

文章编号: 0258-7025(2010)10-2620-05

Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜的皮秒激光脉冲诱导瞬态光学响应

翟凤潇¹ 李思勉² 黄欢¹ 姜来新¹ 王阳^{1*} 赖天树² 吴谊群¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)
² 中山大学物理系光电子材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要 利用抽运-探测技术研究了皮秒激光脉冲诱导下 Bi₂₀Sb₈₀ (BiSb) 薄膜的时间分辨反射率演化过程。利用原子力显微镜和椭圆偏振光谱仪研究了激光诱导开关前后薄膜微区的表面结构特征和光学特性。结果表明,在一定能量密度范围内的皮秒激光脉冲作用下,该薄膜具有快速光热开关特性,瞬态反射率变化的开关时间约为 19 ns,且不随激光能量密度的变化而变化,在多次脉冲重复作用下具有较好的重复性和稳定性。表明 BiSb 薄膜有望用于超快光存储超分辨掩模结构中,这将为发展新型快速开关掩模材料和理解 BiSb 作为超分辨掩模的工作机理提供帮助。

关键词 薄膜; BiSb 薄膜; 抽运-探测; 皮秒脉冲; 光热开关; 超分辨掩模

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103710.2620

Transient Optical Response of Bi₂₀Sb₈₀ Films Induced by Picosecond Laser Pulse

Zhai Fengxiao¹ Li Simian² Huang Huan¹ Jiang Laixin¹ Wang Yang¹
Lai Tianshu² Wu Yiqun¹

¹ Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China

Abstract A pump-probe system is employed to observe transient reflectivity change process of Bi₂₀Sb₈₀ (BiSb) films induced by picosecond laser pulses. Spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy are used to study the micro-area optical properties and surface structures of irradiated areas. Experimental results indicate that fast and recoverable switching can be achieved on BiSb films induced by single-shot or repeated picosecond laser pulses with a proper pumping fluence. The switching time is about 19 ns, which is independent on the laser fluences. The BiSb film is shown to be very promising for ultrafast super-resolution mask layer. These results are helpful for developing new mask layer materials with fast optical response and understanding the working mechanism of BiSb super-resolution mask layers.

Key words thin films; BiSb films; pump-probe; picosecond laser pulse; opto-thermal switch; super-resolution mask layer

收稿日期: 2010-01-21; 收到修改稿日期: 2010-04-08

基金项目: 国家 973 计划(2007CB935402)、国家自然科学基金(50872139, 10874247, 60644002, 60678009)和中国科学院重要方向项目(KJ CX2. YW. M06)资助课题。

作者简介: 翟凤潇(1979—),男,博士研究生,主要从事相变存储方面的研究。E-mail: zhai_xiao@126.com

导师简介: 干福熹(1933—),男,研究员,中国科学院院士,主要从事光学信息存储方面的研究。

E-mail: fxgan@mail.shenc.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: ywang@siom.ac.cn

1 引言

超分辨近场结构技术是最具应用前景的纳米光存储技术之一^[1,2]。在近场超分辨技术中,非线性掩膜材料是关键。Sb^[3~5]和 Sb 基相变材料^[6,7]是一类重要的非线性掩膜材料,其基本工作原理是:在激光脉冲作用下,由于薄膜的非线性光热特性,在辐照区域中心处形成小于原始光斑的瞬态“小孔”,而通过此“小孔”出射的光与记录介质发生近场作用,实现超分辨记录和读出。因此,研究其非线性光学特性和瞬态响应特性对认识其超分辨微观机理和设计、发展新型超分辨掩膜材料具有重要意义。此外,目前的超分辨掩膜功能都是利用脉宽为几十到几百纳秒的激光脉冲诱导实现的,探索利用超短激光脉冲实现更快的开关功能也可以为下一步实现超高密度、超高速率超分辨光存储提供依据。

与 Sb 同族相邻的 Bi 元素与 Sb 相比具有较低的熔点,同时具有较大的光学非线性^[8],被报道用作近场超分辨掩膜^[9]。具有优异非线性光学特性的 Bi₂₀Sb₈₀ (BiSb) 合金薄膜^[10~12]同样展现出应用于超分辨光存储掩膜的良好前景^[13]。前期的研究表明,Bi₂₀Sb₈₀ 纳米薄膜具有光热非线性响应^[14]。超快激光抽运-探测技术常用来研究材料时间分辨的动力学过程^[15,16]。本文利用抽运-探测实时反射测量技术,研究了 Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在皮秒激光作用下的瞬态光学响应特性。同时利用椭圆偏振光谱仪、原子力显微镜等研究了激光作用前后的微区光学性质和表面形貌的变化。

2 实验

2.1 样品制备

利用真空磁控溅射仪(沈阳科学仪器厂,JGP560型),采用合金靶制备了 Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜,具体条件为:本底气压为 2×10^{-4} Pa,工作气压为 0.8 Pa,氩气流量为 80 mL/min,直流溅射功率 30 W 并加 100 V 负偏压。样品薄膜溅射在处理干净的 K9 玻璃基片上。薄膜厚度约为 35 nm。

2.2 性能测试

样品的时间分辨反射率变化采用皮秒激光抽运连续光探测的抽运-探测实验装置^[17]。与采用时间延迟的单光源脉冲抽运-探测测试技术不同^[18,19],本装置抽运光源采用 Ekspla 公司的 PL2143B 型 Nd:YAG 锁模皮秒激光器,经倍频产生中心波长为 532 nm,脉冲宽度为 30 ps 的脉冲。探测光为

He-Ne 激光器产生的波长 633 nm 的连续激光。抽运光经透镜聚焦后正入射到样品的表面,为了保证样品不被破坏(烧蚀剥离),样品稍微离焦放置,光斑直径约为 1.2 mm。探测光经过能量衰减片和透镜后斜入射到样品表面,入射角约为 45°。实验中,抽运光能量密度小于破坏阈值。探测光经过能量衰减后照射到样品上不足以引起表面的任何变化。信号探测系统和数据采集采用高速光电雪崩管和 Tektronix 公司的 TDS5052B 型数字示波器。探测光发出的脉冲激光一部分经光电探测器转为电信号作为示波器数据采集的触发信号。本实验装置的时间分辨率约为 2 ns。在连续光探测时间分辨过程中,可以根据示波器的采样率设置采样间隔和采样时间长度,在本实验中采样间隔为 0.1 ns,采集的数据经过相邻的 20 个数据点平均。单脉冲辐照实验中,每经过一个单脉冲照射后,样品被移动到一个新的位置,保证每一个脉冲照射到新的区域。多脉冲辐照实验中,同一个位置经过多个脉冲连续作用。样品经照射后,用光学显微镜对样品表面进行观察。

利用椭圆偏振光谱仪(SOPRA 公司, GES5E 型)测量薄膜和激光作用区域的椭圆偏参数 $\tan \Phi$ 和 $\cos \Delta$ 。实验在室温大气环境条件下,测量波长范围为 400~800 nm,以入射光角度为 75°和步长为 5 nm 进行微区模式测量。光学常数通过 WinElli 2 软件拟合得到。利用原子力显微镜(Veeco 公司, Multimode V 型)研究激光作用前后薄膜表面的微观结构变化。

3 结果与讨论

图 1 所示为 Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在不同能量密度的单皮秒脉冲作用下的实时反射信号变化。当脉冲激光能量密度低于 20 mJ/cm² 时,反射探测信号没有明显变化,其典型曲线如图 1(a)所示。而当激光能量密度高于 20 mJ/cm² 时,实时反射曲线发生了明显的变化,如图 1(b)~(d)所示。在激光脉冲作用下,薄膜的反射有一个快速的降低,达到最小值后开始回升,最后达到与激光作用前的反射值略低的位置并保持稳定。在不同的激光能量密度下,薄膜的反射率变化趋势基本相同,开关过程所需时间为 19 ns 左右,其中反射率从初始值到最小值需要约 4 ns,而从最小值回升到稳定值则相对时间较长,需要约 15 ns。在不同能量密度下,反射率开关变化的时间基本不随能量密度的变化而改变,但反射率变化幅度随着能量密度的增加而变大。当激光能量密度高

于 45 mJ/cm^2 时,样品表面会出现明显的烧蚀现象,如图 2 所示。图中所用激光脉冲能量密度为 48.14 mJ/cm^2 ,从对应的光学图片可以看出在高能量密度的激光脉冲作用下,薄膜有明显的破坏挥发现象。由于薄膜的烧蚀破坏,反射曲线到达最小值之后保持稳定不再恢复到初始反射水平。

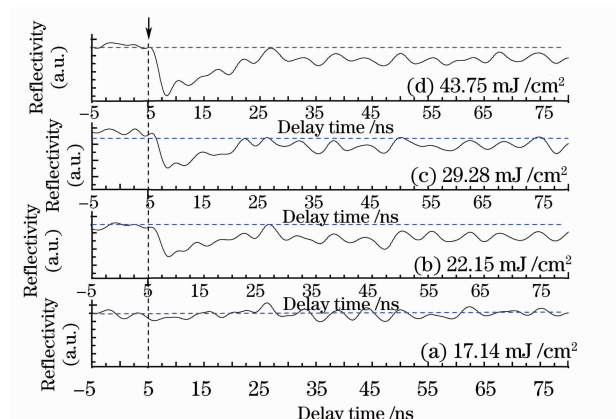


图 1 $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜在不同能量密度单脉冲皮秒激光作用下的实时反射变化

Fig. 1 Real-time reflectivity transients of $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ films upon single picosecond laser pulse irradiation with different fluences

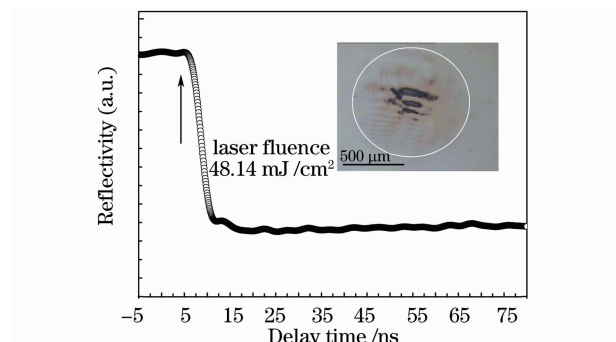


图 2 $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜的反射变化及对应的光学图片

Fig. 2 Real-time reflectivity transients and corresponding optical microscope image of $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ films

图 1 的结果表明,在适当能量密度范围内的皮秒激光脉冲作用下, $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜具有快速开关效应,而且光致开关形成后薄膜反射率基本可以恢复到初始水平。为了进一步研究 $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜光热开关的重复稳定性,测量了在同一区域利用多个脉冲照射下的实时光学反射演化过程,实验结果如图 3 所示,激光脉冲能量密度为 33.23 mJ/cm^2 。图 3(a)~(c) 分别为第 1 个、第 2 个和第 5 个脉冲作用时的实时反射信号演化曲线。从图中可看出,经过多个脉冲作用后,其反射率变化趋势和开关时间基本保持不变。利用光学显微镜对照射区域进行了直接观察,对应光学

图片如图 3 所示,白色圆圈内是激光光斑作用的区域。经过激光作用后的区域,除颜色稍微变暗外并不能观察到其他的显著变化。

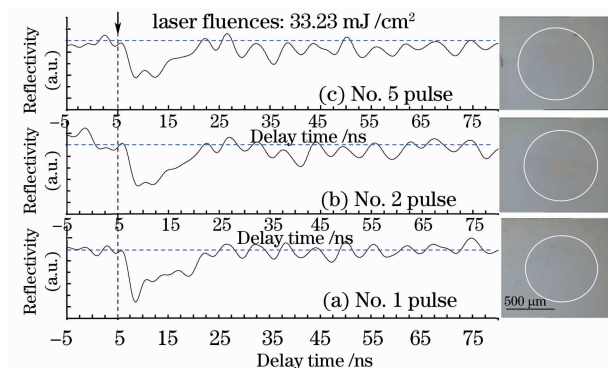


图 3 $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜在重复脉冲作用下的反射变化与对应的光学显微镜

Fig. 3 Reflectivity evolution upon repetitive pulse irradiation and corresponding optical microscope images of $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ films

椭圆光度法可以更精确表征薄膜表面的光学性质。图 4 为椭圆偏振光谱仪测得的在可见光区的光学常数(折射率 n 和消光系数 k),其中曲线 a 表示激光作用前薄膜的光学常数,曲线 b 和 c 分别表示经过第 1 个和第 5 个皮秒激光脉冲开关后薄膜的光学常数。从图中可以看出,单脉冲激光照射后,在波长 $400\sim 800 \text{ nm}$ 范围内,薄膜折射率有所升高,而消光系数降低。但是经过一个脉冲作用后和经过多个脉冲作用后薄膜的光学常数却没有明显区别。

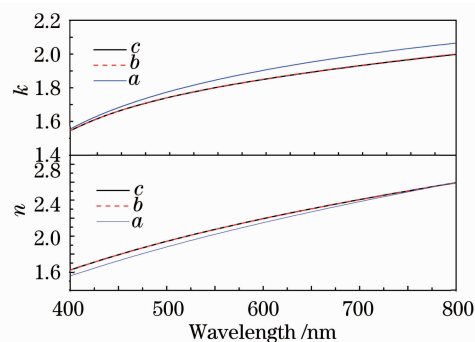


图 4 $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜的光学常数随波长的变化

Fig. 4 Optical constants of $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ films as functions of wavelength

在波长 633 nm 处,激光照射前后 n 的数值分别为 2.23 和 2.27; k 的数值分别为 1.94 和 1.88;所对应的吸收系数 α ($\alpha = 4\pi k/\lambda_0$, 其中 λ_0 为波长)分别为 $3.85 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3.73 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; n, k, α 所对应的变化率分别为 1.8%, 3.1% 和 3.1%。

研究表明, Sb 及 Sb 基掩膜的工作机制是基于

激光诱导的熔化区域与非熔化区域之间的光谱特性差别^[20,21]。高斯激光作用中心区域温度更高,薄膜局部熔化,局域透射率增强(反射率降低),形成瞬态“小孔”。Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在加温熔化过程中的反射率下降(633 nm 波长处),如图 5 所示。激光脉冲作用结束后,薄膜快速冷却,凝固到固态,光学性质基本恢复到作用前的状态。

对于激光作用前后的区域,利用原子力显微镜进行了表面微观结构的表征,如图 6 所示。图 6(a),(b)分别为未经过激光照射和经过一个激光脉冲照射[对应图 3(a)]形成开关后的微观表面结构。从图 6 可以看出,经过激光脉冲开关后薄膜表面的形貌发生了明显的变化。未经过激光照射的沉积态薄膜表面具有良好的平整度,而经过激光脉冲开关后的区域,其表面出现岛状颗粒结构。这是在激光作用下薄膜表面的熔化和快冷过程中形成的,可能和极端非平

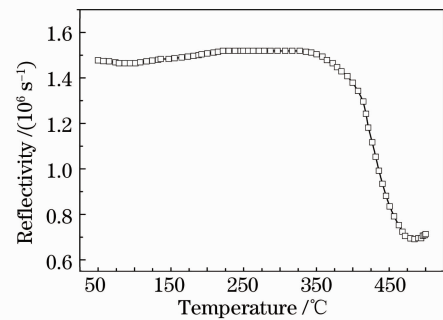


图 5 Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在 633 nm 波长处反射率随温度的变化

Fig. 5 Reflectivity variations at 633 nm of Bi₂₀Sb₈₀ films with the increase of temperature

衡条件下的晶化、偏析和表面氧化等因素有关。具有颗粒结构的薄膜表面与图 4 中折射率的升高和消光系数的下降相对应,也可以用于解释在图 1 中最终反射率稍低于初始反射率的原因。

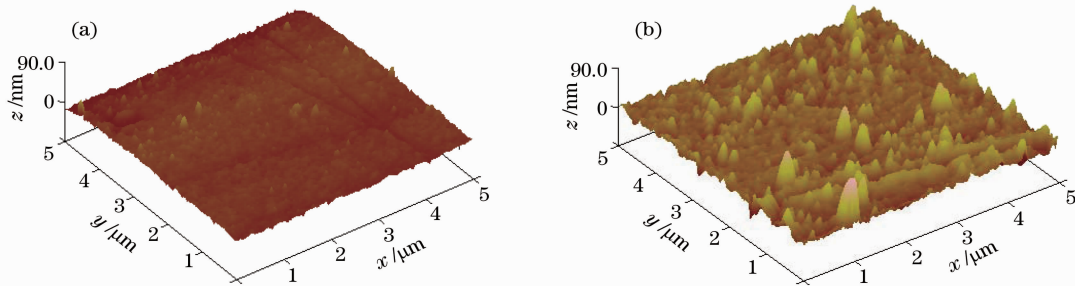


图 6 Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在激光作用前(a)后(b)的微区表面结构

Fig. 6 Micro-area surface structure of non-irradiated (a) and irradiated (b) Bi₂₀Sb₈₀ films

4 结 论

利用抽运-探测技术研究了 Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在皮秒激光脉冲作用下的瞬态开关性质。结果表明,在一定的能量密度范围内,Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜在脉宽 30 ps 的单脉冲激光作用下瞬态反射率变化的开关时间约为 19 ns,且随激光能量密度的变化没有明显变化。多次激光脉冲作用实验的结果表明,第一个脉冲作用后折射率 n 和消光系数 k 的变化率分别为 +1.8% 和 -3.1% (633 nm 处),但经过一次脉冲作用后和经过多次脉冲作用后薄膜的光学常数没有明显区别,表现出较好的重复性和稳定性。脉冲作用前后光学常数的变化与岛状颗粒结构表面的形成有关,这可能是在熔化-快冷过程中薄膜表面的晶化、偏析或氧化等造成的。研究结果将为发展新型快速开关掩模材料和进一步理解 BiSb 薄膜作为超分辨掩模的工作机理提供帮助。

参 考 文 献

- 1 J. Tominaga, T. Nakano, N. Atoda. An approach for recording and readout beyond the diffraction limit with a Sb thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(15): 2078~2080
- 2 Yeh Tung-Ti, J. H. Wang, Hsieh Tsung-Eong *et al.*. Superresolution structure optical disk with semiconductor-doped glass mask layer containing CdSe nanoparticles [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B): 1394~1397
- 3 J. S. Wei, F. Zhou, Y. Wang *et al.*. Optical near-field simulation of Sb thin film thermal lens and its application in optical recording [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(7): 073102
- 4 F. Zhang, W. D. Xu, Y. Wang *et al.*. Investigation on the static recording characteristics of super-resolution near-field structure with antimony mask layer [J]. *Solid State Commun.*, 2005, **134**(6): 375~379
- 5 K. Nakano, A. Sato, H. Fuji *et al.*. Transmitted signal detection of optical disks with a superresolution near-field structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(2): 151~153
- 6 L. P. Shi, T. C. Chong, H. B. Yao *et al.*. Super-resolution near-field optical disk with an additional localized surface plasmon coupling layer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(12): 10209~10211
- 7 G. Pilard, C. Fery, L. Paceaescu *et al.*. Study of super-resolution read-only-memory disk with a semiconducting or chalcogenide mask layer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009,

- 48(3): 03A064
- 8 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
- 9 F. Zhang, W. D. Xu, Y. Wang *et al.*. Static optical recording properties of super-resolution near-field structure with bismuth mask layer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43** (11A): 7802~7806
- 10 E. R. Youngdale, J. R. Meyer, C. A. Hoffman *et al.*. Etalon enhancement of nonlinear optical response in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(7): 756~758
- 11 E. R. Youngdale, J. R. Meyer, C. A. Hoffman *et al.*. Nonlinear optical properties of molecular beam epitaxy grown $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(4): 336~338
- 12 E. R. Youngdale, J. R. Meyer, C. A. Hoffman *et al.*. Strong nonlinear enhancement in MBE-grown $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [J]. *J. Crystal Growth*, 1991, **111**(1-4): 693~697
- 13 L. X. Jiang, Y. Q. Wu, Y. Wang *et al.*. Low-power super-resolution readout with antimony bismuth alloy film as mask layer [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2009, **26**(2): 024214
- 14 Zhai Fengxiao, Jiang Laixin, Wang Yang *et al.*. Nonlinear optical response of $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ phase change films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(5): 1352~1355
翟凤潇, 姜来新, 王 阳 等. $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 相变薄膜的非线性光学响应 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(5): 1352~1355
- 15 T. F. Wu, C. H. Zhou, E. W. Dai *et al.*. Experimental study of the time-resolved reflectivity of chromium film [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(7): 653~655
- 16 Liu Guodong, Wang Guibing, Li Jianfeng *et al.*. Ultrafast carrier dynamics in surface of silicon-on-insulator [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 752~755
刘国栋, 王贵兵, 李剑峰 等. 绝缘衬底上硅表面载流子的超快动力学研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 752~755
- 17 H. Huang, F. Y. Zuo, F. X. Zhai *et al.*. Fast phase transition process of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film induced by picosecond laser pulses with identical fluences [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(6): 063501
- 18 Jin Zuanming, Ma Hong, Li Dong *et al.*. Carrier dynamics of intrinsic CdTe by pump-probe reflection spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(8): 2343~2346
金钻明, 马 红, 李 栋 等. 泵浦-探测反射技术研究本征 CdTe 的载流子动力学[J]. *光学学报*, 2009, **29**(8): 2343~2346
- 19 Liu Guodong, Wang Guibing, Fu Bo *et al.*. Ultrafast pump-probe reflectivity study of carrier dynamics in silicon surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1365~1369
刘国栋, 王贵兵, 付 博 等. 单晶硅表面载流子动力学的超快抽取探测[J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1365~1369
- 20 F. X. Zhai, F. Y. Zuo, H. Huang *et al.*. Optical switch formation in antimony super-resolution mask layers induced by picosecond laser pulses [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2010, **27**(1): 014209
- 21 M. Kuwahara, T. Shima, P. Fons *et al.*. In-situ Raman scattering spectroscopy for super resolution optical disk during readout [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2009, **2**(8): 082402