

文章编号: 0253-2239(2010)04-1135-05

# SiSb 相变薄膜的激光初始化研究

黄 欢 王 阳\* 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

**摘要** 利用直流磁控溅射法将 SiSb 薄膜沉积到聚碳酸酯光盘盘基上, 利用相变光盘初始化仪分别在 400, 500, 600, 700, 800 和 1200 mW 的激光功率下将光盘初始化。比较了在不同激光功率下 SiSb 薄膜在 300~800 nm 波段的反射率变化情况。研究表明, 随着初始化激光功率的提高, SiSb 薄膜的反射率和反射率对比度逐渐增加。在 400~800 nm 波长范围内, SiSb 薄膜在 1200 mW 激光初始化下高达 30%~35% 的反射率对比度, 说明此相变薄膜是一种有前途的新型光存储材料。将沉积态与 400, 800 和 1200 mW 初始化后的 SiSb 薄膜进行 X 射线衍射分析, 研究表明, 沉积态的 SiSb 为非晶态, 激光初始化后的样品发生了不同程度的晶化, 激光功率越高, 晶化程度越高, 晶化相为 Sb 的六方晶系菱形中心结构。

**关键词** 相变材料; 新型光存储材料; 初始化; 反射率; X 射线衍射; SiSb 薄膜

中图分类号 O792 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103004.1135

## Laser Initialization Study of Novel SiSb Phase Change Films

Huang Huan Wang Yang Gan Fuxi

(Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract** SiSb films are deposited on the polycarbonate optical discs by direct current magnetron sputtering technology. Discs with SiSb films are initialized at laser power 400, 500, 600, 700, 800, 1200 mW, respectively, by phase change optical disc initializer. The transformation of reflectivity at wavelength from 300 nm to 800 nm of films initialized at different laser power is compared. The results illustrate that reflectivity and reflectivity contrast of SiSb films increase gradually with the enhancement of initializing laser power. Reflectivity contrast of the novel SiSb films initialized at laser power 1200 mW is as high as 30%~35%, which indicates novel SiSb phase change material is a promising material for optical data storage. X-ray diffraction is performed on the as-deposited SiSb films and those laser-initialized at laser power 400, 800, 1200 mW, respectively. The study shows that the as-deposited SiSb is amorphous state, crystallization to different extent in the samples initialized at different laser power takes place, and the higher the laser power is the higher the degree of crystallization in the samples. Crystallization phase of the samples is hexagonal rhomb-centered structure of antimony, which is similar to the structure of thermal annealing SiSb films reported by other papers.

**Key words** phase-change materials; novel optical data storage materials; initialization; reflectivity; X-ray diffraction; SiSb films

## 1 引 言

自从 Ovshinsky<sup>[1]</sup>发现硫系化合物材料能够发

生高阻态和低阻态之间的可逆转变后, 对其相变特性的研究就得到了极大的关注, 其中尤以 Ge-Sb-Te

收稿日期: 2009-06-01; 收到修改稿日期: 2009-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(50502036, 60644002, 50872139)、国家纳米科技重大项目(2007CB935402)和中国科学院重要方向性项目(KJXC2. YW. M06)资助课题。

作者简介: 黄欢(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事光存储相变材料机理方面的研究。E-mail: huanghuan@siom.ac.cn

导师简介: 干福熹(1933—), 男, 中国科学院院士, 主要从事光学材料及非晶态物理等方面的研究。

E-mail: fxgan@mail.shenc.ac.cn(中国光学学会会员号: 21551)

\* 通信联系人。E-mail: ywang@siom.ac.cn

合金的研究最为热门。Ge-Sb-Te 目前已经成功应用于可擦重写光盘<sup>[2]</sup>,在非易失性存储<sup>[3,4]</sup>方面也有很好的应用前景。但是,Ge-Sb-Te 系统应用于非易失性相变存储器(PCRAM)目前还有些问题需要解决:1)存储功率的问题,Ge-Sb-Te 材料相变要想实现大规模应用,还需要不断降低其功率消耗<sup>[5~7]</sup>;2)Te元素在电极中的扩散,会降低 Ge-Sb-Te 材料作为存储介质的使用寿命<sup>[8]</sup>;3)Ge-Sb-Te 相变前后有较大的体积变化<sup>[9,10]</sup>,会导致材料和电极之间的接触问题;4)材料中所含的 Te 元素是有毒元素<sup>[11]</sup>。因此研究新的、高性能的相变材料仍然是一项紧迫而有意义的工作。最近,Zhang Ting 等发展了 SiSb 二元材料作为 PCRAM 中的相变介质,对其热学和电学特性进行了研究,对比发现其在某些方面具有比 Ge-Sb-Te 更好的特性<sup>[11~13]</sup>,如高的热稳定性、小的密度变化和轻微的界面扩散等。目前对 SiSb 相变薄膜光学特性的研究还未见报道,因此研究了

SiSb 薄膜的激光致相变特性,比较了激光初始化前后光学反射率和晶体结构的变化。研究表明, SiSb 有前途成为一种新型的光存储材料。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜的制备

沉积态 SiSb 薄膜通过在 Sb 靶上贴硅片,直流溅射得到。直流溅射设备为中国科学院沈阳科学仪器厂制造的 DCJ-III 型多靶磁控溅射仪, Sb 靶直径为 180 mm,底部循环水冷却。工作气体是纯度为 99.999% 的氩气,背景气压低于  $1.6 \times 10^{-3}$  Pa,溅射气压为 0.6 Pa,溅射功率为 105 W。

薄膜沉积在聚碳酸酯的光盘盘基上,图 1(a)是在 Sb 靶上贴硅片的示意图,图 1(b)是直流磁控溅射原理图。

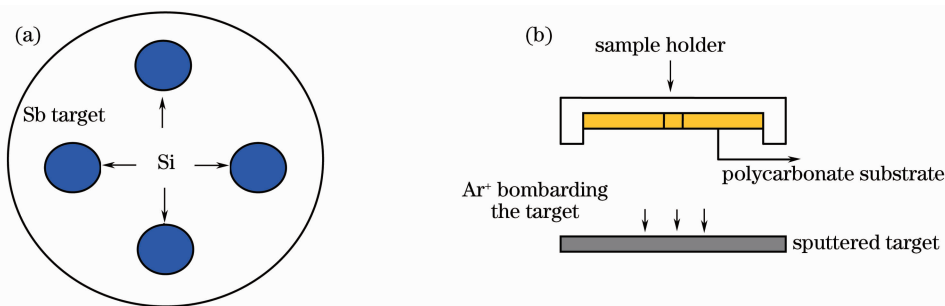


图 1 SiSb 薄膜制备原理图

Fig. 1 Principle of SiSb film preparation

### 2.2 膜厚的测量

薄膜的厚度是用 Alpha-step500 (Tencor America 公司)表面形貌分析仪测定的。测得膜厚为 76.5 nm。

### 2.3 薄膜成分测量

薄膜的成分采用扫描电镜(型号: JSM-6360LA)的 EDS 组件进行测量,测得 Si:Sb 的原子比为 15:85。

### 2.4 薄膜的激光晶化

利用日本日立公司制造的 POP120-5F 型相变光盘初始化仪对光盘进行初始化<sup>[14]</sup>,初始化仪的激光光斑大小为  $1 \mu\text{m} \times 192 \mu\text{m}$ (半峰全宽 1800 mW),波长为 810 nm,初始化采用恒定线速度模式,光盘每转一圈向外移动  $20 \mu\text{m}$ ,初始化条件为:转速为 4 m/s 时,功率分别在 400~1200 mW 区间内对光盘上的沉积态 SiSb 薄膜进行激光晶化。

### 2.5 薄膜的光谱测量

激光晶化和沉积态薄膜的反射光谱是在室温、正入射条件下,采用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 光谱仪测得的。

### 2.6 薄膜的 X 射线衍射测量

采用 D/max2550V 型 X 射线衍射仪(XRD)对不同功率激光初始化后的薄膜和沉积态的薄膜的结构进行测定,衍射条件:Cu 靶, Ka 射线,加速电压为 40 kV,加速电流为 200 mA。

## 3 结果和讨论

分别用 400, 500, 600, 700, 800 和 1200 mW 的激光功率对沉积态的 SiSb 薄膜进行初始化,测得薄膜在波长 300~800 nm 范围内的反射率,如图 2 所示。结果表明,沉积态 SiSb 薄膜在 300~800 nm 波段内反射率在 46%~51% 范围内变化。在 300~

410 nm 内,反射率逐渐增大,随后反射率逐渐下降,但下降很平缓。在不同激光功率初始化后 SiSb 薄膜的反射率有不同程度的提高,初始化激光功率越高,反射率对比沉积态增加越多。在 300~800 nm 的波长范围内,各激光功率初始化的 SiSb 薄膜的反射率变化都是先增加后减少。300~500 nm 过程反射率增加,500~800 nm 范围,反射率稍有减小,400~800 nm 范围,各薄膜反射率变化范围更小,表明在 400~800 nm 的波长范围内,波长变化对反射率的影响不大。

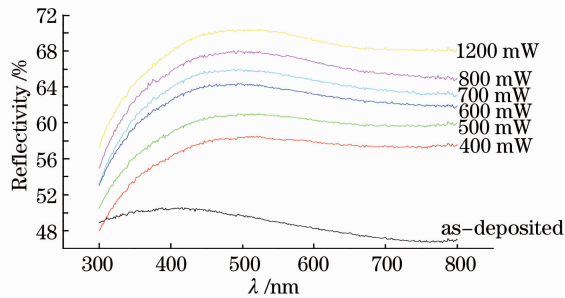


图 2 沉积态 SiSb 薄膜和不同激光功率初始化后薄膜在波长范围为 300~800 nm 的反射率变化情况图

Fig. 2 Reflectivity as a function of wavelength between 300 nm and 800 nm of SiSb films as-deposited and initialized by different laser powers

为了更清楚地表明不同功率激光初始化作用下 SiSb 反射率变化和沉积态薄膜反射率的差别,引入反射率对比度的概念。其定义为<sup>[15~18]</sup>

$$C = \frac{R_i - R_s}{(R_i + R_s)/2} \times 100\%,$$

式中  $R_i$  表示激光初始化后 SiSb 薄膜的反射率,  $R_s$  表示沉积态 SiSb 薄膜的反射率。图 3 显示了激光初始化功率分别为 400, 500, 600, 700, 800 和 1200 mW 的薄膜和沉积态薄膜的反射率对比度。由图可知,在 300~800 nm 范围内,反射率对比度都是增加的,初始化激光功率越高,反射率对比度越大。在 400~800 nm 波长范围内(这覆盖了目前所有光存储器所使用的工作光波波长),400 mW 激光初始化 SiSb 薄膜的反射率对比度从 400 nm 的 10.87% 上升到 800 nm 的 18.31%, 反射率对比度上升了 7.4%; 在 1200 mW 初始化激光功率条件下,从 400 nm 处的 29.61% 上升到 800 nm 处的 36.79%, 反射率对比度上升了 7.2%。说明随着初始化功率的增加,在 400~800 nm 波长范围内对比度变化的相对幅度基本不变,这说明激光初始化功率增加, SiSb 薄膜的反射率呈整体增加的趋势,反射率变化趋势基本保持不变。

为了更直观地了解 SiSb 薄膜的反射率对比度

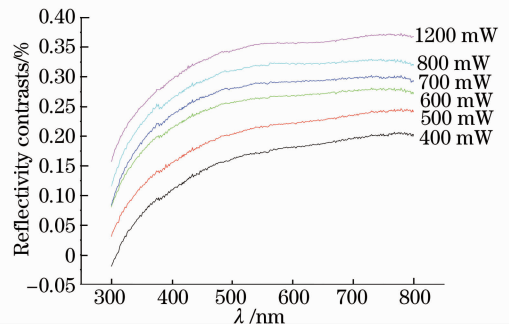


图 3 不同激光功率初始化 SiSb 薄膜反射率对比度在 300~800 nm 范围内的变化

Fig. 3 Reflectivity contrasts as a function of wavelengths between 300 nm and 800 nm of SiSb films initialized by different laser powers

的特点,选取 780, 650 和 405 nm 波长处(分别对应着 CD, DVD 和 BD 的存储波长)对应的反射率对比度,研究它们和初始化激光功率的关系,如图 4 所示。

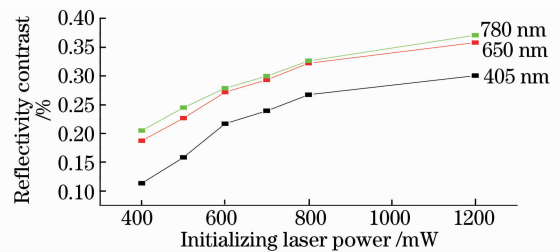


图 4 不同初始化激光功率作用后 SiSb 薄膜在不同波长处的反射率对比度

Fig. 4 Reflectivity contrasts of SiSb films initialized at different laser power at different wavelengths

对于同一反射光波长下,随着初始化激光功率的增加,反射率对比度增加。对于同一功率下,反射光波长越长,反射率对比度越大。其中对比 405 nm 波长,650 nm 波长处的反射率对比度增加了 6%~7%, 而从 650~780 nm 波长,反射率对比度增加不超过 2%。为了弄清楚激光作用前后薄膜结构的变化,选取了沉积态,400, 800 和 1200 mW 激光功率初始化后的薄膜进行 XRD 测量,图 5 所示为 XRD 测量结果。

对照晶化 Sb 的粉末衍射文件(PDF) 35-0732 分析结果表明, SiSb 薄膜从沉积态到激光初始化,发生了从非晶态到晶态的相变。沉积态 SiSb 薄膜是非晶态,激光初始化后 SiSb 薄膜发生晶化,在薄膜中形成 Sb 的六方晶系菱形中心结构,这与文献[11]和文献[19]中报道的 SiSb 热退火形成的晶态相类似。需要说明的是,在图 5 沉积态和晶化态中出现的整体的 XRD 衍射曲线的形状是由衬底材料

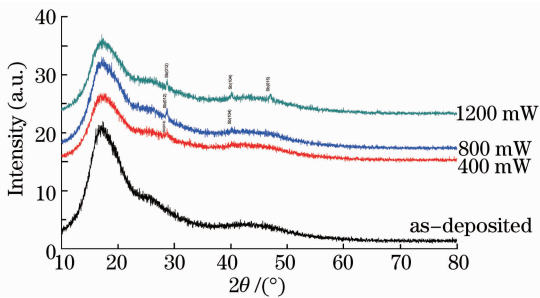


图 5 沉积态和激光初始功率分别为 400, 800 和 1200 mW 时薄膜的 XRD 衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns for as-deposited film and films initialized by laser at 400, 800 and 1200 mW, respectively

聚碳酸酯引起的, 测试没有沉积任何薄膜的空白聚碳酸酯盘片的 XRD 图, 如图 6 所示。

比较功率 400, 800 和 1200 mW 激光初始化后 SiSb 薄膜的 XRD 图样发现, 初始化激光功率为 400 mW 的 SiSb 薄膜 XRD 可以明显观察到 Sb

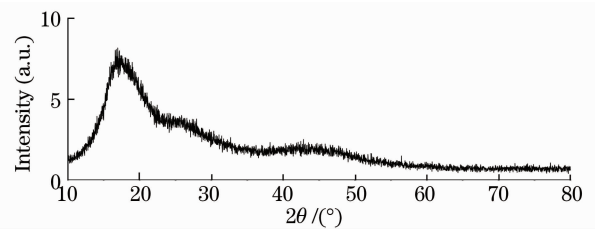


图 6 空白盘基(聚碳酸酯)X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of blank DVD disc (polycarbonate)

(012)的衍射峰, 初始功率为 800 mW 的 SiSb 薄膜 XRD 图样中可以观察到 Sb(012)和 Sb(104), 初始化激光功率为 1200 mW 的 SiSb 薄膜 XRD 图样中可以明显观察到 Sb(012)和 Sb(104)以及 Sb(015)衍射峰。

根据激光功率 1200 mW 初始化后的 SiSb 薄膜的 XRD 图样峰计算出晶化 Sb 的晶格常数, 并和 PDF 35-0732 的晶化 Sb 做了比较, 结果如表 1 所示。结果说明, 激光初始化后的薄膜 SiSb 中产生晶态 Sb 结构。

表 1 粉末衍射文件 35-0732 -晶化 Sb 和 1200 mW 激光初始化 SiSb 薄膜的衍射峰位置和晶格常数对比

Table 1 Contrast positions of XRD peaks and lattice constants for crystalline antimony in powder diffraction file (PDF) 35-0732 and crystalline Sb-rich SiSb films initialized by laser at 1200 mW

Crystalline Sb in PDF35-0732				Crystalline Sb in Si <sub>15</sub> Sb <sub>85</sub> film			
{hkl}	012	104	015	{hkl}	012	104	015
2θ/(°)	28.69	40.08	47.069	2θ/(°)	28.74	40.16	46.98
d/(10 <sup>-10</sup> m)	3.11	2.25	1.93	d/(10 <sup>-10</sup> m)	3.10	2.24	1.93
a/(10 <sup>-10</sup> m)		4.30		a/(10 <sup>-10</sup> m)		4.29	
c/(10 <sup>-10</sup> m)		11.27		c/(10 <sup>-10</sup> m)		11.27	

比较三个不同初始功率图样中 Sb(012)峰可以发现, Sb(012)峰的强度有所增加, 峰宽有所减小, 如图 7 所示, 定性说明了随着初始化激光功率的增加, SiSb 中 Sb 的晶化程度增加, 晶粒增大。可能是导致不同功率激光初始化后 SiSb 薄膜反射率和反射率对比度增加的主要原因。

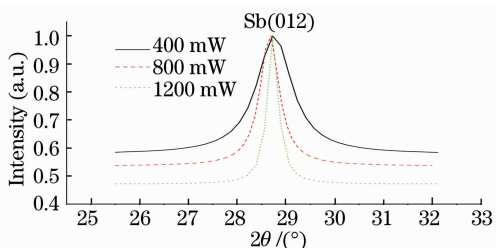


图 7 激光初始功率分别为 400, 800 和 1200 mW 时薄膜 Sb(012)X 射线衍射峰归一化拟合图

Fig. 7 Normalized X-ray diffraction patterns (after data fitting) of Sb(012) for films initialized by laser at 400, 800 and 1200 mW, respectively

## 4 结 论

通过对沉积态和不同激光功率初始化后的薄膜在波长 300~800 nm 的反射率及 XRD 实验研究发现:

1) 在 300~800 nm 波长范围内, 沉积态和激光初始化 SiSb 薄膜反射率变化趋势都是先增加后减小, 在 400~800 nm 范围内, 反射率变化趋势较平缓。SiSb 薄膜在 1200 mW 激光初始化下高达 30%~35% 的反射率对比度, 说明此相变薄膜是一种有前途的新型光存储材料。

2) 沉积态的反射率低于激光初始化后 SiSb 薄膜的反射率。随初始化激光功率增大, SiSb 薄膜反射率增加, 反射率对比度也增加。在波长 300~800 nm 范围内, 反射率对比度随波长也逐渐增加。

3) 对沉积态和激光初始化 SiSb 薄膜进行的 XRD 分析发现, 沉积态薄膜为非晶态, 激光初始化薄膜中形成六方的晶态结构, 随着初始化激光功率的增加, 晶化程度增强, 晶粒增大。这可能是导致

SiSb 薄膜反射率随初始化激光功率增加而增加的主要原因。

### 参 考 文 献

- 1 S. R. Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21** (20): 1450~1453
- 2 A. V. Kolobov, J. Tominaga. Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage [J]. *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 2003, **14**: 677~680
- 3 Martijn H. R. Lankhorst, Bas W. S. M. M. Ketelaars, R. A. M. Wolters. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips [J]. *Nature Materials*, 2006, **4**: 347~352
- 4 Agostino Pirovano, Andrea Redaelli, Fabio Pellizzer *et al.*. Reliability study of phase-change nonvolatile memories [J]. *IEEE Trans. Device and Materials Reliability*, 2004, **4**(3): 452~459
- 5 Y. N. Hwang, S. H. Lee, S. J. Ahn *et al.*. Writing current reduction for high-density phase-change RAM [J]. *IEDM Technol. Dig.*, 2003, **3**: 893~896
- 6 F. Pellizzer, A. Pirovano, F. Ottogalli *et al.*. Novel trench phase-change memory cell for embedded and stand-alone non-volatile memory applications [J]. *Symp. VLSI Technol.*, 2004: 18~19
- 7 Lai Stefan. Current status of the phase change memory and its future [J]. *IEDM Tech. Dig.*, 2003, **3**: 255~258
- 8 L. Krusin-Elbaum, C. Cabral, K. N. Chen *et al.*. Evidence for segregation of Te in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films: effect on the "phase-change" stress [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**: 141902
- 9 T. P. L. Pedersen, J. Kalb, W. K. Nkorogé *et al.*. Mechanical stresses upon crystallization in phase change materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(22): 3597~3599
- 10 W. K. Njoroge, H. W. Woltgens, M. Wuttig. Density changes upon crystallization of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.04}\text{Te}_{4.74}$  films [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2002, **20**(1): 230~233
- 11 Zhang Ting, Song Zhitang, Liu Bo *et al.*. Investigation of environmental friendly Te-free SiSb material for applications of phase-change memory [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2008, **23**: 55010
- 12 Zhang Ting, Song Zhitang, Liu Bo *et al.*. Te-free SiSb phase change material for high data retention phase change memory application [J]. *Japanese J. Appl. Phys.*, 2007, **46** (25): L602~L604
- 13 Zhang Ting, Song Zhitang, Wang Feng *et al.*. Advantages of SiSb phase-change material and its applications in phase-change memory [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**: 222102
- 14 Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Study on optical constants of laser-induced crystalline  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  phase-change media [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(10): 1266~1270  
刘 波, 阮 昊, 干福熹. 激光致晶态  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  相变介质光学常数的研究 [J]. *光学学报*, 2002, **22**(10): 1266~1270
- 15 Chen Zhongyu, He Guozhen. Set-up for static test of phase transition materials for optical disks [J]. *Chinese J. Lasers*, 1987, **14**(10): 627~629  
陈仲裕, 何国珍. 相变光盘材料的静态测试装置 [J]. *中国激光*, 1987, **14**(10): 627~629
- 16 Zhang Guangjun, Gu Donghong, Li Qinghui *et al.*. Optical properties and recording performance of the new type  $\text{AgInSbTe}$  phase change film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24** (11): 1464~1468  
张广军, 顾冬红, 李青会等. 新型  $\text{AgInSbTe}$  相变薄膜的光学及记录性能 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(11): 1464~1468
- 17 Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Effect of initialization conditions on the reflectivity and CNR of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  phase-change optical Disk [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **29**(7): 643~646  
刘 波, 阮 昊, 干福熹. 初始化条件对  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相变光盘反射率和载噪比的影响 [J]. *中国激光*, 2002, **29**(7): 643~646
- 18 Zhang Guangjun, Gu Donghong, Gan Fuxi. Properties of crystallization for as-deposited  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Sb}_{51}\text{Te}_{26}$  phase change thin films irradiation upon blue-green laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(11): 1351~1355  
张广军, 顾冬红, 干福熹. 蓝绿激光作用下沉积态  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Sb}_{51}\text{Te}_{26}$  相变薄膜的晶化性能 [J]. *中国激光*, 2004, **31** (11): 1351~1355
- 19 J. R. A. Carlsson, J. E. Sundgren, L. D. Madsen *et al.*. Thermal stability and crystallization of amorphous  $\text{Si}_{(1-x)}\text{B}_x$ ,  $\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x$  and  $\text{Si}_{(1-x)}\text{Sb}_x$  alloy thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **300**: 51~58