

# 不同热处理的 GeTe 薄膜的光学参数测量\*

李 晶 顾铮无 干福熹 谢 泉 阮 昊 梁培辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘 要** 运用一种新的测量单面镀膜膜层光学参数的方法, 对不同热处理的 GeTe 半导体薄膜样品的光学参数进行了测量, 准确地获得了被测薄膜材料的光学参数, 并采用椭圆偏振光谱测量作比较研究。以此为基础, 对用椭偏仪测得的数据进行拟合计算, 得出了样品材料在 250830 nm 波段范围的复折射率曲线。

**关键词** GeTe 薄膜, 光学参数, p 偏振光, 椭偏光谱仪。

## 1 引 言

自从光盘存储技术出现以来, 各种形式的存储技术也伴随着不同性能的存储材料的发现迅速发展起来, 对可用于光存储的各种材料的探索一直是人们研究的焦点之一。对用于相变光存储材料的研究, 大都集中在 Ir-Ag-Sb-Te<sup>[1, 2]</sup> 和 Ge-Sb-Te<sup>[39]</sup> 两种系列的相变薄膜材料上。最近, 人们对相变光存储材料的研究主要集中于 Ge-Sb-Te 薄膜, 并提出了多种组分进行研究<sup>[3, 6]</sup>, 其中大多是关于材料光学特性及存储性能的研究结果。Yamanaka 等人借助模拟计算软件对 Ge-Sb-Te 薄膜的电子学微结构及光学特性进行了模拟计算和实验研究<sup>[5, 8]</sup>, 然而, 对作为膜层设计关键的光学参数的研究较少; 而对于不同热处理下, Ge-Sb-Te 薄膜的光学参数的测定更不多见。因此, 有必要对 Ge-Sb-Te 薄膜的光学参数作仔细研究。本文测量了不同热处理的 GeTe 半导体薄膜的光学参数, 而对 Ge-Sb-Te 薄膜的光学参数的研究将另文报道。GeTe 材料是 Ge-Sb-Te 三元相变材料的组成成分, 因此, 首先对 GeTe 半导体薄膜的光学参数进行研究, 获得的结果对采用 Ge-Sb-Te 三元相变材料为存储介质的相变光盘设计制作具有参考价值。本文采用一种新的测量单面镀膜膜层光学参数的方法, 对自行制备的 GeTe 半导体膜进行测量。此方法是基于 p 偏振光双面反射法原理<sup>[10]</sup>, 对原有模型加以改进。p 偏振光双面反射法最初是作为玻璃表面层的测量方法提出的, 对消光系数的灵敏度可达  $10^{-4}$  以上<sup>[10]</sup>。其测量原理及装置较简便, 可精确测定薄膜的光学常数及厚度。但由于受最初数学模型的限制, 以往工作中所研究的对象均为平板两面对称均匀镀膜系统<sup>[1113]</sup>。而如今实际应用中的许多薄膜系统都是在基板上单面镀膜, 为此, 我们对原有模型作了进一步改进与推广, 将其应用于单面镀膜的不对称薄膜系统。本文中所研究的薄膜就是这种系统。测量光源采用 He-Ne

\* 国家自然科学基金资助项目(59832060)。

收稿日期: 1999-04-13; 收到修改稿日期: 1999-05-20

激光, 经测量得到被测样品反射光强比的角度调制曲线, 并考虑到基底表面层及其背面的影响, 对测量结果加以修正, 精确地得出了被测薄膜的光学常数及膜厚值。

椭圆偏振光谱测量术是目前研究薄膜材料常用的高精度测量手段<sup>[14]</sup>, 测量灵敏度及测量精度都较高, 特别适合于较薄膜层光学参数的测量, 并有较广泛的适用范围。本文用 RAP-1 型自动椭偏仪<sup>[15, 16]</sup>作为研究手段, 是为了得到样品在 250~ 830 nm 波段内的光学参数, 而 p 偏振光双面反射法可较准确、迅速地确定样品薄膜的膜厚, 从而使两种方法相得益彰。

## 2 测量原理与比较

### 2.1 p 偏振光双面反射法<sup>[11]</sup>

测量原理如图 1 所示。一束强度为  $I_0$  的 p 偏振光束以入射角  $\theta_i$  入射到镀膜平板玻璃上, 其前后表面反射光强  $I_a$  和  $I_b$  之比表示为

$$r = I_a/I_b = R_{13}/T_{13}R_{31}T_{31}, \quad (1)$$

式中,  $R$ 、 $T$  分别表示反射率和透射率, 下标 1、2、3 分别表示入射介质、膜层及基底材料。根据多层吸收膜的光学导纳递推关系可计算出  $r$ - $\theta_i$  的关系<sup>[13]</sup>。此方法的最大特点是原理、装置简单, 对被测样品无损伤, 具有较高的测量精度(尤其是对膜层厚度测量的准确度)。这正好弥补了椭偏法多解的不足, 从而可获得准确的膜厚值。

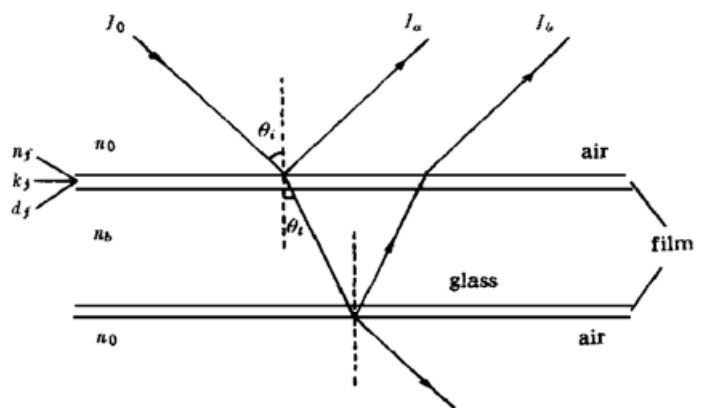


Fig. 1 Schematic diagram of reflectance ratio measurement

### 2.2 椭圆偏振光谱法

椭圆偏振光谱测量是一种公认的高精度测量方法。两个椭圆偏振参量的定义由下式给出<sup>[14]</sup>,

$$\rho = R_p/R_s = (r_p/r_s) \exp [i(\delta_p - \delta_s)] = \tan \phi \exp (i \Delta), \quad (2)$$

式中,  $\rho$  为膜层的复反射比;  $R_p$  和  $R_s$  分别为光束倾斜入射时, p 偏振光和 s 偏振光的复反射率;  $\tan \phi$  和  $\Delta$  分别表示 p 偏振光和 s 偏振光的振幅比与相位差。由(2)式可得如下重要关系,

$$\tan \phi = r_p/r_s, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (3)$$

实验中采用复旦大学研制的 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪<sup>[15, 16]</sup>, 其特点是自动化程度高、测量灵敏度高、并能获得较宽光谱范围内的测量数据。对椭圆偏振参数的多次重复测量显著提高了测量结果的精度, 这是其它测量方法较难做到的。其缺点是, 对测量结果分析计算过程中的多解判断一直是其难题之一。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 样品薄膜制备

非晶态 GeTe 薄膜样品是用  $\varnothing 200$  mm 的 GeTe 靶在自行研制的磁控射频溅射仪中制备的。工作气体氩气纯度为 99.999%, 背景真空度为  $6 \times 10^{-4}$  Pa, 工作气压为 1 Pa, 溅射速率约为 12 nm/min, 溅射时间约为 10 min, 样品薄膜镀在干净的 K<sub>9</sub> 玻璃基片上。制备的样品一部分保存作为测试样品, 另一部分分割后, 再置于低于  $1 \times 10^{-4}$  Pa 的真空室内经过加温处理, 分别得到加温 200 °C、250 °C 和 300 °C 处理后的样品, 并保护起来。

### 3.2 实验装置及参数测定

实验一, 装置见文献[13]。采用 632.8 nm 波长的 He-Ne 激光器作光源, 功率为 1 mW; 起偏器是一消光比为  $10^{-6}$  的洛匈棱镜; 被测样品和探测器放置在一个  $\theta \sim 2\theta$  的机械联动载物台上; 样品前后表面反射的两束光由 CCD 同时探测接收, 以消除激光功率和模式不稳造成的系统误差。载物台的转角精度为  $0.1^\circ$ , 由此产生的系统误差小于 0.2%。实验中所用激光光源的发散角为 2 mrad, 统计修正结果表明, 不会影响实验及数据拟合结果<sup>[11]</sup>。在室温下, 对未进行热处理及加温 200 °C、250 °C 的 3 个被测样品 GeTe 进行了仔细测量。由于样品单面镀膜, 基底两面不对称, 故测量中分别采用有膜面及无膜面两种入射方式(简称 F-P 和 P-F 方式), 测试数据及模拟结果见后文。

实验二, 采用 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪对未热处理、及 3 种温度热处理的 4 个样品进行测量。用氙灯作光源, 经光栅单色仪输出单色光, 测量光谱范围为 250~830 nm。实验同样在室温下、暗室中进行。测量中, 对于同一个样品, 光源入射角分别取  $60^\circ$ 、 $65^\circ$  和  $70^\circ$  3 组进行宽谱扫描, 扫描光谱范围从 1.5~4.8 eV, 步长为 0.05 eV。得到的测量数据再利用美国 SCI 公司设计的 Film Wizard<sup>®</sup> 软件进行拟合计算得到最终结果。

### 3.3 测量数据分析与讨论

图 2(a)、图 2(b) 分别为 F-P 和 P-F 两种方式在室温下的 GeTe 薄膜样品实验测量及理论拟合  $\gamma^{-1}(\gamma) - \theta_i$  曲线。图中实线为拟合曲线, 可以看出, 它与实验测得的  $\gamma^{-1}(\gamma) - \theta_i$  数据点基本吻合。在理论拟合过程中, 考虑了玻璃表面层的影响<sup>[10]</sup>, 使拟合结果更接近于实际情况。将两种方式所得的拟合结果取平均, 便可得到室温下 GeTe 薄膜样品的光学常数及膜厚值, 如表 1 所示。

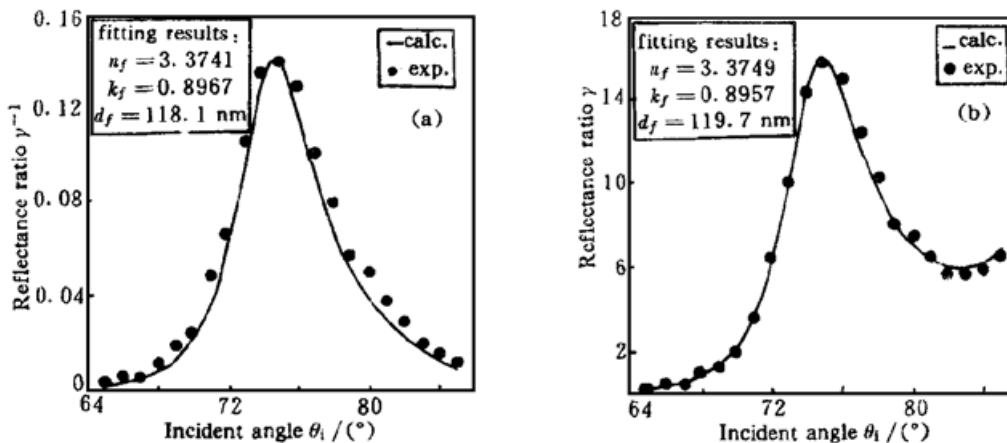


Fig. 2 Experimental and calculated results for the GeTe film sample at room temperature. (a) F-P mode; (b) P-F mode

同样, 图 3(a)、图 3(b) 和图 4(a)、图 4(b) 分别给出了经 200 °C 和 250 °C 处理后的 GeTe 薄膜样品的实验值及理论拟合曲线。显然, 理论拟合曲线与实验数据也能较好地吻合。拟合结果取平均后所得样品的光学参数如表 1 所示。

Table 1. The optical parameters of GeTe films treated at different temperatures

temperature/ °C	refractive index $n_f$	extinction coefficient $k_f$	thickness $d_f$
20	$3.3745 \pm 4 \times 10^{-4}$	$0.8962 \pm 5 \times 10^{-4}$	(118.9 ± 0.8) nm
200	$3.3139 \pm 6 \times 10^{-4}$	$0.8305 \pm 7 \times 10^{-4}$	(125.4 ± 0.9) nm
250	$3.2879 \pm 4 \times 10^{-4}$	$1.3141 \pm 9 \times 10^{-4}$	(133.7 ± 0.7) nm

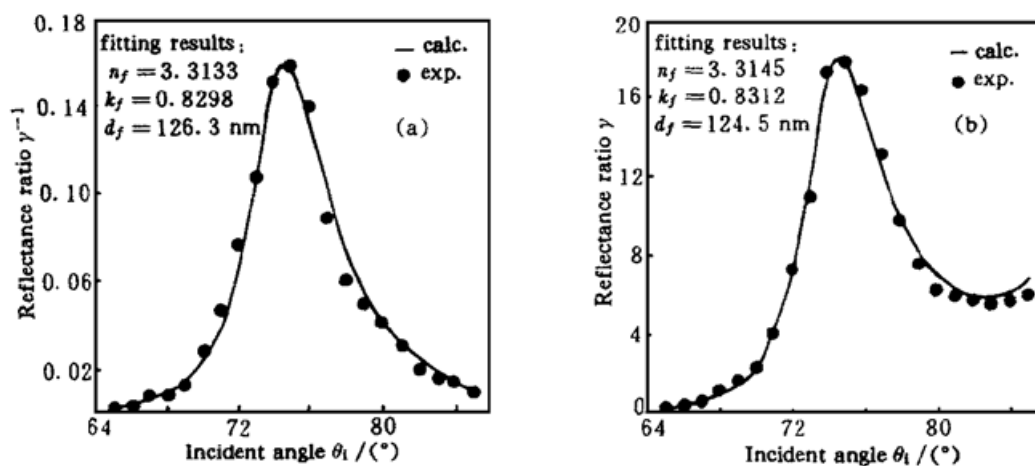


Fig. 3 Experimental and calculated results for the GeTe film sample treated at 200 °C. (a) F-P mode; (b) P-F

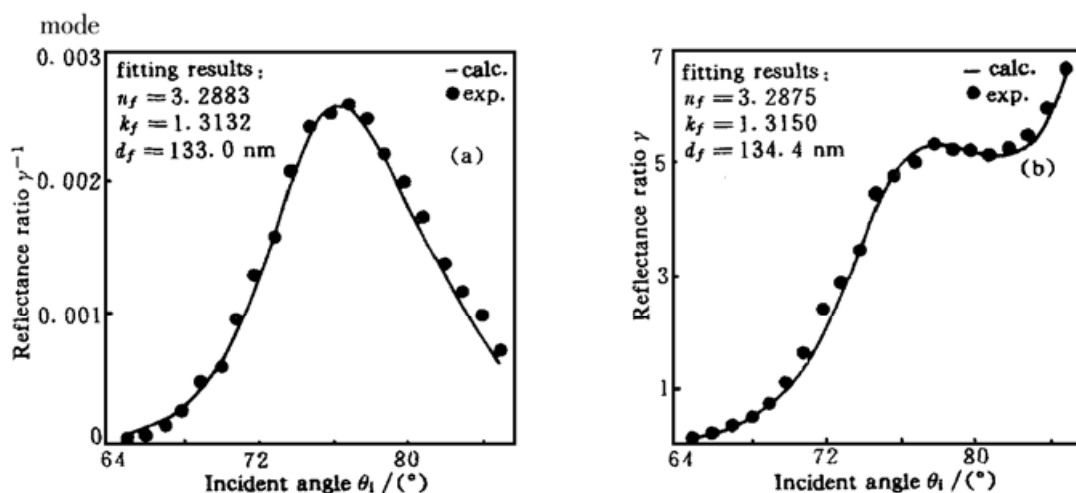


Fig. 4 Experimental and calculated results for the GeTe film sample treated at 250 °C. (a) F-P mode; (b) P-F

mode

图 5 和图 6 分别为不同温度下的 GeTe 薄膜样品折射率和消光系数随波长的变化曲线。这些曲线是根据实验二的测量结果, 经 Film Wizard<sup>®</sup> 软件进行拟合计算得到的。众所周知, 对由椭偏仪测量得到的实验数据进行拟合计算所得的薄膜厚度具有多解性。虽然可以根据多种方式来判定[如预先给定大致膜厚范围, 或根据薄膜的相邻干涉峰来判断, 或利用台阶仪配合测量(适于硬膜), 或其它多种方法同时测量等], 但若有一种能唯一确定膜厚的简捷手段与之相配合, 可使薄膜光学参数的椭偏测量更加完善。本文引入的 p 偏振光双面反射法就是较好的一例。我们将实验一中薄膜厚度的计算结果作为定值, 代入实验二中测得的相同薄膜的数据进行计算, 分别得到了图 5 和图 6 中室温、200 °C 和 250 °C 处理的 GeTe 薄膜样品的光学参数曲线。

在实验二中, 还对经 300 °C 处理的 GeTe 薄膜样品进行了测量研究, 经计算, 得到了图 5 和图 6 中的另外两条曲线。而此薄膜样品未利用实验一进行测量, 是由于经不断升温处理的 GeTe 薄膜样品由非晶态逐步向晶态转化, 导致薄膜的反射率增高、透过率降低, 使得来自薄膜上表面与下表面的反射光强  $I_a$  和  $I_b$  相差太大, 以致难于进行信号接收, 从而导致实验一方法失效。显然, 这从另一方面说明了实验一方法比较适合于测量低吸收薄膜的光学参数。

从图 5 和图 6 所示的 4 种 GeTe 薄膜光学常数的变化曲线可以看出, GeTe 薄膜由非晶态转化为晶态的过程表现得非常明显; 室温和 200 °C 处理的薄膜样品的折射率与消光系数基本一致, 250 °C 加温处理的样品还能保持相似的变化趋势, 只是其折射率降低(在长波长区升高)

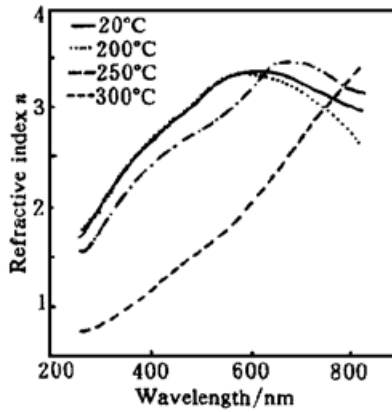


Fig. 5 The refractive index curves of GeTe films by different thermal treatment in spectral range from 250 nm to 830 nm

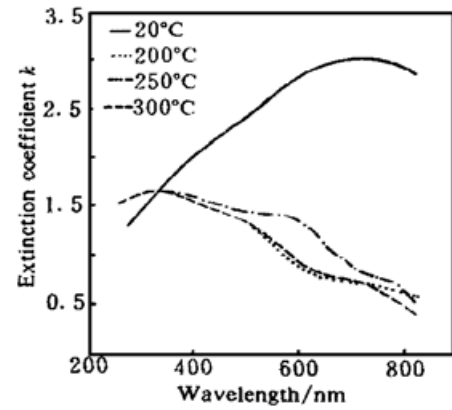


Fig. 6 The extinction coefficient curves of GeTe films by different thermal treatment in spectral range from 250 nm to 830 nm

而消光系数升高; 300 °C 加温处理后的薄膜样品的光学常数变化则非常显著, 这表明样品薄膜已经由非晶态转化为晶态<sup>[8]</sup>。将前 3 种样品对应于 632.8 nm 波长的光学参数值列于表 2 中, 与表 1 比较容易看出, 两种方法所得到的结果基本一致, 这表明 p 偏振光双面反射法也是一种高精度的薄膜光学参数测量方法。

Table 2. The optical parameters of GeTe films

temperature/ °C	refractive index $n_f$	extinction coefficient $k_f$	thickness $d_f$
20	$3.3752 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.8951 \pm 1 \times 10^{-4}$	118.9 nm
200	$3.3125 \pm 1 \times 10^{-4}$	$0.8307 \pm 1 \times 10^{-4}$	125.4 nm
250	$3.2885 \pm 1 \times 10^{-4}$	$1.3152 \pm 1 \times 10^{-4}$	133.7 nm

\* Data of sample film thickness comes directly from experiment 1.

**结 论** 采用两种方法对自行制备的不同温度下的 GeTe 半导体薄膜样品进行了仔细测量研究。讨论了两种方法各自的特点及适用范围, 找出了一种准确测量透明薄膜材料光学参数的新途径。通过对两种方法所得数据结果比较, 认为 p 偏振光双面反射法也是一种高精度的薄膜光学参数测量方法。实验装置若加以改进, 光源由 He-Ne 激光器换为氙灯, 探测器亦作相应调整, 就将成为一种较为完善的宽光谱测量设备。所得结果为 GeTe 薄膜器件设计及相变光盘研究提供了较有价值的参考。

### 参 考 文 献

- [1] Iwasaki H, Ide Y, Harigaya M *et al.*. Completely erasable phase change optical disk. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1992, **31**(2B): 461465
- [2] Handa T, Tominaga J, Haratani S *et al.*. Ir-Ag-Te-Sb phase change recording media at compact disk linear velocity. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1993, **32**(11B): 52265229
- [3] Jacobs B A J, Duchateau J P W B. Improved high-density phase change recording. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1997, **36**(1B): 491494
- [4] Mizuno H, Takada K, Horie M. Extension of linear velocity margin in phase change optical recording with variable pulse compensation. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1997, **36**(1B): 514519
- [5] Kim Jinhong, Kim M R. Effects of microstructure on optical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1998, **37**(4B): 21162117

- [6] van Woudenberg R. Short wavelength phase change recording. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1998, **37**(4B): 21592162
- [7] Okada M, Ogawa M, Kubogata M *et al.*. Phase change optical disk for a high data transfer rate. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1998, **37**(5A): 25162520
- [8] Yamanaka S, Ogawa S, Morimoto I *et al.*. Electronic structures and optical properties of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1998, **37**(6A): 33273333
- [9] Nakamura N, Morishita N, Suzuki K *et al.*. High density recording capability of five layered phase change optical disc. *Japan. J. Appl. Phys. Part 1*, 1998, **37**(6A): 33393342
- [10] 梁培辉, 马燕燕, 杨本祺等. 研究玻璃表面层参数的一种新方法——双面偏振光强比的测量. *光学学报*, 1985, **5**(1): 55~ 60
- [11] Liu X L, Liang P H. Determination of the parameters of surface layer on glasses by p polarized reflectance. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(16): 37883792
- [12] Liu X L, Liang P H, Zhang W Q *et al.*. Measuring the optical parameters of thin films by p polarized laser beams. *Opt. & Laser Technol.*, 1998, **30**(2): 8589
- [13] 刘小林, 梁培辉, 张伟清等. 玻璃表面层光学参数分布的研究. *光学学报*, 1997, **17**(8): 11241129
- [14] Azzam R M A, Bashara N M. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Publishing Company, 1977.
- [15] Chen Liangyao, Feng Xingwei, Su Yi *et al.*. Improved rotating analysis polarizer type of scanning ellipsometer. *Thin Solid Films*, 1993, **234**(1, 2): 385389
- [16] Chen Liangyao, Feng Xingwei, Su Yi *et al.*. Design of a scanning ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(7): 12991305

## Determination of Optical Parameters of GeTe Semiconductor Films Annealed at Different Temperatures

Li Jing      Gu Zhengtian      Gan Fuxi      Xie Quan  
Ruan Hao      Liang Peihui

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 13 April 1999; revised 20 May 1999)

**Abstract** The optical parameters of GeTe semiconductor films prepared and annealed at different temperatures have been measured by using a new method. A compared study by means of using a spectrum ellipsometer is presented. The optical parameters of the samples are obtained through the processes of data simulation and correction of the old calculation model. In the meantime, the data calculations of the same samples measured by a spectrum ellipsometer are presented, and the complex refractive index curves of them in the spectrum range from 250 nm to 830 nm are obtained.

**Key words** GeTe film, optical parameter, p polarized light, spectrum ellipsometer.