

# 近红外波段铋基铋掺杂薄膜厚度对光学常数与光学带隙的影响

逯鑫淼<sup>1</sup> 姜来新<sup>1</sup> 吴谊群<sup>1, 2</sup> 王 阳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800  
<sup>2</sup> 黑龙江大学无机功能材料化学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080

**摘要** 采用磁控溅射法制备了不同厚度的铋基铋掺杂薄膜, 用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究了薄膜结构随厚度的变化。利用椭圆偏振法测定了样品薄膜在近红外波段的光学常数与光学带隙, 研究了膜厚对样品薄膜光学常数和光学带隙的影响。结果表明, 膜厚从 7 nm 增加至 100 nm 时, 其结构由非晶态转变为晶态。在 950~2200 nm 波段, 不同厚度薄膜样品的折射率在 4.6~8.9 范围, 消光系数在 0.6~5.8 范围, 光学带隙在 0.32~0.16 eV 范围。随着膜厚的增加, 薄膜的折射率和光学带隙减小, 而消光系数升高; 光学常数在膜厚 50 nm 时存在临界值, 其原因是临界值前后薄膜微观结构变化不同。

**关键词** 薄膜; 光学常数; 膜厚; 铋基铋掺杂薄膜; 近红外波段

中图分类号 O472 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.1131001

## Dependence of Optical Constants and Optical Band Gap on Thickness of Antimony-Based Bismuth-Doped Film at Near-Infrared Region

Lu Xinmiao<sup>1</sup> Jiang Laixin<sup>1</sup> Wu Yiqun<sup>1, 2</sup> Wang Yang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China  
<sup>2</sup> Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin, Heilongjiang 150080, China

**Abstract** Antimony-based bismuth-doped films with different thicknesses are deposited by magnetron sputtering method. The structure of samples with different thickness is studied by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The optical constants and optical band gap of the samples in range of 950~2200 nm are measured by spectroscopic ellipsometry. The influence of thickness on optical constants and optical band gap is investigated. The results show that the structure of the samples transforms from amorphous state into crystalline state when the thickness increases from 7 nm to 100 nm. In wavelength range of 950~2200 nm, the refractive index, extinction coefficient and optical band gap of the samples with different thickness are in range of 4.6~8.9, 0.6~5.8 and 0.32~0.16 eV, respectively. The refractive index and optical band gap decrease and the extinction coefficient increases with the increase of thickness. At thickness of 50 nm, the optical constants have a critical value, which results from the change of microstructure when thickness is larger or smaller than the critical value.

**Key words** thin films; optical constants; film thickness; antimony-based bismuth-doped film; near-infrared region

**OCIS codes** 160.4670; 240.0310; 310.6860

## 1 引 言

铋基化合物作为性能优良光电探测材料在固体

红外激光器、热光伏电池组件、大规模集成电路方面, 尤其是在红外遥感、夜视、温度测量及气体测量

收稿日期: 2012-05-02; 收到修改稿日期: 2012-06-01

基金项目: 国家自然科学基金 (61137002) 资助课题。

作者简介: 逯鑫淼 (1983—), 男, 博士研究生, 主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: luxinmiao\_2001@163.com

导师简介: 吴谊群 (1957—), 女, 博士, 研究员, 主要从事光电功能材料方面的研究。E-mail: yqwu@siom.ac.cn

(通信联系人)

等近红外波段的光电探测方面具有重要应用前景<sup>[1-6]</sup>。铋基铈掺杂薄膜因具有强非线性响应、高灵敏度和超快的光学开关效应等优异的光学特性<sup>[7,8]</sup>,可应用于高速全光开关和全光调制<sup>[9,10]</sup>、超分辨光信息存储<sup>[11,12]</sup>等领域而备受关注。薄膜的光学常数是表征其光学特性的重要物理参数,对于光学薄膜的应用,特别是对于可作为红外波段光电探测材料的铋基铈薄膜的应用尤为重要。众所周知,薄膜的光学常数不但取决于薄膜的组成,而且与薄膜的结构以及薄膜的厚度密切相关。但是,关于铋基铈掺杂薄膜在红外波段光学常数的系统研究却报道甚少。本文采用磁控溅射法制备了不同厚度的铋基铈掺杂薄膜,用X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)研究了薄膜结构随厚度的变化,利用椭圆偏振法测定了样品薄膜在近红外波段(950~2200 nm)的光学常数与光学带隙,讨论了膜厚对样品薄膜的结构、光学常数和光学带隙的影响及其规律。

## 2 实 验

采用直流磁控溅射法制备铋基铈掺杂薄膜,基底为硅(100),具有样品台水冷装置,沉积态温度为室温。背景压力 $2.5 \times 10^{-4}$  Pa,溅射压力0.75 Pa,溅射气体为氩气,溅射功率30 W。铋铈合金靶的铋铈摩尔比为95:5,纯度为99.99%,上述条件的溅射速率为0.79 nm/s。通过控制溅射时间得到不同厚度的薄膜,膜厚由台阶仪(Alpha-Step D-100, KLA-Tencor)测定。实验中进行结构和光学性能测试的样品,全部为沉积态,没有经过任何热处理。由X射线衍射仪(DLMAX-2200, Rigaku)和透射电子显微镜(JEM-2010F, JEOL)测量不同厚度薄膜样品的结构。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, iCAP6300)分析铋基铈掺杂薄膜的组分,铋和铈的摩尔比为96.1:3.9。

样品的光学常数则由椭圆仪(GES5E, Sopra)在室温下测得,波长范围950~2200 nm,测量间隔10 nm,入射和测量角度固定在75°。使用Sopra Winelli II模拟软件拟合测量数据得到光学常数和光学带隙。

## 3 结果与讨论

### 3.1 膜厚对薄膜结构的影响

样品薄膜的结构由XRD测得,测量范围 $20^\circ \sim$

$65^\circ$ 。不同厚度薄膜样品的XRD如图1所示。当薄膜厚度为7 nm时,XRD图像上有极微弱的衍射峰,薄膜以非晶态为主。当厚度增至15 nm时,从XRD图上可以观察到弱的衍射峰,表明此时薄膜中开始形成晶体颗粒。当膜厚从30 nm增至50 nm时,衍射峰的强度增加,表明样品中晶体颗粒逐渐长大,数量不断增多。厚度继续由50 nm增至100 nm时,衍射峰的强度继续增加,表明随着薄膜厚度的增加,样品的晶化程度不断提高,结晶相趋于稳定。由XRD分析可知,随着厚度的增加,样品薄膜由非晶态转变为晶态,样品中晶相属于三方晶系,菱形结构(PDF卡片编号:35-0517)。

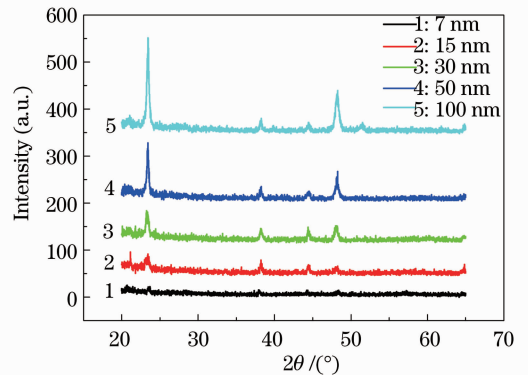


图1 不同厚度样品薄膜的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of the sample films with different thicknesses

为验证由XRD得到的结论,对7 nm和50 nm样品薄膜做TEM测试,测试加速电压200 kV,做电子衍射时有效相机长度100 cm,相机常数 $2.51 \times 10^{-3}$  nm。样品薄膜通过磁控溅射的方法直接沉积在覆有碳支持膜的铜网上,铜网大小3 mm。如图2(a)所示,当样品薄膜厚度为7 nm时,薄膜组织均匀,原子排列无序,相对应的电子衍射图中只有衍射环状光晕,HRTEM为高分辨透射电子显微镜。如图2(b)所示,在50 nm的样品薄膜中,因为晶格条纹的存在,晶相可以很容易地观察出来,相对应的电子衍射图同样证实了晶态的存在,反映出该厚度薄膜晶粒由随机取向的多晶粒组织构成。结合XRD测试结果,表明薄膜在7 nm时以非晶态为主,随着薄膜厚度的增加,XRD上衍射峰的强度也在增加,当厚度增加到50 nm,薄膜则主要由晶态构成。

### 3.2 膜厚对薄膜光学常数的影响

线偏振光经固体表面反射后形成椭圆偏振光,椭圆度与反射光平行分量、垂直分量的大小和位相有关,也就是与材料的折射率和消光系数有关<sup>[13]</sup>。

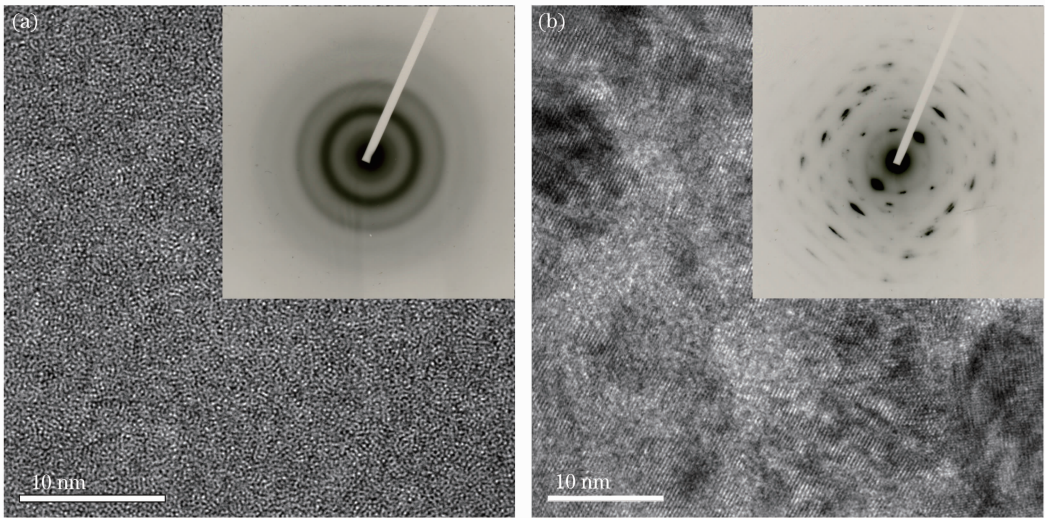


图 2 不同厚度样品薄膜的 HRTEM 和电子衍射测试结果。(a) 7 nm; (b) 50 nm

Fig. 2 HRTEM and electron diffraction patterns of the samples with different thicknesses. (a) 7 nm; (b) 50 nm

设反射系数平行分量、垂直分量分别为  $r_p$  和  $r_s$ , 作为椭偏光, 其振幅和位相在不断变化, 为描述这种特性, 引进椭偏参数  $\Psi$  和  $\Delta$ , 则  $r_p/r_s = \tan \Psi \exp(i\Delta)$ , 为复折射率  $N(N = n + ik)$  和薄膜厚度的函数, 其中  $\tan \Psi$  表示反射波中平行分量与垂直分量振幅比的相对变化;  $\Delta$  为相位角。通过测量椭偏参数并拟合可以求出薄膜的折射率和消光系数<sup>[13]</sup>。

图 3 给出了厚度分别为 10、30、75 nm 样品薄膜的椭偏参数  $\tan \Psi$  和  $\cos \Delta$  与波长的关系, 可见拟合曲线(虚线)与实验曲线(实线)重合度良好, 表明拟合时所用的模型可靠。

测得不同厚度的样品薄膜在近红外波段(950~2200 nm)的光学常数(折射率  $n$ 、消光系数  $k$ )随波长的变化关系如图 4(a) 和(b) 所示。

由图 4(a) 可见, 在近红外 950~2200 nm 波段薄膜的折射率在 4.6~8.9 范围, 并随着波长增加而

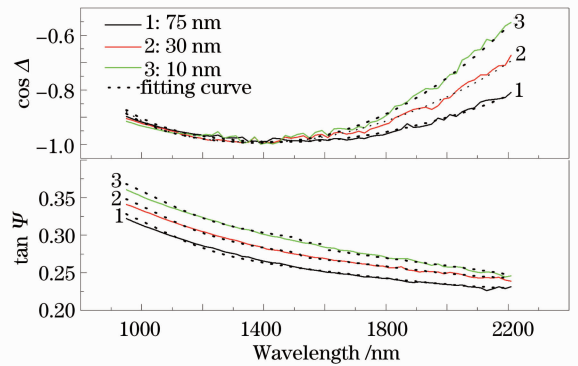


图 3 椭偏参数  $\tan \psi$  和  $\cos \Delta$  与波长的关系

Fig. 3 Relation between ellipsometric parameters  $\tan \psi$  and  $\cos \Delta$  versus wavelength

增大。折射率随膜厚的增加而减小, 但减小的幅度随膜厚的不同有较大的差别。当膜厚小于 50 nm 时, 折射率随着薄膜厚度的增加呈近似线性下降[如图 5(a) 所示]。在波长为 1600、1800、2000 nm 处,

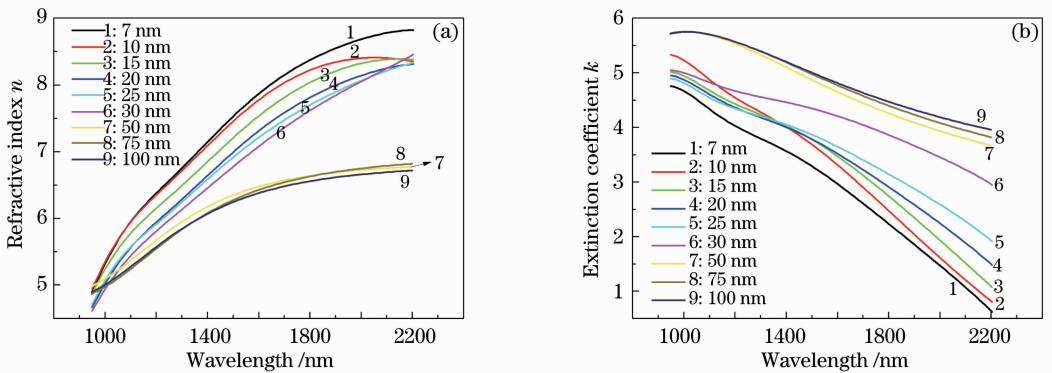
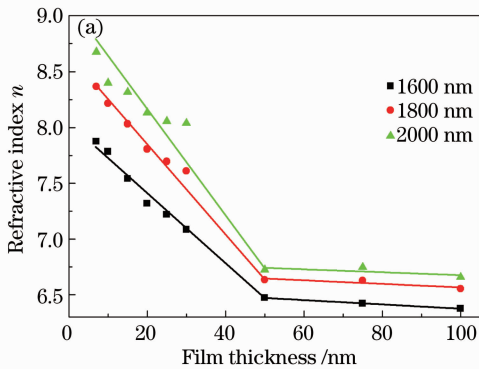


图 4 不同厚度样品薄膜的(a)折射率  $n$  和(b)消光系数与波长的关系

Fig. 4 Relation between (a) refractive index and (b) extinction coefficient of the sample with different thickness and wavelengths

当膜厚从 7 nm 增加至 50 nm 时,薄膜折射率下降幅度分别为 17.8%,20.7%和 22.5%。当膜厚大于 50 nm 时,折射率随着薄膜厚度的增加虽有所下降,但幅度在 2%以内。可见,样品薄膜的折射率随厚度的变化存在一个临界值,即 50 nm。当膜厚小于该值时,厚度变化对薄膜折射率影响较大;而当膜厚大于该值时,厚度变化对薄膜折射率影响较小。

在近红外 950~2200 nm 波段,薄膜的消光系数在 0.6~5.8 范围内,并随着波长增加而下降,随膜厚的增加而升高[如图 4(b)所示],但增加的幅度



随膜厚的不同存在显著的差异。图 5(b)给出了不同波长时薄膜消光系数随厚度变化的关系。在波长为 1600、1800、2000 nm 处,当膜厚从 7 nm 增加至 50 nm 时,薄膜消光系数增加幅度分别为 57.6%,90.3%和 163.8%。当膜厚大于 50 nm 时,消光系数随着薄膜厚度的增加虽有所增加,但幅度在 7%以内。可以看出,膜厚对消光系数的影响与折射率相似,也存在一个临界值,即 50 nm。当膜厚小于该值时,厚度变化对薄膜消光系数影响较大;当膜厚大于该值时,厚度变化对薄膜消光系数影响较小。

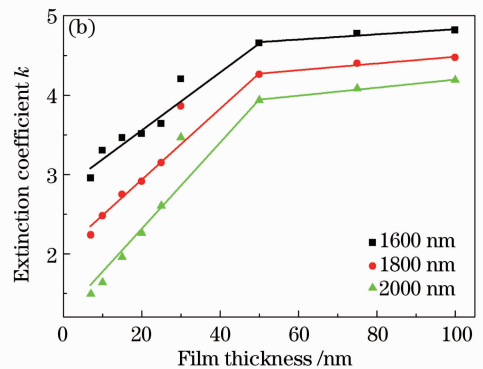


图 5 (a)折射率和(b)消光系数与薄膜厚度的关系图

Fig. 5 Dependence of (a) refractive index and (b) extinction coefficient of the sample on film thickness

薄膜的折射率由光在薄膜中的传播速率决定,而传播速率又受光与薄膜相互作用的影响。对于一束特定波长和振动方向的光来说,折射率由材料的微观结构决定。因此,折射率是反映材料微观结构的一个重要参数。影响折射率的因素<sup>[14]</sup>主要有:1)构成材料元素的离子半径;2)材料的微结构,例如晶态结构和非晶态结构;3)材料的内应力;4)同质异构体。对于具有特定组成的样品薄膜来说,影响折射率的因素主要是薄膜的微观结构,包括晶态和非晶态的结构、晶态转变过程中原子之间键合的变化等。从不同厚度薄膜的 XRD(如图 1 所示)和 TEM(如图 2 所示)测试结果可以看出,薄膜厚度从 7 nm 增加至 100 nm 时,其结构由非晶态转变为晶态。当厚度处于 7 nm 时,薄膜主要处于非晶态,随着厚度增加,薄膜结构不断变化,原子间发生了短程扩散、键合状态重组,薄膜由非晶态向晶态转变。当厚度增加至 50 nm 时,薄膜主要由晶态构成。厚度从 7 nm 增加到 50 nm,薄膜由非晶态转为为晶态,正是由于薄膜微观结构的显著变化,使折射率也随之发生较大改变。当膜厚大于 50 nm,薄膜微观结构变化不大,仅仅随着厚度增加薄膜的晶化程度有所提高,折射率也随之趋于稳定。消光系数随膜厚的改变也是由薄膜

结构变化引起的。由于薄膜结构在 50 nm 前后的变化特征不同,而使膜厚对薄膜光学常数的影响在 50 nm 处存在临界值。薄膜厚度对光学常数的这种影响在光学薄膜的器件设计和应用中至关重要。

### 3.3 膜厚对薄膜光学带隙的影响

薄膜的光学带隙  $E_g$  与吸收系数  $\alpha$  的关系可由公式  $\alpha E = B(E - E_g)^n$  表示<sup>[15]</sup>。其中  $B$  是与跃迁概率有关的参数, $E$  为光子能量, $E_g$  为光学带宽, $n$  为表征光学吸收过程的参数。薄膜的吸收系数,可由公式  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  计算得到,其中  $\lambda$  和  $k$  分别为波长和薄膜的消光系数。当  $n = 2$  时,以  $E$  为横坐标,  $(\alpha E)^{1/n}$  为纵坐标作图,在长波长(低能量)端曲线近似直线,线性延伸曲线与横坐标相交就可得到光学带隙。样品薄膜的  $(\alpha E)^{1/n} - E$  图如图 6 所示,不同厚度薄膜的光学带隙如表 1 所示。从表 1 可见,膜厚对其影响较大。不同厚度的铋基铋掺杂薄膜的光学带隙在 0.32~0.16 范围,随着薄膜厚度的增加光学带隙减小,减小幅度随膜厚不同也有所不同:当膜厚从 7 nm 增加至 50 nm 时,光学带隙从 0.32 减小至 0.17,减小了 46.9%;而当膜厚进一步增加至 100 nm 时,光学带隙仅减小了 0.01;即光学带隙随膜厚的变化在 50 nm 处也存在一个临界值。

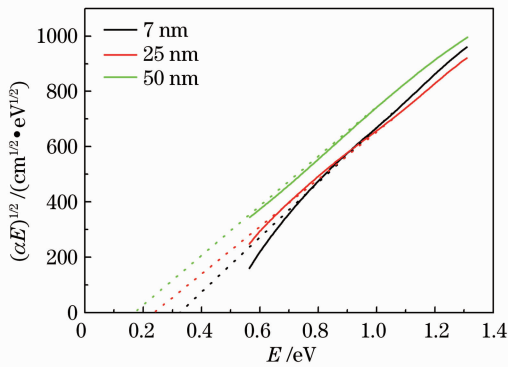


图 6 样品薄膜  $(\alpha E)^{1/2}$  和  $E$  的关系图

Fig. 6 Relation between  $(\alpha E)^{1/2}$  and photon energy  $E$  of the sample

表 1 不同膜厚样品的光学带宽

Table 1 Optical band gap of the samples with different thicknesses

Film thickness /nm	$E_g$ /eV
7	0.32
10	0.30
15	0.27
20	0.26
25	0.24
30	0.21
50	0.17
75	0.17
100	0.16

## 4 结 论

通过磁控溅射法制备了不同厚度的铋基铋掺杂薄膜,研究了不同厚度薄膜的结构变化,计算了其光学带宽,并测量了不同厚度薄膜光学常数在 950~2200 nm 波段的变化规律。研究发现:在950~2200 nm 波段,样品薄膜的折射率在 4.6~8.9 范围,消光系数在 0.6~5.8 范围,光学带隙在 0.32~0.16 eV 范围。随着薄膜厚度的增加,折射率和光学带隙逐渐减小,消光系数逐渐增大;当薄膜厚度在 7~50 nm 时,光学常数和光学带隙变化明显,当膜厚超过 50 nm 时,光学常数和光学带隙则趋于稳定。光学常数和光学带隙随薄膜厚度的变化存在一个临界值,即 50 nm。当薄膜厚度在 7~50 nm 时,薄膜由非晶态向晶态转变,在此过程中发生了短程扩散,键合状态重组,厚度对薄膜微结构的影响显著;而当薄膜厚度超过 50 nm,薄膜的微观结构趋于稳定,因此膜厚的继续增加对薄膜光学常数和光学

带隙无显著影响。

## 参 考 文 献

- 1 R. W. M. Hoogeveen, A. R. J. van der, A. P. H. Goede. Extended wavelength InGaAs infrared (1.0~2.4 μm) detector arrays on SCIAMACHY for space-based spectrometry of the Earth atmosphere [J]. *Infrared Phys. & Technol.*, 2001, **42**(1): 1~16
- 2 A. Rogalski. Infrared detectors; status and trends[J]. *Progress Quantum Electron.*, 2003, **27**(2): 59~210
- 3 C. J. Hill, R. Q. Yang. MBE growth optimization of Sb-based interband cascade lasers[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **278**(1): 167~172
- 4 A. Harkonen, M. Guina, O. Okhotnikov *et al.*. 1-W antimonide-based vertical external cavity surface emitting laser operating at 2 μm[J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(14): 6479~6484
- 5 A. Ducanhez, L. Cerutti, P. Grech *et al.*. Room temperature continuous wave operation of electrically-injected Sb-based RC-LED emitting near 2.3 μm[J]. *Superlattices Microstructure*, 2008, **44**(1): 62~69
- 6 M. G. Mauk, V. M. Andreev. GaSb-related materials for TPV cells [J]. *Semiconductor Sci. & Technol.*, 2003, **18**(5): S191~S201
- 7 Zhai Fengxiao, Li Simian, Huang Huan *et al.*. Transient optical response of Bi<sub>20</sub>Sb<sub>80</sub> films induced by picosecond laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(10): 2620~2624  
翟凤潇, 李思勉, 黄欢等. Bi<sub>20</sub>Sb<sub>80</sub> 薄膜的皮秒激光脉冲诱导瞬态光学响应[J]. *中国激光*, 2010, **37**(10): 2620~2624
- 8 Zhai Fengxiao, Jiang Laixin, Wang Yang *et al.*. Nonlinear optical response of Sb<sub>80</sub>Bi<sub>20</sub> phase change films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(5): 1352~1355  
翟凤潇, 姜来新, 王阳等. Sb<sub>80</sub>Bi<sub>20</sub> 相变薄膜的非线性光学响应[J]. *中国激光*, 2010, **37**(5): 1352~1355
- 9 D. R. Liu, K. S. Wu, M. F. Shih *et al.*. Giant nonlinear optical properties of bismuth thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Opt. Lett.*, 2002, **27**(17): 1549~1551
- 10 Wei Jinsong, Gan Fuxi. Thermal lens model of Sb thin film in super-resolution near-field structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(16): 2607~2609
- 11 Jiang Laixin, Wu Yiqun, Wang Yang *et al.*. Low-power super-resolution readout with antimony bismuth alloy film as mask layer [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2009, **26**(2): 024214
- 12 Gan Fuxi, Wang Yang. Breaking through the optical diffraction limits, developing the nano-optics and photonics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(9): 0900104  
干福熹, 王阳. 突破光学衍射极限, 发展纳米光学和光子学 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(9): 0900104
- 13 Fang Rongchuan. *Solid State Spectroscopy*[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2001. 35~39  
方容川. *固体光谱学*[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 35~39
- 14 Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Optical constants of laser-induced crystalline Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change media [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2002, **23**(5): 479~483  
刘波, 阮昊, 干福熹. 激光致晶态 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 相变介质的光学常数[J]. *半导体学报*, 2002, **23**(5): 479~483
- 15 Huang Huan, Zhang Lei, Wang Yang *et al.*. Changes of optical, dielectric, and structural properties of Si<sub>15</sub>Sb<sub>85</sub> phase change memory thin films under different initializing laser power[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2011, **509**(16): 5050~5054

栏目编辑: 韩峰