

文章编号: 0253-2239(2001)03-0313-04

# 溅射气压对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜光学常数的影响\*

谢 泉\*\* 侯立松 干福熹 阮 昊 李 晶 李进延

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 实验研究了氩气气压对溅射制备的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的光学常数随波长变化的影响, 结果表明: 随薄膜制备时氩气气压的增加,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的折射率  $n$  先增大后减小, 而消光系数  $k$  先减小后增大。二者都随波长的变化而变化, 且在长波长范围变化较大, 短波长范围变化较小, 解释了溅射气压对  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的光学常数影响的机理。

**关键词:** 氩气气压; 光学常数;  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜

中图分类号: O484.4<sup>1</sup> 文献标识码: A

## 1 引 言

自 60 年代 Ovshinsky<sup>[1]</sup> 和他的合作者首先提出 Ge: Sb: Te 系统可以应用于相变光存储介质以来, 相变光存储材料和技术得到了迅速的发展和运用。而 Ge: Sb: Te 合金系统是最有应用价值的相变光存储材料之一。对于 Ge: Sb: Te 系统, 用作记录膜的是符合化学计量比的化合物, 在相图上都位于 GeTe 和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的连线上<sup>[2]</sup>。此类化合物晶化时不易分相, 晶化速度快, 最短擦除时间 50 ns。但是, 目前有关的报道大多是关于材料的光学特性及存储性能。而对于以磁控溅射法制备的光存储薄膜, 薄膜制备时的溅射工艺直接影响薄膜的微观结构, 并对其光存储性能产生影响。许多研究者对薄膜的成分和厚度对其性质的影响<sup>[3,4]</sup>, 以及 Ge: Sb: Te 系统的晶化和相结构<sup>[5-7]</sup>进行了研究, 但对于溅射时氩气气压对 Ge: Sb: Te 系统的光学性质的影响未进行系统研究。本文对 Ge: Sb: Te 系统在不同氩气溅射气压条件下的光学性质的变化规律进行研究, 并对其光学性质产生变化的机理进行了分析。

## 2 实 验

非晶态  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜样品用  $\phi 200$  mm 的 GeTe

和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  双靶在磁控射频溅射仪中共溅射制备。溅射气压分别为: 0.1 Pa、0.2 Pa、1.2 Pa、2.0 Pa, 靶材自制。样品薄膜镀在干净的  $\text{K}_9$  玻璃基片上, 厚度为 100 nm, 基片温度为 20 °C。在低于  $10^{-4}$  Pa 的真空室内加温热处理。热处理温度为 150 °C, 热处理时间为 30 min。

薄膜成分采用感应耦合等离子体 (ICP) 测定。光学常数采用 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪测量。测量光谱范围为 250 nm~830 nm。得到的测量数据采用 Film Wizard 软件拟合计算, 得到实验曲线。

## 3 结果与讨论

图 1、图 2 为非晶态薄膜样品在不同氩气溅射气压下的折射率  $n$  和消光系数  $k$  随波长的变化曲线。图 1 表明:

1) 在同一气压下, 非晶态薄膜样品的  $n$  随波长的增加而增加。

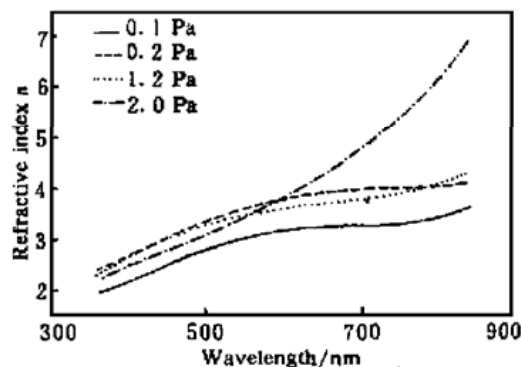


Fig. 1 Refractive index  $n$  as a function of wavelength for  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films prepared at various sputtering Ar pressures (without heat treatment)

\* 国家自然科学基金重大项目 (59832060)。

\*\* 现工作单位: 长沙交通学院信息与计算科学系, 邮编: 410076。

收稿日期: 1999-10-25; 收到修改稿日期: 1999-11-30

2) 在 400 nm~ 800 nm 波长范围、溅射气压为 0.1 Pa~ 1.2 Pa, 非晶薄膜样品的  $n$  随溅射气压的增加, 先增加后减小, 即 0.1 Pa 时的  $n$  小于 0.2 Pa 时的  $n$ , 而当溅射气压达到 1.2 Pa 时, 其  $n$  又小于 0.2 Pa 时的  $n$ ; 当溅射气压为 2.0 Pa 时, 薄膜样品的  $n$  在 550 nm 以下减小, 即小于 1.2 Pa 时的  $n$ , 在波长大于 550 nm 时,  $n$  又开始比 0.1 Pa、0.2 Pa、1.2 Pa 的  $n$  都大, 并且随着波长的增加而继续增大; 当波长大于 800 nm 时, 1.2 Pa 的  $n$  也开始大于 0.2 Pa 的  $n$ 。

3) 溅射气压对薄膜样品的  $n$  的影响随波长的增加而增加,  $n$  的变化从短波长的 2 左右增加到长波长的 7 左右, 这表明溅射气压对薄膜样品  $n$  的影响在长波长较大。

图 2 表明:

1) 非晶态薄膜样品的消光系数  $k$  随溅射气压的变化而变化, 在短波长 400 nm 左右,  $k$  的变化较小, 而长波长范围  $k$  的变化较大。

2) 在波长 400 nm 左右, 在同一波长下, 消光系数  $k$  随着溅射气压的增加, 先增加后减小, 与  $n$  在 400 nm~ 800 nm 波长范围内、溅射气压为 0.1 Pa~ 1.2 Pa 时的变化规律相似; 当波长为 500 nm 左右时, 其 0.2 Pa 的  $k$  为最小, 即  $k_{0.2} < k_{1.2} < k_{2.0}$ , 并且除 0.1 Pa 外, 在其他三种溅射气压下,  $k$  随溅射气压的增加而增加; 当波长大于 580 nm 时,  $k_{1.2} < k_{0.2} < k_{0.1} < k_{2.0}$ 。

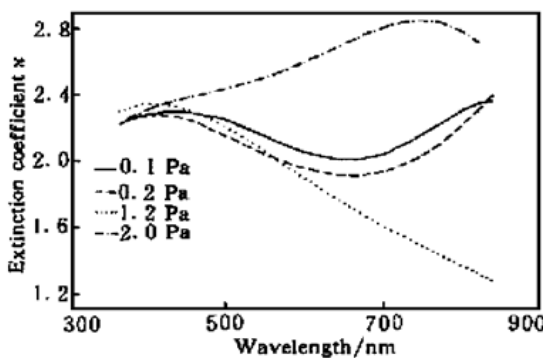


Fig. 2 Extinction coefficient  $k$  as a function of wavelength for  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films prepared at various sputtering Ar pressures (without heat treatment)

图 3 和图 4 为晶态薄膜样品在不同氩气溅射下  $n$  和  $k$  与波长的变化关系。图 3 表明:

1) 在同一溅射气压下, 薄膜样品的  $n$  随波长的增加而增加。

2) 在不同溅射气压下, 各薄膜样品的  $n$  随波长的变化规律与非晶态的变化规律相似, 但在 2.0 Pa

溅射气压下, 晶态薄膜样品的  $n$  明显比非晶态的小。

3) 溅射气压对薄膜样品的  $n$  的影响随波长的增加而增加, 但与非晶态样品相比, 晶态  $n$  的变化程度远小于非晶态的变化程度。

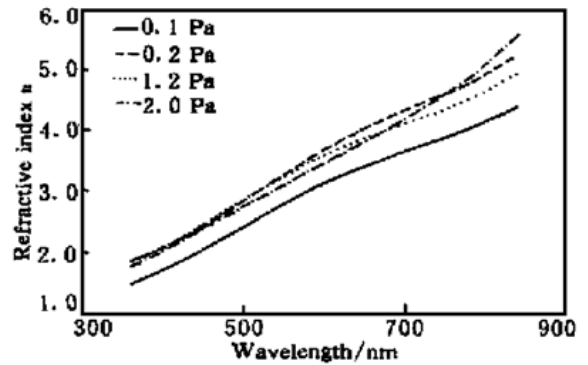


Fig. 3 Refractive index  $n$  as a function of wavelength for  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films prepared at various sputtering Ar pressures (heat treated at 150 °C for 30 min)

图 4 表明:

1) 晶态薄膜样品的  $k$  随波长和溅射气压的变化与非晶态的相似, 但也有明显的区别。

2) 非晶态薄膜样品在 400 nm 左右  $k$  变化较小, 而晶态样品在 600 nm 以下变化都较小。

3) 晶态薄膜样品在长波长的  $k$  的变化程度明显小于非晶态  $k$  的变化程度。

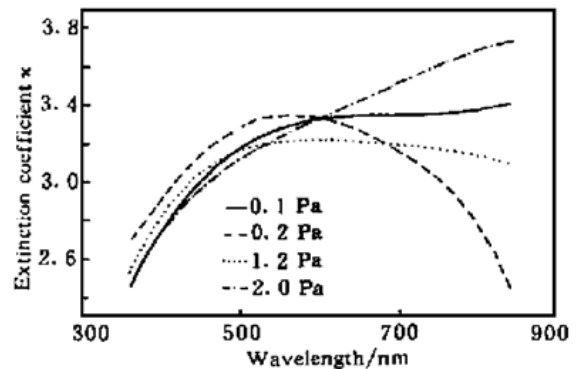


Fig. 4 Extinction coefficient  $k$  as a function of wavelength for  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films prepared at various sputtering Ar pressures (heat treated at 150 °C for 30 min)

关于上述实验结果, 可以从溅射气压和热处理对薄膜样品的微观结构的影响进行分析。从图 1~图 4 可知,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜样品的  $n$  和  $k$  随溅射时氩气气压的变化而变化, 且对非晶态的光学常数影响更大。这是因为在溅射的过程中, 磁控溅射仪中主要存在高能的溅射原子和中性的氩气分子, 在高原子从靶材中逸出并到基片上成膜的过程中, 高能溅射原子与中性氩气分子将发生相互碰撞。当氩气气压较低时, 由于高能溅射粒子的能量很高, 而氩气分

子较少,则氩气分子对高能溅射粒子的碰撞阻碍作用较小,因而在高能溅射粒子和氩气分子的共同作用下产生致密均匀的薄膜,并在一定的氩气气压范围,薄膜的致密度随氩气气压的增加而增加,从而其光学常数  $n$ 、 $k$  随氩气气压的增加而增大。当氩气气压进一步增加时,由于氩气分子数的增加,高能溅射粒子与氩气分子的碰撞作用增加,高能粒子的能量迅速减少,从而形成多孔的柱状薄膜结构,其薄膜的致密度迅速减少<sup>[8]</sup>,因而其  $n$ 、 $k$  减小。而对于在氩气气压为 2.0 Pa 时光学常数在长波长的增加,可能是由于其疏松多孔的结构在光的作用下发生变化造成的。

非晶态和晶态薄膜样品的  $n$ 、 $k$  的差别,是由于非晶态和晶态薄膜样品的结构的不同造成的。由于非晶态薄膜的致密度比晶态的小,因而其  $n$ 、 $k$  变化大,而晶态样品经热处理后其结构差别小,因而其  $n$ 、 $k$  变化小。

对于  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜,在红光和红外光范围具有非常好的记录特性,图 1~ 图 4 也表明:

1)  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在长波长范围具有较好的记录特性,而在蓝绿光范围其记录特性不能确定。

2) 溅射时氩气气压对其  $n$ 、 $k$  的影响较大。因而合理的溅射氩气气压显得非常重要,同时,从另一方面来看,显著的变化也给条件的选择提供了更大的余地,可进行更优化的设计,这也是这类材料的优势所在。

图 5 和图 6 进一步描述了 400 nm 和 800 nm 时不同非晶态和晶态样品的  $n$ 、 $k$  随氩气气压的变化。

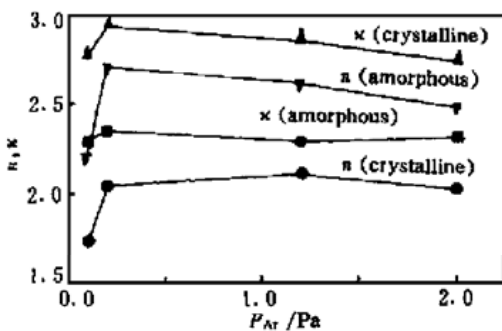


Fig. 5 Variation of optical constants ( $n$ ,  $k$ ) of amorphous and crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films at 400 nm as a function of sputtering Ar pressure

由图可见:在 400 nm 波长处,氩气气压低于 0.2 Pa 时, $n$ 、 $k$  随气压的增加而增加;当氩气气压高于 0.2 Pa 时,除晶态薄膜样品的  $n$  外,其他薄膜样品的

$n$ 、 $k$  随氩气气压的增加而减少,变化较大。晶态薄膜样品的折射率  $n$  随氩气气压的增加变化非常平稳。这是由于晶态薄膜样品在进行热处理的结晶过程中,其结构的致密化引起的。在 800 nm 波长处,所有薄膜样品的  $n$  都随着溅射气压的增加而增加,晶态变化平稳,而非晶态变化显著,其原因也是有晶态和非晶态的结构差别决定的。而所有薄膜样品的  $k$  具有相似的变化规律,即随着氩气气压的增加先减少后增加。同时从图 5、图 6 可知,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在 800 nm 和 400 nm 左右,其光学常数变化的规律有一定差别。

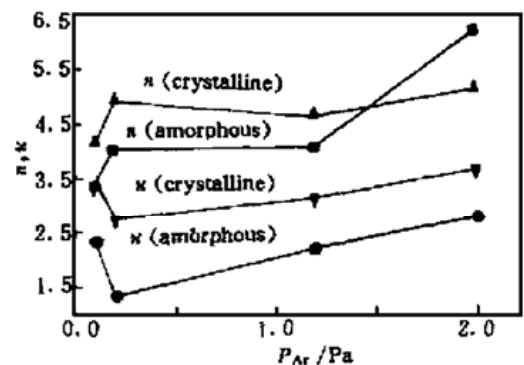


Fig. 6 Variation of optical constants ( $n$ ,  $k$ ) of amorphous and crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films at 800 nm as a function of sputtering Ar pressure

**结论**  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的光学常数 ( $n$ ,  $k$ ) 随溅射时氩气气压的增大呈相反趋势变化,前者先增大后减小,后者先减少后增大;溅射时氩气气压对  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜光学常数的影响程度随波长的变化而变化,在长波长范围影响较大,短波长影响较小,我们认为这种变化是由于在不同的氩气气压溅射制备的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜的密度和微观结构不同造成的。

### 参 考 文 献

- [1] Feinleib J, Ovshinsky S R. Reflectivity studies of the Te(Ge, As-)-based amorphous semiconductor in the conducting and insulating states. *J. Non. Cryst. Sol.*, 1970, **4**: 564~ 572
- [2] Chen M, Rubin K A, Marelo V *et al.*. Reversibility and stability of tellurium alloys for optical data storage applications. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**(8): 734~ 736
- [3] Yamada N, Ohno E, Nishiuchi K *et al.*. Rapid phase transitions of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin film for an optical disk memory. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(5): 2849 ~ 2856
- [4] Nobukuni N, Takashima M, Ohno T *et al.*. Microstructural changes in GeSbTe film during repetitious overwriting in phase-change optical recording. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(12): 6980~ 6987

- [5] Rabe K M, Joannopoulos J D. Structural properties of GeTe at  $T = 0$ . *Phys. Rev. (B)*, 1987, **36**(6): 3319~ 3324
- [6] Gonzalez-Hernandez J, Strand D, Ovshinsky S R *et al.*. Free carrier absorption in the Ge: Te: Sb system. *Solid State Communications*, 1995, **95**(9): 593
- [7] 薛松生, 范正修, 干福熹. 相变记录介质 GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 薄膜的光学性质、晶体结构和晶化特性. *光学学报*, 1992, **12**(2): 274~ 278
- [8] Kim J H, Kim M R. Effects of microstructure on optical properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1998, **37**(4B): 2116~ 2117

## Effects of Sputtering Ar Pressure on the Optical Constants of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Thin Films

Xie Quan Hou Lisong Gan Fuxi Ruan Hao Li Jing Li Jinyan

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

(Received 25 October 1999; revised 30 November 1999)

**Abstract:** The effects of sputtering Ar pressure on optical constants ( $n$ ,  $k$ ) of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films in the wavelength range from 300 nm to 900 nm were studied. The results show that the refractive index ( $n$ ) first increases and then decreases with increasing Ar pressure, whereas the extinction coefficient ( $k$ ) changes with Ar pressure in a contrary way to that of  $n$ . The extent of the influence of Ar pressure on  $n$  and  $k$  also changes with wavelength. It is greater in the long wavelength region than in the short wavelength region. The mechanism on which the optical constants of the Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films are affected by the Ar pressure is discussed based on the variation of the atomic density and microstructure of the films.

**key words:** Ar pressure; optical constants; Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> thin films