

文章编号: 0253-2239(2004)11-1463-5

## 新型 AgInSbTe 相变薄膜的光学及记录性能\*

张广军<sup>1</sup> 顾冬红<sup>1</sup> 李青会<sup>1</sup> 干福熹<sup>1</sup> 刘音诗<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)  
(<sup>2</sup> 成都先锋材料有限公司, 成都 611731)

**摘要:** 利用直流磁控溅射法制备了一种新型 AgInSbTe 相变薄膜。示差扫描量热(DSC)实验测定的结晶峰温度为 193.92 °C。X 射线衍射(XRD)表明未经热处理的沉积态薄膜是非晶态,而经过 200 °C 热处理, X 射线衍射图出现衍射峰,薄膜从非晶态转变到晶态。同时,研究了晶态和非晶态相变薄膜的吸收率、透射率和反射率随波长的变化。测定了 650 nm 激光作用下的相变薄膜的记录性能,分析了记录功率、记录脉宽对薄膜反射率衬比度的影响,在同一记录脉宽条件下,记录功率越大,反射率衬比度也越大;在同一记录功率条件下,随记录脉宽的增加,反射率衬比度也增大。结果表明,新型 AgInSbTe 相变薄膜在激光作用下具有较高的反射率衬比度,可获得良好的记录性能。

**关键词:** 薄膜光学; 相变薄膜; AgInSbTe; 磁控溅射; 记录性能; 反射率衬比度

中图分类号: O484.4<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## Optical Properties and Recording Performance of the New Type AgInSbTe Phase Change Film

Zhang Guangjun<sup>1</sup> Gu Donghong<sup>1</sup> Li Qinghui<sup>1</sup> Gan Fuxi<sup>1</sup> Liu Yinshi<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)  
(<sup>2</sup> Chengdu Pioneer Materials, Inc., Chengdu 611731)

(Received 15 December 2003; revised 1 April 2004)

**Abstract:** A new type of AgInSbTe phase change thin film is prepared by direct magnetron sputtering. The temperature for crystallization obtained by differential scanning calorimetry (DSC) is 193.92 °C. The undeposited AgInSbTe is amorphous by the measurement of X-ray diffraction (XRD), while the phase change film is heated at 200 °C, the peak could be observed by XRD, which indicated that the amorphous state had become a crystalline state. The variation of the absorption, transmission and reflectivity of the amorphous and crystalline phase change film with the wavelength are studied. The recording performance is measured at the 650 nm laser, the influences of the recording power and recording pulse on the reflectivity contrast are analysed. Under the same pulse, the higher the writing power is, the higher the reflectivity contrast is, and under the same writing power, the reflectivity contrast increased with pulse during increased. The results indicate the new type AgInSbTe phase change film irradiated by laser had a high reflectivity contrast, and a good recording performance could be obtained.

**Key words:** thin film optics; phase change film; AgInSbTe; magnetron sputtering; recording performance; reflectivity contrast

### 1 引 言

光盘存储技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一门新型信息存储技术<sup>[1]</sup>,是依靠激光束引发记录介质在某种光学性质(如反射率等)上与周围介质产生

\* 国家自然科学基金(60207005)资助课题。

E-mail: gjzhang@mail.siom.ac.cn

收稿日期:2003-12-15;收到修改稿日期:2004-04-01

较大的反衬度来实现信息的记录读出。相变光盘在光盘存储技术中占据着重要的地位。1970年, Ovshinsky等<sup>[2]</sup>报道了毫秒脉冲激光照射Te基合金使其产生晶态、非晶态转变,指出了这种基于反射率跃变的光开关效应用于可擦重写光存储的可能性。

相变光存储材料的优劣是影响相变光盘性能的关键,因此研究和开发性能优良的相变材料一直是发展相变光盘的核心。曾集中研究的GeSbTe已取得了良好的应用结果。但GeSbTe在使用过程中有时会出现材料熔流,介电层ZnS·SiO<sub>2</sub>中的S扩散到GeSbTe记录层等缺点,影响了光盘性能<sup>[3]</sup>。为进一步提高相变光盘的记录密度和数据传输率,AgInSbTe四元合金是最具希望的候选材料之一。AgInSbTe体系是典型的凹槽记录格式,具有线记录密度高、抖动值低等优点,可广泛用于CD-RW, DVD-RW<sup>[4]</sup>。AgInSbTe材料的重晶化过程是生长控制机理,因此非晶记录点越小晶化时间越短,这种特性决定了AgInSbTe合金适用于短波长蓝光和高数值孔径记录。

AgInSbTe相变薄膜优异的特性和潜在的商业价值在国外已引起了人们巨大的研究兴趣,用于CD-RW<sup>[5]</sup>、DVD-RW<sup>[6]</sup>的研究成果先前已有报道。随着信息存储量的进一步增大,开发能够提高目前DVD光盘实际应用能力以及探索适用于未来蓝光光盘的新组分AgInSbTe相变薄膜材料是必须的。国外对几种新组分的AgInSbTe相变薄膜<sup>[7,8]</sup>已相继进行了研究。为紧追当前国际发展趋势,我们对一种新型的AgInSbTe相变薄膜进行了探索,本文着重报道了其光学及光记录性能的最新研究成果。与以往研究的Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Sb<sub>51</sub>Te<sub>26</sub><sup>[9]</sup>、Ag<sub>8</sub>In<sub>14</sub>Sb<sub>55</sub>Te<sub>23</sub><sup>[10]</sup>相变薄膜相比,这种新型AgInSbTe相变薄膜中减少了Ag、In的含量,大量增加了Sb组分。通过组分的优化,这种新型AgInSbTe相变薄膜产生了良好的性能。

## 2 实 验

### 2.1 相变薄膜的制备

沉积态新型AgInSbTe相变薄膜是采用直流磁控溅射方法制备的。多晶合金靶直径180 mm,底部循环水冷却。工作气体是纯度为99.999%的氩气,背景气压低于 $1.8 \times 10^{-3}$  Pa,溅射气压1 Pa,溅射功率180 W。薄膜沉积在两面抛光的K9玻璃基片(直径30 mm,厚1.2 mm)上,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。溅射的相变薄膜厚度约为26.4 nm。实验表明在以上实验条件下制备出的薄膜质量较好。图1为在本条件下薄膜厚度与溅射时间的关系曲线。可看出,薄膜厚度与溅射时间呈线性关系,因此溅射速率在溅射过程中是恒定的,在此实验条件下溅射速率约为8.57 nm/min。因此可以通过控制溅射时间来控制膜厚。

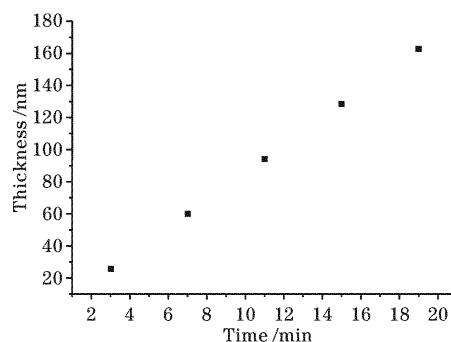


Fig. 1 Relation between film thickness and deposition time

### 2.2 新型AgInSbTe相变薄膜的厚度测试

薄膜的厚度是用Alpha-step 500 (Tencor America公司)表面形貌分析仪测定的。

### 2.3 新型AgInSbTe相变薄膜热处理

为了研究新型AgInSbTe相变薄膜的晶化性质,对初始沉积态相变薄膜进行热处理。真空室预抽真空至 $2 \times 10^{-3}$  Pa后通入N<sub>2</sub>气,以15 °C/min的升温速率升至200 °C,保温30 min,自然冷却后取出。

### 2.4 新型AgInSbTe相变薄膜的结晶温度测试

利用高温示差热分析仪(DSC 2119,美国IBM公司)在不同升温速率下测量第一结晶温度峰值。实验中通入N<sub>2</sub>进行保护。

### 2.5 新型AgInSbTe相变薄膜的X射线测试

利用D/max2550V型X射线衍射仪(XRD)对热处理前后相变薄膜的结构进行了测定。衍射条件:Cu靶,Ka射线,加速电压-电流40 kV-100 mA。

### 2.6 新型AgInSbTe相变薄膜晶态和沉积态的光谱测量

热处理晶化和沉积态AgInSbTe相变薄膜的吸收、透过和反射光谱是在室温、正入射条件下,采用Perkin-Elmer Lambda 9UV/VIS/NIR光谱仪测量得到的。

### 2.7 光记录性能测试

采用650 nm波长激光对新型AgInSbTe相变薄膜的记录性能进行了研究。图2为激光记录性能测试装置示意图<sup>[11]</sup>。该装置是输出功率为14 mW

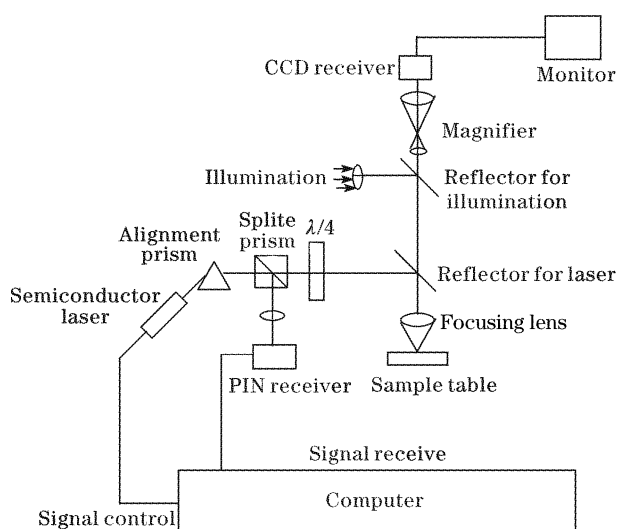


Fig. 2 Schematic of optical recording tester

的半导体激光器,用数值孔径为0.90的显微物镜聚焦。在该区域上,激光光强分布近似为高斯分布。入射到样品表面的激光功率和脉宽的可变化范围分别为:0.7~14 mW 和 50~2000 ns。采用一束500 ns脉宽的激光束来检测薄膜在光辐照前后的反射率差异。反射率衬比度  $C$  定义为

$$C = [2(R_f - R_i)/(R_f + R_i)] \times 100\%, \quad (1)$$

其中  $R_i$  为晶化前薄膜的反射率,  $R_f$  为晶化后薄膜的反射率。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 新型 AgInSbTe 相变薄膜的光学性质

图3是新型 AgInSbTe 沉积态薄膜粉末的示差扫描量热(DSC)分析曲线。粉末在160 °C附近开始发生放热反应,200 °C附近有一个明显的放热峰,峰值精确位置在193.92 °C。根据曲线我们可以知道,薄膜在193.92 °C附近能够发生晶化转变。因此我们在200 °C下对薄膜热处理可以使其晶化。

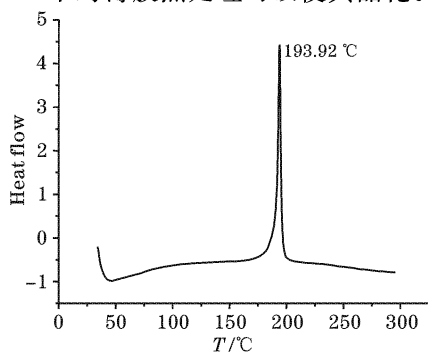


Fig. 3 DSC curve of the as-deposited film for the new type AgInSbTe

图4和图5分别是新型 AgInSbTe 相变薄膜沉积非晶态和热处理后晶态的 X 射线衍射图。图4中没有出现明显的衍射峰,表明新型 AgInSbTe 相变薄膜的沉积态是一种非晶态,这与以往研究的 AgInSbTe 体系相变薄膜的沉积态都是非晶态是一致的。经过200 °C的热处理,如图5所示,相变薄膜出现了 Sb 晶化峰,说明经过热处理,相变薄膜由非晶态转变成晶态。Geeta Mongia<sup>[7]</sup>、李进延<sup>[9]</sup>在200 °C热处理的 AgInSbTe 薄膜样品中也观察到了 Sb 晶化峰。刘惠勇<sup>[10]</sup>认为在 AgInSbTe 薄膜合金材料中,Sb 含量较高时,低温热处理下,易生成 Sb 相。通常 AgInSbTe 在晶化温度附近热处理时会产生 Sb、AgSbTe<sub>2</sub> 和 AgInTe<sub>2</sub> 等晶相的衍射峰,但由于新型 AgInSbTe 薄膜中 Sb 含量较高,在晶化温度附近进行热处理时,Sb 很容易首先晶化而产生衍射峰,而 Ag、In 含量的降低一定程度上抑制了 AgSbTe<sub>2</sub> 和 AgInTe<sub>2</sub> 晶相的生成。从这一角度分析,200 °C热处理后的新型 AgInSbTe 薄膜是以 Sb 晶化为主。图中衍射峰强度较低,可能是因为溅射的薄膜很薄(~26.4 nm),测试结果中存在玻璃基底的影响;另外,也可能与热处理温度较低,相变薄膜中的合金没有完全晶化有关。

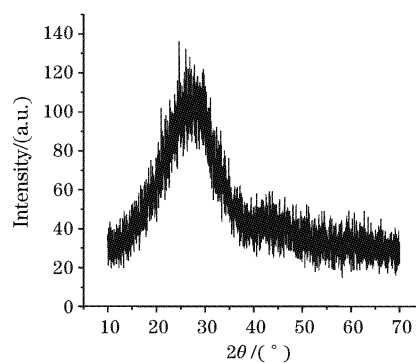


Fig. 4 XRD spectra of the as-deposited phase change films

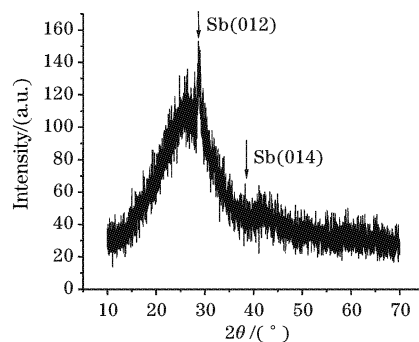


Fig. 5 XRD spectra of the heat-treated phase change films

图 6 是新型 AgInSbTe 相变薄膜的沉积非晶态和热处理后晶态的吸收率。沉积非晶态和晶态薄膜的吸收率都随着波长的增加而降低,但晶态薄膜的吸收率高于沉积非晶态薄膜。根据 Hasami 等<sup>[12,13]</sup>的研究,这一特性是有利于提高相变光盘数据传输率的。

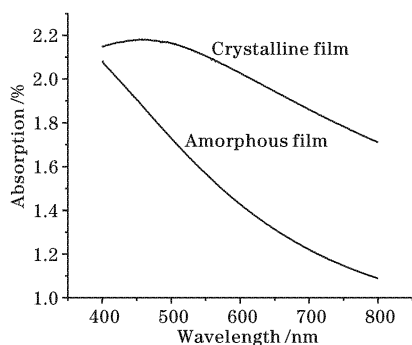


Fig. 6 Absorption of the new type AgInSbTe film

图 7 是新型 AgInSbTe 相变薄膜沉积非晶态和热处理后晶态的透射率。与吸收率的变化趋势相反,沉积非晶态和晶态薄膜的透射率都随着波长的增加而增加,沉积非晶态薄膜的透射率高于晶态薄膜,在长波长区域内这一特点更明显。

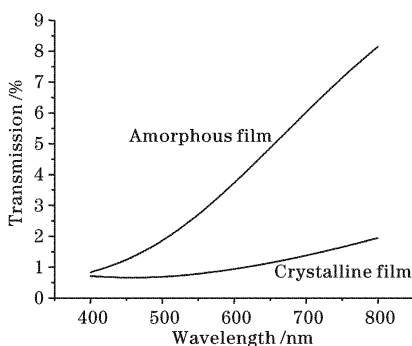
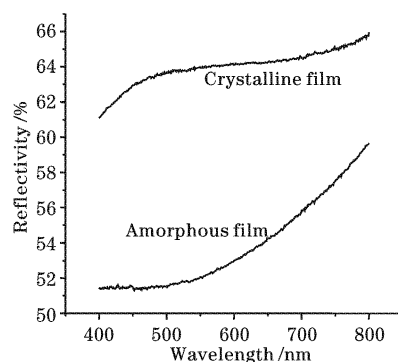


Fig. 7 Transmission of the new type AgInSbTe film

相变薄膜经过热处理,内部原子的排列将从无序转变到有序,从而引起薄膜反射率的不同。非晶态和晶态 AgInTeSb 相变薄膜的反射率光谱曲线如图 8 所示。两态反射率的变化趋势大致相同,均随波长的增加而增大。但晶态薄膜的反射率较高。在波长为 400~800 nm 范围内,晶态薄膜的反射率从 61.09% 增加到 65.94%,非晶态薄膜的反射率从 51.44% 增加到 59.65%。

相变光盘的读出是利用低功率激光,依靠形成的晶态与非晶态反射率的不同进行信息的识别,因此薄膜的晶态和非晶态之间的反射率需要存在一定的衬比度。图 9 是新型 AgInSbTe 相变薄膜非晶态和晶态的反射率衬比度。从图中可以看出,反射率



衬比度随波长的增加先增大后减小。在波长小于 650 nm 时,反射率衬比度基本大于 15%,在 503 nm 附近达到最大,约 21.12%。对于 650 nm、514 nm 和 405 nm 波长处的反射率衬比度,分别为:16.89%、20.98% 和 17.49%。其中 650 nm 是当前 DVD 应用的激光波长,514 nm 是能够进一步提高记录密度的蓝绿光短波长波段,而 405 nm 是用于蓝光光盘的波长。可见,这种新型 AgInSbTe 相变薄膜具有用做当前 DVD 光盘记录介质的潜力,并有可能发展成为短波长蓝绿光、蓝光光盘记录介质。

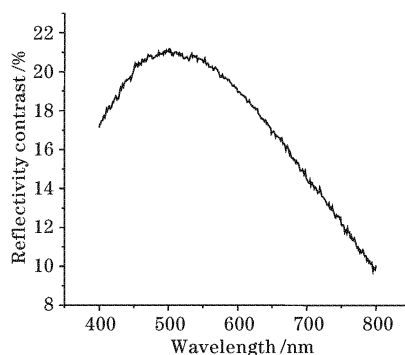


Fig. 9 Reflectivity contrast of the new type amorphous and crystalline AgInSbTe

### 3.2 新型 AgInSbTe 相变薄膜的记录性能

一般来说,相变薄膜的记录是用高功率激光辐照晶相介质,使光照斑点升温超过熔点,脉冲结束后,通过液相快冷至非晶态而形成记录信息。激光辐照后,反射率发生变化说明记录过程已经完成。图 10 和图 11 为新型 AgInTeSb 相变薄膜记录性能的测试结果。图 10 为五种脉宽条件下记录功率与反射率衬比度的关系,五条曲线所对应的脉宽分别为 50 ns、100 ns、200 ns、400 ns 和 2000 ns。在同一记录脉宽条件下,记录功率越大,反射率衬比度越高。假定反射率衬比度大于 15% 时,表明记录过程已完成,则 50 ns、100 ns、200 ns、400 ns 和 2000 ns 脉宽所

对应的最小记录功率分别为 6 mW、6 mW、3 mW、1.5 mW 和 0.7 mW。

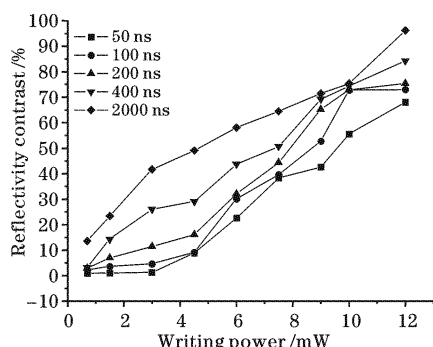


Fig. 10 Relation between reflectivity contrast and writing power of the new type AgInSbTe phase change film at different pulse width

图 11 为 3.0 mW、4.5 mW、6.0 mW、7.5 mW 和 9.0 mW 记录功率下反射率衬比度和记录脉宽的关系。同一记录功率下,相变薄膜的反射率衬比度随记录脉宽的增大而增大。同样以反射率衬比度大于 15% 作为记录过程完成的标志,则在 6.0 mW、7.5 mW 和 9.0 mW 的激光记录功率下,记录脉宽大于 50 ns 时,反射率衬比度就可以高于 15%;4.5 mW 的激光记录功率在 200 ns 脉宽时反射率衬比度可以达到 15%;而对于 3.0 mW 的激光记录功率,脉宽需要 400 ns 才能获得高于 15% 的反射率衬比度。

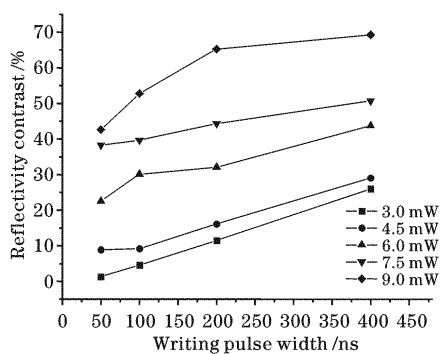


Fig. 11 Relation between reflectivity contrast and writing pulse of the new type AgInSbTe phase change film at different writing power

**结论** 在溅射气压 1 Pa, 溅射功率 180 W 的条件下,新型 AgInSbTe 相变薄膜的厚度与溅射时间呈线性关系,溅射速率约为 8.57 nm/min。薄膜的结晶峰温度为 193.92 °C, 经过 200 °C 热处理薄膜可以从非晶态转变到晶态。650 nm 激光下的记录性能表明,在同一记录脉宽条件下,记录功率越大,反射率衬比度也越大;在同一记录功率条件下,随记录脉宽的增

加,反射率衬比度也增大。研究结果说明,该新型 AgInSbTe 相变薄膜具备用做 DVD 光盘记录介质的能力,并且有希望发展到蓝绿光短波长和蓝光光盘记录,这有待于下一步实验的研究。

## 参 考 文 献

- Gan Fuxi. Development of high density optical data storage. *Physics (物理)*, 1999, **28**(6): 323 ~ 332 (in Chinese)
- Feinleib J, Moss S C, Ovshinsky S R. Reflectivity studies of the Te (Ge, As)-based amorphous semiconductor in the conducting and insulating states. *J. Non. Cryst. Sol.*, 1970, **4**: 561~572
- Sharma Y D, Bhatnagar P K. Structural and thermal analysis of Ag-Sb-Te alloy and its films for phase change optical memories. *Opt. Engng.*, 2002, **41**(7): 1668~1673
- Zhou Guofu. Materials aspects in phases change optical recording. *Materials Science and Engineering (A)*, 2001, **304~306**: 73~80
- Iwasaki H, Harigaya M, Nonoyama O *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
- Muramatsu E, Yamaguchi A, Horikawa K *et al.*. The new re-writable disc system for figital versatile disc. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(4B): 2257~2258
- Mongia G, Bhatnagar P K. Study of the crystallization behavior of Ag-In-Sb-Te phase change optical recording film. *Opt. Engng.*, 2003, **42**(1): 148~150
- Horie M, Ohno T, Nobukuni N *et al.*. Material characterization and application of eutectic SbTe based phase-change optical recording media. *Proc. SPIE*, 2002, **4342**: 76~87
- Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Study on optical constants of laser-induced crystalline Ag<sub>11</sub>In<sub>12</sub>Sb<sub>51</sub>Te<sub>26</sub> phase-change media. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 2002, **22**(10): 1266~1269 (in Chinese)
- Liu Huiyong, Jiang Fusong, Men Liqui *et al.*. Optical spectral properties and short-wavelength optical storage properties of high reflection Ag<sub>5</sub>In<sub>5</sub>Te<sub>47</sub>Sb<sub>37</sub> phase change films prepared by RF-magnetron sputtering technology. *Acta Optica Sinica (光学学报)*, 1998, **18**(5): 587~590 (in Chinese)
- Chen Zhongyu, He Guozhen. Set-up for static test of phase transition materials for optical disks. *Chin. J. Lasers (中国激光)*, 1987, **14**(10): 627 ~ 629 (in Chinese)
- Kasami Y, Kuroda Y, Seo K. Large capacity and high-data-rate phase-change disks. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(2B): 756~761
- Liu Bo, Ruan Hao, Gan Fuxi. Effect of initialization conditions on the reflectivity and CNR of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change optical disk. *Chin. J. Lasers (中国激光)*, 2002, **29**(7): 643~646 (in Chinese)