

工程物理、工程力学

文章编号: 1000-8608(2007)06-0781-05

Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜相变行为及其对光存储特性影响

张庆瑜^{*1}, 都 健¹, 潘 石², 吴世法²

(1. 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2. 大连理工大学 物理系, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用射频磁控溅射方法,在石英玻璃基片上制备了 Ge₂Sb₂Te₅ 相变薄膜. X 射线衍射分析表明:室温沉积的薄膜为非晶态;170 ℃ 真空退火后,薄膜转变为晶粒尺度约为 17 nm 的面心立方结构;250 ℃ 退火导致晶粒尺度约为 40 nm 的密排六方相出现. 研究了室温至 450 ℃ 下薄膜相变的热力学性能. 差热分析显示:薄膜的非晶相向 fcc 相转变的相变活化能为 (2.03 ± 0.15) eV;fcc 相向 hex 相转变的相变活化能为 (1.58 ± 0.24) eV. 薄膜反射率测量表明:面心相与非晶相的反射率对比度随着波长从 400 nm 增加到 1 000 nm 在 15% ~ 30% 变化,六方相与非晶相的反射率对比度在 30% ~ 40%. 不同脉冲宽度的激光对非晶态薄膜的烧蚀结果显示:激光的能量密度对薄膜的记录效果有显著影响,在 5 mW、50 ns 的脉冲激光作用下,Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜具有最好的光存储效果.

关键词: Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜; 射频磁控溅射; 相变; 光学特性; 激光辐照
中图分类号: O469 文献标识码: A

0 引言

随着信息技术的飞速发展,迫切需要一种超高密度、超快速率的光存储技术与之相适应. 可擦写相变光盘具有存储密度高、寿命长、信噪比高等优点,是光存储最具希望的技术之一^[1]. 1968 年,Ovshinsky^[2] 首次报道了硫属薄膜材料(chalcogenide)具有可逆的无序-有序记忆现象. 1971 年,Feinleib 等^[3] 利用聚焦激光束实现了薄膜在微米尺度区域内的晶态相与非晶态相之间的可逆转换,使得以激光光致相变为基础的可擦写光存储技术逐渐成为人们研究的热点. 目前,光致相变存储的介质材料主要有 Te 基、Se 基和 InSb 基合金三大类. 其中 Ge-Sb-Te 三元合金的综合光存储性能最好,可广泛应用于 CD-RW、DVD-RAM 等系列光盘. 尽管光致相变光盘已经商品化,但还不能满足下一代超高密度、超快速光存储技术的要求,还需要解决结晶速率、室温稳定性、记录密度以及光记录的可靠性等诸多问题.

为了满足大规模工业化生产的要求,光致相变薄膜的制备主要采用真空蒸镀^[4,5] 和磁控溅射^[6] 两种方法. 与真空蒸镀相比,磁控溅射作为一种低温、高速沉积技术^[7],具有膜基结合力强,

膜层致密、均匀等优点,具有广泛的应用前景. 本文采用射频磁控溅射技术,在室温下制备基本没有成分偏离的 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜,并利用扫描差热分析(DSC)、X 射线衍射(XRD)等材料表征技术,研究薄膜的相变热力学行为及其对薄膜光存储特性的影响;利用不同脉冲宽度的激光烧蚀实验,研究激光输出的能量密度和薄膜的相变热力学行为对光存储可靠性的影响.

1 实验方法

1.1 Ge₂Sb₂Te₅ 薄膜的制备

Ge₂Sb₂Te₅ 的薄膜制备在 JGPG450 型射频磁控溅射设备上完成. 溅射靶采用 Ge-Sb-Te 三元合金靶,成分为 Ge₂Sb₂Te₅,直径 60 mm,厚 3 mm,纯度优于 99.99%. 工作气体为高纯氩气,纯度为 99.999%. 基片采用厚度为 1 mm 的石英玻璃片. 基片的处理方法:将基片分别放入乙醇、丙酮、去离子水中超声波清洗 5 min;在 H₂SO₄ + H₃PO₄ (体积比为 3 : 1) 的溶液中浸泡 20 h,以去除基片表面的污染物;经去离子水冲洗后,用氮气吹干快速放入真空室. 基片与溅射靶的间距为 70 mm. 真空室的本底真空为 5.0 × 10⁻⁴ Pa. 工作压力为 0.5 Pa,Ar 流量为 30 mL/min,基片温

收稿日期: 2006-03-10; 修回日期: 2007-09-30.
基金项目: 科技部重大基础研究前期研究专项资助项目(2004CCA03700).
作者简介: 张庆瑜^{*} (1962-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: qyzhang@dlut.edu.cn.
©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

度为室温. 为了提高薄膜在石英基片表面的附着性,对基片施加 80 V 的脉冲偏压. 在薄膜的制备过程中,基片台以 4.8°/s 自转,以保证沉积薄膜的均匀性. 在薄膜制备过程中,尽管采用的溅射靶成分为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,但薄膜成分仍然会受到工作条件的影响,如表 1. 通过能量色散 X 射线谱成分分析,本文选择射频功率为 80 W,以保证薄膜成分接近于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

表 1 射频功率对薄膜成分的影响

Tab.1 Effects of radio-frequency power on film compositions

元素	80 W	100 W	理论值
Ge	22.2	24.0	22.22
Sb	22.4	23.5	22.22
Te	55.4	52.5	55.56

1.2 薄膜的相表征和物性测量

利用功率补偿型 Mettler 822E 差热分析仪对薄膜的相变热力学参数进行了测试. DSC 分析在高纯氩气保护下进行,所采用的样品是通过丙酮浸泡从涂有光刻胶的石英玻璃基片上剥离下来的相变介质粉末,质量为 10 mg 左右. 采用 10、20 和 30 °C/min 三种升温速率,研究样品的结晶行为,温度扫描范围为室温 ~ 450 °C. 根据 DSC 分析结果,选择 170 和 250 °C 对沉积的 Ge-Sb-Te 薄膜进行了退火处理. 退火处理在高纯氩气保护下进行,真空室的本底真空为 5.0×10^{-4} Pa,在设定温度下保温 30 min 后,随炉自然冷却. 利用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha, \lambda = 0.154\,18\text{ nm}$) 对室温沉积和不同温度下退火的薄膜相结构进行了分析. 薄膜的反射率谱测量是在 Lamda35 型分光光度计上完成的,采用正入射方式. 激光光致相变研究的样品为未经处理的室温沉积薄膜,光源为脉冲宽度可变的 650 nm 半导体激光器,光学头数值孔径为 0.65,输出的脉冲功率为 5 mW. 激光烧蚀所选择的脉冲宽度分别为 40、50、75、100、400 和 1 000 ns. 反射率谱测量和激光烧蚀所采用的样品厚度均为 200 nm.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的相变热力学行为和结构表征

图 1 为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的 DSC 测试结果. 从图中可以清楚地看到,在不同的升温速率下,薄膜都有两个明显的放热峰且随着升温速率的提高,放热峰有向高温移动的趋势. 据文献报道^[8], $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 150 ~ 200 °C,将发生非晶相向

面心立方 (fcc) 相的转变;在 200 ~ 300 °C,发生 fcc 相向密排六方 (hex) 相的转变. 根据 Kissinger 方程,可以通过放热峰随升温速率的变化计算薄膜的非晶—fcc 相变和 fcc—hex 相变的活化能.

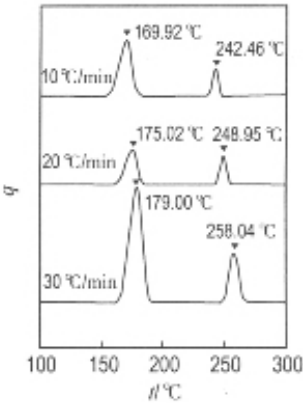


图 1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films at different temperature rising rates

图 2 是根据 Kissinger 方程 (图中公式) 对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜相变活化能的拟合结果,其中 T_v 、 E 、 k_b 分别为放热峰温度、升温速率、相变活化能和玻尔兹曼常数. 拟合结果显示, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的非晶—fcc 相变活化能 $E_a = (2.03 \pm 0.15)$ eV, fcc—hex 相变活化能 $E_b = (1.58 \pm 0.24)$ eV, 与其他文献^[9] 报道的结果基本相同,但非晶—fcc 相变活化能略小 (一般大于 2.2 eV). 对于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜而言,非晶—fcc 相变是光存储的基础. 相变活化能越小意味着发生相变越容易,所需要的光致相变的激光能量密度越小. 根据相变动力学理论,不同结晶相的结晶温度不同. 因此可以认为,导致相变活化能不同的主要原因与薄膜的成分有关. 当薄膜成分偏离 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 时,在非晶晶化过程中有可能导致其他成分的结晶相的出现,所以,薄膜成分的偏离将可能导致相变活化能的升高. 从改善 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的相变热力学行为上看,薄膜制备过程中的成分控制十分重要.

为了进一步研究薄膜的相结构,本文根据 DSC 分析结果,选择 170 和 250 °C 对室温沉积的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜进行了真空退火处理. 图 3 为室温沉积和真空退火后的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的 XRD 谱. 从图中可以看到:在室温沉积的薄膜没有明显的结晶相衍射峰,说明薄膜为完全的非晶结构;当经过 170 °C 真空退火处理后,薄膜完全晶化.

XRD 衍射峰的标定结果显示,此时的薄膜为单一的 fcc 结构,这与 DSC 分析所确定相变活化能比较低是一致的. 在 250 °C 真空退火后,薄膜从单一的 fcc 相转变为单一的 hex 相.

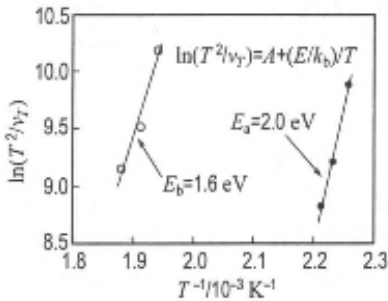


图 2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的相变活化能拟合

Fig. 2 Activation energies of phase transition for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films

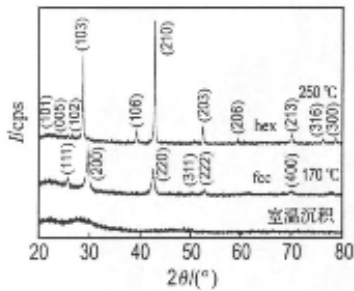
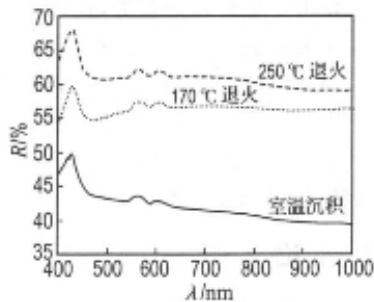


图 3 室温沉积及 170 °C 和 250 °C 真空退火后的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的 XRD 谱

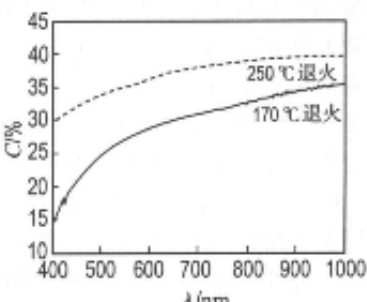
Fig. 3 XRD patterns of the as-deposited $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film and films annealed at 170 °C and 250 °C

高密度光存储需要薄膜具有比较小的结晶尺度,以保证光记录的可靠性. XRD 衍射峰半高宽的大小反映着晶粒尺寸的大小,可以通过 Scherrer 公式对晶粒的直径 D 进行简单估计:

$$D = 0.94\lambda/B\cos\theta \tag{1}$$



(a) 反射率



(b) 反射率对比度

图 4 室温沉积及 170 °C 和 250 °C 真空退火后的薄膜反射率和反射率对比度随波长的变化

Fig. 4 Reflectivity and reflectivity contrast for the as-deposited $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film and films annealed at 170 °C and 250 °C in vacuum chamber

其中 λ 、 B 、 θ 分别为 X 射线的波长、半高宽和 Bragg 衍射角. 计算表明, fcc 相的平均晶粒尺度约为 17 nm, hex 相约为 40 nm. 需要指出的是,薄膜的晶粒尺度与退火温度和退火时间有关,实际的光存储过程的激光光致相变时间一般在几十 ns,远低于静态的退火实验. 此外,根据 XRD 的谱线位置,计算的 fcc 相的晶格常数 $a = 0.600$ nm; hex 相的晶格常数 $a = 0.421$ nm, $c = 1.770$ nm,与 ASTM 卡片所给出的晶格常数十分接近.

2.2 薄膜光学性能及激光烧蚀实验

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 光致相变薄膜的信息存储原理是以非晶相和晶化相之间的反射率差异为基础的,薄膜的反射率对比度是评价记录介质信噪比的重要指标. 图 4(a) 为室温沉积和不同温度退火后的薄膜反射率谱. 可以看到,非晶相薄膜的反射率远小于晶化相,而且 hex 相薄膜的反射率大于 fcc 相. 本文认为, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜相变所导致反射率的变化,不仅与薄膜内部原子排列是否有序有关,而且退火导致的晶粒尺度所引起的薄膜表面粗糙度的变化也是影响反射率改变的重要因素^[10]. 图 4(b) 是薄膜的反射率对比度随波长的变化. 反射率对比度定义^[11] 为

$$C = 2 \times (R_f - R_a)/(R_f + R_a) \times 100\% \tag{2}$$

式中: R_f 、 R_a 分别为晶态和非晶态薄膜的反射率. 对于光致相变光存储而言,要得到大于 40 dB 的信噪比,反射率对比度应大于 15%. 图 4(b) 表明 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的 fcc 相和 hex 相的反射率对比度随着波长的增大而增加,波长为 400 nm 时分别为 15% 和 30%. 对于目前广泛应用的光存储技术,半导体激光器的工作波长为 650 nm 和 780 nm,两个波长所对应的 fcc 相和 hex 相的反射率对比度分别为 30.0%、37.3% 和 32.2%、38.7%,表明所制备的薄膜具有很好的光记录性能.

目前有关 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的相变研究大多是通过静态退火实验模拟相变过程进行的,但实际的激光引发的光致相变过程与静态退火过程有着很大的差别^[12]. 此外,尽管一般认为激光光致相变过程激光照射时间较短,不会导致 hex 相的出现^[13],但是,hex 相的相变温度与 fcc 相十分接近,hex 相的出现与否实际上与激光的输出功率密度和脉冲宽度有关. 由于 fcc 相与 hex 相之间的相变,研究一定激光输出功率下的脉冲宽度对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜相变行为的影响对于改善薄膜光记录的信噪比、提高光存储的可靠性具有重要意义.

对于存在一定反射率的光致相变薄膜,当激光的穿透深度 δ 远大于介质内部的热扩散长度时,脉冲激光所导致的辐照区域内记录介质的温

度增加可以下式简单估算^[12]:

$$\Delta T = \frac{P\tau}{\pi r^2} \times \frac{1 - R}{\rho c_p \delta} \tag{3}$$

式中: P 、 τ 分别为激光脉冲功率和脉冲宽度, r 为激光辐照区域的半径, R 为空气-记录介质表面的反射率, ρ 、 c_p 分别为记录介质的密度和定压比热容. 根据 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 体材料的相关数据, $\rho = 6.027 \text{ g/cm}^3$, $c_p = 0.2 \text{ J/(g} \cdot \text{C)}$ 以及室温沉积的非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的反射率和厚度,本文选择了脉冲宽度分别为 40、50、75、100、400 和 1 000 ns 的 5 mW 激光进行了激光光致相变实验,激光辐照区域的半径 $r \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$. 图 5 是室温沉积的非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜经不同脉冲宽度的激光烧蚀的光学显微镜照片.

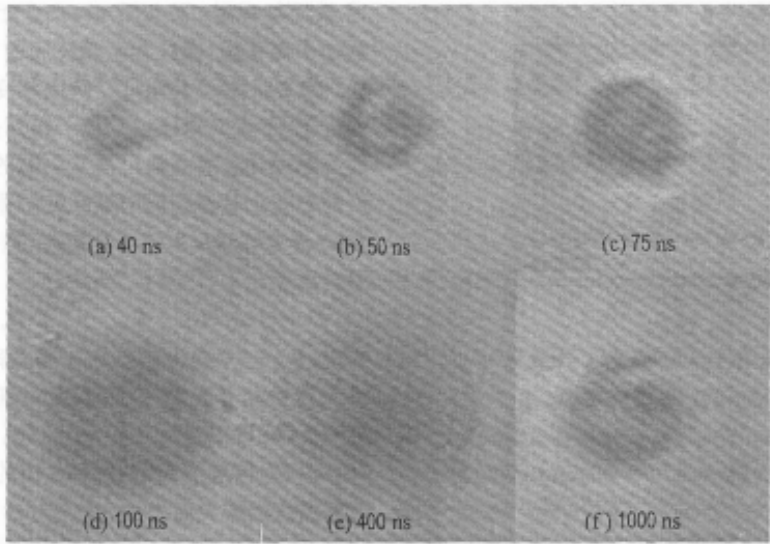


图 5 非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜经激光烧蚀的光学显微镜照片(激光脉冲功率为 5 mW)

Fig. 5 Morphologies of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphous films irradiated by a 5 mW pulsed laser

从图中可以看到,在不同脉冲宽度的激光作用下,薄膜的烧蚀形貌明显不同. 当 $\tau = 40 \text{ ns}$ (图 5(a)) 时,薄膜表面已经开始出现一定的变化,但烧蚀点的轮廓不很清晰. 式(3)的理论估算表明,此时的薄膜表面温度增加 $145 \text{ }^\circ\text{C}$,尚未达到薄膜的相转变温度. 当 $\tau = 50 \text{ ns}$ (图 5(b)) 时,薄膜表面的烧蚀点轮廓十分清晰,此时所对应的薄膜表面温度增加 $180 \text{ }^\circ\text{C}$,说明此时的激光烧蚀可以使得薄膜表面产生非晶相向 fcc 相转变. 当 $\tau \geq 75 \text{ ns}$ (图 5(c) ~ (e)) 时,激光烧蚀点的轮廓随着脉宽的增加而变得越来越模糊,直到激光脉冲宽度达到 1 000 ns (图 5(f)) 时,激光烧蚀点的轮廓才再次清晰. 本文认为 $\tau = 75 \sim 400 \text{ ns}$ 时导致激光烧蚀点模糊的原因可能与 fcc 相和 hex 相共存有关. 尽管式(3)的估算结果表明此时的薄膜表面

温度已经达到了 hex 相的相变温度,但考虑到此时的激光作用深度可能已经超过了薄膜厚度,使得激光能量由于透射部分损失,所以此时的薄膜表面温度并未完全达到 hex 相的相变温度. 正是 fcc 相和 hex 相的共同存在,导致烧蚀点的轮廓不再清晰. 当 $\tau = 1\,000 \text{ ns}$ 时,足够大的激光能量使得薄膜表面烧蚀点附近可以完全完成 fcc 相向 hex 相的转变,烧蚀点轮廓再次变得清晰.

3 结 论

(1) 利用射频磁控溅射技术,在室温下制备了接近化学计量比的非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜,薄膜的非晶相向 fcc 相转变的温度在 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,相变活化能为 $(2.03 \pm 0.15) \text{ eV}$; fcc 相向 hex 相转变的温度在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,相变活化能为 $(1.58 \pm$

0.24) eV.

(2) 在 400 ~ 1 000 nm 波长范围内, 非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的反射率明显低于晶态的反射率, 其反射率对比度随波长的增加而增大; 波长为 650 nm 和 780 nm 所对应的 fcc 相和 hex 相的反射率对比度分别为 30.0%、37.3% 和 32.2%、38.7%。

(3) 室温沉积薄膜的激光光致相变与激光的脉冲宽度有密切的关系, 脉冲宽度为 50 ns 时, 可导致 fcc 相的出现, 烧蚀点轮廓清晰; 当脉冲宽度介于 75 ~ 400 ns 时, fcc 相和 hex 相共存将可能导致烧蚀点模糊, 影响薄膜的光记录性能。

参考文献:

- [1] 干福熹. 数字光盘存储技术[M]. 北京: 科学出版社, 1998
- [2] OVSHINSKY S R. Reversible electrical switching phenomena in discovered structure [J]. *Phys Rev Lett*, 1968, **21**(20): 1450-1453
- [3] FEINLEIB J, NEUFVILLE J. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors [J]. *Appl Phys Lett*, 1971, **18**(6): 254-258
- [4] YAMADA N, OHNO E, NISHIUCHI K. Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory [J]. *J Appl Phys*, 1991, **69**:2849-2856
- [5] MORALES-SANCHEZ E, PROKHOROV E F, GONZALEZ-HERNANDEZ J, *et al.* Structural, electric and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe [J]. *Thin Solid Film*, 2005, **471**:243-247
- [6] JIANG Fu-song, XU Yong-hua, JIANG Mo-guang. Film preparation and structure analysis of optical recording domains of amorphous Ge-Sb-Te [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1995, **184**:51-56
- [7] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- [8] FRIENDRICH I, WEIDENHOF V. Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements [J]. *J Appl Phys*, 2000, **87**:4130-4134
- [9] YINNON H, UHLMANN D R. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1983, **54**: 253-275
- [10] YAMADA N, MATSUNAGA T. Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2 + x\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory [J]. *J Appl Phys*, 2000, **88**:7020-7028
- [11] 戎霁伦, 司徒活, 张忠麟, 等. 光信息存储的原理、工艺及系统设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993
- [12] 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]. *J Appl Phys*, 2000, **88**: 3926-3933
- [13] CHIANG D Y, JENG T R, HUANG D R. Kinetic crystallization behavior of phase-change medium [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, **38**:1649-1651

Phase transition behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films and its effect on optical properties

ZHANG Qing-yu^{*1}, DU Jian¹, PAN Shi², WU Shi-fa²

(1. State Key Lab. for Mater. Modif., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;
2. Dept. of Phys., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China)

Abstract: Using a radio-frequency reactive magnetron sputtering method, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films were grown on quartz substrates at room temperature. X-ray diffraction analysis revealed the as-deposited films to be amorphous. The films have a face-center-cubic (fcc) structure with the grain size of 17 nm and hexagonal (hex) structure with the grain size of 40 nm after annealed at 170 °C and 250 °C in a vacuum chamber, respectively. The thermodynamics behavior of the phase transition of the films was studied at the temperature ranging from room temperature to 450 °C. It is found that the activation energy of phase transition is (2.03 ± 0.15) eV from amorphous to fcc phase and (1.58 ± 0.24) eV from fcc phase to hex phase by DSC. The reflection contrast increases from 15% to 30% for fcc films and from 30% to 40% for hex films with increasing the wavelength from 400 to 1 000 nm. The influence of pulse width on the phase transition shows that energy density of laser has effect on recording behavior of the film, and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films have the best optical properties under the irradiation of a 5 mW and 50 ns pulsed laser.

Key words: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film; radio-frequency reactive magnetron sputtering; phase transition; optical properties; laser radiation