

文章编号: 1000-324X(2002)04-0805-06

## 激光作用下 $\text{GeS}_2$ 非晶半导体薄膜的性能及结构变化

刘启明, 干福熹, 顾冬红

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要:** 采用 514.5nm 波长的氩离子激光器, 结合 X 射线衍射分析 (XRD)、红外光谱分析 (IR)、扫描电镜分析 (SEM) 和透射光谱分析, 研究了  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜在激光辐照后的性能及结构变化. 实验结果发现, 经热处理和激光辐照后, 薄膜的光学吸收边均移向短波长处, 并且随着辐照激光强度和辐照时间的增加而增加, 这种平移在退火薄膜中是可逆的. SEM 结果表明, 薄膜在激光辐照后有晶相出现, 且随着辐照激光强度的增加, 晶相更多.

**关 键 词:**  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜; 氩离子激光辐照; 光致变化

**中图分类号:** TB43 **文献标识码:** A

### 1 引言

硫系非晶半导体由于制备方法简单, 并且具有不同于晶态半导体特有的电学和光学性质, 能作为设计全光光学, 集成光学电子器件的优良材料, 尤其在光信息存储中的光盘技术, 即利用激光束能量以及热与光、光与电等两种以上的扰动以实现结构的可逆相变, 从而研制出光存储器和开辟新的应用领域<sup>[1~8]</sup>. 因此, 硫系非晶半导体具有很大的实用价值和广阔的应用前景. 硫系非晶半导体的研究工作开始于 1950 年, 当时 Weimer 发表了题为“无定形 Se 的光电导”的论文指出, 过去认为无定形材料中不具有光电导性是错误的, 但当时并未引起人们的注意. 直到 1968 年, S.R.Ovshinsky<sup>[9]</sup> 发表了硫系玻璃的开关和存储效应的专利, 利用硫系玻璃制成高速开关器件并指出如果能够控制无序半导体的结构和组分, 即可实现各种各样的新薄膜器件. 一年后, S.R.Ovshinsky, M.F.Mott, M.H.Chone, H.Fritzsche 在实验和理论分析的基础上, 提出了著名的 Mott-CFO 能带模型<sup>[10,11]</sup>, 明确了非晶态半导体能带中迁移率边和指数型带尾定域态的概念, 在理论上起着指导作用, 这样非晶半导体才引起固体物理界广泛的注意, 并在其应用方面的研究工作也日益增多起来. 硫系非晶半导体的光存储效应, 成像和光掺杂以及可逆的光致结构变化等一系列有趣的现象虽为非晶半导体的应用提供了可能性, 但其机理至今仍未有真正为人们所认识和开发, 故它竟发展成为半导体材料科学中的一个新领域.

$\text{GeS}_2$  非晶半导体材料由于兼具四面体键和硫系非晶半导体的性质, 将在光存储, 光波导等方面具有很大的应用前景<sup>[12~14]</sup>. 因此, 本文研究了  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的光学和结构性能, 及其在激光作用下的变化, 探讨其变化机理, 以望找到一种性能优良的非晶半导体材料.

收稿日期: 2001-07-02, 收到修改稿日期: 2001-08-20

作者简介: 刘启明 (1973-), 男, 博士研究生. E-mail: micklqm@21cn.com.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

实验以高纯 5N 的 Ge 和 S 粉为原料, 按设计组成配比称量后置于石英玻璃管中, 抽真空  $10^{-5}$  Pa 左右, 为使反应充分进行, 熔封石英管后于摇摆炉中制样. 由于配料中硫含量较大, 为防止制样过程中管内硫蒸气压力过大而发生爆炸, 采取如下措施: 在  $450^{\circ}\text{C}$  以前升温速率为  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 并在  $450^{\circ}\text{C}$  时恒温 1h, 然后再以  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温, 升到  $1000^{\circ}\text{C}$  时恒温 48h 后在冰水中冷却, 得到  $\text{GeS}_2$  块体玻璃, 然后在玛瑙钵中研磨成粉末. 采取传统的热蒸镀膜方法, 以  $\text{GeS}_2$  粉末为蒸发源材料, 在 DM220 型真空镀膜仪上蒸镀  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜, 系统抽真空至  $10^{-3}$  Pa, 衬底为  $\text{K}_9$  玻璃, 薄膜厚度约为 200~800nm. 薄膜在  $250^{\circ}\text{C}$  (约低于  $\text{GeS}_2$  玻璃的转变温度), Ar 气氛炉中退火 1h. 激光辐照采用氩离子激光器, 波长为 514.5nm, 辐照光斑大小为  $\phi 3\text{mm}$ .

### 2.2 样品测试

XRD 采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550V 型 X 射线衍射仪进行测试, 测试条件为  $\text{CuK}\alpha$ , 扫描条件为 40kV/300mA, 扫描角度为  $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$ . IR 测试采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Perkin Elmer Landa-1600 型傅立叶红外吸收光谱仪, 采用粉末 KBr 压片测试方法, 最高分辨率为  $0.17\text{cm}^{-1}$ . 薄膜的透射光谱测试是在 Perkin Elmer Landa 900UV/VIS/NIR 光谱仪上进行的, 测量波长范围为 400~800nm. 薄膜的 SEM 测试是在 EPMA-8705QH2 型电子探针扫描电镜组合仪上进行的, 薄膜在测试前镀上导电金膜.

## 3 结果及分析

为了验证块体玻璃和利用块体玻璃粉末镀成的薄膜是否均为非晶态, 采用 X 射线衍射分析, 图 1 是  $\text{GeS}_2$  块体玻璃和薄膜样品的 XRD 图, 从图中可以看出, 无论是  $\text{GeS}_2$  块体玻璃样品还是真空蒸镀的薄膜样品均呈现出较好的非晶态形式, 没有析晶峰出现. 在薄膜的 XRD 图中, 有两个非常宽的衍射峰出现, 这是由于玻璃衬底影响而导致的结果.

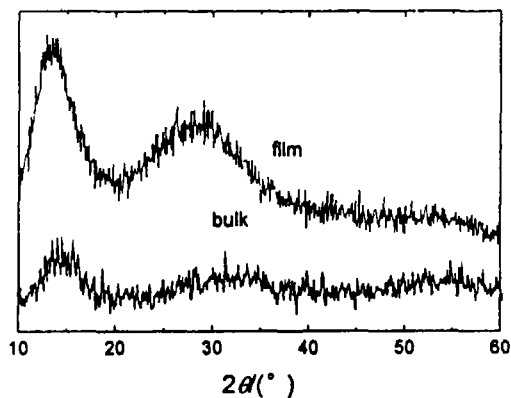


图 1  $\text{GeS}_2$  块体玻璃和薄膜的 XRD 图  
Fig. 1 XRD spectra of  $\text{GeS}_2$  bulk and film

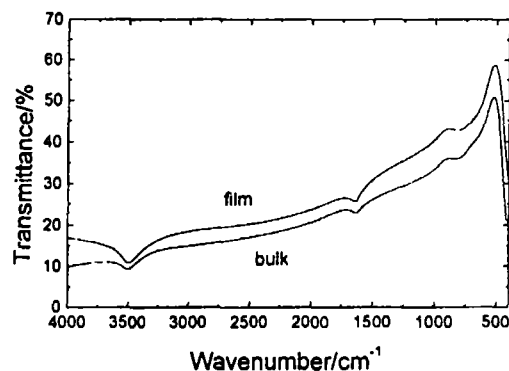


图 2  $\text{GeS}_2$  非晶半导体块体玻璃和薄膜的 IR(KBr 压片法测得)  
Fig. 2 IR curves of  $\text{GeS}_2$  bulk and film

红外吸收光谱在物质鉴定及其结构研究, 尤其是有机化合物, 起到了十分重要的作用.

而对于硫属化合物等振动原子的原子量较大或键力常数较小的物质, 其分子结构信息, 其分子的伸缩振动和弯曲振动出现在远红外波段, 一般为  $400\sim 10\text{cm}^{-1}$ . 因此, 在红外波段范围内 ( $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ), 出现的吸收光谱主要是由硫系非晶半导体中的杂质基团引起的. 也就是说, 当一束连续红外波长的光照射到硫系非晶半导体材料上时, 透过的光不再是连续波长, 其中某些波被物质吸收, 形成吸收谱带, 将透过光按波长及强度记录下来, 形成红外吸收光谱, 谱中被吸收的光的波长对应于一定的分子或原子基团, 即光波的吸收是基于光波与分子或原子的相互作用而产生的. 硫系非晶半导体材料中的杂质引起的某些振动, 在中红外波段是红外活性的, 常在红外光谱中产生强的吸收光谱带, 甚至造成红外透过截止. 硫系玻璃非晶半导体材料具有较好的化学稳定性和力学性能、较高的转变温度和宽的透过范围, 而且还有着比氧化物和氟化物玻璃更长的截止波长, 成纤能力好, 能透过  $1\sim 20\mu\text{m}$  的红外光, 可作为红外光学透镜和高能 CO<sub>2</sub> 激光器输出光纤<sup>[15]</sup>. 图 2 是 GeS<sub>2</sub> 非晶半导体块体玻璃和薄膜采用 KBr 压片方法测得的红外吸收光谱图. 从图 2 中分析可以看出, 由于实验中原料均采用高纯的 Ge 和 S, 因此红外光谱图中吸收谱带较少, 表明 GeS<sub>2</sub> 非晶半导体的玻璃和薄膜中杂质都较少. 由于实验中红外吸收光谱测试采用的是 KBr 压片方法测得的, 由于 KBr 的吸水性, 因此红外光谱图中, -OH 基 (在  $3454.1\text{cm}^{-1}$  处, 对应的波长为  $2.895\mu\text{m}$ ), H-O-H 基 (在  $1636.3\text{cm}^{-1}$  处, 对应的波长为  $6.111\mu\text{m}$ ), 可能是由于 KBr 的吸水性而引起的. 而在  $800.3\text{cm}^{-1}$  处, 对应的波长为  $12.495\mu\text{m}$  的 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 杂质<sup>[16]</sup>, 则是由于 GeS<sub>2</sub> 非晶半导体本身所引起的. 此外, 从红外吸收光谱中还可以看出, GeS<sub>2</sub> 非晶半导体块体玻璃和薄膜的吸收光谱基本上是相同的, 只是透过率有些不同而已, 从这一点可以说明, GeS<sub>2</sub> 非晶半导体块体玻璃和薄膜样品具有相同的成分, 即由玻璃粉末镀成薄膜样品以后, 成分没有发生改变.

图 3 是 GeS<sub>2</sub> 非晶半导体薄膜经过热处理或光辐照处理前后的透射光谱图, 从图中可以看出, 经过热处理或光辐照处理后, 薄膜的光学吸收边都向短波长方向移动了, 薄膜的透过率也相应的有一个较小的增大, 这就是人们一直非常感兴趣并研究了许多年的一种光致效应, 即光致褪色效应<sup>[17]</sup>, 这是一种与光致变黑相反的一种效应. 薄膜经过退火处理后, 导致其光学吸收边不可逆的平移从 a 到 c, 若薄膜经过退火处理后, 再进行光辐照, 光学吸收边将平移到 d, d 和 c 之间是可逆的, 即 d 再经过热处理后, 将恢复到 c. 而薄膜直接经过激光辐照处理后, 光学吸收边将直接从 a 平移到 b, 此过程也是不可逆的. 图 4 的 (a) 和 (b) 分别是光致褪色效应中光学吸收边平移的大小与辐照激光的强度和光辐照时间的关系, 从图中可以得知, 随着辐照激光强度的增强和辐照时间的增大, 光学吸收边平移的大小  $\Delta\lambda$  将增大, 光致褪色效应也就更明显. 虽然硫系非晶半导体中的光致褪色效应人们已经研

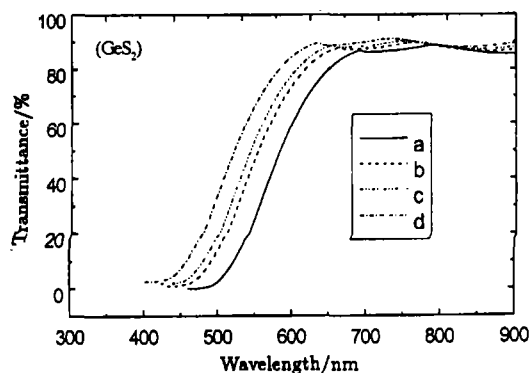


图 3 GeS<sub>2</sub> 非晶半导体薄膜的透射光谱图

Fig. 3 Transmission spectra of GeS<sub>2</sub> amorphous films

The intensity of illumination light was 100 mW, the illumination time was 5 min. a: As-deposited, b: Annealed, c: Exposed, d: Exposed after annealing

究了多年,但其产生机理至今仍不清楚,各国学者也只是根据不同的体系,不同的材料制备方法和不同的材料结构,提出不同的想法和猜测,但也仅限于定性的解释,远远没有上升到能够定量描述的程度.在  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜中,  $\text{Ge}$  和  $\text{S}$  是二配位形式形成的极性共价键,原子之间都是通过链状形式连接而成网络结构,结构较韧,易于发生结构变化<sup>[18]</sup>.由于  $\text{S}$  是二重配位的,具有两个孤对电子,通常情况下,这两个孤对电子是不成键的,但在光辐照条件下,会变为三重配位或一重配位而形成结构缺陷.并且,这些未成键的电子位于价带的顶端,这就更容易由于光辐照而被激活,从而导致结构变化.因此,在  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的光致褪色效应中,孤对电子的作用是非常大的.在薄膜结构中,由于孤对电子的相互作用而形成价带,而反键轨道形成导带.在光辐照过程中,光致效应的产生是由于孤对电子的激活而导致原子结构和位置的变化所引起的.因为在光辐照过程中,原子的内层电子可能被激活,也就产生了内层空位,这些内层空位可能会马上通过俄歇过程被外层电子所填充,这样,在高能带(如键态或孤对电子态)形成更多的空位,因为一次俄歇过程能产生两个空位(空位级连过程).在这种情况下,键的断裂和原子的离子化是容易产生的,也就导致了非晶网络结构中局部结构的变化.在  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜蒸镀过程中,由于蒸发材料由气相状态骤冷在玻璃衬底上,因而形成了具有许多错键的非晶态,此时薄膜处于一种介于稳定态与不稳定态之间的亚稳态.当薄膜经过退火或直接激光辐照时,这种亚稳态会通过错键的重新排列而弛豫到一种稳定的状态,并伴随有光学吸收边不可逆的绿移,从透射光谱图上反映出来的是(a)到(b)和(a)到(c)的不可逆过程.当薄膜经过退火处理后处于稳定态时,再用带隙光辐照时,由于一定能量的光子与薄膜网络结构中的原子相互作用,致使一些价键发生变化,如  $\text{S-S}$  键和  $\text{Ge-Ge}$  键向  $\text{Ge-S}$  键的转变,这些变化就导致了薄膜的结构发生了变化,即光致结构变化,也就导致光学吸收边的继续绿移.但此变化在薄膜经过退火或用亚带隙光辐照时,薄膜又会弛豫到原来的稳定态,即透射光谱图上(c)与(d)之间是可逆的.利用  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜光致褪色效应的可逆性,可以设计出光存储材料.

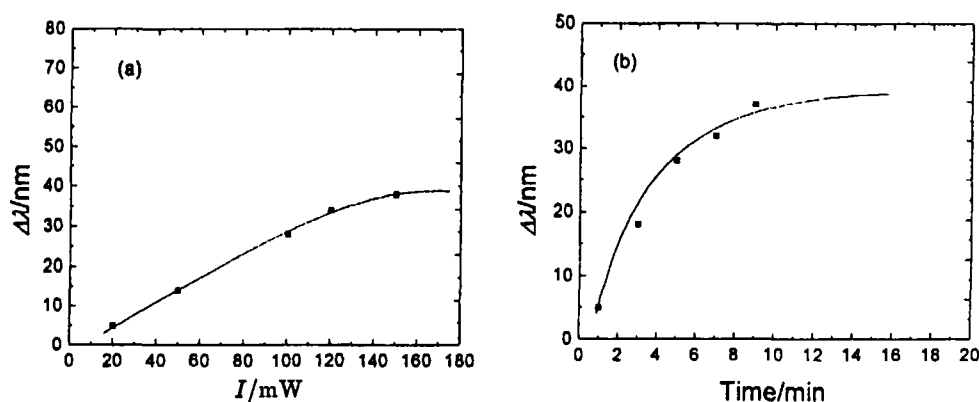


图 4  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的光学吸收边平移值  $\Delta\lambda$  与 (a) 激光辐照强度 (激光辐照时间为 5min), (b) 激光辐照时间的关系 (激光辐照强度为 100mW)

Fig. 4 Shift  $\Delta\lambda$  of optical absorption edge in  $\text{GeS}_2$  amorphous films versus (a) the intensity of illumination light (the illumination time was 5 min), (b) the illumination time (the intensity of illumination light was 100 mW)

为了进一步探讨  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜经激光辐照后的微观变化, 对薄膜样品镀上导电金膜后, 进行扫描电镜分析. 图 5 的 (a~c) 分别是  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜未经激光辐照和经 5mW、100mW 激光强度辐照后的 SEM 图. 由图可知,  $\text{GeS}_2$  非晶半导体没有经过激光辐照时, 薄膜具有较光整的表面, 没有晶相出现, 当 5mW 的激光辐照到薄膜样品上时, 有少量微晶析出, 见图 5 中的 (b), 并且随着激光强度的增加, 晶体析出量增加. 从图 5 中 (c) 可以看出, 当激光强度增大到 100mW 时, 已经有大量的微晶析出. 薄膜析晶后, 若用高功

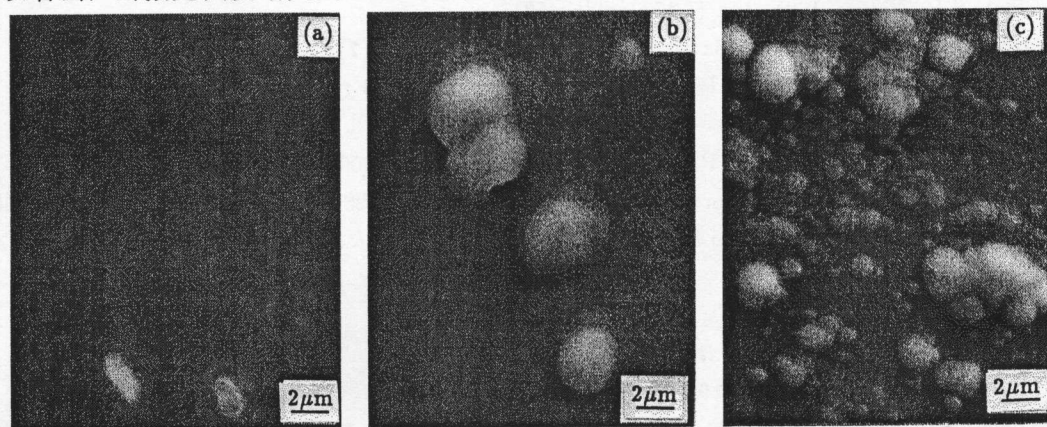


图 5  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的 SEM 图

Fig. 5 SEM photographs of  $\text{GeS}_2$  amorphous films

(a) 0 mW; (b) 5 mW, 5 min; (c) 100 mW, 5 min

率激光或短脉冲激光辐照薄膜, 致使薄膜熔化, 此时快速冷却, 薄膜又会从晶态变为非晶态, 所以通过调节激光功率或脉冲大小可以实现薄膜晶态与非晶态之间的可逆相变, 利用这一点进行信息的读写和存储, 从而设计出相变光盘. 从扫描电镜的能谱图 6 可以看出, 薄膜和析出的微晶具有相同的成分, 均由 Ge 和 S 两种成分组成, 从扫描电镜的结果分析可知,  $\text{GeS}_2$  非晶半导体经激光辐照有微晶析出, 说明薄膜经激光辐照后, 微观结构已经发生变化, 正是这种微观结构变化才导致了  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的光致褪色效应的产生.

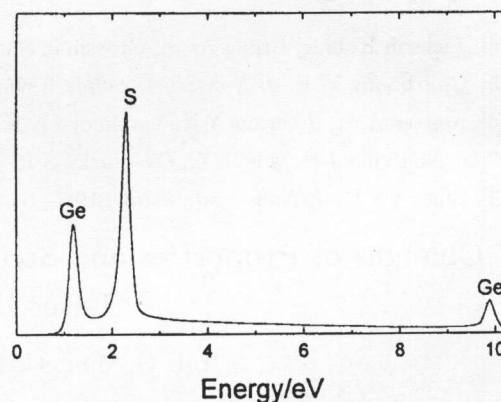


图 6  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的能谱图

Fig. 6 Energy spectrum of  $\text{GeS}_2$  amorphous film

#### 4 结论

对真空蒸镀的  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜, 经 514.5nm 波长的氩离子激光辐照后, 运用 XRD、IR、SEM 和透射光谱分析, 探讨其激光辐照前后的性能和结构变化及其变化机理. XRD 分析结果表明, 从合成的  $\text{GeS}_2$  非晶半导体块体玻璃粉末镀成的薄膜仍为非晶态.  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜经激光辐照后, 观察到光致褪色效应, 薄膜的光学吸收边移向短波长处, 并且平移的大小随着辐照激光强度和辐照时间的增大而增大.  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜经激光

辐照后, 从 SEM 分析得知, 薄膜有微晶析出, 且随着激光强度的增加, 晶体析出量增多. 激光辐照后晶体的析出, 进一步说明了  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜激光辐照后的光致结构变化. 利用  $\text{GeS}_2$  非晶半导体薄膜的光致褪色效应的可逆性, 可以应用于光存储材料中.

## 参考文献

- [1] Elliott S R. *Nature*, 1991, **354** (6353): 445-452.
- [2] Ozols A, Salminen O, Reinfelde M. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75** (7): 3326-3334.
- [3] Ozols A, Salminen O, Rlihola P, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79** (7): 3397-3402.
- [4] Rosenblum G, Sfez B G, Kotler Z, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (21): 3249-3251.
- [5] Sainov S, Stoycheve-Topalova R. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2000, **2** (2): 117-120.
- [6] Vlcek M, Stronski A V, Sklenar A, et al. *J. Non-cryst. Solids*, 2000, **266&269** (Part B): 964-968.
- [7] Alexander Kolobov V, Oyanagi Hiroyuki, Roy Anushree, et al. *J. Non-cryst. Solids*, 1998, **232-234**: 80-85.
- [8] Gan Fuxi. *J. Non-cryst. Solids*, 1999, **256&257**: 176-182.
- [9] Ovshinsky S R. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21** (20): 1450-1452.
- [10] Mott M F. *Phil. Mag.*, 1969, **19** (9): 835-840.
- [11] Cohen M H, Fritzsche H, Ovshinsky S R. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **22** (20): 1065-1068.
- [12] Marquez E, Bernal-Oliva A M, Gonzalez-Leal J M, et al. *J. Non-cryst. Solids*, 1997, **222** (1-3): 250-257.
- [13] Zhou Zhong Hua, Nasu Hiroyuki, Hashimoto Tadanori, et al. *J. Non-cryst. Solids*, 1997, **215** (1): 61-67.
- [14] Jackson Koblar, Briley Arlin, Grossman Shau. *Physical Review B*, 1999, **60** (22): R14985-R14989.
- [15] Churbanov M F. *J. Non-cryst. Solids*, 1995, **184**: 25-31.
- [16] Reitter A M, Sreeram A N, Varshneya A K, et al. *J. Non-cryst. Solids*, 1992, **139** (2): 121-125.
- [17] deNeufville J P, Moss S C, Ovshinsky S R. *J. Non-cryst. Solids*, 1974, **13** (2): 191-196.
- [18] Elliot t S R. *J. Non-cryst. Solids*, 1986, **81** (1-2): 71-98.

## Changes of Properties and Structure in Amorphous $\text{GeS}_2$ Films by Laser Illumination

LIU Qi-Ming, GAN Fu-Xi, GU Dong-Hong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** The changes of properties and structure in  $\text{GeS}_2$  amorphous semiconductor films by light illumination from Ar ion laser were studied with the XRD, IR, SEM and transmission spectra analyses. Photoinduced crystallization was also observed in the exposed films. The results show that the optical absorption edges of the films shift to shorter wavelength according to annealing and light illumination. The magnitude of shift increases with the increase of the intensity of illumination light and the illumination time, and the shift in annealed films is reversible.

**Key words** amorphous  $\text{GeS}_2$  film, ar ion laser illumination, photoinduced change