

文章编号: 0253-2239(2004)07-890-3

热致晶化高反射率 SbO_x 薄膜的结构分析和光学性质*

方 铭 李青会 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 利用直流磁控反应溅射法制备了 SbO_x 薄膜, 利用 X 射线衍射分析仪和光谱仪分别研究了这种薄膜热致晶化的微观结构和光学性质的变化, 并通过非晶态薄膜粉末的示差扫描量热实验测出不同加热速度条件下结晶峰温度, 研究了这种薄膜的结晶动力学。发现沉积态 SbO_x 薄膜为非晶态, 非晶态 SbO_x 薄膜在热致晶化过程中发生了两种变化, 分别对应为较低温度下 Sb 晶体和较高温度下立方 Sb_2O_3 相的生成。退火后晶态薄膜中出现了单质 Sb 和 Sb_2O_3 , 300 °C 退火后 Sb_2O_3 相含量最大。晶态薄膜的反射率均高于沉积态, 在晶态薄膜中 200 °C 退火的薄膜反射率最大。

关键词: 光存储; SbO_x 薄膜; 热致晶化; 光学性质; 示差扫描量热

中图分类号: O484 文献标识码: A

Structure Analysis and Optical Properties of Heat-Induced Crystalline High Reflection SbO_x Films

Fang Ming Li Qinghui Gan Fuxi

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

(Received 9 July 2003; revised 20 August 2003)

Abstract: SbO_x thin films were prepared by the method of reactive dc magnetron sputtering; the optical properties and structural changes of the films were studied by using X-ray diffraction analysis and spectrometer respectively. By using the differential scanning calorimeter data of the amorphous film powder, measuring the peak temperature of crystallization at different heating rates, the crystallization kinetics of the thin films were studied. The results indicated that the as-deposited films were amorphous and there were two stages during the heat-induced crystallization. The first stage was the nanocrystallization of a primary phase antimony; the second stage was related to the formation of cubic Sb_2O_3 phase at higher temperatures. The Sb and Sb_2O_3 existed in crystalline films after annealed and there were much more Sb_2O_3 in 300 °C annealed films. The reflectivity of crystalline films was higher than that of the as-deposited films. The reflectivity of 200 °C annealed film was the highest in all crystalline films.

Key words: optical storage; SbO_x thin films; heat-induced crystallization; optical properties; differential scanning calorimeter

1 引 言

以变价氧化物作为光存储介质的研究起于 20 世纪 80 年代初。1982 年日本的 Ohta、Takenaga 等发现变价氧化物如 TeO_x 、 SbO_x 、 GeO_x 、 PbO_x 和 MoO_x 的薄膜, 在温度升高到一临界值或光脉冲辐

射时, 薄膜的吸收系数和折射率会发生较大的变化。他们认为这些变价氧化物薄膜有应用于光存储的可能, 并开展了一系列的研究^[1]。而且, 这些氧化物薄膜因为有氧的存在, 具有较高的稳定性。在室温下, 85% 的相对湿度环境中放置一个月之后, 这些变价氧化物薄膜的光学常数未发生明显的变化^[2]。这类变价氧化物薄膜作为光存储材料时, 记录的数据可长期保存。Ohta、Takenaga 的研究中指出这类薄膜的记录灵敏度按照 SbO_x 、 TeO_x 、 MoO_x 、 InO_x 、 GeO_x

* 国家自然科学基金(60207005)资助课题。

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

收稿日期: 2003-07-09; 收到修改稿日期: 2003-08-20

的顺序依次递减^[1]。1993 年 Afonso 等^[3]研究了在短脉冲(纳秒)激光辐射下富 Sb 的 GeSb 和 SbO 体系非晶态薄膜的结晶过程。他们通过 Sb 的反应溅射沉积法制备了 $\text{Sb}_{0.67}\text{O}_{0.33}$ 薄膜(厚度为 70 nm),以适当能量密度的纳秒脉冲激光照射薄膜后,薄膜的反射率可增长 50%,转变可在 50 ns 之内完成。因此, SbO_x 薄膜是一种很有应用前景的低功率可录高密度光存储材料。本文将报道我们利用直流磁控反应溅射制备 SbO_x 薄膜,对其热致晶化后的微观结构分析和光学性质的变化的研究结果。

2 实验方法

2.1 样品制备

SbO_x 薄膜样品由 Sb 金属靶通过直流磁控反应溅射方法制备,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电醇中进行超声清洗,溅射过程中基片既不加热也不冷却。溅射前真空室预抽至 5.0×10^{-4} Pa,然后充入高纯氩气和氧气至 0.6 Pa 进行反应溅射,氧气和氩气分压比为 7:100。溅射功率为 150 W,溅射时间为 1 min。

采用氩气保护气氛退火来研究沉积态 SbO_x 薄膜的热致晶化,退火过程为:首先将系统抽真空至 2×10^{-3} Pa,然后通入氩气,以 15 °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

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了测定。X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm),扫描速度为 2 °/min。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。把沉积态 SbO_x 薄膜从玻璃基底上刮下,利用 Universal V2.4F TA Instruments 热分析仪作示差扫描量热法(DSC)分析,测量在不同升温速度下的结晶温度峰值,实验过程中通入 N_2 进行保护,升温速度分别为 5 °C/min,10 °C/min 和 15 °C/min。

3 结果和讨论

3.1 SbO_x 薄膜的结晶动力学

图 1 为沉积态 SbO_x 非晶态薄膜在不同加热速度下的示差扫描量热曲线。每条曲线上有两个结晶

放热峰 A 和 B,曲线上结晶峰的出现表明了非晶态 SbO_x 薄膜的热致相变过程。这两个峰值温度的出现表示非晶态 SbO_x 薄膜在热致晶化过程中发生了相应的两种变化,这与 Missana 和 Afonso 的研究结果^[4]是一致的。他们认为, SbO_x 薄膜的热致晶化过程分为两个阶段:第一个阶段是非晶态 Sb 的纳米晶化过程,首先在成分接近 Sb_2O_3 的非晶态基底中形成纳米级大小的金属 Sb 晶体;第二个阶段是非晶态基底的晶化过程,在更高的温度下形成 Sb_2O_3 相,从下文中的 X 射线衍射分析中也可以证明这一点。

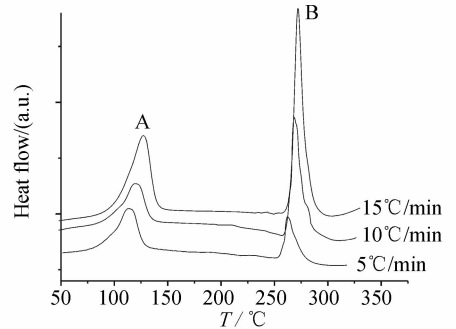


Fig. 1 Differential scanning calorimeter curves for SbO_x thin films at three different heating rates

由图 1 可见, SbO_x 薄膜的结晶温度随加热速度增大而升高。根据 Kissinger 公式^[5]

$$\ln(A/T_c^2) = E_a/(K_b T_c) + C,$$

其中 A 为加热速度, T_c 为晶化温度, E_a 为晶化活化能, K_b 为玻尔兹曼常量, C 为常数,可以作出 $\ln(T_c^2/A)$ 与 T_c^{-1} 的关系图(图 2),由图 2 中直线的斜率可计算出两个相变过程的晶化活化能 E_a 分别为 0.97 eV 和 2.58 eV,分别对应金属 Sb 晶体的形成和晶态 Sb_2O_3 的形成过程。因为后者的晶化活化能远高于前者,所以 Sb_2O_3 的晶化过程必须在更高温度下才能完成。

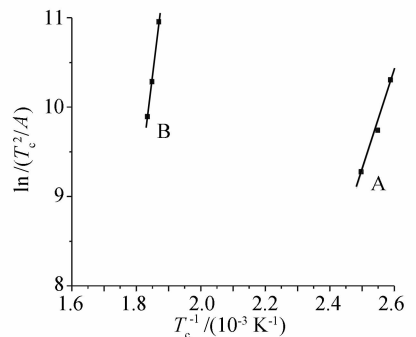


Fig. 2 Kissinger plots for SbO_x thin films

3.2 薄膜的 X 射线衍射分析

沉积态和两种温度退火后薄膜的 X 射线衍射谱

见图 3。从图 3 中可以看出,沉积态(as-deposited)薄膜的衍射图谱没有晶态衍射峰出现,因此沉积态薄膜是非晶态;经过 200 °C 退火后,薄膜中出现了金属单质 Sb,具有菱形六面体结构;而随着退火温度升高到 300 °C 后,出现了立方相 Sb_2O_3 的衍射峰,同时 Sb 的衍射峰强度降低。这个结果与上文中热分析曲线中出现的两个放热峰相对应,并且与 Missana 和 Afonso 的研究结果^[4]是一致的,即在较低的温度下退火时只有金属单质 Sb 发生晶化,较高温度退火后大量的 Sb_2O_3 发生晶化。

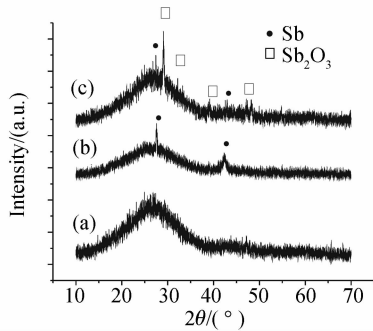


Fig. 3 Diffraction patterns of the (a) as-deposited, (b) 200 °C annealing and (c) 300 °C annealing SbO_x thin films

3.3 薄膜的光谱特性

沉积态和两种温度下退火后的 SbO_x 薄膜的反射光谱曲线见图 4,透过光谱曲线见图 5。退火晶化后的薄膜反射率高于沉积态,在整个可见光波长范围内退火晶化态与沉积态的反射率差别较大,因此 SbO_x 薄膜可望用作短波长光存储记录材料。但是经过 300 °C 退火后的反射率比经过 200 °C 退火后的有所降低;同时,透过率也有相似的变化,200 °C 退火后薄膜的透过率比沉积态的低,经过 300 °C 退火后透射率却有所

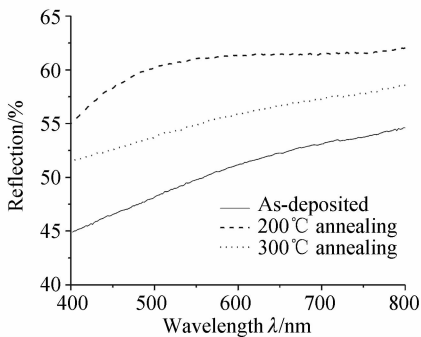


Fig. 4 Reflection spectra of the SbO_x thin films

提高。这与不同温度退火后出现的晶相有关系。从 X 射线衍射结果得知,200 °C 退火后的晶相是金属单质 Sb,而经过 300 °C 退火后出现了 Sb_2O_3 ,并且 Sb 的含量降低。因此可以认为薄膜中 Sb 和 Sb_2O_3 含量影响着 SbO_x 薄膜的反射率和透射率。

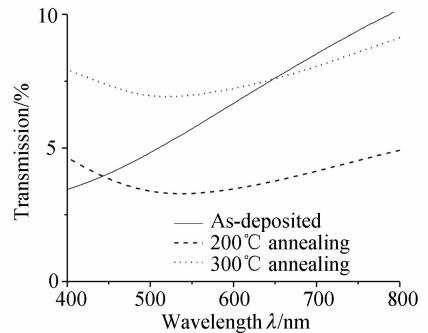


Fig. 5 Transmission spectra of the SbO_x thin films

结论 沉积态 SbO_x 薄膜为非晶态,非晶态 SbO_x 薄膜在热致晶化过程中发生了两种变化,分别对应为较低温度下 Sb 晶体和较高温度下立方 Sb_2O_3 相的生成,两个相变过程的晶化活化能 E_a 分别为 0.97 eV 和 2.58 eV。退火后晶态薄膜中出现了单质 Sb 和 Sb_2O_3 ,300 °C 退火后 Sb_2O_3 相含量最大。晶态薄膜的反射率均高于沉积态,在晶态薄膜中 200 °C 退火的薄膜反射率最大,因此 SbO_x 薄膜有望用作短波长光存储介质。

参 考 文 献

- Ohta T, Takenaga M, Akahira N *et al.*. Thermal changes of optical properties observed in some suboxide thin films. *J. Appl. Phys.*, 1983, **53**(12):8497~8500
- Akahira N, Ohta T, Takenaga M *et al.*. Sub-oxide thin films for an optical recording disk. *Proc. SPIE*, 1982, **329**:195~201
- Afonso C N, Morilla M C, Solis J *et al.*. Fast-crystallizing Sb-based thin films under pico- and nanosecond laser pulses. *Mater. Sci. Engng.*, 1993, **A173**:343~346
- Missana T, Afonso C N, Petford-Long A K *et al.*. Amorphous-to-nanocrystalline transformation kinetics in SbO_x films. *Philosophical Magazine A*, 1999, **79**(10):2577~2590
- Men Liqiu, Tominaga Junji, Fuji Hiroshi *et al.*. The Effects of metal-doped GeSbTe films on light scattering-mode super-resolution near-field structure (Super-RENS). *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(3B):1629~1633