

纳秒单脉冲激光诱导 AgInSbTe 薄膜的相变特性

翟凤潇¹ 梁广飞² 王 阳^{2*} 吴谊群²

¹郑州轻工业学院技术物理系, 河南 郑州 450002
²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 利用磁控溅射法在 K9 玻璃基底上制备了 $\text{Ag}_8\text{In}_{14}\text{Sb}_{55}\text{Te}_{23}$ (AIST) 纳米薄膜, 并利用激光抽运-探测技术测量了薄膜的时间分辨反射率变化特性。研究表明, 在合适能量密度的单脉冲纳秒激光脉冲作用下, AIST 薄膜可以快速从沉积非晶态转化为晶态结构, 晶化过程包含中间熔化态。在较低能量密度范围内, 反射率变化量和晶化时间都随能量密度变化呈线性增加趋势。

关键词 薄膜; 抽运-探测; AgInSbTe 薄膜; 纳秒激光脉冲; 相变动力学

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0631006

Phase Change Properties of AgInSbTe Thin Films under Single Nanosecond Laser Pulse Irradiation

Zhai Fengxiao¹ Liang Guangfei² Wang Yang² Wu Yiqun²

¹Department of Technology and Physics, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou, Henan 450002, China

²Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract $\text{Ag}_8\text{In}_{14}\text{Sb}_{55}\text{Te}_{23}$ (AIST) films are deposited on K9 glass substrates by DC magnetron sputtering. A pump-probe system is employed to observe reflectivity change process in real time. The results show that phase transition driven by nanosecond laser pulses can be achieved in a proper fluence range on AIST thin films. The presence of liquid phase is identified by transient reflectivity level between those of the amorphous and crystalline phases. Crystallization time and reflectivity change are linearly proportional to the energy at lower pulse fluences.

Key words thin films; pump-probe; AgInSbTe films; nanosecond laser pulse; phase change dynamics

OCIS codes 310.1860; 310.6860; 210.4770; 320.7100

1 引 言

硫基相变信息存储材料以其优异的结构和可逆变化的能力被广泛地应用到相变存储器件^[1,2]。相变存储机理是:相变存储材料具有两种独立的稳定相结构,即晶态和非晶态^[3]。脉冲激光或者电流能量使材料局域发生相变(晶态-非晶态之间的转变)来实现信息的记录和擦除。晶态和非晶态分别对应于相变存储单元的初始态(擦除态)和记录态。在相

变存储器件中以不同结构的光学或电学性能对比度实现信息的识别。经过大量的研究发现 GeSbTe 和 AgInSbTe(AIST)具有优良的存储性能,被广泛应用于相变光盘存储^[4],也是新型电存储器件 PCRAM 的主要候选存储介质^[5]。但是目前对相变材料的相变机理仍然不完全清楚,对于相变材料独特性质的微观机理解释,仍然没有形成统一的认识^[6,7]。

收稿日期: 2012-01-09; 收到修改稿日期: 2012-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(50872139,61178059)和郑州轻工业学院基金(2010BSJJ031)资助课题。

作者简介: 翟凤潇(1979—),男,博士,讲师,主要从事信息存储材料与技术等方面的研究。

E-mail: fxzhai2008@hotmail.com

* 通信联系人。E-mail: ywang@siom.ac.cn

不同于成核主导的 GeSbTe 材料, AIST 是典型的生长主导型相变存储材料^[8,9]。晶化过程中生长速率大于成核速率导致了生长主导晶化。虽然 AIST 的晶体结构^[10,11]和晶化机理^[9,12]已有报道,但是对非晶态 AIST 薄膜晶化过程的系统研究不多。对于相变材料可以采用常规方法进行结构研究^[13],而相变存储器中信息的记录/擦除是在极端非平衡条件下的瞬态结构转变,对相变过程进行时间分辨动力学的研究将有助于对材料快速相变机制的深入认识。抽运-探测技术是研究超快动力学的常用方法^[14,15]。近期, Huang 等^[16,17]分别采用激光抽运-探测和 X-ray 同步抽运-探测技术针对 AIST 开展了超短脉冲激光(皮秒和飞秒激光)诱导的晶化动力学过程研究。目前的相变存储中,记录和擦除驱动脉宽一般仍在纳秒量级,纳秒激光脉冲和超短激光脉冲相比具有更纯粹的光热效应。本文利用抽运-探测实时反射测量技术,研究了 AIST 纳米薄膜在纳秒脉冲激光作用下快速晶化特性,可为进一步理解其作为相变介质的工作机理和快速相变存储器的设计与应用提供重要参考。

2 实 验

2.1 样品制备

利用高真空磁控溅射仪(沈阳科学仪器厂、JGP560 型),采用 $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ 合金靶制备了 AIST 纳米薄膜膜层结构。样品薄膜制备的具体条件为:真空度气压为 1.5×10^{-4} Pa,工作气压为 0.8 Pa,氩气流量为 80SCCM,直流溅射功率为 150 W 并加 100 V 负偏压。样品薄膜溅射在处理干净的 K9 玻璃基片上,厚度约为 200 nm。沉积态样品经 XRD 测试证实为非晶态结构。

2.2 测试装置

样品的快速相变测试采用自行搭建的抽运-探测实时反射测量装置如图 1 所示^[18],在图中,pump laser:抽运光源,probe laser:探测光,PD:光电探测器,VA:可变衰减器,M:反射镜,L:透镜,F:选择滤波片,DA:示波器,PC:电脑,BS:分光镜。

测试装置中,抽运光为 Nd:YAG 电光调 Q 激光器激发的波长为 532 nm 脉宽为 8 ns 激光脉冲。脉冲频率可以根据需要在 1~20 Hz 之间选择。抽运光经透镜聚焦后正入射到样品的表面,光斑直径约为 0.2 mm。探测光为半导体激光器产生波长 650 nm 的连续激光。能量被衰减的探测光以一定角度(约 45°)经透镜聚焦后入射到样品表面,与抽

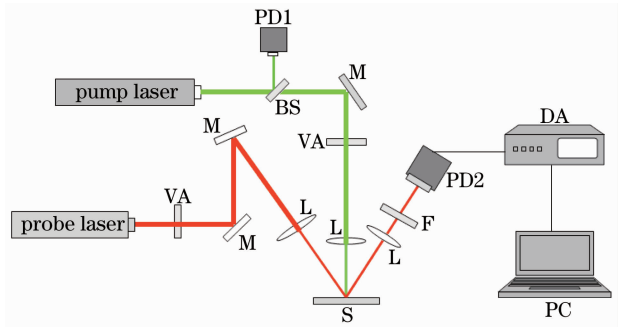


图 1 实时反射率测量装置示意图

Fig. 1 Experimental setup for real time reflectivity measurements

运光束照射中心区域重合。在实验中,抽运光经过可变衰减器和激光光调制电压控制脉冲能量变化。探测光经过能量衰减后(约 0.5 mW)照射到样品上不足以引起表面的任何变化。信号探测系统和数据采集采用 MenloSystems 公司的 FPD510-FV 型高灵敏度快速 PIN 光电探测器和 Tektronix 公司的 TDS3054B 型数字荧光示波器,探测系统总时间分辨率约为 2 ns。单脉冲诱导相变动力学测试时,样品经一个脉冲照射后被移动到新的位置。照射后用光学显微镜观察照射区域表面。

3 结果与讨论

首先改变激光脉冲能量照射样品表面并探测反射率变化。图 2(a)~(c)为不同激光脉冲能量照射时几种典型的相对反射率变化动力学曲线。内插图为与之对应的光学显微图片。相对反射率变化定义为

$$\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \times 100\%, \quad (1)$$

式中 R 为随时间变化的反射率, R_0 为沉积态初始反射率。

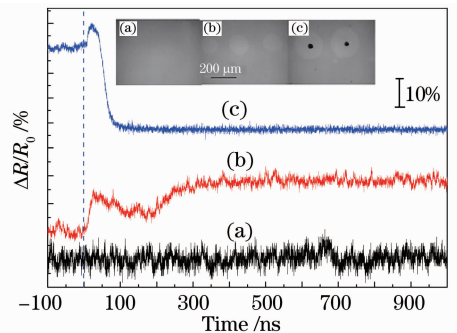


图 2 AIST 在不同能量脉冲作用下的反射变化与光学图片

Fig. 2 Real time reflectivity transients and optical images of AIST films upon irradiation by a single nanosecond laser pulse with different laser fluences

图 2(a)所示为低能量密度(小于 20 mJ/cm^2)激光脉冲抽运时典型的动力学曲线,整个过程,反射率保持不变。从对应的光学显微图片可以看出其表面没有变化,说明由于能量过低,激光作用没有导致样品发生变化;当激光脉冲能量密度在 $20 \sim 45 \text{ mJ/cm}^2$ 之间时,反射率动力学曲线如图 2(b)所示,所对应的光学显微图片显示激光作用的区域光学对比度变化明显,这是因为薄膜从沉积态(非晶态)转化为晶态。激光能量密度过高(大于 45 mJ/cm^2)时,薄膜被蒸发气化,典型的反射率变化曲线如图 2(c)所示,光学图片直接证实了在结晶区域中间已经有明显的膜层烧蚀破坏发生。

实验表明,只有适当的激光脉冲能量密度($20 \sim 45 \text{ mJ/cm}^2$)才可以激发非晶态的 AIST 薄膜转化为晶态结构,因此选择合适的能量激发样品,研究其相变动力学过程。当激光脉冲能量密度为 30 mJ/cm^2 ,得到如图 3(a)所示的晶态结构记录点阵。从光学显微镜直接观察薄膜表面的变化可以看出,晶态结构点阵具有较好的光学对比度。图 3(b)为其中一个记录点的空间灰度分析,从相对强度曲线可以看出,其变化量约为 18%。

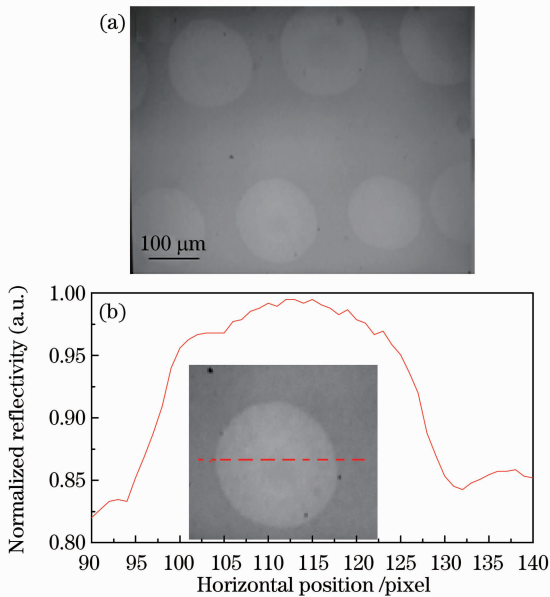


图 3 晶化点的光学图片与灰度分析

Fig. 3 Optical microscope images of crystallized spots and gray intensity

图 4 为激光脉冲能量密度为 30 mJ/cm^2 对应的动力学曲线。样品薄膜被单脉冲照射后能够发生晶化,整个过程可以分为 4 个过程[如图 4(a)所示]: 1) 具有低反射率的沉积态薄膜在激光脉冲的作用下,反射率迅速上升并达到一个较高的反射率水平。

这个过程是由于当激光照射样品时,非晶态薄膜吸收激光能量,并迅速被加热,温度高于晶化阈值后,薄膜开始有部分结晶;2) 当薄膜的反射率达到较高水平后开始下降(最低反射率变化量约为 7%)。这个过程是材料被加热后,在高于熔点温度开始发生熔化现象;3) 反射率的再次升高。这个过程与导热性差的材料的复辉过程有关,当高温的液相材料固化过程中,固化熔放出大量潜热,这些热量不能及时消耗而延长了降温过程,降低或者避免了形成非晶态所需的过冷条件,从而使材料发生结晶现象;4) 当材料复辉之后完全固化形成晶态相后保持稳定的状态,此时反射率将不再变化。

当第 2 个具有相同能量密度(30 mJ/cm^2)的激光脉冲照射同一区域,其反射率变化如图 4(b)所示。当激光作用后,反射动力学曲线迅速减小,相对反射率最小值约为 7%,与第 1 个脉冲作用后引起的过程 2 中反射率变化量最小值相等,随后逐渐升高到与晶态结构反射率几乎相同的高度,反射率升高所需时间与第一个脉冲作用后引起的过程 3 的时间相当,说明薄膜发生了重新晶化。熔化态 Sb 具有介于非晶态和晶态结构之间的反射率^[19,20],在 AIST 薄膜样品中 Sb 原子占 55%,因此样品的反射率变化在很大程度上由 Sb 决定,可以推断图 4(b)中反射率的降低是由于薄膜的熔化造成的。这也进一步说明了图 4(a)所示的反射率曲线动态变化过程是一个包含熔化的晶化过程。

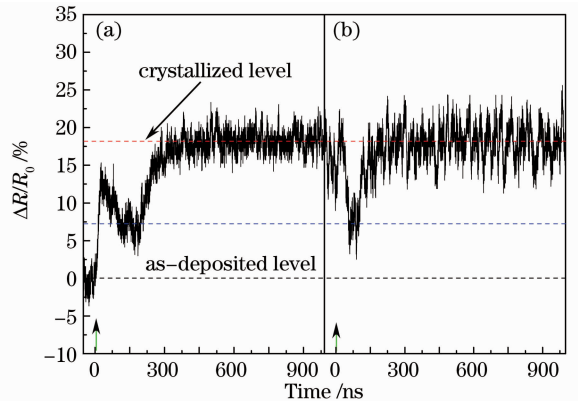


图 4 反射率变化动力学曲线

Fig. 4 Real time reflectivity transients of AIST films

图 5 所示为反射率变化量随激光脉冲能量的变化。从图中可以看到,低能量的激光照射样品不能引起反射率的变化,也就是样品薄膜没有发生相变。在 $20 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$ 能量密度范围内,相对反射率会随着激光能量呈线性增加趋势,最大的反射率变化超过 20%,继续增加激光能量反射率稍有降低,直

至样品发生明显破坏。当激光能量比较低时,材料将首先部分晶化,随着能量的增加,晶化程度越来越高,这表现为相对反射率的逐步增高;如果激光能量足以使薄膜层完全晶化,此时即使再增加能量,相对反射率也不会再增加,样品表面的部分蒸发气化反而会使反射率稍有降低。

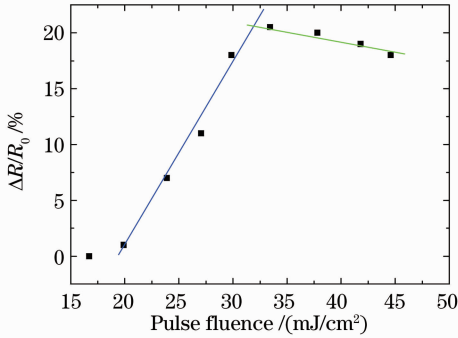


图5 反射率变化随激光脉冲能量的变化关系
Fig. 5 Reflectivity change as function of the laser pulse fluence

定义相变薄膜从受到激光照射开始到达到稳定反射率的时间为晶化时间。图6所示为晶化时间与照射激光能量的关系。从图中可以看出晶化时间在200~920 ns之间变化。在20~30 mJ/cm²脉冲能量密度下,晶化时间是随着能量的增加基本呈线性增加趋势。当能量高于一定值时(大于35 mJ/cm²),晶化时间基本保持不变。对于这种现象,可以认为是不同激光能量造成的熔化层厚度不同形成的,其熔化示意图如图6内插图所示。在低的激光能量下,薄膜在厚度方向上不能完全熔化,材料熔化态固化过程中将有大量的潜热放出,如果这些热量不能及时传导消耗会导致降温时间的延长,材料将发生重新晶化现象即复辉效应^[21,22]。随着能量的增加,熔化层厚度也增加,在冷却固化过程中复辉效应引起的降温时间延长越来越明显,这造成了晶化时间随着能量增加而增加。当激光能量高于某个阈值时,薄膜层将完全熔化,此时固化在整个薄膜厚度范围内进行,最终形成整个膜层的完全晶化,此时反射率和晶化时间都不再发生变化。不同宽度的超短激光脉冲与物质的加热机理也不相同。Sokolowski-Tinren等^[23]报道了用100 fs超快激光脉冲在GeSb中实现了从非晶态到晶态结构的转变,其结构转变过程可以在300 fs时间内完成。在如此短的时间尺度内只能是电子作用的极端非平衡状态下结构转变而不包括熔化过程。虽然没有文献报道,飞秒脉冲诱导的AIST相变应该是电子作用的极端非平衡条件下结

构转变。Huang等^[16]研究了用30 ps激光脉冲诱导的AIST薄膜的相变动力学过程,与本文报道的结果类似,相变动力学也是包括多阶段的过程。然而,当改变皮秒激光脉冲能量时,相变时间基本保持不变。我们认为这是因为皮秒激光的峰值功率足够高从而能够克服AIST成核中心的界面能,此时非晶态的AIST在这种条件下表现出某些成核主导材料的性质。AIST薄膜在纳秒单脉冲作用下发生从非晶态到晶态结构的转变,其转变包括熔化过程,导致晶化时间的延长。通过优化薄膜厚度或者膜层结构控制熔化过程有望缩短相变时间^[16,22],从而提高相变存储器中数据的擦写速度。

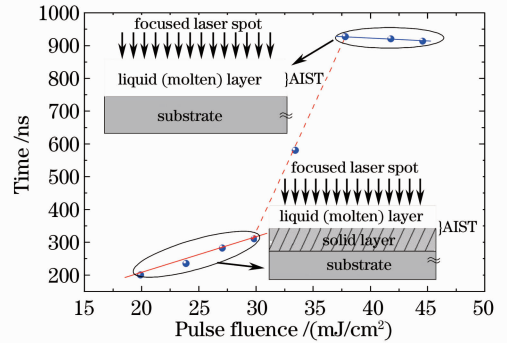


图6 晶化时间及熔化模型

Fig. 6 Crystallization time and molten models

4 结 论

利用激光抽运-探测技术研究了AIST相变薄膜(厚度200 nm)在纳秒激光脉冲(532 nm, 8 ns)作用下的相变特性。在20~45 mJ/cm²脉冲能量密度下,样品可以发生从沉积非晶态到晶态结构的转变,光学反射率变化量最大超过20%。实时反射率测量表明样品的相变动力学包含多个过程,样品熔化后发生固化过程中放出大量潜热,驱动样品发生从融化态到晶态结构的转化。在较低能量密度范围内(20~30 mJ/cm²),反射率变化量和晶化时间都随能量变化基本呈线性增加趋势,最后趋于饱和状态,这可能是样品熔化层厚度不同造成的。最短晶化时间在200~300 ns范围,通过优化薄膜结构控制熔化过程可望进一步缩短相变时间。纳秒激光诱导AIST的相变动力学过程研究可为进一步理解其作为相变介质的工作机理和快速相变存储器的设计与应用提供重要参考。

参 考 文 献

- 1 M. Wutting, C. Steimer. Phase change materials: from material science to novel storage devices[J]. *Appl. Phys. A*, 2007,

- 87(3): 411~417
- 2 A. L. Lacaíta, D. J. Wouters. Phase-change memories[J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2008, **205**(10): 2281~2297
 - 3 S. R. Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **21**(20): 1450~1453
 - 4 M. Wutting, N. Yamada. Phase change materials for rewriteable data storage[J]. *Nat. Mater.*, 2007, **6**: 824~832
 - 5 M. Wuttig. Phase-change materials; towards a universal memory[J]. *Nat. Mater.*, 2005, **4**: 265~266
 - 6 M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi *et al.*. The role of vacancies and local distortions in the design of new phase change materials[J]. *Nat. Mater.*, 2006, **6**: 122~128
 - 7 Z. M. Sun, J. Zhou, A. Blomqvist *et al.*. Fast crystallization of chalcogenide glass for rewritable memories[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(6): 061913
 - 8 H. J. Borg, P. W. M. Blom, B. A. J. Jacobs *et al.*. AgInSbTe materials for high-speed phase-change recording[C]. *SPIE*, 1999, **3864**: 191~193
 - 9 J. Kalb, F. Spaepen, M. Wuttig. Atomic force microscopy measurements of crystal nucleation and growth rates in thin films of amorphous Te alloys[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(25): 5240~5242
 - 10 H. Iwasaki, M. Harigaya, O. Nonoyama *et al.*. Completely erasable phase change optical disc II: Application of Ag-In-Sb-Te mixed-phase system for rewritable compact disc compatible with CD-velocity and double CD-velocity[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(Part 1, No. 11B): 5241~5247
 - 11 H. Tashiro, M. Harigaya, Y. Kageyama *et al.*. Structural analysis of Ag-In-Sb-Te phase-change material[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(Part 1, No. 6A): 3758~3759
 - 12 L. V. Pieterse, M. H. R. Lankhorst, M. V. Schijndel *et al.*. Phase-change recording materials with a growth-dominated crystallization mechanism: A materials overview[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(8): 083520
 - 13 Huang Huan, Wang Yang, Gan Fuxi. Laser initialization study of novel SiSb phase change films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1135~1139
黄欢, 王阳, 干福熹. SiSb 相变薄膜的激光初始化研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1135~1139
 - 14 Ren Naifei, Xu Meiling, Gu Jiafang *et al.*. Analysis of thermalization dynamics on ferromagnetic thin film excited by femtosecond laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2057~2062
任乃飞, 许美玲, 顾佳方等. 飞秒激光作用下铁磁薄膜的热动力学分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2057~2062
 - 15 Zhai Fengxiao, Li Simian, Huang Huan *et al.*. Transient optical response of Bi₂₀Sb₈₀ films induced by picosecond laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(10): 2620~2624
翟凤潇, 李思勉, 黄欢等. Bi₂₀Sb₈₀ 薄膜的皮秒激光脉冲诱导瞬态光学响应[J]. *中国激光*, 2010, **37**(10): 2620~2624
 - 16 H. Huang, F. Y. Zuo, F. X. Zhai *et al.*. Crystallization dynamics of as-deposited amorphous AIST thin film induced by picosecond laser pulses[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, **43**(17): 175401
 - 17 Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim *et al.*. Time-resolved investigation of nanosecond crystal growth in rapid-phase change materials; correlation with the recording speed of digital versatile disc media[J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2008, **1**(4): 045001
 - 18 G. F. Liang, K. Zhang, F. X. Zhai *et al.*. Comparison of optical and electrical transient response during nanosecond laser pulse-induced phase transition of Ge₂Sb₂Te₅ thin films[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **507**: 203~207
 - 19 S. M. Wiggins, W. M. Gawelda, J. Solis *et al.*. Time resolved dynamics of melting and resolidification of Sb thin films under ns and ps laser pulse irradiation[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(8): 4961~4966
 - 20 F. X. Zhai, F. Y. Zuo, H. Huang *et al.*. Optical switch formation in antimony super-resolution mask layers induced by picosecond laser pulses[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2010, **27**(1): 014209
 - 21 J. Siegel, J. Solis, C. N. Afonso. Recalescence after solidification in Ge films melted by picosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(8): 1071~1073
 - 22 J. Siegel, A. Schropp, J. Solis *et al.*. Rewritable phase-change optical recording in Ge₂Sb₂Te₅ films induced by picosecond laser pulses[J]. *Appl. Phys. Lett.*, **84**(13): 2250~2252
 - 23 K. Sokolowski-Tinren, J. Solis, J. Bialkowski *et al.*. Dynamics of ultrafast phase change in amorphous GeSb films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**(17): 3679~3682

栏目编辑: 韩峰