

文章编号:1001-9014(2011)01-0006-04

# 飞秒激光辐照 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变薄膜的拉曼光谱研究

孔杰<sup>1</sup>, 魏慎金<sup>2</sup>, 王召兵<sup>1</sup>, 李国华<sup>1</sup>, 李晶<sup>2,3\*</sup>

(1. 曲阜师范大学激光研究所, 山东曲阜 273165; 2. 复旦大学信息学院光科学与工程系, 上海 200433;  
3. 复旦大学微纳光子结构教育部实验室, 上海 200433)

**摘要:** 室温下, 采用磁控溅射镀膜系统在 Si(100) 基片上制备了  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) 薄膜样品. 对分别经过不同能量密度的飞秒激光辐照及经退火炉 200°C 退火处理的样品, 进行拉曼光谱测试, 通过分析其拉曼光谱峰位的变化来研究 GST 薄膜从非晶态到晶态转变的相变过程. 随着辐照激光能量密度的增加, 薄膜的拉曼峰位出现了定向移动. 经 200°C 退火样品的拉曼谱与经 24 mJ/cm<sup>2</sup> 飞秒激光辐照的样品拉曼谱相似, 表明在一定条件下, 超快激光光致相变与温控相变具有相似的效果.

**关键词:** 拉曼光谱;  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相变薄膜; 飞秒激光; 退火  
**中图分类号:** O43 **文献标识码:** A

## Raman scattering study on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change films irradiated by femtosecond laser

KONG Jie<sup>1</sup>, WEI Shen-Jin<sup>2</sup>, WANG Zhao-Bing<sup>1</sup>, LI Guo-Hua<sup>1</sup>, LI Jing<sup>2,3\*</sup>

(1. Laser Research Institute of Qufu Normal University, Qufu 273165, China;  
2. Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;  
3. Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structures (Ministry of Education), Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:**  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) alloy films on Si (100) substrate was prepared by a magnetron sputtering system at room temperature. The samples irradiated by femtosecond laser with different energy or annealed at 200°C in an annealing furnace were studied by Raman spectra measurement, respectively. The dynamic transformation from amorphous state to crystalline state of GST films was analyzed by the changes of their Raman spectra. With the increasing of the laser intensity irradiated on the samples, regular shifts of their Raman peaks were found. Furthermore, the Raman spectra of the samples annealed at 200°C are similar to that of irradiated by femtosecond laser with intensity of 24 mJ/cm<sup>2</sup>. The phase change caused by ultrafast laser irradiation is similar to the thermal treatment in this case.

**Key words:** Raman spectroscopy;  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  phase change film; femtosecond laser; anneal  
**PACS:** 74.25.nd

## 引言

1968年, Ovshinsky 在硫族化物薄膜材料中发现了原子排布可以在有序-无序态之间转变. 相变存储 (Phase-Change Memory), 也被叫做 Ovonic Unified Memory (OUM), 它运用硫族化物薄膜材料在晶态和非晶态之间的可逆转变来记录信息. 晶态和非晶态之间的可逆转变可以通过热效应来实现. 在晶态和非晶态, 它们的电学性质和光学性质都有着很大

的差异. 主要表现在电阻率和反射率的变化上<sup>[1]</sup>.

相变存储技术发现以来,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) 薄膜一直被认为是制作相变光盘的最佳材料之一. 其相变机理一直是人们研究的热点, 也是提高存储性能、优化方案设计的研究基础. 目前诱导 GST 相变的方式主要是通过激光热致相变或电热致相变, 实现数据的读取和擦除. 激光热致相变是利用被调制的激光脉冲聚焦在晶态薄膜上, 聚焦的激光脉冲使得被辐照点的温度增加, 并且使材料熔化, 当此激光脉冲

收稿日期: 2010-05-06, 修回日期: 2010-10-09

Received date: 2010-05-06, revised date: 2010-10-09

基金项目: 曲阜师范大学科研启动基金 (Bsqd2007031); 山东省教育厅科研基金 (J08LI07); 国家自然科学基金 (60578047)

作者简介: 孔杰 (1984-), 男, 山东曲阜人, 硕士研究生, 主要从事  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相变薄膜的光学性质研究, E-mail: ikongjie@163.com.

\* 通讯作者: E-mail: lijing@fudan.edu.cn.

作用完成,样品点迅速冷却,融化点即变为非晶态的记录点,使其转变为非晶态的记录点,实现信息的记录.利用能量较弱的激光(低于其熔点)对记录点进行足够时间的辐照,非晶态的记录点会重新晶化,完成信息的擦除.记录点与非记录点可根据其反射率的不同来区分.在信息记录和擦除过程中,激光脉冲的持续时间会对记录点的清晰度产生明显的影响,这是由于热扩散和传导,激光脉宽较大会导致记录点模糊以及非晶态记录点中可能出现的局部重新晶化,使得记录点质量下降<sup>[2]</sup>.为了提高信息存储的速度,大多采用短脉冲激光来诱导 GST 薄膜发生相变,特别是采用纳秒激光,更是近年来的研究热点<sup>[3,4]</sup>.随着激光技术的发展,飞秒激光器也越来越普及,飞秒激光具有短脉冲、高能量等优点.飞秒激光由于与材料相互作用的时间更短,能够有效抑止材料在烧蚀过程中的热学及流体力学效应.因此,利用飞秒激光诱导 GST 薄膜相变具有一定的研究价值.本文利用超短脉冲激光,研究了不同能量密度的飞秒激光作用下 GST 相变点的 Raman 光谱,并对实验结果作了分析讨论.

## 1 实验

采用磁控溅射的方法,通过溅射 GST 复合靶,在单面抛光的 Si(100) 基片上沉积 GST 薄膜,基片使用前在超声仪中依次使用丙酮、酒精和去离子水进行清洁,然后用烘干机烘干备用.在薄膜制备中,背景气压为  $6 \times 10^{-6}$  mbar,工作气压约为  $8 \times 10^{-3}$  mbar,参照文献[5]制备了纯 GST 薄膜样品若干.使用 Alpha-step IQ 型台阶仪测量薄膜样品厚度约为 98nm.

制备的薄膜样品被分成两组,分别进行飞秒激光辐照和退火炉退火.实验中使用的飞秒激光器为美国 Coherent 公司生产,频率为 1KHz,脉宽为 35fs.飞秒激光经聚焦后,辐照在样品表面的光斑大小约 200 $\mu\text{m}$ ,激光的能量密度分别为 18.6、21.1、24mJ/cm<sup>2</sup>,照射时间为 15s;退火样品在精确控温退火炉中进行,控温精度为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ,在 200 $^\circ\text{C}$  下退火 2min.

分别经飞秒激光辐照和退火炉处理后的样品,使用法国 Dilor 公司 LABRAM-IB 拉曼光谱仪进行测试.为了精确定位被飞秒激光辐照过的微小区域,在拉曼测试中先使用 He-Ne 激光进行精确定位,激光束功率小于 0.1mW/ $\mu\text{m}^2$ ,扫谱范围为 50 ~ 500cm<sup>-1</sup>.为了避免探测激光引入的热量对样品产生影响,我们采用 1/8 衰减片,使得探测光维持在很

小的能量密度下进行测量.

## 2 实验结果分析

### 2.1 非晶态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 样品 Raman 分析

制备态的 GST 薄膜为非晶态<sup>[5]</sup>,一般由 2 组分 GeTe 与 1 组分  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  组成的混合态.经不同能量密度的飞秒激光辐照后,样品辐照点的 Raman 图谱如图 1 所示.

从图 1(a) 可以看出,非辐照区域制备态 GST 样品的 Raman 谱在 150cm<sup>-1</sup> 位置有一较宽特征峰,此峰被认为是非晶态 GST 的特征峰,已被多次报道<sup>[6,7]</sup>.关于此峰产生,许多研究者认为,是由于 Te-Te 键的伸长振动引起的,但经过仔细研究,在非晶态的谱线中并未出现非晶态材料中特有的柏森峰<sup>[8]</sup>,因此作者认为,此峰并非是 Te-Te 键的伸长振动导致的.在最近的研究中表明,非晶态的 GST 中并不存在 Te-Te 键和 Sb-Sb 键<sup>[9]</sup>,于是此峰应该是由  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  引起的.经过与硫族化合物  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的 Raman 光谱<sup>[10]</sup> 的对比发现,非晶态的  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  的特征峰在 300cm<sup>-1</sup> 处,利用 S 和 Te 的原子质量比的平方根,换算求得  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的特征峰位置大约在 150cm<sup>-1</sup> 左右.近来研究中的延伸 X 射线吸收精细结构(EXAFS) 也支持了此判断<sup>[7]</sup>.因此可以推断,在非晶态 GST 中 150cm<sup>-1</sup> 的特征峰是  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  中的 Sb-Te 极性键引起的.与此同时,非晶态样品的谱线中在 120cm<sup>-1</sup> 处有一峰值较低的宽峰,是由于 Ge-Te 键引起的<sup>[9]</sup>.

从图 1(b) 可以看出,随着辐照能量的增加,当辐照能量密度达到 18.6mJ/cm<sup>2</sup> 时,其拉曼谱出现了明显的双峰结构,相对于非晶态样品的图 1(a) 谱,双峰位置移动到 120cm<sup>-1</sup> 和 155cm<sup>-1</sup> 处,分别对应于 Ge-Te 极性键的振动和存在于四面体结构中原子的共价键<sup>[10]</sup>.根据文献报道<sup>[11]</sup>,致使 GST 发生相变的能量密度大约在 20 ~ 22mJ/cm<sup>2</sup>,本实验中辐照样品的激光能量密度,并未达到使其相变的能量密度阈值.所以我们推测,双峰的分离是由于激光辐照的能量达到了改变某种原子间键能的需要,致使部分原子间重新配位.两峰的分离实际上是原子间新形成的键的振动引起的,在此能量的脉冲激光的辐照下,使得 Ge-Te 键与 Sb-Te 键发生一定程度的改变,计算可以得出 Ge-Te 键与 Sb-Te 键的键能分别为 4.23eV 和 3.11eV<sup>[12]</sup>,根据非晶态薄膜中 Sb-Te 键长为 2.8 $\text{\AA}$ <sup>[13]</sup>,此时飞秒激光提供的能量为 3.32eV,已经达到了破坏 Sb-Te 键的阈值,但不足以破坏 Ge-Te 键.随着飞秒激光能量密度的增加,峰位继续

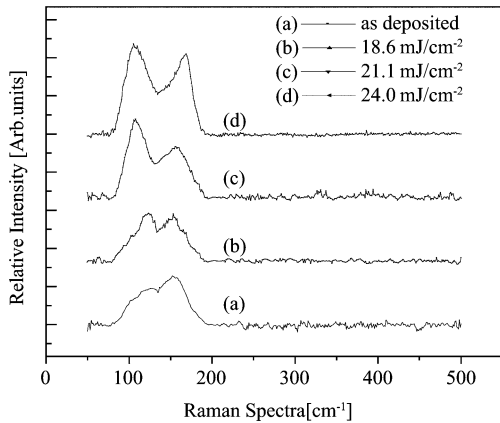


图 1 经不同能量超快激光辐照后的样品辐照点的 Raman 谱  
Fig. 1 Raman spectra of samples irradiated by different ultra-fast laser intensities

移动,当激光能量密度达到  $24\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,对应的能量达到  $4.28\text{eV}$ ,达到了破坏 Ge-Te 键需要的能量,样品发生相变. Raman 光谱中峰位的移动能够直接反应原子之间成键的变化.

图 1(c) 谱线为经能量密度为  $21.1\text{mJ}/\text{cm}^2$  飞秒激光辐照后样品点的 Raman 散射谱线. 与图 1(b) 相比,图(c) 谱线双峰特征更为明显,并且右边的峰向高波数方向移动,左边的峰向低波数方向移动,位置分别移动到  $108\text{cm}^{-1}$  和  $158\text{cm}^{-1}$ , 振动峰更加清晰. 表明,在此能量密度激光的辐照下,原子之间的成键受到较大的影响,形成了具有规则结构的晶态 GST.

当使用高于相变阈值的能量密度  $24\text{mJ}/\text{cm}^2$  的飞秒激光辐照样品时,谱线中出现了晶态 GST 的特征峰,位置在  $168\text{cm}^{-1}$ ,此时薄膜样品的辐照区已经完全晶化.

### 2.2 超快激光辐照样品与 $200^\circ\text{C}$ 退火样品的 Raman 谱比较

图 2 为  $200^\circ\text{C}$  退火炉退火 2min 后的 X 射线衍射 (XRD) 谱线. 谱线显示非晶态的样品经过  $200^\circ\text{C}$  退火后出现了面心立方 (fcc) 相的结晶峰,表明样品已经发生相变.

超快激光辐照与温控退火的拉曼谱如图 3 所示,制备态的 GST 薄膜样品被能量密度为  $24\text{mJ}/\text{cm}^2$  的激光辐照后,出现的两个特征峰分别在  $104.4\text{cm}^{-1}$  和  $168.6\text{cm}^{-1}$  波数位置,与  $200^\circ\text{C}$  退火的相变样品位置相近 ( $104.6\text{cm}^{-1}$  与  $166.6\text{cm}^{-1}$ ),可以认为是同种键的振动引起的. 所以,可以认为经过两种方式的处理,均能使 GST 薄膜发生相变,可得到相同的晶态 GST 结构.

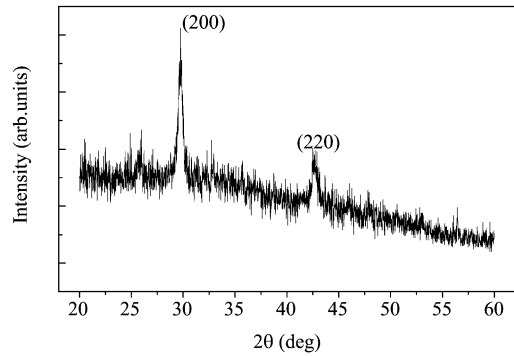


图 2  $200^\circ\text{C}$  退火 GST 薄膜样品的 XRD 谱线  
Fig. 2 XRD pattern of GST film sample annealed at  $200^\circ\text{C}$

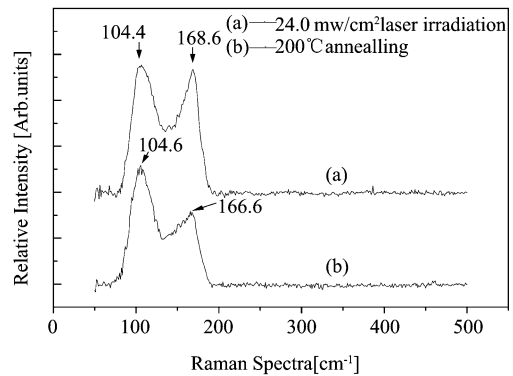


图 3 飞秒激光辐照与退火炉退火的 GST 样品的 Raman 谱  
Fig. 3 Raman spectra of GST samples treated by femtosecond laser irradiation and furnace annealing, respectively

### 3 结论

制备态的 GST 样品在飞秒激光辐照下会发生非晶态到晶态的相变,一定能量的超快激光脉冲会破坏非晶态结构中原来的化学键,形成新的原子配位和化学键,最终形成了具有稳定结构的晶态结构;实验发现,在激光能量密度为  $18.6\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,其作用能量为  $3.32\text{eV}$ ,超过了非晶态结构中 Sb-Te 键能  $3.11\text{eV}$ ,破坏了 Sb-Te 键,在其 Raman 光谱中表现为双峰移动;激光能量密度为  $24\text{mJ}/\text{cm}^2$  时,其作用能量为  $4.28\text{eV}$ ,达到了影响 Ge-Te 键需要的能量阈值,辐照后的样品出现了晶态 GST 的特征峰. 通过对比发现,超快光致相变与温控相变具有相似的效果. 通过拉曼光谱的分析,可以清楚地了解相变过程中原子的成键情况,能够更好地理解 GST 薄膜相变的物理机制.

### REFERENCES

[1] Ovshinsky S R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **11** (21): 1450—1455.

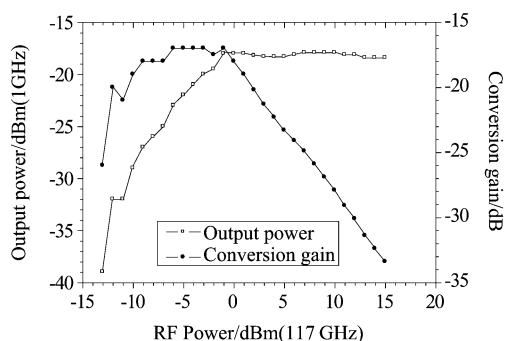


图 11 中频功率和转换效率随输入功率变化测试曲线  
Fig. 11 IF output power and efficiency as a function of RF

增益急剧变差的零点偏移到 126GHz, 比仿真零点偏低 1GHz. 可以看出电路性能总体趋势向低频偏移, 分析其原因在于二极管对模型是在 3mm 探针平台上建立的, 造成混频器实测结果频率偏低.

图 11 为射频频率为 117GHz 时中频输出和转换效率随输入功率的变化曲线. 射频信号的功率扫描范围为  $-13 \sim 15$  dBm, 当输入信号功率在  $-10 \sim 0$  dBm 范围内, 转换增益较为平坦, 约为  $\pm 1.5$  dB, 中频输出功率线性度良好, 当输入功率大于 0 dBm 时, 转换增益急剧变坏, 中频输出功率不再增加, 混频器趋向饱和. 该混频器的 1dB 压缩点为 1 dBm. 另外, 该混频器的射频和本振端口隔离度优于 20 dB, 本振和中频端口隔离度优于 20 dB.

#### 4 结论

(上接 8 页)

- [2] Peng Chubing, Mansuripur Masud. Amorphization induced by subnanosecond laser pulses in Phase-change optical recording media [J]. *Applied Optics*, 2004, **43**(22): 4367—4375.
- [3] Zuo Fangyuan, Wang Yang, Wu Yiqun, et al. Study of ultrafast carrier dynamics in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  film by femtosecond-resolved reflectivity spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, (左方圆, 王阳, 吴谊群, 等.  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  非晶薄膜中超快载流子动力学的飞秒分辨反射光谱研究. *物理学报*) 2009, **58**(10): 7250—7254.
- [4] Huang S M, Huang S Y. Investigation of phase changes in  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  films by single ultra-fast laser pulses [J]. *Applied Physics A*, 2006, **10**(1007): 529—533.
- [5] Wei Shenjin, Li Jing, Wu Xia, et al. Phase change characteristics of aluminum doped  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films prepared by magnetron sputtering [J]. *Optics Express*, 2007, **15**(17): 10584.
- [6] Tominaga J, Atoda N. Study of the Crystallization of  $\text{GeSbTe}$  Films by Raman Spectroscopy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys*, 1999, **38**: L322.
- [7] Satoh H, Sugawara K, Tanaka K. Nanoscale phase changes

本文分析了谐波混频电路的工作原理, 建立了准确的混频二极管对高频模型, 对 2mm 波段的分谐波混频器进行了电路分析, 并对各子电路进行了建模仿真与优化, 最终完成了实物研制. 从测试与仿真结果对比可以看出, 此基于石英工艺的 2mm 波段二次谐波混频器设计合理, 模型比较准确.

#### REFERENCES

- [1] Bertrand Thomas, Alain Maestrini, Gérard Beaudin. A Low-Noise Fixed-Tuned 300 360-GHz Sub-Harmonic Mixer Using Planar Schottky Diodes [J]. *MICROWAVE AND WIRELESS COMPONENTS LETTERS*, 2005, **15**(12): 865—867.
- [2] Bertrand Thomas, Byron Alderman, Dave Matheson, et al. A Combined 380 GHz Mixer/Doubler Circuit Based on Planar Schottky Diodes [J]. *IEEE MICROWAVE AND WIRELESS COMPONENTS LETTERS*, 2008, **18**(5): 353—355.
- [3] ZHOU Mi, XU Jun, LUO Sheng-Du, et al. Ka-Band Fourth Harmonic Mixer With 1-D EBG Structure [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (周密, 徐军, 罗慎独, 等. 一种使用一维电磁带隙结构 Ka 频段四次谐波混频器. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(2): 147—149.
- [4] Bertrand Thomas, Simon Rea, Brian Moyna, et al. A 320 ~ 360GHz Subharmonically Pumped Image Rejection Mixer Using Planar Schottky Diodes [J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2009, **19**(2): 101—103.
- [5] Erich Schlecht, John Gill, Robert Dengler, et al. A Unique 520 ~ 590 GHz Biased Subharmonically Pumped Schottky Mixer [J]. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 2007, **17**(12): 879—882.
- [6] Marsh S, Alderman B., Matheson D., et al. Design of low-cost 183 GHz subharmonic mixers for commercial applications [J]. *IET Circuits, Devices & Systems*, 2007, **1**(1): 1—6.
- in crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films using scanning probe microscopes [J]. *J. Appl. Phys*, 2006, **99**: 024306.
- [8] Granato A V. Thermodynamic and kinetic properties of amorphous and liquid states [J]. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 1998, **29**: 1837.
- [9] Baker D A, Paesler M A, Lucovsky G, et al. Application of bond constraint theory to the switchable optical memory material  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [J]. *Phys. Rev. Lett*, 2006, **96**: 255501.
- [10] Turyanitsa I D, Vodopyanov L K, Rubish V M, et al. Raman spectra and dielectric properties of glasses of the Sb-S-I system [J]. *Zh. Prikl. Spektrosk.* 1986, **44**: 798—802.
- [11] Zhang Guangjun, Gan Fuxi, Jiang Xiongwei, et al. Morphological characteristics of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films after a single femtosecond laser pulse irradiation [J]. *Appl. Surf. Sci*, 2006, **252**(12): 4083—4090.
- [12] Jang M H, Park S J, et al. Phase change behavior in oxygen-incorporated  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(1): 012102.
- [13] Kolobov A V, Fons P, Frenkel A I, et al. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media [J]. *Nature Materials* 2004, **3**: 703—708.