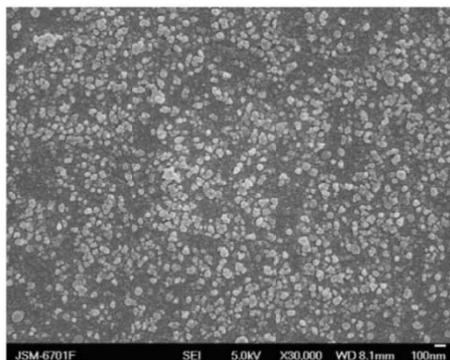


图 12 Pb_{1-x}Sn_xSe (x=0.2)多晶薄膜的表面微观形貌及其在黑暗和光照条件下开路电压随时间的变化规律

Fig.12 Surface morphology of the Pb_{1-x}Sn_xSe (x=0.2) polycrystalline thin film (left) and the variation of the film potential in the dark and under illumination

目前,关于氧化热处理之所以能提高薄膜性能有许多不同的解释,其中最主要的有以下3种^[78]:

①体内理论:氧化热处理使薄膜晶粒内引入少数载流子陷阱,导致多数载流子寿命增加,膜层光电导灵敏度提高;

②p-n 结理论:氧化热处理使 n 型晶粒表面产生了 p 型层,使薄膜成为许多 p-n 结的串联,从而提高薄膜的光电导灵敏度;

③势垒理论:氧化热处理会产生晶间氧化物,从而形成载流子势垒,光电导主要是光生载流子对这些势垒调控的结果。

上述3种解释均有其合理性,但究竟哪种理论能更好地解释半导体薄膜敏化处理的机理仍需进一步的进行实验与理论研究。Zhao 等人^[79]采用氧气对 PbSe 薄膜进行了敏化处理,研究发现氧化热处理后, PbSe 薄膜的荧光发射强度和载流子迁移率明显增强,作者认为这是由于氧化热处理引起的表面钝化及缺陷钝化共同作用的结果。Qiu 等人^[80]的研究结果则表明,氧虽然仍能显著提升 PbSe 薄膜的光电性能,但真正起关键作用的却是碘元素,正是由于碘元素的存在,才使 PbSe 的光电效应明显增强,如图 13^[80]所示。

2) 浸蚀处理——一般是指采用有机化学溶液处理薄膜表面,去除表面吸附杂质,改变表面化学状态,从而提高膜层性能的技术。常用的化学处理液有肼、联氨、吡啶及乙二硫醇等。目前,对该技术研究较多的是美国国家可再生能源实验室的 J. M. Luther 和 M. Law 等人^[81-84]。其研究表明,采用浸蚀处理技术可显著去除膜层表面的吸附杂质,从而提高膜层的光电敏感性,如图 14^[82]所示。

尽管目前关于敏化处理的已经比较成熟,

但对于不同的材料,敏化处理工艺及效果相差较大,对于 PbSe 薄膜的敏化处理研究相对较少,尤其是理论方面的研究更有待于深入分析。

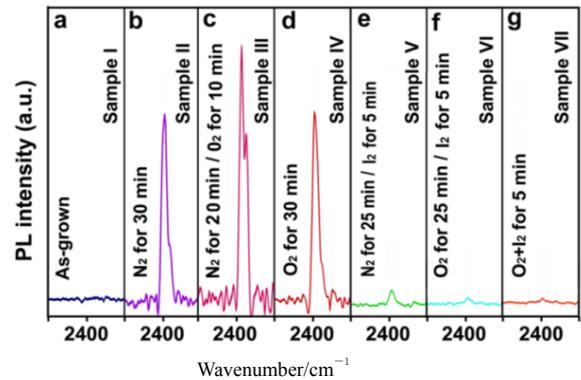


图 13 不同后处理条件对 PbSe 薄膜荧光强度的影响

Fig.13 Effects of different post-treatments on the fluorescence intensity of the PbSe thin film

但浸蚀处理存在的一个最大的缺陷是处理后的膜层表面存在较多宏观裂纹等缺陷,会影响光电探测器、太阳能电池等器件的性能。目前关于如何提高膜层浸蚀处理后的质量也一直是半导体材料制造领域的研究热点^[85]。

2.3 PbSe 薄膜理论研究

关于 PbSe 薄膜的理论研究主要集中在通过第一性原理 (first principles) 模拟和计算 PbSe 薄膜的能带结构、态密度及其他性能参数,进而分析薄膜性能与自身成分、结构等的关系等方面^[86-88],其计算过程如图 15 所示^[89]。

近年来,受益于高速计算机技术的发展,科研工作者们研究和开发了不同的泛函以期能更准确地模拟和计算 PbSe 等半导体材料的相关性质。

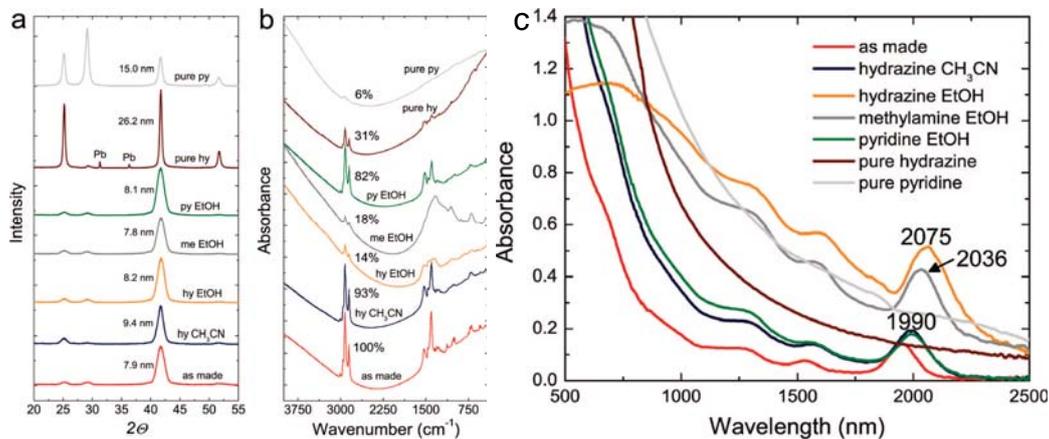


图 14 不同化学处理对 PbSe 膜层晶体结构、表面成分及吸收光谱的影响

Fig.14 Effects of the chemical treatments on the crystal structure, surface composition and absorbance spectra of the PbSe thin films

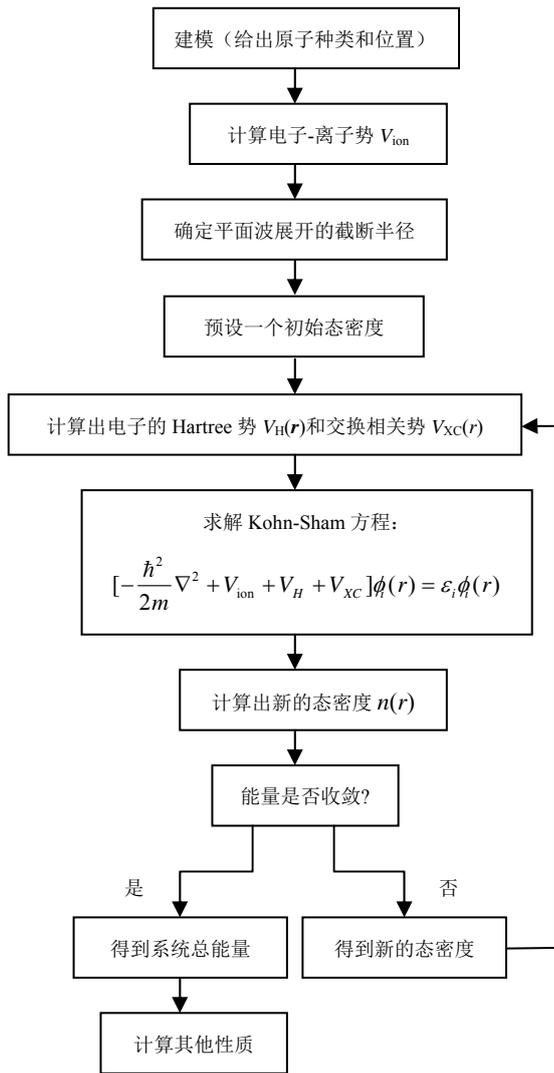


图 15 第一性原理计算被研究体系性质的流程图
Fig.15 Flow diagram of the calculations based on the first principles

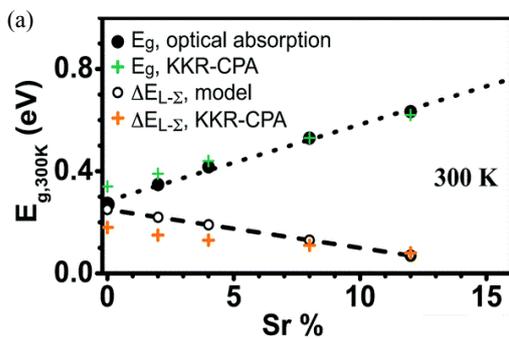
Zhuravlev^[90]研究了不同泛函对 PbSe 禁带宽度计算结果的影响, 并发现采用局域密度近似 (local density approximation, LDA) 得到的禁带宽度值小于理论值, 而采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 得到的禁带宽度值则高于理论值。而 Svane 等人^[91]则采用了准粒子自洽 (quasiparticle self-consistent GW, QSGW) 方法得到了与实验值更相符的计算结果。目前, 关于半导体第一性原理计算的泛函有很多种, 它们都有各自的优缺点, 在进行理论计算时, 合理地选择泛函类型会得到更准确的模拟计算结果。

除研究泛函类型对材料性质模拟计算结果的影响外, 科研工作者还通过理论计算研究了不同结构、不同掺杂元素等对 PbSe 材料性质的影响。Wang 等人^[92]采用第一性原理计算与吸收光谱测试等实验相结合的方法研究了锶 (Sr) 掺杂元素对 PbSe 薄膜光学和热电性能的影响, 结果表明: 掺入 Sr 可显著提高 PbSe 薄膜的热电品质因子 ZT, 并且理论计算结果与实验结果一致性较好, 如图 16 所示。

综上所述, 通过第一性原理对半导体材料性质进行模拟和计算是一种很有效、便捷的研究手段, 为改进及研究新的半导体薄膜材料提供了极大便利, 也使其成为近年来 PbSe 半导体材料理论研究的热点。

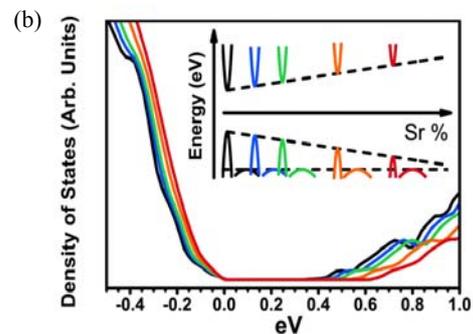
2.4 PbSe 薄膜应用研究

关于 PbSe 材料的应用研究主要集中在 PbSe 器件的结构设计及制备工艺上^[93-95]。如前所述, PbSe 半导体材料主要应用于红外光电探测器、太阳能电



(a) $Pb_{1-x}Sr_xSe$ 薄膜禁带宽度 (E_g) 的计算结果与实验结果随 Sr 掺杂含量的变化

(a) Variation of the calculated and experimental optical band gap (E_g) with the Sr doping content



(b) 态密度随 Sr 掺杂含量的变化曲线, 插图为能带结构理论模型

(b) Variation of the density of states with the Sr doping content. The inset in (b) shows the theoretical model of the band structure

图 16 Sr 掺杂含量对 PbSe 薄膜能带结构的影响

Fig.16 Effects of Sr doping content on the band structure of the PbSe thin films

池、热电器件等, 因此关于其应用方面的研究也主要针对以上器件展开。

Torquemada 等人^[96]研究了不同结构的 PbSe 红外探测器的性能, 结果表明: 通过增加不同的滤色镜, 可实现 PbSe 红外探测器的性能调控, 而且在中红外区的响应度可达 $7000 \text{ V}\cdot\text{W}^{-1}$, 峰值探测率为 $10^9 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ (如图 17 所示), 具有较广泛的应用前景。

Weng 等人^[97]则研究了 CaF_2 增透膜对 PbSe 红外探测器性能的影响, 结果表明, 该类探测器的峰值探测率可达 $4.2 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$, 性能优于现有的所有同类器件。此外, Vergara 等人^[98]详细总结和归纳了近年来 PbSe 红外探测器的演化历程, 以及未来发展方向, 并指出低成本、非制冷、高响应是中红外 PbSe 薄膜探测器的未来研究重点, 而且该类探测器有望取代现有的一些低温红外探测器。

综上所述, 关于 PbSe 薄膜材料的研究集中了制备、表征、模拟等各个方面。但目前关于 PbSe 薄膜的实验研究均未能从本质上解释 PbSe 薄膜性能改变的根本原因; 而关于 PbSe 薄膜的理论模拟研究多是对已有实验结果的验证, 不能作为普适的理论指导。正是基于以上原因, 本课题组开展了对 PbSe 薄膜的理论和实验的系统研究^[99-104]。

3 未来展望

作为红外探测器光敏核芯的 PbSe 薄膜最重要的优势是在非制冷(室温)条件下保持优异的红外探测性能和响应度, 这也是未来该类材料重点改进和发展的方向。如上所述, 制备工艺和其他后处理技术是影响 PbSe 薄膜性能的最主要因素, 通过改进相应的工艺参数可实现材料性能的大幅提升, 这也是未来 PbSe 薄膜的重点研究领域。综合以上

归纳结果, 未来红外探测器用 PbSe 薄膜的主要研究方向主要有以下 4 个方面:

1) 制备工艺改进: 近年来, 真空镀膜技术的改进及创新, 极大地促进了半导体薄膜的制备及性能提升, 未来采用磁控溅射、真空气相沉积、真空分子束外延等技术制备 PbSe 薄膜的研究有可能取代传统的化学浴沉积、电镀等技术。

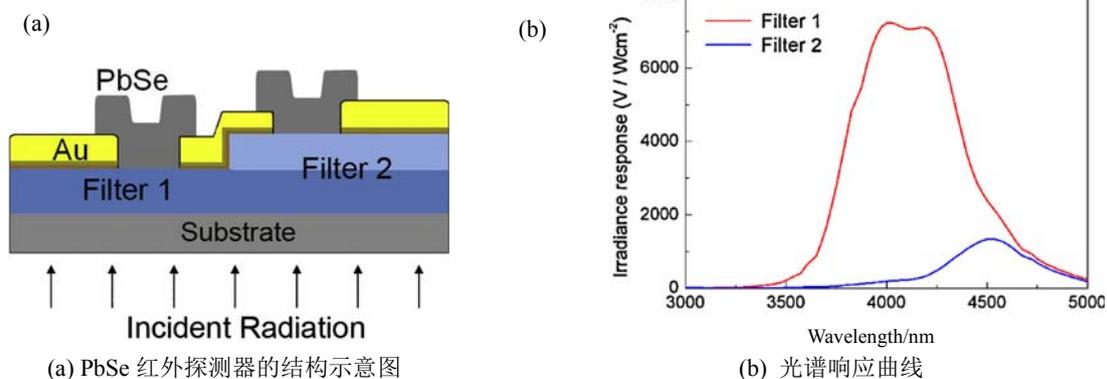
2) 新材料研究: 大量研究表明纯净 PbSe 薄膜的光电性能不能满足未来器件的使用性能, 在 PbSe 材料的基础上, 通过掺杂、后处理等技术制备新型 PbSe 基材料将成为提升现有 PbSe 材料性能的研究重点, 尤其是三元、四元甚至五元 PbSe 合金薄膜的制备及性能研究室拓展该类材料应用范围的关键。

3) 器件制备: 与传统的单元式 PbSe 红外探测器相比, 大面积阵列式 PbSe 红外探测器具有优异的红外光电敏感性, 是未来该类非制冷红外探测器的重点发展方向。此外, II 类超晶格、量子阱等新型结构的 PbSe 红外探测器也具有极高的市场化应用潜力。

4) 理论研究: 受益于超级计算机技术的发展, 采用第一性原理模拟计算 PbSe 薄膜材料性能的研究日益增多, 这极大地促进了高性能 PbSe 薄膜材料的设计及制备, 是未来半导体薄膜领域的研究热点。

4 结论

红外探测器用 PbSe 薄膜因其能在室温条件下保持优异的光电敏感性和响应度, 而成为近年来的研究热点。目前, 为提高 PbSe 薄膜红外探测器服役性能, 关于 PbSe 薄膜的研究主要集中在制备工艺改进及创新、后处理工艺研究、理论研究和应用



(a) Schematic diagram of the PbSe infrared detector

(b) Spectral response of the PbSe infrared detector with different filters

图 17 滤色镜对 PbSe 红外探测器的影响

Fig.17 Effects of the filters on the properties of the PbSe infrared detector

研究等方面。总体而言,国内红外探测器的性能(尤其是峰值探测率)比国外同类产品低1~2个数量级,改进制备工艺并且增强基础研究力度是解决该问题的关键途径。未来低成本、高性能的PbSe非制冷红外探测器有广阔的应用前景,可取代部分现有的高性能制冷红外探测器。

参考文献:

- [1] 陈衡. 红外物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
CHEN H. *Infrared Physics*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1985.
- [2] KRIER A. *Mid-infrared Semiconductor Optoelectronics*[M]. Berlin: Springer Science + Business Media, 2006.
- [3] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
WENG S F. *Fourier Transform Infrared Spectrum Analysis*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [4] 杜进祥, 陆婉珍. 近红外光谱仪器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
DU J X, LU W Z. *Instruments of Near Infrared Spectroscopy*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [5] 张建奇. 红外物理[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2013.
ZHANG J Q. *Infrared Physics*[M]. Xi'an: Xidian University Press, 2013.
- [6] RAVICH Y I, EFIMOVA B A, SMIRNOV I A. *Semiconducting Lead Chalcogenides*[M]. New York: Springer Science + Business Media, 1970.
- [7] DALVEN K, EHRENREICH H, SEITZ F, et al. *Solid State Physics*[M]. New York: Academic Press, 1973.
- [8] SCHOOLAR R B, DIXON J R. Optical properties of tin telluride in the visible and infrared regions[J]. *Physical Review A*, 1965, **140**: 119-124.
- [9] MUKHERJEE S, JAIN S, ZHAO F H, et al. Enhanced photoluminescence from free-standing microstructures fabricated on MBE grown PbSe-PbSrSe MQW structure[J]. *Micro -electronic Engineering*, 2008, **85**: 665-669.
- [10] RODRIGO M T, SANCHEZ F J, TORQUEMADA M C. Polycrystalline lead selenide x - y addressed uncooled focal plane arrays[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2003, **44**: 281-287.
- [11] 赵跃智, 陈长乐, 金克新, 等. 半导体PbSe薄膜的研究进展[J]. 材料导报, 2005, **19**(7): 20-23.
ZHAO Y Z, CHEN C L, JIN K X, et al. Research progress of semiconductor PbSe thin films[J]. *Materials Review*, 2005, **19** (7): 20-23.
- [12] VINCENT J D, VAMPOLA J. *Fundamentals of Infrared and Visible Detector Operation and Testing*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2015.
- [13] TORQUENMADA M C, VILLAMAYOR V, GÓMEZ L J, et al. Monolithic integration of uncooled PbSe bicolor detectors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, **199**: 297-303.
- [14] LEE H, OH C, JAE HAHN W. Calibration of a mid-IR optical emission spectrometer with a 256-array PbSe detector and an absolute spectral analysis of IR signatures[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2013, **57**: 50-55.
- [15] 杨鹏翎, 冯国斌, 王振宝, 等. 中红外激光光斑探测阵列[J]. 中国激光, 2011, **38**(7): 0702008.
YANG P L, FENG G B, WANG Z B, et al. Mid-infrared high energy laser beam detector array[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(7): 0702008.
- [16] DING T, WANG H, XU S, et al. Sonochemical synthesis and characterizations of monodispersed PbSe nanocrystals in polymer solvent[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **235**: 517-522.
- [17] 程开富. 硒化铅光导型红外探测器的电极选择[J]. 红外与激光技术, 1995, **24**: 57-60.
CHENG K F. Selection of electrode for PbSe photoconductive infrared detectors[J]. *Infrared & Laser Technology*, 1995, **24**: 57-60.
- [18] XU T N, WU H Z, SI J X, et al. Observation of triangle pits in PbSe grown by molecular beam epitaxy[J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 5457-5461.
- [19] 刘武, 叶振华. 国外红外光电探测器发展动态[J]. 激光与红外, 2011, **41**: 365-370.
LIU W, YE Z H. Status and trends of foreign infrared photodetectors[J]. *Laser & Infrared*, 2011, **41**: 365-370.
- [20] Lead Sulfide Detectors and Lead Selenide Detectors[N]. Teledyne Judson Technologies Inc., 2002.
- [21] ANWAR S, MISHRA B K. Effect of bath temperature on PbSe thin films prepared by chemical synthesis[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **40**: 910-916.
- [22] FENG W R, ZHOU H, CHEN F. Impact of thickness on crystal structure and optical properties for thermally evaporated PbSe thin films[J]. *Vacuum*, 2015, **114**: 82-85.
- [23] HMOOD A, KADHIM A, ABU HASSAN H. Structural and electrical properties of semimagnetic semiconductors $Pb_{1-x}Yb_xSe$ thin films[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2013, **53**: 39-48.
- [24] GROZDANOV I, NAJDOSKI M, DEY S K. A simple solution growth technique for PbSe thin films[J]. *Materials Letters*, 1999, **38**: 28-32.
- [25] YU W W, FALKNER J C, SHIH B S, et al. Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **16**: 3318-3322.

- [26] SALGADO E B, NAIR M T S, NAIR P K, et al. Chemically deposited thin films of PbSe as an absorber component in solar cell structures[J]. *Thin Solid Films*, 2011, **519**: 7432-7437.
- [27] MOLIN A N, DIKUSAR A I. Electrochemical deposition of PbSe thin films from aqueous solutions[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **265**: 3-9.
- [28] STRELSTOV E A, OSIPOVICH N P, IVASHKEVICH L S, et al. Electrochemical deposition of PbSe films[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, **43**: 869-873.
- [29] IVANOU D K, STRELSTOV E A, FEDOTOV A K, et al. Electrochemical deposition of nanocrystalline PbSe layers onto p-Si(100) wafers[J]. *Thin Solid Films*, 2005, **487**: 49-53.
- [30] WU H Z, FANG X M, SALAS R, et al. Molecular beam epitaxy growth of PbSe on BaF₂-coated Si(111) and observation of the PbSe growth interface[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1999, **17**: 1263-1266.
- [31] WANG X J, HOU Y B, CHANG Y, et al. Growth of PbSe on ZnTe/GaAs(211)B by molecular beam epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, **312**: 910-913.
- [32] HERRERO R L, SUPERVIELLE M T M, RAMIREZ A B. VPD PbSe technology: the road towards the industrial maturity[J]. *Proceedings of SPIE*, 2010, **7660**: 766034.
- [33] ZHANG K, PILLAI A D R, BOLLENBACH K, et al. Atomic layer deposition of nanolaminate structures of alternating PbTe and PbSe thermoelectric films[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2014, **3**(6): 207-212.
- [34] KHANLARY M R, SALAVATI E. Optical properties and characterization of prepared Sn-doped PbSe thin film[J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2012, **2012**: 587403.
- [35] 陈凤金, 司俊杰, 施正风. 湿热环境对PbS光导探测器可靠性影响[J]. *红外技术*, 2015, **37**(6): 510-513.
- CHEN F J, SI J J, SHI Z F. Reliability of PbS photoconductive detector in hydrothermal environment[J]. *Infrared Technology*, 2015, **37**(6): 510-513.
- [36] 陈凤金, 司俊杰, 张庆军, 等. 化学浴沉积PbSe多晶薄膜制备[J]. *航空兵器*, 2012, **3**: 47-50.
- CHEN F J, SI J J, ZHANG Q J, et al. PbSe polycrystalline film by chemical bath deposition[J]. *Aero Weaponry*, 2012, **3**: 47-50.
- [37] 陈凤金, 司俊杰, 姚官生, 等. 化学浴沉积PbSe多晶薄膜及其光电性能初探[J]. *红外技术*, 2009, **31**: 600-613.
- CHEN F J, SI J J, YAO G S, et al. PbSe polycrystalline film by chemical bath deposition and its photoelectricity properties[J]. *Infrared Technology*, 2009, **31**: 600-613.
- [38] 姚官生, 司俊杰, 陈凤金. 化学沉淀法制备硒化铅薄膜[J]. *低温与超导*, 2009, **37**(9): 73-76.
- YAO G S, SI J J, CHEN F J. Preparation of PbSe film by chemical bath deposition[J]. *Cryogenics and Superconductivity (Others)*, 2009, **37**: 73-76.
- [39] NOSE Y, HOSOKAWA K, UDA T, et al. Electrochemical deposition of Zn₃P₂ thin film semiconductors based on potential-pH diagram of the Zn-P-H₂O system[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, **159**: 181-186.
- [40] IVANOVA Y A, IVANOU D K, STRELSTOV E A. Electrodeposition of PbSe onto n-Si(100) wafers[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, **53**: 5051-5057.
- [41] ARTHUR J R. Molecular beam epitaxy[J]. *Surface Science*, 2002, **500**: 189-217.
- [42] CHO A Y. Morphology of epitaxial growth of GaAs by a molecular beam method: the observation of surface structures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, **41**: 2780.
- [43] MÜLLER P, FACH A, JOHN J, et al. Structure of epitaxial PbSe grown on Si(111) and Si(100) without a fluoride buffer layer[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, **79**: 1911-1916.
- [44] MCCANN P J, CHAO I N, SACHAR H, et al. IV-VI semiconductor growth on silicon substrates and new mid-infrared laser fabrication methods[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**: 1999-2005.
- [45] GAUTIER C, CAMBON M, BRETON G, et al. Optimization of MBE p-PbSe/Si(111) growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **201/202**(3): 1049-1052.
- [46] PILLAI A D R, ZHANG K, BOLLENBACH K, et al. ALD growth of PbTe and PbSe superlattices for thermoelectric applications[J]. *ECS Transactions*, 2013, **58**: 131-139.
- [47] 麻蒔立男. 薄膜制备技术基础[M]. 陈国荣, 刘晓萌译. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- TATSUO ASAMAKI. *The Basics of Film Making*[M]. CHEN G R, LIU X M (translator). Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [48] WASA K, KITABATAKE M. *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*[M]. Netherland: William Andrew, 2005.
- [49] 田民波, 李正操. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- TIAN M B, LI Z C. *Thin Film Technologies and Materials*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.
- [50] JUNG H, KULJIC R, STROSCIO M A, et al. Confinement in PbSe wires grown by rf magnetron sputtering[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**: 153106.
- [51] RUMIANOWSKI R T, DYGDALA R S, JUNG W, et al. Growth of PbSe thin films on Si substrates by pulsed laser deposition method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, **252**: 230-235.
- [52] AHMAD K, AFZAAL M, O'BRIEN P, et al. Morphological

- evolution of PbSe crystals via the CVD route[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **22**: 4619.
- [53] ZHANG Q, SU J, ZHANG X H, et al. Chemical vapor deposition of a PbSe/CdS/nitrogen-doped TiO₂ nanorod array photoelectrode and its band-edge level structure[J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, **36**: 2302-2307.
- [54] ABE S. One-step synthesis of PbSe-ZnSe composite thin film[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, **6**: 324.
- [55] LIN S X, ZHANG X, SHI X Z, et al. Nanoscale semiconductor Pb_{1-x}Sn_xSe (x=0.2) thin films synthesized by electrochemical atomic layer deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 5803-5807.
- [56] CHIRITESCU C, CAHILL D G, HDIDEMAN C, et al. Low thermal conductivity in nanoscale layered materials synthesized by the method of modulated elemental reactants[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**: 033533.
- [57] SHYJU T S, ANANDHI S, SIVAKUMAR R, et al. Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **353**: 47-54.
- [58] LI C G, BAI T Y, LI F F, et al. Growth orientation, shape evolution of monodisperse PbSe nanocrystals and their use in optoelectronic devices[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2013, **15**: 597-603.
- [59] WAGNER B, SINGH N B, MCLAUGHLIN S, et al. Effect of growth parameters on the morphology and resistivity of PbSe[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**: 1080-1086.
- [60] SHEN W Z, WANG K, JIANG L F, et al. Study of band structure in PbSe/PbSrSe quantum wells for midinfrared laser applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**: 2579.
- [61] HOSTETLER E B, KIM K J, OLEKSAK R P, et al. Synthesis of colloidal PbSe nanoparticles using a microwave-assisted segmented flow reactor[J]. *Materials Letters*, 2014, **128**: 54-59.
- [62] OUMA I L A, MUSHONGA P, MADIEHE A M, et al. Synthesis, optical and morphological characterization of MPA-capped PbSe nanocrystals[J]. *Physica B*, 2014, **439**: 130-132.
- [63] MAHDY M A, MAHDY I A, MAHMOUD E A. Structural and optical properties of PbSe nanostructure thin films prepared by inert gas condensation[J]. *Physica E*, 2014, **59**: 117-123.
- [64] 叶志镇. 氧化锌半导体材料掺杂技术及应用[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2005.
- YE Z Z. *ZnO: Doping and Application*[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2005.
- [65] HOHNKE D K, HURLEY M D. Growth and electrical properties of epitaxial PbSe_xTe_{1-x} layers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, **47**: 4975.
- [66] ZOGG H, FACH A, HOHN H, et al. Pb_{1-x}Sn_xSe-on-Si LWIR sensor arrays and thermal imaging with JFET/CMOS read-out[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25**(8): 1366-1370.
- [67] FREED C, BIELINSKI J W, LO W. Fundamental linewidth in solitary, ultranarrow output PbS_{1-x}Se_x diode lasers[J]. *Applied Physics Letters*, 1983, **43**: 629.
- [68] RECORD M C, DAOUCHI B, TEDENAC J C. Phase diagram of the Pb-PbSe-InSe-In subsystem[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **361**(1-2): 157-159.
- [69] BALEVA M I, MAKSIMOV M H, SENDOVA M S. Optical and electrical properties of laser-deposited Pb_{1-x}Cd_xSe films[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1986, **5**(5): 537-539.
- [70] HMOOD A, KADHIM A, ABU HASSAN H. Composition-dependent structural and electrical properties of PbSe_{1-x}Te_x thin films[J]. *Superlattice and Microstructure*, 2012, **51**: 825-833.
- [71] ALVI M A, KHAN Z H. Synthesis and characterization of nanoparticle thin films of a-(PbSe)_{100-x}Cd_x lead chalcogenides[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**: 148.
- [72] ZHANG Q, CAO F, LUKAS K, et al. Study of the thermoelectric properties of lead selenide doped with boron, gallium, indium, or thallium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**: 17731-17738.
- [73] HEN K B, LEE C S. Synthesis and phase width of new quaternary selenides Pb₂Sn_{6-x}Bi₂Se₉(x=0~4.36)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**: 2616-2622.
- [74] EL-SAYAD E A, FARAG B S, AMIN A T. Electrical properties of crystalline Pb_xSn_{1-x}Te_{0.5}Se_{0.5} thin films[J]. *Vacuum*, 2010, **84**: 807-811.
- [75] 武斌, 胡明, 后顺保, 等. 快速热处理制备相变氧化钒薄膜及其特性研究[J]. *物理学报*, 2012, **61**(18): 188101.
- WU B, HU M, HOU S B, et al. Preparation and characteristic of phase transition vanadium oxide thin films by rapid thermal process[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(18): 188101.
- [76] 孙维国, 胡荣武. PbS 薄膜的激光敏化[J]. *激光技术*, 1987(12): 34-36.
- SUN W G, HU R W. Laser sensitization of PbS thin film[J]. *Laser Technology*, 1987, **12**: 34-36.
- [77] 关剑秋, 祝人杰, 吴玉瑶. PbS 多晶膜的研究[J]. *吉林大学自然科学学报*, 1980(2): 45-50.
- GUAN J Q, ZHU R J, WU Y Y. A study of PbS polycrystalline film[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, 1980, **2**: 45-50.
- [78] 吴启, 李平. 晶粒间层势垒在硫化铅多晶薄膜光电导中的作用[J]. *物理学报*, 1962, **18**: 259-263.
- WU Q, LI P. Effects of layer potential barrier between crystalline grains on photoconduction in PbSe polycrystalline thin film[J]. *Acta*

- Physica Sinica*, 1962, **18**: 259-263.
- [79] ZHAO F H, MA J G, LI D H, et al. Influence of oxygen post-growth annealing on optical and electrical properties of PbSe thin films[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**: 1661-1665.
- [80] QIU J J, WENG B B, YUAN Z J, et al. Study of sensitization process on mid-infrared uncooled PbSe photoconductive detectors leads to high detectivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**: 103102.
- [81] LUTHER J, BEARD M C, SONG Q, et al. Multiple exciton generation in films of electronically coupled PbSe quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2007, **7**: 1779-1784.
- [82] LAW M, LUTHER J M, SONG Q, et al. Structural, Optical, and electrical properties of PbSe nanocrystal solids treated thermally or with simple amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**: 5974-5985.
- [83] LUTHER J M, LAW M, SONG Q, et al. Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol[J]. *ACS NANO*, 2008, **2**(2): 271-280.
- [84] BEARD M C, MIDGETT A G, LAW M, et al. Variations in the quantum efficiency of multiple exciton generation for a series of chemically treated PbSe nanocrystal films[J]. *Nano Letters*, 2009, **9**: 836-845.
- [85] KONSTANTATOS, HOWARD G, FISCHER I, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors[J]. *Nature*, 2006, **442**: 180-183.
- [86] GRASSI F, ARGERI M, MARCHESE L, et al. First principle study of capping energies and electronic states in stoichiometric and nonstoichiometric PbSe nanoclusters[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2013, **117**: 26396-26404.
- [87] SEETAWAN T, WATTANASARN H. First principle simulation mechanical properties of PbS, PbSe, CdTe and PbTe by molecular dynamics[J]. *Procedia Engineering*, 2012, **32**: 609-613.
- [88] NAEEMULLAH, MURTAZA G, KHENATA R, et al. Structural and optoelectronic properties of $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{PbS}_x\text{Te}_{1-x}$ and $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ via first-principles calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2014, **83**: 496-503.
- [89] PAYNE M C, PETER M P, ALLAN D C, et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1992, **64**(4): 1045-1097.
- [90] ZHURAVLEV K K. PbSe vs. CdSe: Thermodynamic properties and pressure dependence of the band gap[J]. *Physica B*, 2007, **394**: 1-7.
- [91] SVANE A, Christensen N E, Cardona M, et al. Quasiparticle self-consistent GW calculations for PbS, PbSe, and PbTe: band structure and pressure coefficients[J]. *Physical Review B*, 2010, **81**: 245120.
- [92] WANG H, GIBBS Z M, TAKAGIWA Y, et al. Tuning bands of PbSe for better thermoelectric efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(2): 804-811.
- [93] Arivazhagan V, Manonmani P M, Rajesh S, et al. Quantum confinement of PbSe nanocrystals embedded in a spacer ZnSe matrix for solar cell applications[J]. *Solar Energy*, 2014, **106**: 38-42.
- [94] ALI H M, SALEH S. Growth and opto-electro-structural properties of nanocrystalline PbSe thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2014, **556**: 552-559.
- [95] BEGUM A, RAHMAN A. Studies of current-voltage characteristics of nanocrystalline Al(p)PbSe Schottky barrier junctions[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, **25**: 231-237.
- [96] TROQUEMADA M C, VILLAMAYOR V, GÓMEZ L J, et al. Monolithic integration of uncooled PbSe bicolor detectors[J]. *Sensors and Actuators A*, 2013, **199**: 297-303.
- [97] WENG B B, QIU J J, YUAN Z J, et al. Responsivity enhancement of mid-infrared PbSe detectors using CaF_2 nano-structured antireflective coatings[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**: 021109.
- [98] VERGARA V, MONTOJO M T, TORQUENMADA M C, et al. Polycrystalline lead selenide: the resurgence of an old infrared detector[J]. *Opto-Electronics Review*, 2007, **15**(2): 110-117.
- [99] SUN X G, GAO K W, PANG X L, et al. Study on the growth mechanism and optical properties of sputtered lead selenide thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2015, **356**: 978-985.
- [100] SUN X G, GAO K W, PANG X L, et al. Structure and composition effects on electrical and optical properties of sputtered PbSe thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2015, **592**: 59-68.
- [101] SUN X G, GAO K W, PANG X L, et al. Thickness effects on optical and photoelectric properties of PbSeTeO quaternary thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**: 7873-7881.
- [102] SUN X G, GAO K W, PANG X L, et al. Thickness effect on the band gap of magnetron sputtered $\text{Pb}_{45}\text{Se}_{45}\text{O}_{10}$ thin films on Si[J]. *Physica E*, 2015, **67**: 152-158.
- [103] SUN X G, GAO K W, PANG X L, et al. Annealing temperature effects on optical and photoelectric properties of sputtered indium-doped PbSe thin films[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **27**(2): 1670-1678(DOI: 10.1007/s10854-015-3939-6).
- [104] SUN X G, GAO K W, PANG X L, et al. Interface and strain energy revolution texture map to predict structure and optical properties of sputtered PbSe thin films[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016, **8**(1): 625-633(DOI: 10.1021/acsami.5b09724).