

文章编号: 0253-2239(2001)04-499-05

非晶态 Se 薄膜的自发晶化研究*

鲍海飞 叶水驰 王利平 王 骥

(哈尔滨工业大学电子科学与技术系, 哈尔滨 150001)

摘要: 利用真空热蒸镀的方法制备了非晶 Se 薄膜, 测试了稳定的非晶 Se 薄膜、不稳定的非晶 Se 薄膜和初始自发晶化的非晶 Se 薄膜的透射率光谱和拉曼光谱。对透射率光谱曲线进行了拟合, 计算了薄膜的厚度和折射率随波长的变化关系。在自发晶化过程中, Se 薄膜折射率逐渐增大; 随波长增大, 折射率则减小。初始自发晶化的 Se 薄膜其透射率低于非晶 Se 薄膜, 光学吸收边向长波长方向移动。拉曼光谱测试表明, 非晶 Se 薄膜在自发晶化过程中, 出现标志 Se_8 环和链的结构, 不完整的环和链结构在自发晶化过程中得到了增强。

关键词: 非晶 Se 薄膜; 自发晶化; 拉曼光谱

中图分类号: O751: O484.4 文献标识码: A

1 引 言

非晶 Se 和以 Se 为基的硫系材料具有优异的光致结构变化特性和红外透过性, 这在光存储和红外光传输等信息领域已成为有发展潜力的介质^[1,2]。因此, 无论是从理论角度还是从实验角度, 都希望知道材料的光学常数, 例如折射率 n 和吸收系数 α 。确定光学常数的方法通常是同时利用透射率 T 、反射率 R 和薄膜厚度 d 进行计算的。但由此确定的表达式是非常复杂的函数, T 、 R 、 d 的微小误差就会影响到光学常数的计算结果和精度; 而且, T 和 R 也受到 d 的影响。因此, 确定光学常数的精确值需要考虑许多因素。一个简捷确定光学常数和薄膜厚度的方法是直接对透射光谱曲线进行拟合^[3], 此方法已应用在非晶 Si 和硫系材料的光学常数和薄膜厚度的计算中, 且具有较高的精度^[4]。

非晶态 Se 材料具有较低的玻璃转变温度 T_g (约 310 K), 这就涉及到薄膜的稳定性问题^[5]。通常, 采用掺杂的方法以提高非晶 Se 薄膜的稳定性。目前对非晶 Se 薄膜自发晶化的机制知之甚少, 同时薄膜中的 Se_8 环和链结构的存在也是目前研究的课题之一, 因此, 对非晶 Se 薄膜自发晶化的研究具有重要意义。本文测试了非晶态 Se 薄膜和初始晶化态 Se 薄膜的透射率光谱, 利用 Swanepole^[3] 提出的方法对透射率光谱曲线进行拟合以确定薄膜的折射率和厚度; 利用 X 射线衍射和拉曼散射测试了薄膜

的结构特性。

2 实 验

将纯度为 99.992% 的 Se 蒸发源材料分别用酸及有机溶剂、去离子水进行超声处理, 用厚度为 1.2 mm、直径为 25 mm 的光学 K₉ 玻璃作为衬底进行蒸镀。利用 Mo 舟, 采用电阻加热蒸镀的方法制备薄膜。衬底温度保持在室温(约 290 K), 真空度优于 1.3×10^{-2} Pa, Se 的沉积速率为 70 nm/s, 在玻璃衬底上蒸镀厚度约为 700 nm (a 样品) 和 500 nm (b 样品) 两种 Se 薄膜。

结构测试所用的 X 射线衍射仪型号为 Rigaku 的 D/max-RB(Cu $K\alpha\lambda = 0.1542$ nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 50 mA, 缝宽为 0.15 mm; FT-拉曼散射光谱测试是在 BRUKER RFS 100 型仪器上进行, 为近红外光源, 仪器的分辨率为 1 cm^{-1} ; 利用 UV-3101PC 仪器测试了透射率光谱。

3 结果与分析

3.1 薄膜结构与透射光谱的测试

所蒸镀的薄膜经 X 射线衍射测试为非晶态, 如图 1 中的曲线 a 所示。

然后, 将样品置于暗室中, 在室温(15 °C ~ 25 °C) 和一个大气压下自然放置。10 天后, 测试两种样品的透射光谱, 如图 2 所示(曲线 1 代表 a 样品, 曲线 2 代表 b 样品)。a 样品在室温下自然放置一年后依然保持非晶态; 而厚为 500 nm 的 b 薄膜,

* 哈尔滨市青年基金(1997 年)资助项目。

收稿日期: 1999-03-29; 收到修改稿日期: 2000-02-23

在放置一个月后,其颜色由刚沉积时的红色转变为灰色,经 X 射线衍射测试,如图 1 中的曲线 b 所示,表明薄膜发生了自发晶化,由非晶态转变为六角晶态。此时的薄膜只是初始晶化,并没有完全晶化,测试其透射光谱,如图 2 中的曲线 3 所示。

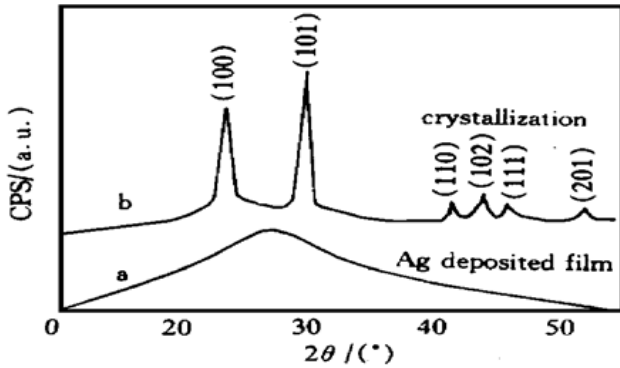


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-deposited Se film (a) and initially spontaneous crystallization film (b)

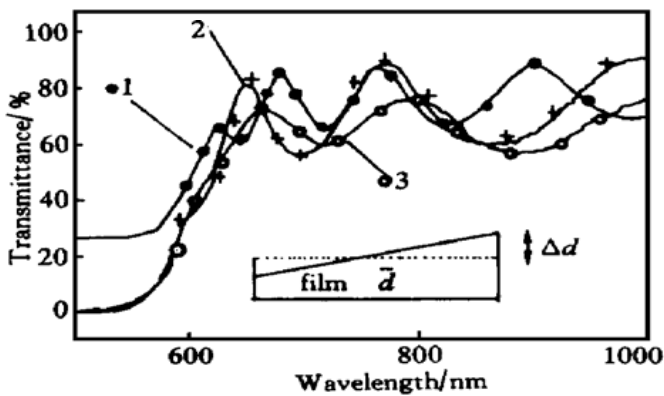


Fig. 2 Optical transmission spectra of three samples, in which curves 1 and 2 indicate amorphous state and curve 3 indicates initially spontaneous crystallization of Se film. Also, diagram show a thin film with a linear variation in thickness in the figure

由于非晶 Se 薄膜在红外区对光的吸收较小,所测试样品的透射率光谱曲线在红外区呈现振荡形式,这是光干涉的结果。比较样品的透射率光谱曲线可以明显发现,曲线 2 和曲线 1 均代表非晶态时薄膜的透射率,曲线 2 同曲线 1 相比,其吸收边相对向长波长方向移动,这表明,样品 b 包含能态较低的缺陷态密度,因此经放置一段时间之后,薄膜发生结构弛豫而出现自发晶化现象。样品 b 在发生自发晶化后所测试的透射率曲线 3,其峰强度比曲线 1 和曲线 2 低很多,透射率降低与薄膜微区晶化有关,非晶 Se 薄膜由于自发晶化产生的微小晶粒对光具有较强的反射作用;另一方面,晶化后的 Se 材料带隙降低,对光有较强的吸收,故曲线 3 吸收边的峰位向长波长方向移动,由于这两个因素,导致薄膜透射率降低。

3.2 薄膜光学常数的计算

在透明衬底上薄膜的透射率表达式可写为^[3,4]:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2}, \quad (1)$$

上式中各参数分别为

$$\begin{aligned} A &= 16n^2s, \\ B &= (n-1)^3(n+s^2), \\ C &= 2(n^2-1)(n^2-s^2), \\ D &= (n-1)^3(n-s^2), \\ \varphi &= 4\pi nd/\lambda, \\ x &= \exp(-\alpha d), \end{aligned}$$

其中, n 为薄膜的折射率, s 为衬底的折射率, λ 为波长, φ 为相角。在红外透明区,薄膜对光的吸收很小,吸收系数近似为 $\alpha \approx 0$, 则 $x = \exp(-\alpha d) \approx 1$ 。在这种情况下,透射率的表达式近似为:

$$T = \frac{A}{B - C \cos \varphi + D}. \quad (2)$$

在测试薄膜的光辐照微区,由于蒸镀薄膜的不平整性,假定 Se 薄膜的厚度 d 近似为线性变化,如图 2 中的插图所示,其中 $d = \bar{d} + \Delta d$, \bar{d} 为薄膜厚度平均值, Δd 为厚度的偏差,则薄膜在特定波长光辐照下,透射率可由积分来表示:

$$T_{\Delta d} = \frac{1}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{A}{B - C \cos \varphi + D} d\varphi, \quad (3)$$

其中

$$\varphi_1 = 4\pi n(\bar{d} - \Delta d)/\lambda, \quad \varphi_2 = 4\pi n(\bar{d} + \Delta d)/\lambda$$

令

$$a = A/(B + D), \quad b = C/(B + D),$$

最后计算给出对应的极值关系,分别对应透射光谱中的极大值和极小值分别为:

$$T_{\max} = \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \times \arctan \left[\frac{1 + b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan \left[\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right] \right], \quad (4)$$

$$T_{\min} = \frac{\lambda}{2\pi n \Delta d} \frac{a}{(1 - b^2)^{1/2}} \times \arctan \left[\frac{1 - b}{(1 - b^2)^{1/2}} \tan \left[\frac{2\pi n \Delta d}{\lambda} \right] \right]. \quad (5)$$

其中仅有两个未知参数 n 和 Δd 。如果知道了 T_{\max} 和 T_{\min} , 在给定一组初始值 $(n, \Delta d)$ 的条件下,由 (4) 式和 (5) 式联立的非线性方程组利用迭代方法就可求出折射率 n 和 Δd , 并将这个折射率记为 n_1 。

Se 薄膜厚度 d 由下式确定:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_{e2} - \lambda_2 n_{e1})}, \quad (6)$$

其中 λ_1 和 λ_2 为相邻的两个极值 T_{\max} (或 T_{\min}) 对应的波长, n_{e1} 和 n_{e2} 为对应的折射率. 由(6) 式计算出的 d 值记为 d_1 . 由于(6) 式的 d 对 n 值的变化很敏感, 因而并不精确, 需取其平均值 \bar{d}_1 . 利用 \bar{d}_1 和 n_1 , 再由方程

$$2nd = m\lambda \quad (7)$$

来确定干涉级次 m , 并近似其为整数或半整数. 再用 m 和 n_1 重新计算 d 值, 设为 d_2 , 这样得到厚度值 d_2 的离散性很小, 可以把 \bar{d}_2 作为薄膜厚度的最终值. 利用精确值 m 和 \bar{d}_2 , 再用(7) 式导出折射率的精确值 n_2 作为最终的折射率 n 值.

3.3 样品的透射光谱及其模拟结果

1) 稳定非晶 Se 薄膜(样品 a).

样品 a 为保持达一年之久稳定的非晶 Se 薄膜. 图 3 是模拟透射率振荡曲线的结果, 其中“·”为实验测试光谱中的极值点, 而实线为模拟曲线. 图 4 为薄膜折射率与波长的关系, 折射率与波长的拟合关系为:

$$n(\lambda) = 2.153 + \frac{5.73 \times 10^4}{(\lambda - 344.8)^2}$$

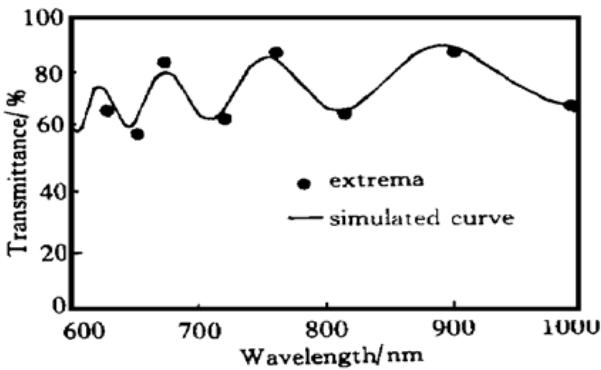


Fig. 3 Simulated transmission spectrum for the stable α -Se film

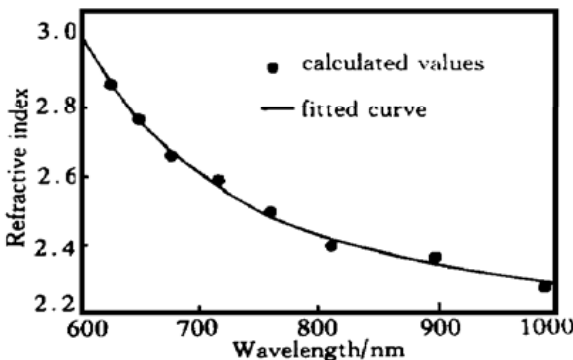


Fig. 4 Plot of the refractive index vs wavelength for stable α -Se film

拟合关系式中波长单位为 nm(下同); 求得薄膜的厚度值为

$$\bar{d}_2 = 757.5 \text{ nm}, \quad \Delta d = 32.6 \text{ nm}.$$

2) 不稳定非晶 Se 薄膜(样品 b).

易自发晶化的非晶 Se 薄膜(样品 b) 在晶化前实验测试到的透射率光谱如图 2 中的曲线 2 所示, 透射率曲线的模拟结果如图 5 所示; 对 Se 薄膜的折射率与波长所作的拟合关系如图 6 所示, 得到的拟合关系式为:

$$n(\lambda) = 2.64 + \frac{6.1 \times 10^4}{(\lambda - 255.9)^2}$$

计算得到薄膜的厚度

$$\bar{d}_2 = 573.4 \text{ nm}, \quad \Delta d = 24.7 \text{ nm}.$$

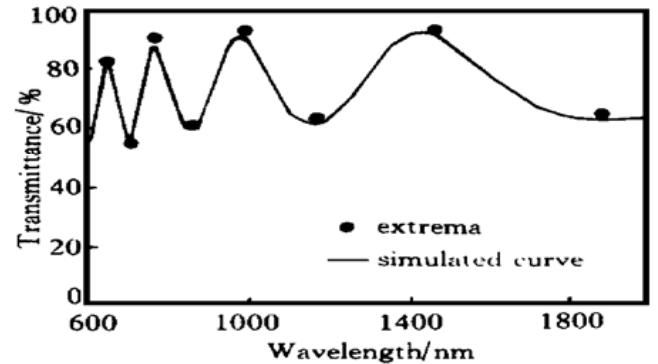


Fig. 5 Simulated transmission spectrum for unstable α -Se film

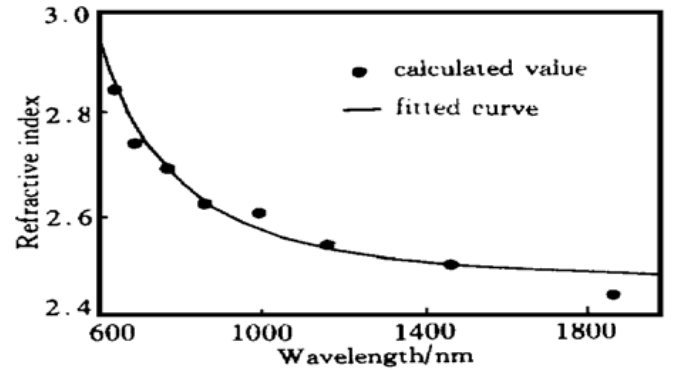


Fig. 6 Plot of the refractive index vs wavelength for unstable α -Se film

3) 初始自发晶化非晶 Se 薄膜(样品 b).

图 2 中的曲线 3 为样品 b 在室温下初始自发晶化后的透射率光谱曲线, 模拟透射率光谱曲线的结果如图 7 所示.

折射率与波长的关系如图 8 所示, 拟合曲线的表达式为:

$$n(\lambda) = 2.699 + \frac{8.25 \times 10^4}{(\lambda - 182.6)^2}$$

计算得到薄膜的厚度为

$$\bar{d}_2 = 541.2 \text{ nm}, \quad \Delta d = 49.5 \text{ nm}.$$

三个样品的折射率随波长增长而减小, 稳定的非晶 Se 薄膜具有较低的折射率, 不稳定的 Se 薄膜具有较高的折射率, 初始自发晶化后, 折射率变大。

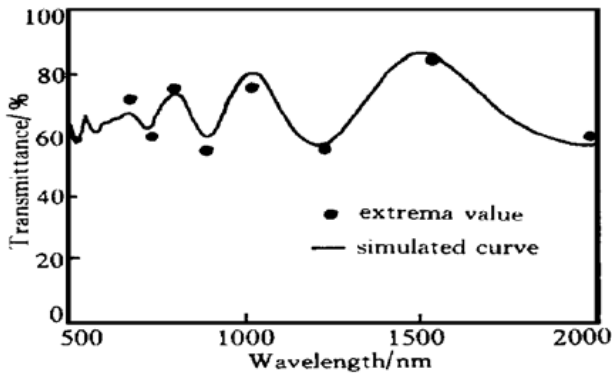


Fig. 7 Simulated transmission spectrum for initially spontaneous crystallization Se film

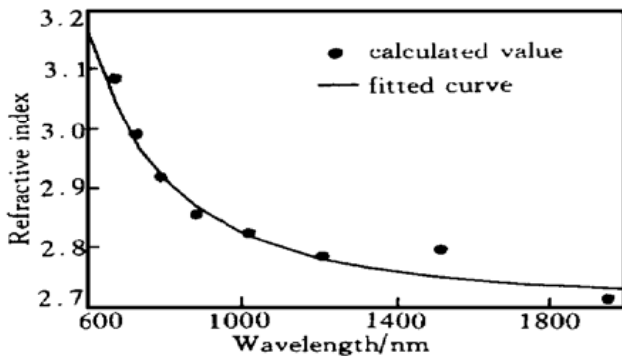


Fig. 8 Plot of the refractive vs wavelength for initially spontaneous crystallization Se film

采用透明区近似的方法, 理论计算与实验数据拟合得很好, 只是稍有偏离。这是因为, 一方面是作透明区近似引入的, 即 $\alpha \approx 0$; 另一方面, 透射率关系(1)式本身是近似成立的。

3.4 非晶态 Se 薄膜自发晶化的拉曼测试结果

无论是薄膜还是体材料的非晶态 Se, 都含有较多的缺陷结构, 如变价对缺陷结构, 这就伴随着材料内部存在大量的应力; 同时非晶态 Se 具有较低的玻璃转变温度, 故室温下非常容易晶化, 这就涉及到薄膜结构的稳定性问题, 进而影响到薄膜的实际应用。

对非晶态 Se 薄膜和初始自发晶化的薄膜进行拉曼散射测试, 结果如图 9 所示。结果表明: 非晶 Se 薄膜只有波数为 251 cm^{-1} 振动带, 自发晶化的薄膜则呈现出较强的波数为 237 cm^{-1} 和 251 cm^{-1} 的振动带, 同时, 在波数为 83 cm^{-1} 和 140 cm^{-1} 之间出现新的振动带以及标志环结构的 112 cm^{-1} 振动带。

非晶 Se 薄膜在自发晶化过程中, 出现了标志链结构的波数为 237 cm^{-1} 、 251 cm^{-1} 的振动带和标志 Se 环结构的 112 cm^{-1} 的振动带, 这表明, 蒸镀的非晶 Se 薄膜中存在着不完整的环和畸变的链结构, 这

种结构缺陷和结构的不完整性随结构弛豫、应力释放而趋向完整。这与在激光辐照下的相变过程不同。在激光辐照下波数为 251 cm^{-1} 峰强度在相变过程中越来越弱, 而波数为 237 cm^{-1} 的峰强度则在相变过程中越来越强, 存在着环结构到链结构的转变过程^[6]。在所有的样品中没有发现 O-Se 化学键所对应的拉曼带。

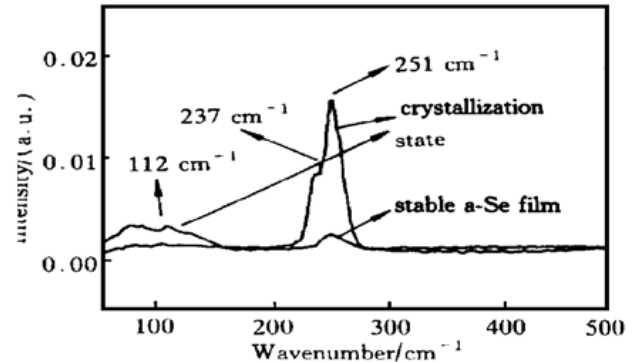


Fig. 9 Raman spectra for α -Se and spontaneous crystallization Se films

可看到, 非晶薄膜的晶化不应由于薄膜厚度不同而引起, 导致薄膜晶化的一个原因可能是由制备工艺的细微差别导致薄膜内具有不同的微观结构缺陷态而造成的。另一方面也看到, 不能排除薄膜厚度对自发晶化的影响, 这是由于: 一方面, 不同厚度的薄膜内部可能具有不同的应力; 另一方面, 较薄的薄膜受到衬底作用的应力要大一些, 而应力会影响薄膜的晶化, 因此薄膜的厚度可能会影响到薄膜的晶化。这样, 导致自发晶化现象可以用位形坐标来说明^[7], 蒸镀的非晶 Se 薄膜具有不同的初始亚稳态和应力作用, 稳定的非晶 Se 薄膜对应具有较高能级的亚稳态, 发生结构弛豫要相对缓慢。不稳定的非晶 Se 薄膜对应于与晶体相似的结构, 具有较低的亚稳态, 只需几个 kT 的热起伏即可调整原子间键长和键角, 进而导致晶化; 同时, 非晶 Se 薄膜中的自发晶化也与畸变链间的相互作用有关。

结论 采用透明区近似的方法, 对稳定的非晶 Se 薄膜、不稳定的非晶 Se 薄膜和初始自发晶化的 Se 薄膜的透射率曲线进行了拟合。计算了 Se 薄膜非晶态和初始晶化态时的光学折射率与波长的关系: 波长增长, 折射率随之减小; 非晶 Se 薄膜的自发晶化过程是逐渐序化和折射率逐渐增大的过程; 蒸镀的非晶 Se 薄膜内部存在着不完整的环结构和畸变链结构, 它们随结构弛豫和应力的环和链释放均得到增强。

作者感谢刘金成老师在透射光谱测试中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Lslam D. Holographic recording in $\text{Ge}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ glassy films. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(10): 6440~ 6442
- [2] Katsuyama T, Matsumura H. Light transmission characteristics of telluride-based chalcogenide glass for infrared fiber application. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(6): 2743~ 2748
- [3] Swanepoel R. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *J. Phys. (E): Sci. Instrum.*, 1984, **17**(10): 896~ 903
- [4] Nageis P, Slegecs E. Optical properties of amorphous Se films prepared by PECVD. *Solid State Communications*, 1997, **102**(7): 539~ 543
- [5] 庞德兴, 王景唐, 丁炳哲等. 非晶态 Se 的玻璃转变. *金属学报*, 1980, **25**(5): 321~ 324
- [6] BaGanich A A, Mikla V I, Semak D G *et al.*. Raman scattering in amorphous selenium-molecular structure and photoinduced crystallization. *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1991, **166**(1): 297~ 302
- [7] Elliott S R. A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 1986, **81**(1-2): 71~ 98

Spontaneous Crystallization of Amorphous Se Thin Film

Bao Haifei Ye Shuichi Wang Liping Wang Qi

(Department of Electronic Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 29 March 1999; revised 23 February 2000)

Abstract: Thin a-Se films were prepared by thermal evaporation method. Optical transmission spectra and Raman scattering spectra were measured for stable a-Se film, unstable a-Se film and its initially spontaneous crystallization film. The transmission spectra were simulated and, refractive indexes varying with wavelength and thickness of films were calculated. The refractive index was increased during the spontaneous crystallization and, decreased with the increasing wavelength. The transmission intensity of the spontaneous crystallization of Se thin film was lower than that of the amorphous Se thin film and the absorption edge was shifted to longer wavelength. The distorted chain and incomplete Se_8 ring structures were also enhanced during the spontaneous crystallization process measured by the Raman scattering measurement.

Key words: amorphous Se thin film; spontaneous crystallization; Raman spectrum