

Cr 掺杂致 Ge₂Sb₂Te₅ 平缓相变现象及其应用研究*

赵建行¹⁾ 周姚^{1)†}

1) (长春理工大学, 光电工程学院, 长春 130022)

摘要

在诸多相变材料中, 锗锑碲硫系玻璃 (Ge₂Sb₂Te₅, GST), 因其较大的折射率对比度和非易失的相变效应, 是动态显示领域尤为理想的调控材料。对 GST 进行元素掺杂, 因其提高了结晶温度, 是提高其热稳定性的常用方法。然而, 在掺杂的 GST 中存在一种平缓相变 (Gentle phase transition, GPT) 效应, 此前尚未得到充分关注和探索。GPT 效应将随退火温度升高而“突变”的相变改写为“平缓”过程, 可能成为该领域未来有潜力的研究课题。因此, 本文对 Cr 掺杂 GST 中的 GPT 效应开展了系统的研究, 探索了其在高精度结构色控制和非接触温度检测中的潜在应用。首先, Cr 掺杂 GST 薄膜的 R - T 响应表明, Cr 掺杂浓度的提高可以增强 GPT 效应。然后, 通过研究 Cr_{9.5}(GST)_{90.5} (CrGST) 薄膜光学参数的相变变化, 验证了光学参数 GPT 效应的存在。最后, 制备了基于 CrGST 的结构色器件, 实现了结构色的高精度相变调控。此外, 设计了温度检测装置, 初步实现了温度信号-电信号的线性转化的原理验证。该工作将为高精度结构色调控和非接触温度检测领域开辟一条新路径。

关键词: 相变材料, 硫系玻璃掺杂, 平缓相变现象, 结构色调控, 非接触温度探测

基金: 吉林省科技发展规划项目 (YDZJ202601ZYTS036)、高等学校学科创新引智计划 (D21009)

† 通信作者. E-mail: zhouyao@cust.edu.cn

第一作者. E-mail: zjx@cust.edu.cn

1 引言

相变材料 (Phase change materials, PCMs), 其在相变过程中光学特性会发生显著变化, 由于易于集成和加工, 在动态显示应用领域特别引人关注^[1-3]。其中, Hosseini 等利用 Ge₂Sb₂Te₅ 的相变效应, 首次展示了基于相变材料的动态结构色显

示器件^[4]。随后，基于 Sb_2S_3 相变材料，研究人员还报道了一种电驱动可逆调控的结构色像素器件^[5]。T. Guo 等人提出了一种基于 VO_2 的可编程纳米模块，用于超快显示和光谱检测领域^[6]。在现有的相变材料中，硫系玻璃 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 凭借其非易失性、超快切换速度以及优异的热稳定性等优势^[7,8]，已在光存储领域得到广泛开发利用。将 GST 在高于结晶温度 (T_c) 的条件下加热，会导致其原子重新排列，从而引发从非晶态到晶态的相变（通常称之为 SET 过程）。相反，从晶态回到非晶态的转变则发生在快速的熔融和淬火过程中（称之为 RESET 过程）^[9]。这种“SET-RESET”可逆相变过程可以通过热、光或电刺激的方式快速实现^[7,8,10]。

对 GST 进行掺杂，例如掺杂 Mo ^[11]、 Ti ^[12]、 C ^[13]、 Ca ^[14]和 Cr ^[15]等，会使 T_c 向更高温度区域移动，通常用来提高其非晶态的“热稳定性”。这种 T_c 的移动主要源于掺杂在 GST 晶格中引起的组分无序性的增加，进而导致电子局域化和晶格不稳定^[16,17]，抑制 GST 的结晶。然而，在掺杂的 GST 中还存在另一种效应，这在以往的文献中尚未得到充分关注和研究。我们称之为平缓相变（Gentle phase transition, GPT）效应，它将 GST 的随温度“突变式”相变改变成“平缓”的过程，即电阻随温度升高而下降的斜率变小，且电阻下降一个数量级所对应的温度跨度较未掺杂 GST 显著增大。基于 GST 的器件的光学 GPT 效应也仍未得到探索，而这对于光子器件中的高精度调控和检测将非常有益，并可能成为该领域进一步研究的课题。

本文系统研究了 Cr 掺杂 GST 的光学 GPT 特性，并展示了 GPT 效应在高精度结构色控制和非接触温度检测中的潜在应用。首先研究了 Cr 掺杂 GST 的结晶特性。利用磁控溅射-热蒸发共沉积技术成功制备了不同浓度 Cr 掺杂的 GST 薄膜，总结了掺杂浓度对 GPT 效应的影响。随后，通过比较不同退火温度下

Cr_{9.5}(GST)_{90.5}(下文称为 CrGST)和纯 GST 的折射率与消光系数变化, 研究了 GPT 现象中光学性质的平缓变化情况。基于此, 分别制备了基于 CrGST 和 GST 的多膜层彩色显示器件做光学性能的对比。与纯 GST 器件中的突变式颜色变化不同, CrGST 器件可以高精度地对颜色进行调控。利用测量的 CrGST 的光学参数, 我们数值模拟了该器件在不同结构参数和退火温度下的 CIE 1931 色度坐标, 研究了器件的调控色域以及调控精度。最后, 研究了该器件在非接触温度检测方面的应用潜力, 并验证了其“SET-RESET”循环使用性。该工作有望在动态显示、伪装和传感等多个领域的主要应用中得到推广。

2 实验与仿真

2.1 样品制备

实验中所有薄膜均使用物理气相沉积系统 (Angstrom Engineering, NEXDEP) 制备。在薄膜制备中, 利用尺寸为2×2 cm的钠钙玻璃为薄膜样品的基底。镀膜前, 将基底依次在丙酮、乙醇和去离子水中分别超声清洗10分钟, 以去除有机残留物。结构色器件通过在钠钙玻璃衬底上依次沉积 Ag、Al₂O₃和CrGST (或GST) 薄膜制备。此外, 在Ag膜层和玻璃基底之间沉积一层4nm厚的Al₂O₃以防止退火过程中的膜层断裂。其中Ag和Al₂O₃分别由电阻热蒸发和电子束蒸发法分别以0.03 nm/s 和 0.05 nm/s的速率在腔室压力为 5×10^{-6} Torr的高真空环境制备。镀膜速率由石英晶振法实时监测。而GST薄膜则是在氩气气氛下, 使用商用靶材 (成分为 Ge:Sb:Te = 2:2:5) 通过射频磁控溅射方法沉积而成。腔室压力为 3×10^{-3} Torr, 氩气流量为20 SCCM, 镀膜速率为0.05 nm/s。而CrGST 薄膜则是通过共沉积法制备的, 即在溅射GST的同时, 通过热蒸发法将Cr沉积到衬底上。通过分别控制GST和Cr的沉积速率, 可以主动控制Cr的掺杂浓度。共沉积过程的腔室压力和氩气流量与单独磁控溅射过程保持一致。

2.2 样品表征

薄膜的表面形貌及元素构成情况的表征由配备了EDS面分析功能的扫描电子显微镜 (Hitachi, 8020) 完成。薄膜的电阻-温度测试由电压表 Keithley, 2400) 以及加热板自制的电阻-温度测试系统完成, 温度以10 °C的步长进行提升, 每个温度保持1分钟。薄膜的结构特性分析由Cu K α 辐射源 (Bruker, D8 Advance) 的X射线衍射 (XRD) 仪完成, 扫描范围10 °至80 °, 扫描速率10 °/min。薄膜的透射光谱由紫外-可见-红外分光光度计 (PerkinElmer, Lambda 1050+) 测试给出。薄膜的厚度测量由白光干涉仪 (Photon Labs, PLP-OP-E) 完成。

2.3 光学仿真和测量

采用时域有限差分方法 (Lumerical, FDTD Solutions) 对可见光反射光谱进行数值模拟。在模拟中, x-z平面内采用了二维FDTD仿真区域。平面波光源沿z方向垂直入射到样品上。在x方向应用了周期性边界条件, 在z方向应用了完美匹配层 (Perfect matched layer, PML) 边界条件, 以模拟无限大薄膜和无限大空间。在光源后方放置了一个功率监视器以获取反射光谱。网格尺寸为1 nm以确保结果的准确性。

不同退火温度下的薄膜样品, 由GST和CrGST薄膜在热板上加热至目标温度并保持1分钟, 然后在空气中自然冷却获得。薄膜的折射率及厚度由商用薄膜设计软件 (WTheiss, CODE) 计算。不同入射角下的反射光谱由光纤光谱仪配合白光光源测量获得。在样品的循环使用测试中, 使用功率密度为15.9 W/cm²、波长为638 nm的高功率连续波激光器进行结晶化 (SET) 过程, 使用脉冲能量为0.5 mJ、脉冲宽度为10 ps、波长为532 nm、重复频率为10 Hz的皮秒脉冲激光器进行非晶化 (RESET) 过程, 在SET和RESET过程中利用3 mm/s移动速度的平台移动样品, 以确保样品的每次循环都接收到同等、均匀的光照。

3 结果与讨论

3.1 光学GPT效应验证

利用共沉积技术，通过控制Cr和GST的镀膜速率，制备了四种不同掺杂浓度的Cr掺杂GST薄膜。图1为沉积样品的EDS能谱。从能谱图中可以看出明显的Cr, Ge, Sb和Te峰。图中表格展示了各元素组分情况，结果表明，Cr的掺杂浓度分别为0%、4%、7%和9.5%。图2(a)-2(d)为各样品薄膜表面中Cr、Ge、Sb、Te的单独元素分布图及对应的SEM图像。从元素分布图可以看出，不同元素在整个样品中分布均匀。SEM图像表明，薄膜平整无缺陷，且Cr掺杂对表面平整度无明显影响。

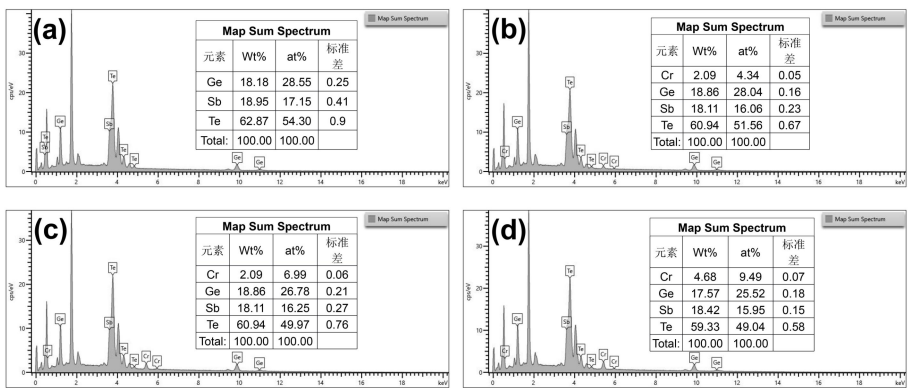


图 1 不同掺杂浓度的 Cr 掺杂 GST 薄膜的 EDS 分析。(a) 0% 的 Cr 浓度 (b) 4% 的 Cr 浓度; (c) 7% 的 Cr 浓度; (d) 9.5% 的 Cr 浓度; Cr、Ge、Sb 和 Te 的测量误差范围: ± 0.1 at%、 ± 0.3 at%、 ± 0.3 at%、 ± 1 at%

Fig. 1. The EDS analysis of the samples with (a) 0%, (b) 4%, (c) 7%, and (d) 9.5% concentrations of Cr doping. The measurement errors are ± 0.1 at%、 ± 0.3 at%、 ± 0.3 at%、 ± 1 at% for Cr, Ge, Sb and Te.

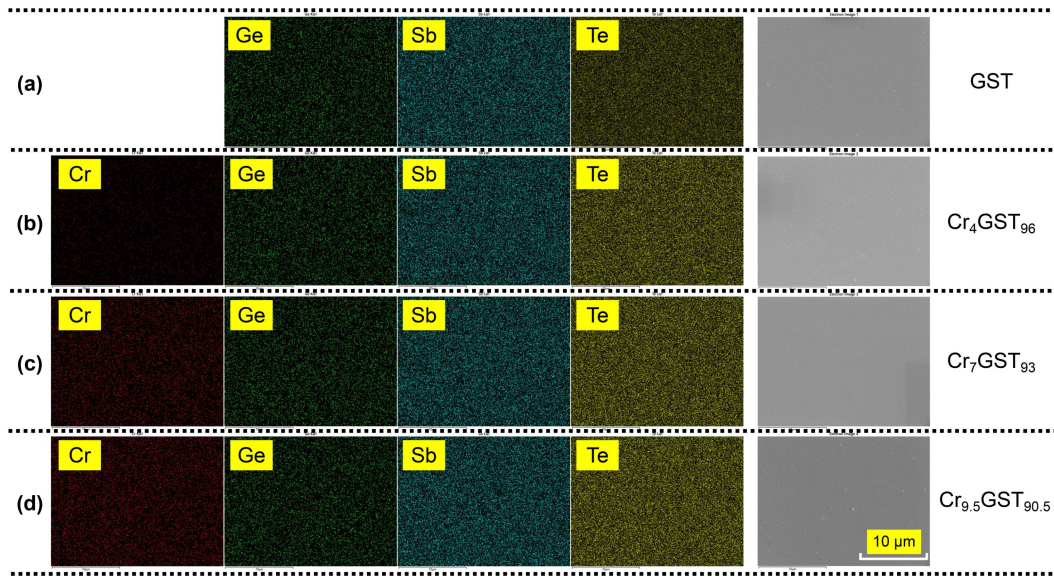


图 2 不同掺杂浓度的 Cr 掺杂 GST 薄膜的 EDS 元素分布图。(a) 0% 的 Cr 浓度 (b) 4% 的 Cr 浓度; (c) 7% 的 Cr 浓度; (d) 9.5% 的 Cr 浓度

Fig. 2. The EDS mappings and the SEM images of (a) GST, (b) $\text{Cr}_4\text{GST}_{96}$, (c) $\text{Cr}_7\text{GST}_{93}$, and (d) $\text{Cr}_{9.5}\text{GST}_{90.5}$.

首先研究 Cr 掺杂 GST 薄膜的电阻 (R) - 温度 (T) 特性。各薄膜的 R - T 曲线如图 3(a)所示。随着温度升高,薄膜的电阻依次经历缓慢下降、急剧下降以及再次缓慢下降的过程,分别对应三个阶段。阶段 I: 热促进热载流子的产生,导致电阻率降低,这表明非晶硫系玻璃在未发生任何结构转变的情况下表现出半导体特性。阶段 II: 材料从非晶态快速转变为面心立方晶态。阶段 III: 硫系玻璃从亚稳态面心立方结构转变为稳定的六方晶态^[15,17]。此外,随着 Cr 掺杂浓度的增加,相变温度也随之升高。

这里最让人感兴趣的是“阶段 II”中不同浓度样品的电阻下降速度。如图 3(a)所示,随着 Cr 掺杂浓度的增加,“阶段 II”中电阻的下降变得逐渐缓慢,且相变温度范围变宽。同时,根据 R - T 曲线求得 GST、 $\text{Cr}_4(\text{GST})_{96}$ 、 $\text{Cr}_7(\text{GST})_{93}$ 和 $\text{Cr}_{9.5}(\text{GST})_{90.5}$ 的最大负斜率值如表 1 所示。Cr 掺杂的浓度越高,最大斜率值越小,相变时电阻变化越平缓。表明 Cr 掺杂抑制了从非晶态到面心立方相的相变,从而产生了平缓相变效应。Cr 掺杂浓度越高,平缓相变效应越明显。该平缓相变效

应主要源于 Cr 掺杂导致 GST 晶格中组分无序度的增加：由于组分无序会引起电子局域化及晶格不稳定^[16,17]，从而抑制 GST 的结晶过程。在这四个样品中，Cr_{9.5}(GST)_{90.5} 薄膜表现出最显著的平缓相变效应（继续增加 Cr 掺杂浓度会进一步增加结晶温度以及 GPT 现象，但是本文后续研究的法布里-珀罗多层膜器件在退火温度超过 300℃时结构不稳定，容易破坏。所以本论文综合考虑 GPT 现象的强度和器件的稳定性，选择 9.5%的 Cr 掺杂浓度进行研究）。因此，本文后续研究主要围绕 Cr_{9.5}(GST)_{90.5}（下文简称“CrGST”）展开。

为了验证上述解释，研究了不同退火温度处理下 CrGST 的 XRD 图谱，结果如图 3(b)所示。在处于“阶段 I”中的 140℃退火温度下，由于薄膜的非晶特性，未出现衍射峰。当温度来到“阶段 II”中的 190℃、200℃、210℃时，位于 29.74°的 f(200)衍射峰和 42.86°的 f(220)衍射峰逐渐出现。表明 CrGST 薄膜开始缓慢结晶，形成面心立方结构。当温度处于“阶段 III”的 300℃时，出现了若干对应于六方晶体结构的新衍射峰，表明 CrGST 薄膜结晶形成了面心立方相与六方相的混合晶相^[13-15]。

此外，为了更清晰地展示结晶过程的“平缓”特征，基于谢乐公式 $D = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ （ β 为 XRD 衍射峰半峰宽， k 取 0.89， θ 为衍射半角）计算得到的粒径如表 2 所示。显然，“阶段 II”中的晶粒尺寸呈缓慢增长趋势，结晶程度随温度出现了一个缓慢增长的过程。这也验证了“阶段 II”随退火温度的平缓相变行为。这是因为晶化过程需要经历晶核形成和晶核长大。在非晶材料中，当晶核长大时，部分原有化学键需要断裂，新键需要形成，同时伴随着部分无序原子向有序排列的移动。键的断裂和原子的移动都需要能量驱动，即结晶活化能。当结晶活化能较高时，需要更高的温度提供更高的能量，从而驱动晶化。Cr 掺杂后的 GST 其结晶的物理过程没有改变，因为其继承了 GST 的晶相^[18]。作为缺陷，

掺杂原子通常会破坏非晶材料部分短程有序，导致更无序的状态，这会在一定程度上阻碍原子移动。另一方面，掺杂的 Cr 原子与其他原子成键。Cr—X（X 可能为 Ge、Sb 或 Te）键的断裂需要比 Cr-GST 中其他键更高的能量，因为 Cr—X 化合物通常具有更高的熔点^[19,20]。在这种情况下，断裂原有键需要更多能量。因此，虽然本研究未对 Cr 掺杂 GST 结晶活化能直接进行实测，但根据 Cr—X 二元相图与同类掺杂体系的研究结果可知：若要达到相同的结晶程度，Cr 掺杂 GST 所需的结晶活化能会更高^[18]，以至于结晶过程所需的温度范围更大，形成了随温度“平缓”相变现象。

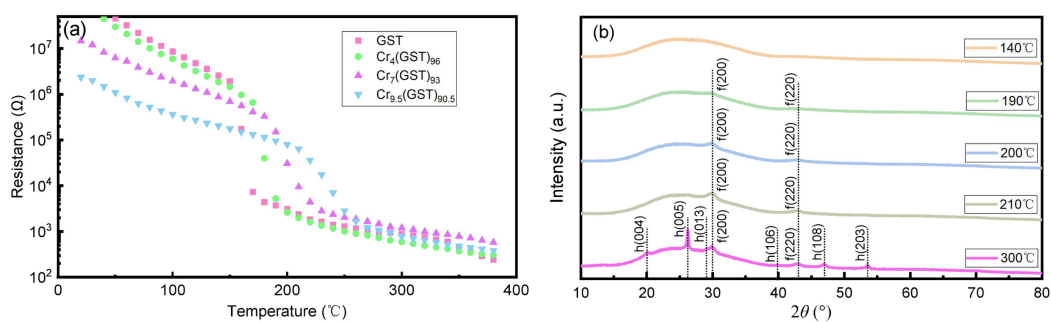


图 3 (a) 不同 Cr 掺杂浓度的 GST 薄膜 R - T 曲线; (b) 不同退火温度处理的 $\text{Cr}_{9.5}(\text{GST})_{90.5}$ 薄膜的 XRD 图

Fig. 3. (a) The R - T curves of Cr-doped GST films with different Cr concentrations. (b) The XRD patterns of $\text{Cr}_{9.5}(\text{GST})_{90.5}$ film when annealed at 140°C, 190°C, 200°C, 210°C and 300°C, respectively.

表 1 不同 Cr 掺杂浓度样品的 R - T 曲线的最大斜率值

样品	GST	$\text{Cr}_4(\text{GST})_{96}$	$\text{Cr}_7(\text{GST})_{93}$	$\text{Cr}_{9.5}(\text{GST})_{90.5}$
最大斜率	-1.38	-1.21	-0.69	-0.04

表 2 样品 $\text{Cr}_{9.5}(\text{GST})_{90.5}$ 不同退火温度下的面心立方相粒径

退火温度 (°C)	190		200		210	
2θ (°)	29.74	42.86	29.74	42.86	29.74	42.86
β (°)	1.73	2.01	1.58	1.26	1.33	1.15
平均粒径 (nm)	3.41		4.44		5.06	

接下来，通过比较 CrGST 薄膜与纯 GST 薄膜相变过程中光学性质的表现，

研究其光学特性的 GPT 效应。图 4(a)和 4(c)展示了 GST 薄膜在 120 °C 至 200 °C 不同退火温度处理下的透射光谱及计算得到的 $n(\lambda)$ (折射率谱)、 $k(\lambda)$ (消光系数谱)。可以看出,当退火温度低于 150 °C 时,透射光谱及 (n, k) 光谱的变化十分微小,对应于上述“阶段 I”。当退火温度达到 160 °C 时,透射光谱及 (n, k) 谱发生突变,对应于“阶段 II”(此处我们将温度步长减小到 10 °C 以突出该突变)。随着温度继续升高,透射光谱及 (n, k) 谱的变化重新变小,对应于“阶段 III”。而在 CrGST 中,如图 4(b)和 4(d)所示,当退火温度低于 180 °C (阶段 I) 时,与 GST 类似,透射率及 (n, k) 的变化很小。当退火温度高于 180 °C (阶段 II) 时,透射率逐渐缓慢下降,同时 (n, k) 光谱也随温度升高而缓慢增加。因此, CrGST 的光学特性也存在 GPT 效应。

为了进一步探索 GPT 效应在光子器件中的性能,制备了 CrGST/Al₂O₃/Ag 彩色显示结构,该结构由 120 nm 厚的银反射镜、240 nm 厚的 Al₂O₃ 介质间隔层和 12 nm 厚的 CrGST 吸收薄膜组成。类似地,还制备了 GST/Al₂O₃/Ag 器件(厚度分别为 12 nm/240 nm/120 nm)以作对比,结构示意图分别如图 4(e)和图 4(f)的插图所示。详细制备流程见实验部分。随后,我们对器件进行了不同温度的退火处理,结果如图 4(e)和图 4(f)所示。对于 CrGST 器件,当退火温度高于 180 °C 时,由于 GPT 效应,颜色从“浅蓝色”逐渐变为“深蓝色”。对于 GST 器件,在 160 °C 时颜色发生从“蓝色”到“紫色”的突变。因此, GPT 效应同样影响基于 CrGST 的器件的光学性能,且 CrGST 的 GPT 温度范围为 180 °C 至 260 °C。基于此,可以设计基于 CrGST 的器件,实现对光学性能的高精度调控。

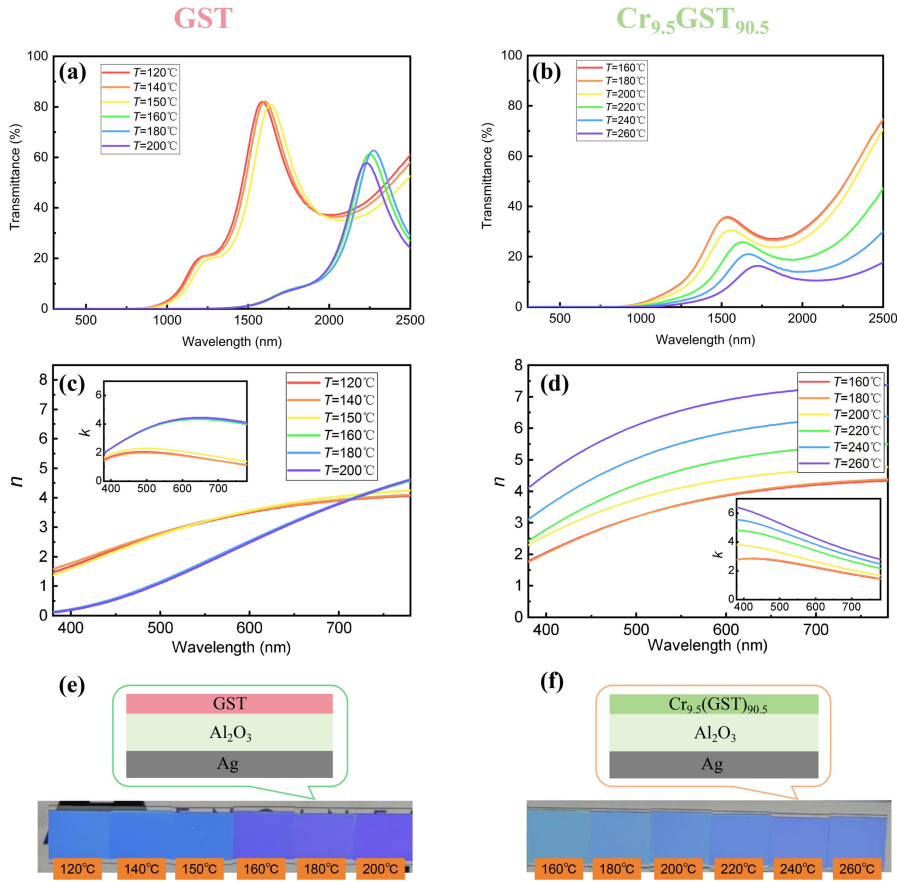


图 4 不同退火温度下 GST 和 CrGST 光学参数及其结构色器件的相变颜色对比。(a) GST 薄膜的透过谱;(b) CrGST 薄膜的透过谱;(c) GST 的光学参数(n, k);(d) CrGST 的光学参数(n, k);(e)基于 GST 结构色器件的实物颜色图;(f)基于 CrGST 结构色器件的实物颜色图

Fig. 4. The contract of the optical parameters and structural color of related devices when annealed with different temperatures. (a) The transmission spectra of GST. (b) The transmission spectra of CrGST; (c) The wavelength dependent (n, k) of GST; (d) The wavelength dependent (n, k) of CrGST; (e)The structural color of the fabricated GST; (f) The structural color of the fabricated CrGST.

3.2 高精度结构色调控

在上述所提出的器件中,颜色生形成的机制是法布里-珀罗腔在相长干涉波长处的吸收增强效应^[21-23]。因此,法布里-珀罗腔的长度(即 Al_2O_3 层的厚度)决定了吸收波长,进而决定了器件的色相。采用时域有限差分方法模拟了具有不同 Al_2O_3 厚度 ($h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) 和退火温度 (T) 的器件的反射光谱(模拟的详细设置见实验部分)。获得反射光谱后,进行 CIE 1931 色度计算,以量化该器件在颜色呈现方面的性能。三刺激值 X 、 Y 、 Z 根据下式计算^[24]:

$$X = \frac{K}{N} \int_{380}^{780} I(\lambda) R(\lambda) x(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

$$Y = \frac{K}{N} \int_{380}^{780} I(\lambda) R(\lambda) y(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$Z = \frac{K}{N} \int_{380}^{780} I(\lambda) R(\lambda) z(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

其中 $R(\lambda)$ 为反射率, $I(\lambda)$ 为光源 (此处采用 D65 CIE 标准光源) [22], K 为缩放因子 (此处取为 1), $x(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$ 为 CIE 标准观察者的颜色匹配函数, 而 N 定义为:

$$N = \int_{380}^{780} I(\lambda) y(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

随后, 根据以下公式计算 CIE 1931 色度图中的 x 和 y 坐标:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (5)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (6)$$

首先, 为了验证仿真的可靠性, 利用上述仿真方法计算得到的颜色与所制备结构的颜色进行了对比。如图 5 所示, 利用基于 GST 和 CrGST 的结构色器件的仿真和实验制备的器件结构色均匹配较好。由于在相变光学参数的拟合中使用了均匀模型[25], 不可避免会出现色差, 但本实验为原理性验证, 所以对其进行了忽略。

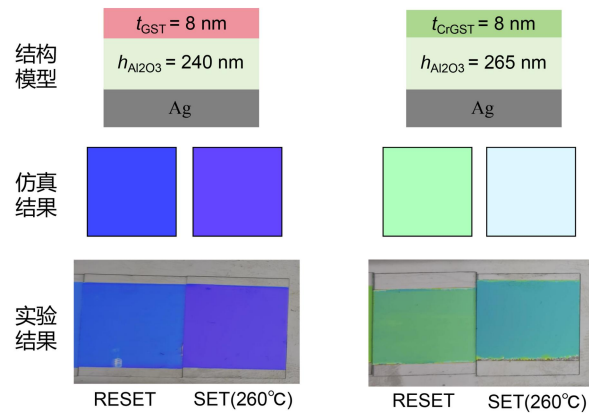


图 5 基于 GST 和 CrGST 的结构色的 FDTD 仿真与所制备器件的实验结果对比。

Fig. 5. The contract of the simulation results and the experimental results of the GST-based and the CrGST-based structural color.

图6(a)展示了FDTD模拟得到的不同 $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 T 条件下的反射光谱。当 $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 从140 nm增加到300 nm时，由于法布里-珀罗腔长度的增加，反射光谱发生红移，由此可以推断，通过调节 $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ，该器件结构色可覆盖整个可见光谱范围。此外，当退火温度从180 °C升高到260 °C时，整个光谱曲线向上抬升，表明背景亮度增加，颜色饱和度降低。图6(b)的CIE 1931色度图中标注了不同 $h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 和 T 条件下色度坐标。提取得到的彩色像素如图6(c)所示。因此，器件的色相可首先由结构制备之时 Al_2O_3 厚度进行确定。然后，利用不同的退火温度实现饱和度的高精度动态调控。

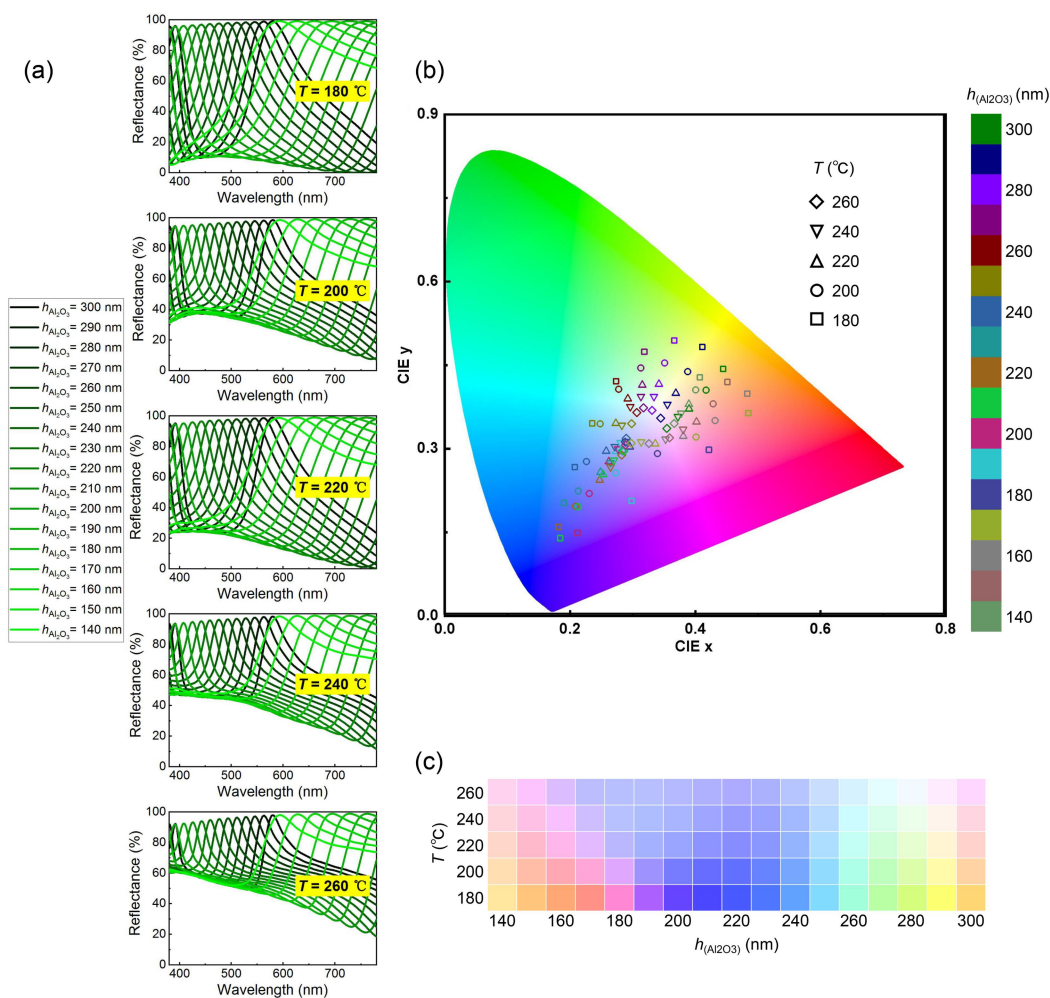


图6 不同 Al_2O_3 厚度和温度 T 条件下的反射率谱以及结构色变化情况。(a)反射光谱；(b)计算得到的色度坐标；(c)提取的结构色像素

Fig. 6. The reflection spectra and structural color with different Al_2O_3 spacer thickness and annealing temperatures.(a) The reflection spectra (b) The calculated CIE 1931 coordinates (c) The extracted color pixels.

此外，研究了 CrGST 厚度 (t_{CrGST}) 对颜色调控性能的影响。首先给出了基于 GST 的结构色调控结果，如图 7(a)和 7(b)所示，基于 GST 的结构色调控无论 GST 厚度 (t_{GST}) 如何增加，其光谱和结构色均会在 150℃和 160℃之间出现跳变，而其他温度改变几乎未引起光谱和结构色的变化，所以基于 GST 的器件不适合高精度结构色调控。图 7(c)展示了不同的 t_{CrGST} 和 T 下的反射光谱 ($h_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 固定为 200 nm)。当 t_{CrGST} 从 6 nm 增加到 30 nm 时，由温度 T 变化引起的光谱变化逐渐减弱。图 7(d)所示的 CIE 1931 色度图中计算得到的色度坐标也表明，随着 t_{CrGST} 的增加，色度坐标的位移变小。图 7(e)展示了不同 t_{CrGST} 和 T 下提取的彩色像素。当 t_{CrGST} 增大至为 42 nm 时，颜色差异则趋于消失。因此，CrGST 厚度的增加会降低颜色调控中的温度敏感性。然而，凡事皆有其两面性，低温度敏感性对于高精度颜色调控尤为有利。由于色度位移与温度并非严格线性关系，所以在此以多段色度位移取平均的方法，将温度敏感性定义为：

$$S_T = \frac{D_{180^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}} + D_{200^\circ\text{C}-220^\circ\text{C}} + D_{220^\circ\text{C}-240^\circ\text{C}} + D_{240^\circ\text{C}-260^\circ\text{C}}}{80^\circ\text{C}} \quad (7)$$

其中， $D_{180^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}}$ 在 CIE 1931 色度图中从 180℃到 200℃的坐标位移。所提出结构（在 $h_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 200 \text{ nm}$ 时）的 S_T - t_{CrGST} 曲线如图 7(f)实线所示。

此外，为了更直观描述结构色调控的温度敏感性，引入 CIE 1976 色差

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (8)$$

其中 L 、 a 、 b 为 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 坐标。

$$L^* = 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \quad (9)$$

$$a^* = 500\left(f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right)\right) \quad (10)$$

$$b^* = 200\left(f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right)\right) \quad (11)$$

$$f(t) = \begin{cases} \sqrt[3]{t} & t > \delta^3 \\ \frac{t}{3\delta^2} + \frac{4}{29} & \text{其他} \end{cases} \quad (12)$$

其中 $\delta=6/29$ ，标准光源 D65 条件下 X_n 、 Y_n 和 Z_n 分别为 95.047、100 和 108.883。

据此计算每 10 °C 升温引起的色差 ΔE_{10} ，其随 CrGST 厚度的变化规律与温度灵敏度 S_T 一并绘于图 7(f)中。经计算，每单位温度(10 °C)可提供的色差 ΔE_{10} 随 CrGST 厚度变化关系如图 7(f)虚线所示，当 CrGST 厚度增加，不同退火温度引起的色差变化随之减小。因此，可以通过调整 CrGST 厚度来设计任意精度的颜色调控器件。

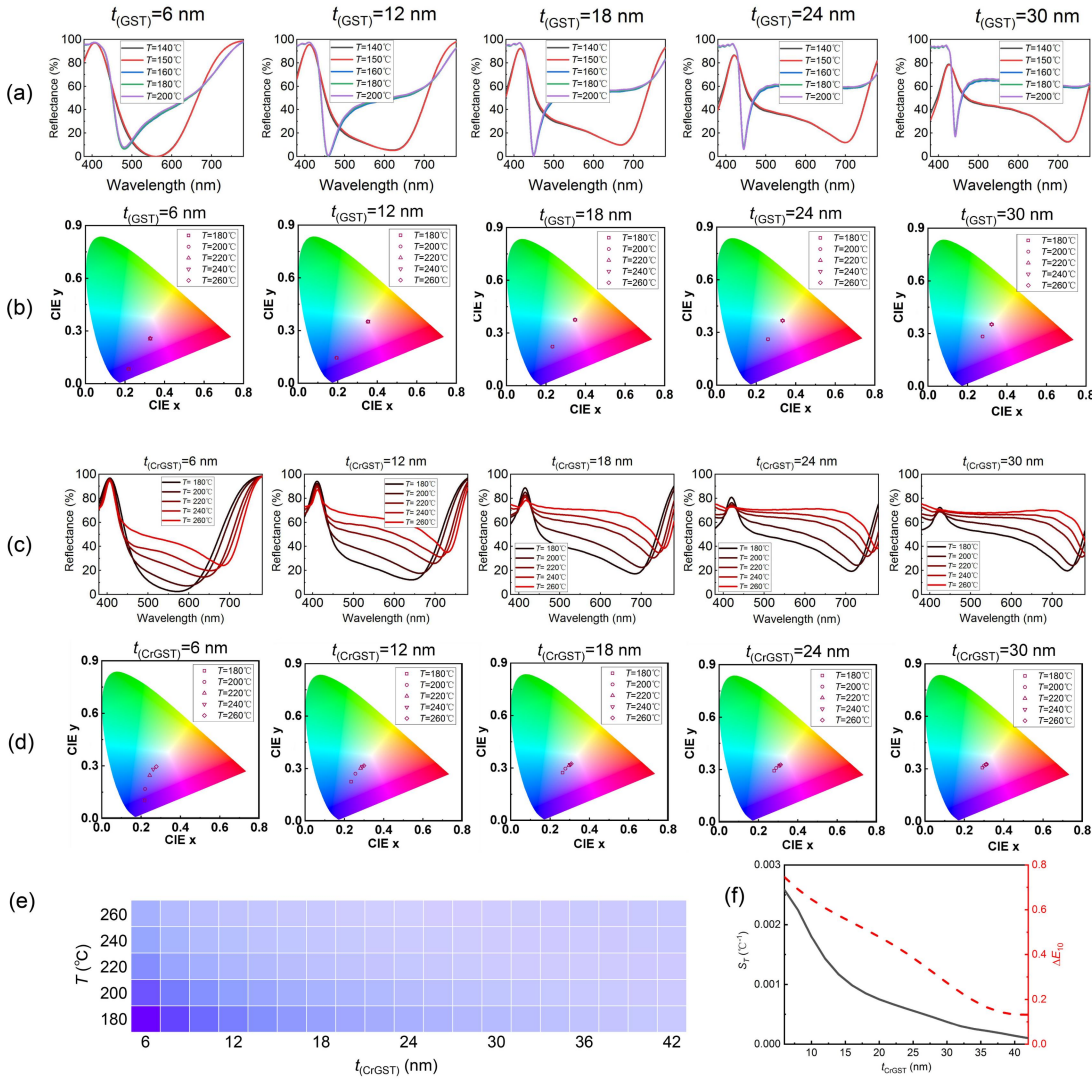


图 7 不同 GST 和 CrGST 厚度和温度 T 条件下的反射率谱以及结构色变化情况。(a)、(b)基于 GST 结构的反射率谱和计算得到的色度坐标；(c)、(d)基于 CrGST 结构的反射率谱和计算得到的色度坐标；(e)提取的结构色像素；(f)温度敏感度 S_T 、CIE1976 色差与 CrGST 厚度关系

Fig. 7. (a) The reflectance spectra (b) The calculated CIE 1931 coordinates; (c) The extracted colors; (d) The temperature sensitivity S_T of the device with different CrGST thickness.

由于法布里-珀罗结构色通常具有视角敏感性,且共沉积法可能在大面积上存在厚度/浓度不均匀的情况。所以采用实验方法,补充测试了不同观察角度和样品不同位置的反射光谱,如图 8 所示。图 8(a) 为不同观察角度样品的反射光谱,其中可以看出观察角在 50° 以内,样品的反射谱相对稳定,而当观察角度达到 50° 时,反射光谱出现了明显的变化。图 8(b) 为同一样品不同位置的反射光谱测试结果,分别测了如插图所示的 $20 \times 20 \text{ mm}$, CrGST/ Al_2O_3 /Ag 厚度为 $8 \text{ nm}/220 \text{ nm}/120 \text{ nm}$ 的样品上 5 个位置的反射光谱(观察角 10°),可以看出不同位置的反射光谱无明显改变,说明共沉积法制备该样品的薄膜厚度较为均匀。

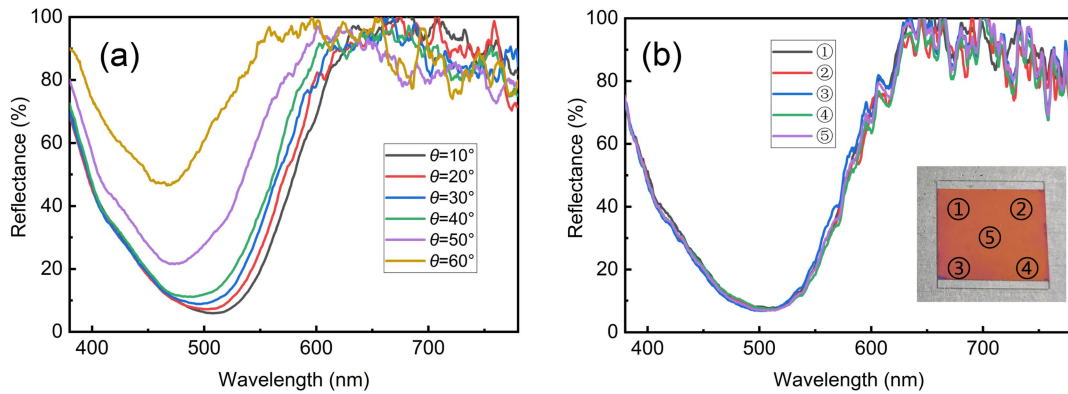


图 8 样品的角度依赖性和大面积均匀性的实验测试。(a)样品不同观察角度的反射率光谱;(b)同一样品不同位置的反射率光谱

Fig. 8. Experimental testing of the angular dependence and large-area uniformity of samples. (a) Reflectance spectra of the sample at different viewing angles; (b) Reflectance spectra at different positions on the same sample.

3.3 非接触温度记录原理验证

这里所提出器件的多层薄膜结构非常容易集成到微器件表面。因此,微器件的表面温度可以通过颜色进行粗略识别。然而,为了提供量化的、高精度的温度记录,可以采用激光探测的方式,检测单个波长的反射强度。由于激光具有高度准直性和强抗干扰性,该方法在非接触式温度探测方面极具应用前景。

接下来对该器件的非接触温度记录功能进行原理验证,使用制备的

CrGST/Al₂O₃/Ag厚度固定为8 nm/220 nm/120 nm的器件进行温度探测研究。由于结构的颜色变化源于其反射光谱随退火温度的变化。因此，测量了不同入射角 θ 下的反射光谱（此处未显示），并选择入射角 $\theta = 40^\circ$ 以获取随温度变化而相对线性且变化较大的响应信号，如图9(a)中的插图所示。从图9(a)中不同退火温度下的反射光谱可以看出，532 nm处的反射强度经历了较大且线性的变化。因此，我们可以使用532 nm激光器，以 $\theta = 40^\circ$ 的入射角来探测器件的温度。基于此，如图9(b)插图所示，使用最大功率为10 mW的半导体激光器探测放置在热台上的器件的温度（ T ）。反射光束由硅光电探测器捕获（由于加热台的热干扰，不适合使用热释电探测器）。反射光的强度随后转换为电压信号（ V ），并通过电压表显示。

V - T 结果如图9(b)所示，从中可以看出，在180 °C至260 °C的温度范围内，检测到的电压随温度升高而线性增加。

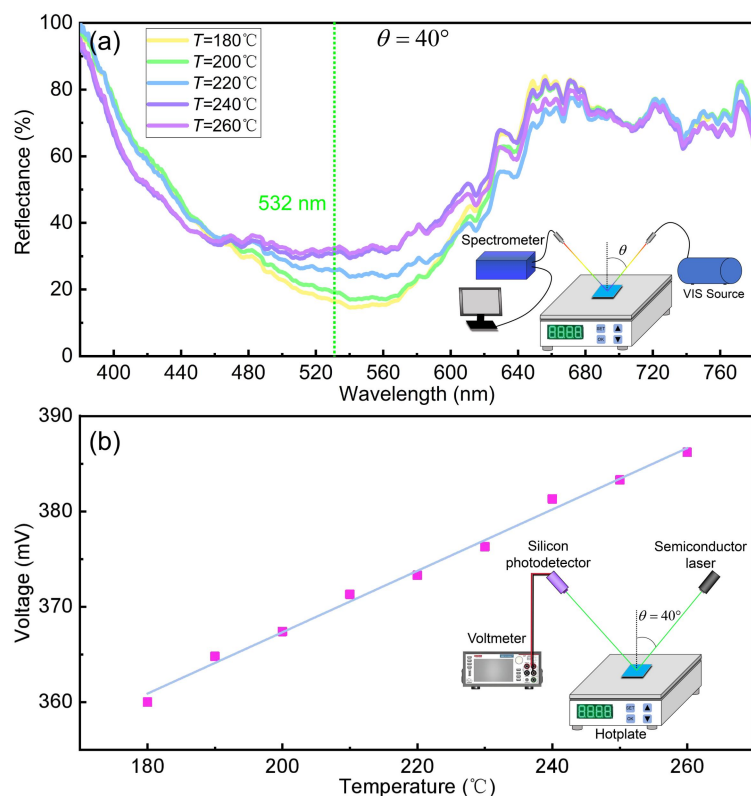


图9 基于结构色器件的非接触温度探测。(a)波长532 nm的激光以 40° 入射角入射的反射光谱，插图为光谱测量实验装置：制备的器件置于加热板上，光经白光光源入射，经器件反射后由光谱仪接收；(b)温度-电压信号转换测试及数据拟合，插图为实验装置。

Fig. 9. The temperature detection based on the structural color device. (a) The measured spectra of

the CrGST device with different annealing temperature, when the incident angle is 40° . The inset shows the experimental setup, where the fabricated device is placed on the hotplate for annealing, and the white light is irradiated on the device with an incident angle of 40° , and is received by a fiber optic spectrometer; (b) The measured V - T results and the fitted line of the CrGST device. The inset shows the experimental setup.

最后，对所提出的器件进行“SET-RESET”循环验证。对于 CrGST 薄膜，其 SET 区域和 RESET 区域如图 10(a)所示。高反射区域为晶态（SET）区域，低反射线条为非晶态（RESET）区域^[26]。标记区域经显微镜放大后显示在图 10(b)中。随后，使用白光干涉仪测量了 SET 区域和 RESET 区域的厚度。图 10(c)和 10(d)展示了测得的衬底与薄膜之间的高度差。SET 区域和 RESET 区域的厚度分别为 268.7 nm 和 269.4 nm。因此，SET 薄膜与 RESET 薄膜之间的厚度差异可以忽略不计。

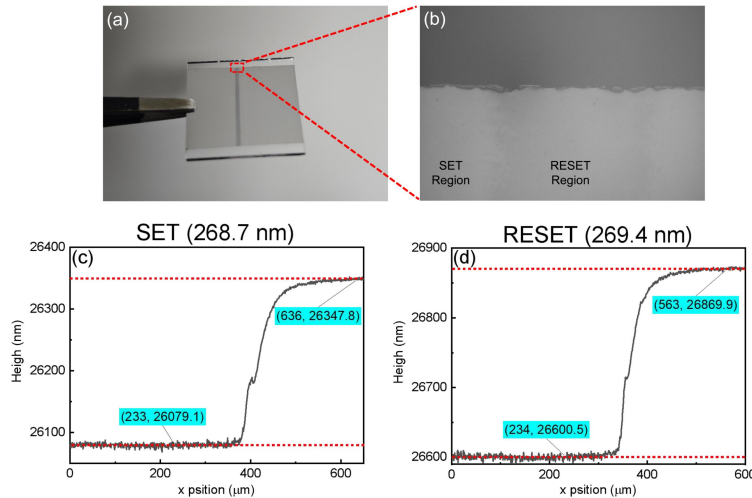


图 10 “SET”薄膜与“RESET”厚度研究。(a) 经皮秒脉冲激光扫描 RESET 处理（暗线）的退火（结晶态）CrGST 薄膜（亮区域）。(b) 图(a)中标记区域的显微镜照片；(c)、(d) SET 区域和 RESET 区域中衬底与薄膜之间的测量高度差。

Fig. 10. (a) The Annealed (SET) CrGST film with a RESET line scanned line by picosecond pulsed laser. (b) The microscope picture of the marked region in (a). The measured height differences between substrate and film in (c) the SET region and (d) the RESET region.

对于所制备的温度检测器件，采用自制的实验装置测试其“SET-RESET”循环，如图 11(a)和 11(b)所示。在“SET-RESET”循环测试中，采用连续激光器和

皮秒脉冲激光器分别作为“SET”和“RESET”的激励源^[7]。每束激光依次通过扩束器和光阑，以获得均匀的光斑（直径为 4 mm）。两束激光照射在所制备器件样品的同一位置，样品置于移动平台上。在“SET”过程中，如图 11(a)所示，脉冲激光被黑色挡板遮挡。然后样品在移动平台上往返一次，留下一条“SET”线，在该线上 CrGST 发生晶化，颜色随之改变。一束探测激光（光斑直径为 2 mm）照射在“SET”线区域，反射光随后被硅光电探测器接收，电压表记录下“SET 电压”。而在“RESET”过程中，如图 11(b)所示，连续激光被遮挡，脉冲激光照射在器件样品上，使 CrGST “RESET”回非晶态。样品往返一次后，彩色线条被擦除，电压表记录下“RESET 电压”。图 11(c)描绘了连续多个“SET-RESET”开关循环期间检测到的电压随时间变化的轨迹。实现了连续 30 个循环的稳定开关，初步验证了可逆转换的可行性。

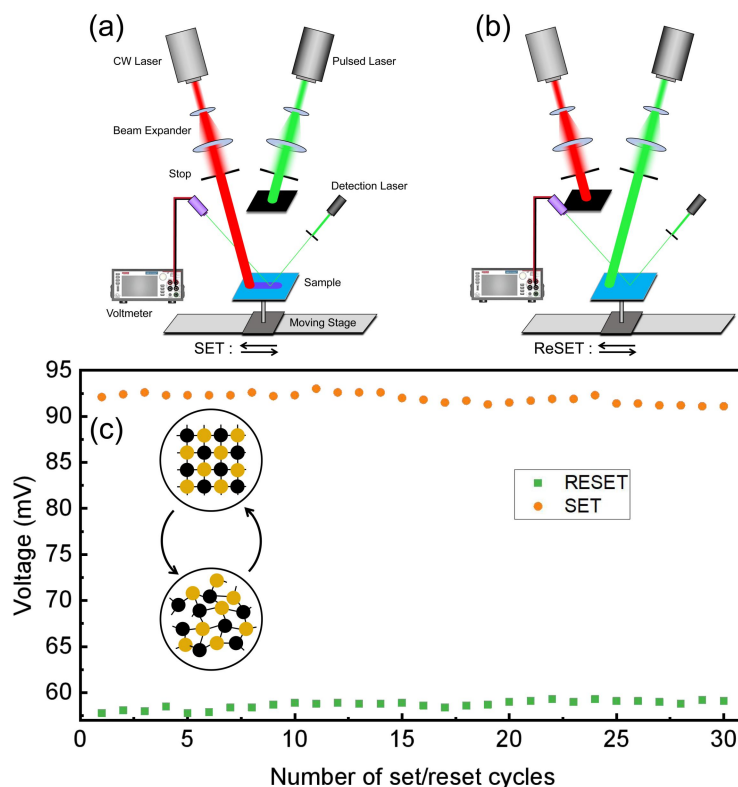


图 11 结构色器件的 SET 与 RESET 循环验证。(a) 和 (b) “SET”和“RESET”循环验证的实验装置及过程；(c)随循环次数增加的电压值变化。

Fig. 11. The “SET-RESET” cycling validation of the proposed structure. (a) (b) The experimental setup of the “SET” and “RESET” cycling validation. (c) The time-dependent voltage traces.

基于平缓相变所设计的温度记录方案采用具有高方向性的激光作为探测媒介，其光束直径可自由限制，且测温主体采用薄膜结构，可集成到微小元器件表面^[27]，适用于精密机械、集成半导体领域微小元器件表面温度的记录^[28]。此外，得益于激光信号的抗干扰能力^[29]，可以用于远距离及高温物体表面温度的记录。

4 结 论

本文系统地研究了 CrGST 的光学 GPT 效应，并初步给出了基于 CrGST 器件在高精度结构色调控和非接触温度探测中的潜在应用。GPT 效应可以通过电阻-温度响应直接观测，结果表明较高的 Cr 掺杂浓度会促进 GPT 效应，使相变更趋平缓（ R - T 曲线中电阻下降一个数量级所对应的温度跨度较未掺杂 GST 显著增大）。通过测量不同退火温度下 CrGST 薄膜的光学常数（ n, k ）表明，CrGST 的光学特性也存在 GPT 效应。所制备的 CrGST 器件在平缓相变温度区间内其颜色变化平缓。所以，通过调节器件的几何参数，可实现色域范围和温度灵敏度的选择。而通过对退火温度的调节，则可实现结构色饱和度的调节，这对于高精度颜色控制和高光谱伪装具有重要意义。通过将温度相关的光信号转换为电压信号，CrGST 器件还具备温度探测的潜力。通过设计温度探测装置，初步实现了温度信号-电信号的线性转化的原理验证。相信这项工作将为高精度颜色控制和非接触式温度探测领域提供一条新的可选途径。

参考文献

- [1] Shao L, Zhuo X, Wang J 2017 *Adv. Mater.* **30** 1704338.
- [2] Xiong K, Tordera D, Jonsson M P, Dahlin A B 2019 *Rep. Prog. Phys.* **82** 024501.
- [3] Cui Y, Zhang Y, Cheng Z 2023 *Adv. Opt. Mater.* **11** 2300481.
- [4] Hosseini P, Wright C D, Bhaskaran 2014 *Nature* **511** 206.

- [5] Dong W, Liu H, Behera J, Lu L, Ng R J H, Sreekanth K V, Zhou X, Yang J K W, Simpson R E 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806181.
- [6] Guo T, Zhang Z, Lin Z, Tian J, Jin Y, Evans J, Xu Y, He S 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 1635.
- [7] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824.
- [8] Wuttig M, Bhaskaran H, Taubner T 2017 *Nat. Photonics* **11** 465.
- [9] Raoux S Annu. 2009 *Rev. Mater. Res.* **39** 25.
- [10] Abdollahramezani S, Hemmatyar O, Taghinejad M, Taghinejad H, Krasnok A, Eftekhari A A, Teichrib C, Deshmukh S, Sayed M A E, Pop E, Wuttig M, Alu A, Cai W, Adibi A 2022 *Nat. Commun.* **13** 1696.
- [11] Zhang Y, Zhang Y, Song R, Ma J, Wu L, Song L 2023 *Ceram. Int.* **49** 40105.
- [12] Cao L, Ji X, Zhu W, She Q, Chen Y, Hu Z, Guo S, Song Z, Rao F, Qian B, Wu L 2015 *ECS Solid State Lett.* **4** 102.
- [13] Zhou X, Wu L, Song Z, Rao F, Zhu M, Peng C, Yaom D, Song S, Liu B, Feng S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 142104.
- [14] Bala N, Manju, Goutam U. K, Thakur A 2023 *J. Appl. Phys.* **134** 135301.
- [15] Wei T, Wang Q, Song S, Song Z, Liu B 2020 *Thin Solid Films* **716** 138434.
- [16] Siegrist T, Jost P, Volker H, Woda M, Merkelbach P, Schlockermann C, Wuttig M 2011 *Nat. Mater.* **10** 202.
- [17] Xu M, Zhang W, Mazzarello R, Wuttig M 2015 *Adv. Sci.* **2** 1500117.
- [18] Wang Q, Liu B, Xia Y, Zheng Y, Huo R, Zhang Q, Song S, Cheng Y, Song Z, Feng S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 222101.
- [19] Venkatraman M, Neumann J P 1990 *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11** 435.
- [20] Hirotsune A, Miyauchi Y, Terao M 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 346.

- [21] Zhao J, Zhou Y, Zhang G, Zhou J 2024 *Phys. Scripta* **99** 125510.
- [22] Ni Z, Mou S, Zhou T, Cheng Z 2018 *Appl. Opt.* **57** 3385.
- [23] Lyu Y, Mou S, Ni Z, Bai Y, Sun Y, Cheng Z 2017 *Opt. Express* **25** 1405.
- [24] Carrillo S C C, Trimby L, Au Y Y, Nagareddy V K, Hernandez G R, Hosseini P, Rios C, Bhaskaran H, Wright C D *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801782.
- [25] O'Leary S K, Johnson S R, Lim PK. 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3334.
- [26] Wei T, Wei J, Zhang K, Zhao H, Zhang L 2017 *Sci. Rep.* **7** 42712.
- [27] Yuan G, Wang C, Tang W, Zhang R, Lu X 2023 *Acta Physica Sin.* 2023, **72** 097703 (in Chinese) 袁国亮, 王琛皓, 唐文彬, 张睿, 陆旭兵 2023 物理学报 **72** 097703.
- [28] Wang H, Qi H, Liu L, Yuan Z, Zhang Y, Wen Z, Zhang J, Chen Y, Ouyang Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 02290 (in Chinese) 王海云, 祁辉荣, 刘凌, 原之洋, 张余炼, 温志文, 张建, 陈元柏, 欧阳群 2019 物理学报 **68** 022901.
- [29] Zha B, Yuan H, Ma S, Chen G 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 070601 (in Chinese) 查冰婷, 袁海璐, 马少杰, 陈光宋 2019 物理学报 **68** 070601.

Study on Cr-doping induced gentle phase transition effect in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and its potential applications*

ZHAO Jianxing¹⁾ ZHOU Yao¹⁾ [†]

1) (School of Photoelectric Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun 130022, China)

Phase change materials (PCMs) provide a compelling platform for active nanophotonics. Among them, the PCMs, the chalcogenide glass $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) is particularly attractive for dynamic display applications, owing to its large refractive-index contrast and non-volatile phase-change behavior. In addition to this, elemental doping of GST is commonly employed to increase its thermal stability due to the increase in crystallization temperature. However, there exists a gentle phase transition (GPT) effect in doped GST that has not received adequate attention. The GPT effect transforms the abrupt phase transition (typically occurs as the annealing temperature increases) into a gradual process, which remains unexplored and could be the subject of further research in this field. Therefore in this work, we conduct a systematical study of optical GPT effect in Cr-doped GST and its related devices, exploring potential applications in high-precision structural-color control and non-contact temperature recording. The resistance-temperature (R - T) responses of Cr-doped GST reveal that the GPT effect can be promoted by higher Cr-doping concentration. The optical GPT effect of Cr-doped GST is validated by temperature dependent (n , k) of $\text{Cr}_{9.5}(\text{GST})_{90.5}$ (CrGST) film. Based on the optical GPT effect, we fabricated the CrGST-based Fabry-Perot color manipulation device that exhibits a gentle color change around the phase transition temperature range. The color gamut and temperature sensitivity can be controlled by adjusting the geometric parameters of the device, and the colour saturation can be adjusted by changing the annealing temperature of the device. The CrGST device also possesses the potential of temperature recording. Based on the CrGST device, we designed a temperature-voltage conversion system to validate the principle of temperature recording. By adjusting the incident angle and laser wavelength, a large and linear V - T response can be acquired. We believe our work opens a new route in the area of high precision color

1 control and non-contact temperature recording.

2 Keywords: Phase change materials; Doping of chalcogenide; Gentle phase transition effect;

3 Structural color manipulation; Non-contact temperature detection

4 _____

5 * Project supported by the Scientific and Technological Developing Scheme of Jilin Province
6 (YDZJ202601ZYTS036); 111 Project of China (D21009).

7 † Corresponding author.E-mail: zhoyao@cust.edu.cn

8 The first author.E-mail: zjx@cust.edu.cn

录用稿件，非最终出版稿