

文章编号 : 0253-2239(2002)09-1137-04

掺杂氧的 Ge-Sb-Te 相变薄膜的光学性质*

顾四朋 侯立松 刘 波

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

陈 静

(国家红外物理实验室, 中国科学院上海技术物理所, 上海 200083)

摘要: 研究了氧掺入 Ge-Sb-Te 射频溅射相变薄膜在 400 nm ~ 800 nm 区域的光学常数 (n, κ) 和反射、透射光谱, 发现适当的氧掺入能大大增加退火前后反射率对比度 因此可通过氧掺入改良 Ge-Sb-Te 相变材料的光存储性能。

关键词: Ge-Sb-Te 薄膜; 氧掺杂; 光学性质; 光存储

中图分类号: O484 文献标识码: A

1 引 言

随着世界步入网络化、数字化时代, 对信息的存储、处理和传输需求日益提高, 急需发展具有更高存储密度和更快传输速率的光存储技术, 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。自 1970 年 Ovshinsky^[1]首次报道硫系合金薄膜可用于相变光存储以来, 人们发现了一批有发展前景的具有可逆光存储性能的相变材料, 其中 Ge-Sb-Te 化合物半导体材料最具有代表性, 是当今相变光盘中研究最多的一种^[2]。

为了改善 Ge-Sb-Te 相变材料光存储性能, 早期曾有实验尝试 Ge-Sb-Te 相变材料中掺入高熔点物质 Cr-Te 得到 Ge₂Sb₂Te₅-Cr₄Te₅ 系统抑制了物质流写-擦循环次数可达 2×10^4 次^[3]。Ge-Sb-Te 光盘材料中掺入少量 Ag, 对提高调制度、降低写入功率有利^[4]。Ge-Sb-Te 相变材料中掺入氮后, 使记录灵敏性、膜的刚性提高和写-擦循环性改善^[5]。Lee 等人^[6]发现 Ge₄₀Sb₁₀Te₅₀ 掺入适量的硼后, 能改变材料的折射率和消光系数, 导致反射率对比度提高。Zhou 等人^[7]在 Ge-Sb-Te 中掺入原子分数为 0.02 的氧时, 成核率增加, 完全结晶时间减少。当掺入氧高于 0.02, 由于氧原子重排, 则成核率下降, 完全结晶时间增加。但对于掺杂氧的 Ge-Sb-Te 相变薄膜 (Ge-Sb-Te-O 薄膜) 的光学性质研究却未见报道。

本文将给出这方面的新近研究成果。

2 实验方法

2.1 样品制备

氧掺入 Ge-Sb-Te 薄膜样品采用射频溅射方法在室温下制备, 利用调节氧分压来控制薄膜中的氧含量。Ge-Sb-Te (Ge₂Sb₂Te₅) 合金靶由日本三菱材料提供。基片选择两面抛光的 K₉ 玻璃基板, 直径和厚度分别为 30 mm 和 1.2 mm。样品 0 #、1 #、2 #、3 # 和 4 #, 制备时氧分压分别为 0、0.05 Pa、0.10 Pa、0.15 Pa 和 0.20 Pa。溅射工艺参量列于表 1。

Table 1. Sputtering parameters

target	Ge-Sb-Te
target diameter / mm	200
substrate	K ₉ glass
sputtering gas	Ar (99.999%), O ₂ (99.999%)
sputtering gas pressure / Pa	0.6
sputtering background pressure / Pa	below 6.0×10^{-4}
sputtering power	150 W

对制备的薄膜在 275 °C 的温度下进行热处理: 在真空度为 30×10^{-4} Pa 的真空退火炉中通入氩气, 以 10 °C/min 的加热速率升温至 275 °C, 然后保温 30 min 后随炉自然冷却至室温。

2.2 薄膜样品的光学性质测量

用 PERKIN ELMER 制备的 UV/VIS Spectrometer Lambda 2s 光谱仪测量了薄膜的透过和反射光谱, 测量范围为 400 nm ~ 800 nm。薄膜样品的光学常数采用 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪进行测量, 测

* 国家自然科学基金 (59832060) 资助课题。

E-mail: gusipeng@hotmail.com

收稿日期: 2001-10-11; 收到修改稿日期: 2001-11-02

量光谱范围为 400 nm ~ 800 nm ,测量时对同一样品采用 60°、65°和 70°三组光源入射角进行扫描 ,得到的数据再利用 Film Wizard 软件进行拟合计算得到薄膜折射率、消光系数和厚度。利用 D/MAX2550V X 衍射分析仪对热处理前后薄膜的结构变化进行了测定。

3 结果和讨论

3.1 薄膜的厚度与溅射时间的关系

图 1 为薄膜厚度与溅射时间的关系图。薄膜材料为 $Ge_2Sb_2Te_5$,溅射功率为 150 W ,溅射气压为 0.6 Pa ,背景气压低于 6.0×10^{-4} Pa ,厚度由 Alpha-Step 台阶仪测出。从图 1 中可以看出 ,Ge-Sb-Te 薄膜的厚度与溅射时间呈线性关系。在本文制膜条件下由上图关系推出样品在溅射时间为 13 min 时 ,膜厚约为 100 nm ,而由椭圆偏振光谱仪拟合出薄膜厚度 (0 #、1 #、2 #、3 # 和 4 #) 分别为 : 98 nm、103 nm、104 nm、109 nm 和 110 nm ,各样品膜厚度基本一致 ,由此发现掺入氧后溅射镀膜工艺参量对膜厚度的影响并没有发生大的变化。

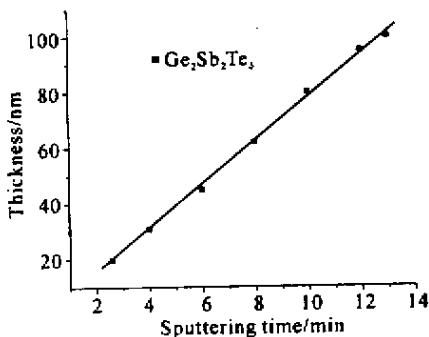


Fig.1 Dependence of thickness of the films on sputtering time

3.2 薄膜的光学常数

氧掺入 Ge-Sb-Te 相变薄膜的光学常数 (n, κ) 对于研究薄膜的光存储特性具有重要的意义。

不同氧含量的 Ge-Sb-Te-O 薄膜的折射率 n 和消光系数 κ 随波长变化如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出 ,所有样品的折射率随着波长的增大先增大后减少 ,最大值随着氧分压的增加向短波长移动 样品的折射率随着氧分压的增大相应的减小 0 # 样品的折射率小于 1 # 和 2 # 样品 ,大于 3 # 和 4 # 样品 ;图 2(b) 是不同氧含量的 Ge-Sb-Te 薄膜消光系数 κ 随波长变化。由图发现 ,样品消光系数的变化趋势是随着波长的增加而减小 ,随着氧分压增加样品消光系数减少。

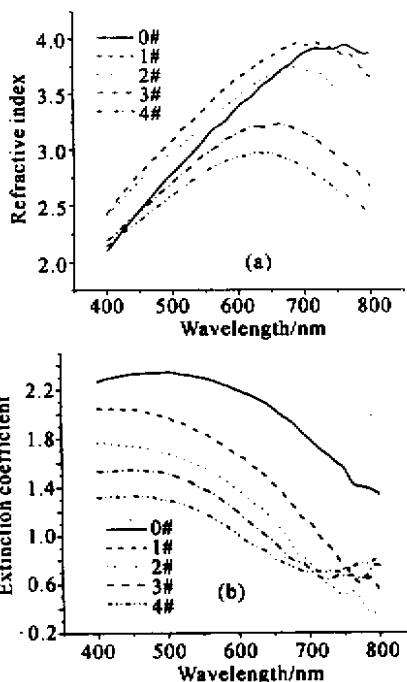


Fig.2 Wavelength dependence of refractive indices (a) and extinction coefficients (b) of Ge-Sb-Te films with different oxygen content

3.3 薄膜的光谱特性

不同分压的氧掺入 Ge-Sb-Te 薄膜反射率 R 和透过率 T 随波长变化如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出随着氧分压的增加样品反射率减少 ,说明氧的掺入会减少样品的反射率。图 3(b) 中透过率随着波长的增加而增大 ,且随着氧分压的增加而增大 ,特

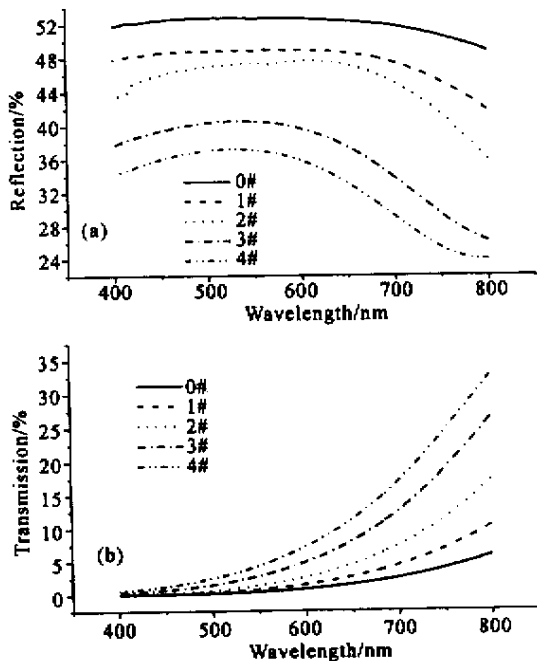


Fig.3 Reflection (a) and transmission (b) spectra of the Ge-Sb-Te films with different oxygen content

别在长波长端变化更为明显,在短波长时差别很小,随着波长的增加差别逐渐增大。

图 4 为热处理前后薄膜反射率和透过率的变化。由图 4(a)可以看出,随着氧含量的增加,反射率差值减少。0#、1#和 2# 样品的退火前后反射率差值为正值且 1# 样品的反射率差值最大,3#和 4# 在大部分可见光范围内为负值。在图 4(b)中热处理后 0#、1#和 3# 样品的透过率减少,3#和 4# 样品在短波长有稍微增加,而大部分在可见光范围内是减少的。

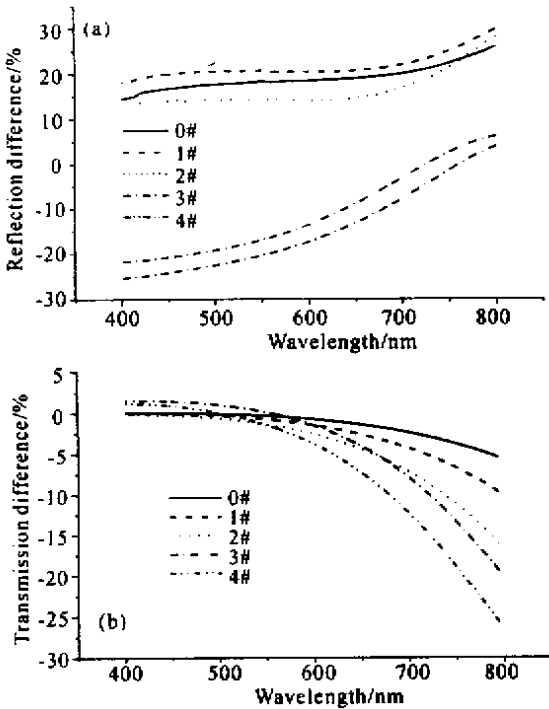


Fig.4 Wavelength dependence of reflection difference (a) and transmission difference (b) of different oxygen-doped Ge-Sb-Te films between the as-deposited and heat-treated states

氧掺入对薄膜光学常数的影响可以用薄膜内应力场的变化来解释。因为氧原子的体积远小于 Ge、Sb 和 Te 原子,氧原子不能完全取代它们;又 Ge-Sb-Te 四面体空隙太小,氧原子不能完全进入,因此氧掺入扭曲了晶胞形状及增加了晶格常数,在薄膜内增加了应力场,从而改变了晶格的内部势能,使得约束弱的电子轨道的形状和尺寸发生变化。对于一些小的应力,光学常数的变化直接正比于应力的变化^[8]。因此氧掺入使薄膜的光学常数和光谱性质发生了很大的变化。

热处理前后薄膜的 X 射线衍射(XRD)如图 5 所示,图 5(a)为退火前沉积态各氧含量薄膜(0#、1#、2#)的 X 射线衍射图,表明沉积态薄膜基本上

是非晶态。图 5(b)各氧含量薄膜(0#、1#、2#、3#)在 275 °C 真空退火后的 X 射线衍射图,各种薄膜热处理后相对于退火前有明显的衍射峰。说明经过退火处理后薄膜发生了非晶态到晶态的相变,从而导致材料光学性质(n, κ)发生变化,引起薄膜光谱变化。

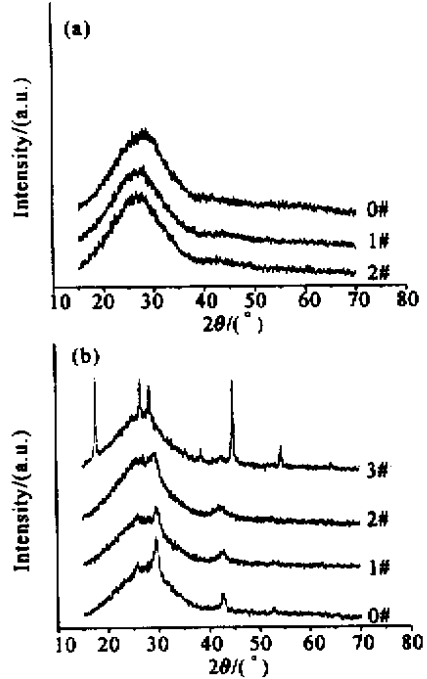


Fig.5 XRD spectra of the films with different oxygen content in the (a) as-deposited and (b) heat-treated states

反射率对比度(C)是衡量材料光存储性能的重要参数。其表达式为:

$$C = 2 \times \frac{R_f - R_i}{R_f + R_i} \times 100\% ,$$

式中 R_i 为写入前材料(晶态)的反射率, R_f 为写入后(非晶态)的反射率。一般来说, C 值越大,材料的潜在光存储性能越好。

图 6 为退火前后反射率对比度(C)随波长的变

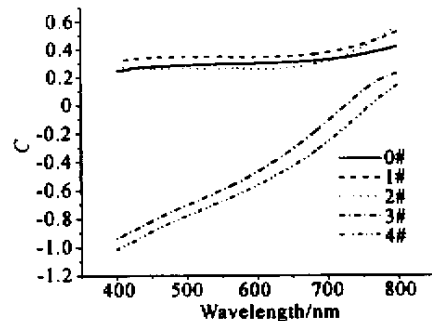


Fig.6 Wavelength dependence of reflectivity contrast of the films between the as-deposited and heat-treated states

化情况。总的趋势是样品反射率对比度随着波长的增加而增加。但 0 #、1 # 和 2 # 样品变化较为平缓, 1 # 样品的变化最大, 变化范围大致为 31% ~ 38%。其中在 500 nm 附近反射率对比度为 35% 左右, 说明掺入氧后该材料是一种优良的短波长记录介质。反射率对比度(C)在氧分压为 0.05 Pa 时最大, 随着氧分压的进一步增加反射率对比度反而减少, 说明适当的氧掺入可以提高 Ge-Sb-Te 相变材料的光存储性能。

结论 掺入氧与没有掺入氧的 Ge-Sb-Te 相变薄膜相比, 溅射镀膜工艺参量对膜厚度的影响并没有发生大的变化。氧掺入使薄膜内应力场发生了变化, 从而导致薄膜光学常数相应地发生了很大变化。热处理后氧掺入 Ge-Sb-Te 相变薄膜的光谱性质发生明显的变化, 导致反射率对比度的变化。掺入氧时的氧分压在 0 ~ 0.20 Pa 范围内能增加晶态和非晶态反射率差值, 特别是在 400 nm ~ 600 nm 之间氧分压为 0.05 Pa 左右反射率对比度最好, 说明适当掺入氧可以提高 Ge-Sb-Te 薄膜的反射率对比度, 改善其光存储性能。

参 考 文 献

- [1] Feinleib J, Deneufville J, Moss S C *et al.*. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**(6): 254 ~ 257
- [2] Gan Fuxi, Ruan Yu, Li Wei-quan *et al.*. (数字光盘存储技术). Beijing: Science Press, 1998. 209 ~ 231 (in Chinese)
- [3] Hirotsune A, Miyauchi Y, Terao M. New phase-change rewritable optical recording film having well suppressed material flow for repeated rewriting. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(18): 2313 ~ 2314
- [4] Men Liqiu, Tominaga J, Fuji H *et al.*. High-density optical data storage using scattering-mode super-resolution near-field structure. *Proc. SPIE*, 2000, **4085**: 204 ~ 207
- [5] Kim M R, Seo H, Jung T H *et al.*. Microstructure-property relationship in nitrogen doped Ge₂Sb₂Te₅ phase-change optical recording media. *Proc. SPIE*, 1998, **3401**: 259 ~ 262
- [6] Lee C M, Chin T S, Huang Y Y *et al.*. Optical properties of Ge₄₀Sb₁₀Te₅₀B_x ($x = 0 \sim 2$) films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(11): 6369 ~ 6371
- [7] Zhou G, Fu Z, Jacobs B A J. High performance media for phase change optical recording. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3B): 1625 ~ 1628
- [8] Lee H, Biswas D, Klein M V *et al.*. Study of strain and disorder of In_xSa_{1-x}(GaAs graded GaP) ($0.25 \leq x \leq 0.8$) using spectroscopic ellipsometry and raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(10): 5040 ~ 5051

Optical Properties of Oxygen-Doped Ge-Sb-Te Phase-Change Films

Gu Sipeng Hou Lisong Liu Bo

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

Chen Jing

(National laboratory of infrared physics, Shanghai Institute of technical physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

(Received 11 October 2001; revised 2 November 2001)

Abstract: Optical properties of monolayer oxygen-doped Ge-Sb-Te thin films prepared by RF-sputtering method were studied in the region of 400 nm ~ 800 nm, including refractive index, extinction coefficient, reflection and transmission spectra. The results indicated that larger reflectivity contrast can be achieved by appropriate doping of oxygen, thus the recording properties of the Ge-Sb-Te film material can be improved by the oxygen-doping.

Key words: Ge-Sb-Te films; oxygen-doping; optical properties; optical storage