

文章编号: 1000-324X(2002)03-0637-04

激光致溅射沉积 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶行为研究

刘 波, 阮 昊, 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 XRD 研究了激光致溅射沉积 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶行为, 研究发现, 与热致相变不同的是, 激光致相变只发生从非晶态到 FCC 晶态结构的转变, 从 FCC 到 HCP 的结构转变不再发生, 这有利于提高相变光盘的信噪比. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶程度受初始化功率和转速的影响.

关 键 词: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; 激光致相变; X 射线衍射; 面心立方

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

自从 Ovshinsky^[1] 等人首次提出 Ge: Sb: Te 系统可以应用于相变光存储介质以来, 相变光存储材料和技术得到了迅速的发展和应用, 特别是随着多媒体领域的快速发展, 高速高密度且可以直接重写的光盘更是倍受人们的关注. 相变光盘是通过存储介质晶态与非晶态间的相互转换来实现记录信号的写入和擦除的, 因此对于高速记录的光存储材料来说, 其结晶速度的控制无疑是非常重要的, 因为它直接影响到光盘的擦除速度. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金薄膜是最常用的相变光存储介质之一, 近年来有关 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金薄膜结晶行为的研究广为重视^[2~9]. 但是目前的研究多采用热致相变法, 这与光盘中真实的相变过程相差甚远, 因为激光致相变在非常短的时间内即可完成 (小于几百纳秒), 而热致相变则需时很长. 为了更真实地反映相变光盘中 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的结晶行为, 本文利用初始化仪对以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 为存储介质的相变光盘直接进行初始化, 运用 XRD 研究了初始化条件 (包括功率和转速) 对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 结晶行为的影响, 这对于进一步了解 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的结晶特点和确定恰当的初始化条件将起到极为重要的作用.

2 实验过程

2.1 盘片制备

采用传统的四层相变光盘, 其剖面结构示意图如图 1 所示. 实验过程中的本底压强低于 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$, 上、下介电层均为 ZnS: SiO_2 , 采用磁控射频溅射法制备, 其厚度分别为 25nm 和 110nm, 磁控直流溅射法制备记录层 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 和反射层 Al 膜, 它们的厚度分别为 100nm 和 70nm, 记录层 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的厚度之所以选择 100nm 这么厚, 是为了 XRD 测试的需要.

2.2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变光盘的初始化

收稿日期: 2001-04-26, 收到修改稿日期: 2001-06-17

基金项目: 国家自然科学基金 (59832060)

作者简介: 刘 波 (1973-), 男, 博士研究生.

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变光盘采用日本日立公司制造的 POP120-5F 型初始化仪进行初始化, 初始化仪的激光光斑大小为 $1\mu\text{m}\times 192\mu\text{m}$ (FWHM, 1800mW), 波长为 810nm, 初始化采用 CLV 模式, 光盘每转一圈激光光斑沿光盘径向外移 $96\mu\text{m}$, 初始化条件为: 转速为 4.2m/s 时, 功率分别为 1000、1150、1300、1450 和 1600mW; 功率为 1300mW 时, 转速分别为 2.4、3.0、3.6、4.2 和 4.8m/s.

2.3 XRD 样品制备及测试

经初始化后的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变光盘首先被切下一大小为 $1\text{cm}\times 2\text{cm}$ 的长方形, 然后用 3M 胶带撕去最外层的紫外固化保护膜, 最后再用 3M 胶带撕掉上介电层和铝反射层, 所保留的部分即可直接用于 XRD 测试, 沉积态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的 XRD 样品结构亦是如此. 采用计算机控制 X 射线衍射仪 (Rigaku D/MAX 2550V 型) 研究初始化后 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的相变结构特征, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418\text{nm}$), 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$.

Protective layer
Reflective layer(Al, 70nm)
Upper dielectric layer($\text{ZnS}:\text{SiO}_2$, 25nm)
Recording layer($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 100nm)
Lower dielectric layer($\text{ZnS}:\text{SiO}_2$, 110nm)
Polycarbonated disc substrate(1.2mm)

图 1 相变光盘的结构

Fig. 1 Structure of the phase-change optical disk

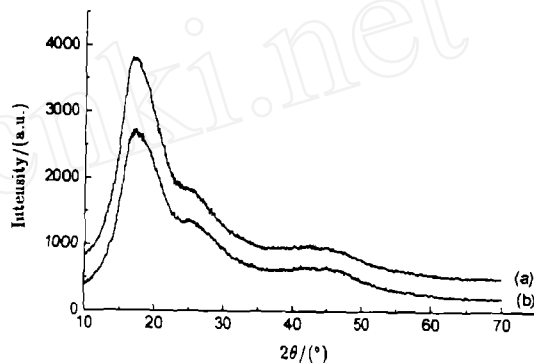


图 2 (a) $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ 膜和 (b) 沉积态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的 XRD 曲线

Fig. 2 Diffraction patterns of the (a) $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ film and (b) as-deposited $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film

3 结果和讨论

在研究初始化条件对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜结晶行为的影响前, 有一点必须指出, 图 2、图 3 和图 4 中各衍射曲线低角度区所出现的衍射峰是由 $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ 膜造成的, 为了更准确的说明这一点, 我们又在 PC 基片上制备了一层厚度为 180nm 的 $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ 薄膜, 并对其进行了 XRD 研究, 结果如图 2(a) 所示. 图 2(b) 为未经初始化的沉积 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的 XRD 图谱, 由图可知, 沉积态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜为非晶态.

3.1 初始化功率对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜结晶行为的影响

图 3 给出了初始化转速为 4.2m/s, 初始化功率分别为 1000、1150、1300、1450 和 1600mW 时 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的 X 射线衍射曲线. 由图可知, 非晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜经激光照射处理后都出现了比较尖锐的晶态衍射峰, 且表现为面心立方结构 (FCC). 由布拉格方程和立方晶体的晶面间距公式可计算出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的晶格常数. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体 X 射线衍射各晶面常数如表 1 所示. 由表可知 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体晶格常数 $a=0.603\text{nm}$, 与 Yamada^[9] 的结果完全相符.

当转速固定时, 随激光功率的增加, 各衍射峰强度有所增大, 更加尖锐, 这说明 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度不断完善, 晶粒不断长大. 但当初始功率 $>1300\text{mW}$ 时, 各衍射峰的强度变化不大, 表明此后再增加激光功率已不能使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度上升. 我们在实验过程中还发现, 如果激光功率过高, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度反而降低, 甚至会把 PC 衬底烧坏, 这是由于温度过高导致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜和 PC 衬底部分熔化造成的. 与热致相变结果不同的是, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜在激光照射下随激光功率的增加并没有出现从 FCC 到 HCP(六方) 结构的转变, 而对热致相变而言, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜在低温下进行热处理时为 FCC 结构, 高温时则转变为 HCP 结构. 这是因为当加热速率超过 10^{10}C/min 时, 从 FCC 到 HCP 结构的相变是被禁止的^[10], 而对一般的相变结构来说, 激光的加热速率约为 10^{11}C/min .

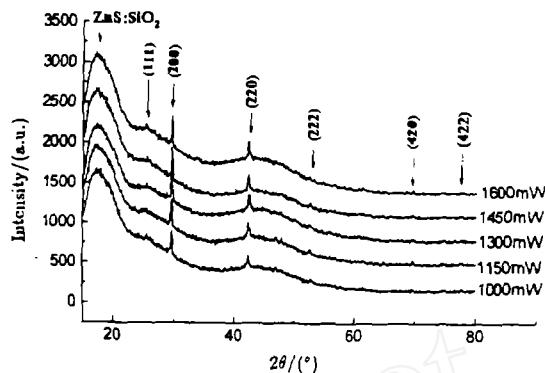


图 3 不同初始功率时激光致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜结晶的 XRD 曲线

Fig. 3 Diffraction patterns of the laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films obtained at different initialization powers

表 1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体 X 射线衍射各晶面常数

Table 1 Index results of X-ray diffraction pattern of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ crystal

{ hkl }	111	200	220	222	420
$2\theta/(\circ)$	25.65	29.62	42.56	52.62	69.81
d/nm	0.347	0.302	0.212	0.174	0.135
a/nm	0.601	0.604	0.600	0.603	0.604

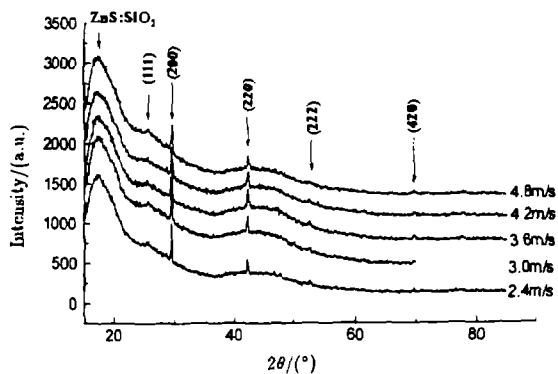


图 4 不同初始转速时激光致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜结晶的 XRD 曲线

Fig. 4 Diffraction patterns of the laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films obtained at different initialization velocities

3.2 初始化转速对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜结晶行为的影响

图 4 是初始功率为 1300mW , 转速分别为 2.4 、 3.0 、 3.6 、 4.2 和 4.8m/s 时 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的 X 射线衍射曲线. 在一定范围内, 随初始化转速的逐渐增大, 各衍射峰的强度先有所增强而后又逐渐减弱, 衍射峰的半高宽也有所增大, 说明 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度先增加后逐渐下降, 并且晶粒尺寸减小, 这是因为转速低时致使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的温度过高而不利于结晶的进行, 当转速太大时, 又导致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜受激光的辐照程度不够, 使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶度不高.

通过以上对晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜晶相结构的分析可以看出, 激光致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变只发生从非晶相向 FCC 晶相的转变, 并没

有出现从 FCC 到 HCP 结构的转变, 这有利于获得高的信噪比, 因为 FCC 和 HCP 相具有不同的光学性能, 而非晶态记录斑的再结晶将形成 FCC 相, 因此从光学角度来看, 以 HCP 相作为初始态要得到完全的擦除是不可能的^[2]. 首先从无序的非晶态到形成立方的晶态相, 原子无须进行长程扩散, 只须进行短程扩散, 这样可使擦除过程易于进行, 提高擦除率. 并且由于晶相的尺寸较小, 它们的熔点较低, 使记录介质的写入灵敏度提高, 这些有利于提高记录介质的光存储性能.

4 结论

1. 激光致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜相变只发生从非晶态到 FCC 晶态结构的转变, 并不发生从 FCC 到 HCP 的结构转变, 这有利于提高相变光盘的信噪比.

2. 在一定范围内, 随初始化功率的增加, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度先增强后达到饱和, 最后又减弱. 而随初始化转速的加快, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜的结晶程度也是先增强后逐渐降低. 这说明激光致 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜相变在某一特定的功率和转速范围内能达到最佳的结晶度.

参考文献

- [1] Feinleib J, deNeufville J, Moss S C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18** (6): 254-257.
- [2] V Weidenhof, Friedrich I, Ziegler S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **86** (10): 5879-5887.
- [3] Jeong Tae H, Kim Myong R, Seo Hun, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **86** (2): 774-778.
- [4] Chen Huang-Wen, Hsieh T. E, Liu Jia-Reuy, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (3B): 1691-1697.
- [5] Tominaga Junji, Atoda Nobufumi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (3B): L322-L323.
- [6] Ohshima Norikazu. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79** (11): 8357-8363.
- [7] Khulbe Pramod K, Wright Ewan M, Mansuripur Masud. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88** (7): 3926-3933.
- [8] Forst M, Dekorsy T, Trappe C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77** (13): 1964-1966.
- [9] Yamada Noboru, Matsunaga Toshiyuki. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88** (12): 7020-7028.
- [10] Chiang Donyau, Jeng Tzuan-Reng, Huang Der-Ray, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (3B): 1649-1651.

Laser-induced Crystallization Behavior of the Sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Film

LIU Bo, RUAN Hao, GAN Fu-Xi

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

Abstract: The crystallization behavior of sputtered $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films initialized by initializer unit was studied by using XRD. It is indicated that only the amorphous phase to FCC phase transformation occurs during laser annealing of the normal phase-change structure, which is benefit for raising the phase-change optical disc's signal-to-noise ratio. The phase transformation from FCC to HCP doesn't occur, which occurs during the heat-induced phase-change process. The initialization power and velocity affect the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film's crystallization fraction.

Key words $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; laser-induced phase-change; XRD; FCC