Ge_xAs_ySe_{1-x-y}硫系玻璃薄膜拉曼光谱分析

李宬汉 王 丽 甘渝林 苏雪琼

北京工业大学应用数理学院,北京100124

摘要 采用热蒸镀法,在石英基底上制备了不同化学组分的Ge_xAs_ySe_{1-x-y}硫系玻璃薄膜,并对其拉曼光谱进行测量, 旨在分析化学组分对薄膜内部结构的影响。分析了波数位于100~350 cm⁻¹范围内薄膜拉曼光谱的演变,用高斯曲线 对拉曼光谱进行分峰拟合。结果表明,样品在190 cm⁻¹处 Ge-Se振动模式随着Ge和As含量的增加而变强;随着平 均配位数(MCN)的增加,As-Se振动模式减弱,位于225 cm⁻¹和250 cm⁻¹处的两个拉曼峰逐渐合并,并向高波数区域 延伸;在Ge含量高的样品中,170~180 cm⁻¹处的拉曼峰是由薄膜内部键缺陷造成的。 关键词 薄膜;Ge-As-Se硫系玻璃;分峰拟合;拉曼光谱;化学结构

中图分类号 O484.4 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.023101

Structural Analysis of Ge_xAs_ySe_{1-x-y} Chalcogenide Glass Thin-Films by Raman Spectroscopy

Li Chenghan Wang Li Gan Yulin Su Xueqiong

College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract Thin films of $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ chalcogenide glasses with different chemical compositions are deposited by thermal evaporation from bulk material in various $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ thin films. The Raman spectroscopy of $Ge_xAs_ySe_{1-x-y}$ chalcogenide glass films is studied to understand the influence of chemical composition on internal film structure. The evolution of Raman features in the wavenumber range from 100 cm⁻¹ to 350 cm⁻¹ is analyzed. The Raman features are fitted into different peak–fitting functions. The intensity of Ge–Se vibrational mode at 190 cm⁻¹ increases with the increasing of concentration of Ge and As. With the increasing of the mean coordination number (MCN), the intensity of As–Se vibrational mode decreases. Meanwhile, the two Raman shift modes located at 225 cm⁻¹ and 250 cm⁻¹ gradually merge and extend to high wavenumber range from 170 cm⁻¹ to 180 cm⁻¹ is caused by the defect modes. **Key words** thin films; Ge–As–Se chalcogenide glasses; peak–fitting; Raman spectroscopy; chemical structure **OCIS codes** 310.6860; 160.4670; 260.3060; 300.6450

1 引 言

硫系玻璃是以元素周期表 VIA 族元素中除氧和钋以外的硫、硒、碲三种元素和其他元素(砷、锑、锗等)共同结合形成的材料。硫系玻璃是一种非常重要的非晶材料,关于硫系玻璃的光学性质人们已经研究了 60 多年,发现其具有高折射率、低声子能量、优良的透中红外性、多样的光敏性和极高的非线性折射率系数等特点。尤其是在相变存储材料、太阳能电池、非线性光学效应和光子器件等方面,受到了广泛的关注和研究^{11-3]}。 Ge-As-Se系统具有广泛的玻璃形成区域,使人们关注对其非晶微观结构的认识^{14-5]}。

与晶体材料不同,非晶材料不具备长程有序性,但具有高度短程序,近邻原子之间键长及键角统计上满 足近似。硫系玻璃的结构满足8-N规则,在衡量玻璃的网格结构中,平均配位数(MCN)是非常重要的参数,

收稿日期: 2015-07-16; 收到修改稿日期: 2015-08-10; 网络出版日期: 2015-12-18

基金项目:国家自然科学基金(11474014)、北京市教育委员会科技计划重点项目(Kz2011100050010)

作者简介:李宬汉(1990—),男,硕士研究生,主要从事硫系玻璃和非晶氧化物薄膜制备与性质等方面的研究。

E-mail: lichenghan11@163.com

导师简介: 王 丽(1958—),女,教授,博士生导师,主要从事新型激光器件、非线性光学、激光沉积制备半导体薄膜材料等 方面的研究。E-mail: Lwang.1@bjut.edu.cn(通信联系人)

被广泛认为与玻璃的许多物理性质相关。本文研究的 Ge_xAs_ySe_{1-x-y}硫系玻璃平均配位数定义为 Z=[4x+3y+2(100-x-y)]/100,其中4、3和2分别表示 Ge、As和Se 原子各自的配位数。Thorpe 等^[6-8]已经证实 Ge-As-Se 随着其微观结构的变化具有三个相,并且取决于 MCN。Phillips^[7]和 Thorpe 等^[9]采用约束计数理论计算指出,当 MCN 为 2.4 时存在软性-刚性的转变相。Tanaka^[10]指出 MCN 为 2.67 时存在第二个转变相,拓扑结构 从 2D 向 3D 刚性相转变。Boolchand 等^[11-12]指出,在软性相和刚性相之间存在一个中间相,中间相与玻璃结构和化学组分密切相关,并在这个区域内发现了热可逆窗口。此外,在三元结构中,大量物理参数的阈值都 出现在中间相区域^[13]。

本文实验研究的 Ge_xAs_ySe_{1-x-y}硫系玻璃薄膜有较宽的组成范围,5<x<33,5<y<35,都处在玻璃形成区 域^[4-5],对于 Ge-As-Se 三元结构,基本单元为四面体结构的 GeSe₄₂和锥形结构的 AsSe₃₂,由 Se 链碎片以随机 方式链接^[14]。由于拉曼光谱具有敏感探测材料变化的特点^[15],本文测试了 Ge-As-Se 薄膜的拉曼光谱,测试 后的光谱由于各个振动模式的重叠,形成一个宽的包络,所以在拉曼光谱中提取单个振动模式显得至关重 要。本文通过氩离子束蒸镀法制备硫系玻璃薄膜^[16],采用拉曼光谱拟合方法研究 Ge-As-Se 薄膜结构,基于 拟合结果,分析 Ge-As-Se 薄膜内部振动模式随着化学组分变化的演变过程。

2 实 验

实验所用的10组不同化学组分 Ge_xAs_ySe_{1-x-y}块体玻璃通过常规的熔融淬火法制备,将高纯度(99.999%) 的 Ge_xAs和 Se单质材料分别放入充满氮气的手套箱内进行称量,混合后放入清洗并干燥的石英试管中,在温 度为100℃条件下干燥4h,以去除原材料表面的水分。真空条件下将石英试管用氢氧炬密封,然后将其放入 摇摆炉内,升温至900℃熔制至少30h。根据玻璃的组分,在预定温度下(600℃~700℃)将熔制后的石英管从 摇摆炉内取出并在空气中猝冷。为了减小内部应力,缓缓退火至室温。将制备好的高纯度 Ge-As-Se 块体 玻璃作为热蒸发源,石英片为衬底,靶材与基片距离为40 cm。镀膜时,用50 eV、1A氩离子束蒸镀3 min,薄 膜以 20~50 nm/s 速率生长至1 μm 左右。

由于非晶态的玻璃材料在扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)中并不能观测到晶格条纹,因此,只采用原子力显微镜(AFM)测试了Ge-As-Se薄膜样品的表面形貌。采用ALPHA 300型AFM,Si探针测得样品表面相位图,对图像形貌进行分析。采用德国WItec公司ALPHA 300RAS激光拉曼共聚焦光谱分析仪测试了Ge-As-Se薄膜样品的拉曼光谱,测试范围为0~1100 cm⁻¹,激发波长为532 nm,并保持较小的激光功率以避免激发光产生的热诱导效应。Ge-As-Se薄膜中不同化学键的相互作用会导致拉曼峰的重叠^[16],用Peak fit 4.12软件对拉曼光谱进行合理的拟合,由于高斯线型不但能够描述各个峰的细节,而且有利于分析重叠的峰位,故采用高斯线型对光谱进行拟合。

3 结果与分析

表1列出了10组样品的化学组分,大部分样品处于中间相区域,其中Ge₅As₁₀Se₈₅样品处于软性相区域, 表1Ge_xAs_ySe_{1-x-y}薄膜化学成分、MCN及化学计量

Sample	Ge	As	Se	MCN	Stoichiometry
1	5	10	85	2.2	Se-rich
2	10	20	70	2.4	Se-rich
3	17.5	11	71.5	2.46	Ge-rich
4	11.5	24	64.5	2.47	As-rich
5	20	10	70	2.5	Ge-rich
6	22.5	5	72.5	2.5	Ge-rich
7	10	35	55	2.55	As-rich
8	18.75	7.5	63.75	2.55	Ge-rich
9	22	20	58	2.64	Ge-rich
10	33	12	55	2.78	Ge-rich

Table 1 Chemical composition, MCN and stoichiometry of $Ge_{x}As_{y}Se_{1\text{-}x\text{-}y}$ film

Ge₃₃As₁₂Se₅₅样品处于刚性相区域。薄膜的AFM测试结果如图1所示。测试结果表明薄膜表面平滑均匀,偶 有相对较大的颗粒,可能由于在热蒸发沉积薄膜时,玻璃材料在真空腔内熔化过程中产生相分离,烧结船中 出现剧烈的鼓泡和溅射所产生。



图1 Ge-As-Se薄膜样品表面形貌的AFM相位图

Fig.1 Morphology and surface topography of Ge-As-Se thin film by AFM

Ge-As-Se玻璃薄膜样品的拉曼光谱图如图2所示。所有样品的振动能量范围几乎相同,都在100~350 cm⁻¹范围内,表明Ge、As和Se三种元素具有相似质量和键能。薄膜样品的光谱有如下特点:1)Ge₅As₁₀Se₅₅样品在250 cm⁻¹处存在一个非对称峰,并且随着Ge和As含量的增加而逐渐变宽;2)在193 cm⁻¹处存在一个拉曼峰,在Ge含量低的薄膜中不存在,峰的强度随着Ge含量的增加而增加;3)随着As含量的增加,位于225 cm⁻¹处和250 cm⁻¹处的拉曼峰逐渐合并,并向高波数区域延伸;4)在170~180 cm⁻¹处存在一个"肩",并且只在Ge含量最高的Ge₃₃As₁₂Se₅₅样品中出现。



图2 不同化学组分的Ge-As-Se拉曼光谱图(根据Ge含量的高低排列)

Fig.2 Reduced Raman spectra of glasses with different chemical composition. The

spectra are shifted along the y-axis according to the content of Ge

对于 Ge-As-Se 玻璃, Ge-Se 和 As-Se 单元是其网格的基本单元^[16], 所以从 Ge-Se 和 As-Se 的各个振动 模式着手对拉曼光谱进行分析。Tronc 等^[17]称, 250 cm⁻¹处的峰对应 Se-Se 键的环状结构和链状结构, 位于 193~198 cm⁻¹和 213 cm⁻¹附近的峰, 分别由 GeSe_{4/2}四面体共角和共边的振动模式所致^[18-19]。175 cm⁻¹和 290 cm⁻¹处出现的拉曼峰由 Ge-Ge 键引起。在 Ge_xSe_{1-x} (0.33≤*x*≤0.42)玻璃中由于 Ge 和 Se 的配位数分别为 4和 2, 所以不存在 Ge-Ge 键^[20]。225 cm⁻¹和 243 cm⁻¹处的拉曼峰分别对应锥形的 AsSe_{3/2}锥形结构和 As₄Se₄ 笼状结构, 另外一种笼状结构的 As₄Se₃在 256 cm⁻¹处也具有拉曼活性^[21]。在 Ge_yAs_ySe_{1-2y}玻璃中含有等量的 Ge 和 As, As-As 键和 Ge-Ge 键作为网格主干的一部分, 可以增加网格的稳定性^[22]。随着 Ge 含量的逐渐升 高, 170~180 cm⁻¹出现一个"肩", 这是由于 Ge-Ge 键、As-As 键或是 Se-Se 键的键缺陷造成, 这些键缺陷会 引起光学损耗^[23-24]。

为了分析随着化学组分的变化,Ge-As-Se薄膜内部振动模式的演变过程,对拉曼光谱进行拟合。由于

激光与光电子学进展

Ge-As-Se薄膜样品较薄,信号强度不及块体材料,激发波长较短,测得拉曼光谱噪声较大,在拟合前将拉曼 光谱进行去噪声处理。拟合过程中,依据硫系玻璃的内部化学键确定拟合后各个峰的峰位,以确保拉曼光 谱可以合理地反映 Ge-As-Se薄膜结构。由于洛伦兹函数适合描述硫系玻璃中某些单键的自然展宽过程, 而高斯函数有利于分析由非均匀键导致的峰的重叠,图3中拉曼光谱重叠现象明显,所以分别将 Ge、As和 Se含量最高的拉曼光谱分解成几个高斯曲线,如图3所示。将薄膜样品的宽带曲线分解成数个高斯曲线, 可以认为总的光谱是由大量振动模式所组成。由于在元素周期表上接近,故 Ge、As和 Se原子具有相似的原 子半径和质量,用一种元素替换另外一种元素不会导致显著的振动频率转移,但在无定形材料中,这种替代 将使频带扩宽,因此很难将光谱分解成许多有意义的高斯曲线。



图 3 拟合后的 Ge₅As₁₀Se₈₅, Ge₁₀As₃₅Se₅₅和 Ge₃₃As₁₂Se₅₅薄膜拉曼光谱

 $Fig.3 \ \ Peak-fitting \ Raman \ spectra \ of \ Ge_{5}As_{10}Se_{85}, \ Ge_{10}As_{35}Se_{55} \ and \ Ge_{33}As_{12}Se_{55} \ thin \ films$

如图3所示,正如之前的报道,在富Se样品中,如Ge₅As₁₀Se₈₅,由于Ge-Se和As-Se键能高于Ge-Ge和As-As,薄膜中不存在Ge-Ge和As-As振动模式。薄膜中的GeSe₄₂和AsSe₃₂结构单元由Se-Se链相连接。由于Se含量较高,网格中主要存在Se-Se键,使250 cm⁻¹处Se-Se键对应的峰占据了主导位置,同时存在GeSe₄₂四面体共角振动模式,AsSe₃₂锥形结构的形成受到限制。

随着 Ge或 As含量的增加,平均配位数增加,薄膜中主要存在 GeSe42和 AsSe32,Se-Se长链几乎不存在,但 GeSe42和 AsSe32结构单元依旧由 Se-Se键连接,此时薄膜内部依旧维持三元结构。另外,随着 Ge和 As含量的进一步增加,平均配位数大于 2.67的阈值,玻璃薄膜内部由三元结构分离为二元结构。由于 Se已被 Ge和 As消耗完,得不到 Se原子的 Ge和 As原子将会形成同质键,如 Ge-Ge键和 As-As键,同质键缺陷增加。此时 GeSe42和 AsSe32结构单元不再完全由 Se-Se键连接。AsSe32锥形结构中的 Se 会被 Ge或 As取代,但依然维持锥形结构,由于 Ge和 As比 Se元素轻,这种取代将导致拉曼峰对应的波数稍有升高。

在As含量高的样品中,Ge-Se键对应的振动模式逐渐减弱,尽管如此,GeSe₄₂四面体共边振动模式依然保持相对稳定的强度。200~300 cm⁻¹范围内的As-Se特征峰与GeSe₄₂四面体共边的振动模式重叠,经过拟合发现,随着As含量的增加,位于225 cm⁻¹和243 cm⁻¹处的拉曼峰变强,分别对应AsSe₃₂锥形结构和As₄Se₄ 笼状结构。所以认为As含量较高的薄膜中As-Se键占据主导地位。在富Ge样品中,玻璃网格中主要存在GeSe₄₂四面体结构,190 cm⁻¹对应的共角振动模式强度随Ge含量的增加而变强。虽然没有共角振动模式强度依然相对稳定。

4 结 论

测量了10组不同化学计量的Ge_xAs_ySe_{1-xy}硫系玻璃薄膜的拉曼光谱,薄膜组成范围为5<x<33,5<y<35,

激光与光电子学进展

薄膜表面平滑均匀。为了理解 Ge-As-Se 玻璃的化学结构与化学组分的关系,对其进行了拉曼光谱的测量, 用高斯曲线将拉曼光谱分解成数个结构单元。研究结果表明,随着 Ge 和 As 含量的增加,190 cm⁻¹处共角振 动模式增强;AsSe₃₂锥形结构在 225 cm⁻¹处的拉曼峰与 Se-Se 键在 250 cm⁻¹处合并并向高波数延伸,是由于 Se 的耗尽以及代替所引起;Ge-As-Se 薄膜中首先形成 GeSe₄₂和 AsSe₃₂,并由 Se-Se 链连接,随着 Ge 和 As 含量的增加 Se-Se长链几乎不存在;170~180 cm⁻¹处的"肩"只存在于 Ge 含量高的样品中,是由同极的 Ge-Ge 键和 As-As 键的键缺陷引起的。

参考文献

- 1 Seddon A B. Chalcogenide glasses: A review of their preparation, properties and applications[J]. Journal of Non–Crystalline Solids, 1995, 184: 44–50.
- 2 Han Jintao, Zhang Wei, Wei Fengjuan, *et al.*. Investigation of wideband slow light in Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ photonic crystal slab waveguides[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0606002.

韩金涛,张 巍,魏凤娟,等.Ge20Sb15Se65硫基光子晶体平板波导的宽带慢光特性研究[J].中国激光,2015,42(6):0606002.

3 Wang Xianwang, Zhang Wei, Han Jintao, *et al.*. Investigation of structure design and transmission characteristic of GeSbSe photonic crystal waveguides[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(1): 0105001.

王贤旺,张 巍,韩金涛,等. GeSbSe光子晶体波导结构设计及传输特性研究[J]. 中国激光, 2015, 42(1): 0105001.

- 4 Borisova Z U. Glassy Semiconductors[M]. New York: Springer, 1981.
- 5 Qu T, Georgiev D G, Boolchand P, *et al.*. The intermediate phase in ternary $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ glasses[C]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 2002, 754: CC8.1.
- 6 Boolchand P, Georgiev D G, Qu T, *et al.*. Nanoscale phase separation effects near $\bar{r} = 2.4$ and 2.67, and rigidity transitions in chalcogenide glasses[J]. Comptes Rendus Chimie, 2002, 5(11): 713–724.
- 7 Phillips J C. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1979, 34(2): 153-181.
- 8 Thorpe M F. Continuous deformations in random networks[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983, 57(3): 355-370.
- 9 Thorpe M F, Jacobs D J, Chubynsky M V, *et al.*. Self-organization in network glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 266: 859–866.
- 10 Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses[J]. Physical Review B, 1989, 39(2): 1270–1279.
- 11 Boolchand P, Lucovsky G, Phillips J C, et al.. Self-organization and the physics of glassy networks[J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(32): 3823-3838.
- 12 Chakravarty S, Georgiev D G, Boolchand P, *et al.*. Ageing, fragility and the reversibility window in bulk alloy glasses[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005, 17(1): L1.
- 13 Gan Y L, Wang L, Su X Q, et al.. Thermal conductivity of Ge_xSb(As)_ySe_{100-x-y} glasses measured by Raman scattering spectra [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2014, 45(5): 377–382.
- 14 Wang R P, Smith A, Prasad A, et al.. Raman spectra of Ge_xAs_ySe_{1-x-y}glasses[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(4): 043520.
- 15 Ma Jing. Low-concentration detection of chlorobenzene based on laser Raman spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(2): 0215001.

马 靖.基于激光拉曼光谱的氯苯低浓度探测[J].中国激光, 2014, 41(2): 0215001.

16 Li Ding, Xiong Shengming. Mid-infrared properties of oxide coatings prepared by ion beam sputtering deposition[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(1): 0107002.

李 定, 熊胜明. 离子束溅射氧化物薄膜的中红外特性[J]. 中国激光, 2015, 42(1): 0107002.

- 17 Gan Y L, Wang L. Analysis of Raman spectra of GeAsSe glass using different peak-fitting method[C]. SPIE, 2015, 9446: 94461V.
- 18 Wang Y, Matsuda O, Inoue K, *et al.*. A Raman scattering investigation of the structure of glassy and liquid Ge_xSe_{1-x}[J]. Journal of Non–Crystalline Solids, 1998, 232: 702–707.
- 19 Sugai S. Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses[J]. Physical Review B, 1987, 35(3): 1345.
- 20 Murase K, Fukunaga T, Yakushiji K, *et al.*. Investigation of stability of (Ge, Sn)–(S, or Se) 42 cluster vibrational spectra[J]. Journal of Non–Crystalline Solids, 1983, 59: 883–886.
- 21 Tronc P, Bensoussan M, Brenac A, *et al.*. Raman scattering and local order in $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses for $1/3 \le x \le 1/2[J]$. Journal de Physique, 1977, 38(12): 1493–1498.

- 22 Ystenes M, Brockner W, Menzel F. Scaled quantum mechanical (SQM) calculations and vibrational analyses of the cagelike molecules P₄S₃, As₄Se₃, P₄Se₃, As₄S₃, and PAs₃S₃[J]. Vibrational Spectroscopy, 1993, 5(2): 195–204.
- 23 Mamedov S, Georgiev D G, Qu T, *et al.*. Evidence for nanoscale phase separation of stressed-rigid glasses[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, 15(31): S2397.
- 24 Wang Shitong, Yang Yongying, Zhao Limin, *et al.*. Numerical simulation research on scattering light imaging of surface defects of optical components[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0708005.

王世通,杨甬英,赵丽敏,等.光学元件表面缺陷散射光成像数值模拟研究[J].中国激光,2015,42(7):0708005.

栏目编辑: 吴秀娟