

# 相变记录介质 GaSb 薄膜的光学性质、 微观结构及其记录性质

薛松生 范正修 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

## 提 要

本文系统地研究了热致相变对射频磁控溅射的 GaSb 薄膜光学性质和微观结构的影响。发现在 270°C 左右具有连续无序网络结构的非晶 GaSb 薄膜发生相变, 转变为具有立方晶系的多晶薄膜, 其晶格常数为  $a_0 = 0.6095 \text{ nm}$ , 相变后薄膜的吸收减小, GaSb 薄膜的光能隙由 0.7 eV 升高为 0.94 eV。用精密四探针法测量了 GaSb 薄膜电阻随温度变化的过程。给出了 GaSb 薄膜的一次写入记录特性, 研究了光致晶化记录畴的微结构。  
关键词: 相变记录介质, GaSb, 光学性质, 微结构。

## 一、引 言

自 1971 年 Ovshinsky 首次报道<sup>[1]</sup> 硫系合金薄膜可用来进行相变光学数据存贮以来, 研究人员发现实用的相变光记录介质应选择高熔点、单相并且具有低的熔点粘度的材料, 如  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{GaSb}$ <sup>[2]</sup>,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  等。其中有关 GaSb 的文章很少, 仅 D. J. Gravestijn<sup>[3]</sup> 简要报道了 GaSb 可用来作为一次写入介质, 其晶化速度很快(达 7.5 ns)。对非晶态 GaSb 薄膜的基本性质, 特别是热致相变后 GaSb 薄膜的光学性质和微观结构的变化等问题尚未报道。这方面的工作, 无论是作为相变光存贮还是非晶半导体的研究, 都十分有意义。

## 二、实验过程

非晶态 GaSb 薄膜由射频磁控溅射制备, 多晶溅射靶材 GaSb 在单晶炉中合成生长而成。射频频率 13.6 MHz, 溅射时净输入功率 200 W, 溅射前预抽真空至  $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 然后通高纯氩气 (5N) 使溅射时气压保持在 0.5 Pa, 基板为 K<sub>9</sub> 玻璃且不加温, 用时间法粗控膜厚, 成膜后用多光束干涉仪精确测量膜的几何厚度。用作透射电镜分析的 GaSb 膜厚约为 50 nm, 直接沉积在带有非晶态碳支持膜的铜网上; 用作 X 射线衍射的 GaSb 膜厚约为 1  $\mu\text{m}$ ; 用作光性测量的 GaSb 膜厚约为 200 nm, 在镀膜机中进行真空热退火处理。预抽真空至  $6.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  后, 在一定的升温速率下升温至设定温度, 自然冷却后取出, 在升温的同时用四探针法测量薄膜的电阻随温度变化的曲线, 表征薄膜电阻变化的电压值由 X-Y 记录仪给出。

用 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 9 型分光光度计在室温下测量了正入射条件下样品的反射和透射光谱。用理学 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪分析了样品的微结构, 用 Cu 靶,

X 光波长  $0.15405 \text{ nm}$ 。在 JEM-200 CX 和 H-600 型电镜上观察了样品的透射形貌, 进行了电子衍射实验。在光盘静态测试仪上测量了非晶 GaSb 薄膜的一次写入记录特性, 并在透射电镜上观察了光致记录畴的形貌和结构。

通过上述实验, 对非晶态 GaSb 薄膜热致相变和光致相变前后的光学性质和微结构有了较为清晰的认识。

### 三、结果与讨论

图 1 给出 GaSb 薄膜相变前后样品的反射和透射光谱, 样品的几何厚度  $d=180 \pm 2.5 \text{ nm}$ 。根据测量得到的  $R, T, d$  采用单变量搜索方法得到了折射率  $n(\lambda)$  和消光系数  $k(\lambda)$  的色散曲线(图 2)。

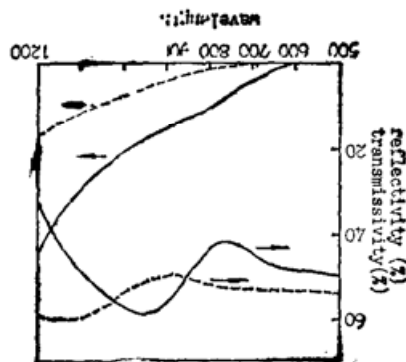


Fig. 1 Spectrum reflectivity and transmissivity  
dashed line: as-deposited GaSb film. solid line:  
annealed at  $270^\circ\text{C}$

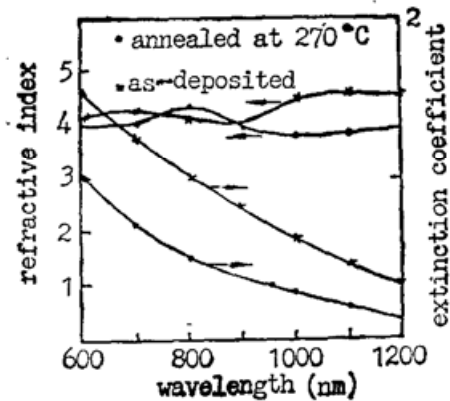


Fig. 2 Refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$  of GaSb thin film as a function of wavelength

设  $\alpha$  为样品的吸收系数, 则  $\alpha$  可表示为:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = 4.19 \times 10^5 k \left( \frac{0.3 \mu\text{m}}{\lambda} \right) (\text{cm}^{-1}), \quad (1)$$

图 3 给出样品的吸收系数随波长变化的曲线。随着退火温度的提高, 吸收系数减小; 吸收光谱中对应本征吸收  $[\alpha \geq 10^4 (\text{cm})]$  的高吸收区, 其低能边向高能方向移动, 表明其禁带宽度随退火温度的提高而变宽。计算  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} \sim h\nu$  的关系曲线(见图 4), 基本上是条直线, 表明 GaSb 是直接跃迁半导体, 同时由直线的截距可求出 GaSb 薄膜的光学能隙宽度  $E_g^{\text{opt}}$ ,

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g^{\text{opt}})^2, \quad (2)$$

非晶 GaSb 薄膜的  $E_g^{\text{opt}} = 0.7 \pm 0.05 \text{ eV}$ , 而多晶 GaSb 薄膜的  $E_g^{\text{opt}} = 0.94 \pm 0.05 \text{ eV}$ 。

图 5 给出了非晶态 GaSb 薄膜经不同温度退火后的 X 光衍射结果, 处于沉积状态的 GaSb 膜为非晶态, 退火温度为  $150^\circ\text{C}$  时膜开始析晶, 估计处于成核阶段, 退火温度为  $270^\circ\text{C}$  时膜显著晶化, 薄膜的电阻迅速减小(从  $10^3 \text{ M}\Omega$  降到  $10^{-1} \text{ M}\Omega$ ), 见图 6。

表 1 给出 GaSb 膜经  $270^\circ\text{C}$  退火后其衍射峰的查表检索结果。可见几个主要衍射峰所对应的晶面间距皆与标准值相等(最大偏差  $\Delta d = 0.01$ ), 由 ASTM 卡片分析认为, 结晶后的 GaSb 薄膜结构为立方晶系, 晶格常数  $a_0 = 0.6095 \text{ nm}$ 。

图 7 给出 GaSb 膜相变前后的透射电镜形貌和电子衍射图, 其中电镜加速电压为  $100$

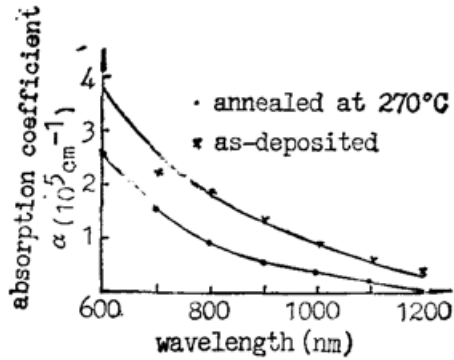


Fig. 3 Absorption coefficient  $\alpha$  as a function of wavelength

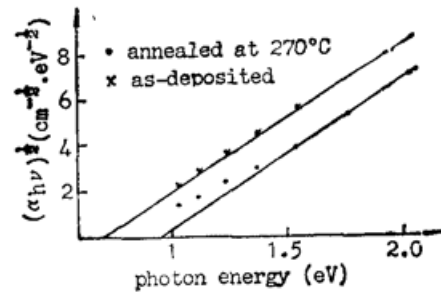


Fig. 4 The absorption coefficient  $\alpha$  plotted as  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs the photon energy

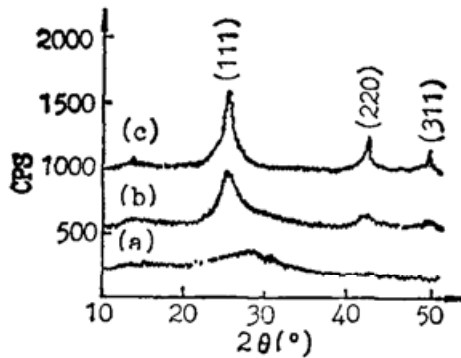


Fig. 5 X-ray diffraction analysis of GaSb thin films  
Sample (a) as-deposited; (b) annealed at 150°C  
(c) annealed at 270°C

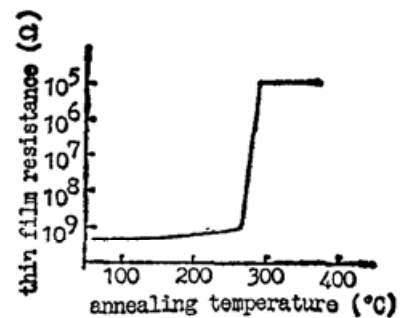


Fig. 6 GaSb thin film resistance versus annealing temperature

Table 1 X-ray diffraction for GaSb in powder (standard) and in thin film  
[annealing temperature 270(°C)] forms

$hkl$	standard $d^*$	standard $I/I_1^*$	measure $d$	measured $I/I_1$
111	3.520	100	3.530	100
220	2.156	65	2.152	54
311	1.838	45	1.832	33

kV, 形貌照片放大 10 万倍, 电子衍射相机长度为 0.8 m。图 7(a) 为 as-deposited GaSb 膜, 明场形貌像呈现均匀衬度, 电子衍射表明其结构为非晶态; 图 7(b) 为热处理后 GaSb 膜的形貌像, 电子衍射表明其结构为结晶态。可以从形貌照片初步估算晶粒的大小, 大部分为 5~10 nm 左右的, 也有部分晶粒较大, 达 50 nm。可见, GaSb 多晶薄膜是由晶粒尺寸约为 10 nm 量级的具有立方结构的微晶组成, 相变前后微观结构的变化导致光学性质的变化, 能隙的增大, 电阻的减小。

在光记录中, 读出信噪比 (SNR) 与反差直接相关。反差定义为  $\left| \frac{R_c - R_a}{(R_c + R_a)/2} \right|$ ,  $R_c$ 、 $R_a$  分别为晶态与非晶态 GaSb 膜的反射率。一般用于光记录的光波长为 830 nm, 记录介质厚 100 nm, 从图 2 可得晶态和非晶态 GaSb 膜的  $n$ 、 $k$ , 计算得反差为 0.27。

图 8 给出 GaSb 膜的一次写入记录特性。当写入功率为 15 mW 时, 反差  $\Delta R$  还不到 0.1, 估计主要是由于沉积的激光能量不足以使非晶态 GaSb 膜完全晶化, 这时激光照射点

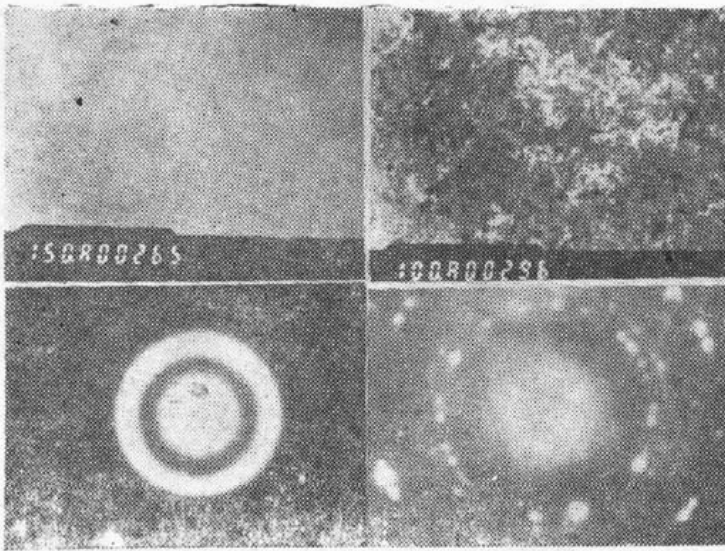


Fig. 7 TEM images and electron diffraction pattern of GaSb thin films

(a) as-deposited amorphous GaSb thin film; (b) after thermally annealed polycrystalline GaSb thin film

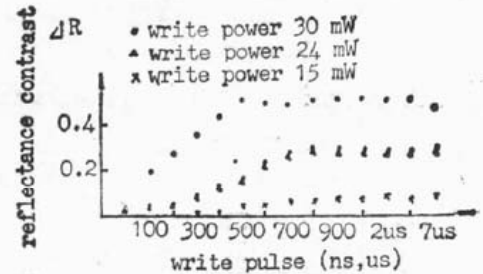


Fig. 8 The write-once recording properties of GaSb thin film

的反射率  $R$  介于  $R_0$  与  $R_a$  之间, 即  $R_0 < R < R_a$ , 因此  $\Delta R$  较小; 当写入功率增至 24 mW、脉宽大于 100 ns 时,  $\Delta R$  约等于 0.25, 这时可认为  $R \approx R_0$ , 因此  $\Delta R$  增大; 当写入功率达 30 mW、若脉宽大于 500 ns 时, 出现烧孔, 此时  $\Delta R$  最大。激光作用点的反率  $R$  是激光功率  $P$  和脉宽  $\Delta t$  的函数, 即  $R = Y(P, \Delta t)$ , 在实际光记录中应选择适当的激光功率和脉宽, 使得既满足  $\Delta R$  较大而又不损伤记录膜。

图 9 给出光致记录畴的透射电镜形貌和电子衍射图, 可见从记录畴的边缘到中心, 晶粒变大, 形成不同晶粒大小的同心圆, 记录畴边缘的晶粒很小, 从非晶态的基质中析出。图 9 与

Table 2 Electron diffraction for crystalline GaSb induced by laser pulse

$hkl$	standard $d^*$ (nm)	measured $r$ (mm)	calculated $d$ (nm)
111	0.3520	8.39	0.3537
220	0.2156	13.75	0.2153
311	0.1838	16.08	0.1841

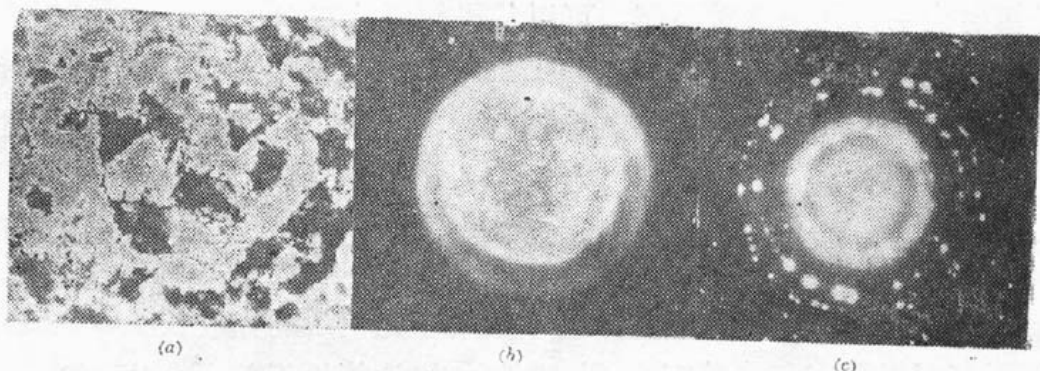


Fig. 9

(a) TEM Image of Laser-induced Information Mark (20000x);  
 (b) Electron Diffraction Pattern of As-deposited GaSb film;  
 (c) Electron Diffraction Pattern of the Laser-induced Mark

图 7 相比有明显不同,中心部位晶粒最大,可达  $1\mu\text{m}$ (图 7 中最大仅  $50\text{nm}$ ),因此光致晶化与热致晶化应有不同的晶化机理(这方面的工作将另文报道)。

由  $rd=L\lambda$  可以对图 9(c) 中电子衍射图进行计算,式中  $r$  为电子衍射图中衍射环的半径,  $d$  为晶体的面间距,相机常数  $L\lambda=2.96\text{nm}\cdot\text{mm}$ ,计算结果见表 2,从表中可知光致晶化后仍为立方晶胞的 GaSb,晶格常数  $a_0=0.6095\text{nm}$ 。

## 四、结 论

1. 非晶 GaSb 薄膜在  $270^\circ\text{C}$  左右发生相变,转变为具有立方晶胞的多晶薄膜,晶格常数  $a_0=0.6095\text{nm}$ 。

2. GaSb 薄膜热致相变后,光学禁带宽度由  $0.7\text{eV}$  增大到  $0.9\text{eV}$ 。这是由于热退火使得非晶态中与结构无序有关的定域态消失,才使得禁带宽度增大,光性改变,电阻下降。

3. 作为一次写入记录介质的 GaSb 是优良的光记录材料,具有较大的反差和较高的晶化温度,写入速度快。

4. GaSb 薄膜的热致晶化与光致晶化应有不同的成核和生长机理。非晶态的 GaSb 不需要长距离的原子扩散就可以变为具有立方晶胞的 GaSb 晶体,因此,非晶 GaSb 具有很快的晶化速度。

## 参 考 文 献

- [1] M. Chen *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, No. 9 (Aug), 502.
- [2] D. E. Aspnes *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**, No. 2 (Jan), 985.
- [3] D. J. Gravesteyn; *Appl. Opt.*, 1988, **27**, No. 4 (Feb), 736.

## Optical properties, microstructure and recording properties of phase change recording thin film GaSb prepared by RF-sputtering

XUE SONGSHENG, FAN ZHENGXIU AND GAN FUXI

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

(Received 25 October 1990; revised 9 January 1991)

### Abstract

Amorphous GaSb thin film have been prepared by rf-magnetron sputtering. The effects of thermally-induced phase change of the film on its optical properties and microstructure have been studied systematically. It is found that amorphous GaSb thin films change to polycrystalline state with cubic structure ( $a_0=0.6095\text{nm}$ ) around annealing temperature  $270^\circ\text{C}$ , and the optical gap changes from  $0.7(\text{eV})$  to  $0.94(\text{eV})$  after the phase change. The curve of GaSb thin film resistance versus annealing temperature is measured by fourprobe method. And write-once recording properties and laserinduced phase change of the GaSb thin film have been studied.

**Key words:** phase change recording media, GaSb optical properties, microstructure.