

文章编号 : 0253-2239(2001)08-0952-05

薄膜厚度对 AgInSbTe 相变薄膜的光学性质的影响 *

李进延 侯立松 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 采用射频溅射法制备了 $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ 相变薄膜, 对沉积态薄膜在 300 °C 时进行了热处理, 测量了不同厚度薄膜的反射、吸收谱及光学常数。研究了薄膜的光学常数与薄膜厚度的关系, 结果表明在一定的厚度范围其光学常数随膜层厚度的不同有较大的变化, 尤其在短波长范围内更为明显, 这对于短波长记录相变光盘有重要意义。

关键词: 相变薄膜; Ag-In-Sb-Te; 光学常数

中图分类号: O484.4⁺1 文献标识码: A

1 引 言

自 1970 年以来, 硫系半导体合金薄膜作为相变光盘的存储介质受到广泛关注。由于相变材料能被单一激光完全重写, 因此半导体相变材料在高性能光盘如 DVD-RW 方面有着很大的应用潜力。最近几年来, 一次写入光盘已商用化, 目前研究的重点集中在可逆光存储材料^[1, 2]。可逆相变材料如 Ge-Sb-Te 三元系统和 Ag-In-Sb-Te 四元系统由于其良好的可逆光存储性能而被广泛研究^[3, 4]。

目前, 声音和图像的数字存储成为主流, 因此需要大容量和可移动的存储设备。随着高密度存储的发展, 相变光盘的优良性能可满足这一需求。增大记录容量的方法有两种, 一种是利用边缘记录、超分辨和短波长等手段增加记录点的密度^[5, 6], 另一种是增加道密度。Van Wordenberg 最近报道了他在短波长记录方面的研究^[7], Ag-In-Sb-Te 相变薄膜的晶态和非晶态在短波长区的光学常数有较大差值, 表明 Ag-In-Sb-Te 是适合短波长记录的相变材料。

一般来说, 光盘采用四层结构, 包括一层相变记录膜, 两层介质层和一层反射膜。为了满足读出、写、擦的需要, 研究光盘的多层膜的光学和热性质是很有必要的。目前已有许多关于多层相变光盘的光学设计和热模拟的研究^[8, 9]。在这些研究中, 一般假定相变薄膜的光学常数在固定波长处为常数, Miao 等^[10]研究了 Ge-Sb-Te 相变薄膜的光学常数与膜厚的关系, 结果发现薄膜的光学常数在一定厚

度范围内随膜厚的不同而变化很大。本文将研究 Ag-In-Sb-Te 的膜厚与光学常数的关系。

2 实 验

2.1 薄膜的制备

薄膜样品用射频磁控溅射法制备, 基片为双面抛光的 K_9 玻璃。具体的溅射工艺参数列于表 1。

Table 1. Sputtering parameters

target	AgInSbTe
target diameter /mm	100
substrate	K_9 glass
sputtering gas pressure /Pa	0.6
sputtering background pressure /Pa	1.5×10^{-3}
sputtering time /min	1 2 2.5 3 4 5 6

对制备的薄膜在 300 °C 的温度下进行热处理。先随炉以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C, 然后保温 30 min 后随炉自然冷却至室温。在整个热处理过程中都通 Ar 气进行保护以防止薄膜氧化。

2.2 薄膜样品的测量

用 Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR 型光谱仪测量了薄膜的吸收、透过、反射光谱, 测量范围为 350 nm~800 nm, 用 Alpha-Step 500 型台阶仪测量了膜厚; 薄膜样品光学常数的测量采用 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪, 测量光谱范围为 400 nm~700 nm, 测量中对于同一样品, 光源入射角分别取 60°、65°、70°三组进行扫描。得到的数据再利用 Film Wizard 软件进行拟合计算得到最终结果。用 ROAX-10X 型射线衍射分析仪对不同热处理温度的薄膜进行了分析。

* 国家自然科学基金委员会重点项目(59832060)和中国科学院九五基础性研究(KJ951-B1-701)资助课题。

收稿日期 2000-04-24; 收到修改稿日期 2000-06-01

3 结果和讨论

3.1 薄膜厚度的测量

按表 1 的工艺参数分别制备了不同溅射时间的薄膜,测量了薄膜厚度。图 1 为膜厚与溅射时间的关系。从图中可以看出,薄膜的厚度与溅射时间基本上成线性关系。

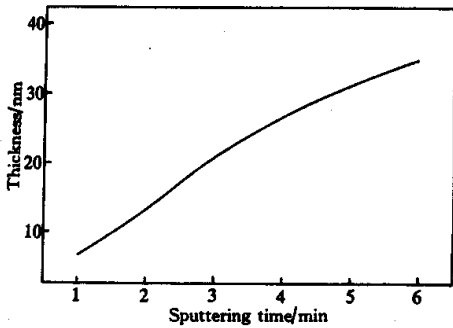


Fig. 1 Dependence of thickness of films on the sputtering time

3.2 薄膜的 X 射线衍射分析

几种热处理温度下薄膜的 X 射线衍射图如图 2 所示,沉积态薄膜的 X 射线衍射图没有衍射峰,表明沉积态薄膜基本上是非晶态。而经过 200 °C 热处理后的薄膜的 X 射线衍射图出现了很不明显的衍射峰,表明薄膜已开始晶化。250 °C 热处理的薄膜的 X 射线衍射图上有明显的衍射峰,薄膜已晶化。300 °C 热处理后的薄膜的 X 射线衍射相对于 250 °C 时的薄膜衍射峰的强弱发生了变化,但变化不是很大,因此在 300 °C 时薄膜差不多已完全晶化。所以我们选择 300 °C 作为薄膜的热处理温度。

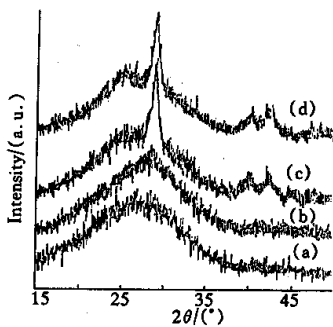


Fig. 2 XRD spectra of the film at different anneal temperature. (a) as-deposited ;(b) 200 °C ;(c) 250 °C (d) 300 °C

3.3 薄膜的光学常数与膜厚的关系

图 3 为不同厚度薄膜在可见光范围的反射率,其中图 3(a)为非晶态薄膜,图 3(b)为晶态薄膜。非晶态薄膜的反射率在一定的厚度范围内变化不大,当膜很薄时由于薄膜很不均匀,所以反射很小。晶态薄膜

的反射率随厚度的不同变化十分明显,尤其在长波长区。

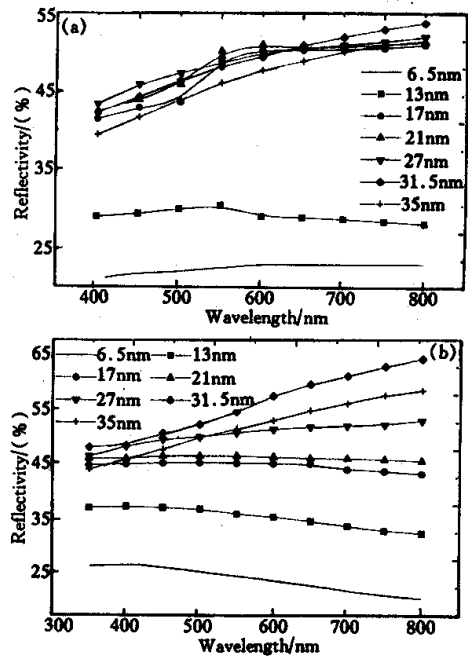


Fig. 3 Wavelength dependence of reflectivity of different thickness films in the (a) amorphous and (b) crystalline state

图 4 为不同厚度薄膜在可见光范围内的吸收光谱,其中图 4(a)为非晶态薄膜,图 4(b)为晶态薄膜。

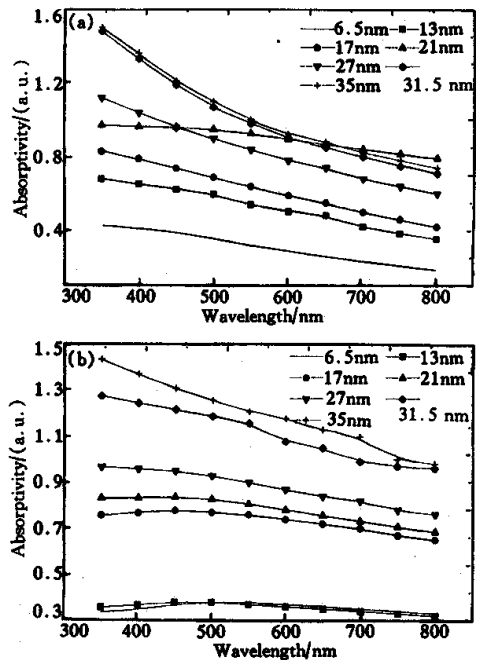


Fig. 4 Dependence of absorptivity of the films on wavelength in the (a) amorphous and (b) crystalline state

吸收率由下式定义：

$$K = \lg(1/T),$$

其中, T 为透射率。晶态和非晶态薄膜的吸收的变化都比较规则,基本上都随着厚度的增加而增大。相同厚度的薄膜在晶态时的吸收随波长的变化比在非晶态时的吸收随波长的变化要平缓。此外,当厚度很小时由于薄膜不均匀,所以其吸收相对于厚的薄膜的吸收就表现得很小。

图 5 为不同厚度薄膜在 400 nm~700 nm 波长范围内的消光系数 κ ,其中图 5(a) 为非晶态薄膜,图 5(b) 为晶态薄膜。可见不同厚度薄膜的消光系数在测量范围有很大的不同,薄膜厚度分别为 6.5 nm、13 nm、17 nm、21 nm、27 nm、31.5 nm、35 nm。各个厚度薄膜的消光系数随波长的变化曲线有相同的变化趋势,当膜厚逐渐增大时薄膜的消光系数间的差别变小。晶态薄膜的消光系数比非晶态薄膜的消光系数大,在短波长区更为明显。

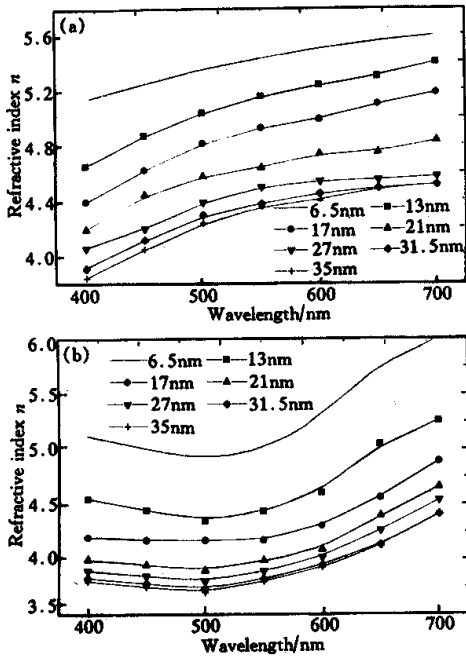


Fig. 5 Wavelength dependence of extinction coefficient of different thickness $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ films in the (a) amorphous and (b) crystalline state

图 6 为不同厚度的 $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ 薄膜在 400nm~700 nm 波长范围内的折射率 n ,其中图 6(a) 为非晶态,图 6(b) 为晶态。非晶态薄膜的色散曲线在整个测量范围内都表现为反常色散,随着膜厚的增加折射率减小,这种差别在短波长范围很明显。当薄膜达到一定厚度时折射率随膜厚的变化很

小,接近于常数。与非晶态薄膜的折射率相比,同一厚度的晶态薄膜的色散曲线有明显的变化,在短波长区表现为正常色散而在长波长区表现为反常色散,说明晶态薄膜的吸收峰有红移。根据马特-戴维斯(Mott-Davis)半导体能带模型,非晶态薄膜的禁带宽度应小于晶态薄膜的禁带宽度,即相对于非晶态薄膜,晶态薄膜吸收峰应该蓝移。我们认为这可能是由于沉积态薄膜与热处理后的晶态薄膜的原子短程排列不同,在非晶态薄膜中由于溅射时溅射粒子到达玻璃基片的速度很快而使溅射粒子来不及形成稳定的化学键,当经过热处理而使薄膜晶化时,离子重新形成稳定的化学键,在禁带宽度上就表现为晶态的禁带宽度比非晶态的禁带宽度小。

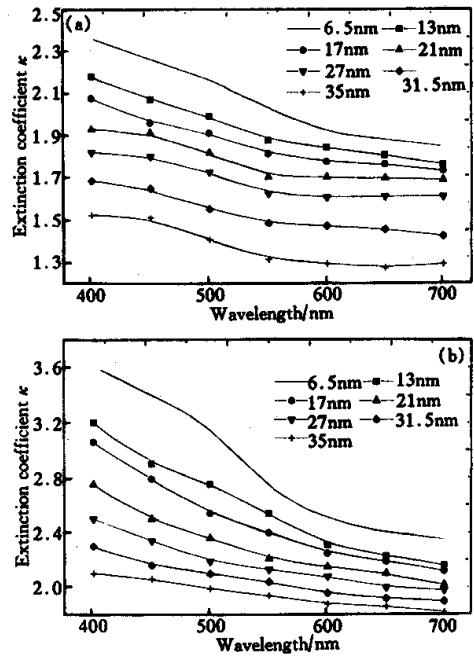


Fig. 6 Wavelength dependence of refractive index of different thickness $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ films in the (a) amorphous and (b) crystalline state

一般薄膜的折射率比块状的小,厚膜的折射率比薄膜的折射率要大。但在薄膜厚度很小时由于薄膜的尺寸效应和表面对入射光波的影响非常明显,因此表现出不同的现象。从光学角度来看薄膜的结构比厚膜的结构稀薄,很薄的膜的结构为孤岛状,当薄膜的厚度逐渐增加时,岛与岛之间的距离逐渐缩短,薄膜变得均匀连续。在一定厚度范围,光学常数随膜厚有连续变化,图 7 为 514.5 nm 波长处薄膜的光学常数随薄膜厚度变化的曲线。从图中可以看出,在所制备的薄膜的厚度范围内光学常数有较大的变

化,尤其当膜厚很小时更为明显。当膜厚逐渐增大时光学常数的变化趋于平缓。

一般认为,当薄膜很薄时(膜厚 $d \ll \lambda$),为非连续膜。一般相变光盘的相变层为 10 nm~30 nm,用作读出和擦写的激光波长(DVD 为 650 nm,CD 为 780 nm,短波长记录为 514.5 nm)远大于膜厚,因此相变层为不连续膜。MIAO 等^[10]在研究 $Ge_1Sb_2Te_4$ 相变薄膜时也认为相变薄膜为非连续膜。

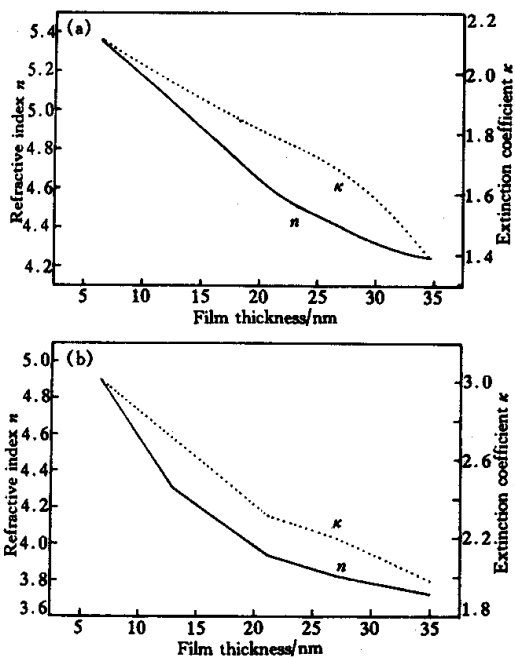


Fig. 7 Film thickness dependence of optical constants of $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ films in the (a) amorphous and (b) crystalline state

非连续膜的光学性质不同于连续膜的最主要的原因是因为它的反常吸收带和孤岛状的形貌^[11-14],其光吸收是由光波的电场使粒子极化后所产生的结果,因此不连续薄膜的尺寸效应和表面对光学常数的影响更为显著。设 I 为入射光强度, T 为透射光强度, R 为反射光强度, λ 为光波长,不连续膜的反射和透射可以用下式来表示:

$$(I - R - T)\lambda/T = (2\pi\epsilon_2/n_s)d,$$

式中 ϵ_2 为有效介电常数的虚部, d 为膜厚, n_s 为基底的折射率。而有效介电常数的虚部与光学常数有关系式:

$$\epsilon_2 = 2n\kappa,$$

因此对不连续膜 $(I - R - T)\lambda/T$ 与 $n\kappa d$ 成正比。从这一关系上可以解释不连续膜的光学常数随膜厚的反常变化。

图 8 为 $(I - R - T)\lambda/T$ 随波长变化的曲线,其中图 8(a) 为非晶态,图 8(b) 为晶态。晶化后在短波长处 $(I - R - T)\lambda/T$ 值比非晶态时下降而在长波长处比非晶态时增大,这在光学常数上也有明显的反应。在晶化后薄膜的微观结构比非晶态时有序,且热处理后薄膜的粒子化结构更明显,粒子的形状趋于球体,因此表现出了与非晶态时不同的光学性质。实验结果和不连续膜模型的结论一致,因此我们可以用不连续膜模型解释 $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ 薄膜的光学常数随膜厚变化的现象。

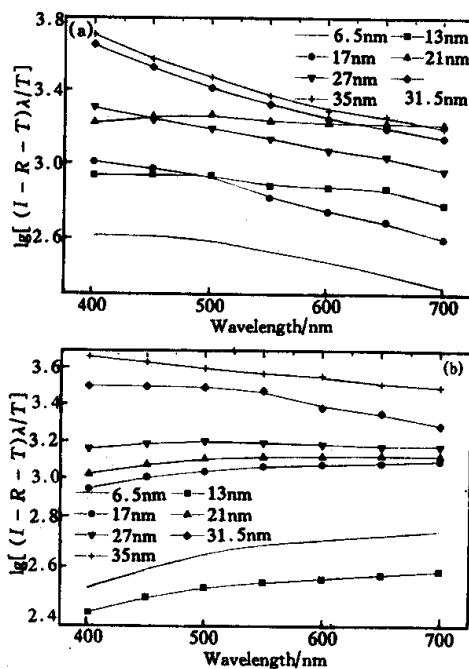


Fig. 8 Wavelength dependence of $(I - R - T)\lambda/T$ of the films in (a) amorphous and (b) crystalline state

结论 X 射线衍射分析表明 $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ 薄膜在 300 °C 时完全晶化,通过光谱测量表明晶态和非晶态 $Ag_8In_{14}Sb_{55}Te_{23}$ 薄膜的反射和吸收薄膜厚度有明显的差别,其光学常数在一定厚度范围内随薄膜厚度的变化也有较大的差别,这种差别在膜很薄时和在短波长区更为明显,用非连续膜理论解释了膜厚对光学性质的影响。由于相变光盘的膜层设计与相变光盘的记录材料的光学常数有很大关系,因此对于相变光盘准确控制薄膜厚度是非常必要的。

参 考 文 献

[1] Chen M, Rubin K A, Marrello V et al. Reversibility and stability of tellurium alloys for optical data storage

- applications. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**(8):734~736
- [2] Maeda Y, Andoh H, Ikuta I *et al.*. Reversible phase-change optical data storage in InSbTe alloy films. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(4):1715~1719
- [3] Shinotsuka M, Shibaguchi T, Abe M *et al.*. Potentiality of the Ag-In-Sb-Te phase change recording material for high density erasable optical discs. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(1B):536~538
- [4] 门丽秋, 姜复松, 刘超等. GeSb₂Te₄ 相变光存储薄膜材料的短波长静态记录特性的研究. *光学学报*, 1997, **17**(1):101~105
- [5] Ichiura S, Tsuchiya Y, Terasaki H *et al.*. High-density video disc using superresolution and green laser. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(3A):1357~1360
- [6] Kozlovshy W J, Dewey A G, Juliana A *et al.*. Optical recording in the blue using a frequency-doubled diode laser. *Proc. SPIE*, 1992, **1663**:410~415
- [7] Van Woudenberg R. Short wavelength phase change recording. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(4B):2159~2162
- [8] Judkins J B, Haggans C W, Ziolkowski R W. Two-dimensional finite-difference time-domain simulation for rewritable optical disk surface structure design. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(14):2477~2487
- [9] Peng C, Cheng Lu, Mansuripur M. Experimental and theoretical investigations of laser-induced crystallization and amorphization in phase-change optical recording media. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(9):4183~4191
- [10] Miao X S, Chong T C, Huang Y M *et al.*. Dependence of optical constants on film thickness of phase-change media. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3B):1638~1641
- [11] Jarrett D N, Ward L. Optical properties of discontinuous gold films. *J. Phys. (D)*, 1976, **9**(4):1514~1527
- [12] Mc Kenna W T, Ward L. The optical properties of discontinuous silver films. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 1981, **68**:K11~K14
- [13] Doremus R H. Optical properties of thin metallic films in island form. *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**(7):2775~2781
- [14] Rassigni G, Rouard P. On the variation with wavelength of the optical constants of thin metallic films. *J. Opt. Soc. Am.*, 1966, **53**(5):604~612

Effect of Film Thickness on Optical Properties of AgInSbTe Phase-Change Films

Li Jinyan Hou Lisong Gan Fuxi

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

(Revised 24 April 2000; revised 1 June 2000)

Abstract: The dependence of the optical properties on the thickness of AgInSbTe phase-change films is investigated. The reflectivity, absorptivity, thickness and optical constant of the films were measured. The change of the extinction coefficient and refractive index become significant when the film is very thin, and become larger at shorter wavelengths such as in blue and green region. These results are very useful in improving the accuracy of optical design and simulation of AgInSbTe phase-change optical disks, as well as in the study of phase-change optical disks at shorter wavelengths.

Key words: phase-change film; AgInSbTe; optical properties; film thickness