

相变记录介质 Sb_2Se_3 薄膜的光学性质和微观结构

薛松生 范正修 干福熹

(中国科学院上海光机所, 201800)

提要: 采用热蒸发制备了非晶态 Sb_2Se_3 薄膜。系统地研究了真空热退火对 Sb_2Se_3 薄膜光学性质和微观结构的影响。

关键词: Sb_2Se_3 , 光学性质, 微观结构

Optical properties and microstructure of phase change recording media Sb_2Se_3 thin films

Xue Songsheng, Fan Zhengxiu, Gan Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: Amorphous Sb_2Se_3 thin films have been prepared by thermal evaporation method. Thermal annealing effects on the optical property and microstructure of Sb_2Se_3 thin film have been studied systematically.

Key words: Sb_2Se_3 , optical property, microstructure

一、引言

自1971年Ovshinsky^[1]首次报道硫系合金薄膜可用来进行相变光学数据存储以来,人们已发现了许多有吸引力的记录介质。起初Te基合金薄膜得到了广泛的研究^[2,3],但是Te基记录介质的环境稳定性差,热稳定性差,难以满足实用光盘对记录介质的严格要求。因此人们逐渐把目光转向具有较高晶化温度的非Te基材料^[4,5],它们具有较好的环境稳定性和热稳定性。我们认为实用的相变光记录介质应选择高熔点、单相、具有低的熔点粘度的材料^[6],因此我们选择 Sb_2Se_3 作为研究对象。本文报道 Sb_2Se_3 薄膜的微观结构和光学性质随热致相变即真空热退火而产生的变化。

二、实验过程

晶态 Sb_2Se_3 蒸发材料由真空合成制得。在高真空无油蒸发设备中用Mo舟热蒸发得到 Sb_2Se_3 薄膜。蒸发前真空度约为 2×10^{-5} Torr,蒸发过程中真空度保持在 3×10^{-5} Torr;基板为K₉玻璃,基板保持室温。淀积过程中用光控法(透过率)粗控膜厚度,成膜后用Dektak轮

廓仪精确测量薄膜的几何厚度。蒸发速率较快以防止选蒸。用作电镜分析的 Sb_2Se_3 膜约为 50 nm, 用作 X 射线衍射的 Sb_2Se_3 膜厚约 $1\ \mu\text{m}$ 。用作光学性质测量的 Sb_2Se_3 膜厚约为 200 nm。

在真空镀膜机中利用基板加热设备进行真空热退火处理。预抽真空至 4×10^{-5} Torr。后快速加热至设定退火温度, 保温 1 小时后取出。

用 Lambda 9 型分光光度计测量了正入射条件下样品的反射光谱和透射光谱, 所有样品皆在室温下测量。

采用理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析样品的结构。采用 Cu 靶, X 光波长为 $0.15405\ \text{nm}$ 。

在 Phillips EM430 型分析电镜上观察样品的透射形貌; 进行了电子衍射实验, 将其结果与 X 光衍射结果进行比较。电镜加速电压 150 kV, 形貌照片的放大倍数为 12.2 万倍, 电子衍射的相机长度为 1200 mm。

经热蒸发制备的非晶态 Sb_2Se_3 薄膜, 在 CDR-1 型差动扫描量热仪上进行了 DSC 测定, 测试时以 Al_2O_3 作为参比物, 在空气中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率测定了样品的析晶温度 T_c 、 T_g 。

三、结果与讨论

图 1 给出不同退火温度下样品的反射光谱和透射光谱。测量样品的几何厚度为 $210 \pm 2.5\ \text{nm}$ 。根据测得的 R 、 T 、 d , 采用单变量搜索方法得到了折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $K(\lambda)$ 的色散曲线, 示于图 2。

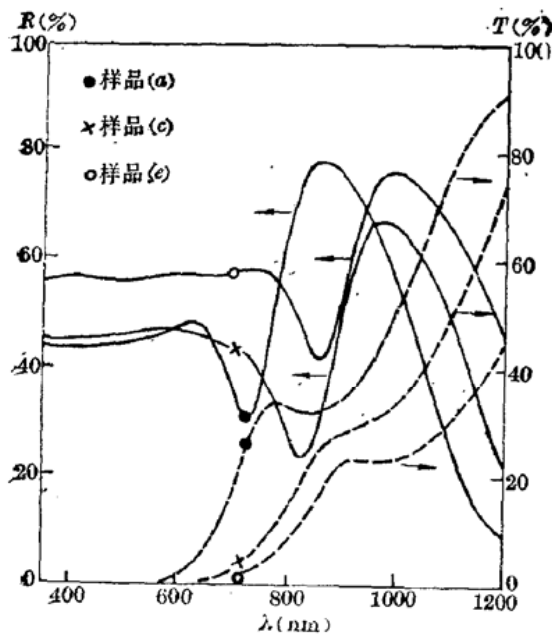


图 1 不同退火温度下样品的反射光谱和透射光谱

(a)膜处于沉积状态; (c)160°C 退火 1 小时;
(e)200°C 退火 1 小时

图 3 给出了样品的光谱吸收系数。从中可见随着退火温度的提高, 吸收系数增大, 并且吸收光谱中对应本征吸收 ($\alpha \geq 10^4\ \text{cm}^{-1}$) 的高吸收区其低能边向低能方向移动。这表明其禁带宽度随退火温度的提高而变窄。大多数非晶半导体材料的 $[\alpha \cdot h\nu]^{1/2} \sim h\nu$ 关系, 基本是一条直线, 由直线的截距可求出光学带隙宽度 E_g^{opt}

$$\alpha \cdot h\nu \propto (h\nu - E_g^{opt})^2 \quad (1)$$

图 4 给出 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 关系曲线。非晶态 Sb_2Se_3 薄膜的 $E_g^{opt(a)} = 1.38 \pm 0.02\ \text{eV}$, 而多晶 Sb_2Se_3 薄膜其 $E_g^{opt(p)} = 1.12 \pm 0.02\ \text{eV}$ 。因此当非晶 Sb_2Se_3 薄膜热致相变为多晶 Sb_2Se_3 薄膜时, 其禁带宽度变窄。

图 5 给出 5 种 (包括 as-deposited 膜) 退火温度下 Sb_2Se_3 膜的 X 光衍射结果。可见处于沉积状态的 Sb_2Se_3 膜为非晶态。在 160°C 到 180°C 退火温度下 Sb_2Se_3 膜显著晶化。表 1 给

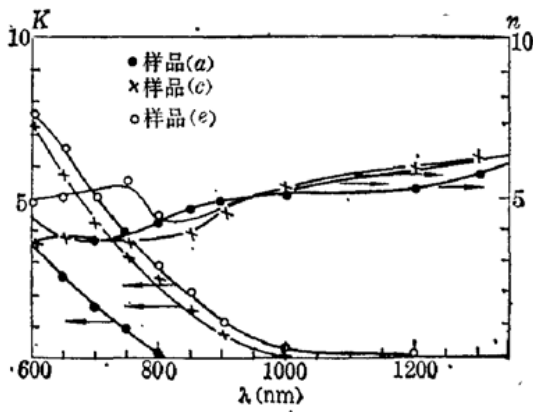


图2 不同退火温度下 Sb_2Se_3 薄膜的折射率和吸收系数(样品(a)、(c)、(e)的条件同图1)

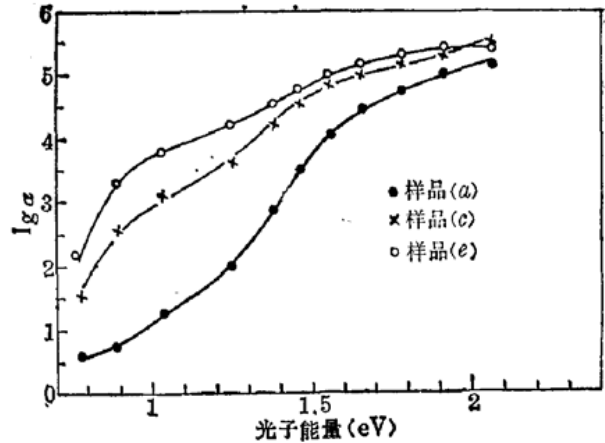


图3 不同退火温度下 Sb_2Se_3 薄膜的吸收系数与光子能量的关系(样品(a)、(c)、(e)的条件同图1)

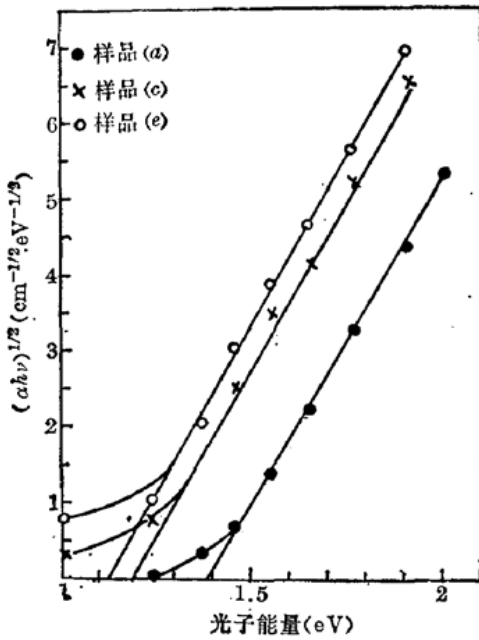


图4 从 $(\alpha\hbar\nu)^{1/2}(\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{-1/2}) \sim \hbar\nu$ 关系定出 Sb_2Se_3 薄膜的光学禁带宽度(样品(a)、(c)、(e)的条件同图1)

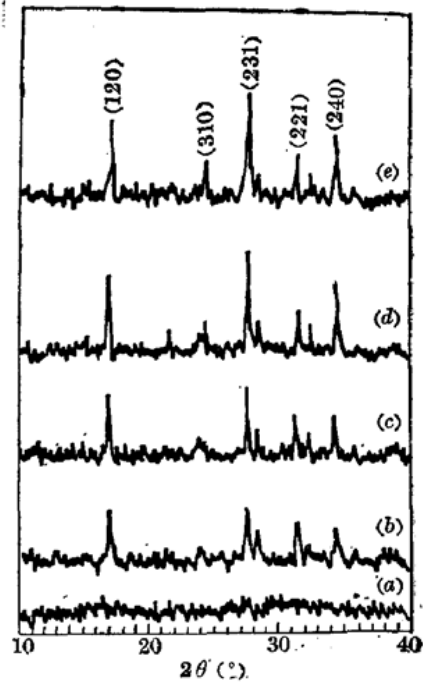


图5 Sb_2Se_3 薄膜的 X 光衍射分析(样品(b)145°C退火1小时;(d)180°C退火1小时(a)、(c)、(e)的条件同图1)

出 200°C 退火温度时所得 Sb_2Se_3 膜的衍射峰的查表检索结果。从表中可见所有主要衍射峰所对应的面间距皆与标准值相等(误差范围内), 因此由 ASTM 标准卡片可知: 晶化的 Sb_2Se_3 薄膜其结构为正交晶系, 晶格常数为 $a_0=1.1633 \text{ nm}$, $b_0=1.1780 \text{ nm}$, $c_0=0.3985 \text{ nm}$ 。 Sb_2Se_3 薄膜在(231)面、(120)面有明显的择优晶化现象, 因此这两个面的反射较强。

图6 给出 5 种(包括 as-deposited 膜)退火温度下 Sb_2Se_3 膜的透射电镜明场形貌照片(放大倍数 12.2 万倍)。图(a)的明场形貌像呈均匀衬度, 电子衍射表明结构为非晶态。图(b)为在 145°C 下退火 1 小时的 Sb_2Se_3 膜, 膜中部分区域结晶。明场像右上方为膜(b)的高分辨电子显微像, 从照片中可清楚地看到膜中原子排列细节, 膜中除了有序排列的原子(对应晶格条

表 1

标准值 a^{**}	标准值 I/I_1^{**}	测量值 a^{**}	测量值 I/I_1^{**}	hKL
5.25	55	5.251	79	120
3.682	16	3.688	48	310
3.253	70	3.2.6	100	231
3.162	75	3.160	36	211
2.868	100	2.864	53	221
2.629	60	2.622	68	240

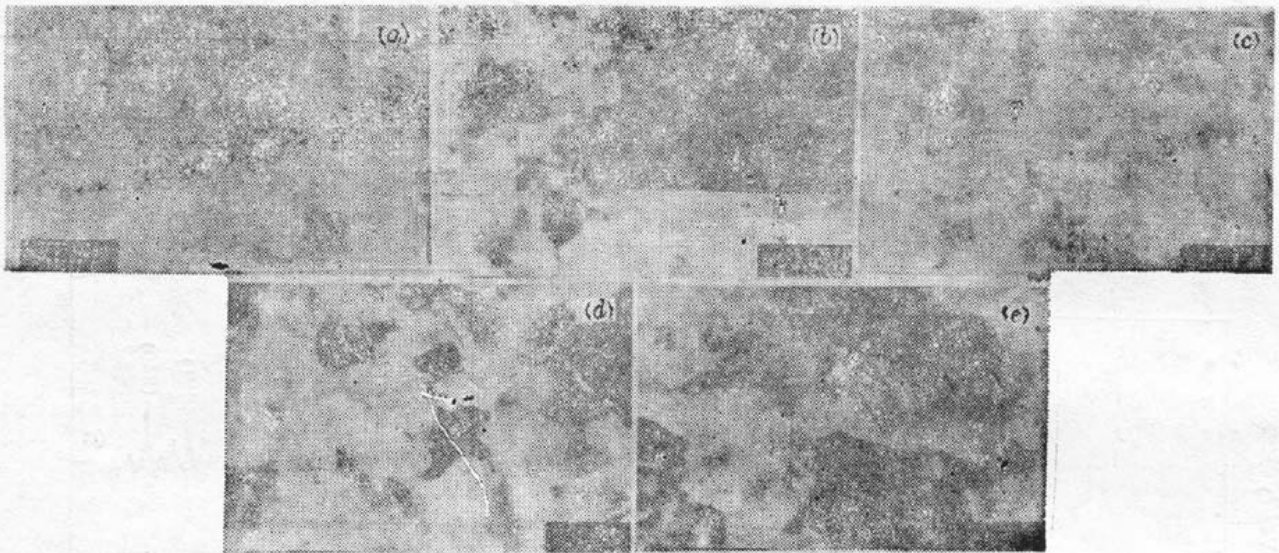


图 6 Sb_2Se_3 薄膜的透射电镜形貌

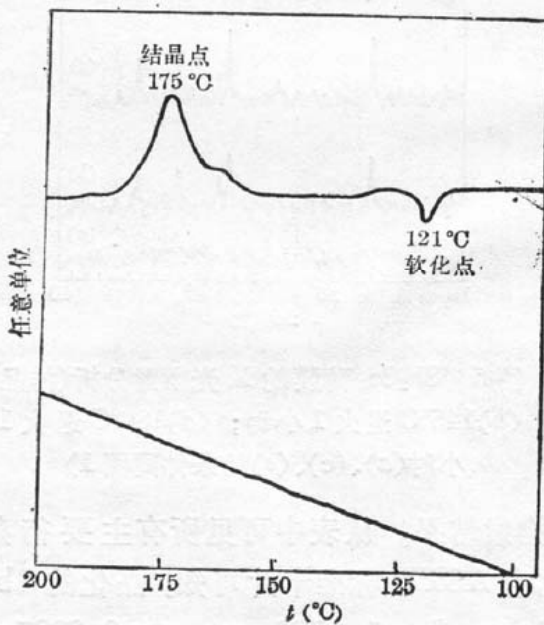


图 7 非晶态 Sb_2Se_3 薄膜的差热分析

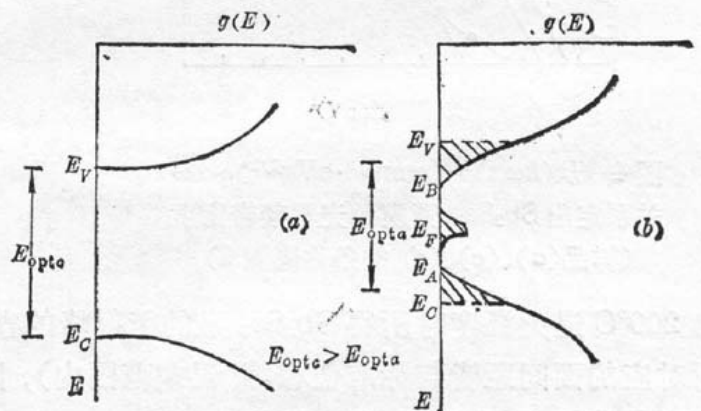


图 8 Sb_2Se_3 薄膜的能带结构。(a)样品经退火后结晶;(b)样品处于沉积状态为非晶态

纹像)外很多区域原子呈无序网络结构,说明膜(b)中非晶相和结晶相共存,测量表明膜(b)的光性与非晶态膜(a)基本相同,说明此时结晶相的形成几乎不影响膜的光性。高分辨电子显微像中有明暗相间的区域,我们认为这起源于薄膜生长中的柱状结构。普通明场像由于其分辨率

不够, 观察不到这种微区密度起伏而造成的质量衬度。图 6(c)、(d)、(e) 的退火温度分别为 160°C 、 180°C 和 200°C 。随着退火温度的提高结晶颗粒变大, 某些晶面择优生长, 反射增强。

图 7 给出非晶态 Sb_2Se_3 薄膜的差动扫描量热结果。升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{s}$, 测得玻璃态软化点温度 T_g 约为 121°C , 结晶峰值温度 T_{cmax} 约为 175°C 。与前面 X 光衍射和透射电镜比较, 三者符合较好。

根据 Davis-Mott^[7] 模型, 非晶态材料的能带结构可表示为图 8 中右图的形式。一般来说, 如果局部的原子排列在非晶相中无明显改变(近程有序且与晶态相似), 那么非晶态和晶态中二者的基本能带结构相似。非晶态材料中由于存在杂质或结构上的缺陷, 则在禁带中, 导带和价带尾部会产生定域态。热退火以后, 非晶态中与结构无序有关的定域态应消失, 因此如果局部原子排列不变, 一般随着热退火(热致相变)的进行禁带宽度应该变大。而我们对 Sb_2Se_3 薄膜的研究结果正好相反, 从非晶到多晶薄膜光吸收变小, 禁带宽度变窄。根据前面测到的光能隙反常现象, 我们推测在非晶 Sb_2Se_3 薄膜中其近程序与多晶 Sb_2Se_3 薄膜不同, 同时热蒸发制备的非晶 Sb_2Se_3 膜中可能存在许多环状结构及缺陷, 从而容易发生“错键”(Wrong bonds), 即 Sb-Sb 、 Se-Se 等, 因而导致光能隙的反常变化。可以估算 Sb_2Se_3 记录介质的反差。可擦除相变光记录中, 读出信号信噪比(SNA)与反差直接相关。反差定义为: $|(R_c - R_a) / [(R_c + R_a) / 2]|$, 其中 R_c 、 R_a 分别为晶态和非晶态 Sb_2Se_3 膜的反射率。用于光记录的半导体激光器的波长一般为 830 nm 。计算得反差约为 0.56(而一般认为 0.25 左右的反差即可达 50dB 左右的信噪比)。单相化合物 Sb_2Se_3 膜在晶化过程中不会产生相分离, 因此应有较快的擦除速度。

参 考 文 献

- 1 M. Chem *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(9), 502~504 (1986)
- 2 Motoyasu *et al.*, *Proc. SPIE*, **529**, 46~50 (1985)
- 3 薛松生, 范正修, *光学学报*, **9**(7), 640 (1989)
- 4 N. Koshino *et al.*, *Proc. SPIE*, **529**, 40~45 (1985)
- 5 Hiroshi Yasuoka *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26** (Supplement 26~4), 171~176(1987)
- 6 薛松生, 范正修, 干福熹, *激光与红外*, **18**(10), 1~4(1988)
- 7 郭贻诚, 王震西, *非晶态物理学*(科学出版社, 北京, 1984), P.204~228