

文章编号 : 0253-2239( 2002 )10-1266-05

# 激光致晶态 $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$ 相变介质 光学常数的研究\*

刘 波 阮 昊 干福熹

( 中国科学院上海光学精密机械研究所 , 上海 201800 )

摘要 : 研究了结晶度对  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  相变薄膜光学常数的影响。用初始化仪使相变薄膜晶化 , 改变晶化参量得到不同的结晶度 , 当转速固定时 , 随激光功率的增加 , 折射率基本随之减小 , 消光系数先是增大 , 而后减小 ; 当激光功率固定时 , 随转速的增大 , 折射率也随之增大 , 消光系数也是先增大后减小。非晶态与晶态间的变换、薄膜微结构的变化(包括晶型的转变和原子间键合状态的变化)以及薄膜内残余应力是影响  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  相变薄膜复数折射率的主要原因。测量了单层膜的透过率和 CD-RW 相变光盘中  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜非晶态和晶态的反射率。

关键词 :  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  ; 相变 ; 光学常数

中图分类号 : O484 文献标识码 : A

## 1 引 言

自从 Ovshinsky<sup>[1]</sup>首次提出 Ge: Sb: Te 系统可以应用于相变光存储介质以来 , 相变光存储材料和技术得到了迅速的发展和运用 , 特别是随着多媒体领域的快速发展 , 高速高密度且可以直接重写的光盘倍受人们的关注。相变介质主要用于以下可直接重写光盘系统 : 随机存取数字多功能光盘( DVD-RAM ) ; 可擦重写光盘( CD-RW ) ; 相变光盘( PD )。一般来讲 , 上述各种光盘都采用四层结构 , 即两层介电层、一层相变介质层和一层反射层。为了满足写、读和擦的要求 , 这些多层结构光盘的光学和热学方面的设计必须得到重视。而理论上的模拟结果又强烈依赖于相变介质层的光学常数( 折射系数  $n$  和消光系数  $\kappa$  等 )。

有关 GeSbTe 相变介质光学常数的研究工作已经有了一些报道 , 主要集中于相变介质膜的制备条件<sup>[2,3]</sup>、膜厚<sup>[4]</sup>、微结构<sup>[5]</sup>和掺杂<sup>[6-8]</sup>对其光学常数的影响。然而对于 AgInTeSb 相变介质的光学性质的研究比较少 , 李进延等<sup>[9-11]</sup>研究了溅射参数和膜厚对  $\text{Ag}_8\text{In}_{14}\text{Te}_{23}\text{Sb}_{55}$  相变介质光学性能的影响。激

光对 AgInTeSb 相变介质光学性质的影响还未见有专门报道 , 本文利用初始化仪使  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜结晶 , 通过改变初始化仪的功率和转速来改变  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜的结晶度 , 并用椭偏仪和光谱仪分别测量了薄膜的折射率、消光系数、吸收系数、透过率和反射率等光学常数。

## 2 实验过程

采用磁控直流溅射法在可擦重写盘基上制备了厚度为 20 nm 的  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜 , 溅射反应室的本底气压低于  $5 \times 10^{-4}$  Pa , 为防止初始化过程中薄膜被氧化 , 又在薄膜上旋涂了一层紫外固化胶保护膜。

$\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  相变薄膜用日本日立公司制造的 POP120-5F 型初始化仪进行结晶化处理 , 初始化仪的激光光斑为  $1 \mu\text{m} \times 192 \mu\text{m}$  ( FWHM , 1800 mW ) , 波长为 810 nm , 初始化采用等线速率 ( CLV ) 模式 , 光斑的径向步进为  $96 \mu\text{m}/\text{r}$  , 初始化条件为 : 转速为 4.0 m/s 时 , 功率分别为 400 mW、600 mW、800 mW、1000 mW 和 1200 mW ; 功率为 1000 mW 时 , 转速分别为 2.5 m/s、4.0 m/s、6.0 m/s 和 8.0 m/s。

首先用 3M 胶带撕去  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜上面的保护膜 , 然后用 RAP-1 型自动椭圆偏振光谱仪

\* 国家 973-海量存储项目、上海应用物理中心、国家自然科学基金( 59832060 )资助课题。

E-mail lb73sd@sina.com

收稿日期 2001-09-17 ; 收到修改稿日期 2001-12-10

测量薄膜的折射率,测量光谱范围为 400 nm ~ 800nm 测量中对于同一样品,光源入射角分别取  $60^\circ$ 、 $65^\circ$ 和  $70^\circ$ 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。薄膜的透过率和反射率用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 光谱仪测量。

### 3 实验结果

图 1 是初始仪转速为 4.0 m/s 时,不同激光功率下  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜在 400 nm ~ 800 nm 范围内的折射率和消光系数。

图 2 是初始仪功率为 1000 mW 时,不同转速下  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜的折射率和消光系数。由图可知,晶态  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜的折射率通常都低于非晶态,晶态  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜的消光系数基本上都比非晶态的高,并且消光系数的变化要比折射率的变化大得多。对于折射率  $n$ ,在 400 nm ~ 800 nm 范围内,随波长的增大,折射率呈现增加的趋势,当转速固定时,随激光功率的增加,折射率基本随之减小,当激光功率固定时,随转速的增大,折射率也随之增大,也就是说,与非晶态折射率的差别越来越小。

而对于消光系数  $\kappa$ ,在 400 nm ~ 800 nm 范围

内,随波长的增大,消光系数的变化相对要复杂一点,非晶态薄膜的消光系数随波长增加先减小后增加,晶态薄膜的消光系数在低功率或高转速时随波长的变化趋势基本与非晶态的相同,而大多数情况下则随波长的增加呈现增大的趋势;当转速固定时,随激光功率的增加,消光系数先是增大,功率为 800 mW 左右达到最大,而后又减小;当激光功率固定时,随转速的增大,消光系数也是先增大后减小,在转速为 4.0 m/s 左右达到最大。另外,从初始仪激光光斑的大小和初始仪转速可以近似计算出  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜发生相变的时间,初始仪激光光斑沿转动方向的宽度约  $1\ \mu\text{m}$ ,此数值被转速相除得到的值可看作  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜相变过程中光学常数变化的响应时间,转速为 2.5 m/s、4.0 m/s、6.0 m/s 和 8.0 m/s 时对应的光学常数变化的响应时间分别为 400 ns、250 ns、167 ns 和 125 ns。这一实验结果对于研究高倍速记录具有十分重要的参考价值,因为高倍速记录的实现应以保证记录材料具有足够的光学常数变化响应时间为前提。

表 1 展示了在波长为 780 nm、650 nm 和 430 nm 处(分别与 CD、DVD 和 HD DVD 的波长相对应)  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜的折射率和消光系数与激光功率和转速的关系。

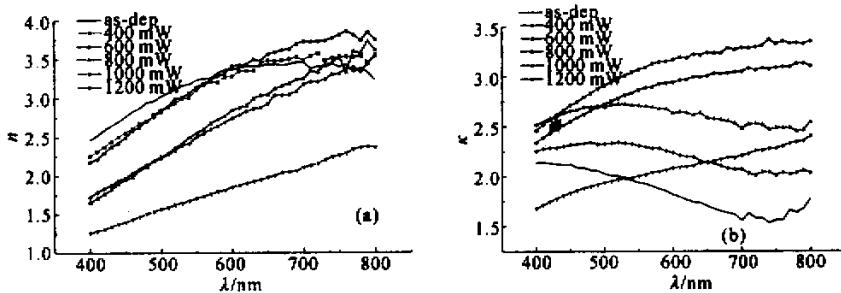


Fig. 1 Refractive index (a) and extinction coefficient (b) of  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  films at various laser powers with fixed initialization velocity (4.0 m/s)

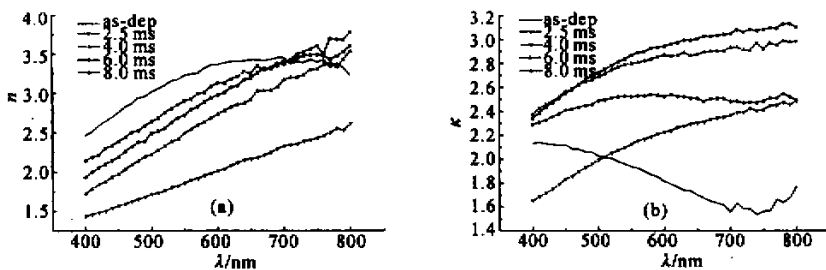
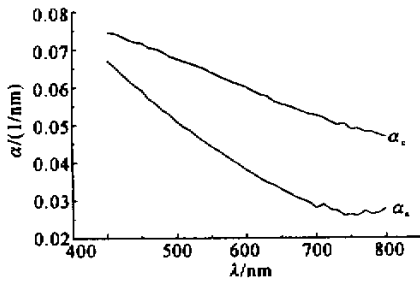


Fig. 2 Refractive index (a) and extinction coefficient (b) of  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  films at various velocities with fixed laser power (1000 mW)

Table 1. The refractive index and extinction coefficient of  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  films at three different wavelengths

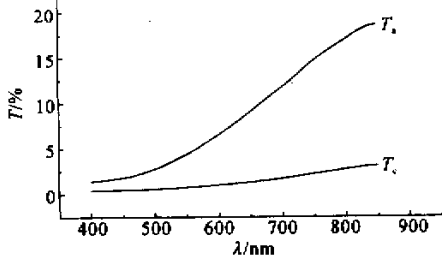
velocity / (m/s)	power /mW	$\lambda = 780 \text{ nm}$		$\lambda = 650 \text{ nm}$		$\lambda = 430 \text{ nm}$	
		$n_c$	$\kappa_c$	$n_c$	$\kappa_c$	$n_c$	$\kappa_c$
4.0	400	3.532	2.035	3.480	2.138	2.443	2.290
4.0	600	3.735	2.449	3.557	2.585	2.375	2.603
4.0	800	3.576	3.338	3.035	3.241	1.825	2.615
4.0	1000	3.337	3.131	2.923	3.007	1.878	2.471
4.0	1200	2.365	2.345	1.976	2.141	1.341	1.775
2.5	1000	2.557	2.475	2.171	2.306	1.501	1.750
6.0	1000	3.691	2.989	3.195	2.877	2.101	2.486
8.0	1000	3.476	2.549	3.25	2.511	2.303	2.357
as-deposited		$n_a = 3.382$	$\kappa_a = 1.637$	$n_a = 3.429$	$\kappa_a = 1.703$	$n_a = 2.646$	$\kappa_a = 2.125$

图3是单层  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜非晶态和晶态的吸收系数  $\alpha$  随波长的变化曲线,晶态是在功率为 1000 mW、转速为 4.0 m/s 的初始化条件下获得的。吸收系数是根据公式  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$  计算得到的,  $\kappa$  为消光系数,  $\lambda$  为波长。

Fig. 3 The absorption coefficient of single  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  film.

Initialization power :1000 mW ; velocity :4.0 m/s

图4是单层  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜非晶态和晶态的透过率随波长的变化曲线,晶态的获得的条件同图3。由图可见,随波长的增加,  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜的吸收系数逐渐减小,透过率逐渐增大,这是因为波长愈短,光子能量越来越大,当光子能量达到禁带宽度时,电子就会吸收光子能量从满带跃迁到导带,此时吸收系数将变大,晶态薄膜的吸收系数大于非晶态,而非晶态薄膜的透过率则大于晶态,非晶态

Fig. 4 The transmissivity of single  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  film.

Initialization power :1000 mW ; velocity :4.0 m/s

薄膜的透过率随波长增加变化比较大,而晶态透过率的变化就小的多,并且二者的差值随波长增加越来越大,这一现象与晶态和非晶态的结构有关。

图5为四层结构  $\text{PC/ZnS}:\text{SiO}_2(110 \text{ nm})/\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}(20 \text{ nm})/\text{ZnS}:\text{SiO}_2(30 \text{ nm})/\text{AK}70 \text{ nm}$  的可擦重写光盘中  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜非晶态和晶态的反射率,晶态是在初始化功率为 1450 mW、转速为 3.6 m/s 的初始化条件下获得的。晶态与非晶态间的反射率对比度也同时列于图中,反射率对比度的定义为:

$$\Delta R = [ \alpha (R_c - R_a) / (R_c + R_a) ] \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $R_c$  为初始化后晶态的反射率,  $R_a$  为初始化前非晶态的反射率。从图中可以看出,初始化后的光盘反射率曲线与未经初始化的形状明显不同,未经初始化相变光盘的反射率随波长的增大先增大后减小最后又增大,初始化后相变光盘反射率表现出随波长的增大先增大,在约 550 nm~600 nm 处达到最大,而后呈现缓慢减小的趋势。反射率对比度在整个测量波长范围内都比较大,大都高于 30%,尤其是在短波长的反射率对比度也很大,显示了其用于短波长存储的可能性和潜力。

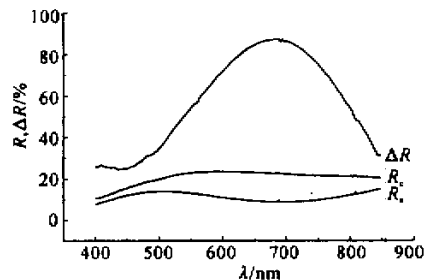


Fig. 5 Reflection spectra of the  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  film in CD-RW phase-change optical disk at amorphous and crystalline states. The calculated reflectivity contrast is also shown. Initialization power :1450 mW ; velocity :3.6 m/s

## 4 讨 论

众所周知,当光从真空进入较致密的材料时,其速度降低。光在真空中的速度  $v_v$  与在材料中的速度  $v_m$  之比即为材料的折射率

$$n = v_v / v_m = c / v_m, \quad (2)$$

折射率  $n$  值决定于光在介质中的传播速度,而光在介质中的传播速度又决定于光与介质的相互作用。对一定波长、振动方向等的某种光波而言,其  $n$  值最终决定于晶体的微观结构(晶体内部结构)。所以,折射率  $n$  值是反映晶体微观结构的极其重要的常数。不同组成、不同结构的介质的折射率是不同的。影响  $n$  值的因素有下列四方面<sup>[12]</sup>:

1) 构成材料元素的离子半径。当离子半径增大时,  $n$  也随之增大。

2) 材料的结构、晶型和非晶态。折射率除与离子半径有关外,还和离子的排列密切相关。

3) 材料所受的内应力。有内应力的材料,垂直于受拉主应力方向的  $n$  大,平行与受拉主应力方向的  $n$  小。

4) 同质异构体,在同质异构材料中,高温时的晶型折射率较低,低温时存在的晶型折射率较高。

对于组成固定的  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜,影响其折射率(复数折射率)的主要因素应该在于非晶态与晶态间的变换、薄膜结构的变化(包括晶型的转变和原子间键合状态的变化)以及薄膜内残余应力这几方面。我们利用 X 射线衍射研究初始化功率和转速对  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜结晶行为的影响时发现,在一定范围内,随初始化功率的增加,  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜的结晶程度基本遵循先增强后达到饱和,最后又减弱的规律,而随初始化转速的加快,  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜的结晶程度也是先增强后逐渐降低<sup>[13]</sup>。这一变化趋势与激光功率和转速对消光系数的影响完全一致,说明  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜的结晶程度是影响其消光系数的主要因素。

同时我们的研究结果还表明,激光致  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  膜的相变过程比较复杂,可能出现的晶相多达四种,如  $\text{AgSbTe}_2$ 、 $\text{AgInTe}_2$ 、 $\text{Sb}$  和  $\text{Ag}_2\text{Te}$  等晶相。这些不同晶相的出现也会对折射率和消光系数产生影响。当然,  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  薄膜内所存在的残余应力也会有一定的影响<sup>[7]</sup>。

本文的实验结果将会为可擦重写光盘和随机存

取数字多功能光盘等相变光盘的膜层设计提供有价值的光学参量。

感谢日本日立公司免费提供给本实验室一台 POP120-5F 型初始化仪。

## 参 考 文 献

- [1] Feinleib J, de Neufville J, Moss S C *et al.*. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**(6): 254~257
- [2] Xie Q, Hou L, Ruan H *et al.*. Effects of preparation parameters on the optical constants of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films. *Proc. SPIE*, 2000, **4085**: 112~116
- [3] Xie Quan, Hou Lisong, Gan Fuxi. Effects of sputtering pressure on the optical constants of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2000, **20**(12): 313~316 (in Chinese)
- [4] 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
- [5] Kim J H, Kim M R. Effects of microstructure on optical properties of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(4B): 2116~2117
- [6] Lee C M, Chin T S, Huang Y Y *et al.*. Optical properties of  $\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{50}\text{B}_x$  ( $x = 0 \sim 2$ ) films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(11): 6369~6371
- [7] Kim S Y, Kim S J, Seo H *et al.*. Complex refractive indices of GeSbTe-alloy thin films: Effect of nitrogen doping and wavelength dependence. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(3B): 1713~1714
- [8] Kim S Y, Kim S J, Seo H *et al.*. Variation of the complex refractive indices with Sb-addition in Ge-Sb-Te alloy and their wavelength dependence. *Proc. SPIE*, 1998, **3401**: 112~115
- [9] Li J, Hou L, Ruan H *et al.*. Effects of film thickness on the optical properties of AgInSbTe phase-change film. *Proc. SPIE*, 2000, **4085**: 129~132
- [10] Li Jinyan, Hou Lisong, Gan Fuxi. Effects of preparation parameters on the optical constants of AgInSbTe thin films. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2001, **21**(5): 638~640 (in Chinese)
- [11] Li Jinyan, Hou Lisong, Gan Fuxi. Effects of film thickness on the optical properties of AgInSbTe phase-change film. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2001, **21**(8): 952~956 (in Chinese)
- [12] Guan Zhenduo, Zhang Zhongtai, Jiao Jinsheng. *Physical Performance of Inorganic Material* (无机材料物理性能). Beijing: Tsinghua University Press, 1992. 170 (in Chinese)
- [13] Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Studies on the crystallization behavior of amorphous  $\text{Ag}_{11}\text{In}_{12}\text{Te}_{26}\text{Sb}_{51}$  thin films. *Chinese J. Mater. Res.*(材料研究学报), 2002, **16**(4): 413~417

## Study on Optical Constants of Laser-Induced Crystalline Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Te<sub>26</sub>Sb<sub>51</sub> Phase-Change Media

Liu Bo Ruan Hao Gan Fuxi

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

( Received 17 September 2001 ; revised 10 December 2001 )

**Abstract :** The effects of crystallization fraction on the optical constants of Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Te<sub>26</sub>Sb<sub>51</sub> phase-change films were studied. The phase-change thin films were crystallized using initializer and different crystallization fraction was obtained by changing the initialization parameters. With fixed initialization velocity , the refractive index decreases and the extinction coefficient first increases then decreases when the laser power increases. With fixed initialization laser power , the refractive index increases and the extinction coefficient first increases then decreases when the initialization velocity increases. The changes between amorphous phase and crystalline phase , the changes in microstructure( including changes in crystalline phases and the bonding state ) , and the internal residual stresses in film are the main factors influencing the complex refractive index of Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Te<sub>26</sub>Sb<sub>51</sub> phase-change film. The transmissivity of single Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Te<sub>26</sub>Sb<sub>51</sub> film and reflection spectra of the Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Te<sub>26</sub>Sb<sub>51</sub> film in CD-RW phase-change optical disk at amorphous and crystalline states were measured.

**Key words :** Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Te<sub>26</sub>Sb<sub>51</sub> ; phase-change ; optical constants