

文章编号: 0258-702X(2001)07-0650-05

Ag-In-Te-Sb-O 薄膜光学及短波长 静态记录特性的研究*

李青会 侯立松 李进延 谢 泉 干福熹

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

摘要 以 Ag-In-Te-Sb 合金靶采用射频反应溅射在不同氧分压下制备了单层 Ag-In-Te-Sb-O 薄膜。对薄膜的反射光谱及光学常数 (n, k) 的研究结果表明:在分压比 $P_{O_2}/P_{Ar} = 2\% \sim 4\%$ 时制备的薄膜反射率较高,氩气保护下在 300°C 退火 30 min 后,在 500 ~ 700 nm 波长范围薄膜反射率增长可达 17% ~ 25%;分压比 $P_{O_2}/P_{Ar} = 2\%$ 时,薄膜在 400 ~ 650 nm 波长范围有较强吸收,光学常数在退火前后也有较大差别。对薄膜静态记录性能的测试结果表明:记录功率为 10 mW,脉宽为 100 ns 时,薄膜在记录前后反射率对比度高达 20%,具有良好写入灵敏度。连续多次进行写入/擦除循环,擦除前后反射率对比度稳定,薄膜具有一定的可擦除性能。退火前后薄膜的 X 射线衍射(XRD)结果说明退火后薄膜中仅有 Sb 的晶相,与 Ag-In-Te-Sb 薄膜的结晶特性明显不同。薄膜的成分及各元素的化学状态用光电子能谱(XPS)进行了分析。这类薄膜有望作为短波长高密度光存储材料。

关键词 Ag-In-Te-Sb-O 薄膜,反应溅射,光学特性,短波长光存储

中图分类号 O 484.4⁺1;TP 333.4 文献标识码 A

Optical Properties and Static Optical Recording Performance of Ag-In-Te-Sb-O Films Using Short-wavelength Laser

LI Qing-hui HOU Li-song LI Jin-yan XIE Quan GAN Fu-xi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Monolayer Ag-In-Te-Sb-O thin films were deposited by reactive RF-sputtering using Ag-In-Te-Sb alloy target in a mixture of argon-oxygen plasma with different ratio of oxygen to argon. The reflectance spectra and optical constants of the films were studied. It was found that films deposited at P_{O_2}/P_{Ar} of 2% ~ 4% had comparatively large reflectivity, after annealing at 300°C under protection of argon for 30 minutes, the reflectivity in the wavelength range of 500 ~ 700 nm could rise by about 17% ~ 25%; Film deposited at P_{O_2}/P_{Ar} of 2% had large absorption in the wavelength range of 400 ~ 650 nm, the optical constants (n, k) also changed much after annealing. The reflectivity contrast can be as high as 20% after being recorded using short-wavelength laser (514.4 nm) with low power (10 mW) and short pulse width (100 ns). The films had good writing sensitivity and certain erasability. The XRD analyses indicated that only Sb crystal formed after annealing, as was different to crystallization characters of Ag-In-Te-Sb films. Components and chemical states of the film were analyzed by XPS. This kind of films had the potential for use in high density optical storage.

Key words Ag-In-Te-Sb-O films, reactive sputtering, optical properties, short-wavelength optical storage

1 引 言

以次氧化物作为光存储材料的研究始于 80 年代初。1982 年日本的 T. Ohta, M. Takenaga^[1,2]等发

现次氧化物如 SbO_x , TeO_x , MoO_x 和 GeO_x 的薄膜,在温度升高到一临界值时,薄膜的吸收系数和折射率会发生较大的变化。通过在 TeO_x 薄膜中加入 Ge, Sn 和 Pb, 可将结晶时间缩短到 300 ns, Pb 的加入也可提高记录稳定性^[3,4]。K. Nishiuchi 等^[5]以记录波长 680 nm, 孔径比 0.6, 按照 DVD-RAM 的规格, 在以 Te-O-Pd 为存储介质的可录双层光盘上, 以 10 mW 和 12

* 国家自然科学基金(编号 59832060)资助课题。

收稿日期 2000-03-15; 收到修改稿日期 2000-06-01

mW 的记录功率进行了单面 5.2 GBit 的高密度记录。结果表明可录光盘的制作是可行的。为提高结晶速度、物理强度和抗氧化性,延长记录部(非晶态)的使用寿命, Ide, Harigai 等提出了一系列的含氧存储材料,其成分可用以下通式表示: $(X_oY_pZ_q)_{1-x}O_x$ [6]。其中 X 为周期表第 IB 族元素, Y 为周期表第 VA 族元素, Z 为周期表第 VIA 族元素。代表性材料组成如: $(Ag_oSb_pTe_q)_{1-x}O_x$ 。J. Tominaga 等以 AgO_x 为存储介质试制了一种 CD-R。在写入功率为 8 mW 左右,反射率可达 70% 以上,并且 AgO_x 薄膜的吸收系数在 500 ~ 900 nm 波长范围变化较小,有应用于短波长记录的可能 [7,8]。最近, Guo-Fu Zhou 等发现在 Ge-Te-Sb 薄膜中掺杂一定量的氧可提高薄膜的结晶速率 [9]。

综上所述,非化学计量氧化物记录薄膜是一种很有应用前途的低功率可录或可擦除光存储材料,并且由于氧的存在这些薄膜抗氧化性较强,有长的使用寿命。但是到目前为止,大多研究集中在较长波长范围。本文报道我们在 Ag-In-Te-Sb-O 薄膜光学及短波长光记录性能的最新研究成果,目的是寻找适合短波长高密度光存储的新材料。

2 实验方法

2.1 薄膜制备

Ag-In-Te-Sb-O 薄膜由真空熔炼法制得的 Ag-In-Te-Sb 合金靶通过反应射频磁控溅射法制备。溅射前真空室预抽至 2.0×10^{-3} Pa,然后充高纯氩气和氧气至 0.6 Pa 进行反应溅射。为获得清洁的靶面,要对合金靶预溅几分钟。氩气的流量保持恒定,氧气和氩气的分压比 P_{O_2}/P_{Ar} 在 2% 到 16% 间变化。所有薄膜均在溅射功率 200 mW,溅射时间 10 min 的条件下制得。基片选择两面抛光的 K9 玻璃 (ϕ 30 mm,厚 1.2 mm)。溅射前将基片在无水乙醇中进行超声清洗,溅射时基片既不加热也不冷却。

为了研究晶态薄膜的光谱性质,对初始沉积膜进行退火。退火过程为:对真空室预抽真空至 2×10^{-3} Pa 后通入 Ar 气,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 300°C 或 400°C ,保温 30 min,自然冷却后取出。

2.2 薄膜性能的测试

薄膜的几何厚度用 Alpha-Step 500 型表面轮廓仪测得。薄膜的反射、透过光谱是在室温、正入射条件下,采用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 型光谱仪测量得到。薄膜的光学参数 (n, k) 采用 RAP-I

型全自动椭圆偏振光谱分析仪测得。使用 RAX-10 型 X 射线衍射仪及 Microlab 310F 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对初始和退火后薄膜的结构、成分及元素化学态进行分析,衍射条件: Cu 靶, K_α ($\lambda = 0.15405$ nm) 射线,加速电压-电流 40 kV-130 mA; XPS 使用 Mg K_α 射线,步进 1 eV。

采用短波长光学静态记录测试仪对 Ag-In-Te-Sb-O 薄膜的静态记录特性进行了研究。该装置采用波长为 514.5 nm,输出功率为 100 mW 的氩离子激光束由声光调制器调制,输出的脉宽和功率可通过由计算机控制的可编程脉冲发生器来改变。光束经聚焦后照射在薄膜表面,光照区的直径小于 $1 \mu\text{m}$,入射到样品表面的激光功率和脉宽的可变范围分别为 0.1 ~ 30 mW 和 0.1 ~ 6 μs [10]。采用一束 1 mW, 300 ns 的激光束来检验薄膜在激光写入前后的反射率,反射率对比度 C 定义为

$$C = 2|(R_f - R_i)(R_f + R_i)|$$

其中, R_i, R_f 分别为写入前、后薄膜的反射率。

3 结果及讨论

3.1 光学特性

图 1 为初始沉积态 (a) 及退火后 (b) 薄膜的反射率曲线。从图中可以看出薄膜的反射率随着氧分压的增加而减小,退火后薄膜的反射率增大。 P_{O_2}/P_{Ar} 为 2% 和 4% 时,退火前后薄膜在 500 ~ 700 nm 范围内反射率差值最大,在 500 nm 分别增加 20%, 17%, 650 nm 增加 25%, 20%, 700 nm 增加 23%, 18%, 高的反射率差值有利于光学系统中的检测。 P_{O_2}/P_{Ar} 为 16% 时制得的薄膜退火后反射率增加较少,在 4% ~ 7% 之间。 P_{O_2}/P_{Ar} 为 2% 和 4% 制得的薄膜光谱较接近,而在 P_{O_2}/P_{Ar} 等于 16% 条件下制备的薄膜和其他的有明显差别,薄膜退火前后的透射率曲线也反映出同样的趋势。我们重点对 P_{O_2}/P_{Ar} 为 2% 制得的薄膜进行了研究。

图 2 为初始沉积态 (a) 及退火后 (b) 薄膜的 X 射线衍射图谱, P_{O_2}/P_{Ar} 为 2%。初始沉积态薄膜的衍射图谱为典型的非晶态衍射图谱,没有晶态衍射峰的出现。经过 300°C 退火后,薄膜在 2θ (29° 左右) 有一衍射峰出现 ($d = 0.311$ nm),表明薄膜仅被部分晶化。 400°C 退火后,更多的衍射峰出现并且尖锐化,说明薄膜结晶程度进一步加强。根据 JCPDS 卡片,这些衍射峰可归于金属 Sb。Ag-In-Sb-Te 薄膜的

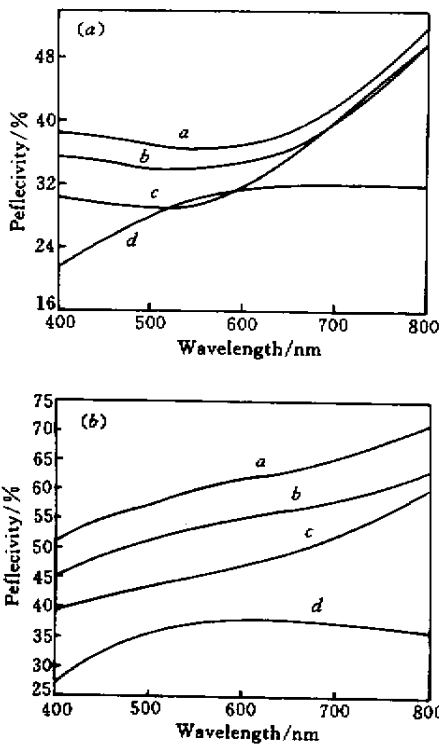


图1 初始沉积 (a) 和 300°C 退火后 (b) 薄膜的反射率曲线

Fig.1 Reflectance spectra of the as-deposited films (a), and the thermally annealed (at 300°C) films (b) a : 2% ; b : 4% ; c : 8% ; d : 16%

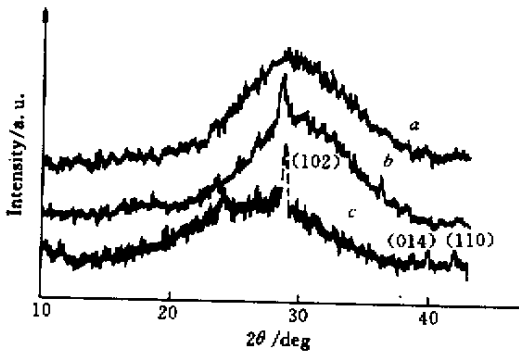


图2 氧气和氩气分压比为 2% 制备的初始沉积 (a), 及 300°C 退火后 (b) 400°C 退火后 (c) 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of the as-deposited film (a), the thermally annealed film at 300°C (b), and at 400°C (c) deposited at P_{O_2}/P_{Ar} of 2%

晶化温度一般在 160 ~ 210°C, 薄膜在退火后结晶相为 $AgInTe_2$, $AgSbTe_2$ 和 $Sb^{[11,12]}$, 结晶特性和掺氧后薄膜明显不同。Ag-In-Sb-Te-O 薄膜的结晶温度升高、结晶相单一, 这有利于提高薄膜的记录稳定性和写入/擦除循环次数。

薄膜在 300 ~ 800 nm 波长范围内折射率 n 与消光系数 k 的变化曲线示于图 3。薄膜的厚度为 71.6 nm。从图中可以看出两态薄膜 n, k_c 值随着波长的增加而增加, 但是 k_a 在 400 ~ 600 nm 左右随波长增加而减少, 600 nm 波长后又开始增加。 n, k 差异都较大的区域在 450 ~ 600 nm。400 ~ 650 nm 波长范围内薄膜的吸收较大, 这有利于提高薄膜短波长记录的灵敏性。

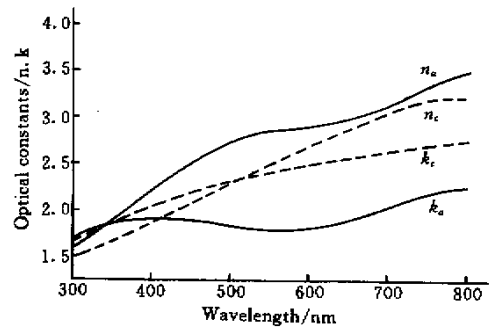


图3 氧气和氩气分压比为 2% 制备的薄膜的光学常数 k_a 和 n_a 为初始沉积薄膜的折射率和消光系数, k_c 和 n_c 为 300°C 退火后薄膜的折射率和消光系数

Fig.3 Wavelength dependence of optical constants of the films at P_{O_2}/P_{Ar} of 2%

k_a 和 n_a present refractive index and extinction coefficient of the as-deposited film, k_c and n_c those of the thermally annealed film at 300°C

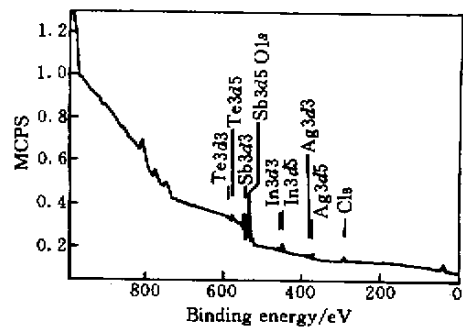


图4 薄膜的 XPS 谱, 氧气和氩气分压比为 2%

Fig.4 XPS spectra of the film deposited at P_{O_2}/P_{Ar} of 2%

图 4 为薄膜的 XPS 全谱, 从图中可看到 Ag, In, Te 的特征峰, 但是 O 和 Sb 的特征峰在 530 eV 重叠 (结合能以 $C 1s$ 的污染峰位于 285 eV 为标准来扣除荷电的影响)。 $C 1s$ 峰是由于样品暴露在大气环境下表面污染造成的, 这种表面污染在样品测试过程中普遍存在。经计算这些特征峰可归于 Ag_2O 中的 Ag , In_2O_3 中的 In , Sb_2O_5 中的 Sb , 但是 $Te 3d_{5/2}$ 的结合能接近 Te 。根据谱线灵敏度因子以及各原子谱峰所对应的面积可以得到 Te 的原子百分比为 9.4% ,

In 为 13.3% , Ag 为 9.7% , Sb + O 的百分比为 67.6%。以相同靶材在纯 Ar 气氛相似条件下制得的薄膜为参照 , 及分峰拟合 O 的百分比在 12% 左右。

3.2 静态记录特性

用静态测试仪对在 K9 玻璃基片上的 Ag-In-Te-Sb-O 单层薄膜 (P_{O_2}/P_{Ar} 为 2%) 进行光学记录特性的测试 , 写入前后反射率对比度随激光脉宽的变化如图 5 所示。从图可见 , 随着写入功率的增加 , 反射率对比度也随之增加。当写入功率为 10 mW , 脉宽为 100 ns 时 , 记录前后反射率对比度为 20% , 脉宽为 500 ns 时 , 对比度最大为 22%。假定 C 大于 15% 时 , 表明写入过程已完成 , 则写入功率为 10 mW 和 8 mW 时的临界脉宽分别为 100 ns 和 300 ns , 薄膜具有良好的短波长记录特性。

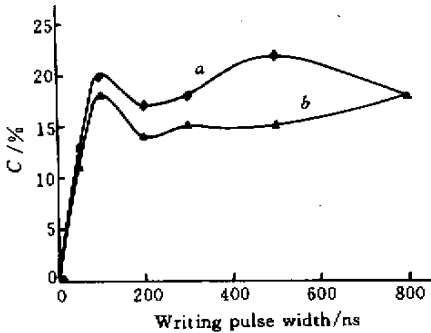


图 5 反射率对比度与写入脉宽关系曲线

写入功率 : a : 10 mW , b : 8 mW

Fig.5 Dependence of reflectivity contrast on writing pulse width
writing power : a : 10 mW , b : 8 mW

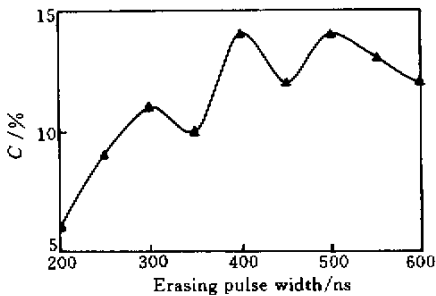


图 6 反射率对比度与擦除脉宽关系曲线图

写入功率 10 mW , 写入脉宽 200 ns , 擦除功率 6 mW

Fig.6 Dependence of reflectivity contrast on erasing pulse width
writing power 10 mW , writing pulse width 200 ns ;
erasing power 6 mW

薄膜的擦除对比度与擦除脉宽的关系如图 6 所示。写入功率 10 mW , 写入脉宽 200 ns。擦除功率 6 mW , 擦除脉宽的变化范围为 200 ~ 600 ns , 每个擦除脉宽下进行了 20 次的连续写入/擦除循环实验。擦除前后反射率对比度稳定在 6% 到 14% , 证明薄膜具有一定的可擦记录特性。擦除前后反射率对比度较低可能和我们所用静态记录仪的性能有一定关系。通过膜层设计及薄膜成分的调整 , 薄膜的可录及可擦除性能有望得到提高。

综合以上分析 , Ag-In-Te-Sb-O 薄膜 (P_{O_2}/P_{Ar} 为 2%) 有望作为蓝绿光或较长波长范围的高密光存储介质。

4 结 论

1) 通过对不同氧分压下反应溅射单层 Ag-In-Te-Sb-O 薄膜光学及短波长静态记录特性的研究发现 , 在分压比 $P_{O_2}/P_{Ar} = 2%$ 时 , 薄膜在 400 ~ 650 nm 范围有较强吸收 , 薄膜在氩气保护下 300℃ 退火 30 min 后 , 在 500 ~ 700 nm 波长范围反射率增长最高达 25%。薄膜光学常数 (n, k) 在退火前后也有较大差别。2) 静态记录特性的测试结果表明 , 在记录功率为 10 mW , 记录脉宽 100 ns 时 , 薄膜记录前后反射率对比度高达 20% , 具有良好的短波长记录性能 , 实验也表明薄膜具有一定的可擦除性能。3) XRD 结果说明薄膜退火后的晶相为 Sb , 与 Ag-In-Te-Sb 薄膜相比掺氧后薄膜的结晶温度升高、结晶相单一。XPS 结果表明部分 Ag , In , Sb 分别以 Ag_2O , In_2O_3 , Sb_2O_5 的形式存在。

参 考 文 献

- 1 M. Takenaga , N. Yamada , K. Nishicechi *et al.* . TeO_x thin films for an optical disc memory. *J. Appl. Phys.* , 1983 , **54** (9) 5376 ~ 5380
- 2 N. Akahira , T. Ohta , N. Yamada *et al.* . Sub-oxide thin films for an optical recording disk. *Proc. SPIE* , 1982 , **329** : 195 ~ 201
- 3 M. Takenaga , N. Yamada , S. Ohara *et al.* . New optical erasable medium using tellurium suboxide thin film. *Proc. SPIE* , 1983 , **420** : 173 ~ 177
- 4 K. Kimura . Optical recording materials based on TeO_x films. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1989 , **28** (5) 810 ~ 813
- 5 K. Nishiuchi , H. Kitaura , N. Yamada *et al.* . Dual-layer optical disk with Te-O-Pd phase-change film. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1998 , **37** (4B) 2163 ~ 2167
- 6 Y. Ide , M. Harigai , K. Yamada *et al.* . Phase change erasable optical recording medium. *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP02235788* , 1990 , **A2** 577 ~ 580

- 7 J. Tominaga , S. Haratani , K. Uchiyama *et al.*. New recordable compact disc with inorganic material , AgO_x. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1992 , **31**(9A) :2757 ~ 2759
- 8 S. Haratani , J. Tominaga , H. Dohi *et al.*. Property change of AgO_x recordable compact disc with various dielectric films. *J. Appl. Phys.* , 1994 , **76**(2) :1297 ~ 1300
- 9 Guo-Fu Zhou , Bernardus A. J. Jacobs. High performance media for phase change optical recording. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1998 , **38**(3B) :1625 ~ 1628
- 10 Liu Huiyong , Jiang Fusong , Men Liqiu *et al.*. High reflection Ge_{0.45}Te_{0.55} recording Films. *Chinese J. Lasers* (中国激光) , 1998 , **25**(2) :158 ~ 163 (in English)
- 11 Liu Huiyong , Jiang Fusong , Men Liqiu *et al.*. Microstructure and optical properties change of Ag₅In₅Te₄₇Sb₃₃ phase change thin films with high reflection in thermal annealing process. *Chinese Science Bulletin* (科学通报) , 1998 , **43**(16) :1783 ~ 1786 (in Chinese)
- 12 H. Iwasaki , M. Harigaya , O. Nonoyama *et al.*. Completely erasable phase change optical disc II : Application of Ag-In-Sb-Te mixed-phase system for rewritable compact disc compatible with CD-velocity and double CD-velocity. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1993 , **32**(11B) :5241 ~ 5247