

文章编号: 0258-7025(2007)01-0125-05

热致 NiO_x 薄膜的结构和光学性质变化

周 莹, 耿永友, 顾冬红

(中国科学院上海光学精密机械研究所高密度光存储实验室, 上海 201800)

摘要 利用直流磁控反应溅射技术制备了氧气和氩气的分压比为 5:100 的 NiO_x 薄膜。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 和光谱仪研究了热处理对薄膜的微观结构和光学性质的影响, 并对沉积态薄膜的粉末进行了热分析。沉积态的 NiO_x 薄膜在 262 °C 时开始分解, 导致 NiO_x 薄膜的透过率增加和反射率降低。X 射线衍射和示差扫描量热曲线 (DSC) 分析表明, 在热处理过程中并无物相的变化, 光学性质的变化是由于 NiO_x 薄膜热分解引起薄膜表面形貌发生变化而引起的。通过 Kissinger 公式计算出热分解所需克服的活化能为 230.46 kJ/mol, 显示出很好的热稳定性。NiO_x 薄膜的热稳定性和热处理前后在波长为 405 nm 处高的反射率差值, 使其很有可能成为可录蓝光光盘的记录介质。

关键词 薄膜; 光存储; NiO_x 薄膜; 热分析; 光学性质; 微结构

中图分类号 O 484 文献标识码 A

Structure and Optical Property Changes of Heat Induced NiO_x Thin Films

ZHOU Ying, GENG Yong-you, GU Dong-hong

(Laboratory for High Density Optical Storage, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract The NiO_x thin films were deposited by reactive direct current (DC) magnetron sputtering from a nickel metallic target in Ar + O₂ mixed gases with the relative O₂ content 5%. The effects of heat treatment on the microstructure and optical properties of NiO_x thin films were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atom force microscopy (AFM) and spectrometer respectively. In addition, the powders of the as-deposited NiO_x thin films were investigated by thermal analysis. The results showed that the decomposition temperature of the as-deposited NiO_x thin films was at about 262 °C. After annealed at 400 °C for 30 min in air, the reflectivity decreased and transmittance increased obviously. XRD and differential scanning calorimetry (DSC) analysis show that no phase transformation occurred during the heating process, the changes of optical properties were related to the decomposition of NiO_x thin films. The activation energy of decomposition of NiO_x thin films was 230.46 kJ/mol calculated by Kissinger formula, and the NiO_x thin films have an excellent thermal stability. Its thermal stability and high optical contrast at 405 nm before and after annealing made it a good potential optical storage medium in write-once blue-ray disc.

Key words thin films; optical storage; NiO_x thin films; thermal analysis; optical properties; microstructure

1 引言

光存储技术由于具有存储密度高、容量大、寿命长、信噪比高等一系列突出的优点, 产业化进程极为迅速, 已成为光电子行业的重要支柱^[1]。目前商业

化的产品是单面容量为 4.7 GB 的 DVD (Digital Video Disk) 系列。继 DVD 之后, 即将商业化的蓝光光盘 (BD) 被认为是第三代高密度存储光盘。早期的蓝光光盘是基于相变的可擦重写光盘, 并开发出 GeSbTe 系及 AgInSbTe 系等蓝光可擦重写的无

收稿日期: 2006-04-19; 收到修改稿日期: 2006-07-20

基金项目: 国家 863 计划 (2004AA31G230) 资助项目。

作者简介: 周 莹 (1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事高密度蓝光存储材料的研究。E-mail: yzhou44@yahoo.com.cn

导师简介: 顾冬红 (1952—), 男, 上海人, 研究员, 主要从事光存储材料的研究。E-mail: dhgu@mail.shcnc.ac.cn

机相变材料^[2,3]。目前研究的热点是可录型蓝光光盘(BD-R),这种光盘具有巨大的商业价值,可用于存储不需改变的重要信息,如档案、财务数据、法律文件等。CD-R,DVD-R 均使用价格低廉的有机记录材料,但是有机染料在蓝光波段下,吸收较弱且很难获得较大的调制振幅^[4]。目前,研究主要集中于无机记录材料,相继报道的用于蓝光可录存储的记录材料有 Bi-Ge 氮化物^[5],Te-O-Pd^[6],Cu/Si^[7]等。由这些记录材料构成的 BD-R 盘膜层结构复杂,使得 BD-R 盘片成本较高,阻碍了其市场化进程。

近来,H. L. Chang 等^[8]提出用 NiO_x 薄膜充当 BD-R 光盘的记录介质,获得的 BD-R 光盘膜层结构简单,类似于 DVD-R,并且具有较高的反射率,显示出了很好的应用前景。他们认为其记录机制是 NiO_x 薄膜在升温过程中释放出氧气,由于介电层是刚性的,氧气产生的压力就会在软化的基底上形成凹坑。这样激光作用点和未作用点的反射率,由于光程差的不同将会有高低的区分,从而记录信息。然而,另外的研究者^[9]却认为 NiO_x 薄膜的记录机制是 NiO_x 薄膜中分散的 Ni 在升温过程中氧化,引起光学性质的变化,从而记录信息。因此,有必要对 NiO_x 薄膜在不同退火温度下的结构和光学性质进行研究,理解 NiO_x 薄膜应用于蓝光可录存储的记录机制。本文利用直流磁控反应溅射技术制备 NiO_x 薄膜,报道了其在热处理中的微观结构分析和光学性质变化的研究结果。

2 实验方法

2.1 样品制备

NiO_x 薄膜样品由 Ni 金属靶通过直流磁控反应溅射方法制备,调节氧气的流量以控制溅射时的氧分压。基片选择两面抛光的 K9 玻璃,直径和厚度分别为 30 mm 和 1.2 mm。溅射前将基片在无水乙醇中超声清洗 10 min。溅射前将真空室预抽至 7.0×10^{-4} Pa,然后充入高纯氩气和氧气至 0.6 Pa 进行反应溅射,氧气和氩气的分压比为 5:100。溅射功率为 250 W,溅射时间为 5 min。退火过程是在大气中进行的,不需要抽真空,以 20 °C/min 的加热速度升温至设定温度,然后保温 30 min 后随炉自然冷却至室温。

2.2 薄膜样品性能的测试

把沉积态 NiO_x 薄膜从玻璃基片上刮下,利用 SDT Q600 V5.0 Build 63 热分析仪进行热分析。

实验过程中通入氩气进行保护,升温速度为 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min 和 25 °C/min。利用 D/MAX 2550V 型 X 射线衍射分析仪对热处理前后薄膜的结构状态进行测定。热处理前后薄膜的形貌通过 JSM-6360LA 扫描电镜(SEM)观察。400 °C 热处理后薄膜样品的形貌用 AJ III 型原子力显微镜(AFM)观察。薄膜的反射和透过光谱是在室温、正入射条件下,采用 Perkin-Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 2s 光谱仪测量的。

3 结果与讨论

3.1 NiO_x 薄膜的热分析

图 1 为沉积态 NiO_x 薄膜在 5 °C/min 加热速度下的热重(TGA)和示差扫描量热曲线(DSC)。由热重曲线可知,温度从 50 °C 升到 260 °C 时重量变化很小,从 262 °C 开始,重量的损失变得非常明显。重量的损失可能是由于 NiO_x 薄膜在 262 °C 时开始分解,释放出氧气引起的。在实验过程中观察到沉积态的 NiO_x 薄膜为灰黑色,这是因为在 NiO_x 薄膜中含有 Ni³⁺,Ni³⁺ 充当 NiO_x 薄膜的色心^[10],当 NiO_x 薄膜 400 °C 退火 30 min 后发现 NiO_x 薄膜变为半透明,透过率增大,意味着色心 Ni³⁺ 变为漂白态的 Ni²⁺。结合热重曲线分析,可知在 262 °C 时,NiO_x → NiO + O₂ 导致了这一变化。根据示差扫描量热曲线可知,在升温过程中,既没有明显的吸热峰也没有明显的放热峰,意味着在升温过程中没有物相的转变。这进一步证明了重量的损失是由于氧气的释放^[11]。表 1 列出了在不同升温速度下 NiO_x 薄膜的热分解温度,可根据 Kissinger 公式计算热分解所需克服的活化能^[12]

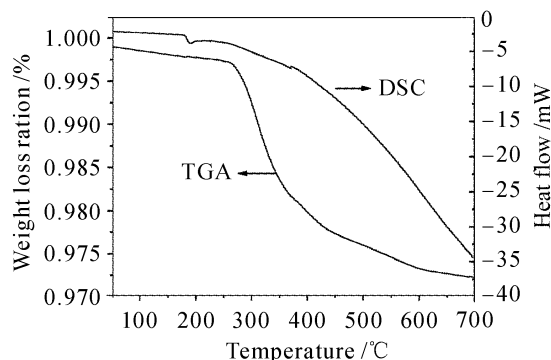


图 1 沉积态 NiO_x 薄膜的热重和示差扫描量热曲线
Fig. 1 Thermogravimetric analysis (TGA) and DSC curves of as-deposited NiO_x films

$$\ln \frac{T_c^2}{A} = \frac{E_a}{RT_c} + C, \quad (1)$$

其中 A 为升温速度, T_c 为热分解温度, E_a 为热分解所需克服的活化能, R 为气体常数, C 为常数。由公式(1) 作出样品的 $\ln(T_c^2/A) \sim 1/T_c$ 关系图, 见图 2。由公式 $Y = A + B \times X$ 替代公式(1) 进行线性模拟, 可计算出 NiO_x 薄膜的热分解所需克服的活化能为 230.46 kJ/mol。可见, NiO_x 薄膜具有很好的热稳定性, 能够满足可录光盘对存储材料热稳定性的要求。

表 1 不同升温速度下 NiO_x 薄膜的热分解温度

Table 1 Decomposition temperatures of the NiO_x thin films at different heating rates

| Scanning rate / (°C · min ⁻¹) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| Decomposition temperature / °C | 262 | 268 | 271 | 275 | 278 |

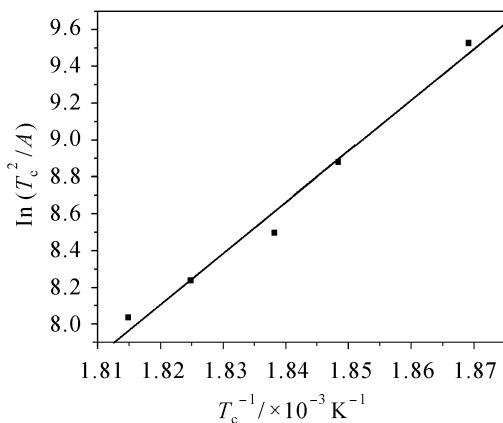


图 2 NiO_x 薄膜的 $\ln(T_c^2/A) \sim 1/T_c$ 关系图

Fig. 2 Plot of $\ln(T_c^2/A)$ versus $1/T_c$ of NiO_x thin films

3.2 NiO_x 薄膜的结构和形貌

图 3 为波长在 405 nm 处, 反射率随退火温度的变化图。当温度由室温升到 100 °C 时, 反射率略微增大, 当温度从 100 ~ 300 °C 时, 反射率降低很缓慢, 当温度从 300 °C 升温到 400 °C 时, 反射率显著降低, 由 32% 降到 10% 以下, 而温度从 400 °C 升温到 500 °C 时, 反射率几乎没有变化。温度由室温升到 100 °C 时, 反射率的微小增加, 可能与退火改变 NiO_x 薄膜的晶化程度有关。随着退火温度的增加, 反射率又下降, 这主要是因为退火除了能够改善 NiO_x 薄膜的晶化程度外, 在热处理过程中, 还有气体的释放(图 1), 影响薄膜的反射率。随着退火温度的增加, 气体释放对反射率的影响将大于晶化程度改善的影响。沉积态和 400 °C 退火后薄膜的 X 射线衍射(XRD) 见图 4。从图 4 可以看出, 沉积态薄膜的衍射峰很弱, 而且峰较宽, 说明其晶化程度不

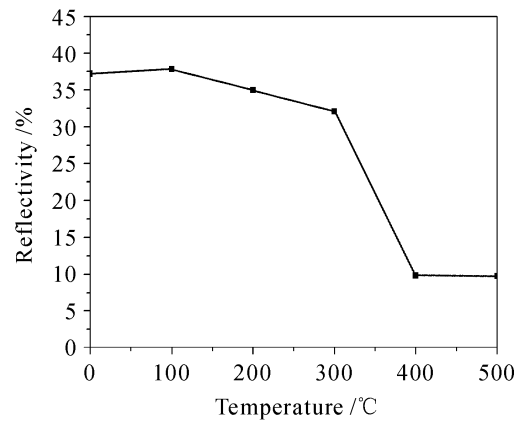


图 3 沉积态 NiO_x 薄膜在 405 nm 处的反射率随退火温度的变化

Fig. 3 Reflectivity variation with temperature for the as-deposited NiO_x thin films at 405 nm

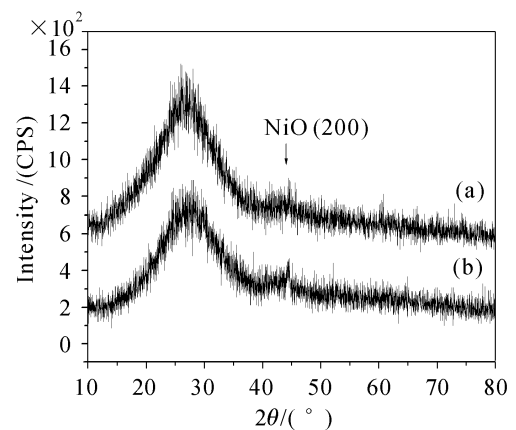


图 4 NiO_x 薄膜的 X 射线衍射图

(a) 沉积态; (b) 400 °C 退火后

Fig. 4 XRD patterns of the NiO_x thin films

(a) as-deposited; (b) annealed at 400 °C

高。在 400 °C 退火后, 薄膜在 (200) 面的衍射峰有所加强, 说明退火提高了其晶化程度。但是在退火前后未见有其他物相转变, 这与示差扫描量热曲线的结果一致。根据 X 射线衍射的结果, 薄膜在退火前后内部结构并无明显转变, 但是反射率变化却较大, 这可能与在退火过程中, 由于 NiO_x 薄膜受热分解出氧气, 导致薄膜表面发生变化有关。NiO_x 薄膜在不同退火温度下的扫描电镜图见图 5。由图 5 可知, 沉积态薄膜的表面平滑且致密, 当在 100 °C, 200 °C 和 300 °C 退火后, 薄膜的表面变化不很明显, 因此对应的薄膜的反射率变化也很小, 当在 400 °C 退火后, 薄膜的表面形貌发生了显著变化, 由于 NiO_x 薄膜受热分解出氧气, 在表面形成气泡, 使得表面的粗糙度增加, 对入射光的散射增强, 从而使得 NiO_x 薄膜的反射率在 400 °C 退火后显著降低。图 6 为 400 °C 退火后 NiO_x 薄膜的原子力显微镜图。从

图 6 可以清楚地看出 NiO_x 薄膜在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 表面变得非常粗糙。因此, 对于 NiO_x 薄膜的记录机制可以认为与染料的记录机制相似, NiO_x 薄膜受热分解出氧气, 引起色心 Ni^{3+} 变为漂白态的 Ni^{2+} 和薄膜表面形貌发生变化, 使得 NiO_x 薄膜的光学性质发生变化, 而不是由在热处理过程中 NiO_x 薄膜的晶相变化引起的。

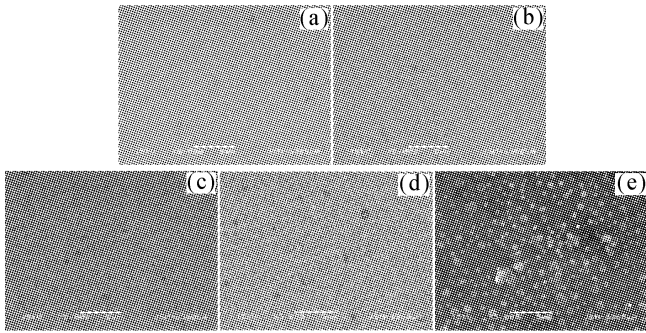


图 5 NiO_x 薄膜的扫描电镜图

(a) 沉积态; (b) $100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后;

(c) $200\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后; (d) $300\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后; (e) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后

Fig. 5 Surface morphology of the NiO_x thin films

(a) as-deposited; (b) annealed at $100\text{ }^\circ\text{C}$; (c) annealed at

$200\text{ }^\circ\text{C}$; (d) annealed at $300\text{ }^\circ\text{C}$; (e) annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$

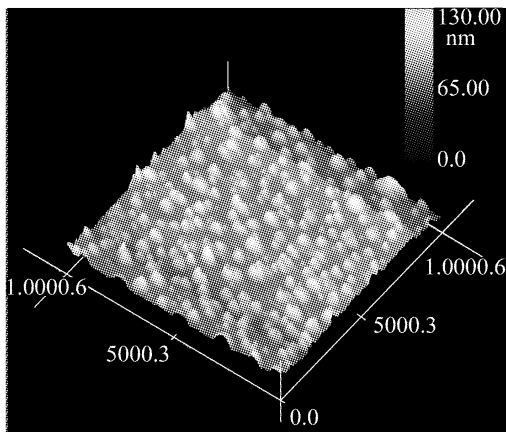


图 6 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后 NiO_x 薄膜的原子力显微镜图

Fig. 6 AFM image of NiO_x films annealed at $400\text{ }^\circ\text{C}$

3.3 NiO_x 薄膜的光学性质

沉积态和不同温度下退火后的 NiO_x 薄膜的反射光谱曲线见图 7(a), 透过光谱曲线见图 7(b)。沉积态与 $100\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后薄膜的反射率在整个测试波长范围内变化均较小, 而在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后薄膜的反射率显著降低, 这与前文对 NiO_x 薄膜表面分析的结果一致。在光存储技术中, 信噪比 (CNR) 最终决定了光盘的存储密度。如果在读出信号时忽略热噪声和散噪声^[13], 信噪比将在理论上正比于光学对比度。光学对比度 C 可计算为

$$C = 100\% \times (R_a - R_i) / (R_a + R_i), \quad (2)$$

式中 R_i 为沉积态的反射率, R_a 为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的反射率。为了使信噪比大于 45 dB , 要求光学对比度大于 6% 。由图 7(a) 可知, 沉积态与 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后的 NiO_x 薄膜在整个测试范围内, 其光学对比度均远远大于 6% 。在 405 nm 处, 沉积态薄膜的反射率为 35% , $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后薄膜的反射率为 9% , 通过计算可知其光学对比度为 52% 。由图 7(b) 可知, 沉积态与 $100\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后薄膜的透过率在整个测试波长范围内变化均很小。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, 405 nm 处薄膜的透过率从 19% 增加到 31% , 这与实验过程中观察到的薄膜的颜色变化一致, 是由在退火过程中 NiO_x 薄膜中的色心 Ni^{3+} 变为漂白态的 Ni^{2+} 所引起的。

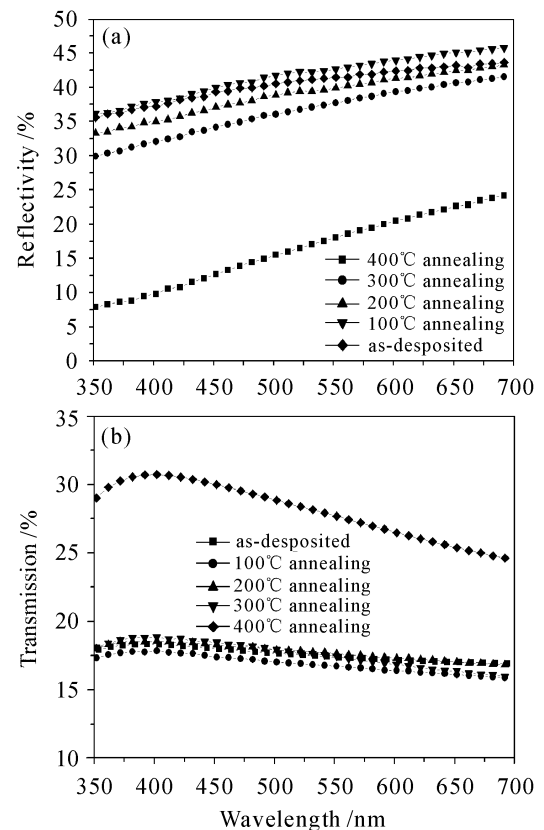


图 7 不同退火温度下 NiO_x 薄膜的反射光谱(a)和透过光谱(b)

Fig. 7 Reflection spectra (a) and transmission spectra (b) of the NiO_x films at different annealing temperatures

4 结 论

直流磁控反应溅射制备了 NiO_x 薄膜。沉积态的 NiO_x 薄膜在 $262\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解 ($\text{NiO}_x \rightarrow \text{NiO} + \text{O}_2$), 使得色心 Ni^{3+} 变为漂白态的 Ni^{2+} , 导致 NiO_x 薄膜的透过率增加。同时, 在热处理过程中, 氧气的释放在表面形成气泡, 使得表面的粗糙度增加, 对入射光的散射增强, 使得在波长为 405 nm 处, NiO_x 薄

膜的反射率在 400 °C 退火后从 35% 降到 9%, 导致光学对比度达 52%。X 射线衍射和示差扫描量热曲线分析表明在热处理过程中并无物相的变化, 光学性质的变化是由 NiO_x 薄膜的热分解导致 Ni³⁺ 变为漂白态的 Ni²⁺ 和薄膜表面形貌发生变化引起的。根据 Kissinger 公式计算出热分解所需克服的活化能为 230.46 kJ/mol, 显示出很好的热稳定性。

致谢 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所郭聚平工程师在扫描电镜观察和杨金涛博士在原子力显微镜测试中给予的帮助。

参 考 文 献

- Gao Xiuming, Xu Wendong, Zhou Fei *et al.*. Modularized static tester for blue ray optical recording properties [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(8):1127~1131
高秀敏, 徐文东, 周 飞 等. 模块化蓝光光存储性能静态测试系统[J]. *中国激光*, 2005, **32**(8):1127~1131
- Jinyan Li, Fuxi Gan. Optical properties of Ag₈In₁₄Sb₅₅Te₂₃ phase change films [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **402**:232~236
- Sipeng Gu, Lisong Hou, Qitao Zhao *et al.*. Thermal phase change and activation energy of crystallization of Ge-Sb-Te-Sn thin films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(12):716~718
- Robin Perrier, Romain Anciant, Marie-Francoise Armand *et al.*. Dual level inorganic write once blue-ray disc [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(9A):5634~5637
- Yasuo Hosoda, Ayumi Mitsumori, Megumi Sato *et al.*. Recording mechanism of high density write once disks using inorganic recording material [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(7B):4997~5000
- Shigeru Furumiya, Katsuyuki Takahashi, Hideki Kitaura *et al.*. Over 500 Mbps data recording on write once media with L shaped write strategy [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(2B):1223~1225
- A. E. T. Kuiper, R. J. M. Vullers, D. Pasquariello *et al.*. Cu-Si bilayers as storage medium in optical recording [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**:221921-1~221921-3
- Hung-Lu Chang, Tzuzn-Ren Jeng, Jungpo Chen *et al.*. New write once media with NiO_x film using blue laser [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(8):6109~6112
- Atsuko Iida, Reiji Nishikawa. A thin film of an Ni-NiO heterogeneous system for an optical recording media [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(7A):3952~3959
- I. Hotovy, J. Huran, J. Janlk *et al.*. Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 1998, **51**(2):157~160
- Jinlong Yang, Yisheng Lai, J. S. Chen. Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **488**:242~246
- Fang Ming, Li Qinghui, Gan Fuxi. Structure analysis and optical properties of heat-induced crystalline high reflection SbO_x films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7):890~892
方 铭, 李青会, 于福熹. 热致晶化高反射率 SbO_x 薄膜的结构分析和光学性质[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7):890~892
- Yung Chiun Her, Chun Lin Wu. Feasibility of Cu/a-Si bilayer for high data transfer rate write once blue ray recording [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(3):1013~1017