

Sb-Se 系和 Ge-Sb-Te 系相变光盘记录介质微观结构及光学性能研究

陈志武¹, 乔成立², 张喜燕³, 张颖¹

(1. 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2. 克山师范专科学校化学系, 黑龙江 克山 161601; 3. 西南交通大学材料工程系, 四川 成都 610031)

摘要: 利用 X 射线衍射仪, 分光光度计对 Sb-Se 系和 Ge-Sb-Te 系相变光盘记录介质材料非晶态薄膜相变前后结构的变化, 光学性能进行了系统的研究, X 射线衍射分析表明: SbSe 非晶态薄膜退火后有 Sb 的析晶峰, SbSe₂ 有 Se 的析晶峰, 符合化学计量比的 Sb₂Se₃ 全部是 Sb₂Se₃ 的共晶峰. GeSb₂Te₄ 非晶态薄膜在热退火过仇逐首先形成 fcc 亚稳相, 升高退火温度, Fcc 相转变为稳定的 hex 相, GeSb₄Te₄ 非晶态薄膜退火后在发生上述变化的同时, 还有 Sb 的析晶峰. 分光光度计测试表明: Sb-Se 系非晶态的光稳定性很不理想, 随着波长的改变, 反射率变化太快. 对于 Ge-Sb-Te 系合金, 在各种波段处, 两种合金都有较大的反衬度, 其非晶态的光稳定性也较理想, 随着波长的改变, 反射率变化不大.

关键词: 相变光盘; 记录介质; 光学; 薄膜

中图分类号: O 74

文献标识码: A

相变光盘存储介质是目前最重要的可擦重写光盘存储介质^[1], 在相变光盘的写擦过程中, 在高能量密度激光的反复作用下, 要求光盘始终保持优良的写擦性能, 这就对记录介质提出了很高的要求^[2].

自 1971 年 Feinleib J. 等首次报道硫系合金薄膜适用于相变光数据存储以来, 引起了材料学家的极大兴趣, 特别是 80 年代以后, 日本许多公司的研究中心投入了大量的人力物力进行研究开发, 取得了系列可喜进展, 人们已经发现了许多吸引力的记录介质, 特别是 Sb-Se, Te-Se-M, In-Sb-M, Ge-Sb-Te 系等为目的所研究较多的体系^[3~9].

在选择合适的相变光盘记录介质时, 介质的结晶速度是至关重要的, 因其保证了相变光盘具有较高的擦写速率. 而结晶速度受介质微观结构的影响最大, 此外相变光盘信息的读出是用低功率密度, 短脉宽的激光扫描信息道, 根据介质玻璃态和晶态时反射率的差异来辨别写入的信息, 记录介质在玻璃

态与晶态的反射衬度越大, 则光盘的信噪比越大^[2]. 因此, 研究记录介质的微观结构及光学性质对于深入了解高速擦除机理和研究相变光存储机制有着重要的意义^[1~6]. 目前国内外对于 Sb-Se 系和 Ge-Sb-Te 系记录介质的热力学参数, 非晶态薄膜相变前后微观结构变化, 光学性质的变化尚无人进行深入系统的研究. 本文利用 DSC, X 射线衍射仪, 分光光度计等对 Sb-Se 系和 Ge-Sb-Te 系的这方面性能进行系统的研究, 其对深入研究相变存储机理, 研究和开发新型相变光存储材料有着重要的意义.

1 实验方法

各样品非晶态薄膜由蒸镀法制得^[1], 用时间法粗控膜厚, 成膜后, 用触针式气垫台阶仪精确测量薄膜的几何厚度, 用作 X 射线衍射分析测量的样品膜厚约为 1 μm, 用作光谱测量的样品膜厚约为

收稿日期: 2000-12-01

作者简介: 陈志武(1975-), 男, 博士研究生.

表 1 不同升温速率下各样品的晶化温度

Tab. 1 Crystallization temperature of various sample at different elevating rate

样品	扫描速率 / °C·min ⁻¹	峰晶化温度/10 °C		晶化激活能/eV	
		峰值 1	峰值 2	形成亚稳定晶相	形成稳定晶相
SbSe	10	214.4			
	20	219.8			1.565
	30	221.8			
SbSe ₂	10	211.5			
	20	216.8			2.1
	30	219.3			
Sb ₂ Se ₃	10	212.8			
	20	218.1			3.03
	30	219.8			
GeSb ₂ Te ₄	10	131.1	194.8		
	20	136.7	199.5	1.88	2.35
	30	139.8	202.5		
GeSb ₄ Te ₄	10	140.5	191.8		
	20	144.4	197.1	2.19	2.67
	30	146.4	200.2		

100 nm, 基片为玻璃。

采用功率补偿型 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪对 Sb-Se 系和 Ge-Sb-Te 系相变光盘记录介质的热力学参数进行了测试, 其要求样品为非晶态粉末, 这可采用把记录介质合金材料蒸镀在玻璃基片上再取下来的方法获得。从玻璃基片取下的各非晶薄膜粉末样品皆为 10 mg 左右, 进行 DSC 分析时, 样品充高纯氮气保护, 在不同的升温速率下测量了样品的晶化温度, 如表 1 所示。根据 DSC 测试的结果, 我们将 Sb-Se 系非晶态薄膜进行 240 °C 退火, 而 Ge-Sb-Te 系合金采用两个退火温度, 分别为 140 °C 和 220 °C, 退火时间为 30 min, 样品充高纯氮气保护。用上述热处理工艺来模拟介质薄膜被激光照射后发生的组织变化^[1, 7-10]。

用 Rigaku D/Max-3C X 光衍射仪分析样品的晶体结构。采用 CuK α 靶, 40 kV \times 35 mA, 扫描参数为 0.3 °/min。Perkin-Elmer Lambda 9 型分光光度计上测量了正入射条件下各样品处于非晶态和晶态时的反射率谱。

2 实验结果

2.1 Sb-Se 系合金 X 射线衍射实验结果

图 1(a), (b), (c) 分别示出 Sb-Se 系合金 3 种组分非晶态薄膜 240 °C 退火后的 X 射线衍射谱。

2.2 Ge-Sb-Te 系合金 X 射线衍射实验结果

图 2(a), (b) 和图 3(a), (b) 分别为 GeSb₂Te₄ 和 GeSb₄Te₄ 组分非晶态薄膜 140 °C 及 220 °C 退火后的 X 射线衍射谱。

2.3 Lambda9 测试结果

图 4 为各样品的反射率谱。

3 分析与讨论

1) 由图 1 可以看出, 对于 Sb-Se 系合金而言, 当其非晶态薄膜加热至 140 °C, SbSe 样品有 Sb 的析晶峰, SbSe₂ 样品有 Se 析晶峰, 唯有符合化学计量比的 Sb₂Se₃ 样品晶化时没有相分离现象, 全部是 Sb₂Se₃ 的共晶峰。各样品主要生成相皆为 Sb₂Se₃, Sb₂Se₃ 为斜方晶体结构, 通过 X 射线衍射测得其晶格常数为: $a = 1.157$ nm, $b = 1.17$ nm, $c = 3.998$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

2) 由图 2 可以看出, 符合化学计量比的 GeSb₂Te₄ 样品当其非晶态薄膜加热至 140 °C 时, 没有相分离现象, 全部是 GeSb₂Te₄ 的共晶峰, 而样品 GeSb₄Te₄ 除生成 GeSb₂Te₄ 外, 还有 Sb 的析晶峰。GeSb₂Te₄ 为面心立方结构, 其晶格常数为: $a = 0.602$ nm。由图 3 可以看出, 符合化学计量比的

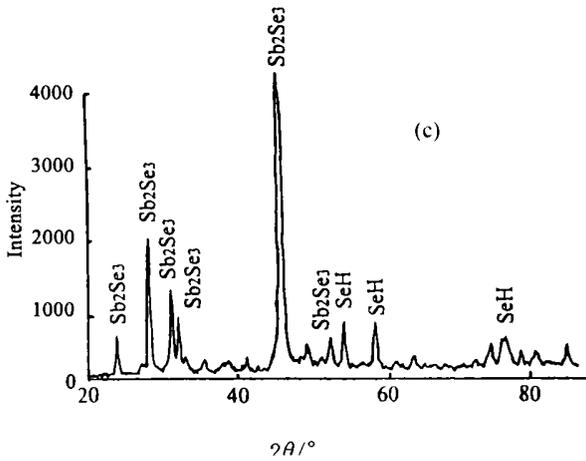
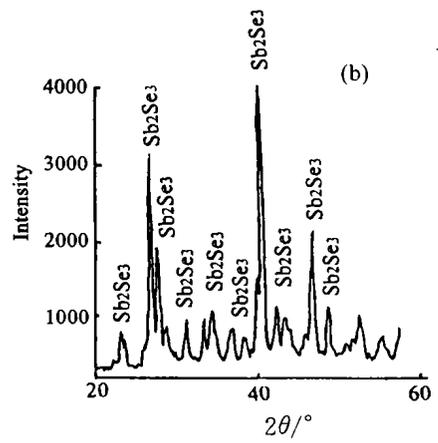
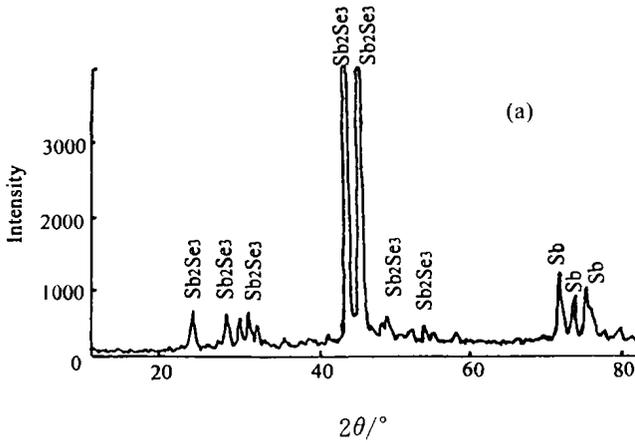


图 1 Sb-Se 系样品非晶态薄膜 240 °C 退火后的 X 射线衍射谱 (a) Sb₂Se₃ 样品, (b) Sb₂Se₃ 样品, (c) Sb₂Se₂ 样品

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of the Sb-Se-based amorphous films after annealing 240 °C

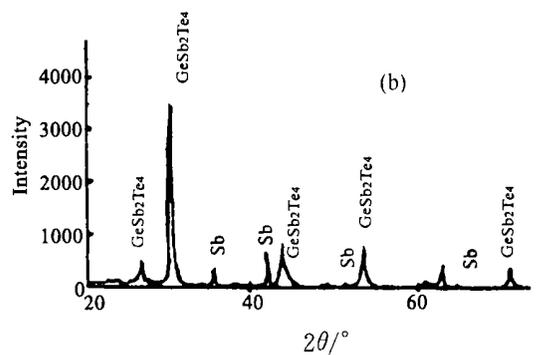
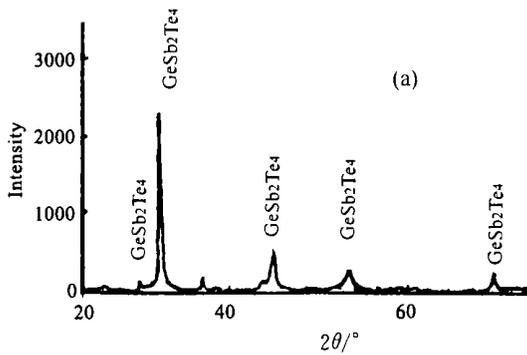


图 2 Ge-Sb-Te 系非晶态薄膜 140 °C 退火后的 X 射线衍射谱 (a) GeSb₂Te₄ 样品, (b) GeSb₄Te₄ 样品

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of the Ge-Sb-Te-based amorphous films after annealing 140 °C

GeSb₂Te₄ 样品非晶态薄膜加热至 220 °C 时, 没有相分离现象, 全部是 GeSb₂Te₄ 的共晶峰, 且 fcc 亚稳相消失, 此时生成的为六方结构稳定相, 而样品 GeSb₄Te₄ 除生成 GeSb₂Te₄, 还有 Sb 的析晶峰. 通过 X 射线衍射测得六方 (Hex) 结构的 GeSb₂Te₄ 其晶格常数为 $a = b = 0.421 \text{ nm}$, $c = 4.06 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

3) 以上结果说明, 组分远离化学计量比的 Sb-

Se, SbSe₂, GeSb₄Te₄ 样品, 晶化过程中因相分离而有剩余原子析出, 它的浓度梯度将导致原子扩散, 则由这三种组分的合金溅射制成的记录介质薄膜, 当擦激光照射, 薄膜发生晶化时, 其晶化机制是扩散控制的析晶生长机制, 从玻璃态到晶相的相转变过程需时较长, 即擦除时间长. 组分符合化学计量比的 Sb₂Se₃ 和 GeSb₂Te₄ 样品其在晶化过程中没有相分离, 只有共晶相. 则由这两种组分的合金溅射制成的

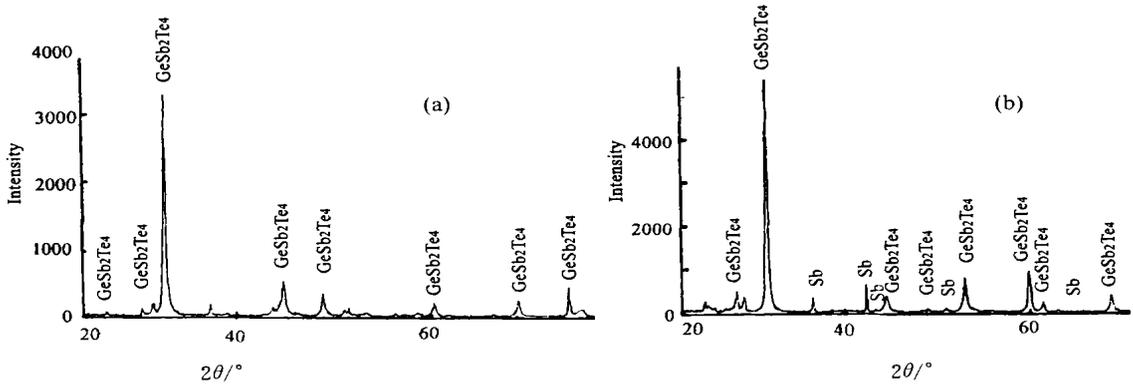


图 3 Ge-Sb-Te 非晶态薄膜 220 °C 退火后的 X 射线衍射谱
(a) GeSb₂Te₄ 样品, (b) GeSb₄Te₄ 样品

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of the Ge-Sb-Te-based amorphous films after annealing 220 °C

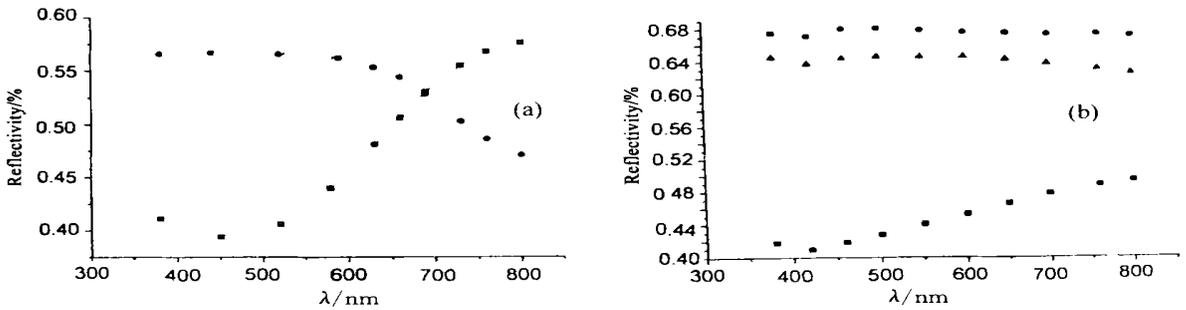


图 4 SbSe 样品和 GeSb₂Te₄ 样品的反射率谱

(a) SbSe 样品: - - ■ - - 非晶态样品; - - ● - - 240 °C 退火样品;
(b) GeSb₂Te₄ 样品, - - ■ - - 非晶态样品; - - ● - - 220 °C 退火样品; - - ▲ - - 140 °C 退火样品

Fig. 4 Reflectivity spectrum of SbSe and GeSb₂Te₄ sample

记录介质薄膜, 当擦激光照射, 薄膜发生晶化时, 以同素异构的相变方式结晶, 而无须借助原子的长程扩散, 从玻璃态到晶态的相转变需时较短, 即擦除时间短^[3].

4) 但是, 应该看到, 对于 SbSe, SbSe₂, GeSb₄Te₄ 样品而言, 其有多余的 Sb 或 Se 元素存在, 这些元素的 T_g/T_m 值较小^[2], 临界冷却速度较大, 当记录介质薄膜被擦激光照射发生晶化时, 非晶记录点中 Sb 或 Se 元素首先高速晶化, 与此同时, 这些微小晶粒起到“催化”其余非晶态区域晶化的作用, 加速了晶化过程。“催化”作用可能是由以下两个原因引起的: 一是高速晶化释放出了大量潜热使得记录点在晶化峰值温度附近滞留一定时间, 加速了残余非晶态区域的晶化过程, 二是高速生成的微小晶粒与残余非晶态的界面处产生拉应力, 缺陷等有利于晶化前线

向非晶态区域的推移, 也加快了残余非晶态区域的晶化过程(类似于爆炸析晶现象), 从而减短擦除时间。

5) 此外, 根据 DSC 分析可知, 对于 Ge-Sb-Te 系而言, 从亚稳相到稳定金相转变的活化能较高, 而实用的相变光记录写擦激光脉宽只有 100 ns, 功率也只有十几 mW, 因此具有立方结构的亚稳相将是相变光记录中唯一的生成相。介质在非晶态时近程序与其晶态的结构越接近, 析晶就越容易。非晶态属于各向同性, 而面心立方结构亚稳相也属于各向同性, 则擦除激光扫描信息道, 由非晶态结晶生成立方结构亚稳相时, 原子无须进行长程扩散, 因此从结构动力学角度亚稳相远较平衡相容易形成且结晶速度快^[7]。由于激光作用时间很短, 则亚稳相可能是唯一生成相; 另一方面, 亚稳相到稳定相转变活化能较

高,所以利用亚稳相进行信息记录稳定性是不成问题的;所以,这将兼顾相变光盘记录介质快速擦除及反复写/擦稳定性的多重要求.

6) 写入和擦除状态下反射反衬度定义为:

$$C = 2(R_c - R_a) / (R_c + R_a)$$

式中, R_c 为样品的擦除状态下(晶态)的反射率, R_a 为样品的写入状态下(非晶态)的反射率,由此,可算出各种记录介质的反衬度,如表 2 所示.

表 2 为各种记录介质的灵敏波段及反衬度. 由于信息读出激光波长一般为 800 nm 左右,故 800 nm 处反衬度是重点考察的对象. 表中也列出当波长为 800 nm 时介质的反衬度. 记录介质的信噪比与写入(非晶态)/擦除(晶态)反衬度密切相关,一般说来,如果要获得大于 45 dB 的信噪比,反衬度应在 20% 以上.

由表 2 可知,对于 SbSe 系而言,在短波段处,

各种合金都有较大的反衬度,预计,当激光波长较短时,可获得较大的信噪比,但当读出激光为 800 nm 时,反衬度或很小或为负值,另外,由 SbSe 记录介质反射率图谱可知,非晶态的光稳定性很不理想,随着波长的改变,反射率变化太快. 由此可见, Sb-Se 系统薄膜若不经优化设计就很难满足高性能光盘的技术要求. 而对于 Ge-Sb-Te 系合金,由表 2 结合反射率图谱可知,在各种波段处,合金都有较大的反衬度,且非晶态的光稳定性也较理想,随着波长的改变,反射率变化不大. 由于 Ge-Sb-Te 系记录介质相转变可能发生在非晶态与亚稳态之间,故考察其在 140 °C 退火后反衬度,表 1 表明,其反衬度仍大于 20%,预计,用 Ge-Sb-Te 系合金制成记录介质薄膜后将有着较大的信噪比,可满足相变光盘记录介质“可擦除性”的要求.

表 2 各种记录介质的灵敏波段及反衬度

Tab. 2 Sensitive wave range and contrast of various recording media

样品	灵敏波段/nm	灵敏波段反衬度/%	800 nm 处反衬度/%
SbSe	430~ 480	36	- 20
Sb ₂ Se ₃	380~ 500	33	- 45
SbSe ₂	580~ 620	42	2
GeSb ₂ Te ₄ (140 °C退火)	410~ 460	43	23
GeSb ₂ Te ₄ (220 °C退火)	450~ 500	47	30
GeSb ₄ Te ₄ (140 °C退火)	410~ 490	37	27
GeSb ₄ Te ₄ (220 °C退火)	460~ 520	40	28

4 结 论

1) Sb-Se 系合金 3 种组分非晶态薄膜 240 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明: SbSe 样品有 Sb 的析晶峰, SbSe₂ 样品有 Se 的析晶峰, 唯有符合化学计量比的 Sb₂Se₃ 样品全部是 Sb₂Se₃ 的共晶峰.

2) GeSb₂Te₄ 和 GeSb₄Te₄ 组分非晶态薄膜 140 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明: 符合化学计量比的 GeSb₂Te₄ 样品晶化时没有相分离现象, 全部是 GeSb₂Te₄ 的共晶峰, 而 GeSb₄Te₄ 样品除生成 GeSb₂Te₄ 外, 还有 Sb 的析晶峰. 亚稳晶相 GeSb₂Te₄ 为面心立方结构. GeSb₂Te₄ 和 GeSb₄Te₄ 样品 220 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明, 符合化学计量比的 GeSb₂Te₄ 样品晶化时没有相分离现象, 全部是

GeSb₂Te₄ 的共晶峰, 而 GeSb₄Te₄ 样品除生成 GeSb₂Te₄, 还有 Sb 的析晶峰. 此时, GeSb₂Te₄ 为六方(Hex)结构.

3) 对于 Sb-Se 系而言, 在短波段处, 合金具有较大的反衬度, 当读出激光为 800 nm 时, 反衬度或很小或为负值, 其非晶态的光稳定性很不理想, 随着波长的改变, 反射率变化太快. 由此可见, Sb-Se 系统薄膜若不经优化设计就很难满足高性能光盘的技术要求.

4) 对于 Ge-Sb-Te 系合金, 在各种波段处, 两种合金都有较大的反衬度, 当读出激光为 800 nm 时, 反衬度也大于 20%, 其非晶态的光稳定性也较理想, 随着波长的改变, 反射率变化不大. 用 Ge-Sb-Te 系合金制成记录介质薄膜后将有着较大的信噪比.

参考文献:

- [1] 戎霏伦, 司徒活, 张忠麟, 等. 光信息存储的原理、工艺及系统设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993. 45-70.
- [2] 张喜燕, 陈志武. 相变光盘记录介质材料及其特性[J]. 科学, 1999, 9: 49-50.
- [3] 周丽新. 可擦拭相变型光记录媒体[J]. 材料与社, 1993, 78: 89-95.
- [4] Jiang F, Okuda M. In-Se-Pb-based high speed reversible phase change optical recording films[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28 (supplement 28-3): 293-299.
- [5] Okuda M, Natio H, Matsushita T. Discussion on the mechanism of reversible phase change optical disk[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 37: 466-470.
- [6] Nobukuni N, Takashima M, Horic M. Microstructure changes in GeSbTe films during repetitious overwriting in phase-change optical recording[J]. J. Appl. Phys., 1995, 78: 6 980-6 988.
- [7] Hirota K, Ohbayashi G. PdGeSbTe alloy for phase change optical recording [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37: 1 847-1 851.
- [8] Feinleib J, Neufville J. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors [J]. Appl. Phys. Lett., 1971, 18(6): 254.
- [9] Yamada N, Ohno E, Akahira N. High speed over-writable phase change optical disk material[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26(26-4): 61-66.
- [10] Hou L, Gu D, Gan F. Thermal and laser-induced phase changes of TeSe-M (M= In, Sn, Sb) Thin films[J]. J. Non-Cryst. Solids, 1987, 95: 525-532.

Studies on Microstructures and Optical Properties of Sb-Se-based and Ge-Sb-Te-based Phase Change Optical Disc Recording Media

CHEN Zhi-wu¹, QIAO Cheng-li², ZHANG Xi-yan³, ZHANG Ying¹

(1. Dept. of Materials Science and Eng., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China;

2. Dept. of Chem., Keshan Teacher Collage, Keshan 161601, China;

3. Dept. of Materials Eng., Southwest Jiaotong Univ., Chengdu 610031, China)

Abstract: This paper systematically studies the structural transformation and optical properties before and after the phase transforms of the Sb-Se-based and Ge-Sb-Te-based phase-change optical disk recording media amorphous films, by using X-ray diffractometer and spectrometer. The result of the X-ray diffractometer shows that crystalline peak of Sb appears after SbSe amorphous film is annealed, crystalline peak of Se appears after SbSe₂ amorphous film is annealed, and eutectic peak of Sb₂Se₃ appears after stoichiometric Sb₂Se₃ amorphous film is annealed. The fcc metastable phase is formed first during the process of the annealing of GeSb₂Te₄ amorphous film, it will be transformed into hex stable phase when the annealing temperature increased. Along with the aforementioned transformations happened after the annealing of the GeSb₄Te₄, the crystalline peak of Sb also appears. While the testing result of the spectrometer proves that Sb-Se-based alloys in amorphous state does not has a satisfactory light stability, as its reflectivity changes significantly fast with the changes of the wavelength. As to the Ge-Sb-Te-based alloys, both of them enjoy a relatively high reflectivity at anywavelength segment, and possess an ideal light stability in amorphous state, no major change occurs in their reflectivity with the changes of the wavelength.

Key words: phase change optical disk; recording media; optics; films