

文章编号: 0258-7025(2003)12-1111-05

氧杂质及热处理过程对 Ge-Sb-Te 薄膜的 光学性质和晶体结构的影响

顾四朋¹, 侯立松¹, 刘 波¹, 陈 静²

¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800
² 中国科学院上海技术物理所红外物理国家实验室, 上海 200083

摘要 研究了氧掺杂 Ge-Sb-Te 磁控溅射相变薄膜在 400~800 nm 区域的光学常数 (n, k), 发现不同氧成分薄膜的光学性质有较大差别, 经过热处理后薄膜的光学性质也发生了较大变化。由热处理前后薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 发现, 经过退火处理后薄膜发生了从非晶态到晶态的相变。由薄膜内应力变化和薄膜的结构变化解释了薄膜光学性质的变化。

关键词 薄膜物理学; Ge-Sb-Te 薄膜; 氧杂质; 光学常数; X 射线衍射

中图分类号 O 484.4⁺1 **文献标识码** A

Optical and Structural Properties of Oxygen-doped and Annealed Ge-Sb-Te Thin Films

GU Si-peng¹, HOU Li-song¹, LIU Bo¹, CHEN Jing²

¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of
Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China

Abstract Optical properties of oxygen-doped Ge-Sb-Te thin films prepared by RF-sputtering method in the region of 400~800 nm were studied, including refractive index, extinction coefficient. The results show that optical constants of the Ge-Sb-Te-O films change with oxygen content and heat-treatment. XRD spectra of the films with different oxygen content in the as-deposited and heat-treated states show that the films changed from amorphous to crystalline states due to heat-treatment. The effect of the strain field induced by oxygen-doping on optical properties is discussed.

Key words thin films physics; Ge-Sb-Te films; oxygen-doping; optical constants; X-ray diffraction

1 引 言

信息科学的发展, 迫切需要先进的信息存储技术与之相适应。相变记录介质近十年来得到了科学界和工业界人员广泛深入的研究。自从 Ovshinsky 等^[1]首次提出 Te 基合金可以用作相变光存储介质以来, 相变光存储材料得到了迅速的发展和应用。由于 Te 基合金具有合适的光学、热学和晶化性质, 长期来一直被认为是最有发展前途的可逆相变材料之一。其中 Ge-Sb-Te 合金材料由于其优良的光存

储性能得到了研究者广泛的关注。

在 Ge-Sb-Te 相变记录材料中掺杂如 Cr-Te, Ag, N, B 等元素^[2,3], 可以使相变光盘具有高速擦除性、室温稳定性及良好的循环性。Guo-fu Zhou 等^[4]发现 Ge-Sb-Te 中掺杂 2.0 at.-% 氧时, 成核率增加, 完全结晶时间减少。但对于 Ge-Sb-Te-O 相变薄膜相变前后光学性质及结构等尚未见系统的报道, 而这方面的工作对于 Ge-Sb-Te-O 相变薄膜的实际应用很有意义。

收稿日期: 2001-10-12; 收到修改稿日期: 2002-11-25

基金项目: 国家自然科学基金 (59832060) 重点资助项目。

作者简介: 顾四朋 (1977—), 男, 主要从事无机非金属材料研究。E-mail: spgu@siom.ac.cn

2 实验方法

2.1 样品制备

在室温下采用射频溅射方法制备 Ge-Sb-Te-O 相变薄膜, Ge-Sb-Te($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) 合金靶由日本三菱材料提供, 溅射制膜前要进行预溅射, 防止污染。基片选择两面抛光的 K9 玻璃基板, 直径和厚度分别为 30 mm 和 1.2 mm。基片使用前分别使用浓硫酸、家用洗涤剂和无尘纸进行清洁。溅射气体为 Ar_2 , 同时通入适量的 O_2 , 具体的溅射工艺参数列于表 1。制备过程中通过调节氧分压来控制薄膜中的氧含量。样品 0#, 1#, 2#, 3# 和 4#, 制备时的氧分压分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15 和 0.20 Pa。

对制备的薄膜在 275℃ 的温度下进行热处理: 在真空度为 3.0×10^{-4} Pa 的真空退火炉中通入 Ar_2 , 以 10 °C/min 的加热速率升温至 275℃, 然后保温 30 min 随炉自然冷却至室温取出。

表 1 溅射工艺参数

Table 1 Sputtering parameters

Target	Ge-Sb-Te
Target diameter /mm	200
Substrate	K9 glass
Sputtering gas	$\text{Ar}(99.999\%)$, $\text{O}_2(99.999\%)$
Sputtering gas pressure /Pa	0.6
Sputtering background pressure /Pa	below 6.0×10^{-4}
Sputtering power	150 W

2.2 薄膜样品的测量

在室温、正入射条件下, 采用 PERKIN ELMER UV/VIS Spectrometer Lambda 9 光谱仪测量了薄膜的反射光谱, 测量波长范围为 400~800 nm。薄膜样品的光学常数采用 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪进行测量, 测量波长范围为 400~800 nm, 测量时对同一样品采用 60°, 65° 和 70° 三组光源入射角进行扫描, 得到的数据再利用 Film Wizard 软件进行拟合计算得到薄膜折射率、消光系数和厚度。利用 D/MAX2550V X 衍射分析仪对热处理前后薄膜的结构变化进行了测定。

3 理论基础

通过 Kramers-Kronig 变换方程式^[5]得到光学常数 $N(N = n - ik)$

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C},$$

$$n(E) = \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} + 1 \quad (1)$$

(1) 式中, $k(E)$ 为消光系数, $n(E)$ 为折射率

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right)$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right]$$

$$A = \text{const} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3\tau} |\langle \delta'^* | \times | \delta' \rangle|^2$$

$$B = 2(E_{\delta'^*} - E_{\delta'})$$

$$C = (E_{\delta'^*} - E_{\delta'})^2 + \hbar^2/4\tau^2, \quad E = \hbar\omega$$

其中, $Q = \frac{1}{2}(4C - B^2)^{1/2}$, \hbar 为普朗克常数, ω 为角频率, τ 为激发态电子/空穴寿命, e 为电价, $\langle \delta'^* |$ 为键分子态, $|\delta'\rangle$ 为反键分子态, $E_{\delta'^*}$ 为导带底能量, $E_{\delta'}$ 为价带顶能量。又有^[6]

$$E_g \propto \delta_{\text{stress}} \quad (2)$$

E_g 为光学带隙, δ_{stress} 为晶格畸变引起的应力。

4 实验结果

4.1 薄膜的光学常数

Ge-Sb-Te-O 相变薄膜的光学常数 (n, k) 对于研究薄膜的光存储特性具有重要的意义。利用软件拟合计算得到样品的几何厚度为 98 nm。

不同氧含量 Ge-Sb-Te-O 薄膜的样品折射率 (n) 热处理前后随波长变化如图 1(a), (b) 所示。由图 1(a) 可以看出, 所有样品的折射率随着波长的增大先增大后减少, 最大值随着氧含量的增加向短波长移动; 样品的折射率随着氧含量的增大相应地减小; 0# 的折射率小于 1# 和 2#, 大于 3# 和 4#。从图 1(b) 可以看出, 热处理后薄膜折射率随着氧含量的变化趋势与退火前一样; 退火后薄膜折射率随波长呈线性增长; 由图 1(a), (b) 两图比较可以发现退火后折射率变化比较大, 在 400~700 nm 波长范围内退火后薄膜折射率小于退火前折射率。

图 2 是不同氧含量的 Ge-Sb-Te-O 薄膜消光系数 (K) 退火前后随波长的变化图。由图 2(a) 发现, 样品消光系数的变化趋势是随着波长的增加, 先有稍微增加而后减小; 随着氧含量的增加样品消光系数减少。由图 2(b) 发现退火后消光系数变化比较明显, 0#, 1# 和 2# 比退火前增大较明显; 样品 (除 0#) 的消光系数随着波长的增加先增加后减少; 在

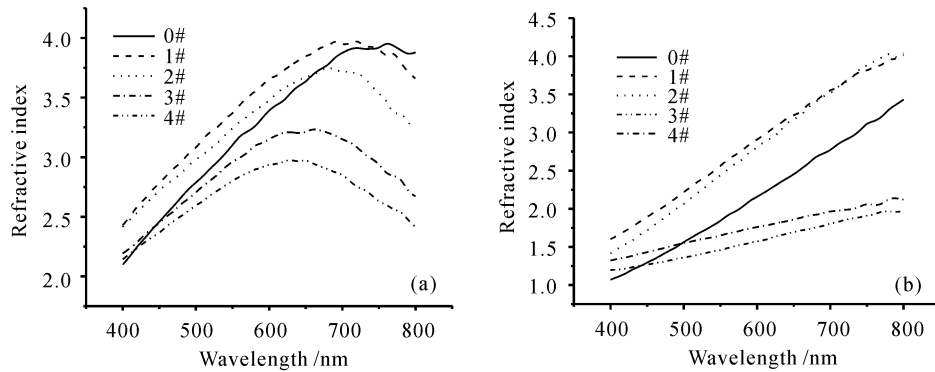


图 1 退火前(a)和退火后(b)不同氧杂质含量的 Ge-Sb-Te 薄膜的折射率随波长的变化曲线
Fig. 1 Wavelength dependence of refractive index of different oxygen-doped Ge-Sb-Te films in the (a) as-deposited and (b) heat-treated states

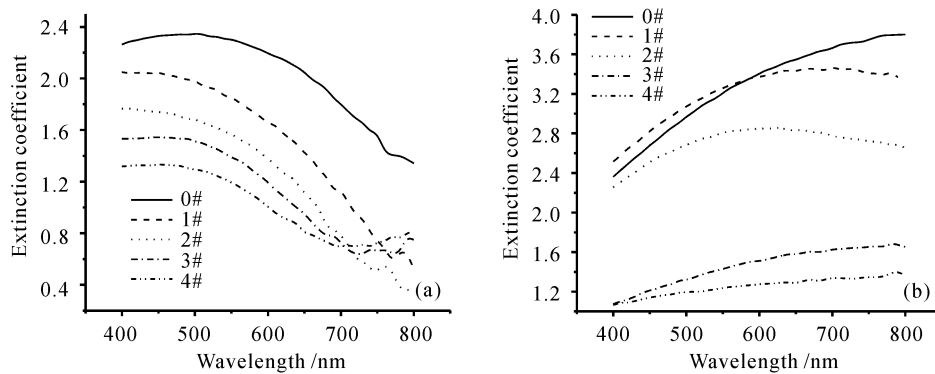


图 2 退火前(a)和退火后(b)不同氧杂质含量的 Ge-Sb-Te 薄膜的消光系数随波长的变化曲线
Fig. 2 Wavelength dependence of extinction coefficient of different oxygen-doped Ge-Sb-Te films in the (a) as-deposited and (b) heat-treated states

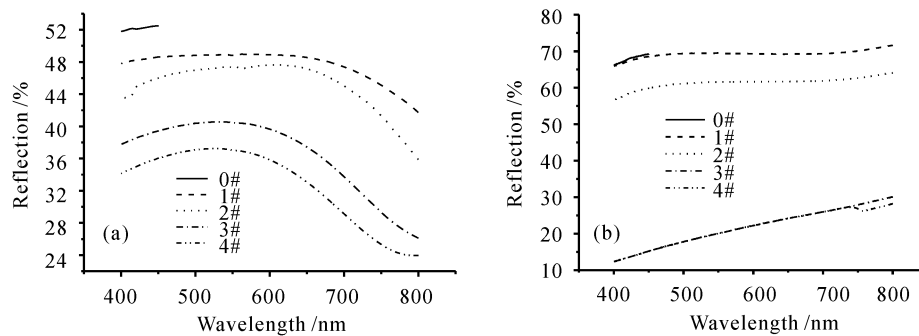


图 3 退火前(a)和退火后(b)不同氧杂质含量的 Ge-Sb-Te 薄膜的反射率随波长的变化曲线
Fig. 3 Wavelength dependence of reflection spectra of the films with different oxygen content in the (a) as-deposited and (b) heat-treated states

400~585 nm 之间 1# 样品的消光系数最大。

从图 3 可以清楚地看到薄膜的反射率随着氧杂质含量的增加而减少。热处理后薄膜的反射率比处理前有很大提高。图 4 为通过图 1, 图 2 中 n, k 值计算得出的热处理前后的反射率。计算公式为

$$R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$$

通过图 3, 4 的对比发现测量值和计算值有很好的 consistency。

4.2 薄膜的晶体结构

热处理前后薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 如图 5 所示, 图 5(a) 为退火前沉积态各氧含量薄膜 (0#, 1#, 2#) 的 XRD 图, 表明沉积态薄膜基本上是非晶

态。图 5(b) 为各氧含量薄膜(0#, 1#, 2#, 3#) 在 275℃ 真空退火后的 XRD 图, 发现各个薄膜热处理后相对于退火前有明显的衍射峰。说明经过退火处理后薄膜发生了由非晶态到晶态的相变。其中 0#, 1#, 2# 样品为晶态 Ge-Sb-Te Fcc 结构; 没有发现氧化物的存在, 估计是氧含量过小, 在 XRD 图上没有显示出来; 而 3# 样品为 Hex 结构, 有 Sb_2Te_3 及氧化物 Te_2O_3 和 GeO_2 存在。说明 0#, 1#, 2# 样品适

合于光存储, 因为 Fcc 结构和非晶态的各向同性的原子分布非常相似, 不需要长距离的原子扩散非晶态就能转变为晶态, 相变过程快, 完全结晶时间短, 由非晶态到 Fcc 晶态结构的相变光存储具有高速擦除性。而通过光谱分析发现, 0#, 1#, 2# 样品中, 1# 样品的反射率对比度最大, 说明其潜在光存储性能更好, 更适合用作相变光存储介质。

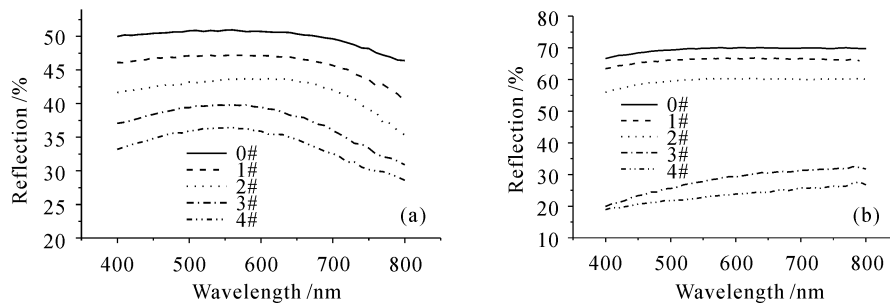


图 4 计算退火前(a)和退火后(b)不同氧杂质含量的 Ge-Sb-Te 薄膜的反射率随波长的变化曲线

Fig. 4 Calculated reflection spectra of the films with different oxygen content in the

(a) as-deposited and (b) heat-treated states

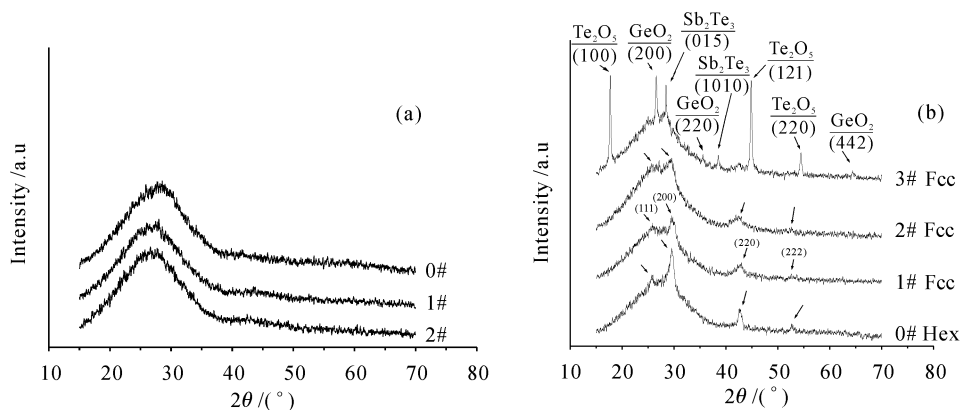


图 5 退火前(a)和退火后(b)不同氧杂质含量的 Ge-Sb-Te 薄膜的 XRD 曲线

Fig. 5 XRD spectra of the films with different oxygen content in the (a) as-deposited and (b) heat-treated states

5 讨 论

对于 Ge-Sb-Te-O 薄膜的光学性质变化, 分以下两种情况讨论:

1) 不同氧成分薄膜的光学性质变化: 不同氧成分的 Ge-Sb-Te-O 薄膜光学常数有较大的差别, 可以用薄膜内应力来解释。氧掺入 Ge-Sb-Te 后, 因为氧原子远小于 Ge, Sb, Te 原子, 氧原子不能完全取代, 又因 Ge-Sb-Te 四面体空隙太小, 氧原子也不能完全进入, 因此氧掺杂扭曲了晶胞和增加了晶格常数, 结果是在薄膜中产生了应力场, 从而改变了晶格的内部势能, 使得约束弱的电子轨道的形状和尺

寸发生变化, 因而引起 n, k 的变化。由于氧杂质使薄膜产生了应力场^[7], 并且应力随着氧杂质含量的不同而不同。由公式(2)可知, $E_g \propto \delta_{\text{stress}}$, 又由公式(1)可知, n, k 值和 E_g 有直接关系。所以薄膜的光学常数(n, k) 值随着氧杂质含量的不同而发生变化。

2) 热处理后薄膜的光学性质变化: 由以上实验结果可知, 薄膜在经过热处理后发生了由晶态到非晶态的相变, 热处理前后的光学常数和光谱性质也有较大的变化, 因此我们认为光学性质变化的主要原因是薄膜结构的变化。在 Ge-Sb-Te-O 薄膜由非晶态向晶态的转化过程中, 薄膜的结构发生变化, 从

无序向有序过渡, 结构的变化导致宏观上折射率的变化, 变化的大小跟结构变化的程度直接相关。

6 结 论

通过测量磁控溅射 Ge-Sb-Te-O 薄膜的光学常数和光谱性质发现, 不同氧成分的薄膜光学性质有较大差别, 热处理后氧掺杂 Ge-Sb-Te 相变薄膜的光学性质也发生明显的变化。由热处理前后薄膜的 X 射线衍射发现, 经过热处理后薄膜发生了从非晶态到晶态的相变。不同氧成分薄膜的光学性质变化主要是由薄膜内应力导致的。热处理前后的光学常数变化主要是由薄膜从非晶态向晶态的转化过程中薄膜的结构发生变化决定的。

参 考 文 献

- 1 S. R. Ovshinsky. An introduction to ovonic research [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 1970, **2**:99~106
- 2 Myong R. Kim, Hun Seo, Tae H. Jung *et al.*. Microstructure-property relationship in nitrogen doped Ge₂Sb₂Te₅ phase-change optical recording media [C]. *SPIE*, 1998, **3401**:259~262
- 3 Chain-Ming Lee, Tsung-Shune Chin, Yi-Yuan Huang *et al.*. Optical properties of Ge₄₀Sb₁₀Te₅₀B_x ($x = 0 \sim 2$) films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (Part. 1, 11):6369~6371
- 4 Guo-fu Zhou, Bernardus A. J. Jacobs. High performance media for phase change optical recording [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (Part. 1, 3B): 1625~1628
- 5 O. Paredes, C. Córdoba, J. Benavides. Optical constants determination in thin films lead-free vitreous coatings [J]. *Superficies y Vacío.*, 1999, **9**:89~91
- 6 H. Lee, D. Biswas, M. V. Klein *et al.*. Study of strain and disorder of In_xGa_{1-x}P/(GaAs, graded GaP) ($0.25 \leq x \leq 0.8$) using spectroscopic ellipsometry and Raman spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(10):5040~5051
- 7 Aya Takase, Go Fujinawa, Atsushi Ebina *et al.*. Crystal structure of oxygen/nitrogen-doped GeSbTe phase-change media: investigation using grazing incidence X-ray diffraction [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(Part. 1, 4A):2189~2190