

Ge-Sb-Se 硫系薄膜制备及光学特性研究*

张巍^{1)†} 陈昱¹⁾ 付晶¹⁾ 陈飞飞¹⁾ 沈祥¹⁾ 戴世勋^{1,2)} 林常规¹⁾ 徐铁峰¹⁾

1) (宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

2) (中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

(2011年4月16日收到; 2011年7月14日收到修改稿)

介绍了几种常见的硫系薄膜制备方法, 根据现有实验条件采用热蒸发法和磁控溅射法制备出 Ge-Sb-Se 三元体系硫系薄膜, 通过台阶仪测试薄膜的厚度和表面粗糙度, 计算出两种制备方法的成膜速率, 并通过 X 射线光电子能谱测试了两种制备方法所得薄膜与块体靶材组分的差别。利用 Z 扫描技术和分光光度计测试了热蒸发法制备所得薄膜的三阶非线性性能和透过光谱, 计算出非线性折射率、非线性吸收系数和薄膜厚度等参数。结果表明热蒸发法制备 Ge-Sb-Se 薄膜具有良好的物理结构和光学特性, 在集成光学器件方面很高的应用潜力。

关键词: 硫系玻璃, 硫系薄膜, 热蒸发法, 光学特性

PACS: 68.60.-p, 78.20.-e, 74.70.Xa

1 引言

随着红外光学技术的不断发展, 人们对透过波长在中远红外区域的红外传输材料诸如重金属氧化物玻璃、卤化物玻璃、硫系玻璃等给予了越来越多的关注, 其中以 S, Se, Te 和 Ge, As, P 等元素所制成的硫系玻璃因在红外区域具有透过范围大 (1—20 μm)、折射率高 ($n = 2.1$ —2.7)、双光子吸收系数小、声子能量低、光学非线性和光敏性优良等优点成为可替代硅材料实现全光器件的理想材料^[1–6]。最早的硫系玻璃是 1957 年 Frerics 报道的 As_2S_3 二元体系, 后来又有 Ga-La-S, Ge-Ga-S, Ge-As-Se 等三元体系的硫系玻璃相继被报道, 并成功应用于光通信、光传感、集成光器件等多个领域^[7]。

硫系薄膜是硫系玻璃材料光学器件向集成化、小型化发展的一个重要研究方向, 高折射率、高三阶非线性、良好的光敏性等光学特性使其在

光波导、光存储、光开关、太阳能薄膜电池等方面获得了大量的应用。国外在硫系薄膜制备方面已经展开了多年研究并取得了一系列成果^[8–11], 而国内针对硫系薄膜制备方法及应用的研究还处于起步阶段, 缺少相关研究方法和研究成果的报导。目前常见的方法主要包括脉冲激光沉积法 (PLD)、热蒸发法 (TE)、磁控溅射法 (RF)、化学气相沉积法 (CVD)、溶胶凝胶法 (Sol-Gel) 等^[12–17], 表 1 列举了这几种薄膜制备方法在制备工艺参数、成膜质量、成膜速率、应用范围等方面的优缺点。在本文中, 根据现有的实验条件, 我们选择不含有毒 As 元素的 Ge-Sb-Se 三元体系材料制成块状玻璃作为薄膜靶材, 通过热蒸发和磁控溅射两种方法在石英基底上制备硫系薄膜, 对所得薄膜的化学组分、膜层厚度、表面粗糙度等参数进行测量, 并重点对热蒸发法制备所得薄膜的非线性折射率、非线性吸收率以及透过光谱等光学特性进行测量和计算, 为硫系薄膜的制备研究提供理论和实验基础。

* 国家自然科学基金(批准号: 60978058, 61008041, 61107047)、宁波市新型光电功能材料及器件创新团队(批准号: 2009B21007)、浙江省自然科学基金(批准号: Y4110322)、中国科学院西安光机所瞬态光学与光子技术国家重点实验室开放基金(批准号: SKLST201010)、浙江省教育厅科研计划(批准号: Y201017523, Y200907452)、教育部新世纪优秀人才计划项目(批准号: NCET-10-0976)、宁波市自然科学基金(批准号: 2011A610189) 和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题。

† E-mail: zhangwei3@nbu.edu.cn

表 1 几种常见的硫系薄膜制备方法比较

制备方法	优点	缺点
脉冲激光机沉积法	组分差异小, 沉积速率较快	不适合大面积膜制备, 膜层表面粗糙度较大
热蒸发法	工艺简单, 成膜速率快	薄膜组成与靶材有差异, 不适合大面积膜制备
磁控溅射法	膜层均匀性好, 组分差异小	成膜速率慢, 工艺复杂
化学气相沉积法	适合大面积镀膜, 膜层均匀性好	适用于少数组分材料, 通用性较差
溶胶凝胶法	成本低, 膜层均匀性好	薄膜致密度较差

2 实验

薄膜制备以块体硫系玻璃制备为基础, 原料以单质和化合物形式加入, 其中 Ge, Sb, Se 的纯度均为 99.999%. 称取原料 15 g 充分混合后装入内表面预先清洗并烘干的石英试管, 采用德国莱宝 PT50 型真空泵对石英管进行抽真空, 同时对装有原料的石英试管进行预加热至 100 °C 以除去原料的水, 当真空度达 1.0×10^{-3} Pa 以下时用氢氧焰封接熔断, 再放入摇摆炉中升温至 1000 °C 后熔制 10 h, 取出在水中淬冷后放入退火炉中缓慢退火至室温以减少玻璃内部的应力. 最后将玻璃加工成 $\phi 50$ mm × 1.5 mm 两面抛光的样品作为薄膜制备的靶材.

实验中我们采用磁控溅射和热蒸发两种方法在石英基底上制备 Ge-Sb-Se 薄膜. 磁控溅射法工艺较复杂, 实验中要求真空腔的真空度 $\leq 10^{-5}$ Pa, 溅射功率 5 W, 溅射结束后将真空腔内温度升至硫系玻璃的转变温度 T_g 并对膜层进行 2 h 退火处理, 得到表面平整度较好的薄膜. 但是我们发现在完成溅射工艺后, 硫系玻璃靶材出现破裂现象, 说明块状靶材玻璃太脆, 需要进一步研究靶材玻璃的制备, 以提高靶材的硬度, 避免在溅射过程中出现破裂, 这是我们今后需要解决的一个问题.

相比而言, 热蒸发法工艺较简单, 靶材的选用与磁控溅射相同. 这里为了保证蒸发的均匀性, 需将块状靶材玻璃研磨成粉末, 实验中维持 10^{-6} Pa 的系统气压, 蒸发结束之后同样在真空腔内以玻璃 T_g 温度对形成的薄膜进行 2 h 退火处理, 得到表面平整度较好的薄膜.

我们对两种方法使用相同靶材在石英基底上制备的薄膜进行组分和厚度测试分析, 得出磁控溅射法实验中靶材破裂对薄膜组分的影响, 并着重测试了计算热蒸发方法制得薄膜的光学特性.

3 结果与讨论

3.1 Raman 光谱测试

对相同 Ge-Sb-Se 块状靶材玻璃利用热蒸发法和磁控溅射法制备所得的硫系薄膜进行 Raman 光谱测试, 测试结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 对于 Ge-Sb-Se 靶材, 在 100—300 cm⁻¹ 区间内包含了几个主要的峰值, 分别在 132 cm⁻¹, 143 cm⁻¹, 195 cm⁻¹ 和 256 cm⁻¹ 处. 其中在 195 cm⁻¹ 处的最大峰值为 Ge-Se 相, 是 GeSe₄ 四面体结构所产生^[18]. 此外, 从图中可以看出热蒸发法制备所得薄膜 Raman 光谱与靶材的光谱基本吻合, 说明热蒸发法所得薄膜组分与靶材组分相差不大. 但是磁控溅射法薄膜光谱与靶材有一定出入, 特别在 240 cm⁻¹ 处有一个峰值, 这个峰值是 Cu-Se 相^[19], 说明薄膜组分中含有 Cu 元素, 初步分析该 Cu 元素的介入与磁控溅射过程中靶材破裂有关.

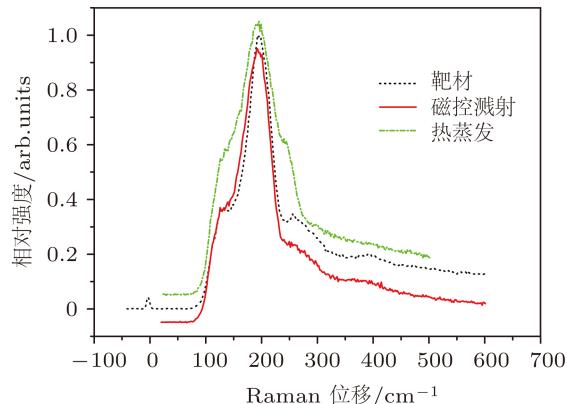


图 1 热蒸发法和磁控溅射法制备的硫系薄膜与靶材材料的 Raman 光谱对比图

3.2 薄膜厚度测试

在台阶仪下对热蒸发和磁控溅射两种方法制备的 Ge-Sb-Se 薄膜厚度以及表面形貌进行测试, 如图 2 和图 3 所示. 从图中可以看出, 通过 2 h

磁控溅射方法制的薄膜厚度为 215 nm, 薄膜的表面粗糙度 $R_a = 0.57$ nm, 计算可得溅射速度为 1.8 nm/min; 通过 10 min 热蒸发方法制的薄膜厚度为 693 nm, 薄膜的表面粗糙度 $R_a = 0.42$ nm, 蒸发速度为 1.15 nm/s. 因此可以得出热蒸发方法与磁控溅射方法相比, 制得薄膜的表面粗糙度相似, 但热蒸发法的镀膜速度远远大于磁控溅射法, 这与表 1 中的结论相符.

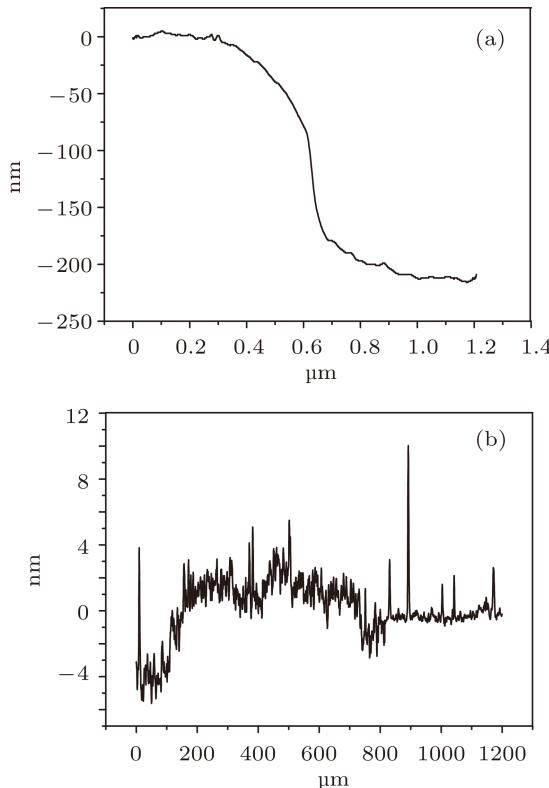


图 2 磁控溅射法制备硫系薄膜的台阶仪测试结果 (a) 薄膜厚度; (b) 表面粗糙度

3.3 X 射线电子能谱测试

为了证实图 1 中磁控溅射法制备所得薄膜的确含有 Cu 元素, 我们测试了薄膜和靶材的 X 射线电子能谱 (XPS), 所得结果如表 2 所示, 表中的数据为质量百分比. 由于测试设备和方法本身的局限性, 表中的数据并不能真实反映材料体系中各元素的百分比含量, 但是我们可以根据表中的数据比较各元素含量的相对偏差. 由表中数据可知, 磁控溅射法由于靶材破裂导致托盘表面的 Cu 元素被溅射到薄膜表面, 因此薄膜组分与靶材组分差距较大. 这也证实了图 1 中 Cu-Se 峰值的存在. 而热蒸发法与靶材的组分差异较小, 说明我们采用的热蒸发法工艺能够较好地符合靶材组分.

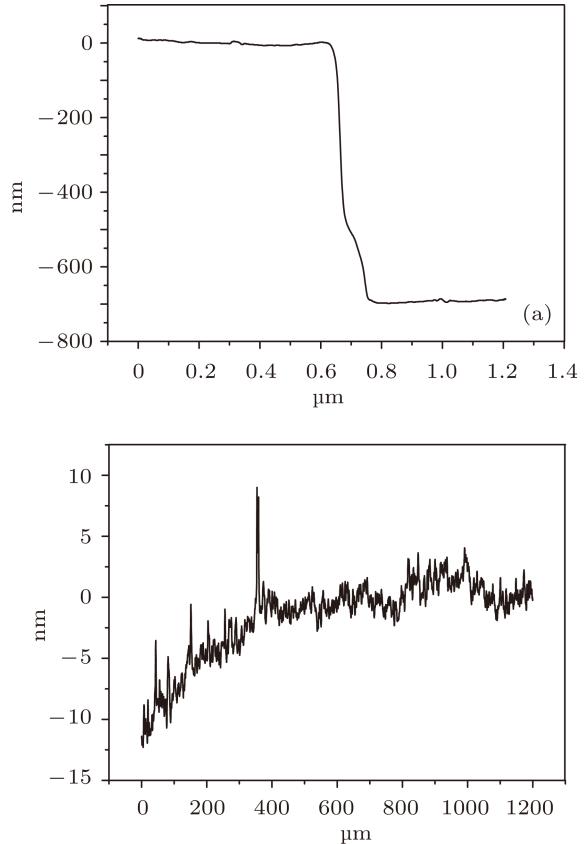


图 3 热蒸发法制备硫系薄膜的台阶仪测试结果 (a) 薄膜厚度; (b) 表面粗糙度

表 2 薄膜和靶材的 XPS 测试结果

	Ge/%	Sb/%	Se/%	Cu/%
靶材	41.16	26.25	32.59	0
热蒸发	41.80	28.47	29.73	0
磁控溅射	38.40	25.51	28.42	7.68

3.4 Z 扫描

采用 Z 扫描方法在 770 nm 波长下测量了热蒸发方法制备所得 Ge-Sb-Se 硫系薄膜的三阶非线性性能. 图 4 是薄膜样品的 Z 扫描曲线图. 图 4(a) 中出现先波谷后波峰的现象, 说明该薄膜样品具有自聚焦效应, 它的非线性折射率为正值 [20]; 图 4(b) 在焦点 ($Z = 0$) 处有吸收增强 (透过减弱) 的现象, 且表现出正的非线性吸收系数 [21]. 将 Z 扫描曲线用公式 (1) 和 (2) 进行拟合可以得到薄膜样品的非线性折射率 γ 和非线性吸收系数 β [22]:

$$T(x) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\psi, \quad (1)$$

$$x = \frac{z}{z_0} = \frac{2z}{kw_0^2}, \quad (2)$$

上两式中, $\Delta\phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}/2$, $\Delta\psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, $k = 2\pi/\lambda$, L 为薄膜样品厚度, α 为线性吸收系数, k 为波矢, ω_0 为激光束腰半径。通过拟合计算得到薄膜样品的非线性折射率 $\gamma = 6.427 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$, 非线性吸收系数 $\beta = 5.404 \times 10^{-10} \text{ m}/\text{W}$ 。

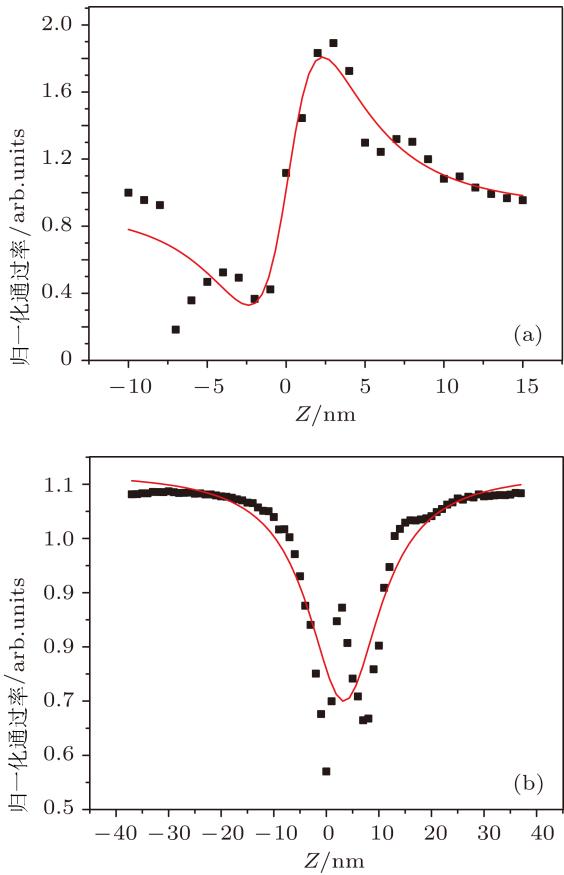


图 4 热蒸发法制备的硫系薄膜 Z 扫描曲线拟合结果
(a) 薄膜样品闭孔 Z 扫描曲线; (b) 薄膜样品开孔 Z 扫描曲线

再根据得到的非线性折射率 γ 和非线性吸收系数 β 可以计算得到薄膜样品三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 和虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 分别为

$$\text{Re}\chi^{(3)} = 2n_0^2 \varepsilon_0 c \gamma, \quad (3)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)} = n_0^2 \varepsilon_0 c^2 \beta / \omega, \quad (4)$$

其中 ω 是光频率 ($3.75 \times 10^{14} \text{ Hz}$), ε_0 是真空介电常数 ($8.8537 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), c 是真空中光速。根据 (3), (4) 式可求得样品的三阶非线性极化率的实部 $\text{Re}\chi^{(3)} = 2.31 \times 10^{-18} \text{ esu}$, 虚部 $\text{Im}\chi^{(3)} = 7.76 \times 10^{-18} \text{ esu}$, 因此样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = [(\text{Re}\chi^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi^{(3)})^2]^{1/2} = 8.1 \times 10^{-18} \text{ esu}$ 。

3.5 透过光谱测试与折射率计算

采用 Perkin-Elmer-Lamba 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试得到薄膜样品在 400 nm—2500 nm 波长范围内的透过光谱, 如图 5 所示。通过选取图中的波峰和波谷值可以拟合图中透过率曲线的上、下包络线, 并计算出在不同波长下薄膜样品的折射率值。为了使拟合结果尽可能接近实际值, 需要对透过率曲线波峰和波谷应尽可能多选取采样点, 这就要求使用较厚的薄膜, 因此我们选择了一片 35 min 热蒸发制得的 Ge-Sb-Se 薄膜样品进行测试。折射率 n 的计算公式为

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}, \quad (5)$$

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (6)$$

其中 n_s 为基底折射率, 这里石英基底折射率取 1.46, T 为实际透过率曲线, T_M 和 T_m 为曲线拟合所得的上、下包络线在某个波长下对应的值。

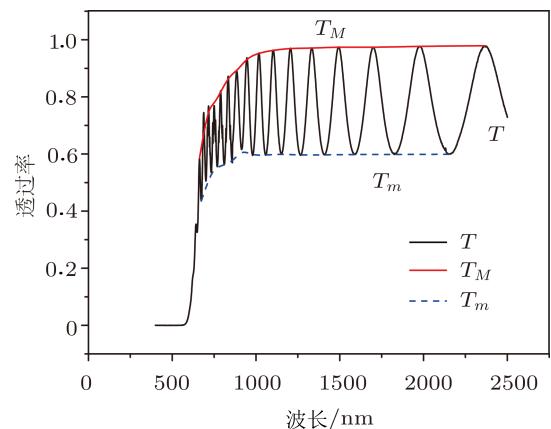


图 5 薄膜样品的透过率谱

通过拟合计算可以得到薄膜的折射率, 还可以根据下式求出薄膜的厚度为

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (7)$$

其中, λ_1, λ_2 为相邻两个波峰或波谷对应的波长, n_1, n_2 为相应波长下的折射率。表 3 列出了在不同波长处所对应的薄膜折射率值, 以及利用相邻波峰和相邻波谷值计算得到的薄膜厚度 d 。表中的折射率值略小于相应块体靶材玻璃材料的折射率 (2.6 左右), 分析该结果产生的原因除了拟合计算方法本身的误差, 还可能因为薄膜组分相比于靶材玻璃材料有所改变而引起^[23]。由表中所得的六组厚度值可求出薄膜的平均厚度为 2390 nm, 与使用台阶仪

测试所得的薄膜厚度非常接近,说明这种拟合计算膜厚的方法是可行的。

表 3 不同波峰和波谷计算得到的薄膜厚度

λ/nm	T_M	T_m	n	d/nm
1977	0.97733	0.59863	2.56673	—
1700	0.97306	0.59835	2.56232	2392.90
1494	0.97504	0.59748	2.56772	2364.73
1333	0.97032	0.59621	2.56602	2423.56
2151	0.97805	0.59893	2.56664	—
1827	0.97502	0.59838	2.56468	2374.91
1592	0.97410	0.59832	2.56372	2420.00
1409	0.97255	0.59675	2.56703	2364.02

4 结 论

采用热蒸发和磁控溅射两种方法制备了 Ge-Sb-Se 硫系薄膜,通过 X 射线电子能谱测试比较了它们与块体靶材的组分差别。由于制备工艺上

的原因,磁控溅射过程中靶材出现破裂现象,导致制得薄膜中混有金属 Cu 元素,需要对磁控溅射工艺和靶材制备进一步进行研究改进,同时也说明磁控溅射法制备薄膜对块体靶材和溅射工艺都有很高的要求。相比而言,热蒸发方法工艺较为简单成熟,制备的薄膜通过测试得到组分与靶材较接近,薄膜表面粗糙度与磁控溅射法相当,但成膜速率远远大于磁控溅射。采用 Z 扫描方法在 770 nm 的波长下测量了热蒸发方法制备的 Ge-Sb-Se 硫系薄膜的三阶非线性性能,得到薄膜的三阶非线性折射率和吸收系数分别为 $6.427 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $5.404 \times 10^{-10} \text{ m/W}$,并用分光光度计测试了薄膜的透过光谱,计算得到薄膜的折射率和厚度。测试结果表明热蒸发方法制备的 Ge-Sb-Se 薄膜具有良好的物理性质和光学性质,通过该研究可促进硫系薄膜材料和硫系薄膜制备方法的发展,同时为硫系薄膜在光波导、光开关等光学器件的应用打下良好的实践基础。

- [1] Ganjoo A 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 2757
- [2] Anne M L, Keirsse J, Nazabal V 2009 *Sensor* **9** 7389
- [3] Grillet C, Smith C, Freeman D, Madden S, Luther-Davies B, Magi E, Moss D, Eggleton B 2006 *Opt. Express* **14** 1070
- [4] Zakery A, Elliott S R 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **330** 1
- [5] Ruan Y, Li W, Jarvis R, Madsen N, Rode A, Luther-Davies B 2004 *Opt. Express* **12** 5140
- [6] Ta'eed V G, Shokook-Saremi M, Fu L B, Moss D J, Rochette M, Littler I, Eggleton B, Ruan Y L, Luther-Davies B 2005 *Opt. Lett.* **30** 2900
- [7] Gai X, Han T, Prasad A, Madden S, Choi D Y, Wang R P, Bulla D, Luther-Davies B 2010 *Opt. Express* **18** 26635
- [8] Hu J, Tarasov V, Agarwal A, Kimerling L 2007 *Opt. Express* **15** 2307
- [9] Kohoutek T, Wagner T, Orava J, Frumar M, Perina V, Mackova A, Hnatowitz V, Vlcek M, Kasap S 2004 *Vacuum* **76** 191
- [10] Song S, Song Z Liu B, Wu L, Feng S 2010 *Mater. Lett.* **64** 317
- [11] Castillo-Alvarado F L, Inoue-Chavez J A, Vigil-Galan, Sanchez-Meza E, Lopez-Chavez E, Contreras-Puente G 2010 *Thin Solid Films* **518** 1796
- [12] Atiya H E 2008 *Physica B* **403** 16
- [13] Fick J, Nicolas B, Rivero C, Elshot K, Irwin R, Richardson K A, Fischer M, Vallee R 2002 *Thin Solid Films* **418** 215
- [14] Jarvis R A, Wang R P, Rode A V, Zha C, Luther-Davies B 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 947
- [15] Mahmoud S T, Ghamlouche H, Qamhieh N, Al-Shamisi H 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7242
- [16] Gonzalez-Leal J M, Prieto-Alcon R, Stuchlik M, Vlcek M, Elliott S R, Marquez E 2004 *Opt Mater.* **27** 147
- [17] Zhang H F, Du P Y, Weng W J, Han G R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5329 (in Chinese) [张海芳, 杜丕一, 翁文剑, 韩高荣 2005 物理学报 **54** 5329]
- [18] Nemec P, Zhang S, Nazabal V, Fedus K, Boudebs G, Moreac A, Cathelinaud M, Zhang X H 2010 *Opt. Express* **18** 22944
- [19] Yeno H J, Mohanty B C, Yong S C 2010 *Solar Energy* **84** 2213
- [20] Chen A P, Long H, Wang K, Yang G, Fu M, Li Y H, Lu P X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 607 (in Chinese) [陈爱平, 龙华, 王凯, 杨光, 付明, 李玉华, 陆培祥 2009 物理学报 **58** 607]
- [21] Yang G, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1182 (in Chinese) [杨光, 陈正豪 2007 物理学报 **56** 1182]
- [22] Tauc J, Manth A 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **8-10** 569
- [23] Nazabal V, Nemec P, Jurdyc A M, Zhang S, Charpentier F, Lhermitte H, Charrier J, Guin J P, Moreac A, Frumar M, Adam J L 2010 *Thin Solid Films* **518** 4941

Study on fabrication and optical properties of Ge-Sb-Se thin films*

Zhang Wei^{1)†} Chen Yu¹⁾ Fu Jing¹⁾ Chen Fei-Fei¹⁾ Shen Xiang¹⁾ Dai Shi-Xun¹⁾²⁾
Lin Chang-Gui¹⁾ Xu Tie-Feng¹⁾

1) (College of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics of CAS, Xi'an 710119, China)

(Received 16 April 2011; revised manuscript received 14 July 2011)

Abstract

Several methods of fabricating chalcogenide thin films are introduced. In this paper, thermal evaporation and radio frequency methods are used to fabricate Ge-Sb-Se thin films. The thicknesses and roughnesses of the films are measured by surface profile-meter. The film growth rates are calculated. The component difference between film and target material is tested by X-ray photoelectron spectroscopy. The third-order optical nonlinearity and the transmission spectra of films fabricated by thermal evaporation are investigated using femto-second Z-scan method and spectrophotometer, to obtain the values of nonlinear refraction, nonlinear absorption and thickness of films. The results show that the films fabricated by thermal evaporation have excellent physical structures and optical properties, and possess promising potential applications in integrated optical devices.

Keywords: chalcogenide glasses, chalcogenide thin films, thermal evaporation, optical properties

PACS: 68.60.-p, 78.20.-e, 74.70.Xa

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978058, 61008041, 61107047), Ningbo Optoelectronic Materials and Devices Creative Team, China (Grant No. 2009B21007), Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y4110322), Open Research Fund of State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. SKLST201010), Scientific Research Foundation of Education Bureau of Zhejiang Province, China (Grant Nos. Y201017523, Y200907452), Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-10-0976), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2011A610189) and the Magra Fund Sponsored by K. C. Wong in Ningbo University of China.

† E-mail: zhangwei3@nbu.edu.cn