

Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜光学性能和短波长静态记录特性的研究*

方 铭 李青会 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 利用直流磁控溅射制备了单层 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜, 研究了薄膜在 400 ~ 800 nm 区域的反射、透过光谱, 计算了它的吸收系数, 发现薄膜在 400 ~ 800 nm 波长范围内具有较强的吸收. 随着薄膜厚度的增加, 相应的禁带宽度 E_g 也随之增加. 对 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜光存储记录特性的研究发现, 在 514.5 nm 波长激光辐照样品时, 薄膜具有良好的写入对比度, 擦除前后的反射率对比度在 6% ~ 18% 范围内. 对实验结果进行了分析.

关键词 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜; 光存储; 反射率对比度; 光学性能

中图分类号 O484.4⁺1 **文献标识码** A

0 引言

自 70 年代 Ovshinsky^[1] 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 三元系合金是最有应用价值的相变光存储材料之一. 对于 Ge-Sb-Te 体系, 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 Sb₂Te₃ 的连线上^[2]. 此类化合物晶化时不易相分, 晶化速度快, 最短擦除时间为 50 ns. 由于这种化合物的成分对其光存储性能影响极大, 而在之前的许多研究都是以 GeTe 和 Sb₂Te₃ 双靶共溅射制备所需成分的 Ge-Sb-Te 三元系合金薄膜, 其成分不易控制. 本文采用由成都先锋材料公司提供的 Ge₂Sb₂Te₅ 合金靶, 利用直流磁控溅射方法制备 Ge₂Sb₂Te₅ 合金薄膜, 对其光学性能和光存储性能进行了研究.

1 实验方法

1.1 样品制备

Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜样品采用直流磁控溅射方法制备. 基片采用两面抛光的 K9 玻璃基片, 直径和厚度分别为 30 mm 和 1.2 mm. 溅射过程中基片既不加热也不冷却, 真空室本底压强低于 6×10^{-4} Pa, 溅射气压为 0.6 Pa, 采用的溅射功率为 100 W、150 W 和 200 W.

1.2 薄膜样品的性能测量

用 Perkin- Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪测量薄膜的透过率和反射率. 薄膜厚度由 Alpha -

Step 500 台阶仪测出.

采用自制的短波长光学静态记录测试仪(图 1)测量了薄膜的静态记录性能. 该装置采用波长为 514.5 nm 的氩离子激光器. 激光束由声光调制器调制, 输出激光的脉宽和功率可通过计算机控制的可编程脉冲发生器改变. 入射到样品表面的激光束直径小于 1 μ m, 激光功率和脉宽的可变化范围分别

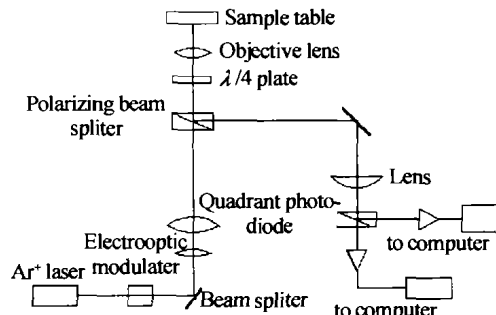


图 1 短波长静态测试仪装置示意图
Fig. 1 Schematic presentation of short wavelength static optical recording tester

为 0.1 ~ 30 mW 和 50 ~ 6000 ns. 用一束 1 mW、300 ns 的激光检测薄膜在激光写入前后的反射率, 反射率对比度 C 定义为^[3,4]

$$C = \frac{2(R_f - R_i)}{(R_f + R_i)}$$

式中 R_f 、 R_i 分别为写入前和写入后薄膜的反射率. 静态测试仪的具体原理可参阅文献[5]、[6].

2 实验结果和讨论

2.1 薄膜厚度与溅射时间、溅射功率的关系

图 2 为薄膜厚度与溅射时间的关系图. 图 2 中给出了在三个溅射功率下的测量结果. 从图中可以看出, Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的厚度与溅射时间呈线性关系. 在溅射时间固定时, 薄膜厚度随溅射功率的增大而增加. 从图 2 中可以得出, 在溅射功率为 100 W、

*国家自然科学基金资助项目(60207005)

Tel: 021-59914810 Email: fangming@siom.ac.cn

收稿日期: 2003-07-14

150 W 和 200 W 的条件下,相应的溅射沉积速率分别为:5.8 nm/min、31.2 nm/min 和 42.2 nm/min.

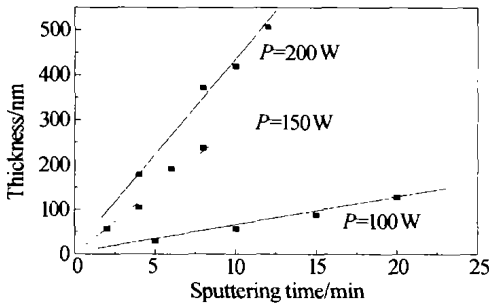


图2 薄膜厚度与溅射时间的关系
Fig.2 Relation between film thickness and sputtering time

2.2 薄膜的光谱特性

图3 为不同厚度的 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜在可见光范围内的反射率,图4 为不同厚度的 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜在可见光范围内的透过率.

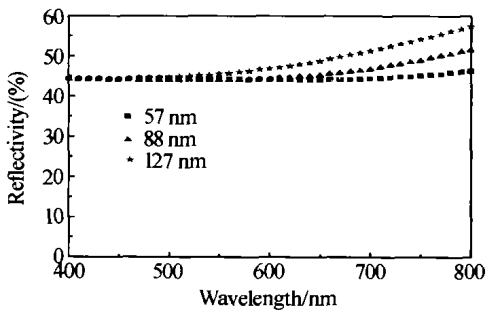


图3 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的反射率曲线
Fig.3 Reflectance spectra of Ge₂Sb₂Te₅ thin films

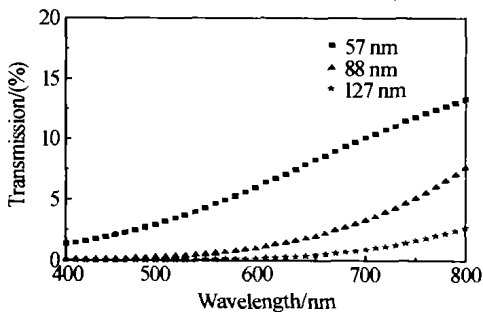


图4 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的透过率曲线
Fig.4 Transmittance spectra of Ge₂Sb₂Te₅ thin films

从图3 和图4 可以看出,沉积态 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜在可见光范围内的反射率随薄膜厚度变化不大;而薄膜厚度越大,透过率就相对较低.而在测量波长范围内,薄膜的反射率和透过率都随着波长的增加而增加.

薄膜的吸收系数可以根据实验测定的反射率 (R) 和透过率 (T) 利用如下的公式计算^[7],即

$$\alpha = (1/d) \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

式中 d 为薄膜厚度.

对于非晶半导体,吸收光谱可以分为三个区域:高吸收区域($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$);指数吸收区($1 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)和起源于缺陷以及杂质的弱吸收区($\alpha \leq 1 \text{ cm}^{-1}$)^[8].

由图3 和图4 的测量结果,Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的吸收系数可以由式(1)计算得出,计算的吸收系数随光子能量 $h\nu$ 的变化如图5 所示,Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的吸收系数在 $1.3 \times 10^5 \sim 7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 之间,属于高吸收区域.

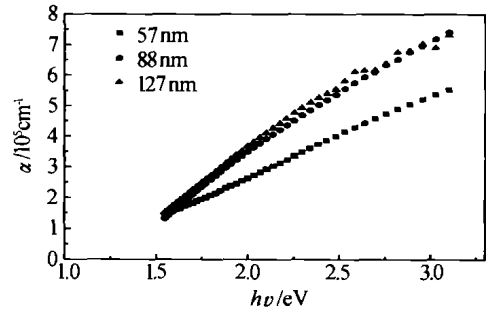


图5 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的吸收系数与光子能量的关系
Fig.5 Relation between absorption coefficient and photon energy for Ge₂Sb₂Te₅ thin films

在高吸收区域,半导体材料的吸收系数 α 与禁带宽度 E_g 之间存在如下关系^[9]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

式中 B 是一个决定于跃迁概率的参数, $h\nu$ 是光子能量, n 是描述跃迁过程的指数; $n = 1/2$ 表示直接允许跃迁, $n = 2$ 表示间接允许跃迁.

Ge₂Sb₂Te₅ 半导体薄膜符合间接允许跃迁模式^[10],因此取 $n = 2$. 用 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图如图6 所示,呈现出良好的线性关系,从图6 中可以得出不同厚度 Ge₂Sb₂Te₅ 半导体薄膜的禁带宽度 E_g . 对于 57 nm、88 nm 和 127 nm 的 Ge₂Sb₂Te₅ 半导体薄膜,禁带宽度 E_g 分别是 0.684 eV、0.753 eV 和 0.810 eV. 随着薄膜厚度的增加,相应的禁带宽度 E_g 也随之增加,在许多硫族化合物薄膜中也存在类似的结果^[11-13]. 这主要是由于沉积态非晶半导体薄膜中存在着未饱和的化学键,这些未饱和键是薄膜中缺陷形成的主要原因,薄膜中的缺陷导致了禁带周围局域能级的形成.随着薄膜厚度的增加,薄膜中的结构变得更加均匀,减少了缺陷和局域能级的数量,因此就提高了禁带宽度 E_g . 所以较厚的薄膜具有相对较高的禁带宽度 E_g .

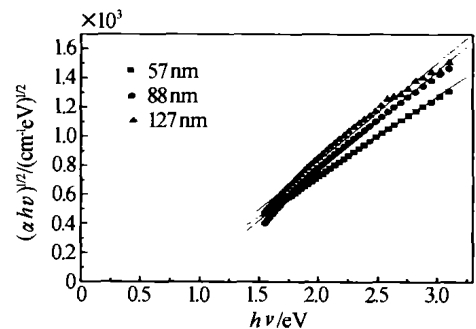


图6 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系
Fig.6 The absorption coefficient plotted as $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus the photon energy $h\nu$ for Ge₂Sb₂Te₅ thin films

2.3 薄膜的静态短波长光存储性能

图7和图8为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜(厚度为57 nm)的静态短波长记录性能的测试结果. 图7为三种脉宽条件下记录功率与反射率对比度的关系, 三条曲线对应的脉宽分别为150 ns、300 ns和500 ns. 随着记录功率的增加, 反射率对比度也随之增大. 在同一记录功率条件下, 脉宽越大, 反射率对比度越大.

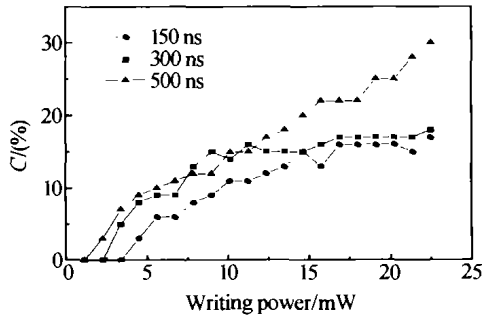


图7 三种脉宽下 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的反射率对比度与记录功率的关系

Fig. 7 Relation between reflectivity contrast and writing power of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film at three different pulse width

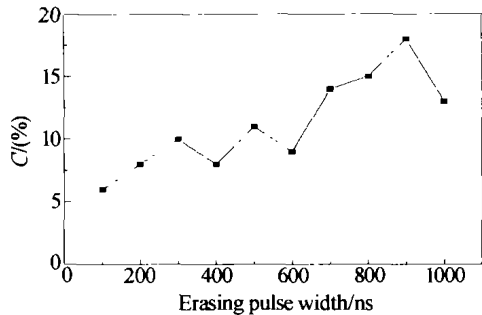


图8 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的擦除对比度与擦除脉宽的关系

Fig. 8 Relation between reflectivity contrast and erasing pulse width

图8是 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的擦除对比度与擦除脉宽的关系曲线. 其中的写入功率为18 mW, 写入脉宽为150 ns; 擦除功率为3.4 mW, 擦除脉宽的变化范围为100~1000 ns. 擦除对比度 C : 6%~18%.

3 结论

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的吸收系数在 $1.3 \times 10^5 \sim 7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 属于高吸收区域, 并且 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的禁带宽度 E_g 随着薄膜厚度的增加而增加. 对于厚度分别为57 nm、88 nm和127 nm的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 半导体薄膜, 禁带宽度 E_g 分别是0.684 eV、0.753 eV和0.810 eV. 通过测量单层 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的静态记录特性发现: 在用较低功率的激光辐照前后可以获得较高的反射率对比度, 擦除前后的反射率对比

度在6%~18%范围内, 说明该材料可以作为短波长光存储记录介质.

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 Chen M, Rubin K A, Mareello V, *et al.* Reversibility and stability of tellurium alloys for optical data storage application. *Appl Phys Lett*, 1985, **46**(8): 734~736
- 3 李青会, 干福熹. Sb掺和对 TeOx 薄膜光学和静态记录性能的影响. 光子学报, 2001, **30**(11): 1421~1424
Li Q H, Gan F X. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(11): 1421~1424
- 4 李青会, 顾冬红, 干福熹. TeOx 薄膜结构及短波长静态记录特性的研究. 光子学报, 2001, **30**(4): 468~472
Li Q H, Gu D H, Gan F H. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(4): 468~472
- 5 陈仲裕, 何国珍. 相变光盘材料的静态测试装置. 中国激光, 1987, **14**(10): 627~629
Chen Z Y, He G Z. *Chinese Journal Laser*, 1987, **14**(10): 627~629
- 6 陈仲裕, 甘柏辉, 刘海清. 磁光盘静态测试仪. 光学学报, 1991, **11**(12): 1110~1114
Chen Z Y, Gan B H, Liu H Q. *Acta Optica Sinica*, 1991, **11**(12): 1110~1114
- 7 Di Giulio M, Micocci G, Rella R, *et al.* Optical absorption of tellurium suboxide thin films. *Phys Stat Sol (a)*, 1984, **136**: K101~K105
- 8 Hafiz M M, Moharram A H, Abu-Sehly A A. Characterization of $(\text{As. Te})_{1-x}\text{Se}_x$ thin films. *Appl Phys (A)*, 1998, **66**(2): 217~221
- 9 Lee C M, Chin T S, Huang E Y. Optical properties and structure of tellurium-germanium-bismuth-antimony compounds with fast phase-change capability. *J Appl Phys*, 2001, **89**(6): 3290~3294
- 10 Yao H B, Shi L P, Chong T C, *et al.* Optical transition of chalcogenide phase-change thin films. *Jpn J Appl Phys*, 2003, **42**(2B): 828~831
- 11 Hafiz M M, Abdel-Rahim M A, Abu-Sehly A A. Optical absorption and electrical conductivity of amorphous AsTeGe thin films. *Physica (B)*, 1998, **252**(3): 207~215
- 12 Maan A S, Goyal D R, Sharma G P, *et al.* Optical absorption properties of amorphous Ga-Se-Te alloys. *J Non-Cryst Solids*, 1995, **183**(2): 186~190
- 13 Shabalov A L, Feldman M S. Optical properties of thin GeO_x films. *Phys Stat Sol (a)*, 1984, **83**: K11~K14

Optical Properties and Short-wavelength Optical Recording Properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Films

Fang Ming, Li Qinghui, Gan Fuxi

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

Received date: 2002-07-14

Abstract The optical properties of monolayer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film prepared by dc magnetron sputtering method at the region 400 ~ 800 nm were studied. And the optical absorption coefficients were calculated. A comparatively large absorption was observed in the wavelength region of 400 ~ 800 nm. The optical energy gap (E_g) increased with increasing the films thickness. The optical storage characteristics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film indicated that large reflectivity contrast could be obtained at lower writing power Argon laser (514.5 nm). The erasing reflectivity contrast was in the region 6% ~ 18%.

Keywords $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film; Optical storage; Reflectivity contrast; Optical property



Fang Ming was born on Oct. 20, 1974, in Guizhou Province, China. He received Master's degree from Xi'an Jiaotong University in 2002. Now, he is pursuing Ph. D. degree in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, majored in materials science. He is devoted to find new materials for high-density optical recording. His tutor is Gan Fuxi-Academician of Chinese Academy of Sciences.