

添加元素對 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相變化光碟記錄薄膜之光學性質的影響

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-037

執行期限：90/8/1 - 91/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：李昭德、孫安正、陳柏威、吳汀溟 台灣大學材料研究所

一. 中文摘要

本實驗係以直流磁控共鍍 Ag 及 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 來製作 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜於玻璃及矽晶圓基板上，其中 $x = 0 \sim 3 \text{ at.}\%$ ，探討 Ag 添加量對 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之相變溫度與光學性質之影響。由反射率及 X-ray 繞射量測結果顯示，初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜的反射率較低，經適當溫度退火後，則形成高反射率的結晶薄膜。純 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在高於 170°C 之真空退火後可得到對稱性相當高的介穩態 fcc 結構，在高於 300°C 退火後可得到穩定態的 hcp 結構。添加 Ag 於 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜，有增加其反射率的效果，退火前後的對比值仍然維持在 15 % 以上，其中初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜之反射率約為 50 %，已可達到退火後之純 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶薄膜的反射率。

關鍵詞： $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜，相變溫度，反射率

Abstract

The $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ films (where $x = 0 \sim 3 \text{ at.}\%$) were deposited on natural-oxidized silicon wafer and glass substrates by dc magnetron co-sputtering of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Ag targets. Effects of Ag addition on the optical properties and phase-transition temperature of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film were investigated. From reflectivity and X-ray diffraction analysis, It was found that the reflectivity of as-deposited

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ film had low reflectivity, it would become high reflectivity crystalline film after annealing at suitable temperature. Pure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film could be transformed to isotropy metastable fcc phase after annealing at temperature higher than 170°C in vacuum, and it could be transformed to stable hcp phase after annealing at temperature higher than 300°C . Doping Ag in the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film would increase reflectivity of the film. The contrast of Ag doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film was higher than 15 % after annealing. The reflectivity of the as-deposited $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ film was about 50 %. This reflectivity had reached that of annealed pure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film.

Keyword： $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ film, phase-transition temperature, reflectivity

二、計畫緣由與目的

相變化光碟材料目前是以 Ge-Sb-Te 和 Ag-In-Sb-Te 薄膜為主，GeSbTe 系統原本是由 Ge-Te 發展出來的，添加 Sb 則可置換 Ge 原子，使薄膜內應力鬆弛，使結晶相形成更對稱之 fcc 結構[1]。1990 年 T.Ohta 等人[2]發現添加 Sb 於 GeSbTe 薄膜中，可提高擦拭速率、延長資料保存時間及改善其循環穩定性的效果。1991 年 N.Yamada 等人[3]發現 GeSbTe 系薄膜在結晶時不會產生相偏析，且為對稱性很高的 fcc 結構，其均向性與 amorphous 很相似。1993 年 K.Uchino 等

人[4]以短波長雷射對 GeSbTe 系薄膜做讀寫性質測試，發現其循環次數可達 10^4 次。1993 年 Matsushita 公司則以 GeSbTe 為相變化碟片記錄層材料申請專利[5]。DVD-RAM 記錄層材料因 GeSbTe 薄膜之性質不錯，如 Cycle time $>10^6$ 、Erasability < -30 dB、CNR >50 dB 等等，故目前仍以 GeSbTe 系薄膜為主。

但因為 GeSbTe 之反射率太低，而無法和 CD-ROM 及 DVD-ROM 碟片相容。Ag 為高反射率金屬，本研究嘗試添加 Ag 元素於 GeSbTe 薄膜，來提升 GeSbTe 薄膜的反射率，使其應用於 DVD-RAM 碟片時能相容於 CD-ROM 及 DVD-ROM 碟片。

本研究係以表面自然氧化的(111)矽晶圓為基板，在室溫下旋轉基板以直流磁控濺鍍共鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 及 Ag，形成 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜。探討 Ag 之添加量對 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之光學性質及結構的影響。

三、實驗方法

本研究使用三支濺鍍槍的直流磁控濺鍍系統，其中一支濺鍍槍以 2 吋之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金靶 (99.99 %) 當靶材，另一支濺鍍槍則以 2 吋純銀靶 (99.999 %) 當靶材，旋轉基板共鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜，第三支濺鍍槍則使用 2 吋之 Si_3N_4 靶 (99.95 %)，做為濺鍍保護層之用。基板的轉速為 48 rpm，背景真空度為 5×10^{-7} torr，濺鍍時氬氣壓力維持在 5 mtorr。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 濺鍍槍之功率為 40 Watt，Ag 靶之濺鍍槍之功率則隨著 Ag 添加量的多寡作調整。退火的方式是將濺鍍後之薄膜放入石英封管中抽真空至 1×10^{-5} torr 作 $200^\circ\text{C} \sim 430^\circ\text{C}$ 之真空退火 10 分鐘，然後空冷。

穿透率實驗之試片為三層結構： $\text{Si}_3\text{N}_4(50 \text{ nm}) / \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5(100 \text{ nm}) / \text{Si}_3\text{N}_4(50 \text{ nm})$ 。由於測量穿透率之儀器在實驗進行中無法保持高真空或通以氣體保護，因此上下鍍上 Si_3N_4 保護層，以防止 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜在加熱過程中氧化。光譜以及 X-ray 實驗試片，在退火過程中皆保持在高真空狀態

下，且考慮到多層結構會影響 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜之光學性質，故採用單層，其膜厚為 100 nm。

薄膜的結晶構造是採用 X 光繞射儀 (XRD) 加以分析，Ag 添加量則用能量散佈分析儀 (EDX) 來分析，以光譜儀對退火前後之薄膜做光譜分析，波長範圍為 400 nm~800 nm。薄膜厚度是以 α -step 量測。

四、結果與討論

傳統量測結晶溫度(Tc)與活化能所使用的 DSC，因儀器靈敏度考量及由薄膜採取樣品時易發生氧化等等，故實驗的準確性較差，若改以量測薄膜之光學性質，如穿透率或反射率，來分析相變化現象較為合適。

圖 1 為初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之穿透率和溫度的關係圖，試片為三層結構： $\text{Si}_3\text{N}_4(50 \text{ nm}) / \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5(100 \text{ nm}) / \text{Si}_3\text{N}_4(50 \text{ nm})$ 。由圖 1 可以看出，有兩個明顯穿透率急速改變的溫度，分別是 170°C 和 290°C ，這是在這兩個溫度時薄膜本身結構有了明顯的改變之故[3, 7]。由下面之 X-ray 分析可發現此薄膜在退火溫度大於 170°C ，與大於 290°C 時會產生兩種不同的結晶構造。

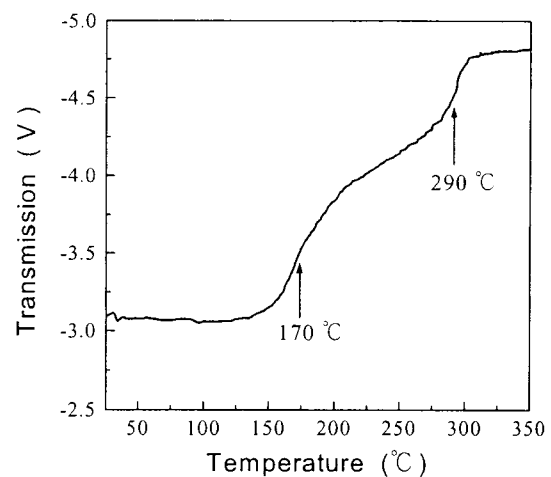


圖 1. 初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之穿透率和溫度的關係圖。

圖 2 為初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜及不同溫

度退火後之 X-ray 繞射圖。由圖 2(a) 可以看出初鍍的薄膜為 amorphous state，由圖 2(b)~(d)可看出此薄膜在經過 200~290 °C 的退火後，會轉變成介穩態 fcc 結構。而由圖 2(e)可看出薄膜經 380 °C 退火後，則形成穩定態的 hcp 結構。圖 2 (b)~(d)所得到的介穩

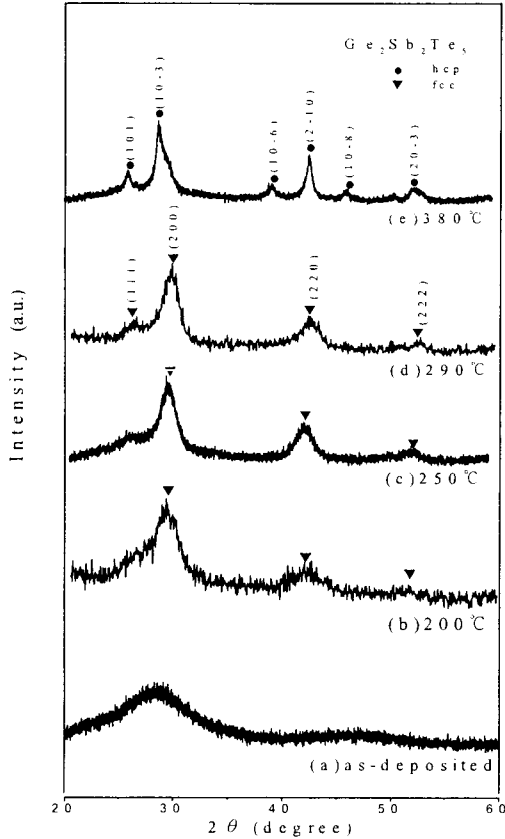


圖 2. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 合金薄膜初鍍及不同溫度熱處理後之 X-ray 繞射圖

態 fcc 結構，由 X-ray 之 peaks 算出其 lattice constant 會隨退火溫度 T_{an} 的增加而下降，由 $T_{\text{an}}=200$ °C 的 $a = 6.033 \text{ \AA}$ ，下降至 $T_{\text{an}}=250$ °C 的 $a = 6.007 \text{ \AA}$ ，及 $T_{\text{an}}=290$ °C 的 $a = 6.003 \text{ \AA}$ 。在 $T_{\text{an}}=380$ °C 時，薄膜已由 fcc 結構轉變成 hcp 結構，Petrov 等人[6]提出，此 hcp 結構是由 Ge、Sb、Te 個別元素堆疊而成，其中 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 有 9 個堆疊循環層 - Te - Sb - Te - Ge - Te - Te - Ge - Te - Sb-，其 lattice constant $a=4.2 \text{ \AA}$ ， $c=16.96 \text{ \AA}$ 。這和我們由圖 2(e)的 X-ray peaks 算出之 lattice

constant: $a=4.21 \text{ \AA}$ ， $c=17.099 \text{ \AA}$ 很接近。

1991 年 Yamada 等人[3]，以蒸鍍的方式製造 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜，利用 DSC 對 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 之相變溫度做過研究，發現 fcc 轉變成 hcp 的相變溫度為 200 °C。2000 年 W.Njoroge 等人[7]則以電阻探討 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之相變溫度，指出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜之 fcc 轉變成 hcp 的溫度為 310 °C。由圖 2 可看出本實驗中當退火溫度為 200 °C、250 °C 甚至 290 °C 時其結晶仍為 fcc 結構，而在 380 °C 退火後，薄膜則為 hcp 結構。

一般而言，初鍍的薄膜由於濺鍍時不規則之原子在基板上突然冷卻無法移動，大多為非晶質狀態，其反射率比原子排列規則的結晶狀態小很多。除反射率外，相變化光碟在應用上，還需考量對比值(Contrast)的大小，對比值之定義為[8,9]：

$$\text{Contrast } \Delta R\% = \frac{Rc - Ra}{Rc} \times 100\%$$

其中 Rc 為退火後結晶態之反射率， Ra 為初鍍膜非晶質態之反射率。從實用的觀點看，在單層結構下，結晶態的反射率需 >25 %，非晶質態的反射率需 >15 %，對比值需 >15 %，資料就可以被判別出來。

圖 3 為初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜與經過不同溫度退火後之 X-ray 繞射圖。薄膜在經 200 °C 退火後已成為結晶狀態，且 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜經退火後，Ag 會與 Te 形成 fcc 結構之 AgTe 結晶，其 peak 與 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 之 fcc 相當接近，即使退火溫度高達 430 °C， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 仍然維持在 fcc 結構。

圖 4 為各種不同 Ag 含量之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜經 380 °C 退火後之 X-ray 繞射圖。由圖 4 可看出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜($x=0.4\sim 2.28$ mole ratio)在經 380 °C 的高溫退火後，均形成 fcc 結構之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 和 fcc 結構之 AgTe 的混和相，並沒有如純 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜在 290 °C 以上便形成 hcp 相的現象。顯示 Ag 的添加有助於穩定 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 之 fcc 相，抑制 hcp 相的生成。在實用上，雷射在擦拭過程是將

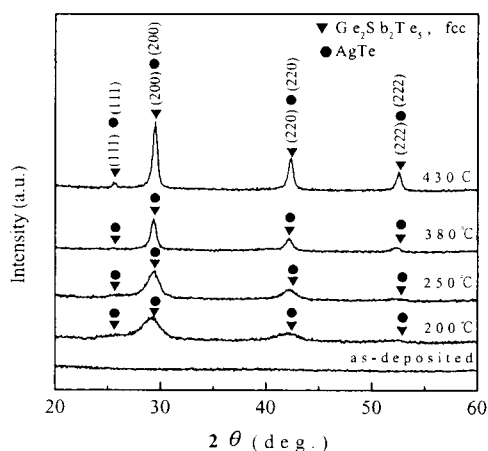


圖 3. 初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜與經過不同溫度退火後之 X-ray 繞射圖

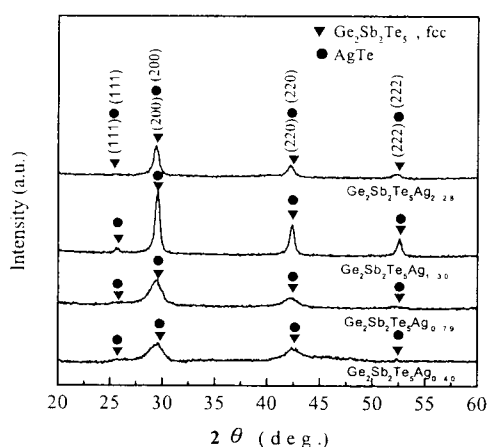


圖 4. 各種不同 Ag 含量之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜經 380 °C 溫度退火後之 X-ray 繞射圖

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的 DVD-RAM 碟片加熱到 200~250 °C 左右，然後碟片再經由光碟機的快速旋轉而冷卻，得到 fcc 結晶相。而穩定 fcc 相的好處是雷射功率準確性的要求可以降低，即使加熱到 380 °C 薄膜依然是在 fcc 的結晶相。此外，由於熱擴散所導致重複寫擦次數下降的缺點，也可以獲得改善。

圖 5 為波長在 650 nm 及 430 nm 下初鍍及經 250 °C 退火後之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜之 Ag 含量和反射率的關係圖。我們發現相較於純

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜，添加 Ag 後之初鍍膜的反射

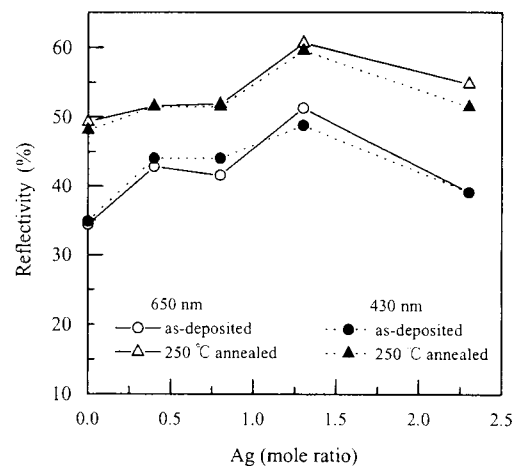


圖 5. 波長 650 nm 及 430 nm 下初鍍及經 250 °C 退火後之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜之 Ag 含量和反射率的關係圖。

率大約提升了 7~15%，尤其 Ag 添加量為 0.4~1.3 mole ratio 時特別明顯，反射率的提升，主要是因為產生 AgTe 結晶的緣故，如圖 3 所示。由圖 5 也可看出添加 Ag 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜經 250 °C 退火後，反射率皆比純 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜 ($x=0$) 為高，其中 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜經 250 °C 退火後，其反射率可達到 60 % 左右。

圖 6 為初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 與 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜及它們經 250 °C 退火後之反射率與波長的關係圖。初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜的反射率約為 35%，經 250 °C 退火後反射率則上升到 48 % 左右，而初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜的反射率約為 50%，經 250 °C 退火後反射率則上升到 60 % 左右。可看出初鍍的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜之反射率已經略高於 250 °C 退火過的純 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜。圖 7 為初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜及經 250 °C 退火後之反射率及對比值與波長的關係圖，可看出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜在波長 400 nm~800 nm 的範圍，對比值均保持在 15 % 以上，尤其在短波長 400 nm~500 nm 的範圍對比值可

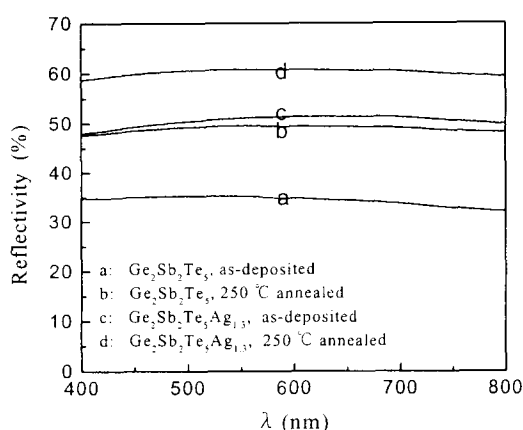


圖 6. 初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 與 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜及它們經 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火後之反射率與波長之關係。 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火後光譜圖

達 18 % 左右，符合短波長記錄要求。由此可看出，Ag 的添加有助於 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜反射率的提升，而由圖 5 以及圖 7 之反射率與對比值的比較，我們發現即使在藍光波長下， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜 ($x=0.4\sim 2.28$ mole ratio) 依然可以維持高反射率的特性，有利於應用在未來藍光雷射波長。

五、結論

對於初鍍薄膜而言，Ag 的添加除了有增加 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜反射率的效果，還有助於穩定 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 之 fcc 相，從 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 提升到 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，抑制 hcp 相的生成。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_x$ 薄膜 (其中 $x=0.4\sim 2.28$ mole ratio) 在紅光波長 650 nm 及藍光波長 430 nm 下，依然具有高反射率及對比值的特性，有利於應用在未來藍光雷射波長。其中 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 初鍍膜之反射率已可達到退火過之 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜程度。

六、參考文獻

[1] S. R. Ovshinsky, J. Non-cryst. Solids, 141, 200 (1992)

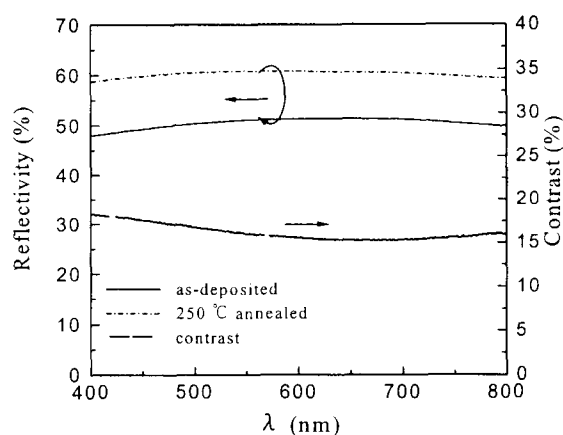


圖 7. 初鍍 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{Ag}_{1.3}$ 薄膜及經 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火後之反射率及對比值與波長之關係。

- [2] T. Ohta, S. Furukaea, K. Yoshioka, M. Uchida, K. Inoue, T. Akiyama, K. Nagata, and S. Nakamura, SPIE Proc., 1316, 367 (1990)
- [3] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, and N. Akahira, J. Appl. Phys., 69, 2849 (1991)
- [4] K. Uchino, K. Takada, T. Ohno, H. Yoshida, and Y. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 5354 (1993)
- [5] U. S. Patent 5233599 (1993)
- [6] I. I. Petrov, R. M. Imamovet, and Z. G. Pinsker, Sov. Phys. Cryst., 13, 339 (1968)
- [7] Friedrich and V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wutting Jpn. J. Appl. Phys., 87, 4130 (2000)
- [8] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekam, B. A. J. Jacobs and A. H. M. Holtslag. SPIE Proc., 2338, 94 (1994)
- [9] R. Barton, C. R. Davis, K. Rubin, and G. Lim, Appl. Phys. Lett., 48, 1255 (1986)