

非晶 N: GeSb 薄膜的光致晶化及其相干声子谱表征*

李忠谕¹, 胡益丰², 文婷¹, 翟继卫², 赖天树¹

(1. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室//物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275;
2. 同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

摘要: 利用对微结构变化非常灵敏的相干声子光谱技术研究了非晶 N: GeSb 薄膜的光致相变特征。发现当激光辐照能流达到某个阈值时, 出现了一个新的声子模, 表明相变的发生。同时, 退火晶化的 N: GeSb 薄膜也出现此新的声子模, 表明激光照射的确导致了薄膜的晶化。相干光学声子谱的抽运能量密度依赖实验结果表明光致晶化的 N: GeSb 薄膜的相干光学声子的寿命和频率均随抽运能量密度增加而减小, 与晶体中的依赖关系一致。结果表明 N: GeSb 薄膜的光致晶化质量较好, 具有相变光存储应用潜力。

关键词: 超快光谱; 光致相变; 相干声子; N: GeSb 薄膜; 抽运-探测

中图分类号: O436 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2014)02-0029-05

Femtosecond Laser-irradiated Crystallization of Amorphous N: GeSb Film and Its in-Situ Characterization by Coherent Phonon Spectroscopy

LI Zhongyu¹, HU Yifeng², WEN Ting¹, ZHAI Jiwei², LAI Tianshu¹

(1. State-Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology//

School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Laser irradiation induced phase change of a new amorphous N: GeSb film is studied by coherent phonon spectroscopy, which is very sensitive to its microstructure. It is found that a new coherent optical phonon (COP) occurs as laser irradiation fluence reaches some threshold, implying laser-induced phase change emerged. Meanwhile, this new phonon also occurs in annealed crystallized N: GeSb film, which proves that the laser irradiation does lead to the crystallization of the N: GeSb film. Pump fluence dependence of COP dynamics of laser-induced crystallized N: GeSb film shows that the frequency and life time of COP decrease as pump energy density increases, which is in accordance with the annealed crystallized N: GeSb film. So it implies the high crystalline quality of the laser-induced phase-change film and the potential application of N: GeSb films in optical phase change memory.

Key words: ultrafast spectroscopy; laser-induced phase change; coherent phonon; N: GeSb film; pump-probe

相变存储是新一代存储技术, 具有非接触性, 非易失性以及不受电磁干扰的优点。相变存储器的

核心是相变存储材料, 因而, 探索新型相变材料成为目前的一个重要研究热点之一^[1-6]。Ge₂Sb₂Te₅

* 收稿日期: 2013-08-17

基金项目: 国家重大基础研究计划资助项目(2013CB922403, 2010CB923200); 国家自然科学基金资助项目(11274399, 61078027, 51202148); 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA031402)

作者简介: 李忠谕(1989年生), 男; 研究方向: 超快激光与超快动力学; 通讯作者: 赖天树;

E-mail: stslts@mail.sysu.edu.cn; 翟继卫; E-mail: jwzhai@tongji.edu.cn

是目前比较成熟的相变材料^[7], 但是其晶化速度较慢、晶化温度较低, 不能满足高速数据存储和数据长期保持的要求。最近, Lee 等^[8]报道了一种环境友好的无 Te、掺 N 的新型薄膜材料 N: GeSb 薄膜, 它具有很好的电学相变存储的应用潜力。电致相变过程研究表明, 这种材料比 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 具有更快的晶化速度、更好的热稳定性和较低的能耗^[8]。目前尚未见报道 N: GeSb 的光致相变特性研究, 尚不清楚它是否具有光致相变能力和适合光学相变存储, 因为光学相变存储器和电致相变存储器是同样重要的, 所以探索适合光学相变存储器的新型相变材料具有非常重要的科学意义和应用价值。因此, 本文研究了新型相变材料 N: GeSb 的光致相变特性, 采用相干声子光谱技术原位表征不同强度的飞秒激光辐照后非晶 N: GeSb 薄膜的晶化变化。相干声子谱和寿命分别随辐照和抽运激光强度的明显变化, 显示非晶 N: GeSb 薄膜的光致晶化相变, 表明非晶 N: GeSb 薄膜适合光学相变存储器应用。

1 实验测试

1.1 样品制备

研究样品 N: GeSb 薄膜约 20 nm 厚, 使用 GeSb (99.99%) 靶磁控溅射和控制进入沉积室的 N_2 气流量。沉积室内的本底气压为 10^{-5} Pa, 溅射用 Ar 气的气压为 2×10^{-2} Pa。Ar 气流量为 28 mL/min, N_2 气流量为 2 mL/min。样品沉积在玻璃衬底上, 衬底温度为室温, 以确保沉积薄膜为非晶薄膜。仪器采用沈阳世昂的真空磁控溅射仪 (SAJS-450 型)。R-T 测试表明非晶 N: GeSb 薄膜的晶化温度为 170 °C。实验中用于比较的晶态 N: GeSb 薄膜是在 350 °C 下退火晶化的。

1.2 实验光路

利用抽运-探测技术研究 N: GeSb 在不同流密度激光照射后的瞬态透射谱变化。激光光源为钛宝石自锁模激光器, 中心波长为 830 nm, 脉冲宽度约为 60 fs, 重复率为 94 MHz。飞秒脉冲激光通过标准的抽运-探测装置后, 分成两束强度比大约为 15:1 的抽运光和探测光, 用斩波器调制抽运光, 同时通过步进电机来调节抽运光与探测光的延迟时间。抽运光和探测光经一个 50 mm 的透镜聚焦到样品表面同一点, 形成大约 50 μm 的光斑。探测光的透射光强变化由光电二极管探测, 并由锁相放大器测量。延迟时间和测量信号分别由计算机控制和采集。

2 结果与讨论

2.1 非晶 N: GeSb 薄膜光致晶化及其相干光学声子谱表征

实验中, 首先将抽运激光功率提升到某一较高能量密度 (以下称为辐照流), 并照射非晶态 N: GeSb 薄膜约 10 s 左右, 然后降低抽运激光能流到低的 $0.04 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, 测量被辐照区的瞬态透射变化, 获得相干声子谱。然后, 换一个新的点, 重复上述辐照和测量, 但辐照流不同, 而测量的抽运流密度仍保持 $0.04 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的低值, 以保证测量过程中没有相变发生。所有实验在室温下进行。

图 1 所示为瞬态透射率变化随激光辐照流变化趋势, 为了清晰, 曲线的零点基线依次向上移动。曲线上方所示数字为辐照流, 最上方的曲线 (annealed) 是在 350 °C 退火晶化的晶态 N: GeSb 的瞬态透射率曲线。可以看到明显的振荡成分迭加在通常的动力学曲线上。此即为相干声子光谱 (CPS)^[9-10]。当激光辐照流在 $0.20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下时瞬态透射率曲线几乎不变, 只反映了正常的载流子饱和吸收效应。当辐照流达到 $0.20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 或更高时, 振荡成份发生明显变化, 振荡周期变小、持续时间明显随辐照流增加而变长。CPS 的变化意味着材料经过辐照, 结构发生了变化。因为所有的测量均在低抽运能量密度 $0.04 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 下进行, 确保抽运光不会引起材料结构的变化。

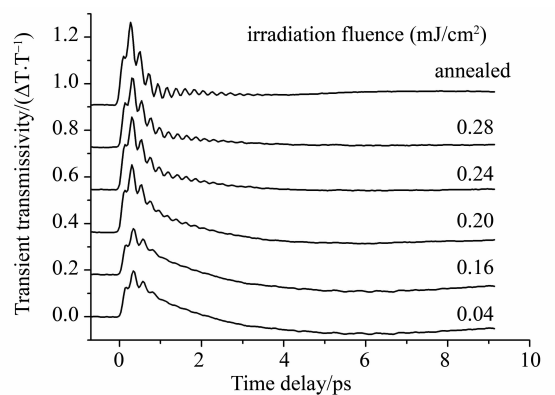


图 1 瞬态透射率变化随辐照流的变化

Fig. 1 Transient differential transmission traces for different laser irradiation fluence

为了确定激发的光学声子模式以及进一步理解飞秒激光照射引起的样品薄膜微观结构的变化, 有必要定量分析图 1 中的振荡信息。采用低通数字滤波得到图 1 中所示的各透射率曲线的非振荡成分,

然后用瞬态透射率曲线减去非振荡成分就得到 CPS 曲线, 如图 2 (a) 所示, 为了清晰, 曲线的零点基线依次向上移动。振荡的衰减反映了相干声子的退相干过程。图 2 (b) 是对图 2 (a) 的快速傅立叶变换 (FFT) 谱。从图 2 (b) 可看出, 当辐照流小于 0.20 mJ/cm^2 时, 声子主频率保持在约 3.98 THz , 对应于非晶态的相干光学声子 (COP) 模; 而当激光辐照流达到 0.20 mJ/cm^2 时, 开始出现 4.55 THz 的新的 COP 模, 表明较强的激光辐照流导致了薄膜的微观结构变化——相变, 因为 COP 模与特定的微结构密切对应。 4.55 THz 的 COP 模与室温下晶态 Sb 的 A_{1g} 光学声子模 4.50 THz 较好符合^[11-12], 表明在激光辐照下, N: GeSb 薄膜发生了晶化, 过剩的 Sb 单独结晶, 与文献 [8] 和 [13] 中 X 射线衍射实验证实晶化态 N: GeSb 中出现晶态 Sb 的结果相符。实验继续增大激光辐照流时, 4.55 THz 的 COP 模也继续增强, 对应于辐照区域的晶化度的提高^[14]。

图 2 中最上方“annealed”标注的曲线是相同非晶薄膜样品在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火晶化的 N: GeSb 薄膜的 CPS 和 FFT。它们与 0.28 mJ/cm^2 的高辐照流照射后的 CPS 和 FFT 非常类似, FFT 谱中也出现 4.55 THz 声子模。这表明激光辐照诱导的相变与退火晶化是相同的, 显示了非晶态 N: GeSb 薄膜具有光致晶化的能力和潜在的光学相变存储器应用。

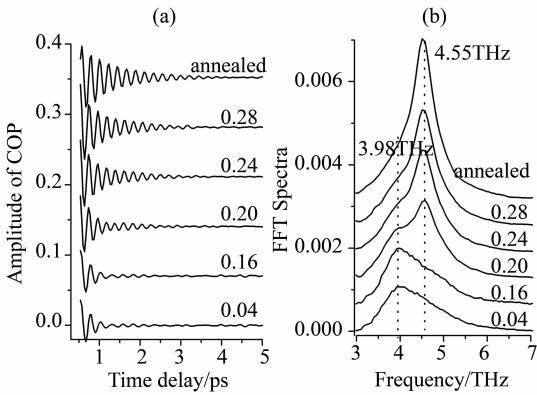


图 2 (a) 相干光学声子振荡;
(b) 对应 (a) 的快速傅立叶变换谱

Fig. 2 (a) Transient oscillation of COP separated from Fig. 1; (b) FFT spectra corresponding to (a)

2.2 晶态 N: GeSb 薄膜的相干声子动力学的抽运能量依赖

研究相干声子的抽运能量密度依赖特性, 可以进一步了解材料的光致晶化质量。在 0.28 mJ/cm^2

的激光辐照流晶化区域上开展 CPS 的抽运能量密度依赖研究。使抽运流密度从 0.04 mJ/cm^2 增加到 0.28 mJ/cm^2 , 每次增加 0.04 mJ/cm^2 , 测量得到的系列瞬态透射变化曲线如图 3 所示。显然, 透射变化幅度和 CPS 的振荡幅度均随抽运流密度增加而增大。为了定量分析相干光学声子的特征变化, 用前面所述方法, 从瞬态透射率曲线上提取振荡成分, 如图 4 (a) 所示, 为了清晰, 曲线的零点基线依次向上移动。可看到随着抽运光增强, 相干声子振荡增强, 表明在较高的抽运能流下有更多声子被激发。采用阻尼振荡函数 $f(t) = A * \exp(-t/\tau) * \cos(2\pi ft + \delta)$ 对图 4 (a) 中的振荡曲线进行最优化拟合, 其中 A, τ, f 和 δ 分别表示相干声子的振幅, 寿命, 频率和初始相位。拟合获得的相干声子频率随抽运能量密度变化的关系如图 4 (b) 中空心方框所示, 声子频率从 4.55 THz 红移到 4.43 THz , 这是由于较大的激光抽运导致晶格键软化所致^[15]。图 4 (c) 中空心方框符号显示相干声子寿命随抽运光能量密度增加而减小。这是因为抽运光能量增强增加了非相干声子的发射^[16-17], 导致相干声子寿命缩短。

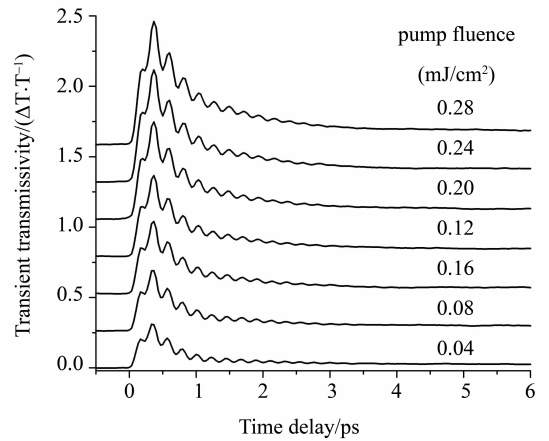


图 3 N: GeSb 瞬态透过率变化随抽运光能量密度的变化趋势

Fig. 3 Transient differential transmission traces of laser-irradiation crystallized N:GeSb film for different pump fluence

用同样的方法研究了退火晶化的 N: GeSb 晶化薄膜的抽运能量密度依赖, 拟合得到相干声子频率与寿命随抽运光能流的依赖关系如图 4 (b) 和图 4 (c) 中的实心圆点所示。两种晶化薄膜的声子频率的抽运能量密度依赖曲线几乎重合, 而声子寿命的抽运能量密度依赖曲线的变化趋势相同, 都是随能量密度增加而减小。这进一步说明了光致晶化

和热致晶化的一致性, 而光致晶化样品的相干声子寿命比热退火晶化样品的短的原因是由于激光光斑的高斯分布和有限尺寸效应, 使得激光晶化斑的外边缘部分仍然是部分或非晶化的, 使得实验测量结果包含了这部分的贡献, 所以, 激光晶化斑中声子的平均寿命短于退火导致整个薄膜完全晶化的声子

的平均寿命^[15]。相干声子频率和寿命随抽运激光流密度的这种依赖关系与晶体中的相干声子的振动频率和寿命的抽运流密度依赖关系非常类似^[16-17], 表明 N: GeSb 薄膜的激光诱导晶化的质量较好, 否则, 声子寿命应该随抽运能量增加而增加^[18]。

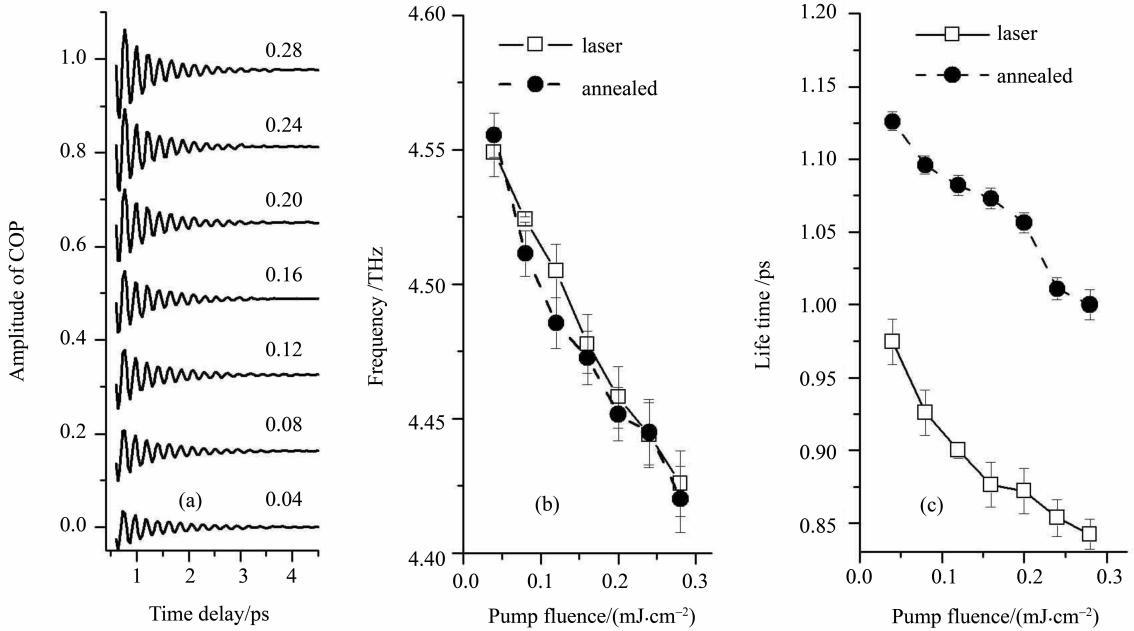


图 4 (a) 从图 3 提取的相干光学声子振荡的抽运激光能量密度依赖; (b) 相干声子频率的抽运光能量密度依赖关系; (c) 相干声子寿命的抽运光能量密度依赖关系; 图注中“laser”和“annealed”分别表示激光辐照晶化和热退火晶化
Fig. 4 (a) Transient oscillation of COP separated from Fig. 3. (b) The pump fluence dependence of the frequency of COP for both laser and annealed crystallization N: GeSb film. (c) The pump fluence dependence of the lifetime of COP for both laser and annealing crystallization N: GeSb films

3 结 论

利用相干声子谱技术原位表征了 N: GeSb 在飞秒激光辐照后的相变或微结构变化, 发现辐照流高于 0.2 mJ/cm^2 时, 一个新的声子模出现, 表明激光辐照能导致此薄膜的相变。晶化薄膜的相干声子的抽运能流依赖结果表明晶化薄膜的质量也是较好的; N: GeSb 薄膜具有光学相变存储的应用潜力。

参考文献:

[1] SUTOU Y, KAMADA T, SUMIYA M, et al. Crystallization process and thermal stability of $\text{Ge}_1\text{Cu}_2\text{Te}_3$ amorphous thin films for use as phase change materials [J]. *Acta Mater*, 2012, 60(3): 872–880.
[2] HUANG H, LI S M, ZHAI F X, et al. Picosecond Laser pulse-driven crystallization behavior of SiSb phase change memory thin films [J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 128(3):

405–409.
[3] WANG C Z, LI S M, ZHAI J W, et al. Rapid crystallization of $\text{SiO}_2/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ nanocomposite multilayer films for phase-change memory applications [J]. *Scripta Mater*, 2012, 64(7): 645–648.
[4] 汪昌州, 朱伟玲, 翟继卫, 等. $\text{Ga}_{30}\text{Sb}_{70}/\text{Sb}_{80}\text{Te}_{20}$ 纳米复合多层薄膜的相变特性研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(3): 036402.
[5] 翟凤潇, 李思勉, 黄欢, 等. $\text{Bi}_{20}\text{Sb}_{80}$ 薄膜的皮秒激光脉冲诱导瞬态光学响应 [J]. *中国激光*, 2010, 37(10): 2620–2624.
[6] 翟凤潇, 梁广飞, 王阳, 等. 纳秒单脉冲激光诱导 AgInSbTe 薄膜的相变特性 [J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 0631006.
[7] WUTTING M, YAMADA N. Phase change materials for rewriteable data storage [J]. *Nat Mater*, 2007, 6(12): 824–832.

Glibc 的参数配置中无需配置一些相应的参数, 所以编译 Glibc 阶段的参数配置也变得相对简单。不仅参数配置变得简单, 而且版本选择相对容易。同时, 也可以避免编译静态 GCC 时出现的失败, 和由于静态 GCC 的不完整导致编译 Glibc 失败。因此, 改进的方法可以很好的弥补分步式方法构建交叉编译器时过程复杂、成功率低的不足。本文构建的交叉编译器的方法是针对 ARM 处理器的, 但同样也适合 MIPS、POWERPC 等其他处理器。

参考文献:

- [1] 刘二刚. 利用 crosstool-ng 构建交叉编译工具链[J]. 电脑知识与技术, 2011, 7(19): 4553 - 4554 + 4567.
- [2] 张欢庆, 高丽, 宋承祥. 基于 ARM 的嵌入式 Linux 交叉编译环境的研究与实现[J]. 计算机与数字工程, 2012, 40(2): 151 - 153.
- [3] 李文, 张建泽. 基于 S3C2440 的嵌入式 Linux 系统移植[J]. 化工自动化及仪表, 2010, 37(9): 88 - 92.
- [4] 孟庆昌, 牛欣源. Linux 教程[M]. 北京, 电子工业出版社, 2011.
- [5] WANG W H, GAO M Y. Design of embedded media player based on S3C2440 and SDL-FFMPEG[C]//International Conference on Electrical and Control Engineering, 2011: 2979 - 2982.
- [6] 尤盈盈, 孟利民. 构建嵌入式 Linux 交叉编译环境[J]. 计算机与数字工程, 2006, 34(6): 30 - 34.
- [7] 林炎, 张友益. Windows 平台下构建嵌入式 Linux 交叉编译环境[J]. 单片机与嵌入式系统应用, 2013(2): 74 - 78.
- [8] 许青林, 解争龙. 基于 ARM 的 Linux 系统移植研究与实现[J]. 物联网技术, 2013(1): 37 - 42.
- [9] 陈永强, 陶品, 王笃强. 嵌入式 Linux 移植[J]. 实验室研究与探索, 2012, 31(9): 67 - 72.
- [10] 张瑞, 于德海, 马明龙. 基于 ARM 的嵌入式 Linux 的交叉编译环境的建立[J]. 科技信息, 2009(25): 508 - 509.
- [11] 何春山, 谭剑. 基于 Redhat AS4 并行计算机群的安装研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2006, 45(3): 114 - 116.
- [12] 谭会生. ARM 嵌入式系统原理及应用开发[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2012.
- [13] 李佳佳, 马永杰. Linux 系统在 S3C2440 上移植的分析与实现[J]. 计算机系统应用, 2012, 21(10): 214 - 219.
- [14] 刘发贵, 林恺, 柴阳阳. GDIXEAP: 面向服务的嵌入式软件开发平台[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2008, 47(2): 37 - 41.
- [15] 冯钢, 郑扣银. 基于 GCC 的交叉编译研究与开发[J]. 计算机工程与设计, 2004, 25(11): 1880 - 1883.
- [16] 阳富明, 李文海, 涂刚. 嵌入式动态库小型化技术研究[J]. 华中科技大学学报, 2004, 32(9): 6 - 8.
- [8] LEE S Y, KIM H K, KIM J K, et al. Phase transition characteristics and electrical properties of nitrogen-doped GeSb thin films for PRAM applications[J]. J Mater Sci, 2009, 44(16): 4354 - 4359.
- [9] FORST M, DEKORSY T, TRAPPE C, et al. Phase change in Ge₂Sb₂Te₅ films investigated by coherent phonon spectroscopy[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(13): 1964 - 1966.
- [10] ZHU W L, WANG C Z, SUN M C, et al. Characterization of Femtosecond laser-irradiation crystallization and structure of multiple periodic Si/Sb₈₀Te₂₀ nanocomposite films by coherent phonon spectroscopy[J]. Opt Express, 2011, 19(23): 22684 - 22691.
- [11] GARRENT G A, ALBRECHT T F, WHITAKER J F, et al. Coherent THz phonons driven by light pulse and the Sb problem: What is the mechanism? [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(17): 3661 - 3664.
- [12] ZEIGER H J, VIDAL J, CHENG T K, et al. Theory for displacive excitation of coherent phonons[J]. Phys Rev Lett, 1992, 45(2): 768 - 778.
- [13] KIM H K, KIM N H, ROH J S, et al. Considerable changes in crystallization process delivered by N doping in Te-free Sb-rich GeSb binary alloy [J]. Curr Appl Phys, 2011, 11(3): S404 - S409.
- [14] LI S M, HUANG H, ZHU W L, et al. Femtosecond laser-induced crystallization of amorphous Sb₂Te₃ film and coherent phonon spectroscopy characterization and optical injection of electron spins[J]. J Appl Phys, 2011, 110(5): 053523.
- [15] LI S M, ZHOU D, WEN T, et al. Femtosecond laser-irradiated crystallization of amorphous Si₂Sb₂Te₃ films and its in-situ characterization by coherent phonon spectroscopy[J]. Opt Express, 2013, 21(8): 10222 - 10227.
- [16] WANG Y G, XU X F, VENKATASUBRAMANIAN R, et al. Reduction in coherent phonon lifetime in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ superlattices [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(11): 113114.
- [17] ZHU W L, LU Y G, LI S M et al. Femtosecond laser-induced crystallization of amorphous Ga-Sb-Se films and coherent phonon dynamics [J]. Opt Express, 2012, 20(17): 18585 - 18590.
- [18] HASE M, MIYAMOTO Y, TOMINAGA J, et al. Ultrafast dephasing of coherent optical phonons in atomically controlled GeTe/Sb₂Te₃ superlattices[J]. Phys Rev B, 2009, 79(17): 174112.

(上接第 32 页)