

文章编号: 0258-7025(2010)05-1352-04

Sb₈₀Bi₂₀ 相变薄膜的非线性光学响应

翟凤潇 姜来新 王 阳* 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

摘要 利用磁控溅射法在 K9 玻璃基底上制备了 SiN/Sb₈₀Bi₂₀/SiN 相变薄膜结构, 并利用连续 He-Ne 激光共焦 Z-扫描技术同时测量了在激光作用下透射和反射非线性光学响应。实验结果表明, 相变膜在激光焦点处的反射和透射信号由于薄膜的相变表现为非线性响应特性。薄膜在焦点处的透射信号强度随着扫描激光功率的增强逐渐增大直至饱和。这是由于在激光的作用下形成了相变微区, 随着扫描功率的增加, 相变区域逐渐变大引起的。对不同功率激光扫描后的样品进行了低于相变阈值的重复扫描实验, 结果表明, 相变区域具有较高的光热稳定性, 说明 BiSb 相变薄膜具有相变数据存储潜在应用价值。

关键词 薄膜; SbBi 薄膜; 相变; 非线性光学响应

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103705.1352

Nonlinear Optical Response of Sb₈₀Bi₂₀ Phase Change Films

Zhai Fengxiao Jiang Laixin Wang Yang Gan Fuxi

(Key Laboratory of High Power Lasers Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Phase change films with SiN/Sb₈₀Bi₂₀/SiN structure are deposited on the K9 glass substrates by direct current magnetron sputtering. Nonlinear optical response of transmittance and reflectance of the films is investigated using a confocal Z-scan technique with a continuous wave He-Ne laser. The results indicate that the transmittance and reflectance at focus both have nonlinear response induced by phase change. The transmittance at focus increases with the increasing of scan power and keeps a saturated value. Formation of phase change micro-area can be achieved at focus of scan laser, and the area will increase with the increasing of scan power. The transmittance of irradiated sample under different powers was studied with in situ repetitive method; and the repetitive power is smaller than the phase change threshold. The results of repetitive Z-scan experiments indicate that the phase change area have a good opto-thermal stability. BiSb films show potential capability for phase change data storage.

Key words thin films; SbBi films; phase change; nonlinear optical response

1 引 言

相变薄膜由于能够发生高-低反射率和高-低阻态之间的可逆转变, 在可擦重写光盘和非易失性存储方面有很好的应用前景^[1,2]。相变薄膜用作超分辨近场结构纳米光存储掩膜也受到广泛关注, SbTe, GeSbTe 和 AgInSbTe 等^[3~5] 都曾被报道作

为超分辨掩膜, 可实现纳米尺度记录点的超分辨记录、读出, 但目前相变介质作为超分辨掩膜的工作机制尚不完全清楚。薄膜的光学和光热非线性特性被认为与其作为超分辨掩膜的能力密切相关^[6,7], 研究其非线性光学响应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。Sb 由

收稿日期: 2009-06-24; 收到修改稿日期: 2009-09-09

基金项目: 国家自然科学基金(50502036, 60644002, 50872139)、国家 973 计划(2007CB935402)、上海市科委(06DJ14007-3)和中国科学院(KJCX2. 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, 中国科学院院士, 研究员, 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

于具有晶化速度快、光热非线性强等特点,是超分辨掩膜设计中经常采用的元素^[8,9]。 Sb 通常与 III-V 族元素组成多元合金材料,作为超分辨结构中的记录层或掩膜层^[3,10]。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^[11],因此也被报道用作近场超分辨掩膜^[12]。理论研究表明一些合金具有超分辨性能^[13],因此同样具有优良非线性光学特性的 $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}$ 薄膜^[14~16] 极有希望作为一种优良的光学材料应用于纳米光存储。

本文利用共焦 Z-扫描技术测量了 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 相变薄膜的非线性光学响应,研究了其在聚焦激光作用下的光热特性,同时利用光学显微镜对激光扫描区域进行了观察。

2 实 验

2.1 样品的制备

利用高真空磁控溅射仪(沈阳科学仪器厂, JGP560 型)、采用 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 合金靶和 SiN 靶在 K9 玻璃基底上制备了 $\text{SiN}/\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}/\text{SiN}$ 纳米复合膜层结构。 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 相变薄膜制备的具体条件为:真空度气压为 2×10^{-4} Pa,工作气压为 0.8 Pa,氩气流量 80 mL/min,溅射功率 30 W 并加 100 V 负偏压。

2.2 热学性能测试

用差热分析仪(上海精密科学仪器公司、CPY-31P 型)测量了 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 单层膜粉末的热学性质。

2.3 非线性光学响应测试

Z-扫描测试实验装置如图 1 所示。激光器为 He-Ne 气体激光,波长为 632.8 nm,激光被分束器分为两束,一束作为参考光束。聚焦透镜采用数值孔径为 0.65 的长工作距离显微物镜,两个显微物镜共焦放置。样品放置在步进电机驱动样品架上,步进电机的运动由电脑控制。透过样品和从样品反

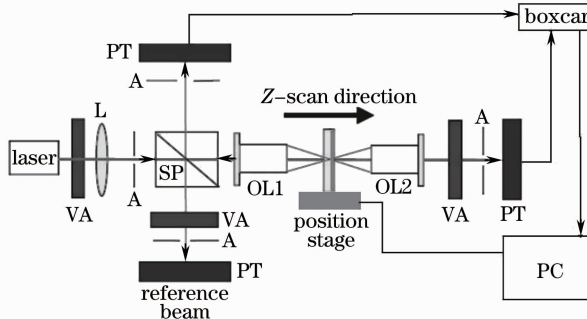


图 1 共焦 Z-扫描实验装置

Fig. 1 Schematic of experimental setup of Z-scan measurements

射的光信号分别被光电探测器 PT 接收,数据采集和处理由计算机控制的积分器 Boxcar 完成。在图 1 中,VA 为可变衰减片,L 为透镜,A 为小孔,SP 为偏振分束器,OL 为显微透镜。在测试过程中,样品的运动方向与光束传输方向一致,光束从基底面入射。

3 结果和讨论

3.1 差热分析

图 2 为 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 差热分析(DTA)曲线,从图中可以看到在 129.8°C 处有一个小的吸热峰,表明合金粉末在此温度下有相变发生(晶化),这与 Sb 膜沉积态是晶态不同。说明由于 Bi 原子的加入,改变了沉积态的原子排列。 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 合金在一个温度范围内发生熔化,具有两个熔化峰(434°C 和 541°C)。 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 合金熔化温度要远低于 Sb 的熔化温度 631°C 。

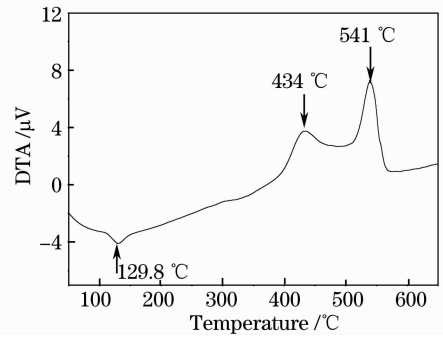


图 2 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of the $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$

3.2 Z-扫描测试

图 3 所示为 Z-扫描实验曲线,在测试过程中,样品在聚焦物镜焦点附近 1000 nm 范围内移动。图中虚线为反射强度曲线,实线为透射强度曲线。在图中反射峰 R_0 为激光照射到玻璃基底与空气界面最大反射强度;反射峰 R_p 为 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 相变薄膜的最大反射强度。从图 3 中可以看到,当扫描光功率小于 7 mW 时,样品膜具有比玻璃基底高的反射光;当扫描激光功率由 7 mW 逐渐增加到 8 mW 时,样品膜的反射光逐渐减小直至小于玻璃基底的反射光。

在测试中,透射和反射的光信号经过了积分器的放大,在不同的扫描功率下为了适合探测器和放大器的量程,其放大倍程是不断调整的,因此对于反射和透射信号来说,绝对值就显得没有多大意义。为了能够在不同的扫描功率下具有比较性,有必要对反射和透射进行归一化。对于反射光,玻璃基底在不同的扫描功率下,反射率不会改变。因此用样品膜的最大反

射光峰值 R_p 与玻璃的最大反射光峰值 R_o 的比值 (R_p/R_o) 表示样品的反射光变化。图 4 所示为归一化反射率与扫描光功率的关系,可以看出归一化反射率

在小于 7 mW 时,只有很小的变化;当扫描功率大于 7.5 mW 时,有个突然的降低。这个变化可能是由于样品薄膜受到聚焦激光作用熔化所致。

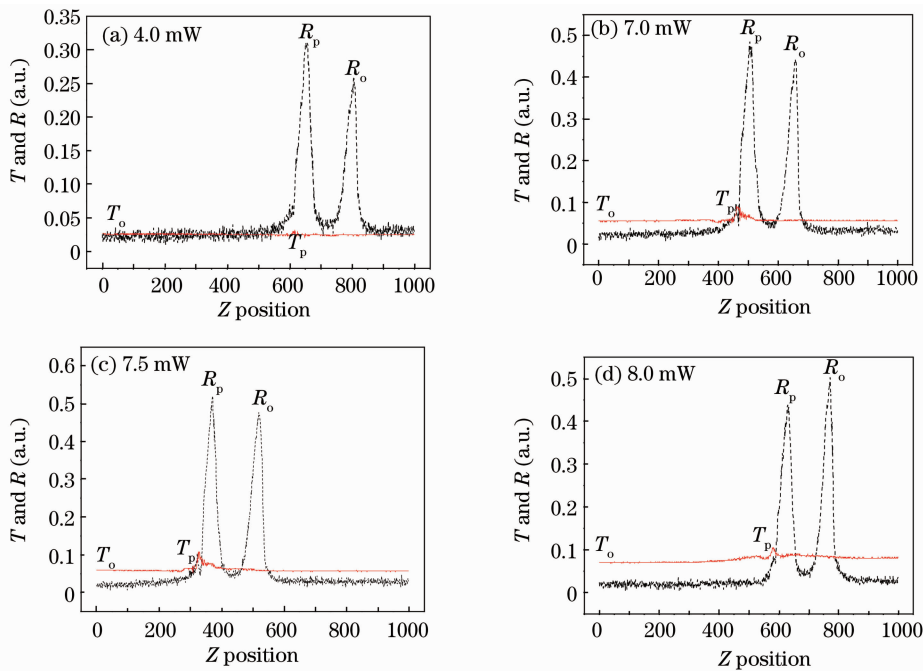


图 3 不同功率下样品的透射和反射 Z-扫描信号

Fig. 3 Experimental results of the dependence of the transmittance and reflectance on the position of the Z-scan for various input laser powers

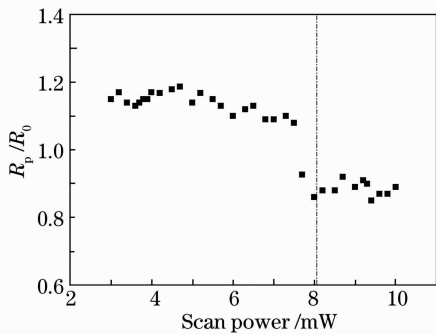


图 4 归一化反射率与扫描功率的关系

Fig. 4 Normalized reflectance for various incident laser powers

为了研究反射突变可能的原因,通过改变照射样品的功率测量在焦点处的样品的透过率,测试结果如图 5 所示。可以看出,薄膜的透射率大致可分为 3 个部分。结合图 2 热分析的结果。当功率低于 4 mW 时,样品在焦点处具有很低的透射率,基本保持不变。这可能是由于激光的功率较低不足以引起样品薄膜的变化。当激光功率在 4 mW 和 7 mW 之间时,样品的透射率随着激光的增加而增加,这是由于激光可以引起样品的相变,而较高的激光功率也导致了变化区域和变化程度的增大。这也可以从

图 3 中的 Z-扫描透射曲线看出,随着激光功率的增加,在焦点处的透射峰也变高变宽。由于激光光斑与样品位置的卷积与透射峰成正比关系,所以大的激光功率导致相变区域的增大。当激光功率大于 7.5 mW 时,由于功率过高,在焦点处足以引起样品薄膜的熔化和破坏,而这时样品的透射率也不再随着入射激光功率的增加而增加。从整个过程来看,样品的透射率在激光作用下呈现非线性响应特征。从图 4 和图 5 来看,样品的激光热致相变对反射的影响没有透射影响大,激光功率小于 7.5 mW 时反

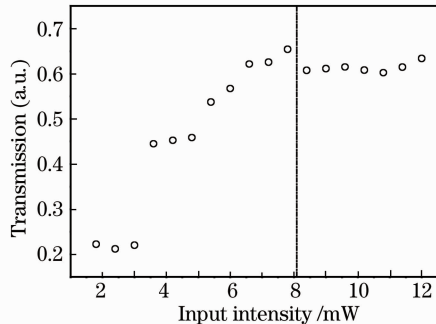


图 5 $Sb_{20}Bi_{80}$ 相变薄膜在聚焦激光作用下的透射特性

Fig. 5 Transmittance of $Sb_{80}Bi_{20}$ phase change film at focus for various input powers

射的变化并不明显。但是在作用激光为 7.5 mW 时反射和透射都表现出了很大的变化,结合图 2 的热分析结果,这可能是样品膜被熔化所致。

为了研究 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 相变薄膜在激光作用的光热稳定性能。进行了重复扫描实验,即在不同的功率扫描后的位置用小功率为 1 mW 的激光进行重复扫描,测试低功率扫描的透射信号。如同定义归一化反射率一样,定义透射光峰值与远离焦点处的透过背景光强的比值为归一化透射率(T_p/T_0)。先用较高功率的激光对样品进行一次初始 Z-扫描,然后用功率为 1 mW 激光进行重复多次扫描。实验结果如图 6 所示,当初始扫描功率为 2 mW 时,重复扫描的结果是在焦点处的透射没有表现出增强现象,也就是 2 mW 的激光功率没有引起材料的变化,经过 10 次的重复扫描透过焦点处的透射率与远离焦点处的透射率一样。当初始扫描激光为 4 mW 时,样品在焦点处的透射率已经开始有微小的变化,这说明在此功率下,样品开始有一定的相变,但是小的重复功率基本不会引起材料的进一步变化。随着初始扫描功率的增加,样品的透射率也逐渐增加,这是由于光热作用引起材料相变的结果。而初始扫描功率分别为 7 和 8 mW 时,重复扫描的透射信号基本保持常数,但二者的透射信号具有较大的变化,这是由于激光功率过大引起的材料的破坏造成的,结果与前面实验也相一致。但是在各个扫描功率作用后经过小功率重复扫描,并不会引起材料的变化,这说明这种材料具有较好的光热稳定性。

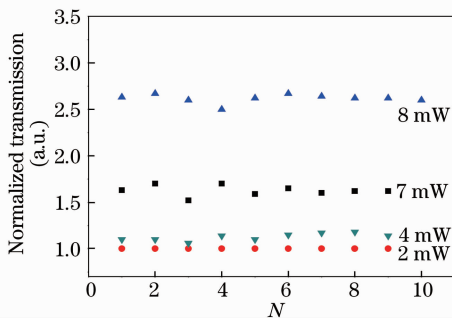


图 6 不同功率下重复扫描次数与归一化透射率的关系

Fig. 6 Normalized reflectance for $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ films versus repetitive Z-scan order of times

4 结 论

利用自行搭建的 Z-扫描测试系统研究了 $\text{Sb}_{80}\text{Bi}_{20}$ 相变薄膜的光热性质。研究表明,样品在激光焦点处的归一化反射率和透射率随着激光功率的增大都表现出非线性变化特性,结合差热分析曲线

可知,样品在高于一定阈值功率的聚焦激光照射下形成了一个微小相变区域,随着激光功率的增加,相变区域也逐渐变大,透射信号逐渐增强,最后达到饱和。重复扫描的实验研究表明,经过激光诱导相变的微小区域与未相变区域相比具有较高的非线性透过信号,多次重复扫描信号几乎保持不变,表明相变区域具有高的光热稳定性。

参 考 文 献

- 1 M. Wutting, C. Steimer. Phase change materials: from material science to novel storage devices [J]. *Appl. Phys. A*, 2007, **87**(3): 411~417
- 2 G. Lucovsky, J. C. Phillips. Reversible chemical phase separation in on-state of art rewritable (RW) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ optical phase change memories [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(19-25): 2753~2756
- 3 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
- 4 F. Zhang, Y. Wang, W. D. Xu *et al.*. High-density read-only memory disk with $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Sb}_{51}\text{Te}_{26}$ super-resolution mask layer [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(10): 1973~1975
- 5 S. Y. Kim, S. U. Park, X. Z. Li *et al.*. Enhanced readout signal of elliptic-bubble super resolution near field structure by temperature-dependent complex refractive index of phase-change medium [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B): 1390~1393
- 6 Q. Liu, J. kim, T. Fukaya *et al.*. Thermal-induced optical properties of a PdOx mask layer in an optical data storage system with a superresolution near-field structure [J]. *Opt. Express*, 2003, **11**(21): 2646~2853
- 7 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
- 8 J. Tominaga, T. Nakano, N. Atoda. An approach for recording and readout beyond the diffraction limit with an Sb thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(15): 2078~2080
- 9 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
- 10 Huang Sumei, Jin Caixia, Huang Shiyong *et al.*. Amorphization induced in crystalline GeSb_2Te_4 films by single femtosecond pulses [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(Suppl.): 156~159
- 11 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
- 12 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
- 13 Qu Qingling, Wang Yang, Gan Fuxi. Working mechanism of the binary eutectic alloy mask layer in super-resolution near-field structure [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 530~533
- 14 翟青玲, 王 阳, 干福熹. 超分辨率近场结构中二元共晶合金掩模的工作机制 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 530~533
- 15 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
- 16 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
- 17 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