

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0156-04

单脉冲飞秒激光作用下晶态 GeSb_2Te_4 相变薄膜的非晶化过程

黄素梅, 靳彩霞, 黄士勇, 陈亦卫, 赵振杰, 孙 卓

(华东师范大学纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

摘要 利用飞秒激光的抽运-探测技术,研究了单脉冲飞秒激光作用下 GeSb_2Te_4 相变薄膜的非晶化过程,测量了相变薄膜的时间分辨光学显微图。所研究的系统为多层薄膜结构 100 nm ZnS-SiO_2 /35 nm GeSb_2Te_4 /120 nm ZnS-SiO_2 /0.6 mm,飞秒激光的脉冲宽度为 108 fs,波长为 800 nm。实验发现相变薄膜从晶态至非晶态的相转变过程可以在 2.6 ns 内完成。讨论了相变薄膜的厚度对系统的热传递、快速凝固过程的影响,分析了相关热过程和热效应,解释了抽运-探测实验数据,并探讨了单脉冲飞秒激光诱导相变薄膜非晶化的机制。

关键词 薄膜; 飞秒激光; 抽运-探测; 相变; 光盘; 光存储

中图分类号 O484 文献标识码 A

Amorphization Induced in Crystalline GeSb_2Te_4 Films by Single Femtosecond Pulses

HUANG Su-mei, JIN Cai-xia, HUANG Shi-yong, CHEN Yi-Mei,
ZHAO Zhen-jie, SUN Zhuo

(Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education,
East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract The dynamics and the conditions of amorphous transitions induced in a GeSb_2Te_4 system upon a single 108 fs pulse melting were studied by real-time optical microscope measurements. The system has a multilayer structure of 100 nm ZnS-SiO_2 /35 nm GeSb_2Te_4 /120 nm ZnS-SiO_2 /0.6 mm polycarbonate substrate. The amorphization is completed within 2.6 ns. The thickness of the phase change layer plays an important role in controlling the heat flow conditions in the system upon a fs pulse irradiation. The relative thermal process and effects are analyzed. The mechanism of crystalline to amorphous transition triggered by single femtosecond laser pulses is discussed.

Key words thin film; femtosecond laser; Pump-detection; phase change; optic disk; optical recording

1 引 言

当今已成熟的商业化相变光盘的存储材料主要有 $\text{GeSbTe}^{[1]}$ 和 $\text{AgInSbTe}^{[2]}$,是建立在可见光纳秒激光技术上的。光盘的数据传输率受相变材料的晶化和非晶化的速率限制,其记录密度受限于绕射极限光点的大小。在技术上,提高存储密度可以通过运用短波长激光和具有高数值孔径的光学系统^[3],

利用近场光学原理设计超分辨率的光学系统来获得^[4,5]。提高光盘数据传输速率的技术方向包括减轻光头重量,简化结构,使光头实现光电集成化,提高光盘的写、擦响应时间,利用多光头记录和读出,以及采用多阶存储技术(Multilevel recording)^[6]等。超快激光相变光盘技术的研究主要集中在富 Sb 类薄膜上^[7~12]。由于超快激光的重复频率为纳

基金项目: 上海市科委纳米专项(0552nm042)、上海市科委浦江人才计划(05PJ14037)和上海-应用 AM 基金(0519)资助课题。

作者简介: 黄素梅(1964—),女,华东师范大学教授,博士生导师,主要从事光电材料研究工作。

E-mail: smhuang@phy.ecnu.edu.cn

秒激光的数千倍,如果能实现单脉冲超快激光光存储,光盘数据传输速率有望极大地提高。Wiggins 等^[11]对 25 nm GeSb 薄膜系统的超快相变的动态过程进行了研究,他们的研究表明,单脉冲飞秒激光(脉冲宽度为 100 fs~20 ps)照射能诱导相变薄膜晶态和非晶态之间的相转变。Siegel 等^[8]报道了在 25 nm GeSb /玻璃系统中,波长为 583 nm,脉冲宽度为 30 ps 的单个脉冲能诱导相变层晶态和非晶态之间相转变,且晶化或非晶化时间大约为 400 ps。该晶化或非晶化时间为目前报道的最短记录。

对于 GeSbTe 体系的超快激光研究, Siegel 等^[12]报道了在超快激光,脉冲宽度为 30 ps 的单脉冲激光照射下, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜系统能实现可逆相变,对脉冲宽度为 120 fs 的脉冲照射, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜只能实现晶态向非晶态的转换,即非晶化^[13]。最近,利用超快激光对 40 nm GeSb_4Te_7 ^[14] 和 (15~100 nm) GeSb_2Te_4 ^[15] 多层结构进行了研究,我们发现脉宽为 400 fs 的单脉冲激光照射 GeSb_4Te_7 系统能实现可逆相变,对具有不同厚度的 GeSb_2Te_4 相变层结构,脉宽为 108 fs 的单脉冲激光照射只能诱导晶态向非晶态或非晶态向晶态的相变,不能在同一结构同时实现两种相变。但对于 GeSbTe 体系的超快相变的动态研究仍十分缺乏。

本文利用飞秒激光脉冲的抽运-探测技术研究单脉冲飞秒激光作用下 GeSb_2Te_4 相变薄膜的非晶化过程和条件。所研究的光盘结构为 100 nm ZnS-SiO_2 /35 nm GeSb_2Te_4 /120 nm ZnS-SiO_2 /0.6 mm 聚碳酸酯,飞秒激光的脉冲宽度为 108 fs。

2 实 验

光盘是利用多腔体溅射系统在 0.6 mm 厚的聚碳酸酯基片上制备的。沉积 GeSb_2Te_4 相变薄膜采用直流磁控溅射法制备,上下介电层都是由硫化锌-二氧化硅(ZnS-SiO_2)混合物构成的,并利用 RF 磁控溅射法方法制备。所制备的光盘结构为 100 nm ZnS-SiO_2 /35 nm GeSb_2Te_4 /120 nm ZnS-SiO_2 /0.6 mm 聚碳酸酯。沉积态的 GeSb_2Te_4 相变薄膜是非晶态,记录数据之前需晶化沉积态相变薄膜,该晶化过程通常被称为初始化。工业上通常采用激光致相变法对光盘进行初始化。本文采用光盘初始化器(Shibasoku LK210B)对所制备光盘的一半区域进行初始化。初始化后,光盘可为后续的飞秒激光研究提供结晶和非晶相变层。

抽运探测装置如图 1 所示。采用 Spectra-Physics Laser 公司生产的钛宝石锁模飞秒激光器,经 OPA 调谐产生 108 fs 超短脉冲,激光脉冲的中心波长在 800 nm,探针光与抽运光由同一激光脉冲经分光片(50% beam splitter)得到。抽运光经透镜聚焦后,正入射在样品表面,光斑直径大约为 200 μm 。探针光的时间延迟用延时平台(Delay stage)控制,探针光经延时平台、能量衰减器和透镜斜入射到样品表面,入射角为 45° ,光斑直径大约为 2000 μm 。在样品上探针光的入射光斑覆盖抽运光的光斑。实验中,抽运光在样品表面的入射光强大于样品相变层相变的阈值光强,但小于样品的激光剥离阈值。探针光的光强很弱,不足以引起样品表面的任何变化。另外,探针光还充当光学显微镜的照明光。如图 1 所示,延迟时间为 Δt 的探针光覆盖入射到受抽运光激发的样品表面区域,经样品表面反射,再经成像透镜,入射到 CCD 摄像机。因此,CCD 摄像机可摄下任一延迟时间 Δt 受抽运光激发的样品表面的放大像,即相变薄膜的时间分辨光学显微图。通过此分辨光学显微图,可以定量地记录受抽运光激发后,任一延迟时间 Δt 受激区域任一点的反射率。由于单脉冲抽运光将诱导样品受激区域的永久结构变化,每发射一脉冲抽运光,样品需移动一个位置,为下一单脉冲抽运光照射提供新的、初始化的晶态表面区域。

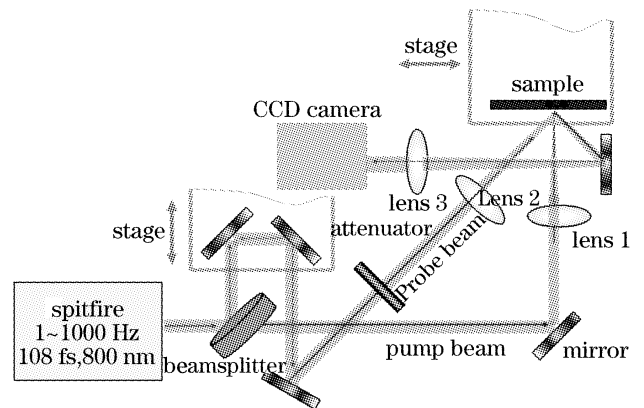


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement

3 结果与讨论

图 2 为晶态样品(100 nm ZnS-SiO_2 /35 nm GeSb_2Te_4 /120 nm ZnS-SiO_2 /0.6 mm 聚碳酸酯基片)被单脉冲抽运光照射后,随着延迟时间 Δt 所呈现的一系列受激表面照片。抽运光光强为 30 mJ/cm^2 ,时间 Δt 覆盖了从抽运光入射到晶态样品表面的时刻

到样品相变层发生结构变化致最终状态的整个过程。这些照片的对比度定量地反应了整个过程中受激表面反射率的情况。严格来说,由于抽运光与探针光之间的大倾角(约 45°),并非照片上每一点都具有相同的延迟时间。在图 2($\Delta t=300$ fs)中,实际的延迟时间与图片上垂直轴上的坐标(100 fs/ 42 μm)有关,但是水平方向的延迟时间是等同的。因此,当探针光从样品抽运光照射区域的上端扫到末端,抽运光照射光斑的下端亚皮秒时间光学显微图得以观察到,从而导致了非对称反射图案($\Delta t=300$ fs)。不过,当延迟时间较大时,这种照射光斑空间区域上延迟时间的差异可以被忽略。为了方便比较,还提供了抽运光照射前($\Delta t=-\infty$),样品表面(相变层为

晶态)的光学显微照片。当延迟时间为 3 ps 或 30 ps 时,浅暗色的圆环出现在抽运光照射区域。当延迟时间接近并超过 100 ps 时($t=80\sim 200$ ps),在抽运光照射区域形成了一个低反射圆环带。该反射圆环带随着延迟时间的增加向光斑中心扩展。当延迟时间 Δt 接近 1 ns 时,形成了以光斑中心为圆心的圆形低反射区域,并且,当延迟时间 $\Delta t=2.6$ ns 时,该区域的低反射率不再随时间变化,成为了永久的值,对应于最终的非晶态。从图 2 可见非晶态($\Delta t=2.6$ ns 或 $\Delta t=\infty$)和晶态($\Delta t=-\infty$)的对比度完全不相同。另外,还利用高分辨率光学显微镜研究了单脉冲飞秒抽运光照射处理过的晶态 GeSb_2Te_4 相变薄膜的表面形貌。

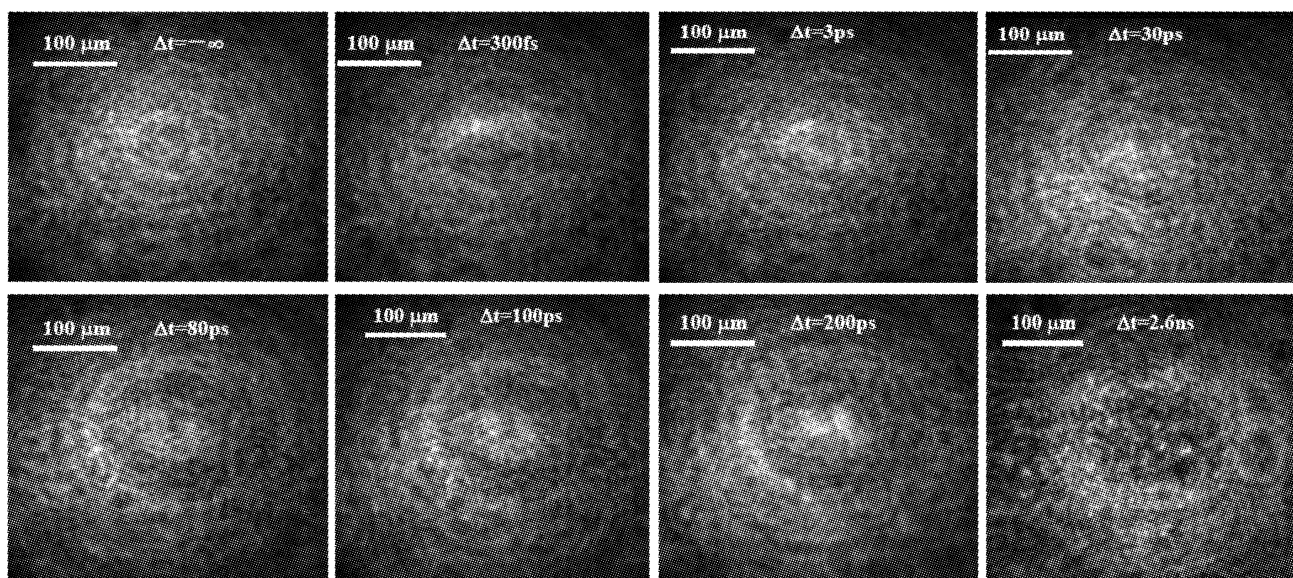


图 2 晶态样品在单脉冲抽运光作用下,探针光的时间分辨显微照片

Fig. 2 Pictures of the crystallized sample at different times after exposure to the pump pulse

图 3 为晶态、非晶态 GeSb_2Te_4 区域和抽运光照射光斑的光学照片。图 3 显示了在光学显微镜下的晶态、非晶态 GeSb_2Te_4 相变层以及单脉冲飞秒抽运光照射晶态 GeSb_2Te_4 相变层后转变成的相的

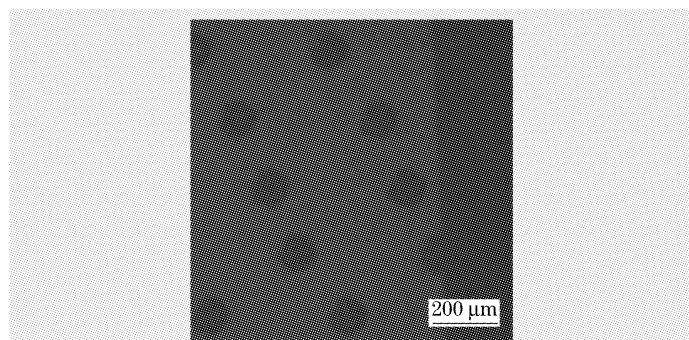


图 3 单脉冲抽运光作用 GeSb_2Te_4 晶态区域后,照射光斑的光学显微图

Fig. 3 Pictures of the single pump laser spots and crystallized and amorphous GeSb_2Te_4 phase change regions on the sample

对比度和表面形貌。图中,右端的暗颜色区域对应于未进行初始化的区域,即非晶态 GeSb_2Te_4 相变薄膜,左边的亮颜色区域对应于晶态 GeSb_2Te_4 相变薄膜,左边的暗颜色圆斑对应于飞秒单脉冲抽运光照射晶态 GeSb_2Te_4 相变层后转变成的相。从图 3 可见,单脉冲飞秒抽运光照射晶态 GeSb_2Te_4 光盘后,照射光斑具有非晶态 GeSb_2Te_4 相变层的对比度和表面形貌。因此,波长为 800 nm,脉冲宽度为 108 fs 的单个脉冲诱导了薄膜系统(100 nm $\text{ZnS-SiO}_2/35$ nm $\text{GeSb}_2\text{Te}_4/120$ nm $\text{ZnS-SiO}_2/0.6$ mm 聚碳酸酯基片)相变层从晶态向非晶态的相转变,且非晶化时间大约为 2.6 ns。相对于皮秒激光,飞秒激光作用下,我们所报道的 GeSbTe 系统非晶化时间增长很多。该现象亦在 Siegel 等的工作中得以反映^[8,11]。实验中,还发现当相变层的厚度大于 50 nm 时,单脉冲不能诱导非晶化。

材料的晶态和非晶态之间的相转变在许多情况下都涉及快速溶化、快速固化现象。皮秒激光或纳秒激光所诱导的溶化现象是属于经典的热过程。在我们所研究的 GeSb₂Te₄ 系统中,当飞秒激光透过上介电层时,通过单光子、多光子吸收以及电离传递给相变层,考虑到飞秒激光的脉宽为 108 fs,在这个时间尺度下,光子电离等效应在瞬间产生高温等离子体,激光能量被吸收后来不及传递到晶格,热扩散也“冻结”了,瞬间能量沉积在相变层的上表薄层,形成一个具有高反射率的无序相,接着溶化、烧蚀(如果激光光强高于破坏阈值)和重新固化。然而值得一提的是,即使是超快非热溶化现象发生,电子和晶格通常在几个皮秒时间内将达到热平衡,热平衡后材料的固化仍属于热过程。

众所周知,利用纳秒激光照射 GeSbTe 薄膜系统时,只有当淬火速度大于 3.4×10^9 K/s 时^[16],晶态至非晶态的相转变才能实现。对于皮秒和飞秒激光照射来说,淬火速度都可高于 10^{12} K/s,晶态至非晶态的相转变必要条件满足了。然而固化之前的冷淬速率是快速固化实现非晶态的另一个重要条件。在从晶态向非晶态转变过程中,固化起始时,会释放凝固焓,凝固焓的释放将降低薄膜系统的冷淬速率。此再辉行为将促进晶核生成和晶体的生长。系统所释放的凝固焓的量与薄膜的厚度及薄膜材料的固体性质有关。实验发现当样品相变层的厚度大于 50 nm 时,单脉冲不能诱导非晶化。认为当样品相变层的厚度达到或超过 50 nm 时,受飞秒激光照射,系统所释放的凝固焓很大,极大地降低了薄膜系统的冷淬速率,再辉行为促进了晶核生成和相变薄膜的再结晶。快速凝固过程中的再辉热效应可以通过设计减少薄膜的厚度和利用低热导率的基片来克服。

4 结 论

实验发现相变薄膜从晶态至非晶态的相转变过程可以在 2.6 ns 内完成,相变薄膜的厚度对非晶化过程中的热传递、快速凝固起着决定性作用。讨论了相关的热过程和热效应,解释了抽运-探测实验数

据,并探讨了单脉冲飞秒激光诱导非晶化的机制。

参 考 文 献

- 1 N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira *et al.*. High speed overwritable phase change optical disk material[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**(Part 1): 61~66
- 2 H. Iwasaki, M. Harigaya, O. Nonoyama *et al.*. Completely erasable phase change optical disc II: application of Ag-In-Sb-Te mixed-phase system for rewritable compact disc compatible with CD-velocity and double CD-velocity[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(Part 1): 5241~5247
- 3 B. Tieke, M. Dekker, N. Pfeffer *et al.*. High data-rate phase-change media for the digital video recording system[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(Part 1): 762~765
- 4 E. Betzing, J. T. Trautman. Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit[J]. *Science*, 1992, (257): 189~195
- 5 S. Hosaka, T. Shintani, M. Miyamoto *et al.*. Nanometer-sized phase-change recording using a scanning near-field optical microscope with a laser diode[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(Part 1): 443~447
- 6 Takeo Ohta, Kenichi Nisiuchi, Kenji Nurumi *et al.*. Overview and the future of phase-change optical disk technology[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(Part 12B): 770~774
- 7 C. N. Afonso, J. Solis, F. Catalina *et al.*. Ultrafast reversible phase change in GeSb films for erasable optical storage[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(25): 3123~3125
- 8 J. Siegel, C. N. Afonso, J. Solis. Dynamics of ultrafast reversible phase transitions in GeSb films triggered by picosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(10): 3102~3104
- 9 J. P. Callan, A. M.-T. Kim, C. A. D. Roeser *et al.*. Ultrafast laser-induced phase transitions in amorphous GeSb Films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**(16): 3650~3653
- 10 J. Solis, C. N. Afonso. Ultrashort-laser-pulse-driven rewritable phase-change optical recording in Sb-based films[J]. *Appl. Phys. A*, 2003, **76**: 331~338
- 11 S. M. Wiggins, J. Solis, C. N. Afonso. Influence of pulse duration on the amorphization of GeSb thin films under ultrashort laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(22): 4445~4447
- 12 J. Siegel, A. Schropp, J. Solis *et al.*. Rewritable phase-change optical recording in Ge₂Sb₂Te₅ films induced by picosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(13): 2250~2252
- 13 Takeo Ohta, Masahiro Birukawaa, Noboru Yamada *et al.*. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk[J]. *J. Magn. Mater.*, 2002, **242~245**: 108~115
- 14 S. M. Huang, Z. Sun, S. Y. Huang *et al.*. Investigation of phase changes in GeSb₄Te₇ films by single ultra-fast laser pulses[J]. *Appl. Phys. A*, 2006, **82**: 529~533
- 15 S. M. Huang, Z. Sun, S. Y. Huang *et al.*. Phase transformations induced in GeSb₂Te₄ films by single femtosecond pulses[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, **131**: 88~93
- 16 T. Ohta, J. Optoelectron. Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk[J]. *Adv. Mater.*, 2001, **3**: 609~626