

Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 纳米复合多层薄膜的相变特性研究*

汪昌州¹⁾²⁾ 朱伟玲³⁾ 翟继卫^{1)†} 赖天树^{3)‡}

1) (同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

2) (中国科学院上海高等研究院薄膜光电工程技术研究中心, 上海 201210)

3) (中山大学物理科学与工程技术学院, 光电材料与技術国家重点实验室, 广州 510275)

(2012年7月13日收到; 2012年9月10日收到修改稿)

采用磁控二靶 (Ga₃₀Sb₇₀ 和 Sb₈₀Te₂₀) 交替溅射方法制备了新型 Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 纳米复合多层薄膜, 对多层薄膜周期中 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度对相变特性的影响进行了研究. 结果表明, 多层薄膜的结晶温度可以通过周期中 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度进行调节, 且随着 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度的增加而升高. Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 纳米复合多层薄膜的光学带隙随 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度的增加而增大. 采用皮秒激光脉冲抽运光探测技术研究了多层薄膜的瞬态结晶动力学过程, 利用不同能量密度的皮秒激光脉冲可以实现 Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 多层薄膜非晶态和晶态的可逆转变.

关键词: 纳米复合, 多层薄膜, 相变, 光学特性

PACS: 64.70.-p, 68.65.Ac, 78.67.Pt, 78.47.D-

DOI: 10.7498/aps.62.036402

1 引言

随着纳电子技术的快速发展, 传统的 Flash 非挥发性存储器日益接近其物理极限, 于是各种新型的下一代非挥发性存储器应运而生, 包括磁性存储器 (MRAM)、铁电存储器 (FeRAM)、阻变存储器 (RRAM) 和相变存储器 (PCRAM). 其中, 由于 PCRAM 具有读写速度快、存储密度高、功耗低、循环寿命长、与现有集成电路工艺相兼容等优势^[1-3], 正在被工业界和学术界广泛研究, 最有可能取代传统的 Flash 而成为未来存储器市场的主流产品.

PCRAM 的主体部分是以硫系化合物为基础的相变材料, 它是利用电脉冲的热效应使相变材料在非晶态 (高电阻) 和晶态 (低电阻) 的可逆转变来写入和擦除数据的存储技术. 目前相变材料的研究主

要集中在 Ge-Sb-Te 体系, 其中 Ge₂Sb₂Te₅ 组分得到关注最多, 然而此材料存在着一些缺陷, 如较低的结晶温度 (约 160 °C) 使得非晶态的热稳定性不好, 较高的熔点 (约 620 °C) 使得从晶态向非晶态转变 (RESET 转变) 所需的能量较高, 不利于存储密度的进一步提高^[4,5]. 因此寻求一种具有较低熔点、较高结晶温度的相变材料成为近年来研究的热点.

Sb-Te 作为一类结晶方式以生长为主导的相变材料, 具有较快的结晶速度和较低的熔点, 不仅成为最近光盘存储的热门材料, 而且在 PCRAM 器件中有着潜在的应用价值^[6-8]. Sb-Te 的结晶速度随着 Sb/Te 含量的增加而升高, 因此, 富含 Sb 的 Sb₈₀Te₂₀ 具有较快的结晶速度, 可以满足 PCRAM 对高速存储的要求, 然而其较低的结晶温度不利于 PCRAM 中数据的热稳定性^[9,10]. Ga₃₀Sb₇₀ 作为另外一种二元相变材料, 由于其 Ga 含量较高, 具有较高的结晶温度, 这使它具有良好的热稳定性; 然而,

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2008AA031402)、国家自然科学基金 (批准号: 51202148) 和上海市纳米科技专项基金 (批准号: 1052nm07200) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: apzhai@tongji.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: stslts@mail.sysu.edu.cn

其结晶速度较慢,影响 PCRAM 的存储速度^[11].

针对以上所存在的优势与不足,本文提出一种 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层相变薄膜,具体的方法是通过将 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 两种相变材料在纳米尺度上进行复合形成多层薄膜结构,目的是为了将相变速度和热稳定性进行协调,这样可以充分发挥它们各自的优势,期望制备出既具有快相变速度又具有良好热稳定性的 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层相变薄膜. 鉴于纳米复合多层薄膜的性能强烈依赖于组成材料的周期和厚度,本文研究了多层周期中 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度对 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜的相变行为、热稳定性和光学带隙的影响,并利用皮秒激光脉冲技术对多层薄膜的可逆相变动力学过程进行了分析.

2 实验

$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层相变薄膜采用室温磁控交替溅射方法制备,靶材为日本三菱材料提供的 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ (纯度 99.999%) 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ (纯度 99.999%) 合金靶,衬底分别为 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 和石英片. 在制备不同 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜时,我们固定 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 层的厚度为 5 nm,通过改变基片在 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 靶前的溅射时间,从而获得一系列具有不同调制周期的 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜,薄膜的总厚度均保持在 100 nm 左右. 具体结构为: $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(a)/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_x$, 其中 a 为 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层的厚度 (单位为 nm), x 为 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 单元的调制周期. 溅射过程中所采用的基本工艺参数为: 本底真空度不大于 1×10^{-4} Pa, 溅射气体为纯度 99.999% 的 Ar 气, 气体流量为 30 sccm ($1 \text{ sccm} = \text{mL}/\text{min}$), 溅射气压为 0.2 Pa, 射频溅射功率为 20 W.

$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 薄膜的沉积速率由 Dek-tak 台阶仪测厚度来确定. 采用差示扫描量热分析 (DSC) 测量了沉积在石英片上单层薄膜粉末样品的结晶温度. 多层薄膜的结晶温度采用原位电阻-温度测试系统获得,并通过 X 射线衍射 (XRD) 谱研究了薄膜的结晶特性. 沉积态薄膜在 Ar 气氛保护下经过不同温度退火 10 min 后,利用原子力显微镜 (AFM, 型号: nanonavi SPA-400 SPM) 对退火前后薄膜的表面形貌和粗糙度进行表征,采用非接触式扫描,扫描面积为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. 利用日本分光株

式会社的 V-570 型 UV-VIS-NIR 分光光度计对沉积在石英片上薄膜的透射光谱进行测量,由此可以得到薄膜的光学带隙. 利用皮秒激光脉冲抽运-连续光探测实时反射测试装置研究相变薄膜的光致开关特性. 抽运光发自一台皮秒 Nd:YAG 激光器,输出波长为 532 nm 的脉冲光,脉宽约为 30 ps. 探测光发自一台 He-Ne 激光器,发出波长为 632.8 nm 的连续激光,抽运光经透镜聚焦后正入射到样品的表面,光斑直径约为 2.0 mm.

3 结果与讨论

为了研究 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层相变薄膜的相变行为,首先对单层 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 薄膜的结晶温度进行了测试. 图 1 为沉积态 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 薄膜的方块电阻-温度 (R - T) 关系曲线和 DSC 分析曲线. 测试中的升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 加热过程中通 Ar 气进行保护,用于 DSC 分析测试的样品为从厚膜上刮下的相变材料粉末. 根据方块电阻对温度变化最大梯度所对应的温度值,可以确定相变薄膜的结晶温度. 从图 1(a) 可以看出,在 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 薄膜具有最大的电阻变化梯度,该温度与 DSC 分析曲线放热峰值 ($285 \text{ }^\circ\text{C}$) 非常接近. 从图 1(b) 看出, $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 薄膜的结晶温度约为 $110 \text{ }^\circ\text{C}$,这与 DSC 分析曲线放热峰值 ($113 \text{ }^\circ\text{C}$) 比较吻合,由于该材料的结晶温度较低,热稳定性较差.

图 2 为不同 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度的 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层相变薄膜的 R - T 关系曲线,测试中的升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 从图中看出,在室温下,所有的薄膜都处于高阻态,随着温度的升高,电阻缓慢下降,当达到结晶温度时电阻发生快速的下降. 根据方块电阻对温度变化的梯度,可以获得 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(3 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{13}$, $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(5 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{10}$ 和 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(10 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{70}$ 薄膜的结晶温度分别为 190, 215 和 $230 \text{ }^\circ\text{C}$. 因此, $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜的结晶温度随着周期中 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度的增加而升高. $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度主要依赖于 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 靶材的溅射时间,因此可以通过调节 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 靶材的溅射时间来控制 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度,最终可以调控 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜的结晶温度. 在以前的工作中,我们也对 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 层厚度对 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜结晶温度的影响进行

了研究,发现结晶温度随着多层周期中 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 层厚度的减小呈现指数升高的趋势 [12].

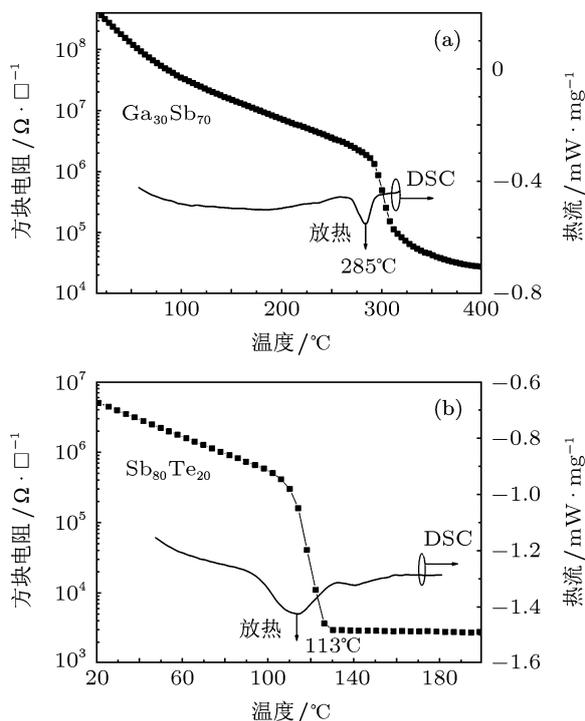


图1 单层薄膜的方块电阻-温度关系曲线和 DSC 分析曲线 (a) $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$; (b) $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$

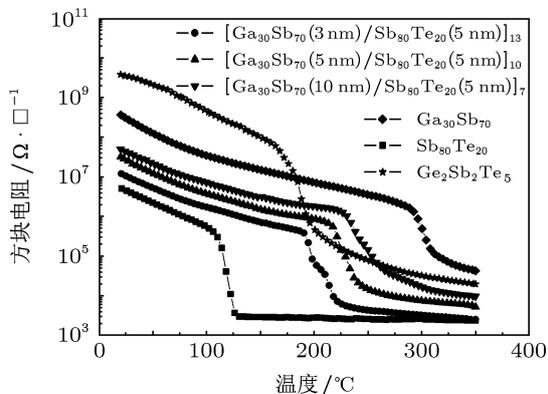


图2 不同 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜方块电阻随温度的变化

从图 2 可以看到,所有多层薄膜的结晶温度高于传统的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,表明多层薄膜的非晶态热稳定性优于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,即采用 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜作为 PCRAM 的存储介质有助于提高数据存储的可靠性.另外,从图 2 还可以看出, $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层相变薄膜在结晶温度处有一个快速的电阻下降过程,表明这种相变材料的结晶速度很快,适用于 PCRAM 的高速操作.同时, $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层相变薄膜的非晶态电阻和

晶态电阻随着多层周期中 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度的增加而增大,较大的晶态电阻使得器件在编程过程中能量传输更加有效,有助于降低 PCRAM 的编程功耗.所有多层薄膜的非晶态和晶态的方块电阻相差都在三个数量级以上,完全能够满足 PCRAM 数据读取时对信噪比的要求.

为了进一步证实薄膜由非晶态向晶态的结构转变,我们对 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(3 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{13}$ 薄膜在 $R-T$ 测试前后进行了 XRD 测试.图 3 为 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(3 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{13}$ 薄膜在沉积态和 $R-T$ 测试后得到的 XRD 图谱.从图 3 可以看出,沉积态 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(3 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{13}$ 薄膜的 XRD 中没有明显的衍射峰出现,这表明沉积态的薄膜为非晶态.经过 $R-T$ 测试后,薄膜的 XRD 表现出明显的衍射峰,这说明薄膜结构已经发生改变,由非晶态转变为晶态.由于 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 和 $\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 薄膜的 Sb 含量较高,结晶后的薄膜具有类似于 Sb 晶相的菱形结构.

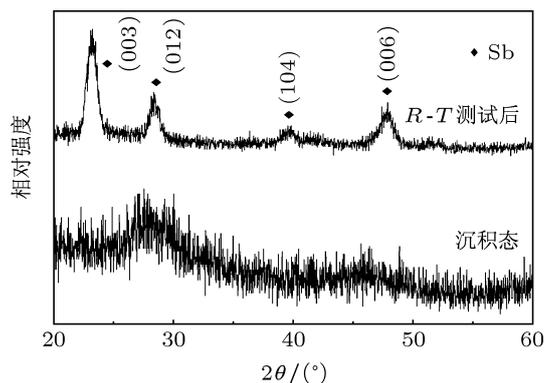


图3 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(3 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{13}$ 薄膜沉积态和 $R-T$ 测试后的 XRD 图谱

薄膜的粗糙度是一个非常重要的参数,它影响着器件的质量和最终性能,如果薄膜的粗糙度过大就会导致器件性能的恶化或者造成器件失效 [13].因此,我们将 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(5 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{10}$ 薄膜分别在 200, 250 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 温度下退火 10 min,然后采用 AFM 测量薄膜的均方根粗糙度 (RMS),得到的 AFM 三维立体照片如图 4 所示.可以看出,随着退火温度升高,薄膜的粗糙度逐渐增大,沉积态和经过 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的薄膜表面平滑,其 RMS 分别为 0.31 nm 和 0.35 nm;经过 250 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,薄膜发生结晶转变,RMS 分别增加到 0.46 nm 和 0.81 nm,这也证明了 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜具有较好的表面平整度.

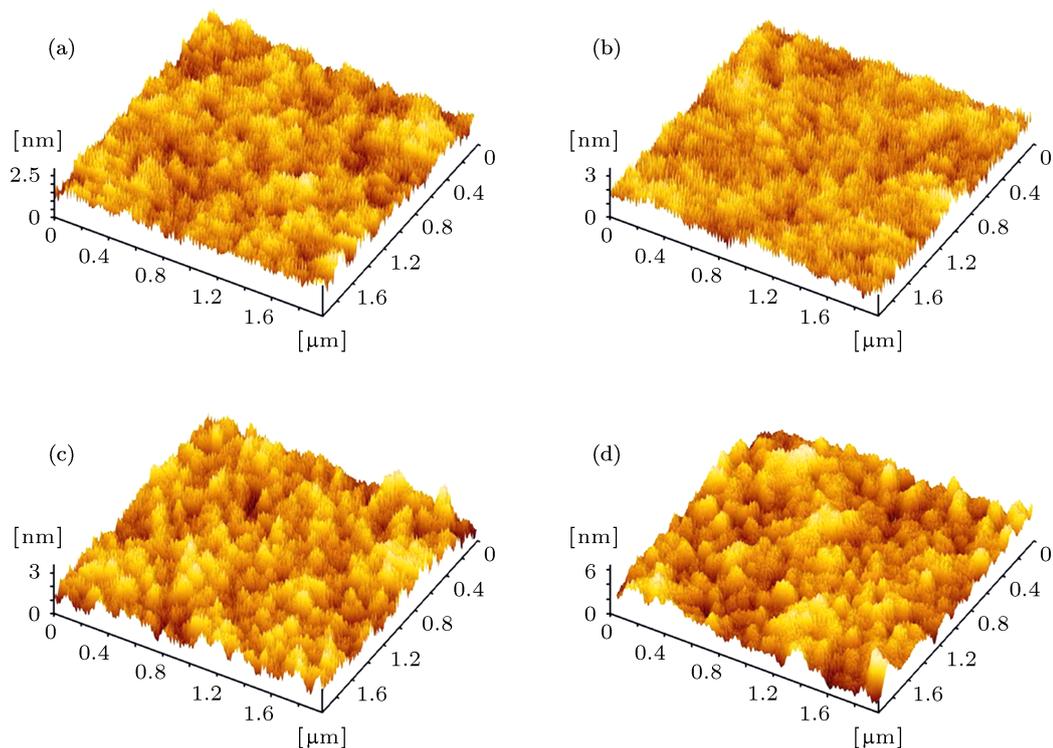


图4 [Ga₃₀Sb₇₀(5 nm)/Sb₈₀Te₂₀(5 nm)]₁₀ 薄膜经不同温度退火 10 min 的 AFM 照片 (a) 沉积态; (b) 200 °C; (c) 250 °C; (d) 350 °C

在以前的工作中,我们对 [Ga₃₀Sb₇₀(5 nm)/Sb₈₀Te₂₀(5 nm)]₁₀ 多层薄膜进行了透射电镜 (TEM) 分析,发现多层具有较好的周期性结构,每层薄膜的厚度大约为 5 nm,与实验多层结构设计相符合 [12].

为了分析 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度对 Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 多层薄膜光学带隙的影响,采用分光光度计测量沉积在石英片上多层薄膜的透射光谱,如图 5 所示.从曲线看出,随着多层薄膜周期中 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度的增加,透射谱光吸收边向短波方向移动,即薄膜的截止波长和吸收边发生了蓝移,这种蓝移现象可用能隙宽化效应加以解释.

根据透射率 T 及膜厚 d ,并根据公式

$$\alpha = -(\ln T)/d \quad (1)$$

可以求出薄膜的吸收系数 α ,半导体材料的吸收系数 α 与带隙宽度 E_{opt} 之间存在如下关系

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{opt}})^n, \quad (2)$$

式中, h 是普朗克常数, ν 为频率, B 是一个决定跃迁概率的参数, $B^{1/2}$ 代表能量扩展区域 ($h\nu > E_{\text{opt}}$) 曲线的斜率,其值为 $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{-1/2}$, n 是一个选择性指数因子,依赖于电子跃迁的性质, $n = 1/2$ 表示直接带隙跃迁, $n = 2$ 表示间接带隙跃迁.非晶态硫系合金半导体一般符合间接跃迁

模式 [14], 因此取 $n = 2$. 根据 (2) 关系式,可以得到 $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu - E_{\text{opt}})$ 的线性关系.如果以光子能量 $h\nu$ 为横坐标,以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标作图,其中直线的延长线在横坐标上的截距即为薄膜的光学带隙,如图 6 所示.

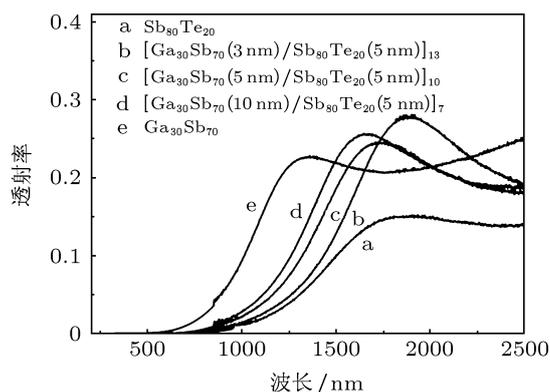


图5 不同 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度 Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 纳米复合多层薄膜的透射光谱

表 1 给出了不同 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度 Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ 多层薄膜的光学带隙和 $B^{1/2}$ 的关系.从表中看出,多层薄膜的光学带隙随着周期中 Ga₃₀Sb₇₀ 层厚度的增加而增大,据文献报道,具有较大光学带隙的相变存储薄膜有利于提高 PCRAM 数据读取的信噪比 [15]. 因此,具有较厚 Ga₃₀Sb₇₀ 层的

$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜能够保证 PCRAM 器件信息存储的可靠性以及较强的纠错能力. 由于斜率 $B^{1/2}$ 为能量扩展区域提供了有关原子和电子组态的重要信息 [14], 从表中还可以看出, $B^{1/2}$ 值随着多层周期中 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度的增加而减小, 这主要归因于原子组态随机性的增加.

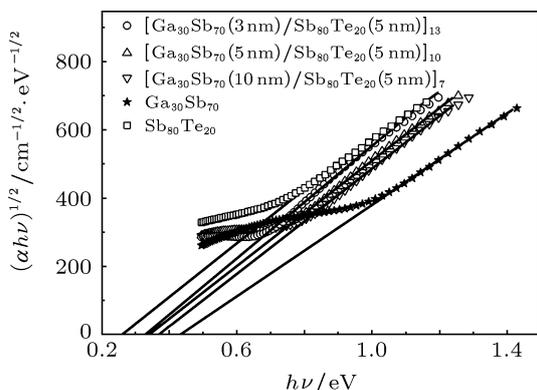


图 6 不同 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜的 $\sqrt{\alpha h\nu} \sim h\nu$ 曲线

表 1 不同 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜的带隙

组分	E_{opt}/eV	$B^{1/2}/\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{-1/2}$
$\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$	0.26	830.71
$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(3 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})_7$	0.33	825.14
$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(5 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})_{10}$	0.34	773.17
$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(10 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})_{13}$	0.37	771.95
$\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$	0.43	670.80

反射率的测量可以间接观察到相变材料的结构变化, 采用抽运脉冲激光辐照样, 如果检测到的探测光反射率升高, 表明辐照点已经晶化(或部分晶化), 反之则是非晶化过程 [16]. 图 7 为 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(5 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{10}$ 多层薄膜在不同能量密度单脉冲作用下的实时反射变化, 当激光能量密度为 $6.49 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 整个激光辐照后其反射率基本保持不变, 这说明较低的激光能量不能使相变薄膜发生相变. 当激光能量比较低时, 材料首先部分晶化, 随着激光能量密度的增大, 实时反射变化幅度越来越明显, 结晶状况逐渐改善. 当激光能量密度增加到 $20.85 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 时, 反射率增加到一个较高的值, 然后基本保持稳定, 表明此时已经形成稳定晶态. 整个结晶过程(从反射低值到稳定的反射高值)所需要的时间大约为 10 ns.

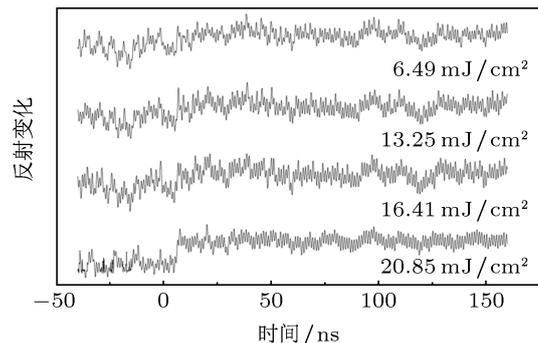


图 7 不同激光脉冲能量密度作用下沉积态 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(5 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{10}$ 多层薄膜的结晶动力学过程

皮秒激光单脉冲经透镜聚焦在初始态为非晶态的 $[\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}(5 \text{ nm})/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}(5 \text{ nm})]_{10}$ 薄膜某一区域上, 采用单脉冲能量密度为 $20.85 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的激光辐照该区域, 约在 10 ns 内, 反射率迅速升高, 得到的反射率明显高于初始值, 此过程中晶核开始形成并逐渐生长, 薄膜发生从非晶态向晶态的转变, 非晶态与晶态结构之间的光学反射率变化量约为 20%, 如图 8(a) 所示. 此后, 再用单脉冲能量密度为 $38.24 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的激光辐照该区域后, 在约 10 ns 的时间范围内, 反射率迅速减小至初始值, 且之后稳定地保持在此值, 如图 8(b) 所示. 快速衰减过程表明该区域发生了晶态向非晶态的转变. 非晶态的出现是由于该区域熔化之后的快速凝固形成的, 且高的淬火速率阻止了晶态的再形成, 进一步证明了采用皮秒脉冲激光辐照可以实现 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 多层薄膜同一区域上的可逆相变, 其中晶化过程所需要的能量比非晶化过程的低.

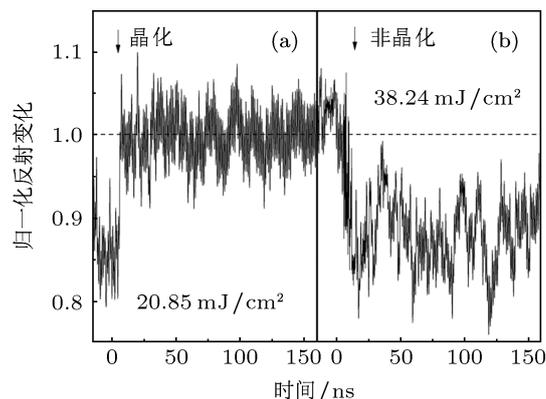


图 8 皮秒激光单脉冲辐照下, 薄膜同一区域处可逆相变过程中实时反射率变化曲线

4 结论

通过对 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层相变

薄膜的相变特性、光学性能以及相变动力学过程的研究, 可以得出如下结论: 随着多层周期中 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度的增加, 多层薄膜的结晶温度逐渐升高, 与 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜相比, $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜具有更高的结晶温度, 明显改

善了相变薄膜的非晶态热稳定性. 其光学带隙随着 $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}$ 层厚度的增加而增大, 有助于提高 PCRAM 数据读取的信噪比. 采用不同能量密度的皮秒激光脉冲抽运可以在多层薄膜同一区域上实现非晶态-晶态的可逆相变, 且晶化时间约为 10 ns.

-
- [1] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824
- [2] Wuttig M, Steimer C 2007 *Appl. Phys. A* **97** 411
- [3] Lankhorst M H R, Ketelaars B W S M M, Wolters R A M 2005 *Nat. Mater.* **4** 347
- [4] Ryu S W, Oh J H, Choi B J, Hwang S Y, Hong S K, Hwang C S, Kim H J 2006 *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** G259
- [5] Wang C Z, Zhai J W, Song S N, Song Z T, Sun M C, Shen B 2011 *Electrochem. Solid-State Lett.* **14** H258
- [6] Kao K F, Cheng H Y, Jong C A, Lan C J, Chin T S 2007 *IEEE Trans. Magn.* **43** 930
- [7] Lankhorst M H R, van Pieterse L, van Schijndel M, Jacobs B A J, Rijpers Jan C N 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 863
- [8] Zhu M, Wu L C, Rao F, Song Z T, Li X L, Peng C, Zhou X L, Ren K, Yao D N, Feng S L 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 10105
- [9] Simpson R E, Hewak D W, Fons P, Tominaga J, Guerin S, Hayden B E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 141921
- [10] Cheng H Y, Kao K F, Lee C M, Chin T S 2008 *Thin Solid Films* **516** 5513
- [11] Wang C Z, Zhai J W, Bai S Y, Shen B 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 6296
- [12] Wang C Z, Zhai J W, Song S N, Song Z T, Yao X 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** S345
- [13] Chung K M, Wamwangi D, Woda M, Wuttig M, Bensch W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083523
- [14] Song K H, Kim S W, Seo J H, Lee H Y 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 103516
- [15] Song K H, Beak S C, Lee H Y 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 024506
- [16] Rousse A, Rischel C, Fourmaux S, Uschmann I, Sebban S, Grillon G, Balcou P, Förster E, Geindre J P, Audebert P, Gauthier J C, Hulin D 2001 *Nature* **410** 65

Phase-change behaviors in Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ nanocomposite multilayer films*

Wang Chang-Zhou¹⁾²⁾ Zhu Wei-Ling³⁾ Zhai Ji-Wei^{1)†} Lai Tian-Shu^{3)‡}

1) (Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

2) (Thin Film Optoelectronic Technology Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

3) (State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, Department of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 13 July 2012; revised manuscript received 10 September 2012)

Abstract

Novel Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ nanocomposite multilayer films are prepared by alternate sputter deposition of two independent targets of Ga₃₀Sb₇₀ and Sb₈₀Te₂₀ in a magnetron sputtering system. The influence of layer thickness of Ga₃₀Sb₇₀ on the phase-change behavior of Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ multilayer film is investigated. The results show that the crystallization temperature can be controlled by adjusting the layer thickness of Ga₃₀Sb₇₀. The crystallization temperature increases with increasing the layer thickness of Ga₃₀Sb₇₀. The optical band gap is also found to increase with increasing in the layer thickness of Ga₃₀Sb₇₀. Transient crystallization dynamics of Ga₃₀Sb₇₀/Sb₈₀Te₂₀ multilayer film induced by single picosecond laser pulse pumping, is studied. The reversible phase transition between amorphous and crystalline state can be achieved by using picosecond laser pulses with different fluences.

Keywords: nanocomposite, multilayer films, phase-change behavior, optical properties

PACS: 64.70.-p, 68.65.Ac, 78.20.Pt, 78.47.D-

DOI: 10.7498/aps.62.036402

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008AA031402), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51202148) and the Foundation Project by Science and Technology Council of Shanghai, China (Grant No. 1052 nm07200).

† Corresponding author. E-mail: apzhai@tongji.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: stslts@mail.sysu.edu.cn