

相变记录介质 GeSb_2Te_4 薄膜的光学性质, 晶体结构和晶化特性

薛松生 范正修 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

采用高频磁控溅射制备了 GeSb_2Te_4 薄膜。系统地研究了真空热退火对 GeSb_2Te_4 薄膜光学性质和晶体结构的影响。对非晶态 GeSb_2Te_4 薄膜进行了热分析, 给出了其结晶过程的动力学参数。

关键词: GeSb_2Te_4 , 光学性质, 晶体结构, 晶化特性。

一、引 言

相变光记录介质由于其潜在的应用前景和独特的优点, 近十年来得到了科学界和工业界人员广泛深入的研究^[1]。发现了许多有吸引力的记录介质, 其中以 GeSb_2Te_4 化合物半导体材料最有代表性。对此介质的研究大多集中在光记录特性上, N.Yamada^[2]报道了 GeSb_2Te_4 材料的光记录特性, Motoya Terao^[3]报道了以 GeSb_2Te_4 为记录介质的单光束重写技术。但对非晶态 GeSb_2Te_4 薄膜在相变前后其光学性质、结构以及其非晶态的晶化特性等尚无人进行深入系统地研究, 而这方面的工作无论是作为研究非晶半导体的热致相变机制还是光致相变机制都是十分有意义的。

二、实验方法

非晶态 GeSb_2Te_4 薄膜用高频磁控溅射法制备。能谱测试(EDAX)表明膜与靶的成分相同。多晶溅射靶和多晶粉末标样 GeSb_2Te_4 皆由真空烧熔合成制得。高频频率 13.6 MHE, 溅射时净输入功率 200 W, 溅射前预抽真空至 4×10^{-4} Pa, 然后通高纯氩气(5 N)使溅射气压保持在 5.3×10^{-1} Pa。基板为 K₉ 玻璃, 溅射时基片不加温, 无偏压。用时间法粗控膜厚, 成膜后用多光束干涉仪精确测量薄膜的几何厚度。作光谱测量的样品厚 140 nm, 作 X 光衍射测量的样品厚约 1 μm , 从基板上取下约 10 mg 左右的薄膜粉末作差热分析。

Te 基材料易氧化, 因此在镀膜机中进行真空热处理。预抽真空至 5×10^{-6} Torr, 在一定的升温速度下升温至设定温度后, 让其自然冷却然后取出。

用 Perkin-Elmer Lambda 9 型分光光度计测量了正入射条件下样品的反射光谱和透

射光谱, 所有样品皆在室温下测量。

用 Rigaku D/Max-III C X 光衍射仪分析样品的晶体结构。采用 Cu 靶, X 光波长为 0.15405 nm 。

用 Perkin-Elmer DSC7 型差动扫描量热仪进行样品的 DSC 分析。样品充高纯氮气保护, 在不同的升温速度下测量了样品的玻璃软化点 T_g 和晶化峰值温度 T_c 。上述实验都重复了两次以上, 以保证实验结果的可靠性。

三、结果与讨论

1. 光学性质

图 1 给出不同退火温度下样品的反射光谱和透射光谱。样品的几何厚度 d 为 $1400 \pm 5 \text{ nm}$ 。根据测得的 R , T , d 可求得样品的吸收系数, 图 2 给出了样品的光谱吸收系数。从中可见随着退火温度的提高, 吸收光谱中对应本征吸收 ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) 的高吸收区其低能边向低能方向移动, 表明其禁带宽度随退火温度的提高而变窄。图 3 给出了 $[\alpha \cdot h\nu]^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线, 基本上是一条直线, 由直线在横轴上的截距可求出光学带隙宽度 E_g^{opt} 。非晶态 GeSb_2Te_4 薄膜的 $E_g^{\text{opt}} = 0.72 \text{ eV}$, 而 $E_g^{\text{opt}}(140^\circ\text{C}) = 0.56 \text{ (eV)}$, $E_g^{\text{opt}}(220^\circ\text{C}) = 0.34 \text{ eV}$ 。

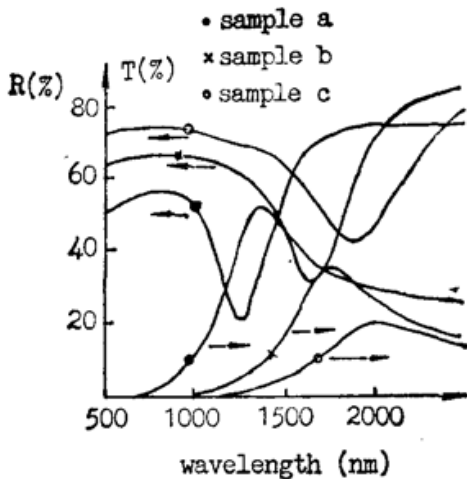


Fig. 1 Spectrum reflectivity and transmissivity. Sample a: as-deposited; Sample b: annealed at 140°C ; Sample c: annealed at 200°C

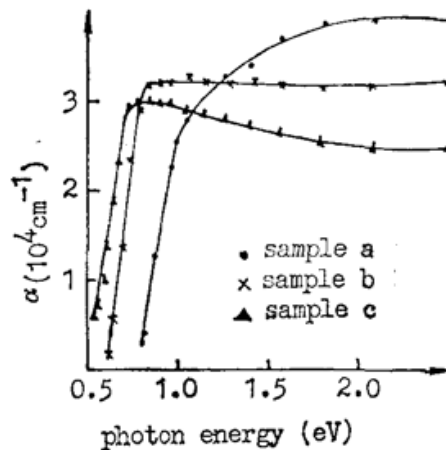


Fig. 2 Absorption coefficient α as a function of photon energy. Sample a: as-deposited; Sample b: annealed at 140°C ; Sample c: annealed at 200°C

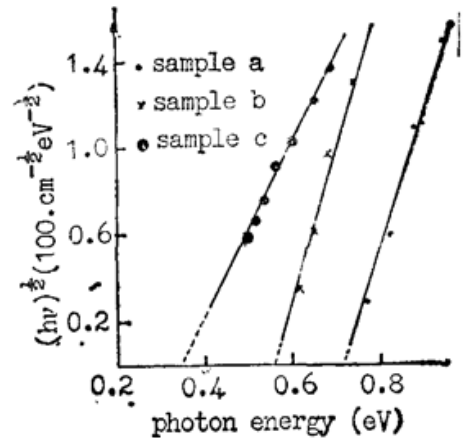


Fig. 3 The absorption coefficient α plotted as $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs the photon energy. Sample a: as-deposited; Sample b: annealed at 140°C . Sample c: annealed at 200°C

2. 晶体结构

由于 ASTM 多晶粉末卡片中无 GeSb_2Te_4 材料的 X 光衍射数据, 而薄膜样品的衍射峰有限, 难以进行指标化和晶体结构分析。因此先进行多晶 GeSb_2Te_4 粉末标样的 X 光衍射, 见图 4, 表 1 给出图 4 中衍射峰的指标化结果。稳定的多晶 GeSb_2Te_4 相为六方 (Hexagonal) 结构, 根据指标化结果可计算得其晶格常数为: $a = 0.421 \text{ nm}$, $c = 4.06 \text{ nm}$ 。图 5 给出了不同退火温度下 GeSb_2Te_4 薄膜的 X 光衍射谱。可见, 溅射的 (as-deposited) GeSb_2Te_4 薄膜为非晶态, 当退火温度为 $120^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 时出现 Fcc 亚稳相, 其指标化结果示于图 5 中, 由此可算出 Fcc 相的晶格常数 $a = 0.6023 \text{ nm}$, 200°C 时 Fcc 相消失, 与图 5 中的衍射峰比较

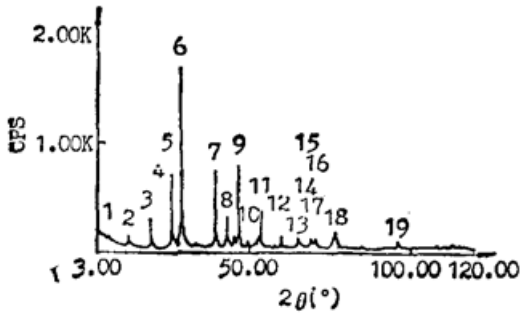


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of standard polycrystalline $GeSb_2Te_4$ powder

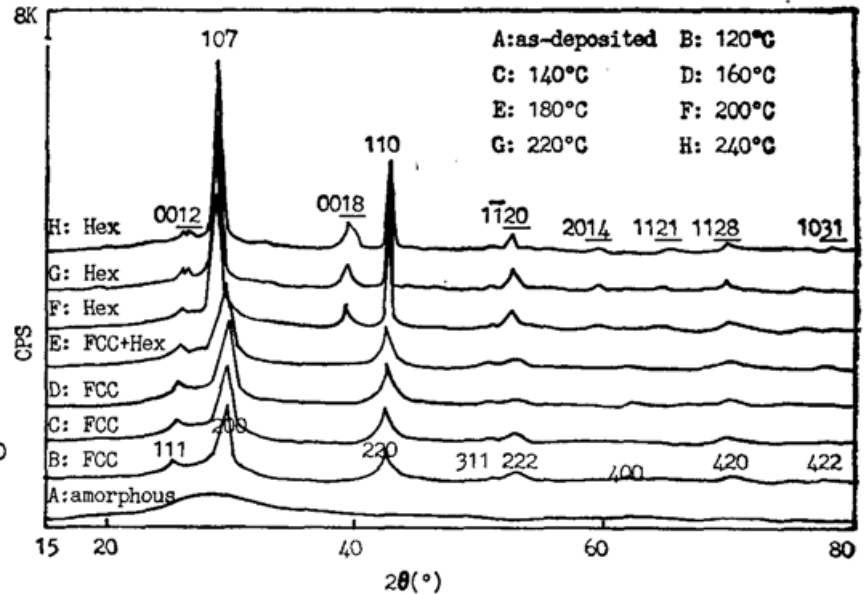


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of $GeSb_2Te_4$ thin films thermally-annealed at different temperature

Table 1: Index results of X-ray diffraction pattern of standard $GeSb_2Te_4$ powder.

No.	$2\theta(^{\circ})$	d	I/I_0	HKL
1	6.56	13.463	3	003
2	13.02	6.794	6	006
3	19.54	4.539	17	009
4	26.10	3.411	41	0012
5	26.72	3.334	3	115
6	28.82	3.095	100	107
7	39.42	2.284	42	0018
8	42.84	2.109	17	110
9	46.48	1.952	47	0021
10	52.4	1.745	7	1120
11	53.6	1.708	21	208
12	59.56	1.551	6	2014
13	65.02	1.433	6	1121
14	68.58	1.367	4	214
15	68.92	1.361	5	2020
16	69.8	1.346	5	1028
17	70.8	1.330	6	217
18	76.46	1.245	10	1031
19	96	1.037	6	0039

可知此时出现六方(Hex)相,在180°C退火温度下Fcc相和Hex相共存。

3. 晶化特性

图6给出了不同升温速率下非晶态薄膜粉末的差热(DSC)分析。DSC曲线上两个结晶峰的出现证实了非晶 $GeSb_2Te_4$ 样品在热致相变中首先形成亚稳Fcc相,继续升温时Fcc相转变为稳定的Hex相。表2给出了不同升温速率下样品的晶化温度。由下式:

Table 2 DSC measured Crystallization Temperature of GeSb₂Te₄ Thin Film Powder

Scanning Rate Φ (°C/min)	Crystallization Temperature(°C)	
	PEAK1(FCC)	PEAK2(Hex)
15	155.30	212.28
25	157.72	215.38
35	161.82	219.48
45	164.18	222.16

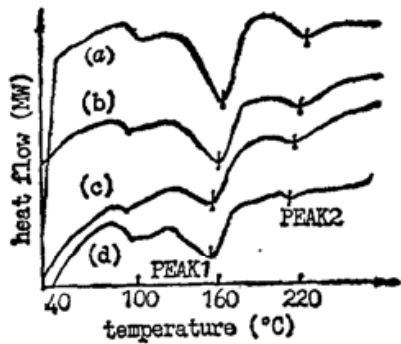


Fig. 6 DSC measurement of GeSb₂Te₄ thin film powder. Sample (a): scanning rate 45°C/min; Sample(b): scanning rate 35°C/min; Sample(c): scanning rate 25°C/min; Sample (d): scanning rate 15°C/min

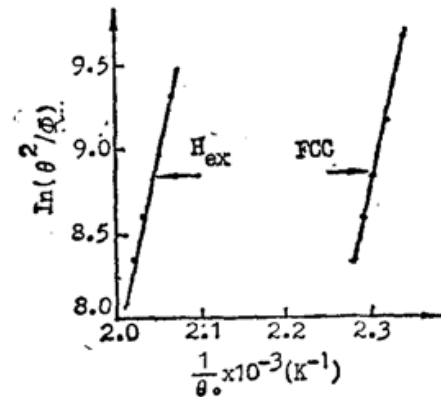


Fig. 7 $\ln(\theta^2/\Phi)$ vs $1/\theta_0$ for the measurement of atomic activation energy $\Delta H/n$

$$\ln \frac{\Phi}{\theta_0^2} = -\frac{\Delta H}{nk\theta_0} + \text{常数}^{[41]}. \quad (1)$$

式中 Φ 为升温速率, θ_0 为在升温速率为 Φ 时到达某一特定的转变分数 x_0 的一般化温度, $\Delta H/n$ 为原子晶化激活能, k 为波耳兹曼常数。作样品的 $\ln(\theta_0^2/\Phi) \sim 1/\theta_0$ 的关系图, 可求出形成 Fcc 相的原子激活能 $(\Delta H/n)_{\text{Fcc}}$ 为 1.93 eV, 形成 Hex 相的原子激活能 $(\Delta H/n)_{\text{Hex}}$ 为 2.34 eV, 见图 7。

四、结 论

1. 与非晶态 Fcc 相和 Hex 相对应 GeSb₂Te₄ 薄膜的光学带隙宽度分别为: 0.72 eV, 0.56 eV 及 0.34 eV。
2. 非晶态 GeSb₂Te₄ 薄膜在热退火过程中首先形成亚稳 Fcc 晶相, 升高退火温度 Fcc 相转变为稳定 Hex 相。
3. 形成 Fcc 相和 Hex 相的原子结晶激活能分别为 1.93 eV, 2.34 eV。

参 考 文 献

- [2] N. Yamada *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**, Suppl 26-4, (Apr), 61
[3] M. Terao *et al.*; *Proc. SPIE*, 1989, Vol. 1078, 2.
[4] 郭贻诚, 王震西: «非晶态物理学» (科学出版社, 北京, 1984), 169~175。

Optical, structural and crystalline properties of GeSb_2Te_4 thin films

XUE SONGSHENG, FANG ZHENGXIU AND GAN FUXI

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800*)

(Received 21 March 1991; revised 21 May 1991)

Abstract

Phase change recording medium GeSb_2Te_4 thin film is prepared by RF-magnetron sputtering. Thermal annealing effects on the optical and structural properties of GeSb_2Te_4 thin films have been studied systematically. Thermal-induced crystalline property of amorphous GeSb_2Te_4 thin film has also been studied.

Key words: GeSb_2Te_4 , optical property, crystal structure, crystalline property.