

Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜光学及擦除性能研究*

张广军 顾冬红 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所 高密度光存储实验室, 上海 201800)

摘要 利用蓝绿激光对非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜进行擦除性能的研究, 分别用 1000 ns, 500 ns, 100 ns, 60 ns 脉宽的蓝绿激光进行实验. 结果表明, 一定脉宽下, 反射率对比度随擦除功率的增加而增大. 并且, 在 1000 ns, 500 ns, 100 ns, 60 ns 的激光作用时间范围内, 非晶态薄膜均可转变成晶态. 对于脉宽为 60 ns 的蓝绿激光, 擦除功率大于 4.49 mW 以后, 薄膜的反射率对比度高于 15%, 这表明 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜在短脉宽、低擦除功率条件下, 可具有较高的晶化速度. 同时, 分析了非晶态和晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的光谱特性, 对比研究了 780 nm, 650 nm, 514 nm 和 405 nm 波长处的反射率和反射率对比度, 提出了 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜用于蓝光光盘的改进方法.

关键词 相变薄膜; 蓝绿激光; Ge₂Sb₂Te₅; 擦除; 反射率对比度; 光盘

中图分类号 O484.4⁺1

文献标识码 A

0 引言

可擦重写相变光盘是光存储最具希望的技术之一, 特别是随着多媒体领域的快速发展, 这一技术倍受人们关注^[1]. 可擦重写相变光盘是利用激光作用下存储介质在非晶态和晶态之间发生可逆变化的性质而实现的^[2,3]. 未来相变材料的成功应用必须具有高密度和高数据传输率. 高密度可通过缩短激光波长^[4]、提高透镜数值孔径^[5]以及利用近场超分辨等技术^[6]来获得; 而目前的研究更多是围绕在如何提高相变光盘的数据传输率. 在提高相变光盘的数据传输率的问题中, 从本质上分析其写入、读出和擦除过程, 寻找限制传输速率的瓶颈是一个行之有效的方法. 相变光盘的写入是用高功率激光辐照介质, 使光照斑点升温超过熔点, 脉冲结束后, 通过液相快冷至非晶态而形成记录信息; 其读出是利用的低功率激光, 依靠形成的晶态与非晶态反射率的不同进行信息的识别; 而信息的擦除则是用中等功率激光辐照介质, 使光照斑点升温至略低于熔点, 通过晶核形成、晶粒长大的过程形成晶态^[7]. 由此可知, 写入是一个非晶化过程, 本质上转变速度就非常快. 读出因为非晶态和晶态存在不同光学性能可以达到快速识别, 而擦除由于是晶化过程则被认为是限制速率的步骤^[8]. 因此加快相变光盘信息的擦除速度即提高晶化能力是获得高数据传输率的重要有效途径之一. 所以研究相变光盘的擦除, 即材料的晶化

过程是一个非常有意义的方向.

Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜是当前研究较多的一种光存储材料, 可广泛地应用到 CD-RW, DVD-RW 等系列光盘, 具有极大的发展潜力. 已有学者对影响薄膜光学常数的制备工艺^[9,10]和初始化条件^[11]进行了优化, 并分析了 632.8 nm 波长下的静态记录性能. 而该薄膜在蓝绿光波长 (514 nm) 下擦除性能^[12]的研究, 国内尚未出现报道. 本文主要是利用蓝绿激光作为光源, 直接照射非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜使其晶化, 用反射率对比度来衡量晶化程度, 以测试薄膜的擦除性能.

1 实验

1.1 薄膜的制备

样品 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜是采用直流磁控溅射方法制备的. 多晶 Ge₂Sb₂Te₅ 合金靶直径 180 mm, 底部循环水冷却. 工作气体是纯度为 99.999% 的 Ar 气, 背景气压低于 1.8×10^{-3} Pa, 溅射气压 6×10^{-1} Pa, 溅射功率 180 W. 薄膜沉积在两面抛光的 K9 玻璃基片上. 薄膜厚约为 70 nm.

1.2 退火实验

为了研究晶态薄膜的光谱性质, 对初始沉积态薄膜进行退火. 真空室预抽真空至 2×10^{-3} Pa 后通入 Ar 气, 以 10℃/min 的升温速率升至 200℃, 保温 30 min, 自然冷却后取出.

1.3 晶态和非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的光谱测量

晶态与非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的反射是在室温、正入射条件下, 采用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 光谱仪测量得到的.

1.4 擦除性能测量

采用蓝绿光波长的静态测试仪对 Ge₂Sb₂Te₅ 薄

*国家自然科学基金(60207005)、上海市科技启明星计划(03QC14057)支持

Tel: 021-69918592 Email: gjzhang@mail.siom.ac.cn

收稿日期: 2004-02-25

膜的擦除性能进行了研究. 图 1 为此蓝绿光波长静态测试仪的装置示意图. 该装置采用波长为 514 nm、输出功率为 50 mW 的氩离子激光器, 光束经聚焦后照射在薄膜表面, 所采用透镜的数值孔径 $NA = 0.85$, 光照区的直径约为 $1 \mu\text{m}$. 在该区域上, 激光光强分布近似为高斯分布. 入射到样品表面的激光功率和脉宽的可变化范围分别为: $0.1 \text{ mW} \sim 22.5 \text{ mW}$ 和 $50 \text{ ns} \sim 6000 \text{ ns}$. 采用一束 1 mW 、 300 ns 的激光束来检测薄膜在光辐照前后的反射率差异. 反射率对比度 C 定义为

$$C = 100\% \times 2 \times (R_c - R_i) / (R_c + R_i) \quad (1)$$

可作为相变光盘擦除性能的品质因子. 式中 R_i 为擦除前薄膜的反射率, R_c 为擦除后薄膜的反射率. 静态测试仪的具体原理可参阅文献 [13, 14].

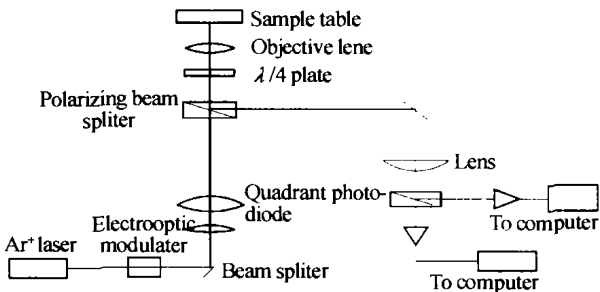


图 1 脉冲激光实验装置图

Fig. 1 Schematic of experimental setup of pulsed laser irradiation

2 结果与讨论

2.1 光谱性能

图 2、图 3 分别是非晶态和晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率光谱图. 从图中可以看出, 非晶态和晶态薄膜的反射率有较大差别, 晶态的反射率均比非晶态的高, 且两种状态的反射率变化趋势也不相同, 非晶态薄膜的反射率先随着波长的增加略微减小, 而后迅速增加; 晶态薄膜的反射率基本随着波长的增加而增加, 这些区别与两种状态内部原子的排列由无序转变到有序相关 [15, 16]. 在波长为 $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ 范围内, 非晶态薄膜的反射率从 44.75% 变化到 46.75% , 晶态薄膜的反射率从 59.50% 变化到 66.50% . 表 1 中列出了 780 nm 、 650 nm 、 514 nm 和 405 nm 四种波长下的反射率和反射率对比度. 780 nm 和 650 nm 是当前 CD-RW, DVD-RW 应用的激光波长, 514 nm 是能够进一步提高记录密度的蓝绿光短波长波段, 而 405 nm 是未来用于蓝光光盘的波长. 在 780 nm 、 650 nm 、 514 nm 和 405 nm 处, 非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率分别为: 46.30% , 44.88% , 44.81% , 44.98% . 在 780 nm 、 650 nm 、 514 nm 和 405 nm 处, 晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率分别为: 64.27% , 62.65% , 61.33% , 59.69% . 在四个

波长处, 晶态的反射率都比非晶态的高, 可以产生较好的记录擦除性能. 由式 (1) 计算出非晶态和晶态的反射率对比度, 如图 4. 波长大于 460 nm 后, 反射率对比度基本高于 30% . 对于 780 nm 、 650 nm 、 514 nm 和 405 nm 处的反射率对比度, 如表 1, 分别为: 32.50% , 33.05% , 31.13% 和 28.11% . 不同波长处反射率对比度的差异, 是由于非晶态和晶态薄膜内部微观结构的不同引起的. 在 780 nm 、 650 nm 和 514 nm 波段, 非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率对比度都高于 30% , 可以满足高反射率的要求, 对提高光盘载噪比有利. 而 405 nm 波段, 尽管反射率对比度低于 30% , 但仍是蓝光光盘最有希望的候选相变薄膜. 可以在溅射靶上放置不同数量的金属片 (如 Ge 片等), 用来调整薄膜内 Ge、Sb、Te 的组分含量 (溅射后薄膜的组分采用 ICP 方法进行确定), 改变 405 nm 波段光谱性能, 以获得更高的反射率对比度和对激光适当的吸收能力, 从而满足蓝光光盘的需要.

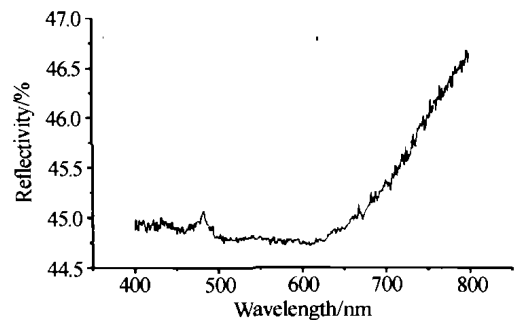


图 2 非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率

Fig. 2 Reflectivity of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films

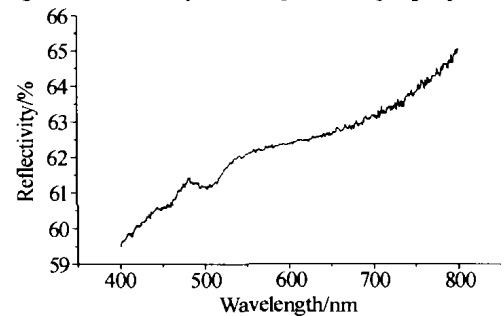


图 3 晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率

Fig. 3 Reflectivity of crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films

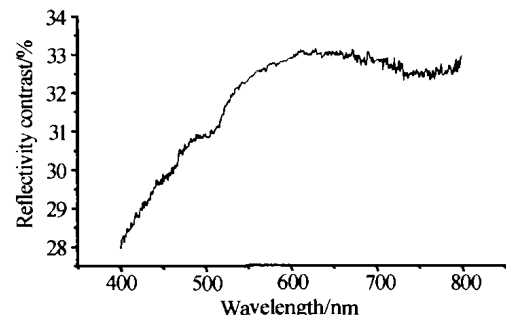


图 4 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的非晶态和晶态的反射率对比率
Fig. 4 Reflectivity contrast of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

表 1 780 nm,650 nm,514 nm 和 405 nm 波长处的反射率和反射率对比度

	非晶态 Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 反射率 / (%)	晶态 Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ 反射率 / (%)	反射率对比度 / (%)
780 nm	46.30	64.27	32.52
650 nm	44.88	62.65	33.05
514 nm	44.81	61.33	31.13
405 nm	44.98	59.69	28.11

2.2 蓝绿光擦除性能

相变光盘的记录点是非晶态,非记录点是晶态,其擦除即是激光作用下非晶态的晶化过程. 实验中,我们采用相同的制备工艺以使形成的相变薄膜具有基本一致的微观结构,有利于独立分析擦除性能对晶化速度的影响. Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的沉积态通常是非晶态,因此在研究其擦除性能的过程中,我们采取以沉积态作为记录状态,直接用蓝绿光引发薄膜晶化,进行模拟擦除实验. 尽管沉积态薄膜的晶化速度慢于熔融快冷后形成的非晶态薄膜的晶化速度^[8],但用激光直接照射沉积态薄膜使其晶化,所获得的结果仍可满足擦除性能的研究. 图 5、6、7、8 是非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜在蓝绿光作用下擦除性能的测试结果. 系统研究了 1000 ns,500 ns,100 ns,60 ns 脉宽条件下擦除功率与反射率对比度擦除功率的增加,反射率对比度不断增大,在擦除功率大于 9 mW 后,反射率对比度基本稳定在 20% ~ 27%,说明 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的非晶态转变到晶态在 1000 ns 脉宽的擦除激光的作用下可以实现. 进一步减小擦除激光脉宽,如图 6、7、8,可以发现,500 ns,100 ns,60 ns 脉宽下,均可对非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的进行擦除,并且一定脉宽下的反射率对比度随擦除激光功率变化的趋势相似,在较高的功率范围内都可达到 20% ~ 27%. 60 ns 脉宽下蓝绿光擦除实验的完成,说明在 60 ns 的短时间内,Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜可以实现非晶态到晶态的转变,表明了该种薄膜具有较高的晶化速率,可以实现高速率数据传输的关系. 图 5 是蓝绿光波段,1000 ns 的脉宽下,非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的擦除实验. 由图可以看出,随着. 擦除功率的增加,反射率对比度不断增大,在擦除功率大于 9 mW 后,反射率对比度基本稳定在 20% ~ 27%,说明 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的非晶态转变到晶态在 1000 ns 脉宽的擦除激光的作用下可以实现. 进一步减小擦除激光脉宽,如图 6、7、8,可以发现,500 ns,100 ns,60 ns 脉宽下,均可对非晶态 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的进行擦除,并且一定脉宽下的反射率对比度随擦除激光功率变化的趋势相似,在较高的功率范围内都可达到 20% ~ 27%. 60 ns 脉宽下蓝绿光擦除实验的完成,说明在 60 ns

的短时间内,Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜可以实现非晶态到晶态的转变,表明了该种薄膜具有较高的晶化速率,可以实现高速率数据传输.

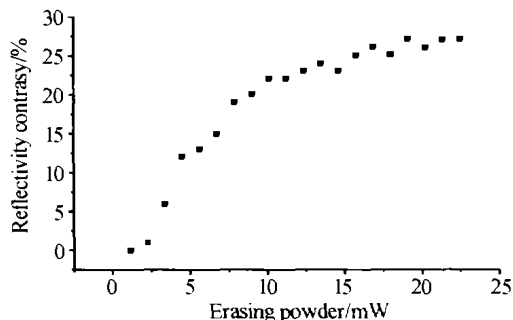


图 5 1000 ns 脉宽下 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的擦除功率和反射率对比度的关系

Fig. 5 Relation between reflectivity contrast and erasing power of Ge₂Sb₂Te₅ films at 1000 ns pulse duration

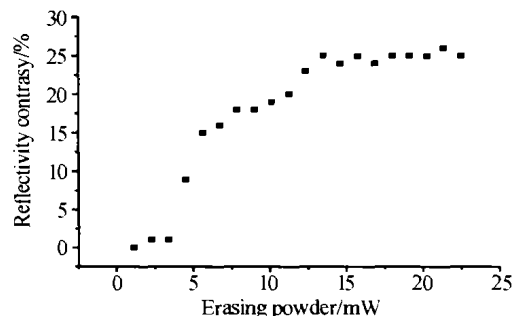


图 6 500 ns 脉宽下 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的擦除功率和反射率对比度的关系

Fig. 6 Relation between reflectivity contrast and erasing power of Ge₂Sb₂Te₅ films at 500 ns pulse duration

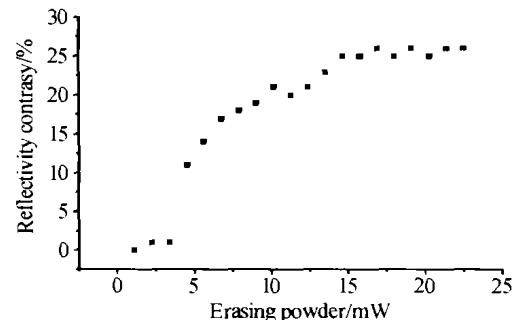


图 7 100 ns 脉宽下 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的擦除功率和反射率对比度的关系

Fig. 7 Relation between reflectivity contrast and erasing power of Ge₂Sb₂Te₅ films at 100 ns pulse duration

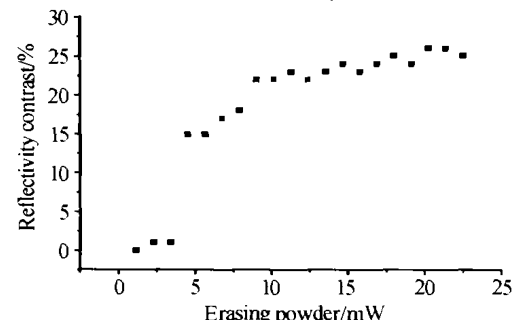


图 8 60 ns 脉宽下 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜的擦除功率和反射率对比度的关系

Fig. 8 Relation between reflectivity contrast and erasing power of Ge₂Sb₂Te₅ films at 60 ns pulse duration

四种脉宽下的反射率对比度都随擦除功率的增加而增大,表明功率越大擦除越彻底,即照射区内的非晶态向晶态转化的越完全.假定反射率对比度大于15%时,表明擦除过程的完成,则1000 ns,500 ns,100 ns,60 ns脉宽对应的最小擦除功率约为6.78 mW,5.83 mW,5.59 mW和4.49 mW.低于最小擦除功率,反射率对比度从0迅速上升到15%;当反射率对比度超过15%,变化缓慢.60 ns脉宽下,在较低的擦除功率时,相变薄膜就可以获得较高的反射率对比度,这对增强光盘的稳定性以及提高载噪比是非常重要的.

反射率对比度随擦除功率的变化与薄膜内部微观结构的变化有关^[17]. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的初始态是非晶态,在蓝绿激光的引发下,形成晶态而达到擦除目的.在微观上,薄膜内经历了成核及生长过程.部分原子吸收激光能量,克服势垒重排形成局部有序结构,这种结构的形成即是成核过程,该过程是吸热过程.起初形成的是小晶核,且数量少,在激光辐照区内分散排布,随着时间的推移,辐照区内小晶核的数量不断增多,当超过临界值时,小晶核迅速生长,微小区域晶化扩展到整体,从而使辐照区内晶化速度迅速提高,吸热过程变成放热过程,晶化生长过程开始.在1000 ns,500 ns,100 ns,60 ns脉宽条件下,非晶相到晶相的转变基本都经历这一过程.相同脉宽不同功率下,反射率对比度的差异是由于薄膜最终晶化程度的不同造成的.

3 结论

不同波长下,非晶态和晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的反射率不同,晶态反射率均比非晶态的高.在780 nm,650 nm和514 nm波段, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的非晶态和晶态的反射率对比度都高于30%,而405 nm波段,反射率对比度低于30%.利用波长为514 nm的蓝绿光,在1000 ns,500 ns,100 ns,60 ns脉宽下,均可实现对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的擦除实验,相应的最小擦除功率为6.78 mW,5.83 mW,5.59 mW和4.49 mW.在本实验中,最小擦除脉宽是60 ns,表明 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜具有较高的晶化速度.

参考文献

- 1 干福熹.数字光盘存储技术.北京:科学出版社,1998.209~223
Gan F X. Digital Disk Storage Technology. Beijing: Science Press,1998.209~223
- 2 李青会,顾冬红,干福熹. TeO_2 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 X. *Acta Photonica Sinica*, 2001, 30(4):468~472
- 3 李青会,干福熹. Sb掺和对 TeO_2 薄膜光学和静态记录特性的影响.光子学报,2001,30(11):1421~1422
Li Q H, Gan F X. *Acta Photonica Sinica*, 2001, 30(11):1421~1425
- 4 Lee K G, Park C M, Yoon D, et al. Experimental results of space layer thickness for blue-wavelength dual-layered disc. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(3B):1790~1793
- 5 Yanagosawa T, Nomot T, Ohsawa S, et al. Signal simulation of 25 Gbytes read-only optical disk system using a high numerical aperture objective lens. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(3B):1536~1541
- 6 Iso Ichimura, Koichiro Kishima, Kiyoushi Osato, et al. Near-field phase change optical recording of 1.36 numerical aperture. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(2B):962~967
- 7 Weidenhof V, Friedrich I, Wutting M. Atomic force microscopy study of laser induced phase transitions in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *J Appl Phys*, 1999, 86:5879~5887
- 8 Weidenhof V, Friedrich I, Ziegler S, et al. Laser induced crystallization of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films. *J Appl Phys*, 2001, 89:3168~3176
- 9 谢泉,侯立松,干福熹,等.溅射气压对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜光学常数的影响.光学学报,2001,21(3):313~316
Xie Q, Hou L S, Gan F X, et al. *Acta Optica Sinica*, 2001, 21(3):313~316
- 10 谢泉,侯立松,干福熹,等.溅射功率对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜光学常数的影响.材料研究学报,2000,14(5):502~504
Xie Q, Hou L S, Gan F X, et al. *J of Material Research*, 2000, 14(5):502~504
- 11 刘波,阮昊,干福熹,等.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.中国激光,2002, A29(7):643~646
Liu B, Ruan H, Gan F X, et al. *Chin J of Laser*, 2002, A29(7):643~646
- 12 刘超,姜复松,范正修,等.短波长相变光盘记录介质 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的制备及静态性能研究.光学学报,1996,16(10):1471~1474
Liu C, Jiang F S, Fan Z X, et al. *Acta Optica Sinica*, 1996, 16(10):1471~1474
- 13 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. *Chin J of Laser*, 1987, 14(10):627~629
- 14 陈仲裕,甘柏辉,刘海清,等.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, et al. *Acta Optica Sinica*, 1991, 11(12):1110~1114
- 15 Noboru Yamada, Toshiyuki Matsunaga. Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2 + x\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in

- optical memory. *J Appl Phys*, 2000, **88**(12): 7020 ~ 7028
- 16 González-Hermández J, Prokhorov E F, Vorobiev Yu V. *et al.* Mechanism of the isothermic amorphous-to-crystalline phase transition in Ge: Sb: Te ternary alloys. *J Vac Sci Technol*, 2001, **A19**(4): 1623 ~ 1629
- 17 Khulbe P K, Wright E M, Mansuripur M. Crystallization behavior of as-deposited, melt quenched, and primed amorphous states of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.3}\text{Te}_5$ films. *J Appl Phys*, 2000, **88**(7): 3926 ~ 3933

Study on the Optical Properties and Erasing Performance of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Phase Change Thin Films

Zhang Guangjun, Gu Donghong, Gan Fuxi

Laboratory for High Density Optical Storage, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

Received date: 2004-02-25

Abstract The erasing properties of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change films are studied by using blue-green laser. Blue-green lasers with 1000ns, 500ns, 100ns, and 60ns pulse duration are selected in the experiment. The results show that reflectivity contrast increases with the laser power increases. Within the time with 1000ns, 500ns, 100ns, 60ns range, the amorphous films change to the crystalline phase. Erasing power higher than 4.49mW, the reflectivity contrast of films irradiation upon blue-green laser with 60ns is higher than 15%, which indicates $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films have the high crystallization speed under the condition of short pulse duration and low erasing power. And also the optical spectra properties between amorphous and crystalline phases are analyzed. Compare to the reflectivity and the reflectivity contrast of amorphous and crystalline phases films at different wavelength with 780nm, 650nm, 514nm and 405nm, and present the future improving way to $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films applied in the blue-ray disc.

Keywords Phase change films; Blue-green laser; $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; Erasing; Reflectivity contrast; Disc



Zhang Guangjun was born in Heilongjiang Province, China, on Jun. 1, 1977. He received M. S. Degree from Wuhan University of Technology in Wuhan, 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 the research on materials of optical communication and optical storage. His tutor is Gan Fuxi-Academician of Chinese Academy of Sciences.