

Sb—Se系和Ge—Sb—Te系相变光盘记录介质的热力学参数、微观结构及光学性能 *

陈志武^{1,5)} 胡乔生²⁾ 张颖¹⁾ 程璇³⁾ 张喜燕⁴⁾

1) 厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005

2) 赣南师范学院化学与化工系, 赣州 341000

3) 厦门大学化学系, 厦门 361005

4) 西南交通大学材料工程系, 成都 610031

5) 华南理工大学电子材料科学与工程系, 广州 510640

摘要 利用 DSC, X 射线衍射及分光光度计, 对 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结构的变化及光学性能进行了系统的研究。结果表明: 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 系的两种成分合金, 在各种波段处都有较大的反衬度, 其非晶态的光稳定性也比较理想, 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, 热力学参数, 光学, 薄膜

中图法分类号 O484.1, O484.4 **文献标识码** A **文章编号** 0412—1961(2003)07—0775—06

THERMODYNAMIC PARAMETERS, MICROSTRUCTURES AND OPTICAL PROPERTIES OF Sb—Se—BASED AND Ge—Sb—Te—BASED PHASE CHANGE OPTICAL DISC RECORDING MEDIA

CHEN Zhiwu^{1,5)}, HU Qiaosheng²⁾, ZHANG Ying¹⁾, CHENG Xuan³⁾, ZHANG Xiyan⁴⁾

1) Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

2) Department of Chemistry and Chemical Engineering, Gannan Teacher Collage, Ganzhou 341000

3) Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005

4) Department of Materials Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031

5) Department of Electronic Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640

Correspondent: CHEN Zhiwu, Tel: (0592)2181752, E-mail: chenzw75@sina.com

Manuscript received 2002-09-05, in revised form 2002-12-23

ABSTRACT Thermodynamic parameters, the structural transformation and optical properties before and after the phase transforms of amorphous films of Sb—Se-based and Ge—Sb—Te-based phase change optical disk recording media were studied by using DSC, X-ray diffraction and spectrometer. The results show that Sb—Se-based alloys in amorphous state have not a satisfactory light stability, as its reflectivity changes significantly fast with the change of the wavelength. The Ge—Sb—Te alloys with two compositions have a relatively high reflectivity at any wavelength segment, and possess an ideal light stability in amorphous state, no obvious change occurs in their reflectivity with the changes of the wavelength.

KEY WORDS phase change optical disk, recording media, thermodynamics, optical recording, thin film

相变光盘存储介质是目前最重要的可直接重写光盘

存储介质^[1], 在直接重写过程中, 要求光盘在写 / 擦脉冲激光的反复作用下, 始终保持 50 dB 左右的信噪比, 这就对记录介质提出了很高的要求^[2]. 自 Feinleib 等^[3]首次报道硫系合金薄膜适合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 20 世纪 80 年代以后, 日

* 收到初稿日期: 2002-09-05, 收到修改稿日期: 2002-12-23

作者简介: 陈志武, 男, 1975 年生, 博士生

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, 取得了一系列的进展, 例如: Sb–Se, Te–Se–M, In–Sb–M, Ge–Sb–Te 系等都是上世纪末期研究较多的体系^[3–9], 其中 Yokota^[9] 报道了 Ge–Sb–Te 材料光记录特性, Wang 等^[5] 和 Okuda 等^[6] 分别报道了 Sb–Se–M 和 In–Sb–M 材料的光学特性。

用蒸发、溅射等方法气相沉积的记录介质薄膜大多为非晶态^[1], 是不稳定的, 将通过结构弛豫向自由能更小的稳定态过渡。为使介质稳定在一定的状态, 要通过初始化过程, 或者通过晶化过程进入结晶态(C态), 或者通过玻璃化过程进入玻璃态(G态)。相变光盘在写入信息时, 介质要吸收较高的能量, 克服势垒, 从晶态进入玻璃态; 擦除信息时, 介质要克服势垒即晶化激活能, 从玻璃态回到晶态。激活能越大, 晶化温度越高, 非晶态的稳定性就越好, 但材料激活能不能太高, 否则要求擦除激光的功率太大, 不易达到^[2], 所以选择光盘材料时, 晶化温度 T_x 和晶化激活能 E_a 是两个非常重要的参数。此外, 介质的结晶速度亦至关重要, 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。

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^[1,2,4–7]。

1 实验方法

各非晶态薄膜样品由射频磁控溅射制得^[1]。多晶 Sb–Se 系和 Ge–Sb–Te 系记录介质合金靶材用石英管真空保护熔炼技术及粉末压制技术制得。溅射时净输入功率为 200 W, 溅射前抽真空至 4×10^{-4} Pa, 然后通高纯氩气使溅射气压保持 5.33×10^{-1} Pa。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度约为 1 μm, 用作光谱测量的样品膜厚度约为 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, 要求样品为非晶态粉末。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样品的晶化温度。

根据 DSC 测试的结果, 将 Sb–Se 系非晶态薄膜进行 240 °C 退火; 而 Ge–Sb–Te 系合金采用 140 和 220 °C 两个退火温度, 退火时间为 30 min, 样品充高纯氩气保护。用上述热处理工艺模拟介质薄膜被激光照射后发生的组织变化^[1,3,8–10]。

采用 Rigaku D/Max–3C X 射线衍射仪分析了样

品的晶体结构 ($\text{Cu}K\alpha$, 40 kV, 35 mA, 扫描参数为 $0.3^\circ/\text{min}$)。在 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

表 1 给出了不同升温速率 $\dot{\theta}$ 下各样品的晶化温度 θ_c 的测试(DSC)结果。图 1 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。图 2 示出 GeSb_2Te_4 和 GeSb_4Te_4 组分非晶态薄膜在 140 和 220 °C 退火后的 X 射线衍射谱。图 3 为样品 SbSe 和 GeSb_2Te_4 的反射率谱。

表 1 不同升温速率下各样品的晶化温度

Table 1 Crystallization temperature θ_c of various samples at different elevating rates $\dot{\theta}$

Sample	$\dot{\theta}$ °C / min	θ_c , °C	
		Peak 1	Peak 2
SbSe	10	214.4	
	20	219.8	
	30	221.8	
SbSe_2	10	211.5	
	20	216.8	
	30	219.3	
Sb_2Se_3	10	212.8	
	20	218.1	
	30	219.8	
GeSb_2Te_4	10	131.1	194.8
	20	136.7	199.5
	30	139.8	202.5
GeSb_4Te_4	10	140.5	191.8
	20	144.4	197.1
	30	146.4	200.2

3 分析与讨论

3.1 晶化动力学和热力学原理

根据 Johnson–Mehl–Avrami 公式^[5]

$$\varphi = 1 - \exp[-(vt)^n] \quad (1)$$

式中, φ 为晶化体积分数, v 为晶化速率, t 为时间, n 为相转变方式指数。 v 可表达为

$$v = v_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

式中, v_0 为频率因子, Hz; k 为 Boltzmann 常数; E_a 为原子晶化激活能, eV; T 为热力学温度, K。

由式(1)可得

$$(vt)^n = -\ln(1 - \varphi)$$

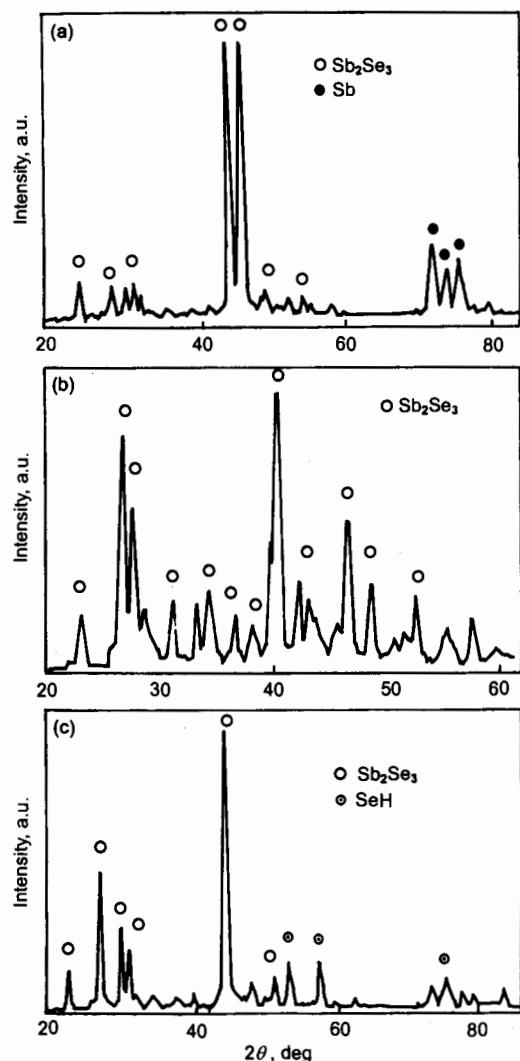


图 1 3 种组分 Sb-Se 非晶态薄膜 240 ℃退火后的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the Sb-Se-based amorphous films with compositions of SbSe (a), Sb₂Se₃ (b) and SbSe₂ (c) after annealing at 240 ℃

即

$$n \ln v + n \ln t = \ln[-\ln(1 - \varphi)] \quad (3)$$

将式 (2) 代入式 (3), 有

$$n \ln v_0 - nE_a/kT + n \ln t = \ln[-\ln(1 - \varphi)]$$

即

$$\ln v_0 = \ln[-\ln(1 - \varphi)]/n + E_a/kT - \ln t \quad (4)$$

假设结晶为一维生长, 即 $n=2$ ^[4], 由式 (4) 可分别导出在高温 (晶化温度以上) 以及室温下 $\lg v_0$ 和 E_a 的关系式。

(1) 高温下, 设 $T = 513$ K (240 ℃), $t = 200$ ns, $\varphi=99\%$ (表示非晶玻璃态在擦激光照射下, 于 240 ℃时发生高度晶化, 晶化率达到 99% 时所需的时间只要 200 ns,

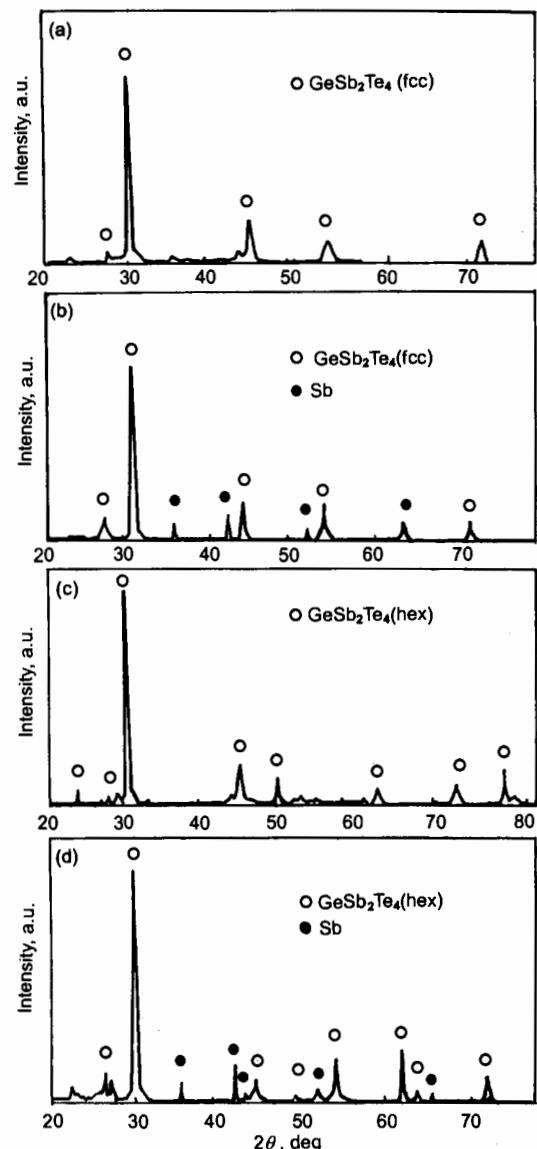


图 2 Ge-Sb-Te 系非晶态薄膜在 140 和 220 ℃退火后的 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the Ge-Sb-Te-based amorphous films with compositions of GeSb₂Te₄ (a, c) and GeSb₄Te₄ (b, d) after annealing at 140 ℃ (a, b) and 220 ℃ (c, d)

满足此式则材料能够进行快速擦除), 则

$$\lg v_0 = 9.638E_a + 7.0258 \quad (5)$$

(2) 室温下, 设 $T=293$ K (20 ℃), $t=10$ a, $\varphi=1\%$ (表示相变光盘在室温下, 发生 1% 微量晶化所需的时间为 10 a, 满足此式则相变光盘能够长久保存), 则

$$\lg v_0 = 17.200E_a - 9.498 \quad (6)$$

根据式 (5, 6) 作出的 $\lg v_0 - E_a$ 关系曲线见图 4。从图可见, 曲线交点所对应的 E_a 值可同时满足快速擦

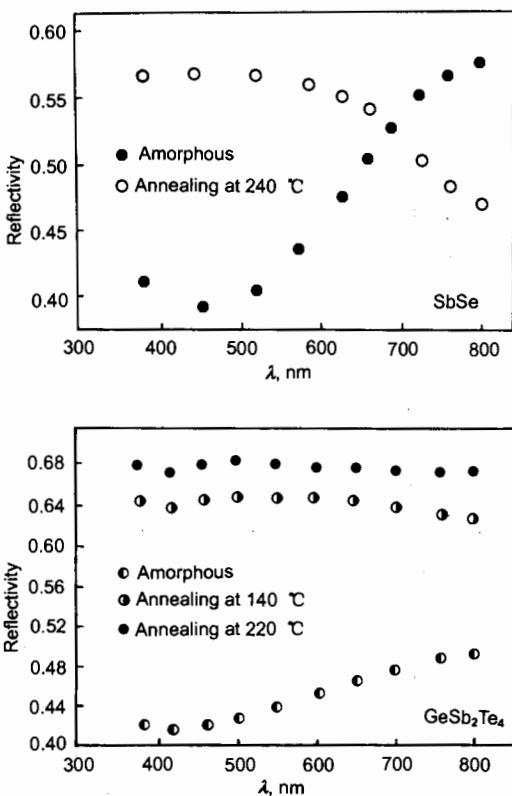


图 3 样品 SbSe 和 GeSb_2Te_4 的反射率谱

Fig.3 Reflectivity spectra of SbSe and GeSb_2Te_4 samples

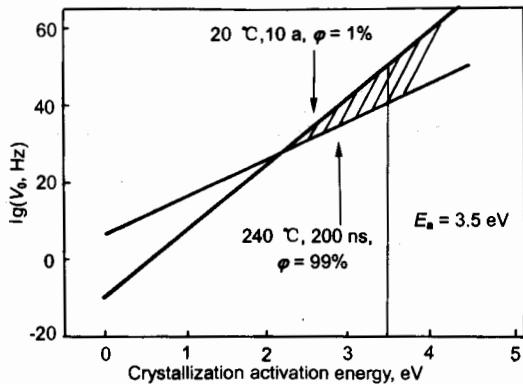


图 4 室温 (20 °C) 和高温 (240 °C) 条件下晶化速率与晶化激活能的关系

Fig.4 The dependence of crystallization velocity and activation energy at 20 and 240 °C from Eqs.5, 6

除^[4]以及高稳定这两个要求，表明材料应具有最低晶化激活能。

对于相变光盘而言，在其擦写过程中光盘高速旋转，聚焦的激光束照射在某一特定点的时间仅为几百纳秒，若想在光盘的一次旋转中完成擦拭的动作，材料势必需在几百纳秒的时间内完全结晶^[1]，则材料晶化激活能不能太高，否则要求擦除激光的功率太大，不易达到^[2]，考虑到实际使用的激光功率为几毫瓦到几十毫瓦，所以 E_a 的最

大值应小于 3.5 eV^[4]。如相变光盘材料 E_a 位于图 4 中斜线部分时，预计能同时满足光盘快速擦除和高稳定两个要求。

3.2 数据处理

由于升温速率对 DSC 峰顶温度的影响服从于以下 Kissinger 关系式^[5]

$$\ln(\dot{T}/T_m^2) = -E_a/(kT_m) \quad (7)$$

式中， \dot{T} 为升温速率，K/min； T_m 为对应的 DSC 峰顶温度，K。

选择不同的升温速率作 DSC 曲线，找出对应的晶化峰顶温度，以 $\ln(\dot{T}/T_m^2)$ 为纵坐标，以 $-1/(kT_m)$ 为横坐标作图，所得到的直线斜率即为材料的晶化激活能。根据表 1，可求出各材料的 E_a 值，如表 2 所示。

表 2 各样品的晶化激活能

Table 2 The crystallization activation energies (E_a) of various samples

Sample	Metastable phase	Stable phase (eV)
SbSe		1.57
SbSe_2		2.10
Sb_2Se_3		3.03
GeSb_2Te_4	1.88	2.35
GeSb_4Te_4	2.19	2.67

3.3 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 240 °C 时，样品中 SbSe 有 Sb 相析出，样品 SbSe_2 中有 Se 相析出，唯有符合化学计量比的样品 Sb_2Se_3 晶化时没有相分离现象，全部是 Sb_2Se_3 相的衍射峰。各样品主要生成相皆为 Sb_2Se_3 。 Sb_2Se_3 为斜方晶体结构，其晶格常数为： $a=1.157$ nm, $b=1.170$ nm, $c=3.998$ nm. $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

(2) 由图 2a 可以看出，符合化学计量比的样品 GeSb_2Te_4 ，当其非晶态薄膜加热至 140 °C 时，没有相分离现象，全部是 GeSb_2Te_4 的衍射峰；而样品 GeSb_4Te_4 除生成 GeSb_2Te_4 以外，还有 Sb 的衍射峰（图 2b）。 GeSb_2Te_4 为面心立方结构，其晶格常数 $a=0.602$ nm。由图 2c 可以看出，符合化学计量比的样品 GeSb_2Te_4 非晶态薄膜加热至 220 °C 时，没有相分离现象，全部是 GeSb_2Te_4 的衍射峰，且 fcc 亚稳相消失，此时生成的为六方结构稳定相；而样品 GeSb_4Te_4 除生成六方结构 GeSb_2Te_4 ，还有 Sb 相析出（图 2d）。六方 (hex) 结构的 GeSb_2Te_4 的晶格常数为： $a=b=0.421$ nm, $c=4.060$ nm. $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。

(3) 对于 Sb-Se 系材料，仅在温度为 220 °C 左右时出现一个放热峰（表 1），这表明 Sb-Se 系非晶粉末在加热过程中，只发生从非晶态到晶态的转变，则保证了相变光盘的反复写 / 擦稳定性。从表 2 数据可以看出，介质的组

分不同, 其晶体激活能 E_a 相差很大, 符合化学计量比的 Sb_2Se_3 , 其 E_a 值最大 (为 3.03 eV), SbSe 以及 SbSe_2 的 E_a 值分别为 1.57 及 2.10 eV, 根据下式^[1]

$$\ln \tau = E_a / (nkT) + Q \quad (8)$$

式中, τ 为弛豫时间。可以看出, Sb-Se 系材料制成相变光盘后, 其记录态 (非晶玻璃态) 在室温下, 其 τ 值按 $\text{Sb}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{SbSe}_2 \rightarrow \text{SbSe}$ 顺序逐渐减少, 即室温稳定性减弱, 这将直接影响到光盘的存储寿命。对于 Sb-Se 系材料, 在符合化学计量比的 Sb_2Se_3 中添加少量的 Sb 及 Se 元素后, 其晶化激活能明显降低, 这是由于晶态 Sb, Se 和非晶态的 Sb, Se 的键数都是 3^[7], 而且其最近邻原子间距相同, 析晶时, Sb 及 Se 原子只需做较小移动或键角做很小变动即可。综上所述, 由 Sb-Se 系材料制成相变光盘后, 反复写 / 擦稳定性较好, 其储存寿命将按 $\text{Sb}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{SbSe}_2 \rightarrow \text{SbSe}$ 顺序递减。

对于 GeSb_2Te_4 与 GeSb_4Te_4 材料, 分别在 140 及 200 °C 左右各出现一个放热峰 (表 1), 加热速度不同放热峰出现的温度略有差别, 这表明在加热过程中, 发生了两种转变, 即从非晶态到亚稳晶态以及亚稳晶态与稳定晶态之间的相互转换。而对于 GeSb_2Te_4 材料而言, 由表 2 可以看出, 非晶态到亚稳晶态转变的 E_a 值为 1.88 eV, 远较从亚稳晶态转变至晶态的 E_a 值 (2.35 eV) 小。则 GeSb_2Te_4 记录介质薄膜, 当其实际使用时, 因擦写激光脉冲宽度小于 1 μs, 激光功率为 16 mW, 只有亚稳晶态生成^[2], 即相变只在非晶态与亚稳晶态之间进行, 这就保证了材料高的擦除速度, 但由于亚稳态的晶化温度较低, E_a 值也较小, 其室温稳定性较差。另外, 利用亚稳晶相进行光存储的一个主要问题是, 经过反复写擦操作后, 将有可能引发少量稳定晶相的生成, 引起噪声增大^[3]。由 GeSb_4Te_4 的测试结果可发现, 添加少量 Sb 元素可抑制稳定晶相的生成, 从它的 DSC 测试结果可以看到, 从非晶态转变至亚稳晶相的晶化温度 T_x 及激活能 E_a , 相比 GeSb_2Te_4 而言都有所增加, 则室温稳定性得到增强, 而亚稳晶态 → 稳定晶态的 E_a 值达到 2.67 eV, 这说明从亚稳晶态到晶态转变势垒很大, 这将有利于抑制稳定相的生成, 使转变只发生在非晶态 → 亚稳晶态之间。从 XRD 测试结果可知, 亚稳相具有立方结构。介质在非晶态时近程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来看, 亚稳相远较平衡相容易形成且结晶速度快^[8]。综上所述, GeSb_4Te_4 作为记录介质材料, 将兼顾相变光盘室温稳定性、快速擦除及反复写 / 擦稳定性的多重要求^[9]; GeSb_2Te_4 材料, 不能保证反复写 / 擦稳定性, 记录态 (即非晶玻璃态) 室

温稳定性也较差, 预计相变光盘将不能长久保存。

(4) XRD 结果说明, 组分远离化学计量比的样品 SbSe , SbSe_2 和 GeSb_4Te_4 , 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, 由这 3 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样品 Sb_2Se_3 和 GeSb_2Te_4 其在晶化过程中没有相分离, 只有单一晶化相。则由这两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, 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^[4]。对于样品 SbSe , SbSe_2 , GeSb_4Te_4 而言, 有多余的 Sb 元素或者 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”作用可能是由于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沿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) 写入和擦除状态下反射反衬度定义为

$$C = 2(R_c - R_a)/(R_c + R_a) \quad (9)$$

式中, R_c 和 R_a 分别为样品在擦除状态 (晶态) 和写入状态 (非晶态) 下的反射率。由此可计算出各种记录介质的反衬度, 其数值及相应的灵敏波段如表 3 所示。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, 其相应数值亦列于表 3 中。

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 3 可知, 对于 Sb-Se 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; 但当激光波长 $\lambda = 800$ 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 Ge-Sb-Te 系合金, 由表 3 结合反射率图谱可知, 在各种波段处都有较大的反衬度, 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,

表 3 各种记录介质的灵敏波段及反衬度
Table 3 Sensitive wave range and contrast (C) of various recording media

Sample	Sensitive wave range nm	Contrast at sensitive	$C, \%$
		wave range, %	(at $\lambda=800$ nm)
SbSe	430—480	36	-20
Sb_2Se_3	380—500	33	-45
$SbSe_2$	580—620	42	2
$GeSb_2Te_4$ (annealing at 140 °C)	410—460	43	23
$GeSb_2Te_4$ (annealing at 220 °C)	450—500	47	30
$GeSb_4Te_4$ (annealing at 140 °C)	410—490	37	27
$GeSb_4Te_4$ (annealing at 220 °C)	460—520	40	28

故考察其在 140 °C 退火后的反衬度, 从表 3 可见, 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较大的信噪比, 可满足相变光盘记录介质“可擦除性”的要求。

4 结论

(1) 对于 Sb-Se 系合金, 仅仅在温度为 220 °C 左右的时候出现一个放热峰, Sb_2Se_3 , SbSe 和 $SbSe_2$ 的晶化激活能分别为 3.03, 1.57 和 2.10 eV。Sb-Se 系材料作为记录介质制成相变光盘后, 其储存寿命将按 $Sb_2Se_3 \rightarrow SbSe_2 \rightarrow SbSe$ 顺序递减。

(2) 对于 $GeSb_2Te_4$ 与 $GeSb_4Te_4$ 合金, 分别在 140 及 200 °C 左右各出现一个放热峰, 加热速度不同放热峰出现温度略有差别。 $GeSb_2Te_4$ 形成亚稳晶态与稳定晶态的激活能分别为 1.88 和 2.35 eV; $GeSb_4Te_4$ 形成亚稳晶态与稳定晶态的激活能分别为 2.19 和 2.67 eV。

(3) Sb-Se 系合金 3 组分非晶态薄膜 240 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明: 样品 SbSe 有 Sb 相的衍射峰, 样品 $SbSe_2$ 有 Se 相衍射峰, 唯有符合化学计量比的样品 Sb_2Se_3 全部是 Sb_2Se_3 的衍射峰。

(4) $GeSb_2Te_4$ 和 $GeSb_4Te_4$ 组分非晶态薄膜在 140 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明: 符合化学计量比的样品 $GeSb_2Te_4$ 晶化时没有相分离现象, 全部是 $GeSb_2Te_4$ 的衍射峰; 而样品 $GeSb_4Te_4$ 除生成 $GeSb_2Te_4$ 外, 还有 Sb 的衍射峰。亚稳晶相 $GeSb_2Te_4$ 为面心立方结构。样品 $GeSb_2Te_4$ 和 $GeSb_4Te_4$ 在 220 °C 退火后的 X 射线衍射谱表明: 符合化学计量比的样品 $GeSb_2Te_4$ 晶化时没有相分离现象, 全部是 $GeSb_2Te_4$ 的衍射峰, 而样品 $GeSb_4Te_4$ 除生成 $GeSb_2Te_4$, 还有 Sb 的衍射峰。此时,

$GeSb_2Te_4$ 为六方 (hex) 结构。

(5) 对于 Sb-Se 系而言, 在短波段处, 合金具有较大的反衬度; 当激光波长为 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。

(6) 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; 当激光波长为 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较大的信噪比。

参考文献

- [1] Rong A L, Situ H, Zhang Z L. *Theory, Technology and System Design of Optical Recording Media*. Beijing: Defence Industry Press, 1993: 45
(戎雷伦, 司徒活, 张忠麟. 光信息存储的原理、工艺及系统设计. 北京: 国防工业出版社, 1993: 45)
- [2] Zhang X Y, Chen Z W. *Mater Rev*, 2000; 14(11): 32
(张喜燕, 陈志武. 材料导报, 2000; 14(11): 32)
- [3] Feinleib J, de Neufville J, Moss S C, Ovshinsky S R. *Appl Phys Lett*, 1971; 18: 254
- [4] Zhou L X. *Mater Soc*, 1993; 78: 89
(周丽新. 材料与社会, 1993; 78: 89)
- [5] Wang H, Jiang F S, Gan F X. *J Non-Cryst Solids*, 1989; 112: 291
- [6] Okuda M, Natio H, Matsushita T. *Jpn J Appl Phys*, 1992; 31(2B): 466
- [7] Nobukuni N, Takashima M, Ohno T, Horie M. *J Appl Phys*, 1995; 78: 6980
- [8] Hirota K, Ohbayashi G. *Jpn J Appl Phys*, 1998; 37: 1847
- [9] Yokota R. *Jpn J Appl Phys*, 1989; 28: 1407
- [10] Hou L S, Gu D H, Gan F X. *J Non-Cryst Solids*, 1987; 95: 525