

激光致晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变介质的光学常数^{*}

刘 波 阮 昊 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 利用椭偏仪和光谱仪研究了结晶程度对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜光学常数的影响。当初始化仪转速固定时, 随激光功率的增加, 折射率基本随之减小, 消光系数逐渐增大, 透过率逐渐减小; 当激光功率固定时, 随转速的增大, 折射率也随之增大, 消光系数随之减小, 透过率逐渐增加。非晶态与晶态间的变换、薄膜微结构的变化(包括原子间键合状态的变化)以及薄膜内残余应力是影响 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜复数折射率的主要原因。测量了 CD-RW(可擦重写光盘)中 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜非晶态和晶态的反射率。

关键词: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; 相变; 光学常数

PACC: 7820D; 8130H; 4280T

中图分类号: TB383; TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)05-0479-05

1 引言

自从 Ovshinsky^[1] 等人首次提出 Ge : Sb : Te 系半导体材料可以应用于相变光存储介质以来, 相变光存储材料和技术得到了迅速的发展和应用, 特别是随着多媒体领域的快速发展, 高速高密度且可以直接重写的光盘更是倍受人们的关注。相变介质主要用于以下可直接重写光盘系统: 随机存取数字多功用光盘(DVD-RAM)、可擦重写光盘(CD-RW)和相变光盘(PD)。一般来讲, 上述各种光盘都采用四层结构, 即两层介电层、一层相变介质层和一层反射层。为了满足写、读和擦的要求, 这些多层结构光盘的光学和热学方面的设计必须得到重视。而理论上的模拟结果又强烈依赖于相变介质层的光学常数(折射系数 n 和消光系数 k 等)。有关 GeSbTe 相变介质光学常数的研究工作已经有了一些报道, 主要集中于相变介质膜的制备条件^[2]、膜厚^[3]、微结构^[4]和掺杂^[5~7]对其光学常数的影响。由于激光对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变介质光学性质的影响还未见有专门

报道, 本文利用初始化仪使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜结晶, 通过改变初始化仪的功率和转速来改变 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶度, 并采用椭偏仪和光谱仪分别测量了薄膜的折射率、消光系数、透过率和反射率等光学常数。

2 实验过程

采用磁控直流溅射法在 CD-RW 盘基上制备了厚度为 20nm 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜, 溅射反应室的本底气压低于 5×10^{-4} Pa。为防止初始化过程中薄膜被氧化, 又在薄膜上旋涂了一层紫外固化胶保护膜。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜采用日本日立公司制造的 POP120-5F 型初始化仪进行结晶化处理, 初始化仪的激光光斑大小为 $1\mu\text{m} \times 192\mu\text{m}$ (FWHM, 1800mW), 波长为 810nm, 初始化采用 CLV 模式, 光斑的径向步进为 96μm/转, 初始化条件为: 转速为 4.0m/s 时, 功率分别为 800、1000 和 1200mW; 功率为 1000mW 时, 转速分别为 2.5、4.0、6.0 和 7.0m/s。

首先用 3M 胶带撕去 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜上面的保

* 上海应用物理中心和国家自然科学基金(No. 59832060)资助项目

刘 波 男, 1973 年出生, 博士研究生, 主要研究方向为可擦重写相变光盘。

阮 昊 男, 副研究员, 主要研究方向为光学和相变光盘。

干福熹 男, 中国科学院院士, 主要研究方向为光学、玻璃、光盘和晶体。

2001-09-13 收到, 2001-11-30 定稿

© 2002 中国电子学会

护膜,然后用 RAP-I 型自动椭圆偏振光谱仪测量薄膜的复数折射率,测量光谱范围为 400~800nm,测量中对于同一样品,光源入射角分别取 60°、65°和 70°三组进行扫描。得到的数据再利用 Film Wizard 软件进行拟合计算得到最终结果。薄膜的透过率和反射率采用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪测量得到。

3 实验结果

图 1 是初始化仪转速为 4.0m/s 时,不同激光功率条件下 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 400~800nm 范围内的折射率和消光系数。图 2 是初始化仪功率为 1000mW 时,不同转速条件下 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的折

射率和消光系数。由图可知,初始化处理后晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的折射率通常都低于非晶态,而晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的消光系数基本上都比非晶态的高,并且消光系数的变化要比折射率的变化大得多。对于折射率 n ,在 400~800nm 范围内,随波长的增大,折射率呈现增加的趋势,如图 1 所示。当转速固定(4.0m/s)时,随激光功率的增加,折射率基本随之减小。图 2 表明,当激光功率固定(1000mW)时,随转速的增大,折射率也随之增大,在转速低于 4.0m/s 的条件下,晶态薄膜的折射率比非晶态的低,而当转速进一步增大且高于 6.0m/s 时,晶态薄膜的折射率则高于非晶态。而对于消光系数 k ,在 400~800nm 范围内,随波长的增大,消光系数也基本随之增加;当转速固定(4.0m/s)时,随激光功率

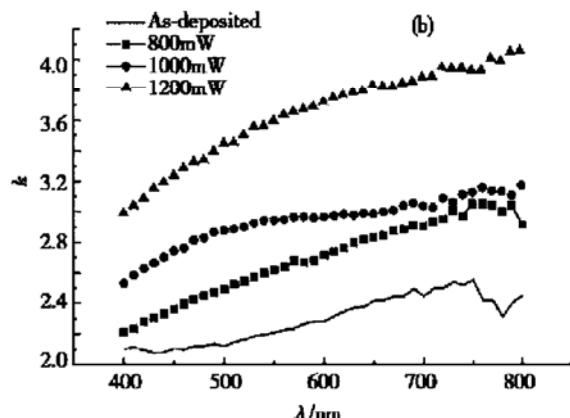
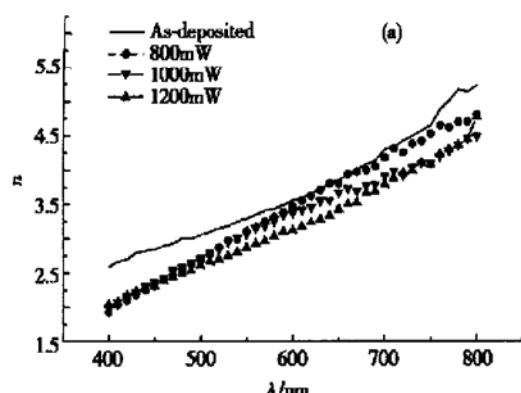


图 1 初始仪转速为 4.0m/s 时,不同激光功率条件下 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的折射率(a)和消光系数(b)

Fig. 1 Refractive index (a) and extinction coefficient (b) of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films at various laser powers with fixed initialization velocity (4.0m/s)

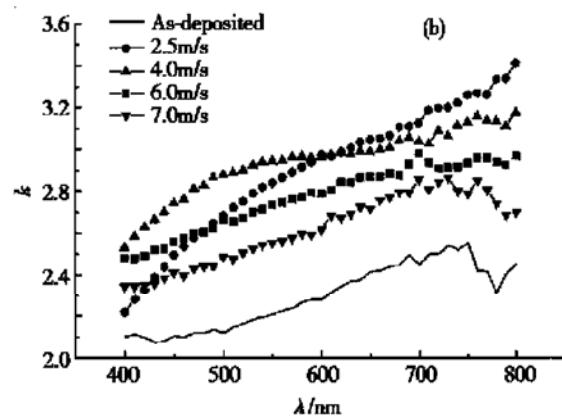
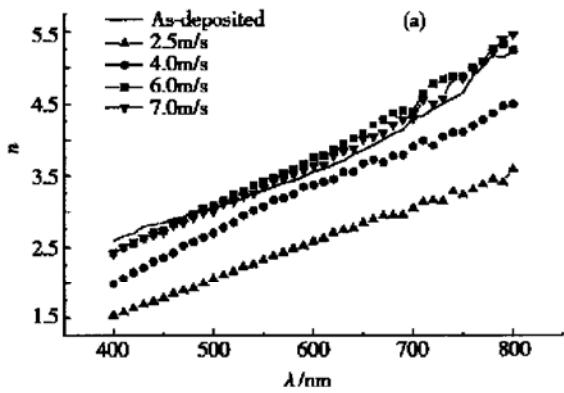


图 2 初始仪功率为 1000mW 时,不同转速条件下 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的折射率(a)和消光系数(b)

Fig. 2 Refractive index (a) and extinction coefficient (b) of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films at various velocities with fixed laser power (1000mW)

的增加,消光系数在我们所采用的功率范围内呈现逐渐增大的趋势;当激光功率固定(1000mW)时,消光系数随转速的增大而减小。但转速为2.5m/s时情况有些特殊,消光系数随波长的变化比较大,从400nm的2.219一直增加到800nm的3.41,依次超过转速为7.0、6.0和4.0m/s的值,变化幅度很大。

表1展示了在波长为780、650和430nm处(分别与CD、DVD和HD DVD的波长相对应)非晶态和晶态Ge₂Sb₂Te₅薄膜的折射率和消光系数与激光功率和转速的关系。

表1 三个不同波长处Ge₂Sb₂Te₅薄膜的折射率和消光系数

Table 1 Refractive index and extinction coefficient of Ge₂Sb₂Te₅ films at three different wavelengths

转速/ (m·s ⁻¹)	功率/ mW	$\lambda = 780\text{nm}$		$\lambda = 650\text{nm}$		$\lambda = 430\text{nm}$	
		n	k	n	k	n	k
4.0	800	4.699	3.002	3.795	2.834	2.176	2.306
4.0	1000	4.358	3.135	3.665	2.986	2.215	2.663
4.0	1200	4.358	3.994	3.422	3.836	2.223	3.152
2.5	1000	3.442	3.336	2.831	3.046	1.688	2.389
6.0	1000	5.259	2.940	4.077	2.869	2.620	2.519
7.0	1000	5.203	2.736	4.001	2.714	2.638	2.359
沉积非晶态		5.167	2.314	3.849	2.415	2.793	2.074

图3是激光功率对单层Ge₂Sb₂Te₅薄膜透过率的影响,初始化仪的转速为4.0m/s。图4是激光功率为1000mW时,转速对单层Ge₂Sb₂Te₅薄膜透过

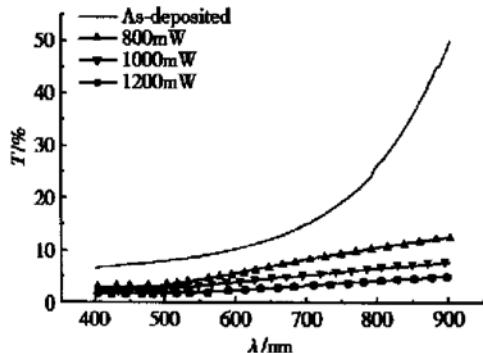


图3 初始仪转速为4.0m/s时,不同激光功率条件下Ge₂Sb₂Te₅薄膜的透过率

Fig. 3 Transmissivity of Ge₂Sb₂Te₅ films at various laser powers with fixed initialization velocity (4.0m/s)

率的影响。由图可见,非晶态Ge₂Sb₂Te₅薄膜的透过率随波长的变化比较大,特别是波长大于700nm后,透过率随波长增加而迅速增大;晶态Ge₂Sb₂Te₅薄膜的透过率要比非晶态低得多,随波长增大也呈增加趋势。当其它因素相同时,晶态Ge₂Sb₂Te₅薄膜

的透过率随激光功率的增大而减小,随转速的增加而增大。这一变化趋势与Ge₂Sb₂Te₅薄膜的结晶程度密切相关。

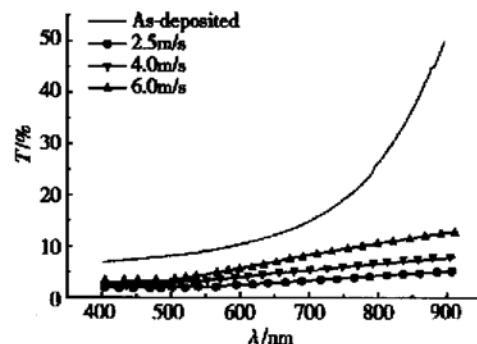


图4 初始化仪功率为1000mW时,不同转速条件下Ge₂Sb₂Te₅薄膜的透过率

Fig. 4 Transmissivity of Ge₂Sb₂Te₅ films at various velocities with fixed laser power (1000mW)

图5为四层结构PC/ZnS:SiO₂(110nm)/Ge₂Sb₂Te₅(20nm)/ZnS:SiO₂(30nm)/Al(70nm)的CD-RW中Ge₂Sb₂Te₅薄膜非晶态和晶态的反射率。晶态是在初始化功率为1300mW、转速为4.2m/

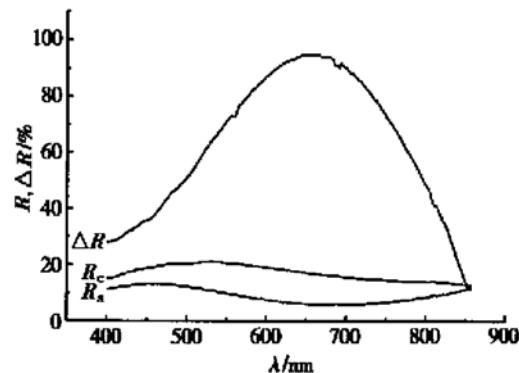


图5 CD-RW相变光盘中Ge₂Sb₂Te₅薄膜非晶态和晶态的反射率谱线 计算得出的反射率对比度也列于图中。

Fig. 5 Reflection spectra of the Ge₂Sb₂Te₅ film in CD-RW phase-change optical disk at amorphous and crystalline states. The calculated reflectivity contrast is also shown.

s的初始化条件下获得的。晶态与非晶态间的反射率对比度也同时列于图中,反射率对比度的定义为:

$$\Delta R = [2(R_c - R_a)/(R_c + R_a)] \times 100\% \quad (1)$$

其中 R_c 为初始化后晶态的反射率; R_a 为初始化前

非晶态的反射率。从图中可以看出,初始化后的光盘反射率曲线与未经初始化的形状基本相同,相变光盘的反射率随波长的增大,先稍微增大后减小最后又增大;反射率对比度则随波长增大先增加,在650nm左右达到最大,而后又逐渐降低。反射率对比度在整个测量波长范围内都比较大,大都高于30%,尤其是在短波长的反射率对比度也很大,显示了其用于短波长存储的可能性和潜力。

4 讨论

众所周知,当光从真空进入较致密的材料时,其速度降低。光在真空和材料中的速度之比即为材料的折射率

$$n = v_{\text{真空}}/v_{\text{材料}} = c/v_{\text{材料}} \quad (2)$$

折射率 n 值决定于光在介质中的传播速度,而后者又决定于光与介质的相互作用。对具一定波长、振动方向等的某种光波而言,其 n 值最终决定于材料的微观结构(或者晶体内部结构)。因此,折射率 n 值是宏观的反映晶体微观结构的极其重要的常数。不同组成、不同结构介质的折射率是不同的。影响 n 值的因素有下列四方面^[8]: (1) 构成材料元素的离子半径。当离子半径增大时, n 也随之增大; (2) 材料的结构、晶型和非晶态; (3) 材料所受的内应力。有内应力的材料,一般而言垂直于受拉主应力方向的 n 大,平行于受拉主应力方向的 n 小; (4) 同质异构体。在同质异构材料中,高温时的晶型折射率较低,低温时存在的晶型折射率较高。

对于组成固定的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜,影响其折射率(复数折射率)的主要因素应该在于非晶态与晶态间的变换、薄膜结构的变化(包括原子间键合状态的变化)以及薄膜内残余应力(溅射镀膜时造成的)这几方面,特别是结晶程度的影响更为重要。因为我们^[9]利用 X 射线衍射研究初始化功率和转速对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜结晶行为的影响时发现,激光致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜相变发生了从非晶态到面心立方 NaCl 型 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶态结构的转变,原子间发生了短程扩散,键合状态重组,并且在一定范围内,随初始化功率的增加, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度逐渐增强,而随初始化转速的加快, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度先增强后逐渐降低,这与 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的复数折射率变化趋势基本一致。另外,由于衬底与 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在热学性能上存在的差异造成薄膜

内产生应力,并且这些内应力不能被完全消除,残余应力的存在对薄膜的复数折射率也会有一定的影响,因为残余应力会影响到薄膜的吸收性能,根据消光系数 k 和吸收系数 α 间的关系式: $\alpha = 4\pi k/\lambda$, 可推知残余应力会影响到薄膜的消光系数。

5 结论

(1) 当初始化仪转速固定时,随激光功率的增加,折射率基本随之减小,消光系数逐渐增大,透过率逐渐减小;当激光功率固定时,随转速的增大,折射率也随之增大,消光系数随之减小,透过率逐渐增加。

(2) 非晶态与晶态间的变换、薄膜微结构的变化(包括原子间键合状态的变化)以及薄膜内残余应力是影响 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜复数折射率的主要原因。

(3) CD-RW 的反射率对比度随波长增大先增加,而后又逐渐降低。反射率对比度在整个测量波长范围内都比较大,大都高于 30%。

(4) 本文的实验结果将会为 CD-RW 和 DVD-RAM 等相变光盘的膜层设计提供有价值的光学参数。

致谢 感谢日本日立公司免费提供给本实验室一台 POP120-5F 型初始化仪。

参考文献

- [1] Feinleib J, DeNeufville J, Moss S C, et al. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors. *Jpn Appl Phys Lett*, 1971, 18(6): 254
- [2] Xie Q, Hou L S, Ruan H, et al. Effects of preparation parameters on the optical constants of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22: 187[谢泉, 侯立松, 阮昊, 等. 溅射参数对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜光学常数的影响. 半导体学报, 2001, 22: 187]
- [3] Miao X S, Chong T C, Huang Y M, et al. Dependence of optical constants on film thickness of phase change media. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(3B): 1638
- [4] Kim JinHong, Kim M R. Effects of microstructure on optical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37(4B): 2116
- [5] Lee Chainming, Chin Tsungshune, Huang Yiyuan, et al. Optical properties of $\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{10}\text{T}_{x}\text{Te}_{50}(x=0\sim 2)$ films. *Jpn J Appl Phys*

- Phys, 1999, 38(11): 6369
- [6] Kim S Y, Kim S J, Seo H, et al. Complex refractive indices of GeSbTe-alloy thin films: effect of nitrogen doping and wavelength dependence. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38(3B): 1713
- [7] Kim S Y, Kim S J, Seo H, et al. Variation of the complex refractive indices with Sb-addition in Ge-Sb-Te alloy and their wavelength dependence. *SPIE*, 1998, 3401: 112
- [8] Guan Zhenduo, Zhang Zhongtai, Jiao Jinsheng. Physical performance of inorganic material. Beijing: Tsinghua University Press, 1992: 170[关振铎, 张中太, 焦金生编著. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992: 170]
- [9] Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. A study on the laser-induced crystallization behavior of the sputtered Ge₂Sb₂Te₅ film. *Chinese Journal of Inorganic Material*, 2002, to be published[刘波, 阮昊, 干福熹. 激光致溅射沉积 Ge₂Sb₂Te₅薄膜的结晶行为研究. 无机材料学报, 2002, 待发表]

Optical Constants of Laser-Induced Crystalline Ge₂Sb₂Te₅ Phase-Change Media*

Liu Bo, Ruan Hao and Gan Fuxi

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

Abstract: The effects of crystallization fraction on the optical constants of Ge₂Sb₂Te₅ phase-change films are studied using spectroscopic ellipsometer and spectrometer. With fixed initialization velocity, the refractive index and transmissivity decrease while the extinction coefficient increases when the laser power increases. With fixed initialization laser power, the refractive index and transmissivity increase and the extinction coefficient decreases when the initialization velocity increases. The change between amorphous phase and crystalline phase, the changes in microstructure (including change in bonding state) and the internal residual stresses in film are the main factors that affect the complex refractive index of Ge₂Sb₂Te₅ phase-change film. The reflection spectra of the Ge₂Sb₂Te₅ film in CD-RW (compact disk rewritable) phase-change optical disk at amorphous and crystalline states are also measured.

Key words: Ge₂Sb₂Te₅; phase-change; optical constant

PACC: 7820D; 8130H; 4280T

Article ID: 0253-4177(2002)05-0479-05

* Project supported by Shanghai Applied Physics Center and National Natural Science Foundation of China(Contract No. 59832060)

Liu Bo male, was born in 1973. Now he is pursuing on the degree of PhD. His research interest is phase-change compact disk-rewritable.

Ruan Hao male, associate professor, is engaged in the research and development of optics and phase-change optical disk.

Gan Fuxi male, academician of The Chinese Academy of Sciences, is engaged in the research and development of optics, glass, optical disk, and crystals.