

非晶态—晶态相变型光盘记录介质

冯嘉猷 柳百新 和志刚 范毓殿

(清华大学工程物理系)

一、光盘及其记录介质

自1972年 Philips 和 MCA 公司发表有关光学式电视唱片的研究工作以来,随着光束控制技术和激光器的发展,以及社会需要记录和处理的信量迅速增加,人们对光盘的关注就从能放图象的唱片转到了作为存储和管理各种数字化信息的介质的应用领域。目前,世界上已有60多家公司对光盘进行了广泛的研究。光盘存储器生产正在发展成为一个大型工业部门。

光盘存储信息是将经过精细聚焦并受到所需记录信息调制的微米级激光束,照射到高速旋转的圆盘上,使盘上记录介质的光学性质发生与信息相应的变化。读出时,只要以大约相当于记录功率1/10的激光束照射记录介质,探测反射光参数的变化,即可再现出存储的信息。与磁带和磁盘等磁存储器相比,光盘的记录和读出是非接触的,记录介质和记录读取头都不会因磨损而劣化。此外,光盘最主要的特征是记录密度高和容量大。大型光盘每信息位占据的最小的面积已经达到 1.3×1.6 (位距 \times 道距) $\approx 2 \mu\text{m}^2$ 。一张直径为30 cm的光盘(双面)记录容量可达 4×10^{10} 位,比电子计算机用的IBM 3380温盘高一个数量级。在1987到1990年间,磁盘记录密度的极限值将是 $\sim 5 \times 10^7$ 位/ cm^2 ,而光盘记录最大密度为 $\sim 5 \times 10^9$ 位/ cm^2 ,后者可以维持比前者高100倍的密度水平。国家专利局每年进口世界专利索引52万条目,只需一张直径为30 cm的光盘即可存储。1983年,我国出版图书3.5万种,这只要100张30 cm光盘即可全部存入。

光盘按其功能可分为只读式、写读式(DRAW)和可逆式三种。只读式光盘是将信息预先以凹点的形式记录在介质上,制成高质量的母盘,然后以此母盘复制而成,用户不能自行写入信息。它主要应用于激光数字式音频和视频唱片,并且目前已经商品化。写读式光盘采用永久性记录介质,也称为随录随读介质。它可由用户直接写入信息,并可立即读出,但不能擦除和重录。这种光盘的实验室研究阶段已基本完成,文件存档或数据外存系统已开始商品化。写读式光盘的不可擦除不一定是缺点,在作为永久记录使用时甚至还是一个优点。可逆式光盘是通过激光引起介质的可逆的状态变化来记录信息的,因而能对记录的信息进行擦除和改写,可以象磁盘那样满足大容量随机存取的需要。可逆式光盘的研制起步最早,但由于记录介质问题较多,至今仍处于实验室研究阶段,尚未商品化。目前,重点开发研究的是写读式和可逆式光盘。

研制光盘的技术关键之一是寻找适当的记录介质和制备工艺。对记录介质的要求是:(1)记录介质宜是厚度在1000 Å左右的薄膜,能以 2×10^{-2} J/ cm^2 的曝光量进行记录,以便提高光盘转速,使数据传输率大于1 Mb/s;(2)介质膜结构致密均匀(晶粒小或非晶),受热后晶粒长大趋势小,激光记录斑点可聚焦成1 μm左右,存储密度大于 5×10^6 b/ cm^2 ,并减小晶界引起的噪声;(3)介质膜的记录和非记录位的光反射率差大于20%,读出时的信噪比高于50 dB;(4)介质膜缺陷密度小,要求经编码数据校正后,信息误码率小于 10^{-12} ;(5)记录介质能耐高温和湿气侵蚀,经多次读出和操作后不变质,寿命期不少于十年;(6)对可逆式光盘记

录介质,还要求记录和擦除速度快,其中书写时间短于 100 ns,擦除时间短于 1 μs,擦写次数高于 10⁶ 次;(7)具有逐个字节擦除作用,并且擦除作用要不同于书写过程,以确保擦除和书写之间不混淆。

根据激光束作用下记录介质物理状态的变化,可以把光盘记录介质分为两大类:一类是形状变化类介质,另一类是结构变化类介质。

对形状变化类介质,书写数据的一种方法是在介质表面上烧孔^[1]。当光敏层位于反射层之上时,顶层烧孔将有较强的反射。另两种方法是在介质上形成气泡^[2],或在介质表面腐蚀出微小网纹,再进行局部熔平^[3]。这两种方法都是利用光的散射差来读出数据。形状变化类介质记录时要求激光功率大,而且灵敏度不够高,一般用于制作写读式光盘。

结构变化类介质的特点是利用激光束使某些材料发生相变,从而引起光学参数的变化。相变的机制有三种:(1)半导体—金属相变。据美国 ATC 研究^[4],VO₂ 介质在 65℃ 左右产生半导体和金属相的可逆转变,转变循环 10⁸ 次仍不退化,且有很大的光反射率差,但介质使用环境温度较高,在室温下会自行转变,把记录信息抹去。(2)晶态 I—晶态 II 相变。日立公司发表的 Ag-Zn 光记录合金^[5],可随温度在体心立方和六方两种晶体结构之间发生可逆变化,两种结构具有不同颜色,即不同的光反射率。现已实现的擦除写入达几千次。另外,日本富士通公司研究的 InSb 可逆式光盘^[6]是两种不同成分的晶体相转变。(3)非晶态—晶态相变。这是目前研制可逆式光盘的最有希望的记录介质之一,也是本文要介绍的重点。

二、非晶态—晶态相变型介质的物理特性

非晶态—晶态相变型介质多是硫属非晶态半导体材料。硫属非晶态半导体是窄禁带半导体,其价带和导带之间的能隙为 0.2—3 eV,相应于光学范围的光子能量。非晶态的自由能比

晶态的高,但由于存在势垒,在一定的温度下两种状态都是稳定的。图 1 为非晶态—晶态相变过程中的能量变化模型。非晶态与晶态半导体的近程序是相同的,这就使得二者的能带结构相似,本征吸收谱相近,但本征吸收限位置有些移动。当用低功率激光对非晶态介质进行缓慢加热,随后又缓慢冷却时,介质就由非晶态向晶态结构转变,同时引起本征光吸收限向低能方向平移。这种平移会使介质透光率减弱(称为“光黑化”)。如用高功率激光对介质急剧加热,随后骤然冷却,介质就会由晶态向非晶态结构转变,透光率增加(称为“漂白”)。上述结构变化是可逆的。可逆的结构和光学性质的变化是非晶态—晶态相变型介质在光盘中应用的物理基础。但从 1969 年提出光致结构变化以来,人们尚未对这类变化的机理提出统一解释。激光诱导的相变也许可以归结为与热处理等价的效应,但有一种解释认为结晶化的速度受产生的自由载流子数的影响,而不是只受吸收的总能量的影响。对机理的解释,人们尚需进行系统的实验和理论研究,探讨激光与介质相互作用的规律。

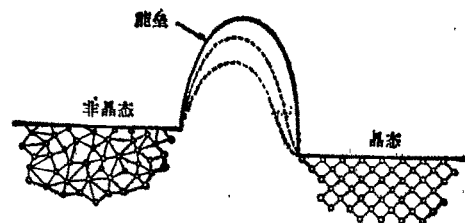


图 1 非晶态—晶态相变能量变化模型

非晶态—晶态相变型记录介质有两个主要特性。一是记录灵敏度高,可用小功率二极管激光器来代替气体激光器。气体激光光学记录系统需要外光调制器,而二极管激光器可直接被输入信号调制,因而它与气体激光器相比体积较小。二是由于介质无形变,信息位形状精度高,故能得到较高的信噪比。用非晶态—晶态相变型记录介质制作的写读式光盘已商品化,主攻方向是可逆式光盘。目前已经研究的非晶态—晶态相变型介质有 Sb₂Se₃^[7], TeO₂^[8],

Ga_xSe_{1-x} ^[9], $Sn-Te-Se$ ^[10] 等。下面将具体介绍 Sb_2Se_3 和 TeO_2 两种硫属半导体光盘记录介质。

三、 Sb_2Se_3 薄膜

Sb_2Se_3 是以共价结合为主的硫属半导体，它很容易用气相淀积法制得非晶态薄膜。这是因为共价键物质晶态时原子密度一般较小，从无序原子排列转变为晶态所需的活化能大；共价键物质蒸发时多以原子团飞出，这些原子团比单原子在基板上运动困难，阻碍了原子的再排列。C. Wood^[11] 等采用双电子枪共蒸的方法，在一块常温的基板上制备了成分连续变化的 Se-Sb 系薄膜。经 X 光衍射测定，除极富 Sb 区外，在很宽的成分范围内都得到了非晶态薄膜。图 2 是 Se-Sb 系非晶薄膜成分与能隙宽度的关系曲线，随着 Se 含量的增加，能隙从 ~ 0.4 eV 连续变化到 ~ 1.9 eV，在 Sb_2Se_3 成分附近则出现了一个突变。能隙宽度随成分连续变化，说明 Se-Sb 结合是满足化合价的要求，而不是作为施主或受主杂质出现的。Sb 添加到非晶 Se 中，会使 Se 线性聚合链分叉，形成交链网络结构，并构成结合力较强的共价键。非晶 Sb 膜在室温下就晶化，非晶 Se 膜的晶化温度为 $\sim 100^\circ\text{C}$ 。在非晶 Se 膜中添加 Sb，会使晶

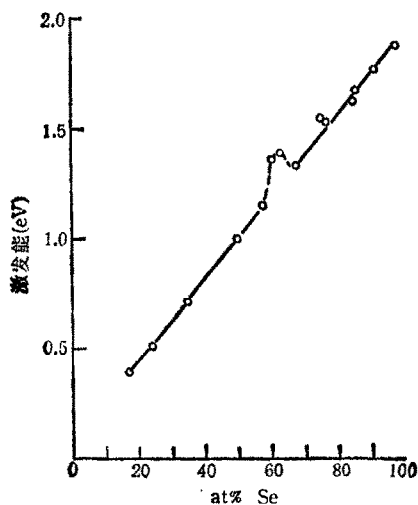


图 2 Se-Sb 系薄膜成分与能隙宽度的关系曲线

化温度上升。而 Sb_2Se_3 的晶化温度最高，为 170°C ^[12]，这和光隙突变出现在 Sb_2Se_3 成分附近有关。从冶金学观点来看， Sb_2Se_3 是 Se-Sb 系唯一的等成分溶解相，可见化合物薄膜的非晶态稳定性高。

非晶态原子排列只在一定范围内存在短程有序。光辐照或者加热之后，非晶态转变为晶态，原子排列有序化，各原子对光线的散射的叠加效果也就随之变化。这就造成薄膜在非晶态—晶态相变前后的透射率和反射率有很大差别。总之，非晶态 Sb_2Se_3 薄膜具有较好的稳定性，转变温度在 200°C 以下，并且转变后能隙减小约 0.2 eV，光学特性变化幅度很大。所以，当采用低输出功率激光器进行记录时，这是一种很适用的记录介质。

作者所在的薄膜研究小组曾用自制的 Sb_2Se_3 合金粉末，采用蒸镀的方法制备非晶态薄膜^[13]。对蒸镀在盖玻片上的 700 \AA 厚介质膜进行室温至 230°C 的热退火处理，在每个温度点保温约 5 分钟。用单模稳频 He-Ne ($\lambda = 6328\text{ \AA}$) 作光源测定各介质膜样品的透射率，得到的透射率与退火温度关系如图 3 所示。由图可见， Sb_2Se_3 膜的透射率从退火前的 32% 变化到退火后的 7%，变化幅度达 25%。电子衍射分析表明，膜的光学特性改变是由于产生了热处理引起的非晶态—晶态相变，相变温度为 130°C 。用能量为 2.34 MeV 的 He 离子进行卢瑟福背散射分析，得到了如图 4 所示的 700 \AA 膜厚样品的背散射能谱。计算得到的薄膜成分

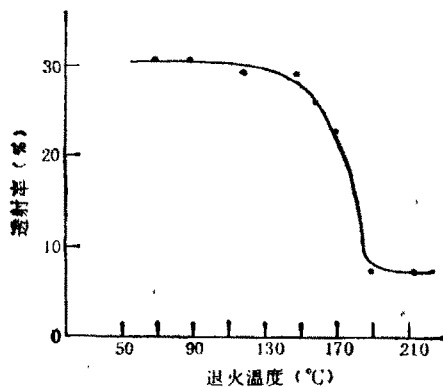


图 3 Sb_2Se_3 膜 (700 \AA) 透射率与退火温度关系

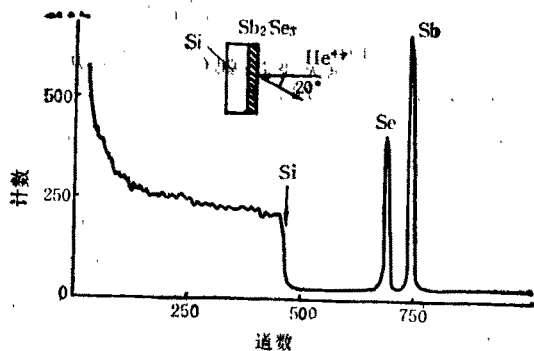


图4 Sb_2Se_3 (700 Å) 膜的后散射能谱

为 $Sb:Se = 1:1.46$ 。这说明由于在蒸发温度下 Sb 的饱和蒸汽压高于 Se ，用 Sb_2Se_3 合金粉末蒸镀得到的薄膜出现成分分馏现象。尽管如此，薄膜仍具有 Sb_2Se_3 结构，过量的 Sb 只使晶化温度略有降低，并未严重改变薄膜的光学特性。

实用光盘将使用二极管激光器作光源。二极管激光器的输出功率经光学系统的衰减，达到记录介质表面时只有 5—6 mW。采用单层 Sb_2Se_3 膜作记录介质，膜所能吸收的能量是很低的。如果增加膜的厚度来增加吸收，那么膜的热容量也随之增加，这将使膜的温度难以升到转变温度。为了增加光能吸收和提高膜温，以获得较高吸收效率，必须限制膜的透射率和反射率；而要获得高的重放灵敏度，记录前后的反射率之差必须大于 20%。一种方法是采用双层膜结构。我们试验的双层膜光盘结构（见图 5）是在 0.17 mm 厚的玻璃片上，先镀上一层 600 Å 的 Sb_2Se_3 膜，再镀上一层 300 Å 的 $InSb$ 膜。玻璃基片既是膜的载体又是膜的保护层。

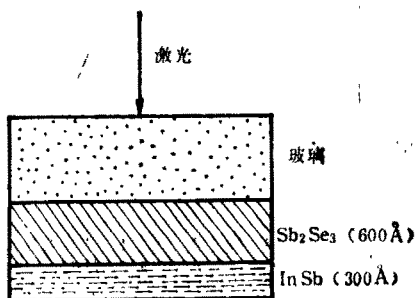


图5 双层膜光盘结构

在内表面，激光束被聚焦成直径约 $1 \mu m$ 的光斑，而在外表面，激光束直径大到 1 mm。因此，即使在光盘表面存在尺寸为 $20 \mu m$ 的尘埃，也不会出现记录误码，这是因为由光散射引起的光能损耗的影响是十分微弱的。在图 5 中，中间层 Sb_2Se_3 是光学变化层，其结构的变化引起整个双层膜介质系统反射率的变化。 $InSb$ 层不仅是反射层，而且还是绝热层，因为 $InSb$ 的光吸收系数大而热导率低。这样，在记录信息时，激光斑点热扩散较慢，影响区小，容易使膜温升高，促使 Sb_2Se_3 结构转变。经用 $He-Ne$ 激光器测定，玻璃/ Sb_2Se_3 (600 Å)/ $InSb$ (300 Å) 双层膜样品的反射率从初始的 12.2% 上升到热转变后的 34.4%。

日本索尼公司试制了一种适用于视盘系统的写读式光盘。它采用玻璃/ Sb_2Se_3 (400 Å)/ Bi_2Te_3 (400 Å) 双层膜结构。光盘直径为 30 cm，转速为 1800 转/分钟，记录斑点直径为 $1 \mu m$ ，记录功率密度为 $5 \times 10^3 W/cm^2$ ，传输率为 2 Mb/s，信噪比 C/N 在 60 dB 以上。

四、 TeO_x 薄膜

碲是硫属半导体，它具有独特的物理性能，如熔点低、导热率低、光能吸收系数大等。纯碲晶态和非晶态的吸收限能隙分别为 0.4 eV 和 0.8 eV，从晶态向非晶态转变时的折射率从 5.3 减小至 3.3，相应的反射率降低约 40%。但是碲的非晶相很不稳定，在 $10^\circ C$ 以上就转变成晶态，并且很容易氧化。所以，需要采取一定的保护措施或添加一些合金元素，使之在室温下具有稳定的晶态或非晶态结构，并保证两种结构状态的光学参数有很大的差别。据估计，目前研究的光盘记录介质中，70% 以上是碲或碲化合物，其中已有商品出售的一种晶态—非晶态相变型记录介质是 TeO_x 薄膜。

TeO_x 薄膜也称还原性氧化碲薄膜， x 是氧的平均化学组分。它构成的形态是直径约 20 Å 的非晶 Te 微粒分散在 TeO_2 的晶格中。在激光作用下， Te 粒子直径增大，有序度增

高,引起光折射率变化,反射率亦随之变化。 TeO_2 有防潮作用,并且能阻止室温下 Te 粒子的长大,因而提高了膜的稳定性。Te 和 O 的原子比(即 x 值)对薄膜的热学和光学性质有很大影响。图 6 说明了不同成分的 TeO_x 膜对波长为 8300 \AA 的激光具有不同的透射率与温度关系。当 x 值小且 Te 含量大时,则膜的转变温度低,灵敏度高,但非晶态热稳定性差;反之亦然。综合考虑各种因素,可以认为 $\text{TeO}_{1.1}$ 为记录介质薄膜的最佳成分。

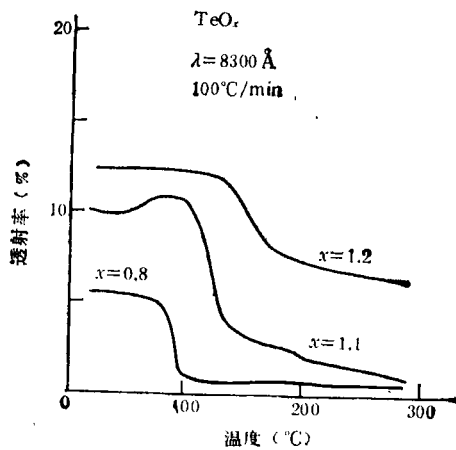


图 6 TeO_x 薄膜透射率与温度关系

有人曾进行过 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜的热致相变机理分析^[8]。图 7 是 1400 \AA 厚的 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜及其在 250°C 热处理 5 min 后测得的 X 光电子能谱。能谱中存在 Te 金属 (Te^0) 和 Te 离子 (Te^{++}) 峰,并且在热退火前后,峰的位置和相对强度均保持不变。这表明薄膜确由 Te 和 TeO_2 组成,热处理时化学键态是稳定的。另外,俄歇电子能谱分析也确认了热处理前后 Te/O 比值不发生变化,也就是说加热时不发生氧化反应,薄膜具有很好的稳定性。为了深入研究 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜的精细结构,测定了薄膜的径向分布函数 (RDF),图 8 是测定结果。图中 RDF 曲线在 R 等于 $4-5 \text{ \AA}$ 处,由热处理前(实线)的单峰分裂成热处理后的双峰。根据纯 Te 和 TeO_2 晶体的点阵常数,可标定前峰为 TeO_2 中的 Te-Te 键,而后峰为金属 Te。Te 衍射峰的出现说明热处理使 Te 原子排列的有

物理

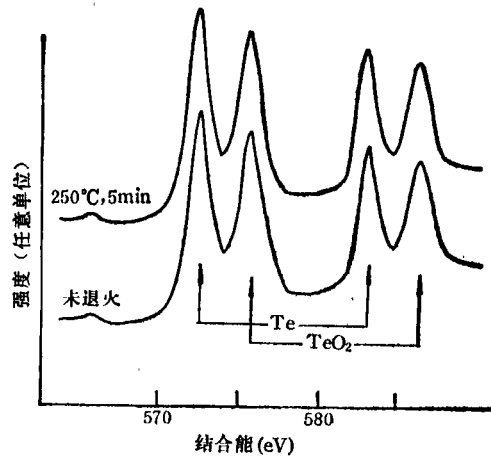


图 7 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜的 X 光电子能谱

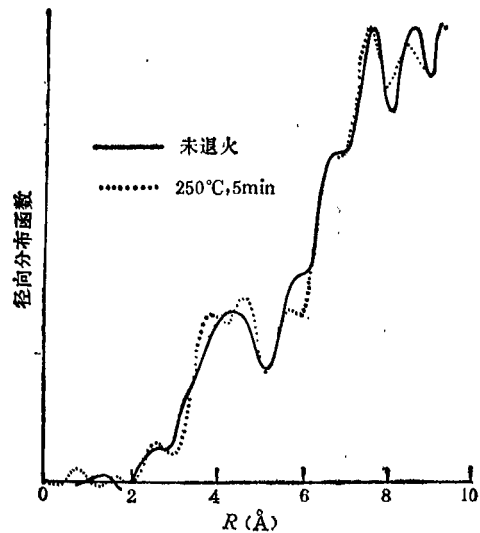


图 8 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜的径向分布函数

序度增大。 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜光学特性的变化是与 Te 在薄膜中的晶体状态密切相关的。

作者所在的薄膜研究小组用还原法制备了 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜。蒸镀原料是钨和二氧化碲混合粉末。适当控制蒸发源温度,可以得到具有非晶结构的薄膜 (1000 \AA),在 X 光衍射谱上呈非晶漫散峰;在 250°C 退火 5 min 后,非晶漫散峰上叠加有 $2\theta = 27.5^\circ$ 的 Te 衍射峰。用 He-Ne 激光器测定出退火前后的薄膜透射率从 33% 减小到 13%,变化约 2.5 倍,这与日本松下公司的试验结果相近。

日本松下公司起初也用还原法对多种还原性氧化物薄膜如 SbO_x , TeO_x , MoO_x 和 GeO_x

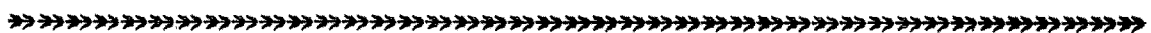
等进行了筛选试验^[14]。在选定 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜后, 采用两源共蒸制备工艺, 得到了成分均匀性较好的薄膜。1982年, 松下公司发表了一种写读式光盘样机的研制报告^[15], 它以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为基板, 镀上 1200 \AA 的 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜作为记录介质, 再覆盖一层很薄的合成树脂作为保护层。光盘直径为 30 cm , 用激光二极管记录和读出信息, 激光束斑直径为 $0.8 \mu\text{m}$, 盘面记录功率为 8 mW , 光盘转速为 1800 转/分 , 原始误码率为 $\sim 10^{-5}$, 纠正后达 10^{-7} — 10^{-8} , 信噪比在 55 dB 以上。目前, 这种光盘作为图像和文件存储器已商品化。

Sb_2Se_3 和 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜都是非晶态—晶态相变型记录介质, 但其擦除和重新写入的特性却不理想, 只适宜于制作写读式光盘。1983年, 松下公司发表了一种可逆式光盘样机的研究工作^[16], 它还是以 $\text{TeO}_{1.1}$ 薄膜作记录介质, 但添加了 $5\% \text{ Ge}$ 和 $10\% \text{ Sn}$, 从而实现了反复可逆的非晶态—晶态结构变化。通过研究得知, Ge 的作用是提高了薄膜晶化温度, 增强了热稳定性; Sn 的作用是加快薄膜相变的响应速度, 减小激光脉冲宽度。介质初始为晶体状态, 记录信息时用高功率 ($16 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$)、 8300 \AA 波长的激光快速照射 (脉冲宽度为 $\sim 0.1 \mu\text{s}$), 使记录点转变成非晶态, 光反射率变小; 擦除时则用低功率

($1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$)、 7800 \AA 波长的激光照射 (脉冲宽度为 $\sim 0.5 \mu\text{s}$), 使薄膜还原成晶态。重复写入和擦除 10^6 次以后, 光盘的信噪比还保持在 50 dB 以上, 但光盘的有效期不超过一年。时效退化是非晶态—晶态相变型介质制成可逆式光盘时存在的关键问题。时效退化是由于光照引起的薄膜分解, 还是由于非晶态结构的不稳定性, 这是有待研究的课题。

参 考 文 献

- [1] Motoyasu Terao et al., *J. Appl. Phys.*, **50** (1979), 6881.
- [2] R. P. Freese et al., *Optical Disk Technology. SPIE*, **329**(1982), 174.
- [3] S. Y. Suh et al., *Appl. Opt.*, **24**(1985), 208.
- [4] D. D. Eden et al., *Opt. Engin.*, **20**(1981), 377.
- [5] エレクトロニクス, **30-2**(1985), 6.
- [6] 日経エレクトロニクス, No. 368(1985), 144.
- [7] K. Watanabe et al., *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 1256.
- [8] M. Takenaga et al., *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 5376.
- [9] 松下辰彦, 鈴木晶雄, 奥田昌宏, *真空*, **27-8**(1984), 648.
- [10] 竹永むつ生, *画像電子学会誌*, **14-2** (1985), 77.
- [11] C. Wood et al., *J. Non-Cryst. Solids*, No. 12 (1973), 295.
- [12] L. R. Gilbert et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, No. 16 (1971), 500.
- [13] 冯嘉猷等, *激光与红外*, No. 3 (1986), 26.
- [14] T. Ohta et al., *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 8497.
- [15] 山下忠興ほか, *応用物理*, **51**(1982), 579.
- [16] 竹永睦生, *テレビジョン学会誌*, **38**(1984), 207.



(上接第396页)

格计算了 T_c 值, 并发现对于某些参数范围, 多种的对称配对都是可能的, 在某些情况下, 类 s 态的能隙也可以有节线。

最近, Tachiki 等人在 Anderson 的单态两能级模型中加入了外场对 Kondo 相干态的影响, 他们得到的 UBe_3 的上临界场的计算结果在整个温区上与实验值符合得很好。计算还预言了一个极为奇特的现象: 对于单重态, 重电子体系的超导电性有可能在高于上临界场的某一高场区重新出现。

目前除了 Los Alamos 国家实验室的研究者们倾向于重电子超导电性属于奇宇称三重态

配对之外, 大多数人对两种对称性都没有持肯定的意见。因此, 对重电子超导电性的配对机理的认识和对这种体系的超导转变温度的计算仍然是一个困难的尚待解决的多体问题。

参 考 文 献

- [1] 章立源, *物理*, **15**(1986), 7.
- [2] H. R. Ott et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1915.
- [3] D. J. Bishop et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 1009.
- [4] H. R. Ott et al., *Phys. Rev. B*, **31**, (1985), 1651.
- [5] P. W. Anderson *Phys. Rev. B*, **30**(1984), 4000.
- [6] O. T. Valls, and Z. Tesaanovic, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984), 1497.