

Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜的热致光学特性变化研究*宗双飞 沈祥[†] 徐铁峰 陈昱 王国祥 陈芬 李军 林常规 聂秋华

(宁波大学红外材料及器件实验室, 宁波 315211)

(2012年8月8日收到; 2013年1月6日收到修改稿)

采用磁控溅射法制备了 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜, 研究热处理温度 (150—400 °C) 对薄膜光学特性的影响. 通过分光光度计、X 射线衍射仪、显微拉曼光谱仪对热处理前后薄膜样品的光学特性和微观结构进行了表征, 并根据 Swanepoel 方法以及 Tauc 公式分别计算了薄膜折射率色散曲线和光学带隙等参数. 结果表明当退火温度 (T_a) 小于薄膜的玻璃转化温度 (T_g) 时, 薄膜的光学带隙 (E_g^{opt}) 随着退火温度的增加由 1.845 eV 上升至 1.932 eV, 而折射率由 2.61 降至 2.54; 当退火温度大于薄膜的玻璃转化温度时, 薄膜的光学带隙随退火温度的增加由 1.932 eV 降至 1.822 eV, 折射率则由 2.54 增至 2.71. 最后利用 Mott 和 Davis 提出的非晶材料由非晶到晶态的结构转变模型对结果进行了解释, 并通过薄膜 XRD 和 Raman 光谱进一步验证了结构变化是薄膜热致变化的重要原因.

关键词: Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜, 热处理, 光学带隙, 折射率

PACS: 68.60.-p, 68.60.Dv, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.62.096801

1 引言

硫系玻璃是以 S, Se, Te 中的一种或几种元素为玻璃组分并与其他电负性较弱的元素 (如 As, Sb, Ge, Si 等) 形成共价键的无机玻璃^[1]. 该玻璃材料具有较高的线性和非线性折射率 ($n = 2—3.5$, $n_2 = 2—20 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$)^[2,3], 较宽的红外透过窗口 (1—20 μm)^[4], 较小的双光子吸收系数 (0.01— $1 \times 10^{-13} \text{ m/W}$)^[5] 等优良特性, 因而被认为是用于非线性集成光学元件的理想候选材料. 一般而言, 非晶硫系玻璃材料的光学特性是由原子间的化学键结构所决定, 而这些化学键通常在外界条件如退火处理, 近带隙光辐照, 外界电场作用等因素的作用下发生重构^[6]. 而这种微观结构变化导致宏观折射率发生突变, 扰乱了硫系光波导的正常传输模式^[7]. 因此, 近年来研究热处理对硫系玻璃光学特性的影响引起了国内外研究人员的极大兴趣.

三元 Ge-Sb-Se 系统具有较大的玻璃形成区, 并且具有良好热学和机械性能, 在红外光学元件领域得到了极大的应用^[8,9]. 近年来, 对于光波

导的 Ge-Sb-Se 薄膜光学特性的研究也得到了关注, 如 Anderson 等^[10] 利用重复频率为 80 MHz 的近红外飞秒激光脉冲诱导 Ge₂₃Sb₇Se₇₀ 非晶薄膜致使表面膨胀 4%, 折射率改变了 0.1 ($\Delta n = 0.1$); Shaaban 等^[11] 研究表明 Sb 含量的增加降低了 Ge_{25-x}Sb_xSe₇₅ 薄膜的折射率和光学带隙; Nazabal 等^[12] 研究表明磁控溅射法和脉冲激光沉积法制备的 Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ 非晶薄膜富含 Ge 元素和 Sb 元素, 从而导致薄膜结构中出现大量的 Ge-Ge 金属错键和 Ge₂Se_{6/2} 类乙烷结构. 但是, 关于热处理对 Ge-Sb-Se 薄膜光学特性的影响的报道却很少. 本文采用磁控溅射法制备了 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜, 研究不同退火温度对薄膜的光学特性的影响.

2 实验

2.1 样品制备

采用传统的熔融淬冷法制备玻璃靶材. 实验以高纯 5 N 的 Ge, Sb 和 Se 粉为原料, 按设计的组分配比在电子天平上精确称量后置于石英玻

* 国家自然科学基金 (批准号: 61205181, 61008041)、宁波市新型光功能材料与器件创新团队 (批准号: 2009B21007)、宁波市自然科学基金 (批准号: 2011A610092)、浙江省大学生科技创新活动计划 (批准号: 2012R405052)、宁波大学胡岚博士基金和王宽诚幸福基金资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zsf1988@126.com

璃管中, 抽真空至 10^{-3} Pa 以上, 利用氧炔焰熔封石英管后置于摇摆炉中按照特定的熔制曲线升温至 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 10 h, 降温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 取出进行空气淬冷, 充分退火后取出玻璃进行切割并加工成 $50\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$, 两面抛光的样品以作为磁控溅射镀膜的靶材. 将制备好的样品作为溅射靶材, 采用 JPG-450 型磁控溅射真空镀膜系统, 在本底真空度达到 1×10^{-4} Pa 后, 在溅射功率为 20 W, 溅射气压为 0.3 Pa, 氩气流量为 50 sccm 的条件下在石英片 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$) 上溅射沉积非晶硫系薄膜, 薄膜的厚度通过厚度测试仪进行控制. 薄膜样品制备完成后, 分别置于真空室内以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 3 h 热处理.

2.2 样品测试

将约 10 mg 的块体玻璃样品装入铝锅中密封, 利用美国 TA Q2000 型示扫描量热仪 (DSC) 在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测试样品的热力学属性, 获得块体玻璃的玻璃转化温度. 薄膜样品的组分采用 Tescan VEGA 3SBH 型扫描电子显微镜配置的 Energy Dispersive Spectrometer (EDS) 测得, 结果表明磁控溅射法制备的 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 薄膜和玻璃靶材的组分偏差比保持在 3% 以内; 薄膜晶相信息通过德国 Bruker D2 Phaser 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试获知 (测试电压为 30 kV, 电流为 10 mA), 扫描角度 2θ 为 10° — 80° ; 透过光谱采用 Perkin-Elmer-Lambda 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测得, 测量范围为 500—2000 nm; 样品厚度采用 Veeco Dektak 150 型表面轮廓仪测得; 拉曼光谱采用英国雷尼绍公司的 inVia 显微拉曼光谱仪 (Raman) 测得, 激光波长选定为 785 nm, 测试功率为 0.1 mW. 所有测试均在常温下进行.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是制备薄膜样品在真空室内以不同温度 (150 — $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) 进行 3 h 真空热退火后的 XRD 图谱, 内插图 of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 块体玻璃的 DSC 曲线, 由内插图可以得到 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 玻璃的转变温度为 $275\text{ }^{\circ}\text{C}$. 由 XRD 图可以看到当退火温度小于薄膜的玻璃转化温度时 ($T_a < T_g$), 热处理后的薄膜均为

非晶态; 当 $T_a > T_g$ 时, 薄膜出现了强度较小析晶峰, 并且随着退火温度的进一步升高, 析晶峰的数量和强度都有明显的增加. 这表明当热处理温度高于薄膜的玻璃转变温度时, 原子的热运动造成了组成和结构上足够的起伏, 最终导致晶核的形成和生长. 将析晶峰与标准 PDF 卡片对照发现在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 只有 GeSe_2 晶体析出, 而在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 薄膜已完全晶化为 GeSe_2 和 Sb_2Se_3 晶体.

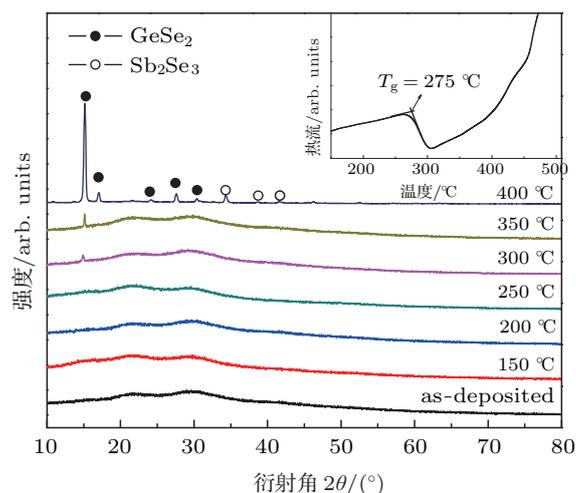


图 1 热处理前后薄膜的 XRD 图谱 (插图为 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 块体玻璃的 DSC 曲线)

3.2 薄膜的光学特性分析

$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 非晶薄膜热处理前后的透过光谱如图 2 所示. 薄膜样品的透过率 T 随着波长增加呈现典型的波浪振荡, 这是由于光在薄膜界面产生了干涉现象, 而在短波截止波长附近, 随着膜层的本征吸收逐渐增强, 透过率急剧下降. 由图可以看到当热处理的温度大于薄膜的玻璃转化温度时, 薄膜的透过率有明显的下降. 此外, 由内插图可以看到当 $T_a < T_g$ 时, 薄膜的吸收截止边随退火温度的增加不断向短波长方向移动 (蓝移); 当 $T_a > T_g$ 时, 薄膜的吸收截止边随退火温度的增加不断向长波方向移动 (红移).

3.2.1 薄膜光学常数的确定

薄膜的折射率和厚度 (n, d) 通过 Swanepoel 方法^[13] 来确定. 其中薄膜的折射率通过包络法来确定. Manificier 等^[14] 提出的在中等和弱吸收区域薄膜的折射率和消光系数满足 $n^2 \gg k^2$ 时, 薄膜的折射率可由下式近似得到:

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

其中

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

式中 T_M 和 T_m 为特定波长处的最大透过率和最小透过率, 可以通过对透过谱进行拟合得到, n_s 为石英基片的折射率. 此外, 薄膜的膜层厚度 d 可以根据薄膜的透过光谱满足相位匹配条件的特点由下式计算得到:

$$2nd = m\lambda, \quad (3)$$

式中 m 取 $0, 1, 2, 3, \dots$ 整数时对应波峰点, 取 $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ 半整数时对应于波谷点. 选取透过谱中相邻的波峰或波谷点对应的波长 λ_1, λ_2 和折射率 n_1, n_2 , 膜层厚度 d 可表示为

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}. \quad (4)$$

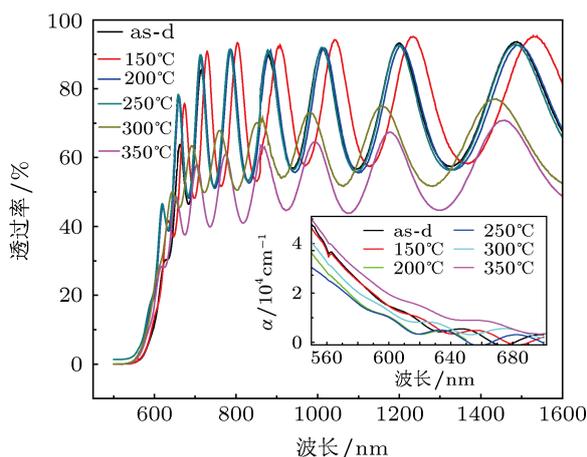


图2 热处理前后薄膜的透过光谱(插图是550—700 nm样品吸收系数随波长的变化)

利用 (1) 和 (4) 式计算得到的薄膜样品的折射率和厚度见表 1, 薄膜厚度与表面轮廓仪测试得到的膜层厚度相近. 图 3 是不同温度下热退火后薄膜的折射率色散曲线, 由图可以看到当 $T_a < T_g$ 时, 薄膜的折射率随 T_a 的增加逐渐减小; 当 $T_a > T_g$ 时, 薄膜的折射率随 T_a 的增加显著增加. 根据 Lucovsky 等^[15] 提出的观点, 薄膜的折射率主要由密度, 配位数和平均键极化率决定. Kincl 等^[16] 研究表明热处理导致薄膜折射率降低主要由薄膜的结构和键的重构所导致, 特别是错键(同极键)的减少. 对于溅射沉积法制备的 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 非晶薄膜, 键的结合接近随机排列的状态并存在很多的错键(Se-Se), 这使得薄膜的折射率比块体玻璃的折射率大(退火后

的块体玻璃在 1550nm 波长下折射率约为 2.5). 对薄膜进行热处理后, 薄膜的错键(同极键)的数量不断减少, 随着 T_a 的升高薄膜的结构逐渐趋近于块体玻璃, 因而薄膜的折射率随着 T_a 的升高而逐渐降低. 当 $T_a > T_g$ 时薄膜开始晶化, 在析出的晶粒表面会存在一些悬挂键, 并且随着 T_a 的进一步升高, 这些晶粒会分裂从而产生更多的悬挂键, 这些悬挂键导致了晶化薄膜内部存在很多的缺陷, 缺陷的增加最终导致薄膜折射率也逐渐升高.

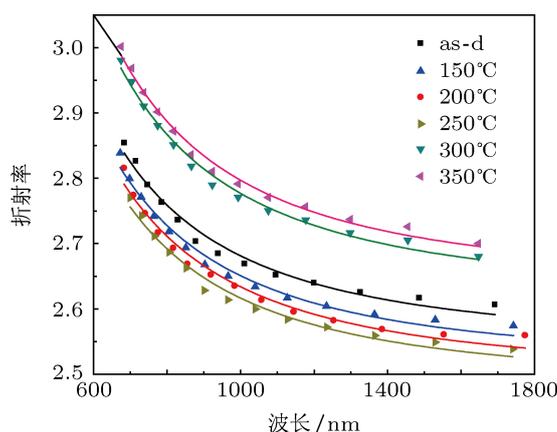


图3 热处理前后薄膜的折射率色散曲线

此外, 非晶材料的折射率色散符合 Wemple-Di Domenico (WDD) 单振子色散模型,

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2}, \quad (5)$$

式中 E_0 为单振子能量, 它与膜层的能量带隙 E_g 关联; E_d 为色散能, 与材料的网络结构有序程度相关, 色散能 E_d 的值越大表明其结构越规整. 将 $(n^2 - 1)^{-1}$ 对 $(h\nu)^2$ 作图并线性拟合(见图 4), 可以利用拟合直线的斜率 $(E_0 E_d)^{-1}$ 和截距 (E_0/E_d) 来确定单振子能量 E_0 与色散能 E_d (见表 2). 其中, 对于充分退火的硫系薄膜, 单振子能量 E_0 与光学带隙之间的关系满足 $E_0 \approx 2E_g^{\text{opt}}$ (光学带隙)^[17]. 从表 1 可以看出, 薄膜的折射率 n 和色散能 E_d 随热处理温度的变化呈现相同的变化趋势, 表明热处理会引起膜层结构的有序性发生变化, 从而致使膜层折射率发生变化, 后面的拉曼光谱分析也验证了薄膜结构变化是热致光学特性变化的重要原因. 此外, 由单振子能量与带隙的关系可以推测, 当 $T_a < T_g$ 时, 薄膜的光学带隙逐渐升高; 而当 $T_a > T_g$ 时, 薄膜的光学带隙逐渐减小.

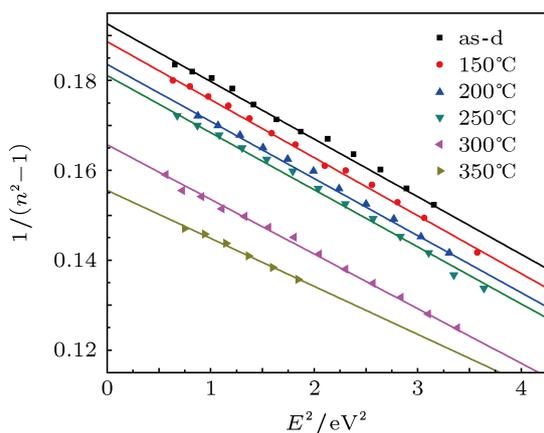


图4 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜 $(n^2 - 1)^{-1}$ 对 E^2 曲线

对于间接跃迁型非晶半导体材料, 在材料的高吸收区域的吸收系数和光子能量之间的关系满足 Tauc 公式

$$\alpha = \frac{K(h\nu - E_g^{opt})^2}{h\nu}, \quad (6)$$

式中 K 是与跃迁概率有关的常数, E_g^{opt} 是光学带隙, $h\nu$ 光子能量. 通过 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图 (如图 5), 发现曲线在高吸收区域呈现高度的线性趋势, 因此可以确定间接跃迁是 Ge-Sb-Se 非晶薄膜最可能的光学吸收机理, 这与 Aly 等 [18,19] 的报道也十分符合. 将曲线的线性部分外推至 $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 处可获得不同温度退火后薄膜的光学带隙 (见表 1). 从图 5 可以观察到当 $T_a < T_g$ 时, 薄膜的光学带隙随着退火温度的增加而增加; 当 $T_a > T_g$ 时, 薄膜的光学带隙随退火温度的增加显著下降.

热处理前后薄膜光学带隙的变化可以用 Mott 和 Davis [20] 提出的定域态密度模型来解释. 根据此模型, 迁移率边的定域态宽度取决于非晶结构中的

缺陷和有序程度. 众所周知, 在沉积薄膜中由于原子数量的不足会形成配位缺陷, 而这些配位缺陷会形成定域态. 在 T_g 温度以下对薄膜进行退火处理时, 这些配位缺陷会逐渐消失从而导致定域态密度不断降低, 最终导致薄膜的光学带隙逐渐升高. 当 $T_a > T_g$ 时薄膜光学带隙逐渐升高可能是由于析出晶粒周围的悬挂键引起的. Hasegawa 和 Chaudhuri 等 [21] 研究表明即使是理想的非晶态固体在热处理后都会有析晶现象, 并且在析晶过程中析出的晶粒表面会形成大量的悬挂键. 当 T_a 进一步升高晶粒的尺寸会变大并裂解成小的晶粒, 进而导致悬挂键的数量进一步增加. 对于本文研究的 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜, 从图 1 可以看到当 $T_a > T_g$ 时薄膜有明显的析晶现象, 并且随退火温度的升高析出的晶体数量也在逐渐增加. 因而可以推断, 薄膜中的缺陷随 T_a 的升高不断增加导致定域态密度不断提高, 定域态密度的升高最终导致薄膜的光学带隙逐渐减小.

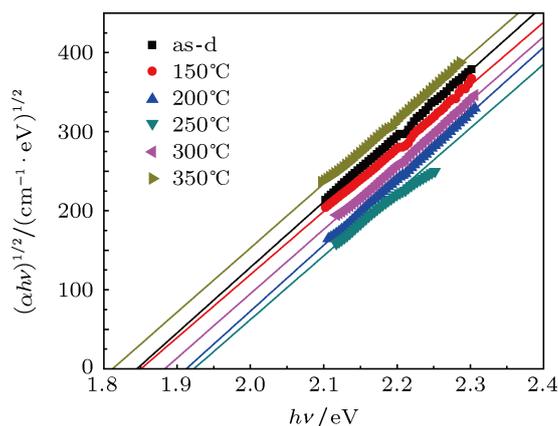


图5 由热处理前后 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ 薄膜 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的曲线外推获得光学带隙

表1 热处理前后薄膜的折射率、带隙、单振子能量、色散能、薄膜厚度

	温度 /°C	n	E_g^{opt}/eV	E_d/eV	E_0/eV	d/nm
Ge ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅	as-d	2.61	1.845	18.39239	3.605459	1158
	150	2.58	1.853	19.75382	3.749864	1140
	200	2.56	1.913	22.09432	4.023155	1138
	250	2.54	1.932	24.86365	4.050288	1129
	300	2.69	1.876	22.89529	3.771772	1128
	350	2.71	1.822	17.80382	3.548272	1136

3.3 薄膜样品 Raman 结构分析

$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 薄膜热处理前后的拉曼光谱如图 6 所示, 内插图是未经退火薄膜的拉曼光谱的高斯分解图. 从该拉曼光谱可以看到在 $170\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在三个拉曼峰 (170 cm^{-1} , 200 cm^{-1} , 215 cm^{-1}), 其中位于 200 cm^{-1} 处的最强拉曼峰归因于 GeSe_4 四面体的 ν_1 对称伸缩振动^[22], 位于 215 cm^{-1} 处的拉曼峰归因于共边连接的 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体的振动^[23], 位于 170 cm^{-1} 处的拉曼峰源于 $\text{Ge}_2\text{Se}_6/2$ 类乙烷结构的 Ge-Ge 金属键伸缩振动^[24]. 此外, 在 $240\text{--}280\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一个强度较低的宽拉曼峰主要由 Se-Se 键和 Ge-Ge 金属键的伸缩振动引起的^[24,25], 由此可以推断在磁控溅射法制备的薄膜中存在一定量的 Se_n 链状结构.

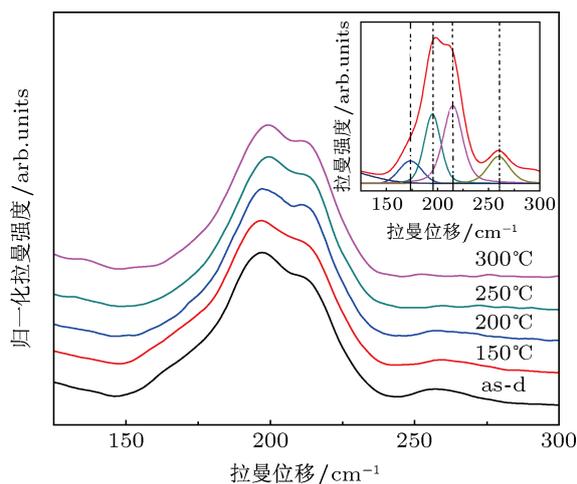


图 6 热处理前后薄膜样品的拉曼光谱 (插图为拉曼光谱的高斯分解图)

由图可以看到以不同温度对薄膜样品进行热处理在拉曼光谱上主要表现出两个变化, 其一是 $240\text{--}280\text{ cm}^{-1}$ 范围内较宽的拉曼峰随着退火温度

升高强度逐渐变弱, 这意味着 Se-Se, Ge-Ge 同极键数量的减少; 其二是位于 213 cm^{-1} 处的拉曼峰随退火温度的升高强度有所提高, 这表明 $\text{GeSe}_{4/2}$ 共边连接四面体结构的数量有所增加. Virginie 等^[12] 研究表明利用磁控溅射法制备的 Ge-Sb-Se 薄膜是通过高速离子轰击靶材使表面离子脱离靶材溅射到基片上骤冷沉积成膜, 因此在沉积的膜层中存在错键 (同极键)、悬挂键. 刚沉积的薄膜处于一种介于稳定态与不稳定态之间的亚稳态, 其微观网络结构上表现出极强的拓扑无序性. 结合拉曼光谱的变化可以推测, 对制备薄膜进行热处理使得原子获得足够能量进行重组, 致使一些价键发生变化, 进而引起薄膜的结构发生转变, 即热致结构变化, 而薄膜也因这种错键的重新排列从亚稳态弛豫到一种稳定的状态. 对于 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 非晶薄膜, 以不同的退火温度进行热处理使得膜层中的 Se-Se, Ge-Ge 键断裂并经过重组形成共边连接的 $\text{GeSe}_{4/2}$ 四面体, 使得薄膜的结构趋于稳定态. 拉曼光谱的变化与 Tauc 斜率随退火温度的提高而逐渐增加的结果相一致.

4 结论

利用磁控溅射法制备 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ 薄膜样品并以不同的温度 ($150\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) 对薄膜进行热处理, 研究了退火温度对薄膜光学特性的影响. 结果表明: 当退火温度小于薄膜的玻璃转化温度时, 薄膜的光学带隙 E_g^{opt} 随着退火温度的增加而增加, 而折射率随之逐渐减小; 当退火温度大于薄膜的玻璃转化温度时, 薄膜的光学带隙随退火温度的增加显著下降, 折射率则随之逐渐增加. 利用 Mott 和 Davis 提出的非晶到晶态结构转变模型对结果进行了解释, 并且对拉曼光谱分析表明膜层中错键 (同极键) 的增减是影响光学带隙和折射率的重要原因.

- [1] Seddon A B 1995 *Journal of Non-Crystalline Solids* **184** 44
- [2] Quémard C, Smektala F, Couderc V, Barthélémy A, Lucas J 2001 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62** 1435
- [3] Li Z B, Lin C G, Nie Q H, Xu T F, Dai S X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 104207 (in Chinese) [李卓斌, 林常規, 聂秋华, 徐铁峰, 戴世勋 2012 物理学报 **61** 104207]
- [4] Gai X, Han T, Prasad A, Madden S, Choi D-Y, Wang R, Bulla D, Luther-Davies B 2010 *Opt. Express* **18** 26635
- [5] Zakery A, Elliott S R 2003 *Journal of Non-Crystalline Solids* **330** 1
- [6] Lin C G, Li Z B, Tan H J, Ni W H, Li Y Y, Dai S X 2012 *Acta Phys.*

Sin. **61** 154212 (in Chinese) [林常規, 李卓斌, 覃海娇, 倪文豪, 李燕颖, 戴世勋 2012 物理学报 **61** 154212]

- [7] Hô N, Laniel J M, Vallée R A, Villeneuve A 2003 *Opt. Lett.* **28** 965
- [8] Abdel-Rahim M A, Moharram A H, Dongol M, Hafiz M M 1990 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51** 355
- [9] Shen X, Nie Q H, Xu T F, Dai S X, Wang X S, Wu L G 201 *Acta Phys. Sin.* **59** 2045 (in Chinese) [沈祥, 聂秋华, 徐铁峰, 戴世勋, 王训四, 吴礼刚 2010 物理学报 **59** 2045]
- [10] Anderson T, Petit L, Carlie N, Choi J, Hu J, Agarwal A, Kimerling L, Richardson K, Richardson M 2008 *Opt. Express* **16** 20081

- [11] Shaaban E R, Kaid M A, Moustafa E S, Adel A 2008 *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** 125301
- [12] Nazabal V, Charpentier F, Adam J-L, Nemeč P, Lhermite H, Brandily-Anne M-L, Charrier J, Guin J-P, Moréac A 2011 *International Journal of Applied Ceramic Technology* **8** 990
- [13] Swanepoel R 1985 *J. Opt. Soc. Am. A* **2** 1339
- [14] Manificier J C, Gasiot J, Fillard J P 1976 *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **9** 1002
- [15] Lucovsky G 1977 *Phys. Rev. B* **15** 5762
- [16] Kincl M, Tichý L 2008 *Materials Chemistry and Physics* **110** 322
- [17] Tanaka K 1980 *Thin Solid Films* **66** 271
- [18] Aly K A, Abousehly A M, Osman M A, Othman A A 2008 *Physica B: Condensed Matter* **403** 1848
- [19] Farid A M, El-Zawawi I K, Ammar A H 2012 *Vacuum* **86** 1255
- [20] Mott N F, Davis E A 1979 *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*
- [21] Hasegawa S, Kitagawa M 1978 *Solid State Communications* **27** 855
- [22] Petit L, Carlie N, Richardson K, Guo Y, Schulte A, Campbell B, Ferreira B, Martin S 2005 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** 1788
- [23] Jackson K, Briley A, Grossman S, Porezag D V, Pederson M R 1999 *Phys. Rev. B* **60** R14985
- [24] Němec P, Frumarová B, Frumar M 2000 *Journal of Non-Crystalline Solids* **270** 137
- [25] Maeda K, Sakai T, Sakai K, Ikari T, Munzar M, Tonchev D, Kasap S, Lucovsky G 2007 *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **18** 367

Thermal-induced optical changes in the amorphous $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ film*

Zong Shuang-Fei Shen Xiang[†] Xu Tie-Feng Chen Yu Wang Guo-Xiang
Chen Fen Li Jun Lin Chang-Gui Nie Qiu-Hua

(Laboratory of Infrared Material and Devices, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 8 August 2012; revised manuscript received 6 January 2013)

Abstract

The amorphous $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ thin film was prepared by magnetron sputtering deposition technique. Effect of heat treatment temperature in the range of 150–400 °C on the optical properties of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ thin films has been investigated. The microstructure and optical properties of the films were characterized by UV-Vis, Raman spectroscopy and XRD, the optical constant was calculated using the Swanepoel method and Tauc's law from the optical transmission spectra. Results indicate that when the annealing temperature (T_a) is lower than the glass transition temperature (T_g), the optical band gap (E_g^{opt}) increases from 1.845 to 1.932 eV, and the refractive index decreases from 2.61 to 2.54, while the optical band gap decreases from 1.932 to 1.822 eV and the refractive index increases from 2.54 to 2.71 with a further increase of T_a . The results were explained in terms of the Mott and Davis model for amorphous materials and amorphous to crystalline structural transformations. It is well consistent with the results of structure analysis by XRD and Raman spectroscopy.

Keywords: $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ film, heat treatment, optical band gap, refractive index

PACS: 68.60.–p, 68.60.Dv, 78.20.–e

DOI: 10.7498/aps.62.096801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61008041, 61205181), the Program for Innovative Research Team of Ningbo city (Grant No. 2009B21007), the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant No. 2011A610092), the Students Science and Technology Innovation Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2012R405052), and K. C. Wong Magna Fund in Ningbo University.

[†] Corresponding author. E-mail: zsf1988@126.com