

记录薄膜 Te-In-Sb 光学性质的研究

王 豪 千福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

采用高频溅射方法制成 Te-In-Sb 系统的非晶态薄膜。系统的研究了不同组分薄膜的透射、反射谱,及其在结晶过程中的变化。用透射电镜研究了 Te-In-Sb 薄膜的结构和晶化过程。分析了组分对薄膜的吸收系数、介电常数、光学能隙等光学性质的影响。并由此综合评价了 Te-In-Sb 系统中比较适合作为光盘介质的组成。

关键词: Te-In-Sb 薄膜。

一、引 言

在可擦式光盘介质的研究中,Te 基合金薄膜和在某些有固定组成的半导体化合物中掺杂 Te, W 改善薄膜的稳定性、光学性质、擦除速度等基本特性,一直是引人注意的课题^[1~3]。由于非晶态 Te 与晶态 Te 在可见光波段的反射率的相对变化在 40% 以上。其熔点低,是一种可供挑选的基本介质。Te 基薄膜的主要缺点是容易氧化,这样就会引起其光学性质的变化,降低了其光学记录点的稳定性。随着研究工作的深入,Te 基薄膜的这个缺点是可以克服的。

相变型光盘的记录过程是采用短脉冲,较大功率的激光辐照在薄膜表面,使其熔化。由于激光与薄膜作用时间很短,一般为数百 ns,熔化后的薄膜以极快速度冷却(可达 10^7C/s 以上)。这样就形成非晶态的记录点。擦除过程本质上就是退火析晶过程。长脉冲、小功率的激光束作用在非晶态的记录点上,使其回复到晶态。为了要实现与计算机联机 and 单光束擦除与记录。要求薄膜有非常快的晶化速率,又希望生成的晶相较为单一、晶粒较小且分布均匀。

在研究 In-Sb 系统的光学性质与晶化过程的基础上,研究了渗入第三元素对薄膜形成非晶态的临界冷却速度的影响。发现加入 Te 后,可以大大降低薄膜非晶化的临界冷却速度^[4]。这样也就可以降低写入的激光功率。由于在 InSb 中掺杂第三元素很可能成为优良的可擦式光盘介质,国际上关于这方面的报道较少,并且很含糊。往往只提到实验最终结果,而不提第三元素的组成与其性质。因此系统的对 Te-In-Sb 等系列进行研究是很必要的。

二、实 验

溅射使用的 InSb 靶和 $\text{In}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{50}$ 靶是将原料称量后,装入直径为 95 mm 的石英瓶,

收稿日期: 1988 年 7 月 6 日; 收到修改稿日期: 1988 年 10 月 5 日

抽真空达 10^{-5} Torr 之后, 将石英瓶密封。随后缓慢升温到 900°C , 保温 8 小时, 并随时转动以保证组分均匀化合。冷却后即得 InSb 和 $\text{In}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{50}$ 的靶。发现 InSb 靶非常均匀。而 $\text{In}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{50}$ 的靶有分相现象存在。

样品在 JG-PE-3B 型高频溅射仪上制备。在 InSb 多晶靶上散布不同面积的 Te, 以改变薄膜的组分。高频溅射仪的工作电压为 $900\sim 1000$ V。氩气为工作气体。工作室真空度控制在 1×10^{-3} Torr 左右。基片为双面抛光的石英玻璃片。样品的组分由电子能谱仪分析测定。

Table 1 The No. and composition of Samples

No.	target	area of Te(mm ²)	composition (at%)
1	InSb		$\text{In}_{47}\text{Sb}_{35}$
2	InSb	400	$\text{In}_{36}\text{Sb}_{40}\text{Te}_{24}$
3	InSb	600	$\text{In}_{32}\text{Sb}_{40}\text{Te}_{28}$
4	InSb	900	$\text{In}_{27}\text{Sb}_{37}\text{Te}_{33}$
5	InSb	1200	$\text{In}_{24}\text{Sb}_{35}\text{Te}_{38}$
6	$\text{In}_{25}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{50}$		$\text{In}_{17}\text{Sb}_{43}\text{Te}_{42}$

从表 1 可以看到用 InSb 多晶靶, 溅射得到的膜中, 明显的向富 Sb 方向偏移。为了得到符合化学计量比的 InSb 薄膜, 必须制备富 In 的靶。另外从样品 2~5 可看出, 组分中 Te 含量的变化与散布在 InSb 靶表面上的 Te 的面积没有非常确定的比例关系。这是由于不同量的 Te 粒的引入, 其形态的变化, 使电场分布发生变化, 引起溅射参数变化所致。同时即使在同一靶上溅射, 溅射参数也难以控制到完全相同, 这样每次实验得到的成份也还会有偏差。样品 6 明显偏离了原设计组分, 这是由于靶本身的分相所引起的。从上面分析看到: 用溅射法制备预先设定组分的薄膜在工艺上是较困难的。

样品的结构与样品在热处理过程中结构的变化由 JEM-400EX 透射电镜分析。为了能够观察样品在结构变化过程中其光学性质的变化规律。我们采用反复热处理方法。先用 Lambda-9 分光光度计测量薄膜在 400 nm 到 2500 nm 波长范围内的反射、透射曲线。然后将样品放在某一设定的温度下进行热处理。保温 5 分钟后急冷。然后再测定反射、透射谱。如此反复, 直到样品完全晶化。

在测得反射率 R 、透射率 T 、薄膜厚度 d 后, 就可从表达式^[8] 求出 n_2 、 k

$$R = \frac{A \cosh Q_1 + B \sinh Q_1 - C \cos Q_2 + D \sin Q_2}{E \cos Q_1 + F \sinh Q_1 - G \cosh Q_2 + H \sin Q_2}, \quad (1)$$

$$T = \frac{8n_2n_0}{E \cosh Q_1 + F \sinh Q_1 - G \cosh Q_2 + H \sin Q_2}. \quad (2)$$

式中 n_0 为入射媒质的折射率。 n_2 为基片折射率, $Q_1 = 4\pi kd/\lambda$, $Q_2 = 4\pi nd/\lambda$ 以及其它光学常数可由下式求得:

吸收系数

$$\alpha = 4\pi k/\lambda, \quad (3)$$

介电常数虚部

$$\varepsilon_2 = 2nk_0 \quad (4)$$

为了确定薄膜的光学能隙 E_{0p} , 可用下列公式计算:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_{0p}), \quad (5)$$

式中 $h\nu$ 为光子能量, 由式(5)作 $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \sim h\nu$ 图像, 将实验点的直线部分外推, 使之与 $h\nu$ 轴相交, 交点的 $h\nu$ 值即为所求的 E_{0p} 值。

三、实验结果与讨论

图1为4#样品的透过率与反射率及其样品经过不同条件热处理后的变化。从中可以看到, In-Sb-Te系统薄膜的反射率都比较大。在400nm到1000nm波长范围内, 反射率一般都在40%左右。然后, 在1000nm左右, 反射率急剧上升到60%以上。在1400nm波长以上反射率缓慢下降。经过热处理, 薄膜由非晶态转变为晶态。其反射率在800nm附近发生比较大的变化。由于半导体激光器的波长在800nm附近, 所以Te-In-Sb系统是比较适合于这个波长范围的。In₃₆Sb₄₀Te₂₄薄膜在800nm附近的反射率的相对变化约为30%。In₂₇Sb₃₇Te₃₆薄膜的反射率的相对变化达到45%左右。而In₁₅Sb₄₃Te₄₂薄膜在该波长的反射率的相对变化仅20%左右。从中可看到In₂₇Sb₃₇Te₃₆组分的薄膜制成光盘后, 能达到较高的信噪比。

In-Sb-Te系统薄膜的吸收系数 α 曲线非常相似。无论是晶态还是非晶态, 其本征吸

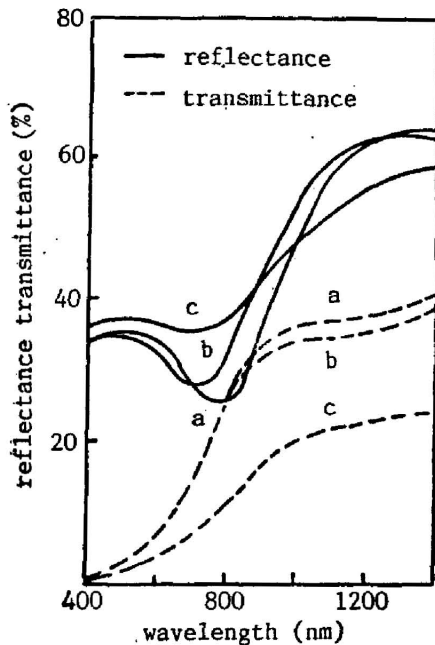


Fig. 1 Spectral Properties of In₂₇Sb₃₇Te₃₆ Film in the Process of Phase Transition

- a. before heat treatment
- b. after heat treatment at 190°C
- c. after heat treatment at 230°C

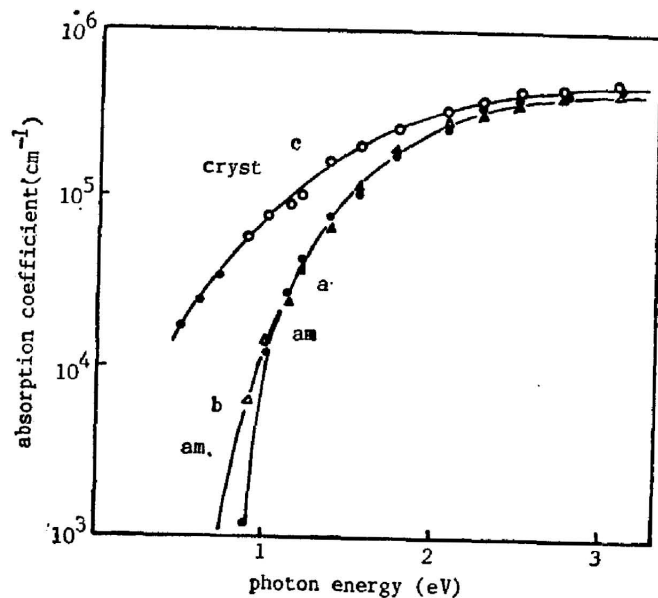


Fig. 2 Absorption coefficient of In₂₇Sb₃₇Te₃₆ film for the amorphous and the crystalline phase

- a. before heat treatment
- b. after heat treatment at 190°C
- c. after heat treatment at 230°C

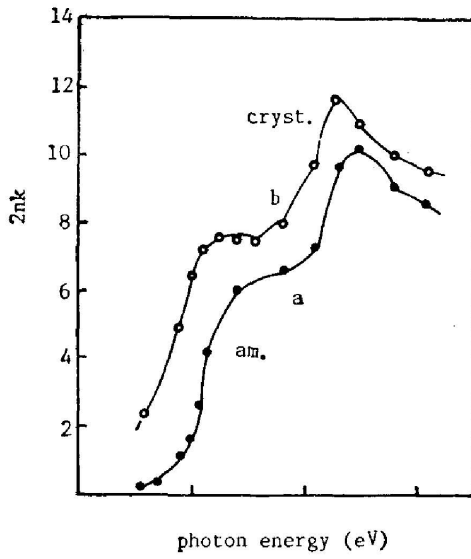


Fig. 3 Imaginary part of the dielectric constant of amorphous and crystalline $In_{26}Sb_{40}Te_{24}$ film
 a. before heat treatment
 b. after heat treatment at $240^{\circ}C$

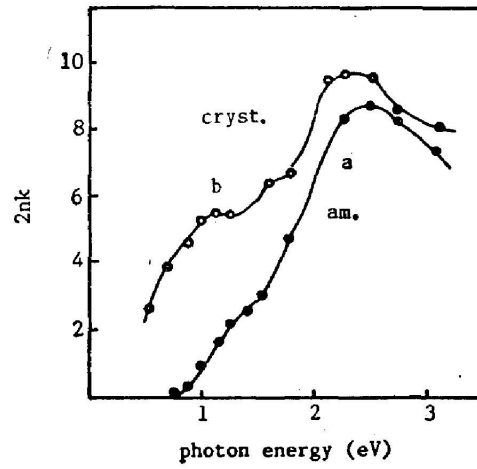


Fig. 4 Imaginary part of the dielectric constant of amorphous and crystalline $In_{27}Sb_{37}Te_{36}$ film
 a. before heat treatment
 b. after heat treatment at $230^{\circ}C$

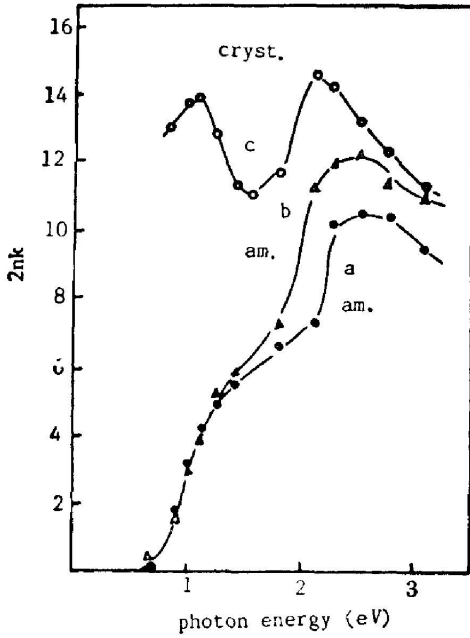


Fig. 5 Imaginary part of the dielectric constant of amorphous and crystalline $In_{15}Sb_{48}Te_{42}$ film
 a. before heat treatment
 b. after heat treatment at $190^{\circ}C$
 c. after heat treatment at $230^{\circ}C$

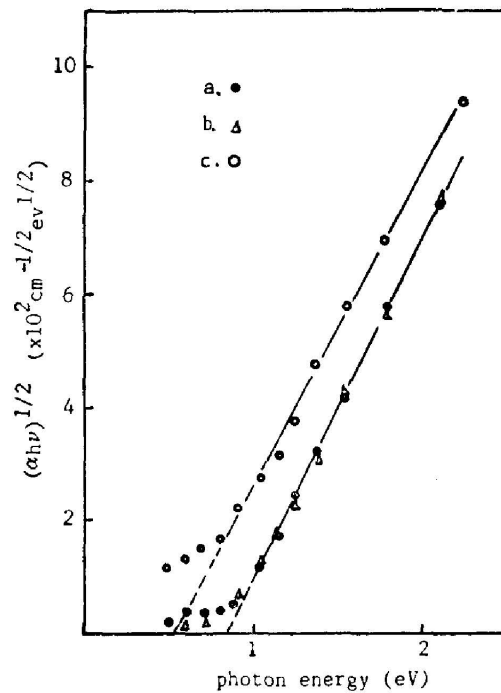


Fig. 6 $(\alpha_{h\nu})^{1/2}$ as a function of photon energy for $In_{27}Sb_{37}Te_{36}$
 a. before heat treatment
 b. after heat treatment at $190^{\circ}C$
 c. after heat treatment at $230^{\circ}C$

收都很大, 在高于 1.5 eV 光子能量(对应于 800 nm 左右波长)处, 吸收系数 α 就远大于 10^5 cm^{-1} 。这一点对制作光盘来讲, 是很有利的。从图 2 中还可看出: 非晶态 In-Sb-Te 的指数吸收区在低于 1 eV 能量的区域。当薄膜从非晶态向晶态转变时, 薄膜的吸收限向低能端移动。移动的大小约为 0.3~0.5 eV。根据 Urbach 得到的经验公式, 我们有:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[-\frac{r'(E_0 - h\nu - BT)}{kT}\right], \quad (6)$$

(式中 r' , β 和 E_0 是参量)。

通常认为指数吸收是与非晶态半导体中价带扩展态至导带带尾态或价带带尾态至导带扩展态的跃迁相联系的。

图 3~5 所示 In-Sb-Te 系统薄膜的介电函数虚部 $2nk$ 及其在不同热处理条件下的变化。我们发现非晶态 In-Sb-Te 薄膜的 $2nk \sim \text{eV}$ 曲线都有相似的形状。当薄膜变为晶态后, 明显的表现出与 Te 的 $2nk \sim \text{eV}$ 曲线的叠加作用(表 2)。随着 Te 的成份的增加, 这个作用越来越明显。

Table 2 The Optical Properties of In-Sb-Te Films

No.	composition (at%)	optical gap of amorphous (eV)	optical gap of crystalline (eV)	position of $2nk$ peaks of amorphous (eV)	position of $2nk$ peaks of crystalline(eV)
	Te			2.4	2.1, 1
2	In ₃₀ Sb ₄₀ Te ₂₄	0.76	0.48	2.5	2.28, 1.25
4	In ₂₇ Sb ₃₇ Te ₃₆	0.85	0.56	2.5	2.25, 1.2
6	In ₁₅ Sb ₄₅ Te ₄₂	0.63	0.25	2.5	2.1, 1.1

非晶态材料存在明显的吸收尾, 很难由吸收曲线确定其能隙值, 所以引入光学能隙 E_{0g} 作为准禁带宽度的量度。在无序结构材料中, 这是一个很有用的参数。图 6 表示出样品的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系。以外推方法求得 E_{0g} 值见表 2。可发现该系统薄膜在晶态与非晶态之间转变时, 光学能隙变化在 0.3 eV 左右。这与在 InSb、Ge 等半导体中观察到的情况非常相似。说明在半导体材料中, 能隙的变化有更一般的规律。

四、结 论

通过对 In-Sb-Te 系统的研究, 可以得到如下结论:

① In-Sb-Te 系统薄膜具有较大的吸收系数, 它对于波长在 800 nm 左右的半导体激光器是一种很适合的光盘介质。

② 在 In-Sb-Te 薄膜中, In₂₇Sb₃₇Te₃₆ 的非晶态与晶态的反射率的相对变化为 45% 左右。以此组分制成的光盘能有较高的信噪比。

③ 当 In-Sb-Te 薄膜从晶态向非晶态转变时, 其光学能隙的变化大都在 0.3 eV 左右。

参 考 文 献

- [1] Takeo Uta *et al.*; *Proc. SPIE*, 1986, **695**, 2.
[2] Jung Chul Rhee *et al.*; *Japan J. A. P.*, 1987, **28**, No. 1 (Jan), 102.
[3] K. A. Rubin *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**, No. 2(May), 1483.
[4] 干福熹, 王豪; 《科学通报》, 1988, **28**, No. 24 (Dec), 1487.
[5] Noboru Yamada *et al.*; *Proc. SPIE*, 1986, **695**, 79.
[6] A. K. Sharma *et al.*; *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **41**, No. 1 (Jul), 13.
[7] D. E. Aspnes, J. B. Theeten; *Phys. Rev.*, 1979, **B20**, No. 8 (Oct), 3292.
[8] O. S. Heavens; 《*Physos of Thin Films*》, Vol. 2ed G. Hass and R. Thun (New York Academic Press), 193.

The optical properties of Te-In-Sb recording thin film

WANG HAO AND GAN FUXI

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

(Received 6 July 1988; revised 5 October 1988)

Abstract

The amorphous Te-In-Sb thin films were prepared by radio frequency sputtering. We investigated the reflectance and the transmittance of different compositions of Te-In-Sb films. The structure and its change were observed by TEM and electron diffraction. The effect of the Te-In-Sb composition on their optical properties, such as dielectric constant, absorption coefficient and optical gap etc. are discussed. As a result, we find that $\text{Te}_{86}\text{In}_{27}\text{Sb}_{37}$ film may be a suitable medium for erasable optical disk.

Key words. optics thin film; optical storage.