

國立交通大學

工學院 半導體材料與製程產業研發碩士專班

碩士論文

**AgInSbTe 薄膜與 AgInSbTe-SiO₂ 奈米複合薄膜之
相變化動力學研究**

**A Study of Phase-change Kinetics of AgInSbTe and
AgInSbTe-SiO₂ Nanocomposite Thin Films**

研究生：張鴻鐘 (Hong-Chung Chang)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. Tsung-Eong Hsieh)

中華民國 97 年 6 月

**AgInSbTe 薄膜與 AgInSbTe-SiO₂ 奈米複合薄膜之
相變化動力學研究**

**A Study of Phase-change Kinetics of AgInSbTe and
AgInSbTe-SiO₂ Nanocomposite Thin Films**

研究生：張鴻鐘

Hong-Chung Chang

指導教授：謝宗雍 博士

Dr. Tsung-Eong Hsieh



Submitted to Industrial Technology Research and Development Master Program

On Semiconductor Materials and Processing

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Semiconductor Materials and Processing

中華民國 97 年 6 月

AgInSbTe 薄膜與 AgInSbTe-SiO₂ 奈米複合薄膜之相變化動力學研究

研究生：張鴻鐘

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 工學院 半導體材料與製程產業研發碩士專班

摘要

本研究利用自組的即時光反射率量測系統探討 AgInSbTe (AIST) 與 90 wt.% AIST-10 wt.% SiO₂ (90A10S) 奈米複合薄膜 (Nanocomposite Thin Film) 之相變化動力學。在升溫實驗中，量測數據經 Kissinger 理論之分析顯示非晶態-結晶態相變化 (Amorphous-Crystalline Phase Transition) 之活化能 (Activation Energy, E_a) 隨著膜厚的減少而遞增，顯示試片維度會抑制晶粒成長；對膜厚同為 30 nm 之 AIST 與 90A10S 薄膜， E_a 值分別為 3.82 及 4.17 eV，顯示 90A10S 受 SiO₂ 的添加影響，抑制了 AIST 再結晶時晶粒的成長，而使 E_a 升高。另，示差熱掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 之量測 AIST 之 E_a 為 2.91 eV，顯示自組的即時光反射率量測系統數據之可靠性。在恆溫實驗中，藉由 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) 方程式探討薄膜之成長模式，其發現 AIST 之晶粒成長屬於二維成長，而 90A10S 之晶粒成長屬於二維與三維成長，其顯示 90A10S 中之 SiO₂ 顆粒能提供異質成核 (Heterogeneous Nucleation) 之位置，而使再結晶之過程趨近三維模式，在適當活化能 (Appropriate Activation Energy, ΔH) 方面，異質成核效應與 SiO₂ 縮短了結晶相成長距離，而使 90A10S 之 ΔH 值低於 AIST。穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 顯示 AIST 與 90A10S 之結晶顆粒尺寸分別約為 49 與 11 nm，證實 SiO₂ 能提供更多的成核位置且抑制了晶粒成長而 90A10S 之結晶相晶粒之細化。

A Study of Phase-change Kinetics of AgInSbTe and AgInSbTe-SiO₂ Nanocomposite Thin Films

Student: Hong-Chung Chang

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Industrials Technology R & D Master Program on Semiconductor Materials & Processes

College of Engineering, National Chiao Tung University

Abstract

The work studies of phase-change kinetics on AgInSbTe (AIST) and 90 wt.% AIST-10 wt.%SiO₂ (90A10S) nanocomposite thin films by using a self-assembly *in-situ* optical reflectivity measurement system. In the experiment of constant heating rate, the activation energy (E_a) of amorphous-crystalline phase transition calculated based on Kissinger's equation increases with the decrease of film thickness, illustrating the sample dimension restrains the grain growth. The E_a 's for 30-nm thick AIST and 90A10S thin films are 3.82 and 4.17 eV respectively, revealing that SiO₂ in 90A10S film restrains the AIST grain growth during recrystallization. Furthermore, the differential scanning calorimetry (DSC) found the E_a of AIST is 2.91 eV, indicating good data reliability of self-assembly *in-situ* optical reflectivity measurement system. In isothermal experiment, the Johnson-Mehl-Avrami-Kolomogrov (JMAK) analysis reveals the phase-change mode of AIST is two-dimensional, while the mode for 90A10S is among two-dimensional and three-dimensional. It implies that the SiO₂ particles in 90A10S provide the numerous heterogeneous nucleation sites so that the phase-change mode is prone to three-dimensional. In the measurement of appropriate activation energy (ΔH), the heterogeneous nucleation effects and reduction of grain growth distance due to the presence of SiO₂ particles cause the decrease of ΔH of 90A10S. Transmission electron microscopy (TEM) found the grain sizes of AIST and 90A10S thin films are 49 and 11 nm, respectively. This demonstrates the SiO₂ particles provide many heterogeneous nucleation sites, restrain the AIST grain growth and thus result the fine grain structure in 90A10S films.

誌 謝

感謝謝宗雍教授對我的指導，啓發我在實驗上獨立思考及探索儀器組裝的興趣，並在實驗遇到瓶頸時，能適時給予方向以尋找真理，爲我這一個駑鈍的學生解惑，最重要的是從老師您身上得到了許多人生哲學，這使我在未來的道路受益無窮，謝謝您的指導。

首先感謝實驗室同學兩年來在我實驗上的所有幫助。感謝郁仁學長在電腦程式及 TEM 上助我良多，同時也是一位在我實驗上提供我許多笑點的朋友；在 TEM 上亦感謝王尉霖同學，使我的實驗順利進行；國璋不辭辛勞的幫助我，使我感恩在心；頌修、明桓、小麥也在實驗上給我許多的幫忙，且更有著一群實驗室好朋友們：姿萱學姐、羽芸學姐、佳瑩、角頭、北北、賀昌、謹聰、子欽、泐儒、俊傑、旻鎔及少農等等好友們，感謝有你們的陪伴使我的生活中充滿歡樂與驚喜；也感謝師母徐嘉鴻博士協助提供同步輻射儀器量測，讓我的實驗能順利完成。

感謝父母的支持，支持我在這求學的道路上大步的邁進，讓我有著無限的動力往前，當我疲憊時，家總是爲我做開雙臂歡迎我的歸來，並給予我一個溫暖的擁抱，使我蓄滿動力繼續往前邁開步伐。感謝凱第，在我低潮時，扮演一個開心果讓我將煩惱拋諸腦後，感謝有她的扶持。

在我的求學這一段道路上，有無數幫過我忙的朋友們，感謝您們的支持與幫忙，使我能順利畢業，這些功勞都是要歸功於您們，再次感謝您們的大力協助。

目錄

摘要	i
Abstract	ii
誌謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vi
表目錄	viii
符號表	ix
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	3
2-1、相變化型光碟的發展	3
2-2、相變化光儲存原理	7
2-3、相變化型光碟的結構	8
2-4、Ag-In-Sb-Te 材料	9
2-5、Kissinger 分析	14
2-7、JMAK 分析	17
2-8、研究動機	26
第三章 實驗方法及步驟	27
3-1、實驗流程	27
3-2、AgInSbTe 薄膜製備	27
3-3、奈米複合薄膜製備	28
3-4、即時反射率量測	28
3-5、Kissinger 分析	31
3-6、JAMK 分析	31
3-7、XRD 分析	32
3-8、成份分析	32
3-9、TEM 分析	32
第四章 結果與討論	33
4-1、AIST 薄膜分析	33
4-1-1、反射率變化與 XRD 分析	33
4-1-2、Kissinger 分析	34
4-1-3、JMAK 分析	38
4-1-4、TEM 分析	46
4-2、90A10S 奈米複合薄膜分析	47
4-2-1、反射率變化與 XRD 分析	47
4-2-2、Kissinger 分析	48



4-2-3、JMAK 分析.....	50
4-2-4、TEM 分析.....	55
4-3、AIST 與 90A10S 薄膜相變化結晶模式.....	56
第五章 結論.....	58
第六章 未來研究及展望.....	59
參考文獻.....	60



圖目錄

圖 2-1、化學劑量比 Ge-Sb-Te 及參雜 Sb-Te 在雷射點直徑與傳輸速度之關係圖.....	5
圖 2-2、雙層記錄層示意圖.....	6
圖 2-3、Sb 含量與結晶時間關係圖.....	7
圖 2-4、非結晶態與結晶態間的差異.....	8
圖 2-5、不同時間及不同雷射強度作寫入與擦拭時的溫度變化.....	8
圖 2-6、相變化光碟基本結構圖.....	9
圖 2-7、Ge-Sb-Te 三元相圖與 NDM 與 FGM 材料位置圖.....	10
圖 2-8、(a) FGM 與 (b) NDM 相變化材料之結晶過程示意圖.....	10
圖 2-9、AIST 之結晶化模型.....	11
圖 2-10、AIST 薄膜在不同溫度下退火之 XRD 圖.....	12
圖 2-11、A7 晶體結構.....	12
圖 2-12、AIST 非晶相與結晶相之 AFM 表面形貌.....	13
圖 2-13、在恆溫下之反射率與時間關係圖.....	14
圖 2-14、在不同升溫速率下之 DSC 曲線.....	14
圖 2-15、相變化過程中成核成長示意圖.....	18
圖 2-16、相變化於有限尺寸效應示意圖.....	21
圖 2-17、橢圓型成長示意圖.....	22
圖 2-18、典型 JMAK 圖形.....	23
圖 2-19、孕核時間與溫度之關係圖.....	23
圖 2-20、重新定義起始時間 $\tau=0$ 之 JMAK 圖形.....	24
圖 2-21、結晶分率圖形.....	25
圖 2-22、JMAK 圖形.....	25
圖 2-23、 $\ln k$ 對應 $\frac{1}{T}$ 之關係圖.....	25
圖 2-24、碟片結構之示意圖.....	26
圖 3-1、實驗流程.....	27
圖 3-2、即時反射率量測系統之架構。(A) 玻璃遮罩 (B) 鋁加熱平台 (C) 鹵素加熱燈管 (D) K-type 熱電偶).....	28
圖 3-3、(a) 加熱器上視圖 (b) 鹵素燈管排列圖.....	29
圖 3-4、加熱器示意圖.....	29
圖 3-5、電腦監控系統之程式設計邏輯架構.....	30
圖 4-1、150 nm 厚之 AIST 薄膜以 5°C/min 加熱至 250°C 之反射率變化曲線.....	33
圖 4-2、初鍍之 AIST 與於 150、200 及 250°C 退火 30 分鐘薄膜之 XRD 圖.....	34
圖 4-3、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚 AIST 薄膜在不同加熱速率之反射率與溫度關係圖.....	35

圖 4-4、AIST 粉末之 DSC 圖譜	35
圖 4-5、AIST 薄膜光學性質與 DSC 之 Kissinger plot.....	36
圖 4-6、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 AIST 薄膜結晶分率隨時間之變化	39
圖 4-7、Weidenhof 等人之方法:(a)以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點及(b)以穩定成核期為時間起點之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖	40
圖 4-8、成核理論的四個相變化過程.....	41
圖 4-9、依 Weidenhof 方法繪出的 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 AIST 薄膜 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖	41
圖 4-10、依成核理論自結晶分率曲線定義 τ 的方法	42
圖 4-11、成核理論方法:(a)以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點及(b)以穩定成核期為時間起點之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖	43
圖 4-12、成核理論方法繪出之 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 AIST 薄膜 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖	44
圖 4-13、(a) Weidenhof 方法與 (b) 成核理論方法所得之不同厚度 AIST 薄膜之 $\ln k$ 對應 $1/T$ 曲線.....	44
圖 4-14、(a) 初鍍與 (b) 250°C 退火 60 分鐘之 AIST 薄膜之 TEM 圖	46
圖 4-15、AIST 薄膜之 SAED 圖	46
圖 4-16、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 90A10S 薄膜以不同加熱速率加熱至 250°C 之反射率曲線.....	47
圖 4-17、90A10S 於 150、200 及 250°C 退火 30 分鐘與室溫之 XRD 圖	48
圖 4-18、90A10S 薄膜之 Kissinger plot	49
圖 4-19、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚 90A10S 薄膜結晶分率對時間之變化	50
圖 4-20、依 Weidenhof 方法繪出之 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 90A10S 之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖	51
圖 4-21、依成核理論方法繪出之 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 90A10S 之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖	52
圖 4-22、(a) Weidenhof 方法與 (b) 成核理論方法所得之不同厚度之 90A10S 薄膜的 $\ln k$ 對應 $1/T$ 曲線.....	54
圖 4-23、(a) 初鍍與 (b) 250°C 退火 60 分鐘之 90A10S 薄膜之 TEM 圖	55
圖 4-24、(a) AIST 與 (b) 90A10S 薄膜之暗場 TEM 圖.....	56
圖 4-25、(a) AIST 與 (b) 90A10S 薄膜成長模式.....	57

表目錄

表 2-1、光儲存媒體發展歷程.....	4
表 2-2、不同世代之光碟系統重要參數比較.....	5
表 2-3、AIST 結晶溫度量測方法、結晶溫度及活化能彙整.....	17
表 2-4、Avrami 指數與成長幾何形狀的關係.....	20
表 4-1、即時反射率量測所得不同厚度 AIST 薄膜之 T_c	36
表 4-2、AIST 之 T_c 與 E_a (加熱速率 = 20°C/min)	37
表 4-3、AIST 薄膜之 Avrami 指數及 ΔH 值表列.....	45
表 4-4、90A10S 薄膜膜厚、加熱速度與的 T_c 之表列.....	49
表 4-5、AIST 與 90A10S 薄膜之 E_a 值比較 (單位: eV)	50
表 4-6、不同數據處理方法對應 90A10S 薄膜之 Avrami 指數比較.....	52
表 4-7、不同數據處理方法之 AIST 與 90A10S 薄膜之 ΔH 值比較 (單位: eV)	55



符號表

E_a : 反應的活化能
 E_n : 成核的活化能
 E_g : 成長的活化能
 \dot{G} : 成長速率
 ΔG^a : 活化自由能障
 ΔG : 自由能差
 ΔH : 成核與成長的活化能
 J : 成核速度
 J_s : 穩定成核速度
 κ_T : 反應速率常數
 k_B : Boltzmann 常數
 k : 反應速率常數
 \dot{N} : 單位體積內之成核速率
 n : Avrami 指數
 R : 反射率
 R_a : 完全非晶相反射率
 R_c : 完全結晶相反射率
 T_c : 結晶溫度
 T : 溫度
 T_m : 反應速率最大值時之溫度
 t : 時間
 V_β : β 相體積
 $V_{\beta e}$: β 相的延伸體積
 W : 反射功率
 x : 生成物的體積百分比
 Φ : 升溫速率
 ξ : 厚度
 τ : 潛伏期



第一章

緒 論

光碟為現今數位資料儲存的重要媒介，其優點為高容量、高速度、可攜式 (Portability)、資訊可抽取交換 (Interchangeability)、不易受外界干擾損壞、能直接覆寫 (Direct Overwriting) 與能提供多種記錄功能之組合等特性，隨著時代的進步，從早期唯讀型 (Read-only) 的 CD (Compact Disk)、一次寫入 (Write-once) 的 CD-R 發展至現今可覆寫 (Rewritable) 的 DVD (Digital Versatile Disk)，容量更從 650 MB 提昇至 4.7 GB，最近容量為 15 至 20 GB 的 HD-DVD (High-density Digital Versatile Disk) 與大於 25 GB 的 BD (Blu-ray Disk) 陸續問市，更顯示了光碟於數位訊號儲存的重要性。

光碟的基本構造為反射層、介電層及光記錄層，其工作原理為利用雷射加熱，使記錄層材料產生相變化，藉由相變化引發的光學性質改變，形成數位訊號「0」或「1」而完成記錄。光碟一般由聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC) 基板上覆反射層 (Reflection Layer)、上介電層 (Upper Dielectric Layer)、記錄層 (Recording Layer)、下介電層 (Lower Dielectric Layer) 等組成，簡化此一多層薄膜結構為做實驗的研究子題之一；近年來做實驗室對奈米微晶玻璃 (Semiconductor-doped Glass, SDG) 薄膜一系列的研究發現其具備特殊的光電性質，遂利用已建立之 SDG 濺鍍製程技術，製備含有奈米記錄層合金顆粒之複合記錄薄膜 (Nanocomposite Recording Layer) 之新型結構光碟。僅含一層奈米複合記錄薄膜之光碟初步研究已發表於 *Jpn. J. Appl. Phys.* 期刊，但仍缺此一複合記錄薄膜之動力學研究，此即為本論文研究之目的。

本實驗以自組之即時反射率量測 (*In-situ* Optical Reflectivity Measurement) 系統測量 AIST 薄膜與 90A10S 奈米複合記錄薄膜之反射率變化，量測所得結果分別代入 Kissinger 與 JMAK 方程式中分析及探討其相變化過程之結晶行為及成長模式。Kissinger 方程式之分析發現在高膜厚與高升溫速率下有著較低的活化能 (E_a)，顯示試片維度會影響結晶之過程；另， E_a 值與示差熱掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

及既往文獻報導之數值相符，顯示自組之即時反射率量測系統之數據具備可信度。以 Weidenhof 方法定義穩定成核之起始時間 (τ)，代入 JMAK 之分析顯示 AIST 之晶粒成長屬於二維成長，而 100 nm 厚的 90A10S 之晶粒成長仍維持二維模式，但 150 nm 的 90A10S 則趨向三維模式，其顯示 90A10S 中之 SiO_2 顆粒能提供異質成核之位置，而使再結晶之過程趨近三維模式。本研究另以成核理論方法定義穩定成核之 τ 值，代入 JMAK 之分析顯示 90A10S 試樣之相變化均屬二維模式，且 Avrami 指數幾乎不受膜厚影響，此一結果亦印證了 SiO_2 之異質成核效應，其與二維模式之推論結果有所牴觸之原因可能為 JMAK 理論之不完備及對成核速率了解程度不足所致。在適當活化能 (Appropriate Activation Energy, ΔH) 方面，異質成核效應與 SiO_2 縮短了結晶相成長距離，而使 90A10S 之 ΔH 值低於 AIST。穿透式電子顯微鏡 (TEM) 顯示 AIST 與 90A10S 之結晶顆粒尺寸分別約為 49 與 11 nm，證實 SiO_2 能提供更多的成核位置且抑制了晶粒成長而 90A10S 之結晶相晶粒之細化。



第二章

文獻回顧

2-1、相變化型光碟的發展

多媒體時代的來臨使日常生活之音樂、圖檔、影音等資料之傳播逐漸普及，資料儲存媒體的開發也愈形重要，其中光碟是數位資訊時代不可或缺的儲存工具，其具備的優點包括高容量、高速度、可攜式（Portability）、資訊可抽取交換（Interchangeability）、不易受外界干擾損壞、能直接覆寫（Direct Overwriting，DOW）與能提供多種記錄功能之組合等。依讀寫能力的不同，光碟可分為：唯讀型光碟，如 CD-ROM（Compact Disk-Read Only Memory）；一次寫入型光碟，如 CD-R（Compact Disk-Recordable）；可複寫型光碟，如 CD-RW（Compact Disk-ReWritable）。

1982 年，飛利浦（Philips）及新力（Sony）發表了 CD（Compact Disk）光碟標準，其將資料記錄於直徑為 120 mm 的碟片上，且其容量約為 650 Mbyte，早年光碟多為 CD-ROM 之形式，其只能讀取資料，無法寫入資料在其上。因應資訊儲存多樣化的要求，一次寫入型之 CD-R 及 DVD-R（Digital Versatile Disk-Recordable）光碟陸續被開發出來，其係利用雷射光照射碟片時使記錄層材料結構產生永久性變化，其引發之反射率變化可做為位元訊號「0」或「1」之判別，可複寫型之 CD-RW、DVD-RW（Digital Versatile Disk-ReWritable）及 DVD-RAM（Digital Versatile Disk-Random Access Memory）光碟也隨之被開發出來，可複寫型光碟使用相變化材料（Phase-change Materials）為記錄層，可進行多次覆寫與擦拭（Erase），其藉雷射之加熱作用進行非結晶相與結晶相轉換（Amorphous-to-Crystalline Transformation），並藉結晶相高反射率與非結晶相低反射率之差異做為訊號之判別。相變化材料具備快速讀寫之動態隨機存取記憶體（Dynamic Random Access Memory，DRAM）的優點與永久保存資料之非揮發性記憶體（Non-volatile Memory）如快閃記憶體（Flash Memory）的特性，也成為次世代記憶媒體---相變化記憶體（Phase-change Random Access Memory，PRAM）---之重要材料；光儲存媒體發展

歷程列表於 2-1 中[1]。

表 2-1、光儲存媒體發展歷程[1]。

年代	產品名稱	產品功能
1980	CD/CD-DA	數位音訊
1983	CD-ROM	唯讀型
1990	CD-R	一次寫入型
1995	CD-RW	可覆寫型（相變化）
1996	DVD	數位多功能光碟
1996	DVD-ROM	唯讀型
1997	DVD-R	一次寫入型
1997	DVD-RAM	可覆寫型
1999	DVD-RW	可覆寫型

光儲存技術日益增進，更高儲存容量與傳輸速度的光儲存媒體相繼問世，如 Toshiba 主導的 HD-DVD (High-definition Digital Versatile Disk) [2-4] 與 Sony 主導的 BD (Blu-ray Disk) [5-8]，表 2-2 為不同世代之光碟系統重要參數比較，次世代之光碟系統均採用較短波長與高數值孔徑 (Numerical Aperture, NA) 的藍光讀寫頭 (Pick-up Head)，因而有較高的儲存容量。HD-DVD 與 BD 在市場上之競爭猶如當年 VHS 與 BETA 錄影帶之爭，HD-DVD 雖具備可向下相容現行之 DVD 媒體之優點，但 Sony 公司近年來大力收購影音媒體公司的動作使美國重要之電影製片公司如 Disney、FOX 等因而轉向採用 BD 製作電影[10]，Toshiba 不敵 Sony 在影音軟體市場的步步侵蝕，終於在 2008 年初宣稱放棄 HD-DVD 之開發及製造[11]，此使得 BD 成為未來高儲存容量的光記錄媒體之態勢底定；然而，無論是 BD 或 HD-DVD 產品，可覆寫型與部分一次寫入型產品中之記錄層仍多採用化學劑量比 Ge-Sb-Te 合金 (Stoichiometric-ratio Ge-Sb-Te Alloys) 或摻雜之共晶 Sb-Te 合金 (Doped Eutectic Sb-Te Alloys) 相變化材料。如圖 2-1 所示，顯示著當雷射點直徑愈小時，摻雜 Sb-Te 合金較 Ge-Sb-Te 材料有更快的傳輸速度，摻雜 Sb-Te 合金也因此成為重要的相變化材料研究對象。

表 2-2、不同世代之光碟系統重要參數比較[9]。

	第一代	第二代	第三代	
	CD	DVD	HD-DVD	BD
波長 (nm)	780	658	405	405
數值孔徑 (NA)	0.45	0.60	0.65	0.85
容量 (單層, byte)	650 M	4.7 G	15 ~ 20 G	> 25 G

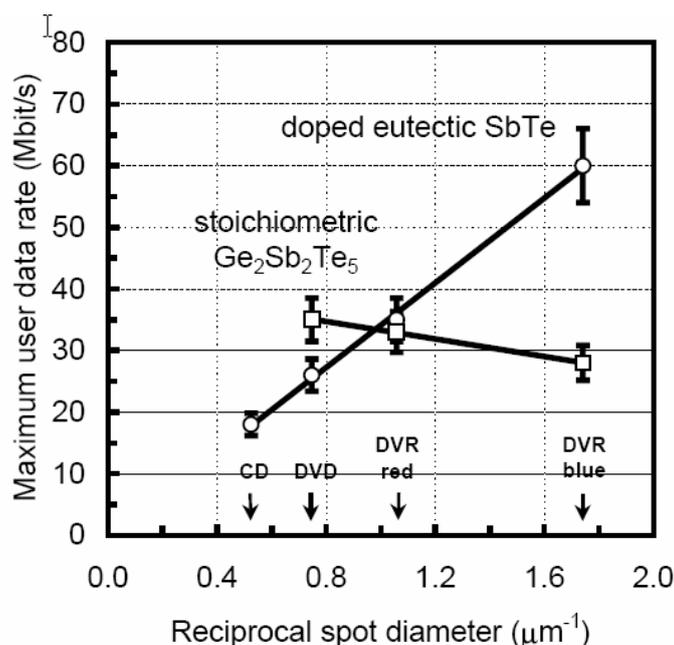


圖 2-1、化學劑量比 Ge-Sb-Te 及參雜 Sb-Te 在雷射點直徑與傳輸速度之關係圖[12]。

光儲存技術的演化極為快速，主要發展方向為以下兩項：

- (1) 增進儲存容量：儲存容量增進方法有二，第一為在有限的面積上增加極限的記錄密度，其方法為使記錄標記 (Mark) 尺寸縮小，即相變化型材料之晶粒有著小尺寸的特性；第二為多層結構式光碟以增加儲存容量， Sony 與 Philips 發展了單面單層結構的數位影音記錄 (Digital Video Recording, DVR) [13-14]，光碟機使用了高數值孔徑 (NA = 0.85) 之藍光 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) 讀寫頭 (Pick-up Head)，其提昇資料儲存容量高達 22.5 Gbyte[13]；2002 年，Philips 提出如圖 2-2 所示的單面雙層結構 DVR，其資料儲存容量提高至 46.6 GB[15]，DOW 次數可達 10^3 次；H. Richter 等人[16]改善結構層的光學性質，使資料儲存容量提高至 50 Gbyte。

(2) 資料傳輸速度 (Data Transfer Rate)：資料傳輸速度取決於記錄層材料之相變化速率，如圖 2-3 所示，結晶時間隨著 Sb 的含量增加而遞減，然而，Sb 含量過多時則會造成資料保存的不易，因此，尋找適當的 Sb 含量使資料傳輸與保存皆為重要之研究方向之一；早期 CD-RW 之資料傳輸速度為 11.08 Mbps，隨著科技的進步，在 HD-DVD 及 BD 之光碟系統中提昇至 36 Mbps[10]，數位媒體之容量持續提昇，提高傳輸速度為必然的潮流；在記錄材料方面，摻雜 Sb-Te 合金具備快速相變化的特性，有利提昇資料傳輸速度，敝實驗室先前之研究[17]發現氮摻雜之 Sb-Te 合金有更高的資料傳輸速度。

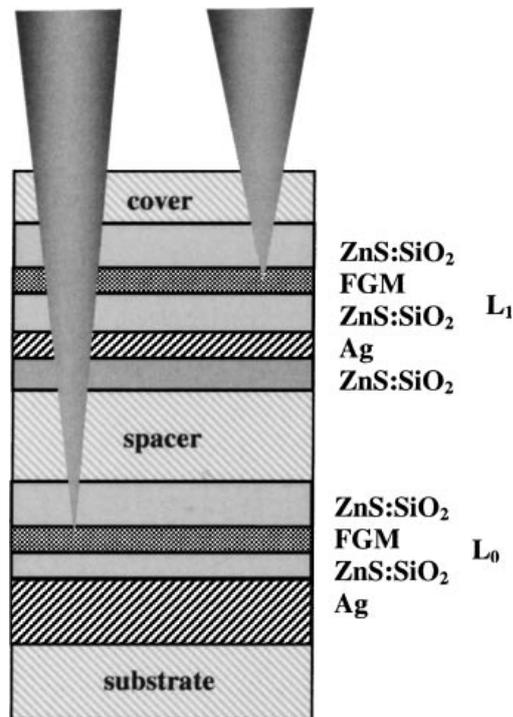


圖 2-2、雙層記錄層示意圖[14]。

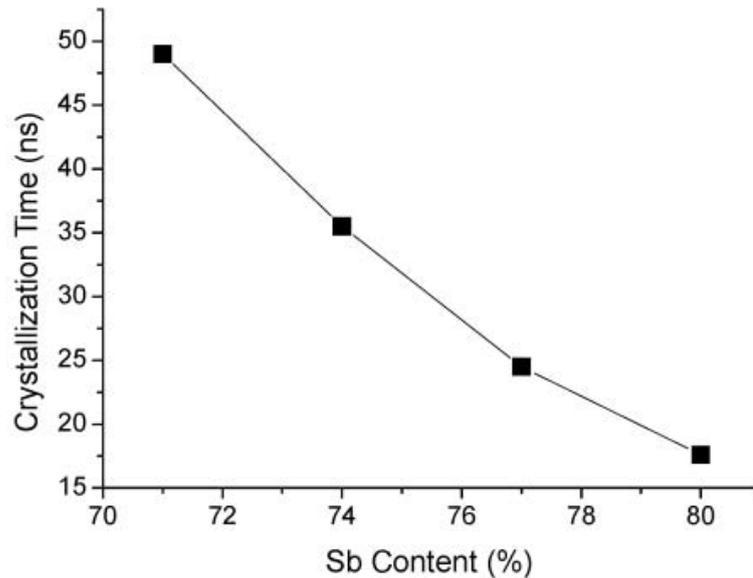


圖 2-3、Sb 含量與結晶時間關係圖[9]。

2-2、相變化光儲存原理

光儲存用之相變化材料主要為硫屬化合物 (Chalcogenides)，其由 IV、V 與 VI A 族元素如鍺 (Ge)、銻 (Sb)、碲 (Te) 等所組成[18]，如 $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 或 Sb-Te 等，其特點為能快速地進行可逆 (Reversible) 相變化反應，因此可應用於多次覆寫的資料儲存。1968 年，S.R. Ovshinsky[18]發現硫屬化合物在外加電場作用下具有非結晶相與結晶相或有序 (Order) 與無序 (Disorder) 之轉換現象。1971 年，J. Feinleib[19]等人以雷射照射硫屬化合物之薄膜，發現其可使硫屬化合物材料產生相變化而可應用於記憶媒體。相變化材料之記錄原理係利用其在結晶態與非結晶態的光反射率差異做為位元訊號的區別[20]，如圖 2-4 所示。記錄方式係利用雷射脈衝照射相變化材料造成結晶與非晶態之轉換，藉此做寫入 (Write) 或擦拭動作。寫入時施加一短時間的高功率雷射脈衝使記錄層高於熔融溫度 (Melting Temperature) 並快速淬火 (Quenching) 成為非結晶態，如圖 2-5 所示[21]；擦拭時施加一長時間的低功率雷射脈衝使記錄層高於再結晶溫度 (Crystallization Temperature)，使材料由非結晶態轉化為結晶態；讀取 (Read) 時則施加一低功率的雷射脈衝於光碟上，藉由結晶態與非結晶態之光反射率差異判斷位元訊號「0」或「1」。

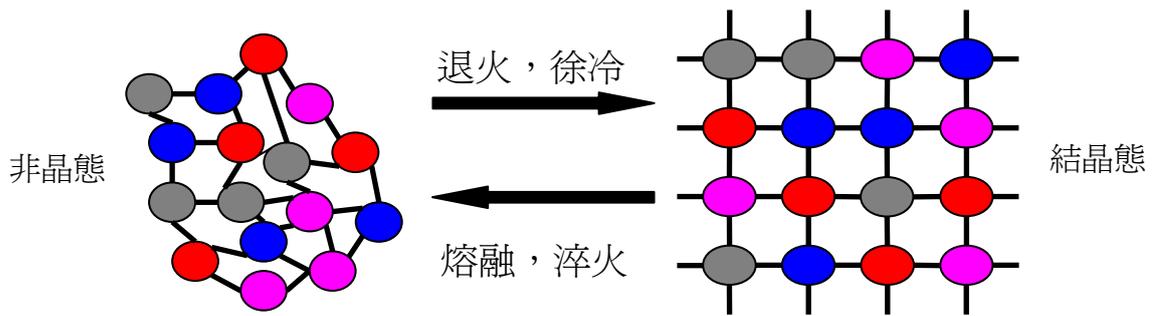


圖 2-4、非結晶態與結晶態間的差異。

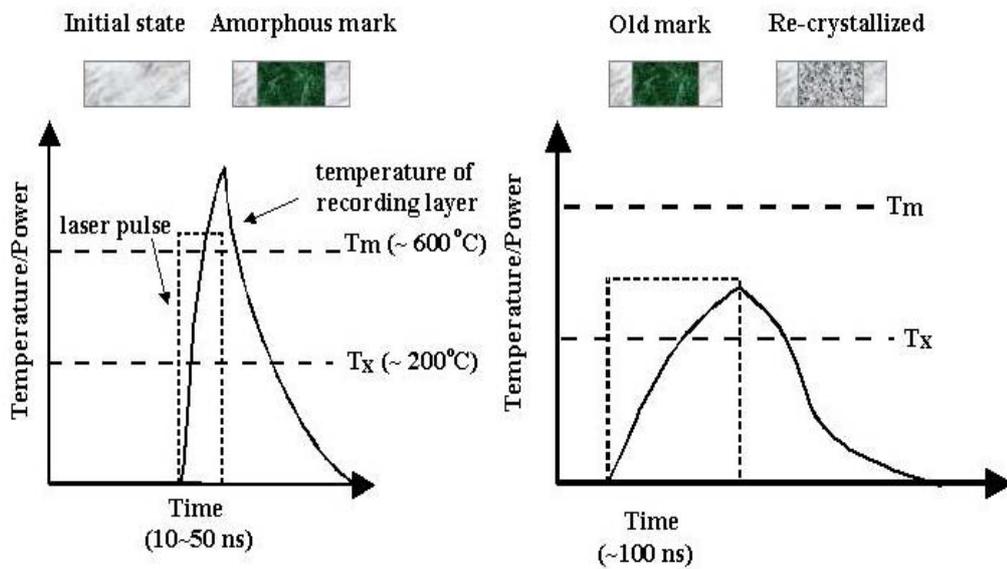


圖 2-5、不同時間及不同雷射強度作寫入與擦拭時的溫度變化[21]。

2-3、相變化型光碟的結構

相變化光碟的基本結構如圖 2-6 所示，其主要結構分別為 PC 基板 (Polycarbonate Substrate)、上介電層 (Upper Dielectric Layer)、記錄層、下介電層 (Lower Dielectric Layer)、反射層 (Reflection Layer)、紫外光硬化樹脂 (UV-cured Resin) 或保護層 (Protection Layer)。

紫外光硬化樹脂
金屬反射層
介電層
相變化層
介電層
PC 基板

圖 2-6、相變化光碟基本結構圖[22]。

介電層一般為 ZnS-SiO₂ 薄膜，其組成為 80 mol.% ZnS 與 20 mol.% SiO₂，介電層之功能為保護記錄層使不受氧化及污染，因其具備非晶或微晶的結構，有利與記錄層緊密結合而避免產針孔（Pinhole）缺陷，且其擁有著低內應力特性，能緩和雷射退火之熱脹冷縮效應產生的應力。反射層需具備高反射率，以使記錄層增加光吸收量，且須擁有適當的熱傳導及熱容量已使記錄層有適當的冷卻特性，一般反射層為銀（Ag）、鋁（Al）等金屬薄膜。相變化光碟結構亦可微調以提升其功能，例如，N. Yamada 與 A. Ebina 等人將介電層與記錄層之間增加一 GaN 介面層[23-24]，以提升相變化之速度及提升覆寫次數。

2-4、Ag-In-Sb-Te 材料

Ge、Sb、Te 為光碟之相變化材料主要組成元素，其三元相圖如圖 2-7 所示，其可依結晶化機制（Crystallization Mechanism）區分為兩大類，一為成長型材料（Growth-dominated Materials, GDM），亦稱為快速成長型材料（Fast-growth Materials, FGM）材料；另一為成核型材料（Nucleation-dominated Materials, NDM）。FGM 相變化材料為 Sb-Te 二元合金添加少量的其它元素，如銦（In）、Ag 等，成為如 AgInSbTe（AIST）之合金，AIST 是 DVD-RW 中常見的記錄層材料，其在相變化過程中有快速成長的特徵，其結晶行為發生於結晶相與非結晶相之界面，如圖 2-8（a）所示。NDM 相變化材料主要為 GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元合金（Pseudo-binary Alloy），如 Ge₁Sb₄Te₇、Ge₁Sb₂Te₄

與 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 等 GST 合金，其特色為在結晶過程中具備快速成核的優點，在結晶相中有無數的核產生，其隨著時間增加核與核聯合成結晶相，如圖 2-8 (b) 所示，GST 合金是 DVD-RAM 中常見的記錄材料。

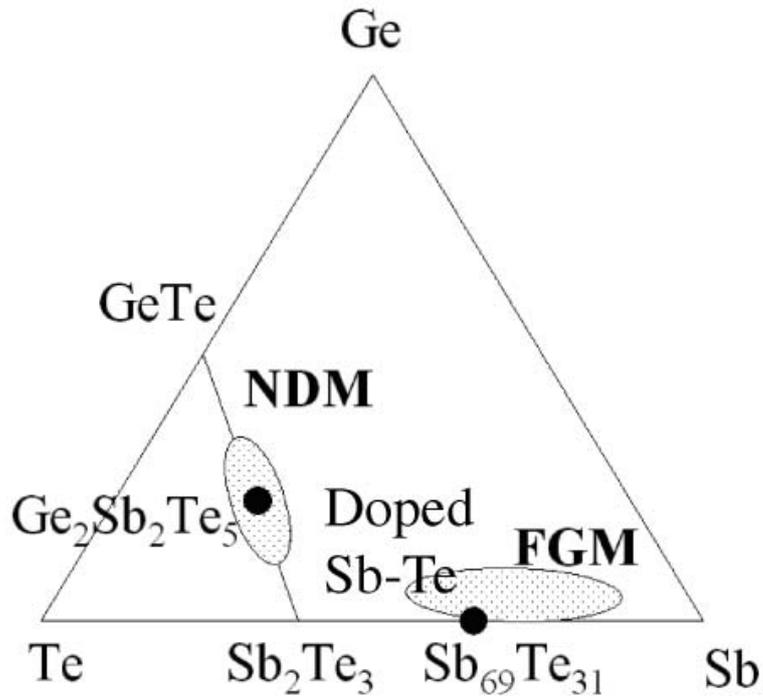


圖 2-7、Ge-Sb-Te 三元相圖與 NDM 與 FGM 材料位置圖[9]。

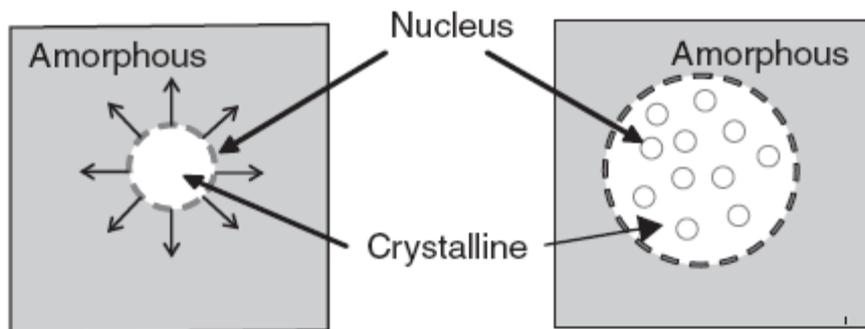


圖 2-8、(a) FGM 與 (b) NDM 相變化材料之結晶過程示意圖[25]。

2002 年，Y. Nishi[26]等人利用模擬計算分析 AIST 碟片之結晶行為，發現結晶成長速率 (Crystal Growth Rate, CGR) 與成核次數 (Nucleation Frequency, NF) 與溫度有關，如圖 2-9 所示，因 AIST 為 FGM 之結晶化機制，雖 CGR 與 NF 發生的溫度相近，

但 CGR 遠大於 NF。

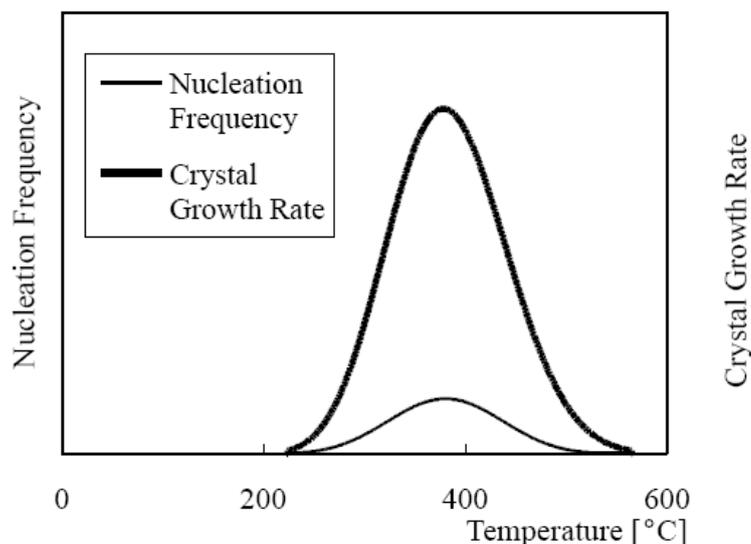


圖 2-9、AIST 之結晶化模型[26]。

W.K. Njoroge 等人[27]將 200 nm 之 AIST 薄膜沈積於玻璃基板上，將薄膜於 200、250 及 300°C 退火 5 小時，再將已處理完之薄膜作 X 光繞射分析 (X-ray Diffraction, XRD)，以觀察在不同溫度間之相結構及晶格常數 (Lattice Parameters) 變化，其結果如圖 2-10 所示，AIST 薄膜在初鍍 (As-deposited) 時為非晶態，退火後則轉換為結晶態，他們發現在 200°C 時之晶格參數為 $a = 4.283 \pm 0.001 \text{ \AA}$ 與 $c = 16.995 \pm 0.018 \text{ \AA}$ ，與屬於六方晶 (Hexagonal) 結構之 Sb_2Te 相似。

T. Matsunaga 等人[28]探討 AIST 的結構，指出 AIST 與 Sb 結構皆屬 A7 結構，如圖 2-11 所示，且在低溫時之 AIST 與 Sb 之空間群 (Space Group) 同屬於為 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ，但 AIST 中之 Ag、In、Sb 或 Te 則是隨機地佔據 6(c) 的位置；晶體之晶格在溫度約 600 至 773 K 時有著急速增長現象，此為因原子受熱擾動 (Thermal Fluctuation) 之影響所致，當溫度高於 773 K 時，形成了另一種菱方晶結構，其空間群族為 $\text{R}32$ 或 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ，而 AIST 中之 Ag、In、Sb 或 Te 則是隨機地佔據 3(c) 的位置，顯示結構的變化係二階 (Second-order) 相變化現象，值得注意的是高溫的結構極似簡單立方晶 (Simple Cubic) 結構。

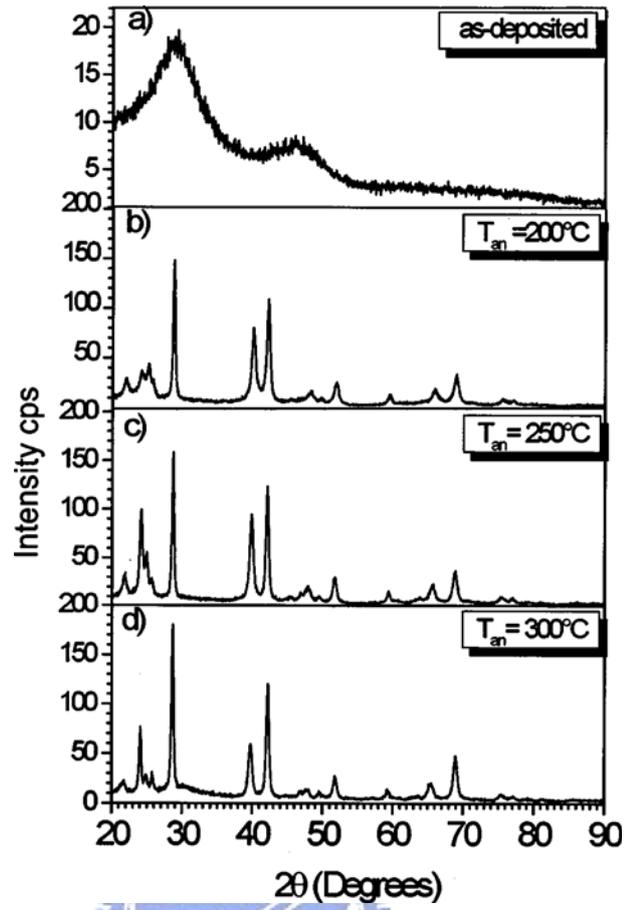


圖 2-10、AIST 薄膜在不同溫度下退火之 XRD 圖[27]。

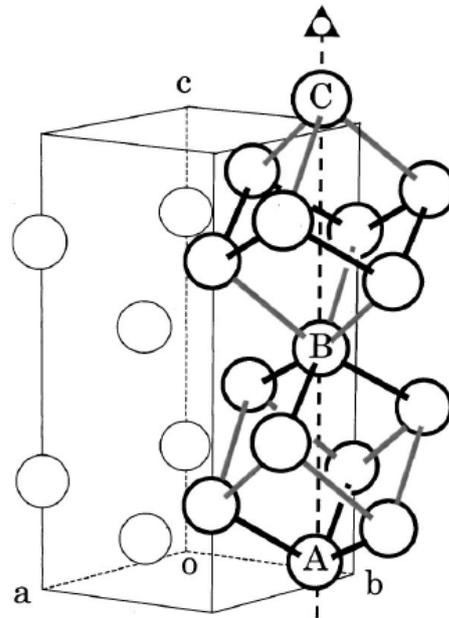


圖 2-11、A7 晶體結構[28]。

Guangjun Zhang[29]等人利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) 觀察 50 nm 之 AIST 的初鍍膜與退火後之表面型態，圖 2-12(a) 顯示初鍍膜之表面非常平整；圖 2-12(b) 為經 200°C 退火 30 分鐘之試片表面形貌，其顯示許多結晶相的團粒 (Granules)，此現象係退火過程為緩慢加熱及冷卻，而使團粒同時均勻地成核與緩慢的成長，以致表面之團粒有著相似的尺寸與形狀。

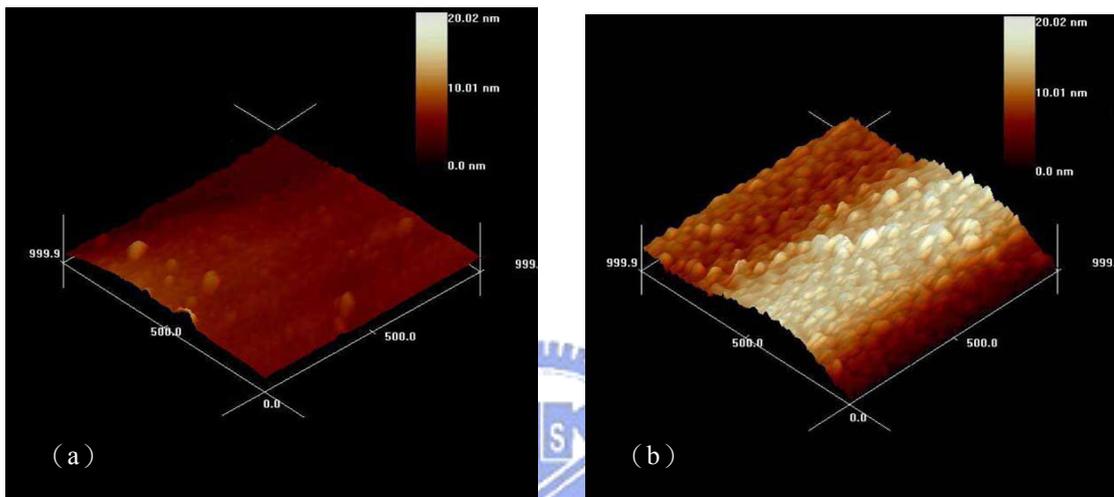


圖 2-12、AIST 非晶相與結晶相之 AFM 表面形貌[29]。

Yung-Chiun Her[30]等人分析 AIST 與 $\text{Sb}_{70}\text{Te}_{30}$ 薄膜在恆溫實驗過程中反射率與時間之關係，他們發現反射率變化呈現如圖 2-13 所示之典型 S 形曲線，此顯示結晶過程可分為三個階段，第一階段為孕核期 (Incubation Period)，其反射率些微增加，此可能為非晶相之結構鬆弛 (Relaxation) 或是成核所造成；第二階段為加速期 (Acceleration Period)，反射率隨著時間而快速的增加；第三階段為飽和期 (Saturation Period)，反射率不再隨著時間變化。Zhang Guang-Jun[31]等人使用示差熱掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 作非等溫實驗，利用在不同升溫速率下之結晶溫度 (Crystallization Temperature, T_c) 求得活化能 (Activation Energy, E_a)，其 DSC 圖譜如圖 2-14 所示，當 AIST 產生相變化時，會在特定溫度下產生一個放熱峰的特徵，此即便是所謂的結晶溫度，且其會隨著升溫速率的遞增而有增加的趨勢。

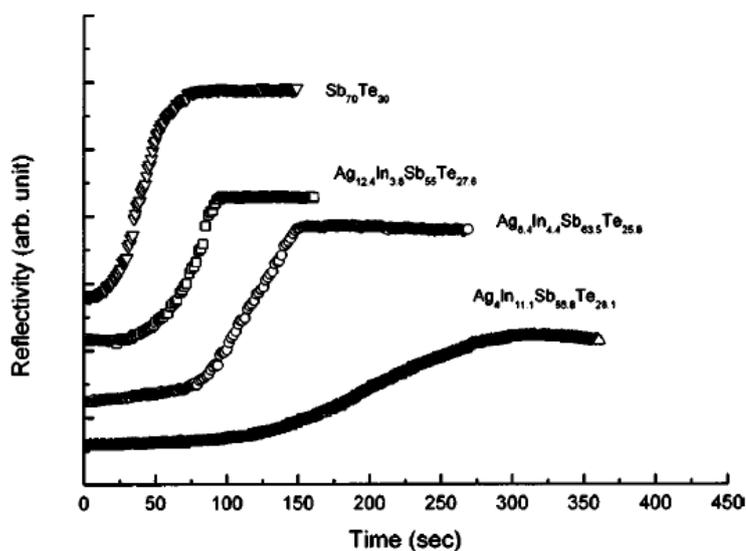


圖 2-13、在恆溫下之反射率與時間關係圖[30]。

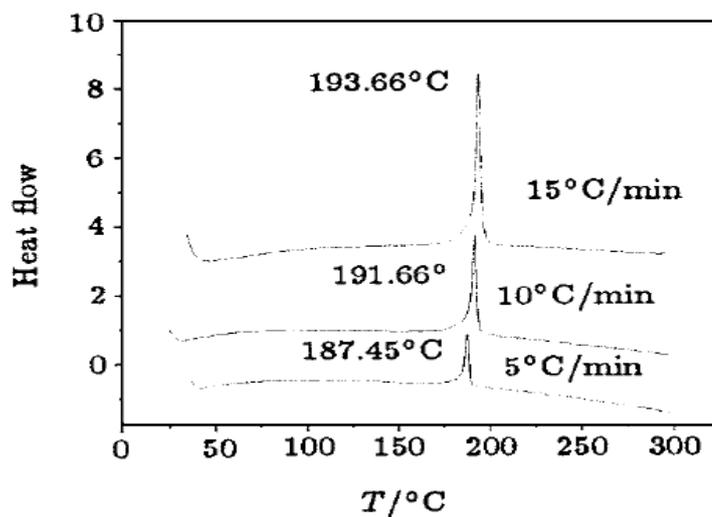


圖 2-14、在不同升溫速率下之 DSC 曲線[31]。

2-5、Kissinger 分析

1965 年，Kissinger 提出了一個簡單的方法計算相變化反應的活化能[32-35]，在恆溫下，生成物比例隨時間的變化率與反應物比例成正比關係：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T = \kappa_T(1-x) \quad (2-1)$$

其中 x 為生成物的體積百分比， t 為時間， T 為溫度， κ_T 為反應速率常數。而 κ_T 可寫為：

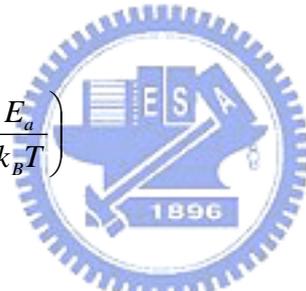
$$\kappa_T = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2-2)$$

A 為常數， k_B 為 Boltzmann 常數 (1.38×10^{-23} J/atom-°K)， E_a 為活化能。當溫度隨時間變化時，則反應速率可表示為：

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt} \quad (2-3)$$

x 在定時間下隨著溫度的變化率為定值，故 $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t = 0$ ，將 (2-1)、(2-2) 與 (2-3) 式合併：

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2-4)$$



當反應達最大值時，則對溫度的微分為零：

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = A \left[-\frac{dx}{dT} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) + (1-x) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \frac{E_a}{k_B T^2} \right] = 0 \quad (2-5)$$

定義反應速率最大值 $\frac{dx}{dt}$ 發生於溫度 T_m 時，則表示為：

$$\frac{dx}{dT} = (1-x) \frac{E_a}{k_B T_m^2} \quad (2-6)$$

因

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (2-7)$$

定義升溫速率 $\frac{dT}{dt} = \Phi$ ，將 (2-4) 及 (2-7) 式代入 (2-6) 式

$$\frac{\Phi E_a}{T_m^2 k_B A} = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2-8)$$

對左右兩邊取對數可得

$$\ln \frac{\Phi}{T_m^2} + \ln \frac{E_a}{k_B A} = -\frac{E_a}{k_B T} \quad (2-9)$$

對 $\frac{1}{T}$ 作微分，左邊第二項為常數，微分後為零，故

$$\frac{d\left(\ln \frac{\Phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{k_B} \quad (2-10)$$


由 (2-5) 式求得在不同的升溫速率中之最大反應速率溫度，再畫出 $\ln \frac{\Phi}{T_m^2}$ 與 $\frac{1}{T_m}$ 圖形，並將不同升溫速率的數據點作線性回歸，所得斜率為 $-\frac{E_a}{k_B}$ ，便可求得活化能 E_a 。

既往研究所得之 AIST 之結晶溫度與活化能整理如表 2-3 所示，DSC 為最常見的量測方法，也有研究利用即時電性量測 (*In-situ Resistance*) 方法[27,36]，其發現 AIST 結晶溫度介於 160 至 200°C 之間，及活化能則介於 2 至 3 eV 之間，此差異為 AIST 之成份比例不相同所致。

表 2-3、AIST 結晶溫度量測方法、結晶溫度及活化能彙整。

量測方法	結晶溫度 (°C)	活化能 (eV)	參考文獻
即時電阻率量測	160	3.03	27
DSC	170	2.2	30
DSC	176	2.5	30
DSC	199	2.9	30
DSC	191.66	3.05	31
即時電阻率量測	168	3.03	36
DSC	165	2.9	37

2-7、JMAK 分析

JMAK 理論係由 W.A. Johnson、R.F. Mehl、M. Avrami 與 A.N. Kolmogorov 陸續提出，其為相變化過程中生成物體積比例 (Volume Fraction) 隨時間變化的表示[32,38-43]。

JMAK 分析的推導基於下列三點假設：

- (1) 等溫的相轉換過程。
- (2) 均質成核 (Homogeneous Nucleation)。
- (3) 成長速率只與溫度有關，與時間無關。

先定義在 α 相中產生 β 相的體積分率為 x ，成核位置均位於尚未轉換的 α 相中。假設總體積 V ，單位體積的成核速率為 \dot{N} ，則在短暫時間 $d\tau$ 內總成核數目為 $V\dot{N}d\tau$ 。假設成長方向為等向性，速率為一定值 \dot{G} ，則在短暫時間內成長的半徑為 $\dot{G}d\tau$ 。若 β 相在形成初期彼此並不互相接觸，其體積為 V_β ，假設有一個核出現時間為 t ，在短暫時間內核之變化量示為：

$$dV_e = \frac{4\pi}{3} [\dot{G}(t-\tau)]^3 V \dot{N} d\tau \quad (2-11)$$

計算時間從 0 至 t 的延伸體積，將 $\tau=0$ 積分至 $\tau=t$

$$V_{\beta} = \int_{\tau=0}^{\tau=t} \frac{4\pi}{3} [\dot{G}(t-\tau)]^3 V \dot{N} d\tau = V \frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3 t^4 \quad (2-12)$$

則體積分率 x 可表示為：

$$x = \frac{V_{\beta}}{V} = \frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3 t^4 \quad (2-13)$$

當 $x \ll 1$ 時，公式 (2-13) 才成立。

當 β 相成長，則晶粒會互相接觸，如圖 2-15 (c) 所示， β 相之實際體積會小於圓球晶粒體積的總和。在此吾定義將晶粒重疊時之 β 相的延伸體積 $V_{\beta e}$ (Extended Volume) 不列入考慮，其真正 β 相的體積為 V_{β} 。

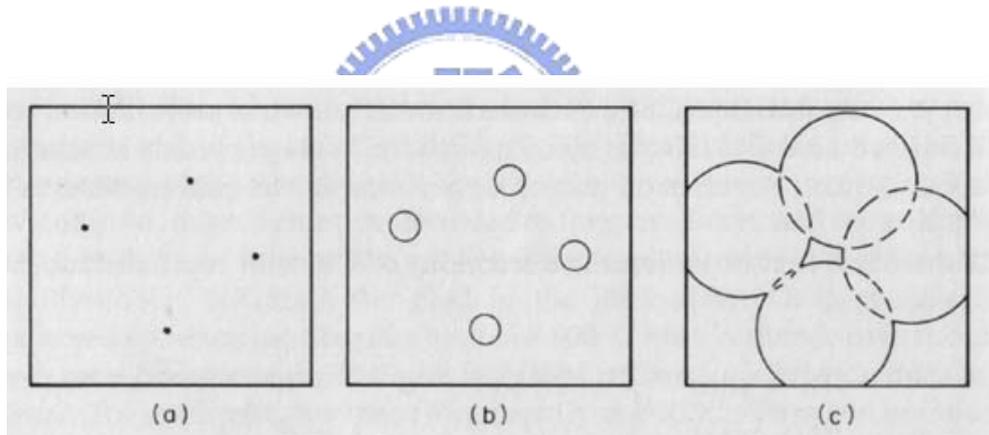


圖 2-15、相變化過程中成核成長示意圖[42]。

β 相體積的改變量必定為發生於未相變化體積 ($V - V_{\beta}$) 內，因成核位置係任意分佈，所以實際的體積改變量 dV_{β} 是位於未相變化區之延伸體積的改變量，如 (2-14) 式所示：

$$dV_{\beta e} \frac{V - V_{\beta}}{V} = dV_{\beta} \quad (2-14)$$

左右兩式作積分

$$\int \frac{dV_{\beta e}}{V} = \int \frac{dV_{\beta}}{V - V_{\beta}} \quad (2-15)$$

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = -\ln(V - V_{\beta}) + C \quad (2-16)$$

當 $V_{\beta e} = 0$ 時， $V_{\beta} = 0$ ，則 $C = \ln V$ 。將其代入 (2-16) 式：

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = -\ln\left(1 - \frac{V_{\beta}}{V}\right) \quad (2-17)$$

將 (2-12) 式代入 (2-17) 式：

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3 t^4\right) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2-18)$$

當成核速率不隨時間改變時，成長形狀為球形時，結晶分率便如公式 (2-18)。當成核速率隨時間改變，結晶分率的公式為 (2-19) 式所示。

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2-19)$$

(2-19) 式為 JMAK 方程式。 k 為反應速率常數，其與成核與成長速率有關； n 為 Avrami 指數，其與成長維度有關。其中 k 可表示為：

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2-20)$$

k_0 為 JMAK 參數， k_B 為 Boltzmann 常數， ΔH 為成核與成長的活化能。成核與成長

速率與溫度有關，其關係有如 (2-21) 與 (2-22) 式所示：

$$\dot{N} = N_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (2-21)$$

$$\dot{G} = G_0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2-22)$$

N_0 與 G_0 為成核與成長的參數， E_n 與 E_g 分別為成核與成長的活化能。則

$$\Delta H = E_n + 3E_g \quad (2-23)$$

一般而言，可將成核與成長的活化能表示為

$$\Delta H = E_n + (n - 1)E_g \quad (2-24)$$



表 2-4 為 Avrami 指數與成長幾何形狀的關係彙整。

表 2-4、Avrami 指數與成長幾何形狀的關係[42]。

第二相形成機制	幾何形狀	成核速率	Avrami 指數 (n)
介面反應控制 (Interface control)	Plate	Rapid ; depletion	1
	Cylinder	Rapid ; depletion	2
	Sphere	Rapid ; depletion	3
	Sphere	Constant	4
擴散控制 (Diffusion control)	Plate	Rapid ; depletion	1/2
	Cylinder	Rapid ; depletion	1
	Sphere	Rapid ; depletion	3/2
	Sphere	Constant	5/2

Avrami 指數之範圍與維度之關係為： $1 \leq n \leq 2$ 為一維成長 (One-dimensional Growth)； $2 \leq n \leq 3$ 為二維成長 (Two-dimensional Growth)； $3 \leq n \leq 4$ 為三維成長 (Three-dimensional Growth) [44]。

在 JMAK 中探討著均質成核之等溫的相變化過程，然而，Weinberg[45]等人提出三種延伸情況亦應加入 JMAK 理論中考慮：

- (1) 有限尺寸效應 (Finite Size Effect) 及非均勻成核 (Non-uniform Nucleation)。
- (2) 異向性顆粒形成 (Anisotropic Particle Formation)。
- (3) 過渡成核 (Transient Nucleation)。

在 JMAK 中探討中假設相變化為成長與成核為無限 (Infinite) 的狀態，而在實際上，大部分的相變化發生於有限 (Finite) 的空間，而有著異向性之非均勻成核產生 (見圖 2-16)，以二維空間為例，其一方方向可使晶粒無限的延伸成長，但另一方向則受到厚度侷限影響，圖中顯示晶粒於厚度 ζ 之 V_ζ 區成長，晶粒於 C 區中成核及成長，當其繼續成長時，則必須往 B1 與 B2 區域延伸，而受到厚度 ζ 之有限空間的影響，使相變化速率受到削弱，因此，隨著 ζ 的遞減而使有限尺寸效應增加。

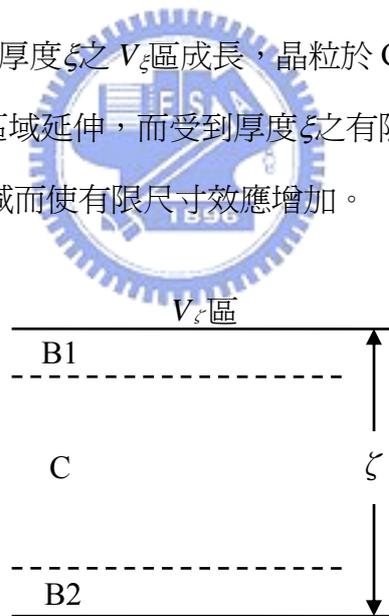


圖 2-16、相變化於有限尺寸效應示意圖[45]。

Weinberg 等人討論異向顆粒之相變化形成時，提出利用二維成長之成長形狀假設為橢圓作探討，其主軸為快速成長，而次軸為緩慢成長，而有著兩種形式的橢圓圖形，如圖 2-17 所示，A 標記為入侵者 (Aggressor)，其可從原點 (Origin) 隨著時間而成長，而 B 標記為潛在性的阻礙者 (Blocker)，其會阻礙 A 的成長路徑及相變化，此情形會產

生屏蔽效應 (Shielding Effect) 使相變化速率降低，當 Avrami 指數低至一維相變化時，則有著預成核 (Pre-nucleated) 的情況產生，而使屏蔽效應增加而降低相變化速率。Birnie III 等人指出成長速度快的情況下，會有著屏蔽效應的影響，而成長速度快則否，且亦觀察出形狀對於相變化速度的影響，其相變化快慢依序為矩形、橢圓形及菱形[46]。

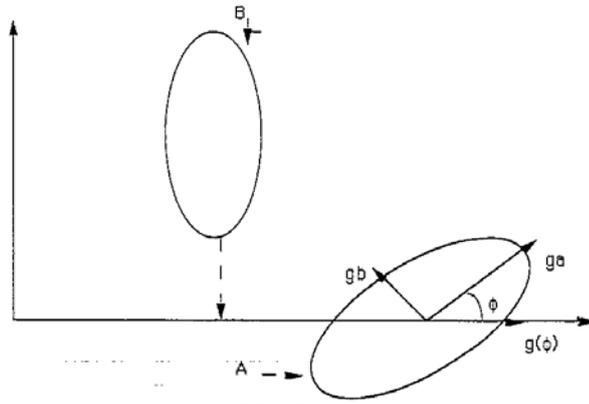


圖 2-17、橢圓型成長示意圖[45]。

Weidenhof[47]等人提出利用光反射率變化求取 Avrami 指數，利用 (2-25) 式求得結晶分率，將結晶分率對時間轉化為 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 之關係圖，圖中之斜率為 Avrami 指數，而 Y 軸的截距為 $\ln k$ 。在不同溫度下退火之試片，利用 (2-20) 式求得 ΔH 。

$$x(t) = \frac{R(t) - R_a}{R_c - R_a} \quad (2-25)$$

(2-25) 式中之 $x(t)$ 為表示結晶分率， $R(t)$ 表示為隨時間變化的反射率， R_a 為完全非晶相之反射率， R_c 為完全結晶相反射率。圖 2-18 為典型 JAMK 圖形，在此圖中發現有兩階段的變化，起初之非線性區域定義為孕核期，此段斜率對 Y 軸之截距不固定，其表示 k 不是定值，亦代表著成核速率不固定。當時間經過 τ 後，曲線呈現為線性， k 不再隨時間變化，代表成核速率穩定，故定義 τ 為孕核時間，其會隨著溫度愈低而增加，如圖 2-19 所示。

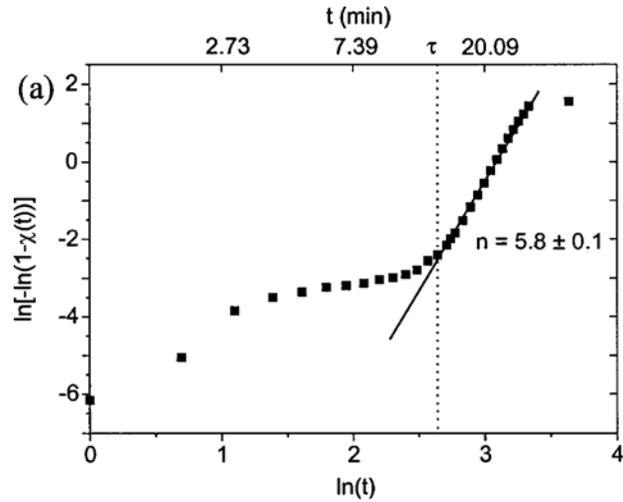


圖 2-18、典型 JMAK 圖形[47]。

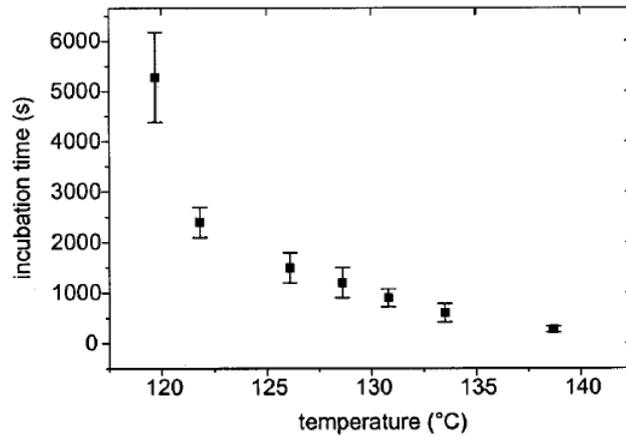


圖 2-19、孕核時間與溫度之關係圖[47]。

圖 2-18 中所求得之斜率為 Avrami 指數值，Weidenhof 等人就此現象，而提出了兩種 JMAK 圖形之時間定義的見解：

- (1) 定義相變化之起始點時間為 $t = 0$ ，此點為試片即時達到所需溫度的時間。
- (2) 忽略小部份材料在 $t < \tau$ 時之結晶，而定義 τ 為相變化的開始。

將 $\tau = 0$ 定義為相轉化的起始點，即孕核時期後的階段，其成核速率穩定；經過重新定義起始時間點後，使原本較高 Avrami 指數值明顯的下降，如圖 2-20 所示。

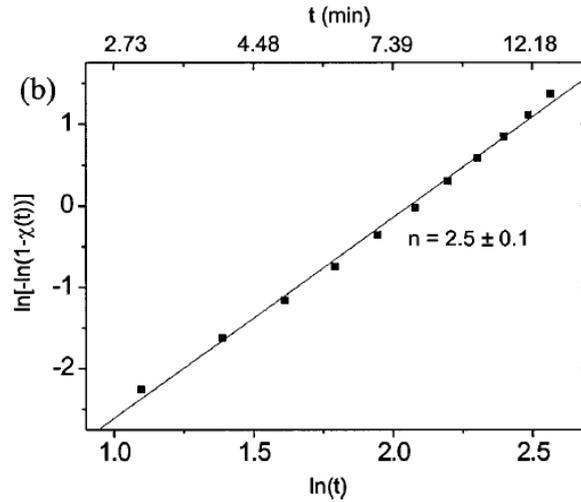


圖 2-20、重新定義起始時間 $\tau=0$ 之 JMAK 圖形[47]。

Kalu[48]等人利用微硬度測試探討 JMAK 分析，其在不同恆溫溫度中，量測微硬度變化，而將其轉化為結晶分率圖形（見圖 2-21），再利用結晶分率對時間轉化為 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 之關係圖，如圖 2-22 所示，圖中顯示三個區域線段，其孕核期間之線段歸納為回復（Recovery）階段，較陡的線段區域為再結晶（Recrystallization）階段，則趨於完全相變化區域則歸納為晶粒成長（Grain Growth），並利用（2-20）式轉化表示為

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta H}{k_b T} \quad (2-26)$$

而繪製 $\ln k$ 對應 $\frac{1}{T}$ 之關係圖，即所得斜率為適當活化能（Apparent Activation Energy），如圖 2-23 所示。

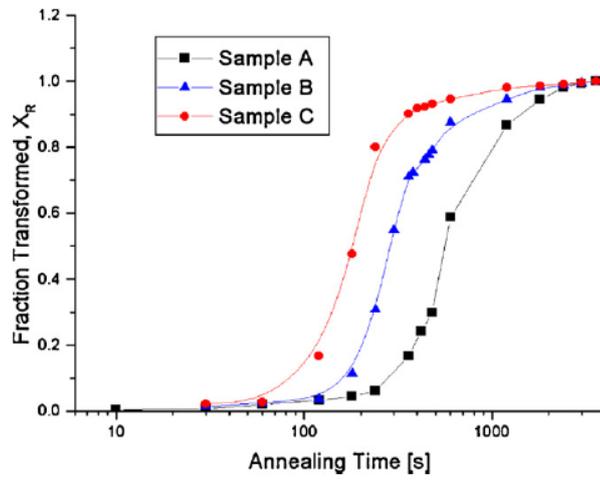


圖 2-21、結晶分率圖形[48]。

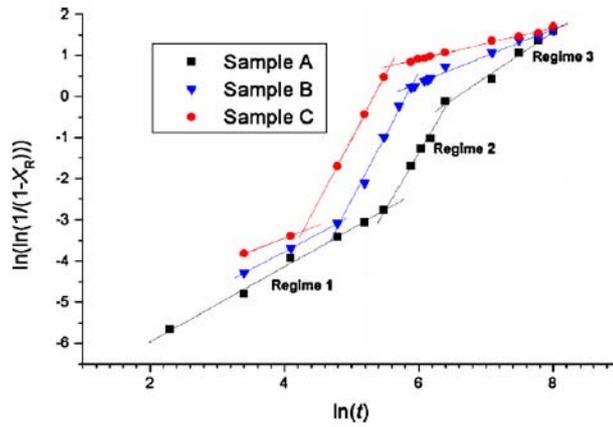


圖 2-22、JMAK 圖形[48]。

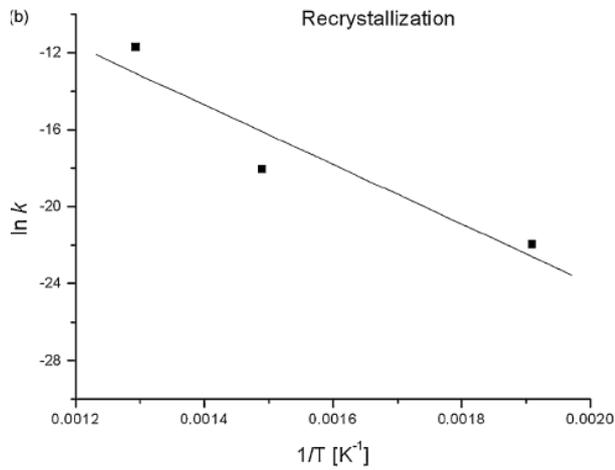


圖 2-23、 $\ln k$ 對應 $\frac{1}{T}$ 之關係圖[48]。

2-8、研究動機

AIST 記錄材料擁有著儲存容量大及快速擦拭的特性，雖有多篇文獻利用電性或 DSC 方法分析其相變化行爲，但利用光學性質探討者較少，因此，本研究以自組之光學量測系統作即時相變化觀察，量得之數據轉換爲結晶分率探討 AIST 的成長機制，並使用電子顯微鏡（Transmission Electron Microscopy，TEM）觀察佐證之。

另如前述，光碟一般爲多層薄膜之結構，雖得以儲存資料，然而製程卻顯得繁瑣及複雜，奈米複合薄膜（Nanocomposite Films）爲本實驗室重要之研究主題，含奈米記錄顆粒之複合薄膜亦是研究對象之一；本實驗室已於 2007 年發表了利用奈米複合記錄薄膜取代上介電層/記錄層/下介電層結構之一次寫入 HD-DVD 光碟[49]，如圖 2-24 所示，TEM 分析顯示利用晶粒粗化效應可以記錄訊號，唯當時並未探討奈米複合記錄薄膜之基礎學理，故亦以自組之光學量測系統研究分析之，以期對此一複合薄膜之相變化過程能有所了解。

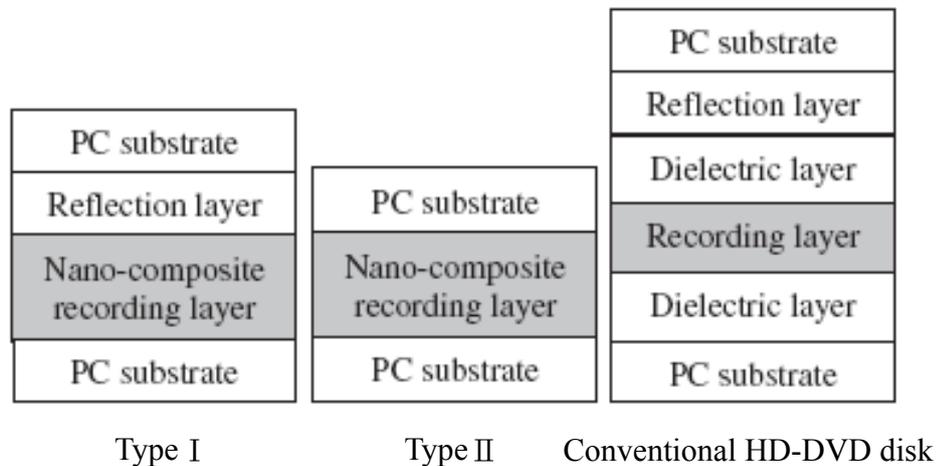


圖 2-24、碟片結構之示意圖[49]。

第三章

實驗方法及步驟

3-1、實驗流程

實驗流程如圖 3-1 所示。

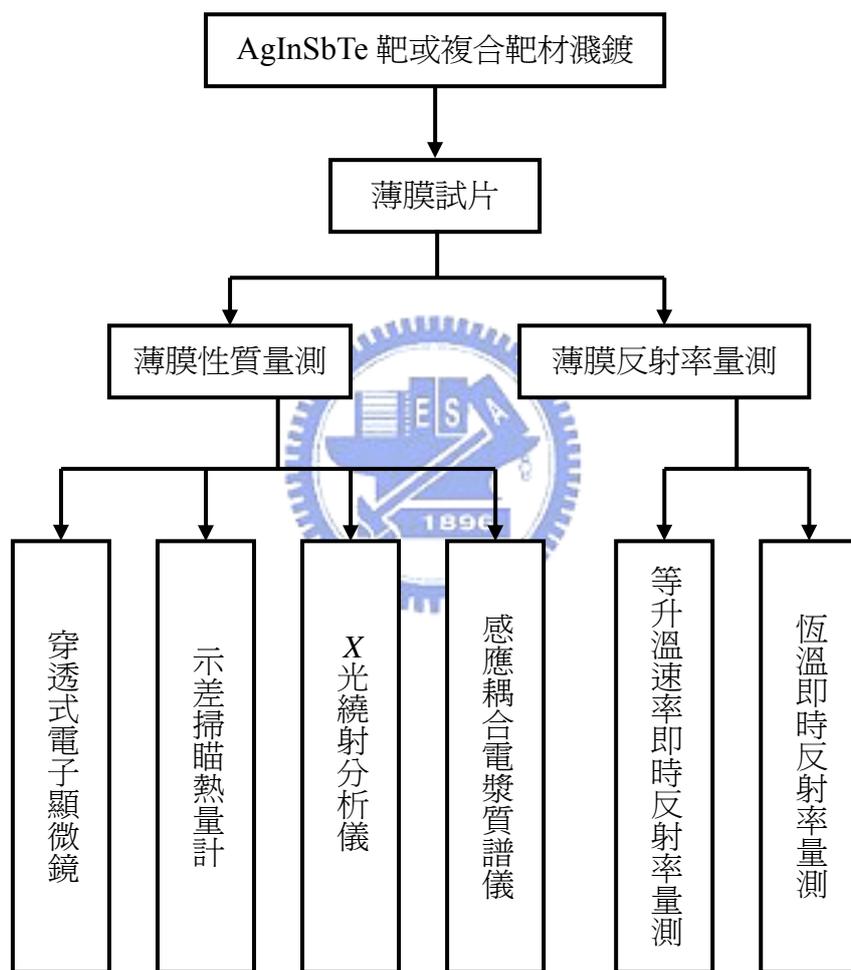


圖 3-1、實驗流程。

3-2、AgInSbTe 薄膜製備

將 *n*-type 之矽基板 (100) 以濕氧化法 (Wet Oxidation) 在其表面生長一層約為 500 nm 氧化層，目的為抑制矽擴散至所沈積的薄膜而影響實驗值；將已氧化之矽晶圓切割成面積為 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ，作為 AgInSbTe (以下簡稱為 AIST) 薄膜沈積之基板，並以自組之

六靶濺鍍機進行沈積薄膜，其鍍膜條件為：背景壓力為 7×10^{-6} torr、工作壓力為 4 mtorr，濺鍍功率為 40 W，薄膜厚度為 30、50、100 與 150 nm。

3-3、奈米複合薄膜製備

利用光洋科技公司提供之 AIST-SiO₂ 複合靶材 (AIST-SiO₂ Composite Target) 沈積奈米複合薄膜，其靶材成份由 10 wt.%之 SiO₂ 與 90 wt.%之 AIST 組成 (以下簡稱為 90A10S)，濺鍍條件同 3-2 節所述。

3-4、即時反射率量測

本實驗室利用自組加熱系統量測恆溫及等升溫速率即時反射率，系統組成如圖 3-2 所示。將氮氣導入玻璃遮罩 (A) 中使試片在保護氣氛中進行反射率量測，目的為了保護試片以避免氧化。

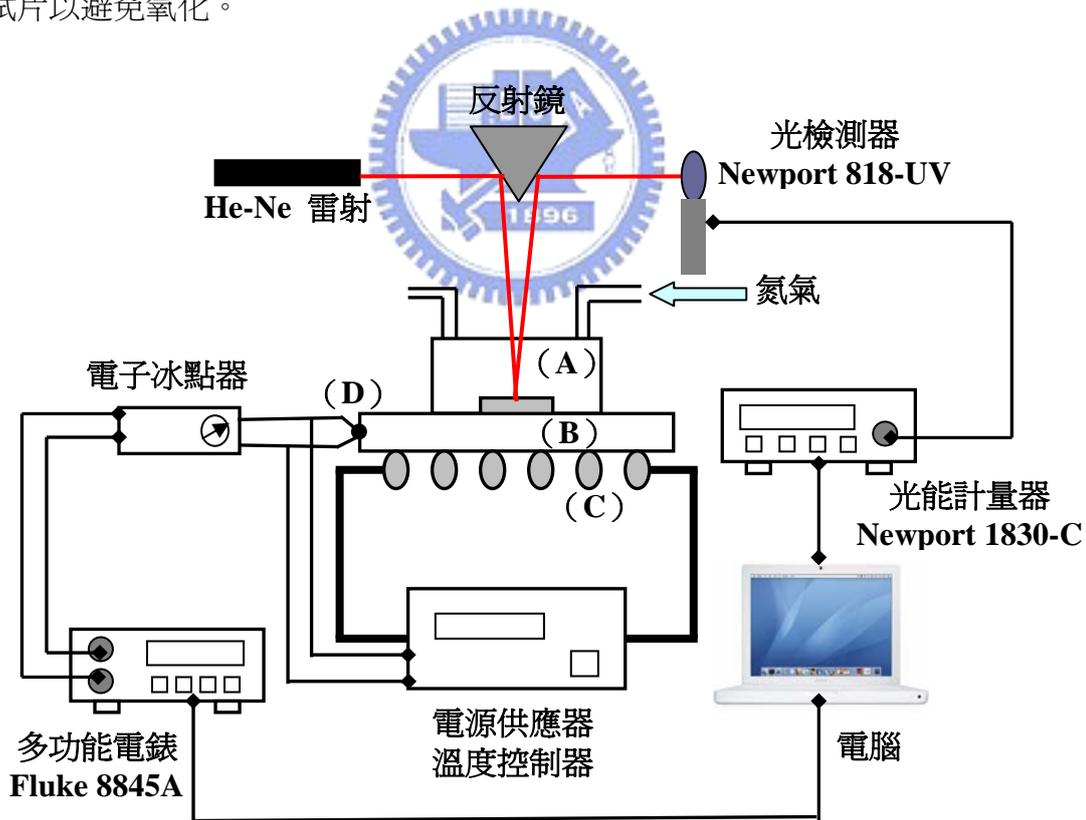


圖 3-2、即時反射率量測系統之架構。((A) 玻璃遮罩 (B) 鋁加熱平台 (C) 鹵素加熱燈管 (D) K-type 熱電偶)

加熱器上視圖及透視圖如圖 3-3(a) 所示。加熱器所使用之加熱源為 110 V 之 150 W

的鹵素燈泡 6 支，將其兩兩串聯成爲三對，以能輸入 220V 之電源，如圖 3-3 (b) 所示，加熱器之鋁板有鑽一個長度約至板中央的洞以置放熱電偶，上方有一玻璃遮罩，上方有兩個彎曲管狀開口，其一爲開口爲通入保護氣體之氮氣，以防止試片於加熱期間氧化，另一爲氣體導出口聯接於有矽油之玻璃管；因鹵素燈管加熱時會發出強光及大量的熱源，故周圍塞有耐火棉以降低熱量的散失及光害，但其加熱時之光害仍嚴重影響光偵測器而使所擷取訊號中有許多雜訊，因而取一耐火磚，在中央處切割出玻璃遮罩之尺寸的圓洞，再把玻璃遮罩與耐火磚置於加熱板上，以使試片在受熱均勻且受氣體保護，並使光害不影響所擷取之訊號，圖 3-4 爲加熱器示意圖。

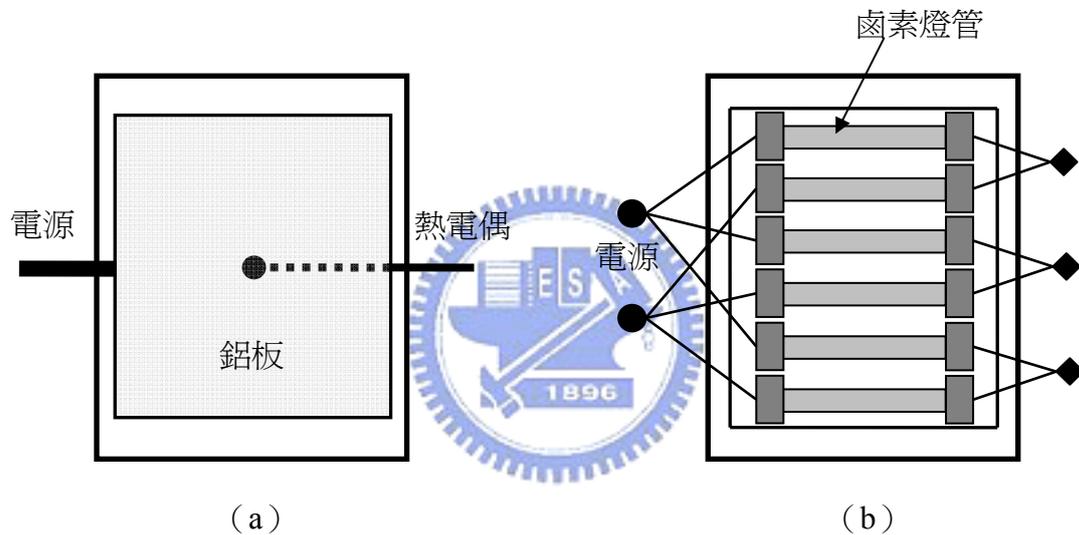


圖 3-3、(a) 加熱器上視圖 (b) 鹵素燈管排列圖。

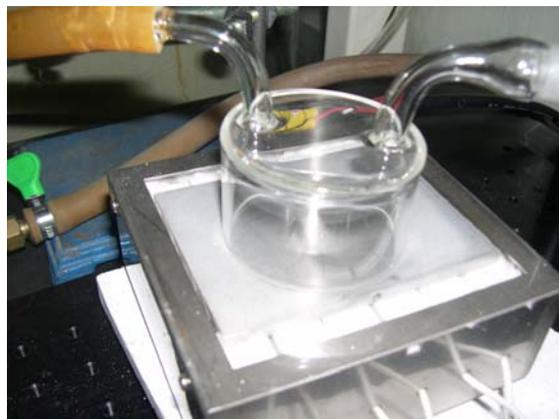


圖 3-4、加熱器示意圖。

本實驗室利用 Labview 7 Express 自行寫了一套程式，以電腦程式監控即時光學量測系統，其程式邏輯架構圖如 3-5 所示。先將資料擷取時間間隔輸入，以便程式知道該於何時記錄數據，因而有著光能計量器 (Newport 1830-c) 及多功能電表 (Fluke 8845A) 迴圈邏輯程式架構，再利用 GPIB 介面與光能計量器及多功能電表溝通。光能計量器迴圈記錄功率-時間的變化，而多功能電表迴圈則記錄著電位差-時間的變化，此時將利用電位差與溫度的換算公式將電位差-時間轉換為溫度-時間的關係。將溫度-時間與功率-時間經過統整程式整合後，輸出的數據分別為溫度-時間、功率-時間及溫度-功率的關係。此程式的設計搭配上自組的可程式加熱器，使溫度的監控能被詳細的記錄，及即時光學反應象限亦能準確的擷取，以降低目測記錄數據的誤差。

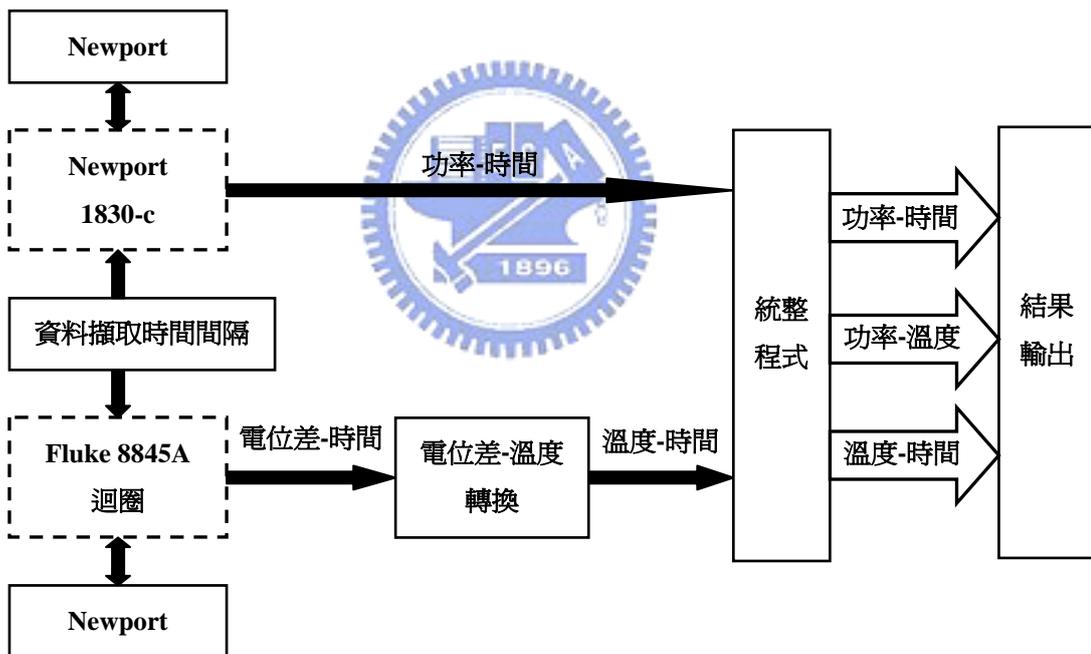


圖 3-5、電腦監控系統之程式設計邏輯架構。

將試片放置於鋁加熱平台 (B) 上，利用鹵素燈管 (C) 加熱之，並利用含相位矽控整流器 (Phase-angle Silicon Rectifier) 的溫度控制器進行恆溫及等速率升溫控制，(D) 為 K-type 熱電偶，置於加熱鋁板中央鑽孔處以量測溫度，熱電偶連出兩條導線，一為連線至溫控器，另一為連線至電子冰點器 (Electrical Ice Point)，其功能為補償 K-type 熱電偶線與銅導線間產生之熱電動勢；將熱電動勢擷取至多功能電表，而由電腦讀取轉換

成所對應的溫度，以同時記錄溫度對應時間及反射率的變化。

非晶態與結晶態之差異係利用反射率變化分辨之，波長 632.8 nm 之 He-Ne 紅光雷射為即時反射率量測系統之光源，雷射光由 He-Ne 雷射經反射鏡投射至試片上，而後反射再經由反射鏡投射至光檢測器（Newport 818-UV），並使用光能計量器擷取訊號。

3-5、Kissinger 分析

將沈積於矽晶圓上厚度分別為 30、50、100 及 150 nm 的薄膜以不同的升溫速率加熱，升溫速率為 5、10、15、20 及 25°C/min；使用電腦擷取時間、溫度及反射功率的數據，再利用溫度（ T ）與反射功率（ W ）之間關係取得 $W-T$ 曲線，將曲線套入微分方程式中求得 $\frac{dW}{dT}$ - T 曲線，便可得到功率變化率最大的溫度，此為 Kissinger 方程式中反應速率最大的溫度，因而定義為結晶溫度（ T_c ），再利用 Kissinger 方程式求得活化能 E_a ，因此本實驗可得在相同厚度下之不同加熱速率的活化能，及同加熱速率下之不同厚度的活化能，而得到厚度與加熱速率之間的關係。

本實驗亦以 DSC（Perkin Elmer Diamond）量測相變化溫度；基板的直徑為 13 mm 之溴化鉀（KBr）錠，此法為利用 KBr 易溶於水之特性以方便萃取薄膜，再利用自然風乾之狀態下取得薄膜，並秤其重量約為 5 mg 裝入鋁製托盤內，且確實壓緊鋁盤以防加熱時有暴盤現象發生而污染量測儀器，再以 5、10、20、40 及 80°C/min 等五個升溫速率加熱，在相變化溫度時會出現放熱峰特徵，其代表著在此加熱速率下之結晶溫度，再利用 Kissinger 方程式求其之活化能 E_a ，並與薄膜的即時反射率量測之活化能作比較。

3-6、JAMK 分析

結晶分率的實驗係將試片置於溫度為 195、190、185 及 180°C 下退火，將反射率隨時間的變化直至飽和狀態作記錄。本實驗所採用的方法為先將加熱器升溫至所需之退火溫度，再將試片放置加熱平台上以進行恆溫實驗，並蓋上玻璃遮罩且通氮氣作保護氣體，並記錄時間與反射率的變化，直至反射率達到飽和狀態而停止加熱；將反射率對應

時間關係轉換為結晶分率對應時間，進而代入 JMAK 方程式計算 Avrami 指數。

3-7、XRD 分析

本實驗將 150 nm 薄膜沈積於矽基板上，並以升溫速度 10°C/min 升溫至不同退火溫度下作結構變化比較，其退火溫度為 250、200 及 150°C 退火 30 分鐘與室溫，使用 X 光繞射儀分析 (X-ray Diffraction, M18XHF, Material Analysis and Characterization SRA) 分析晶體結構。X 光光源為 Cu- K_{α} 輻射光，工作電流與電壓分別為 200 mA 及 50 kV，入射角度為 1°，掃描角度範圍為 5 至 85°，掃描速度為 2°/分鐘，並使用 Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫分析試片之晶體結構。

3-8、成份分析

將 AgInSbTe 薄膜沈積於 PC 基板上，再利用感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS, Perkin Elmer, SCIEX ELAN 5000) 進行成份元素分析，以鑑定薄膜之化學組成。



3-9、TEM 分析

以 TEM (Philip Tecnai 20) 觀察平面式 (Plan View) 試片內部微觀結構，並以擇區電子繞射 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) 鑑定晶體結構。試片製作方法為將 AgInSbTe 薄膜沈積於 KBr 基板上，然後以 10°C/min 升溫至 250°C 並退火 60 分鐘；將已完成退火處理與室溫之試片溶於去離子水，KBr 基板溶化而使薄膜浮於水面，再以銅網撈取浮於水面上之薄膜，置於室溫中自然風乾後移入 TEM 進行觀察。

第四章

結果與討論

4-1、AIST 薄膜分析

4-1-1、反射率變化與 XRD 分析

圖 4-1 所示為 AIST 薄膜以即時反射率量測系統加熱之過程中反射率變化之實例，在加熱初期反射率呈平緩上升及崎嶇的形狀，此因為薄膜處於孕核時期，而有非晶相的結構鬆弛及成核的影響，使反射率有著不穩定的變化；當溫度升高至約 180 至 190°C 時，反射率曲線快速陡升，此為非結晶相轉變為結晶相及 AIST 有快速結晶的特性所致；當溫度升高至 250°C 時，AIST 已完全轉化為結晶相，故反射率趨於穩定。

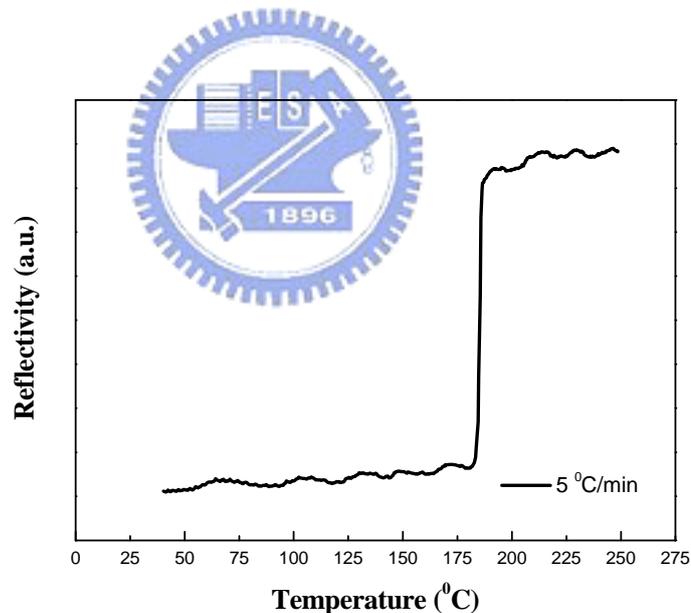


圖 4-1、150 nm 厚之 AIST 薄膜以 5°C/min 加熱至 250°C 之反射率變化曲線。

試片經過 30 分鐘之 150、200 及 250°C 退火處理後與初鍍膜作 XRD 分析，其結果如圖 4-2 所示。初鍍膜無明顯鋒值出現，顯示其應為非晶相；至 150°C 時亦無結晶相特徵峰值出現；在 200°C 出現明顯的峰值，經由 JCPDS 資料庫比對知其為六方 (Hexagonal) 結構之 Sb_2Te 相，其空間群為 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ ；當溫度升至 250°C 時，結晶相之 (103)、(016)

及 (110) 峰值更強，顯示已完全地由非結晶相轉換為結晶相。

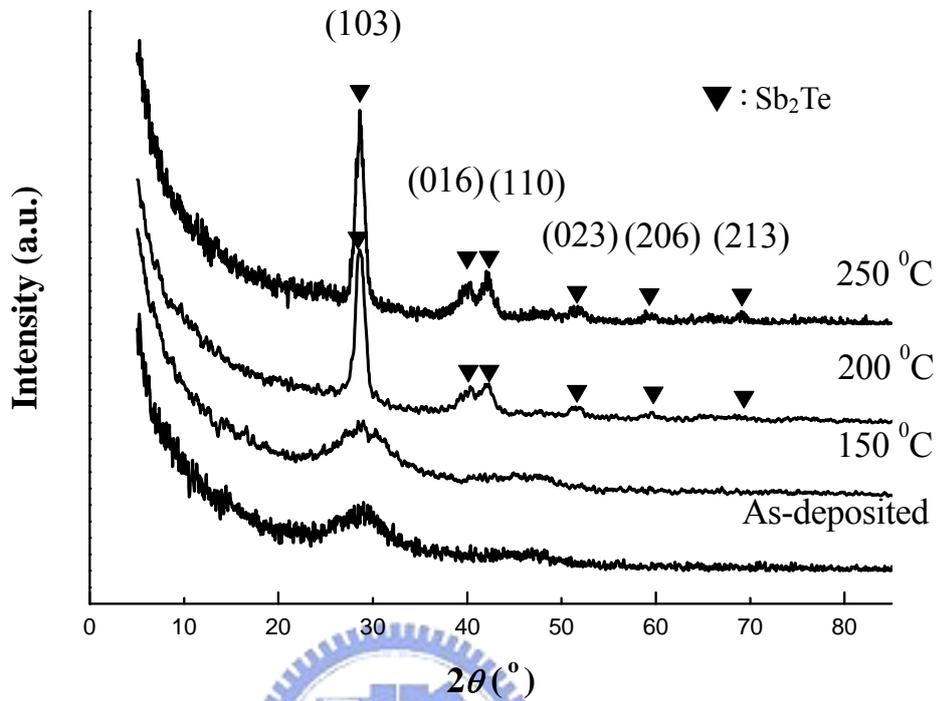


圖 4-2、初鍍之 AIST 與於 150、200 及 250°C 退火 30 分鐘薄膜之 XRD 圖。

4-1-2、Kissinger 分析

圖 4-3 為不同厚度 AIST 薄膜於不同加熱速率下之溫度-反射率關係圖，將曲線微分後找出最大微分值對應之溫度，定義為最高再結晶速度之溫度 (T_c)；表 4-1 為彙整 AIST 之厚度、升溫速率及 T_c 關係。此外，本實驗亦利用 DSC 量測 AIST 粉末之不同升溫速率下之 T_c ，其結果如圖 4-4 所示。將 T_c 代入 (2-10) 式中作 Kissinger Plot，並在 $\ln \frac{\Phi^2}{T_c}$ 對 $\frac{1}{T}$ 圖中作線性回歸求出斜率以計算 E_a 值，圖 4-5 為即時反射率量測與 DSC 分析數據所得的 Kissinger Plot。

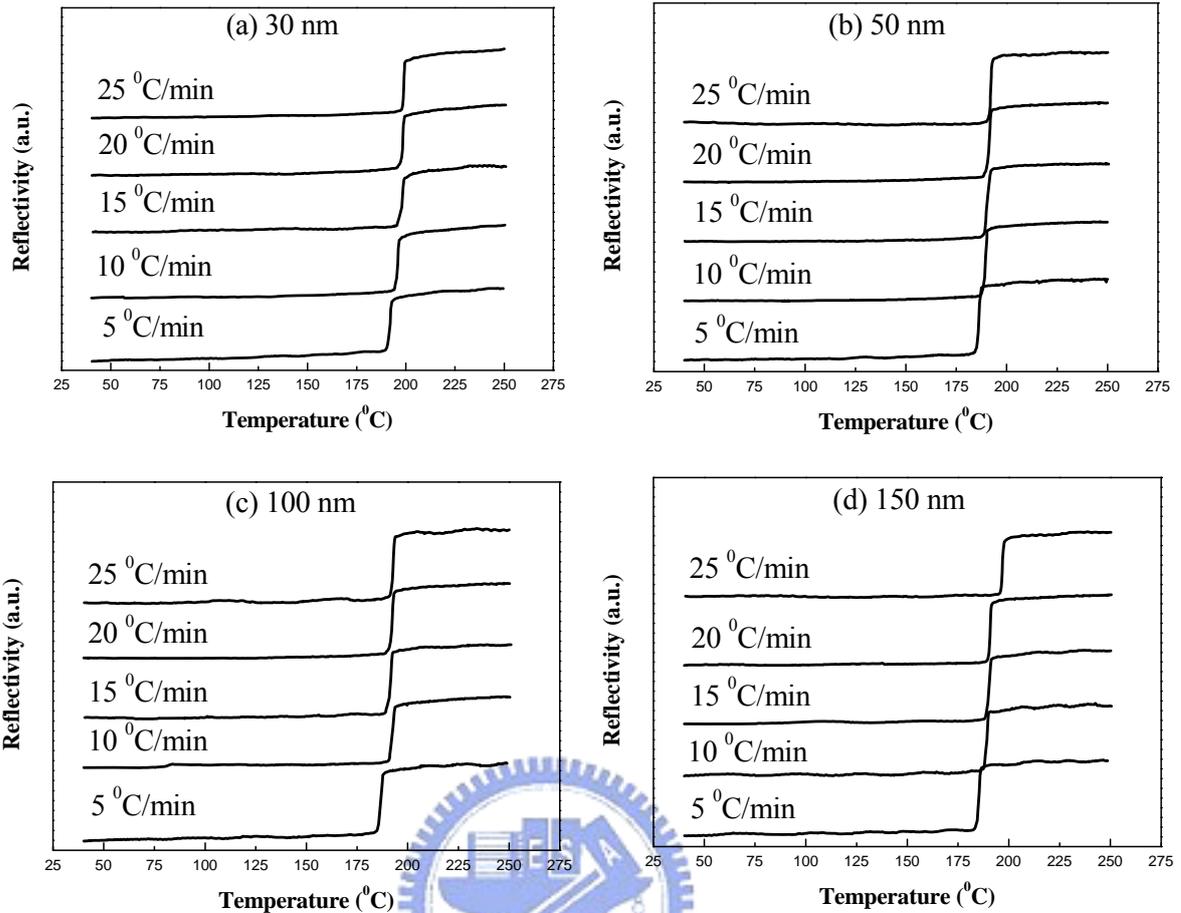


圖 4-3、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚 AIST 薄膜在不同加熱速率之反射率與溫度關係圖。

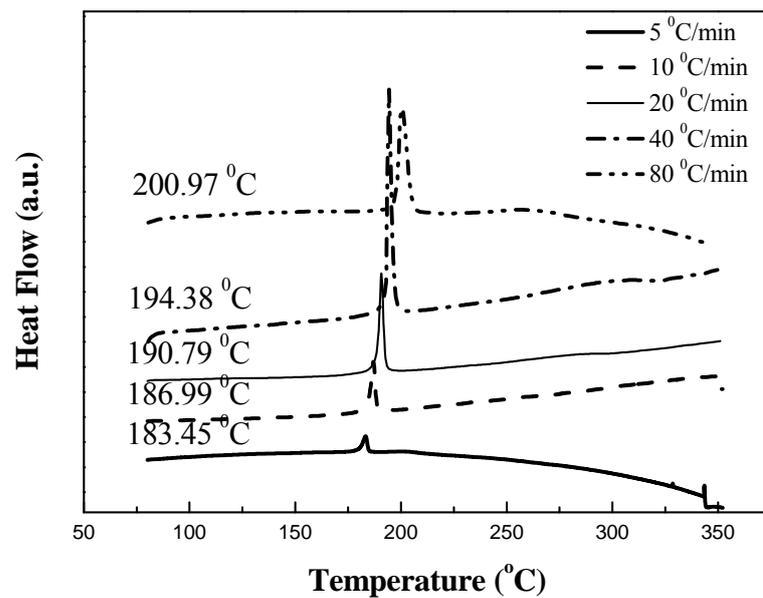


圖 4-4、AIST 粉末之 DSC 圖譜。

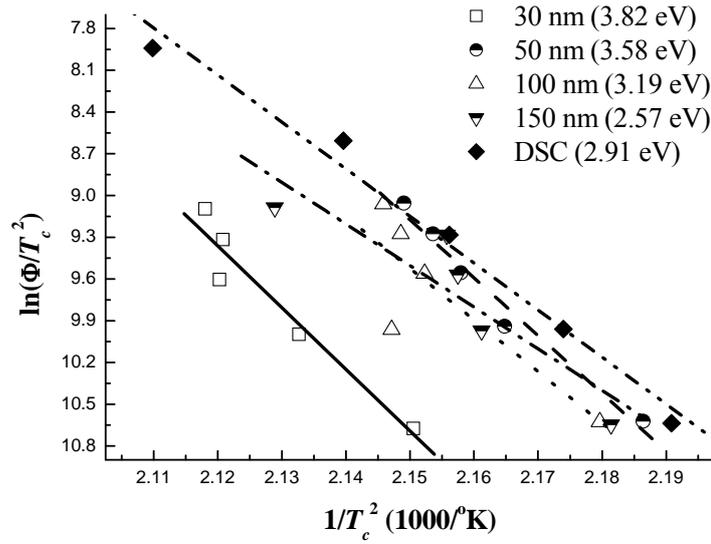


圖 4-5、AIST 薄膜光學性質與 DSC 之 Kissinger plot。

表 4-1、即時反射率量測所得不同厚度 AIST 薄膜之 T_c 。

厚度 (nm)	加熱速率 (°C/min)	T_c (°C)
30	5	192
	10	195.8
	15	198.6
	20	198.5
	25	199.1
50	5	184.3
	10	188.9
	15	190.4
	20	191.3
	25	192.3
100	5	185.7
	10	192.7
	15	191.6
	20	192.4
	25	193.0
150	5	185.4
	10	189.7
	15	190.5
	20	190.8
	25	196.7

表 4-1 顯示，在相同加熱速度時， T_c 大致隨著試片厚度的減少而升高，此一再結晶延遲（Recrystallization Delay）的現象一般歸諸於薄試片中之空位（Vacancy）較易沿晶界擴散到試片表面而消散，空位的缺乏不僅延滯了晶界移動速度，也降低了再結晶相成核的速度，因此產生再結晶的延遲[50]；表面張力之平衡造成的晶界凹陷（Grain Boundary Grooving）在薄試片中對晶界遷移產生侷限效應（Pinning Effects）亦較大，此為造成再結晶延遲的另一個可能原因。表 4-1 亦顯示，相同厚度之 AIST 試片的 T_c 隨加熱速度增加而遞增（即加熱速度愈高，再結晶之延遲愈明顯），以厚度 150 nm 之試樣為例，加熱速度 5°C/min 所量得之 T_c 為 185.4°C；當加熱速率增為 25°C/min 時， T_c 增加至 196.7°C，我們推測加熱速度愈高，試片中的空位濃度來不及達到平衡值的程度愈高（或者，試片所見的等效厚度愈薄），空位的相對缺乏因而造成了晶界移動與成核速度的延滯，也延遲了再結晶的行為。

表 4-2 為加熱速率 = 20°C/min 時不同量測方法所得之 T_c 與 E_a 值，其顯示 30 nm 厚之 AIST 的 T_c 為 198.5°C，然而，當厚度增加為 150 nm 時， T_c 減少為 190.8°C。此原因為晶粒的成長方向可分為垂直及平行延伸，晶粒於較薄的試片成長時，因受試片厚度的影響，使晶粒成長於垂直方向受限，因而抑制了相變化變速率，為克服此一維度阻礙，須供給更多的驅動能量，這也意味著較薄的試片有較高的 T_c ；相反地，高膜厚試片，在垂直方向有較多的空間以供晶粒成長，維度侷限效應較低，因此 T_c 也較低。

表 4-2、AIST 之 T_c 與 E_a （加熱速率 = 20°C/min）。

量測方法	厚度 (nm)	T_c (°C)	E_a (eV)
即時反射率量測	30	198.5	3.82
	50	191.3	3.58
	100	192.4	3.19
	150	190.8	2.57
DSC	NA	190.8	2.91

在 AIST 薄膜之 E_a 值在 150 nm 厚時為 2.57 eV，在 30 nm 厚時則增為 3.82 eV，此為試片的厚度限制了晶粒成長，當 AIST 膜厚愈薄時，維度效應抑制了再結晶速度且使 T_c 增高，同時也使低膜厚試樣有較高的 E_a 值；相對地，在高膜厚時，晶粒成長較不受維度限制，而有著較低的 E_a 值。DSC 量測顯示 AIST 粉末之 E_a 值為 2.91 eV，與既往研究[30,37]之結果相符；在 AIST 之膜厚為 100 nm 之試片中，經由自組即時光學量測系統而推算出活化能為 3.19 eV，與 T. Matsunaga 等人[28]同樣於厚度 100 nm 下，利用即時電性量測之活化能結果相近，而得知此光學系統亦可成功運用於即時觀察相變化行爲。

4-1-3、JMAK 分析

圖 4-6 所示為不同厚度之 AIST 薄膜以 180、185、190 及 195°C 恆溫反射率量測實驗所得之數據利用 (2-25) 式轉換為結晶分率-時間的關係圖，由圖可知當溫度愈低時，相變化之孕核時間增加，亦使完全相變化的時間遞增。

將圖 4-6 的數據代入 JMAK 理論分析時，我們發現時間起點的取決影響 Avrami 指數與活化能的計算結果。理論上，JMAK 分析應以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點，但在相變化發生之初期，即所謂之潛伏期 (Incubation/Induction Period)，成核速度 (Nucleation Rate, J 或 \dot{N}) 與時間有關：

$$J(t) = \dot{N}(t) = J_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4-1)$$

式中 J_s = 穩定成核速度 (Steady-state Nucleation Rate)， τ = 潛伏期。在 JMAK 理論推導之結晶分率表示式 (即 (2-19) 式， $x = 1 - \exp(-kt^n)$) 中， $k = \frac{4\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3$ ，若 k 亦是時間的函數 (即 \dot{N} 或 \dot{G} 是時間的函數)，則繪製 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖時，其截距 (即 $\ln k$) 將隨時間而變，此亦影響斜率 (即 Avrami 指數 n) 之計算。故進行 JMAK 分析時，時間的起點應選擇相變化進入穩定成核期之時，如此 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖之截距與斜率均為定值，Avrami 指數與相變化之活化能才能順利求出。

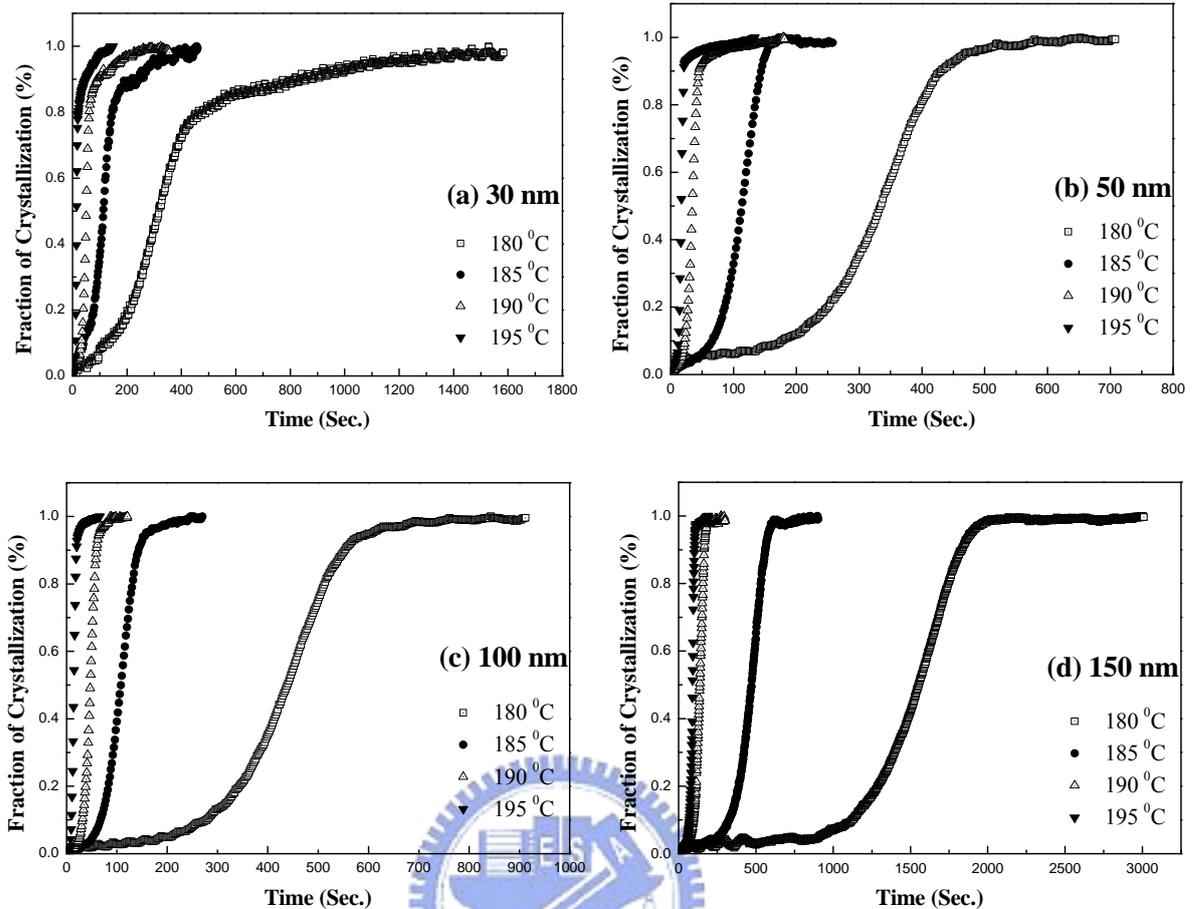


圖 4-6、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 AIST 薄膜結晶分率隨時間之變化。

在實驗操作過程中，上述之考量亦屬合理，因當試片以不同的實驗裝置進行量測時，因系統加熱能力或加熱設計的差異，新相的潛伏期行為即有不同，若以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點，則不同的實驗設計將有不同的 τ 值，最後所得的 Avrami 指數與相變化之活化能亦各有不同。另，恆溫實驗置入試片的方式有二，一為置入試片後再將系統加熱至恆溫實驗之溫度，二為先將系統加熱至恆溫實驗溫度後，再將試片置入進行量測，試片置入實驗系統的時機的差別對時間起點的定義亦將即造成後續之爭議。

Weidenhof 等人之研究[47]討論了 JMAK 計算之時間定義，他們先以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點繪出 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖，擷取圖中固定斜率之部分定義出 τ (見圖 4-7 (a))，以 τ 為時間起點重繪 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖，再進行 Avrami

指數與相變化之活化能之計算（見圖 4-7 (b)）。Weidenhof 等人之研究顯示，以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點計算所得之 n 值遠大於 JMAK 理論之預期範圍，所得之活化能亦違背固態相變化之理論數值，此即肇因於潛伏期成核速度為時間函數之影響，但若取穩定成核期為時間起點，則所得之 n 值即與 JMAK 理論之相合[47]。

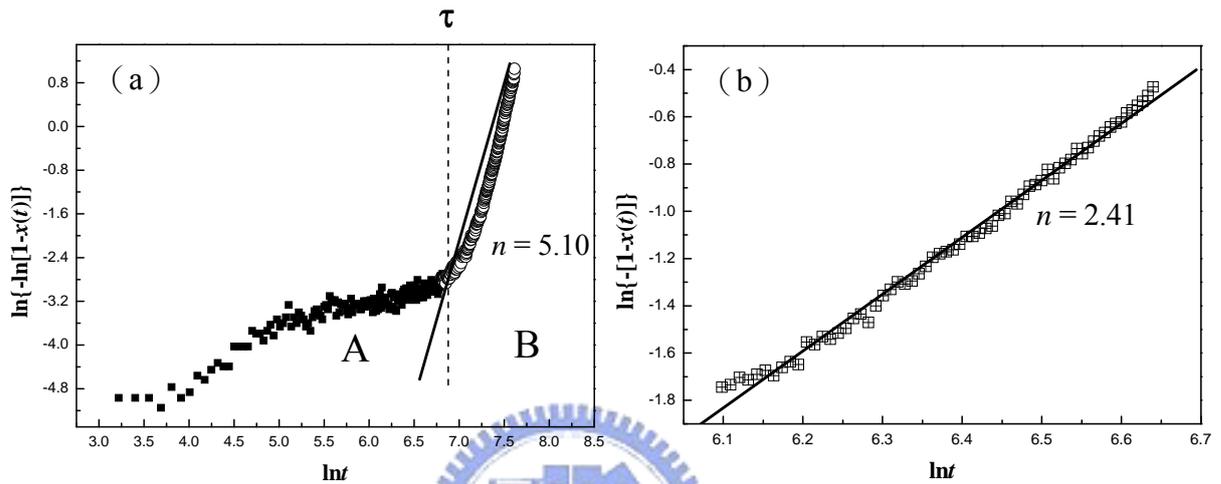


圖 4-7、Weidenhof 等人之方法：(a) 以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點及 (b) 以穩定成核期為時間起點之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖[47]。

如圖 4-8 所示，成核 (Nucleation) 的理論概分相變化過程為潛伏期、穩定成核期、成長 (Growth) 與粗化 (Coarsening/Oswald Ripening) 四個階段，由上述討論知實驗系統或試片置入時間點的差別影響潛伏期（即圖 4-7 (a) 所示之 τ ），對恆溫實驗而言，以相變化進入穩定成核期為時間起點才可消除此一影響。 τ 亦可依據成核理論所述，由結晶分率曲線中穩定上升部分之外插直線與時間軸之交點而決定之，以下我們分別依據 Weidenhof 等人之所提出的方法與成核理論計算 Avrami 指數與活化能，並做一比較與討論。

圖 4-9 所示為依據 Weidenhof 方法所繪出之不同厚度 AIST 薄膜之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖，由圖可知 AIST 之 Avrami 指數介於 2.32 (30 nm 厚之試片) 與 2.76 (150 nm 厚之試片) 之間，雖隨膜厚增加而遞增，但其顯示 AIST 晶粒成長基本上屬於二維模式，

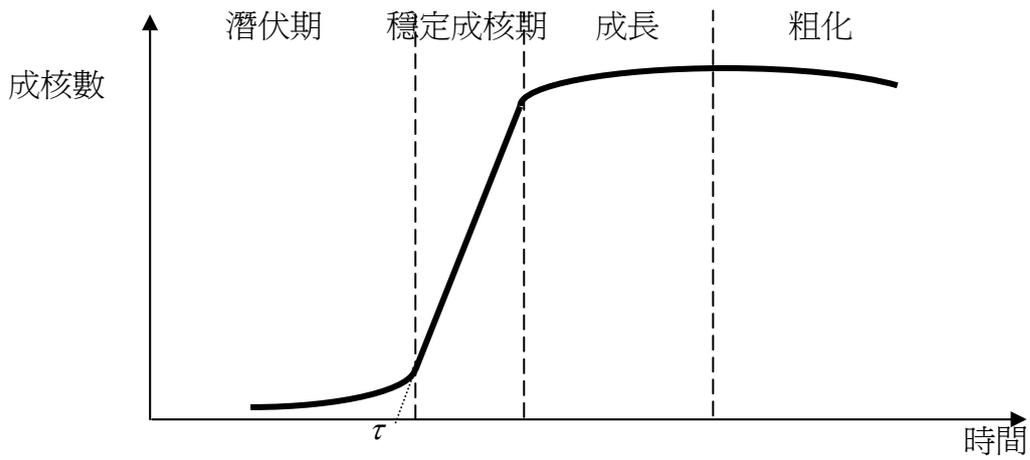


圖 4-8、成核理論的四個相變化過程。

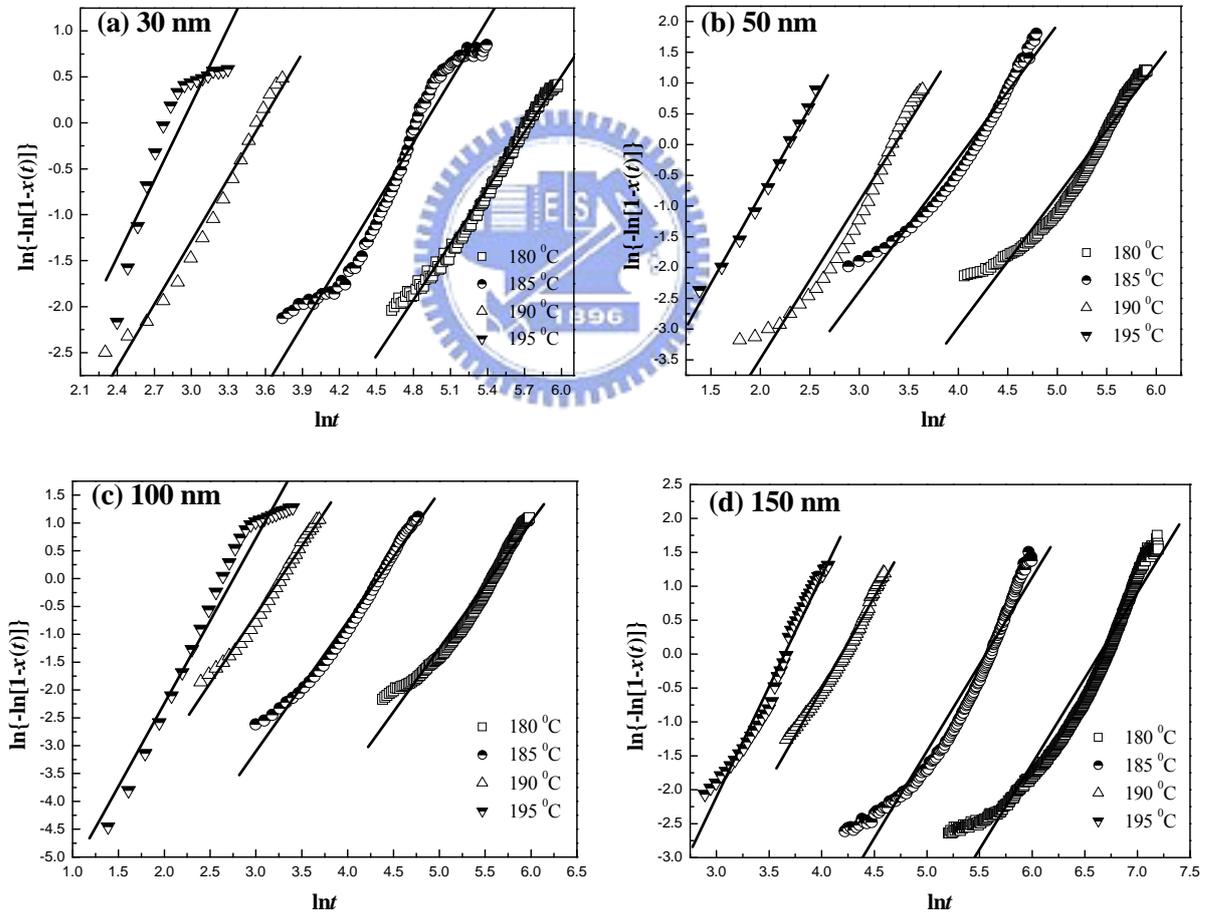


圖 4-9、依 Weidenhof 方法繪出的 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 AIST 薄膜 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖。

成因之解釋為當 AIST 之在結晶發生時，成核自試片表面發生，以核為起點形成晶粒，其再隨著時間的增加而開始成長。然而，AIST 受到膜厚的影響，使晶粒於垂直方向之成長受到限制，因而趨向水平方向成長，此因膜厚影響而產生的尺寸效應，試片愈薄影響愈大，也愈趨近二維模式，而使 Avrami 指數減小。

圖 4-10 所示為依據成核理論自結晶分率曲線定義 τ 的方法。利用圖 4-6 的數據，我們也發現若以置放試片時的時間作為相變化起始點時（即未妥善定義穩定成核起始時間），計算所得之 Avrami 指數亦偏高（ $n = 6.55$ ），如圖 4-11（a）所示；若依圖 4-10 的方法定義穩定成核時間 τ 為相變化起始時間，重繪 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖後計算 Avrami 指數，則所得之 Avrami 指數值降為 1.78，如圖 4-11（b）所示，另依 J.W. Christian 書中之討論[44]，薄膜試片所得之 Avrami 指數值須加 1 以弭補維度效應，故 Avrami 指數應為 2.78，其亦顯示二維之相變化模式。

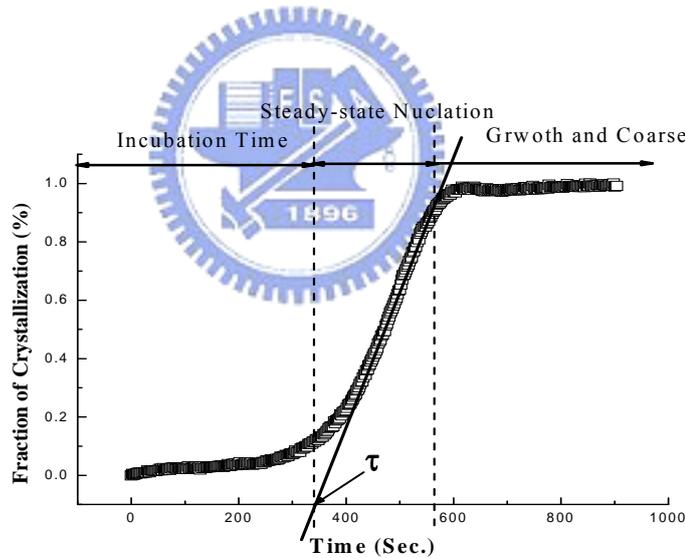


圖 4-10、依成核理論自結晶分率曲線定義 τ 的方法。

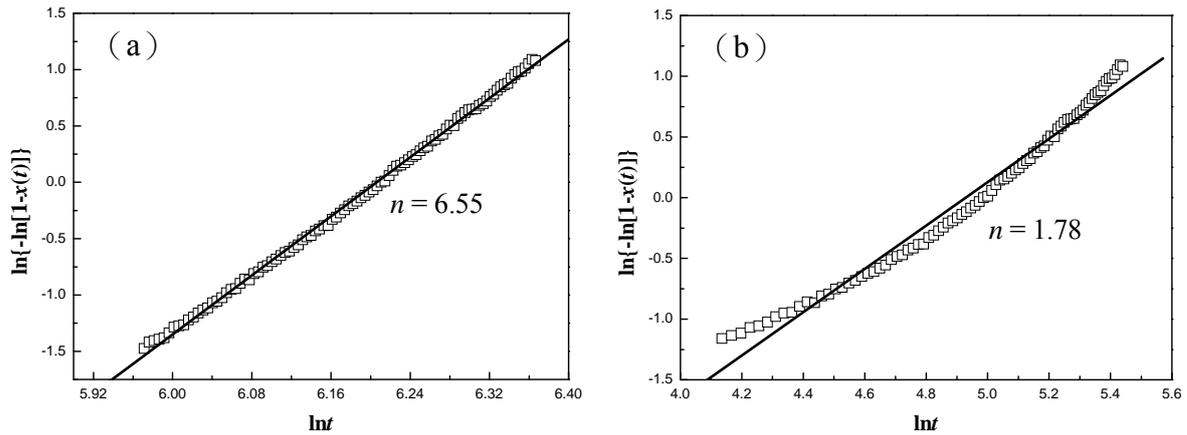


圖 4-11、成核理論方法：(a) 以試片達到恆溫實驗之設定溫度時為時間起點及 (b) 以穩定成核期為時間起點之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖。

圖 4-12 為依成核理論方法定義 τ 後繪出的不同厚度之 AIST 薄膜之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖，計算 Avrami 指數後知其依膜厚遞增依序為 1.37、1.56、1.65 及 1.82，依 J.W. Christian 之討論[44]修正 Avrami 指數，其依膜厚遞增依序為 2.37、2.56、2.65 及 2.82，此顯示 AIST 成長屬於二維模式，與依 Weidenhof 等人之方法所得之結論相同。

圖 4-13(a)與 4-13(b)分別為依 Weidenhof 方法與成核理論方法所得之 $\ln k$ 對應 $1/T$ 曲線，利用 (2-20) 式計算 AIST 薄膜之 JMAK 活化能 ΔH ，30、50、100 與 150 nm 厚之 AIST 薄膜依 Weidenhof 等人之方法所得之 ΔH 值分別為 4.89、5.54、5.64 及 6.42 eV，成核理論方法所得之 ΔH 值則為 5.66、7.61、7.97 及 8.86 eV。依 Weidenhof 等人之方法與成核理論方法所得之 Avrami 指數與 ΔH 數值雖因相變化起始時間點的定義方法不同而有差異，成核理論方法所得之 ΔH 值偏高是否因數據處理所致亦或其它之原因有待進一步之討論，然而 Avrami 指數與 ΔH 隨膜厚遞增而增加的趨勢有其一致性，故可知兩種方法之相變理論基礎應相同。

與之前的 Kissinger Plot 所得之 E_a 值比較，JMAK 的 ΔH 值較高的原因為： ΔH 為恆溫實驗量測所得，其包含相變化過程成核與成長的活化能總和， E_a 則為升溫實驗量測所得，其主要代表試片再結晶過程中晶粒成長須克服之活化能[33-35]；換句話說， ΔH 與 E_a 所代表的物理意義並不盡相同。

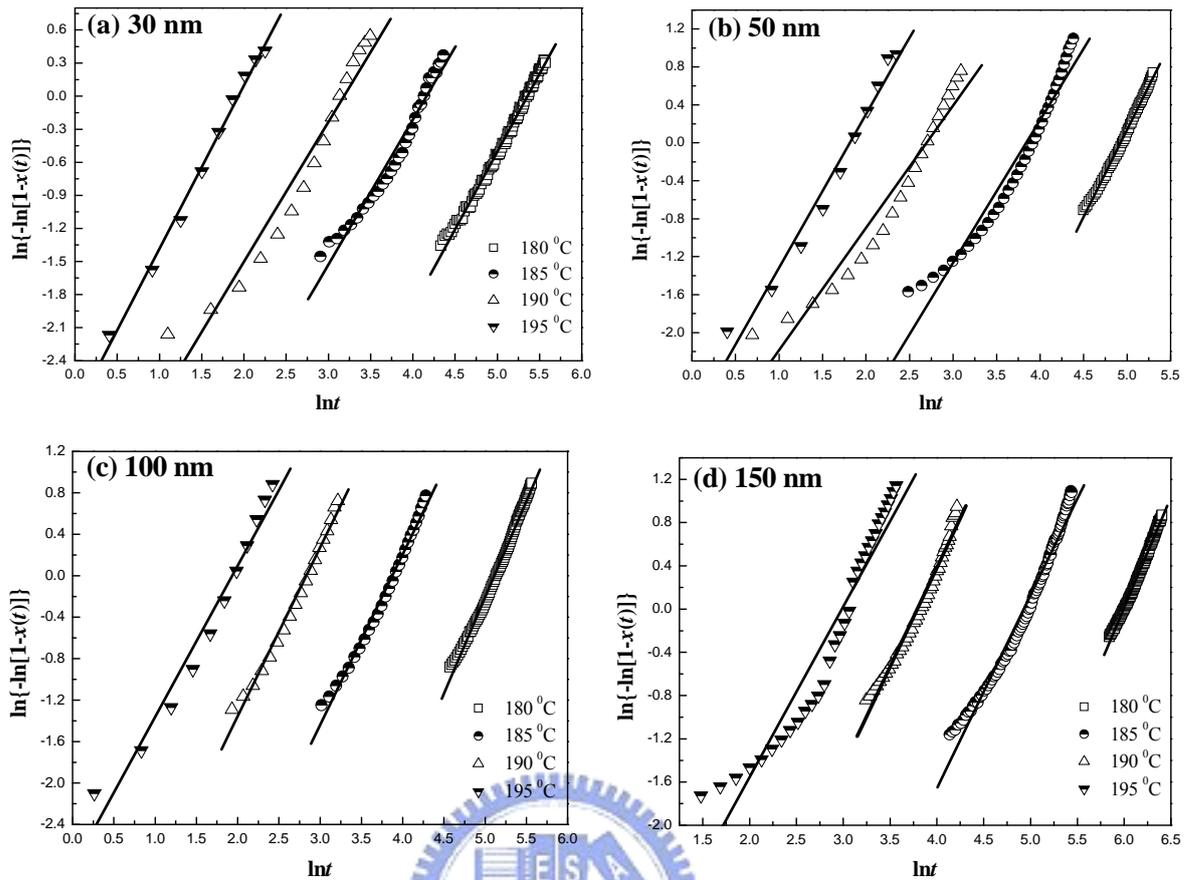


圖 4-12、成核理論方法繪出之 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 AIST 薄膜 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖。

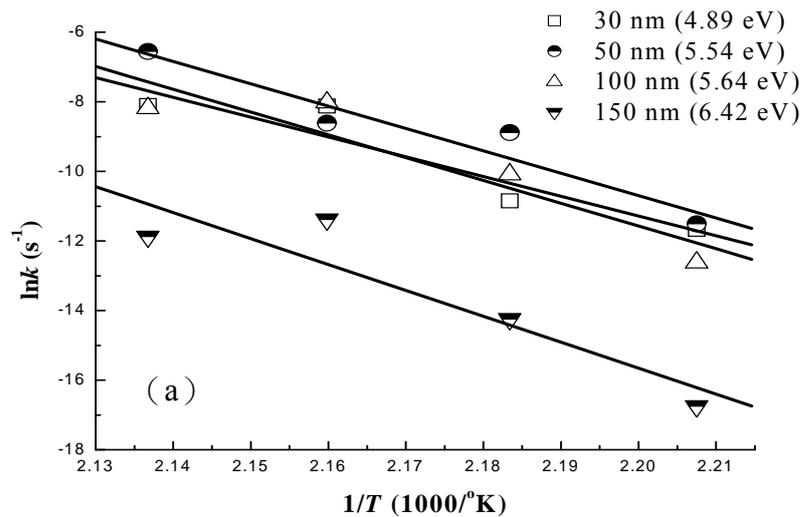


圖 4-13、(a) Weidenhof 方法與 (b) 成核理論方法所得之不同厚度 AIST 薄膜之 $\ln k$ 對應 $1/T$ 曲線。(下頁續)

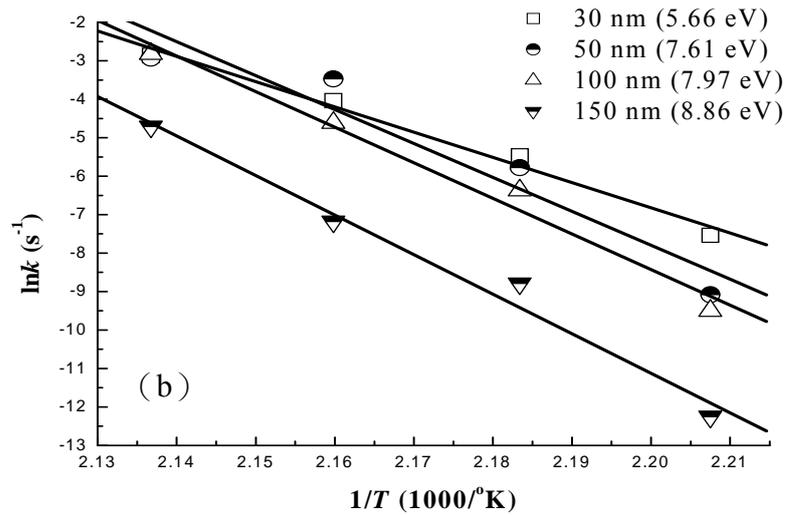


圖 4-13、(a) Weidenhof 方法與 (b) 成核理論方法所得之不同厚度 AISI 薄膜之 $\ln k$ 對 $1/T$ 曲線。(續上頁)

表 4-3 為 AISI 之 Avrami 指數及 ΔH 值之彙整。 ΔH 隨著 Avrami 指數的增加而遞增，其可利用 (2-24) 式 ($\Delta H = E_n + (n - 1)E_g$) 解釋之，(2-24) 式顯示 ΔH 隨 Avrami 指數之增加而增加；Avrami 指數之增加代表成長之維度數目愈高，系統需供給更多的能量以供更多維度方向的晶粒成長，故 ΔH 值亦隨之增加；反之，當膜厚減小時，試樣之維度效應限制了某一（或更多）方向晶粒成長，Avrami 指數減少， ΔH 值亦因而降低。

表 4-3、AISI 薄膜之 Avrami 指數及 ΔH 值表列。

厚度 (nm)	Weidenhof 方法		成核理論方法	
	Avrami 指數(n)	ΔH (eV)	Avrami 指數(n)*	ΔH (eV)
30	2.32	4.89	2.37	5.66
50	2.43	5.54	2.56	7.61
100	2.51	5.64	2.65	7.97
150	2.76	6.42	2.82	8.86

*已考量為維度效應之修正。

4-1-4、TEM 分析

圖 4-14 所示為初鍍與於 250°C 退火 60 分鐘之 AIST 薄膜之 TEM 形貌。圖 4-14 (a) 顯示 AIST 初鍍膜之表面非常平整，由 SAED 顯示無特徵繞射環產生，故初鍍膜為非晶態。圖 4-14 (b) 顯示經退火之 AIST 中產生許多粒徑約 45 至 50 nm 之晶粒，SAED 圖之指標 (Index) 分析 (見圖 4-15) 證實為六方結構之 Sb_2Te 結晶相。

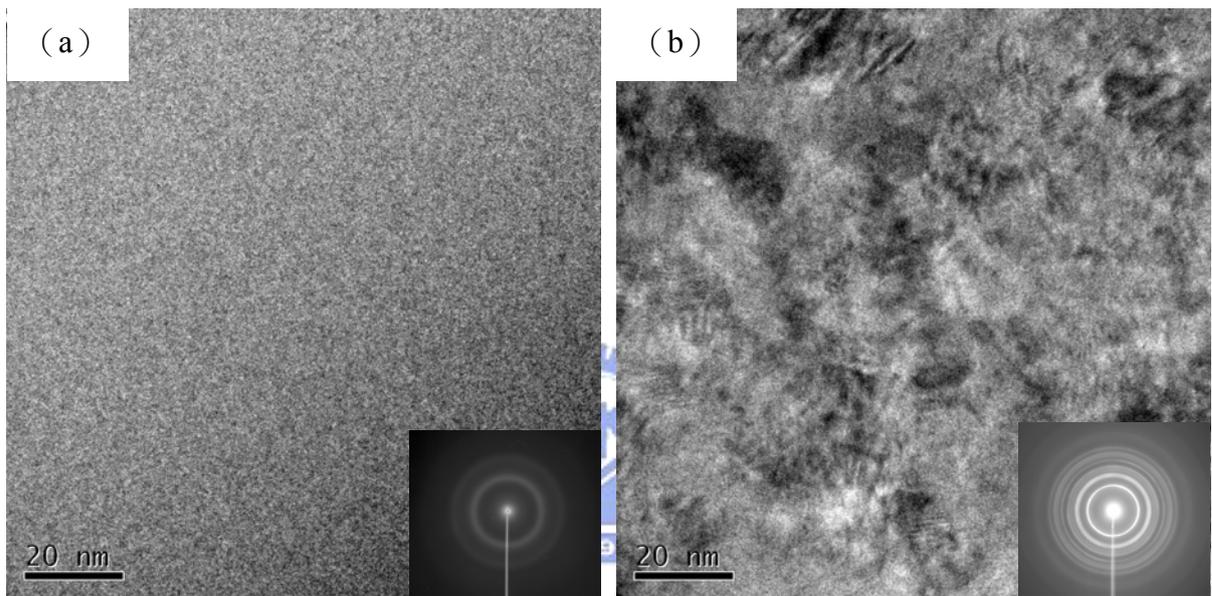


圖 4-14、(a) 初鍍與 (b) 250°C 退火 60 分鐘之 AIST 薄膜之 TEM 圖。

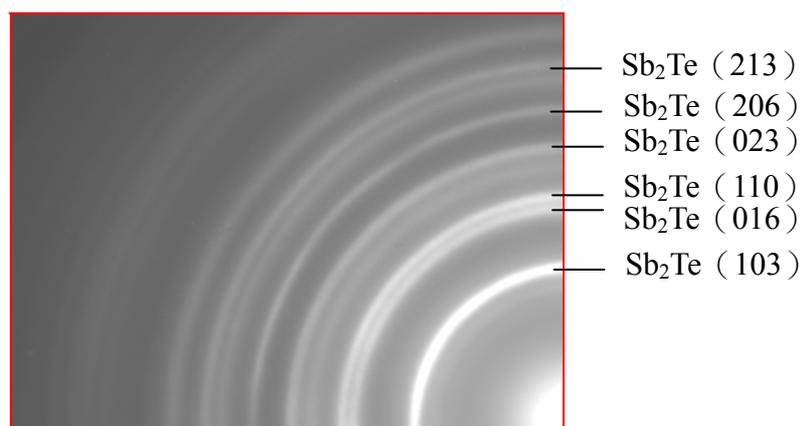


圖 4-15、AIST 薄膜之 SAED 圖。

4-2、90A10S 奈米複合薄膜分析

4-2-1、反射率變化與 XRD 分析

圖 4-16 為以不同之加熱速率 5、10、15、20 及 25°C/min 將各種厚度之 90A10S 薄膜升溫至 250°C 之反射率變化曲線，將反射率變化曲線微分求取 T_c 亦發現其隨著加熱速率之增高則增加；將膜厚為 150 nm 之 90A10S 之初鍍膜與經 150、200 及 250°C 退火 30 分鐘之試樣作 XRD 分析，其顯示 90A10S 之初鍍膜為非晶態（見圖 4-17），隨退火溫度的增加，結晶特徵逐漸顯現，經由 JCPDS 卡比對知其為 Hexagonal 之 Sb_2Te 結晶相。表 4-4 為 90A10S 薄膜膜厚、加熱速度與的 T_c 之整理。以加熱速率 = 5°C/min 為例，90A10S 之 T_c 於膜厚 30 與 150 nm 時，分別為 191.5 與 189°C，而 AIST 之 T_c 於膜厚 30 與

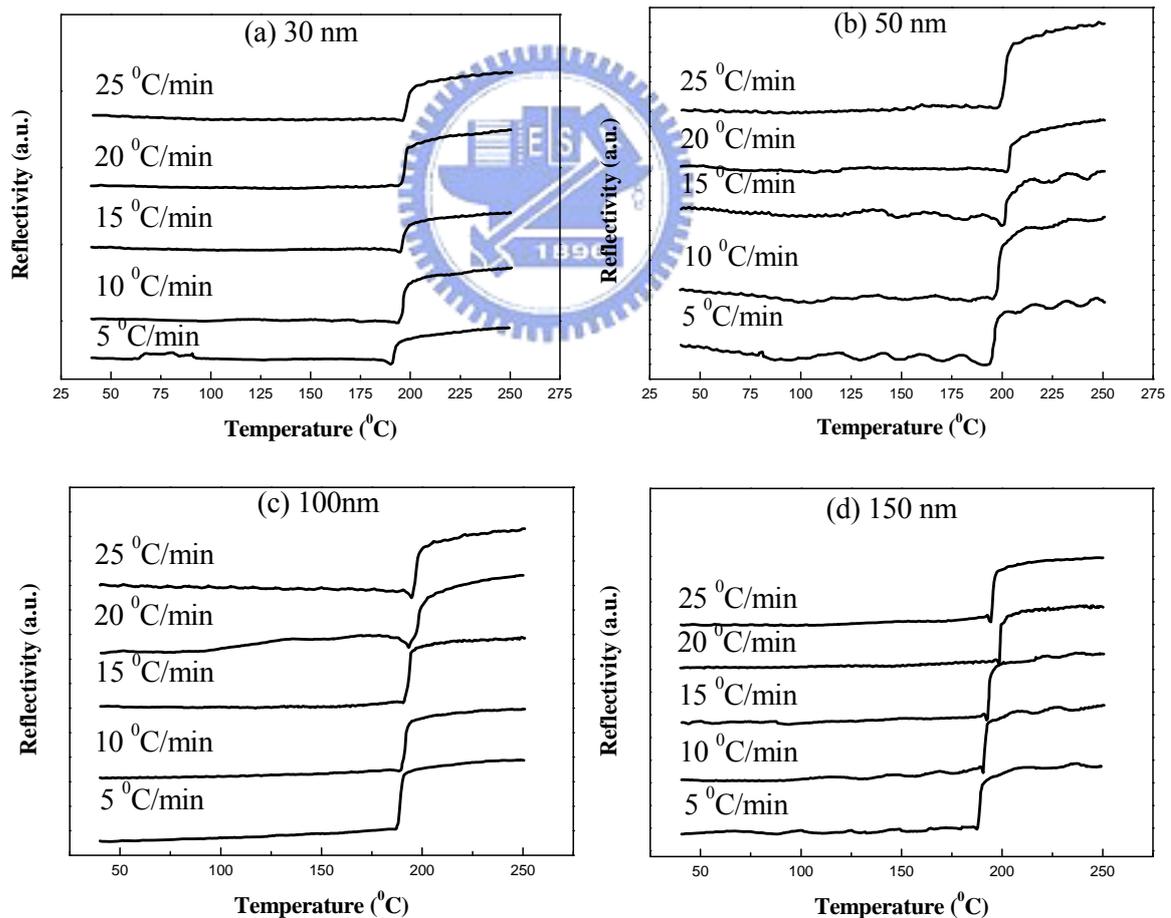


圖 4-16、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 90A10S 薄膜以不同加熱速率加熱至 250°C 之反射率曲線。

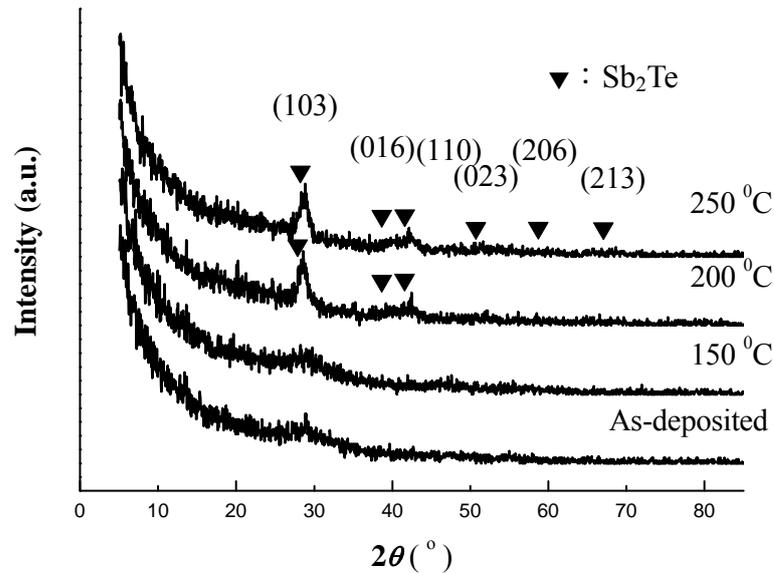


圖 4-17、90A10S 於 150、200 及 250°C 退火 30 分鐘與室溫之 XRD 圖。

150 nm 時，則分別為 192 與 185.4°C，此結果顯示著當膜厚增加時，90A10S 之 T_c 變化較小，推論為 90A10S 中之 SiO_2 雖抑制晶粒成長，但在相變化過程中， SiO_2 亦提供了許多異質成核（Heterogeneous Nucleation）位置，此使得相變化更容易發生，且當結晶相成長時，均勻分布的 SiO_2 同時縮短了結晶相成長的距離，故使得維度對於 T_c 之影響變小。將 90A10S 之 XRD 圖譜與 AIST 作比較，顯示著於相同條件下之退火條件，AIST 之結晶特徵峰較明顯且尖銳，而 90A10S 特徵峰則顯得較微弱且較寬廣，由 Scherrer 公式[51]推論可知 90A10S 之晶粒尺寸應小於 AIST。

4-2-2、Kissinger 分析

圖 4-18 所示為 90A10S 之 Kissinger plot，由圖之斜率計算 E_a 之結果整理於表 4-5，其顯示 E_a 值隨膜厚的增加而降低，此一趨勢與 AIST 薄膜之實驗結果相同。表 4-5 亦顯示，膜厚為 50 nm 以上之 AIST 與 90A10S 之 E_a 值相近，但當膜厚遞減至 30 nm 時，AIST 之 E_a 值低於 90A10S 之 E_a 值，推測其原因為 SiO_2 的添加抑制了 AIST 再結晶時晶粒的移動速率，故使 90A10S 之 E_a 值升高。

表 4-4、90A10S 薄膜膜厚、加熱速度與的 T_c 之表列。

厚度 (nm)	加熱速率 (°C/min)	T_c (°C)
30	5	191.5
	10	196.5
	15	195.9
	20	197.7
	25	198.2
50	5	196.3
	10	197.9
	15	201.8
	20	203.6
	25	201.3
100	5	188.6
	10	191.7
	15	193.9
	20	197.0
	25	197.1
150	5	189.0
	10	190.8
	15	193.3
	20	199.0
	25	195.1

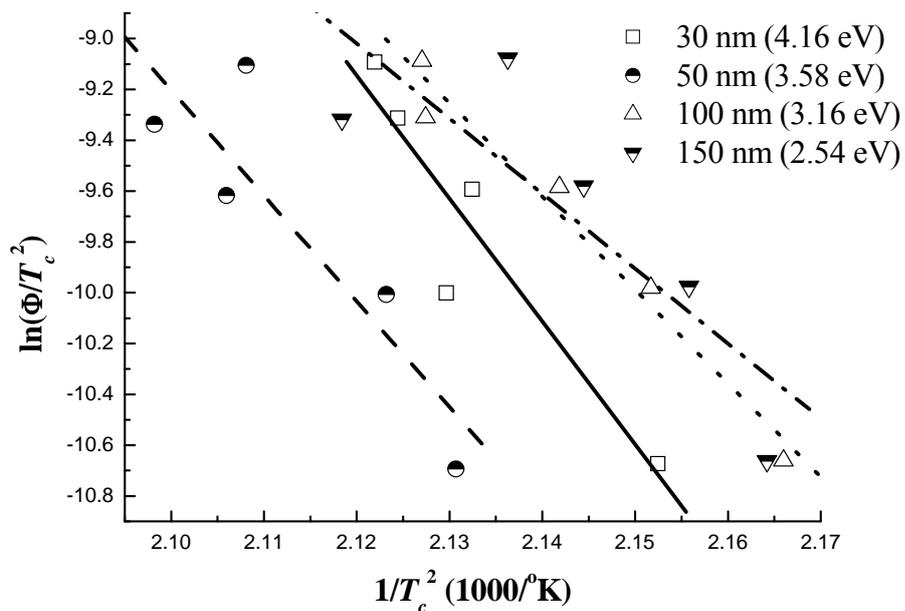


圖 4-18、90A10S 薄膜之 Kissinger plot。

表 4-5、AIST 與 90A10S 薄膜之 E_a 值比較。(單位：eV)

厚度 (nm)	AIST	90A10S
30	3.82	4.17
50	3.58	3.58
100	3.19	3.17
150	2.57	2.54

4-2-3、JMAK 分析

圖 4-19 所示為 90A10S 薄膜在 180、185、190 與 195°C 恆溫實驗歸納所得之結晶分率與時間變化，以所得結果利用 Weidenhof 方法與成核理論方法繪製之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 曲線分別如圖 4-20 及如圖 4-21 所示。計算圖 4-20 與 4-21 之斜率並考量維度效應修正後所得之 90A10S 之 Avrami 指數彙整於表 4-6，Weidenhof 方法顯示 90A10S 薄膜之 Avrami 指數介於 2.51 至 3.52 之間，其顯示 90A10S 之相變化介於二維與三維模式；

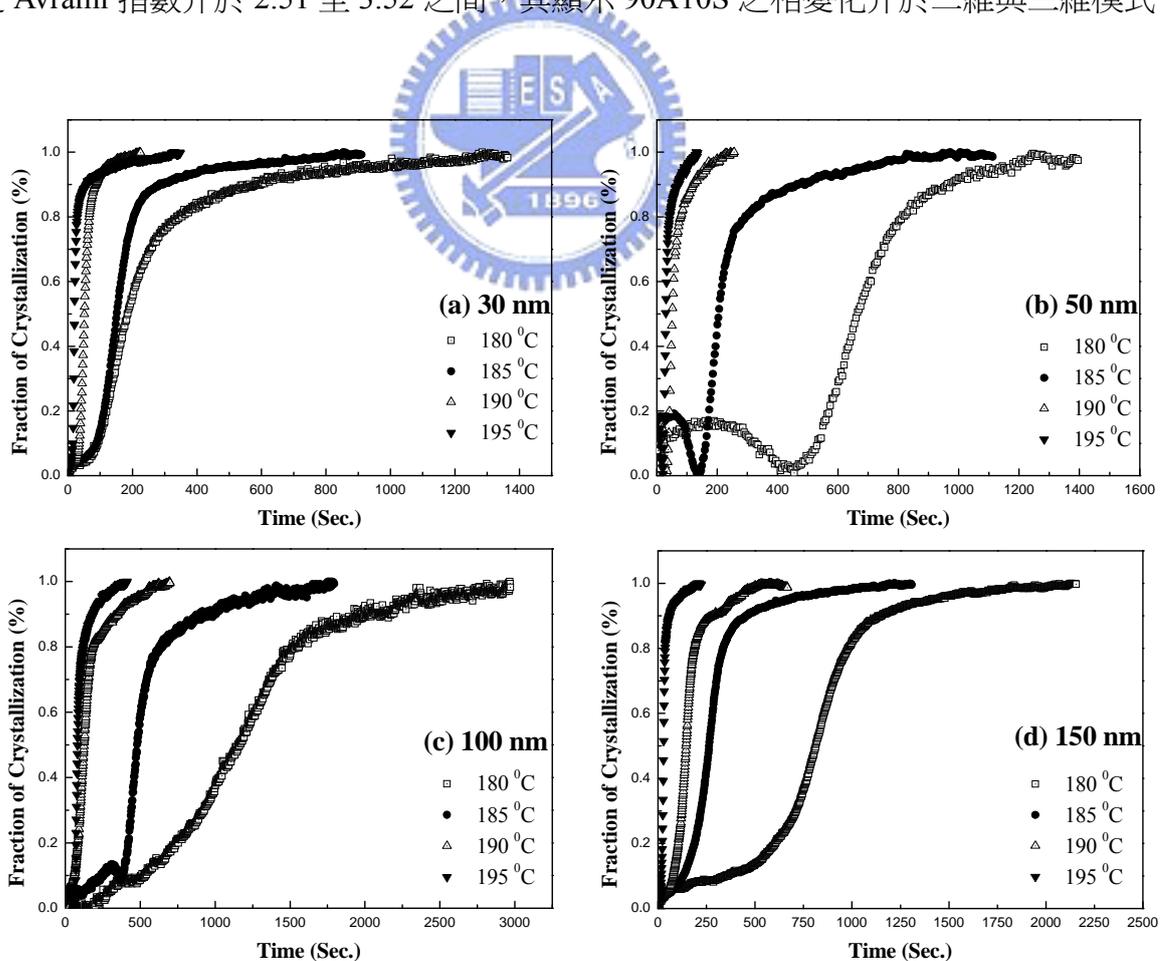


圖 4-19、(a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚 90A10S 薄膜結晶分率對時間之變化。

成核理論方法得 90A10S 之 Avrami 指數介於 2.31 至 2.49 之間，其顯示相變化為三維模式。Weidenhof 方法所得之 Avrami 指數隨著膜厚遞增而增加，而成核理論方法所得之 Avrami 指數亦有類似之遞增趨勢，但變動之程度不大，唯兩種方法所得之成長模式亦有其一致性。兩種方法所得之 Avrami 指數差異推測可能來自於對於相變化起始時間的定義方法，Weidenhof 方法利用 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 曲線定義 τ ，因曲線的時間已轉換為自然對數，使其定義的 τ 值較成核理論方法所定義者長，故使計算所得之 Avrami 指數變大。

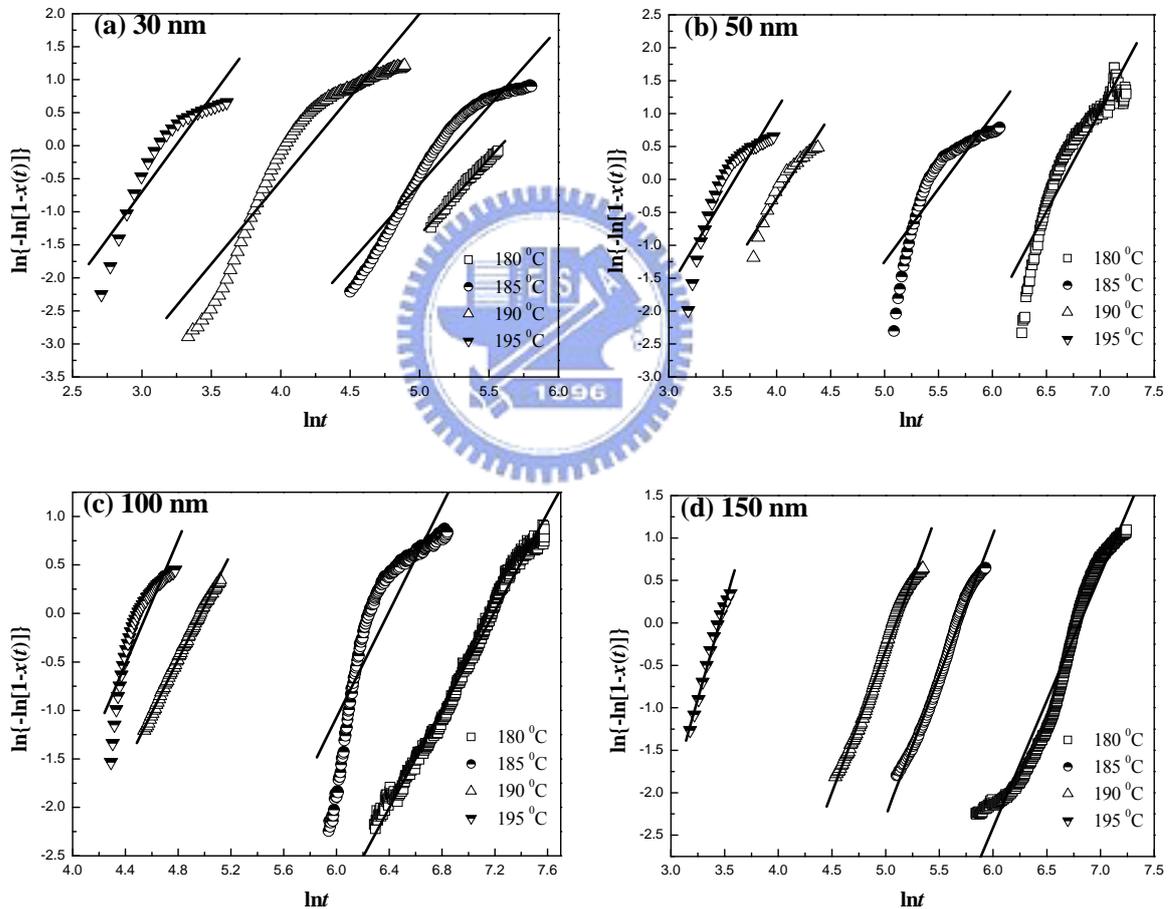


圖 4-20、依 Weidenhof 方法繪出之 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 90A10S 之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖。

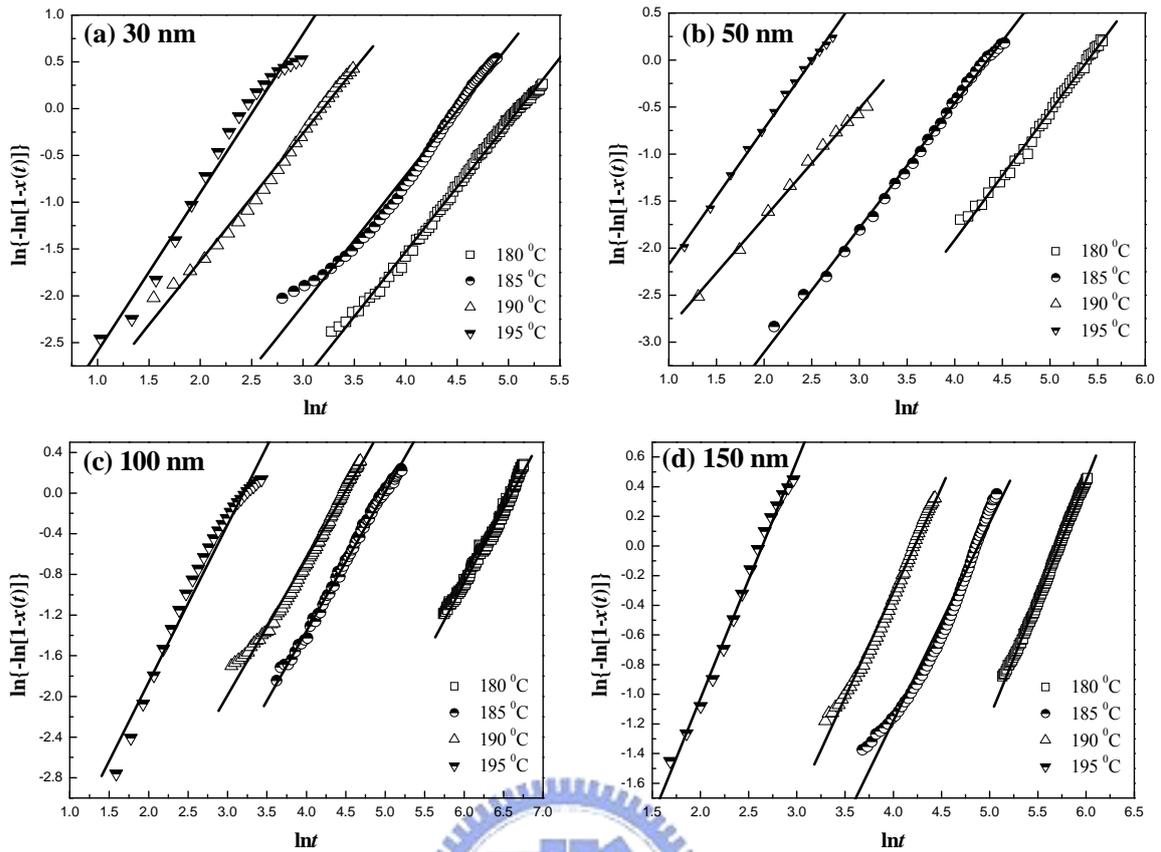


圖 4-21、依成核理論方法繪出之 (a) 30 (b) 50 (c) 100 與 (d) 150 nm 厚之 90A10S 之 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖。

表 4-6、不同數據處理方法對應 90A10S 薄膜之 Avrami 指數比較。

厚度 (nm)	Weidenhof 方法		成核理論方法*	
	AIST	90A10S	AIST	90A10S
30	2.32	2.51	2.37	2.46
50	2.43	2.62	2.56	2.31
100	2.51	2.8	2.65	2.43
150	2.76	3.52	2.82	2.49

*已考量為維度效應之修正。

表 4-6 比較 AIST 與 90A10S 薄膜之 Avrami 指數，Weidenhof 方法之結果顯示 100 nm 厚的試片相變化過程以二維模式為主，150 nm 厚的試片則轉趨三維模式；在相同膜厚下，90A10S 之 Avrami 指數值高於於 AIST 薄膜，其原因推測為 90A10S 之 SiO_2 顆粒在

膜內部提供了許多異質成核位置，受到均勻分布的 SiO_2 的影響，相變化過程較會更趨近於三維模式。在成核理論方法部分，表 4-6 顯示 AIST 與 90A10S 之 Avrami 指數均在 2 至 3 之間，其預測相變化過程為二維模式，此部分與 Weidenhof 方法之預測大致相同，但成核理論方法所得之 90A10S 之 Avrami 指數幾乎不隨膜厚而變，其顯示試片維度效應對 90A10S 之影響較小。此一結果的成因我們推測應仍為 90A10S 試樣中均勻分布的 SiO_2 的所致，其提供之異質成核效應抑制了維度效應；異質成核效應將使 90A10S 試樣中之晶粒結構更為細緻，此可由圖 4-2 與 4-17 之 XRD 分析結果之比較與後續之 TEM 觀察獲得印證。

當薄膜試片之維度效應被抑制時相變化應趨近三維模式，上述成核理論方法預測相變化過程為二維模式與試片維度效應對 90A10S 之影響較小之結果顯有矛盾，我們推測其可能來自 JMAK 理論之不完備所致。M. Castro 等人的模擬研究[52]顯示 Avrami 指數不僅受異質成核效應之影響，其亦受非等向性、優選式晶向成長 (Preferential Crystalline Direction Growth)、成核速率隨位置而變等效應之影響，因此 Avrami 指數不是判定晶粒形貌的一個可靠參數。與 AIST 試樣比較，90A10S 試樣中的 SiO_2 提供之更多的異質成核效應，因此以成核理論方法所得之 Avrami 指數推測相變化過程為二維模式可能不盡可靠。另一個可能原因為我們對 AIST 與 90A10S 試樣中成核速度的差異目前尚無完整的了解，依 Avrami 指數的推導[44]，成核速度的變化影響 Avrami 指數之數值，或許 90A10S 試樣之相變化過程仍維持三維模式，計算結果顯示其為二維模式可能來自於其成核速率隨時間降低所致 (擴散反應控制；成核速率隨時間降低；Avrami 指數在 1.5 至 2.5 之間[44])。

圖 4-22(a)與 4-22(b)分別為依 Weidenhof 方法與成核理論方法所得之 $\ln k$ 對應 $1/T$ 曲線，利用 (2-20) 式推算 90A10S 薄膜於之活化能 ΔH ，兩種方法所得之結果彙整於表 4-7，其均顯示著 90A10S 之 ΔH 值隨膜厚遞增而增加，其與 AIST 之趨勢一致，但在相同膜厚下，90A10S 之 ΔH 值低於 AIST，以 Weidenhof 方法為例，50 nm 厚之 AIST 與 90A10S 之 ΔH 值分別為 5.54 及 4.62 eV，推測此一結果應來自於 90A10S 中異質成核效

應降低了成核活化能 E_n ，對 FGM 型之 AIST 材料而言，此應為 ΔH 值降低之最主要原因；同時， SiO_2 縮短了結晶相成長距離之效應亦對降低 E_g 有所貢獻，因此 90A10S 之 ΔH 值低於 AIST 之 ΔH 值。

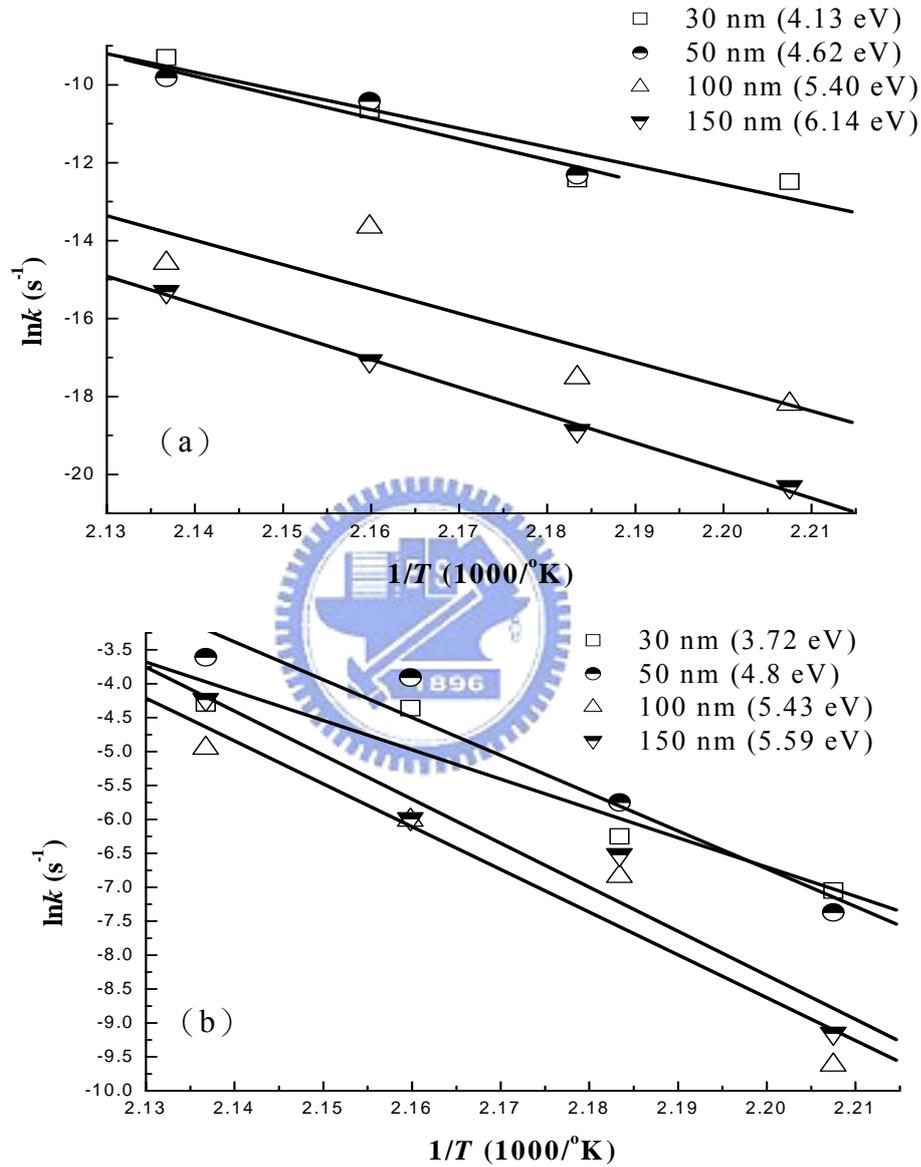


圖 4-22、(a) Weidenhof 方法與 (b) 成核理論方法所得之不同厚度之 90A10S 薄膜的 $\ln k$ 對應 $1/T$ 曲線。

表 4-7、不同數據處理方法之 AIST 與 90A10S 薄膜之 ΔH 值比較。(單位：eV)

厚度 (nm)	Weidenhof 方法		成核理論方法	
	AIST	90A10S	AIST	90A10S
30	4.89	4.13	5.66	3.72
50	5.54	4.62	7.61	4.8
100	5.64	5.4	7.97	5.43
150	6.42	6.14	8.86	5.59

4-2-4、TEM 分析

初鍍與經過 250°C 退火 60 分鐘退火之 90A10S 薄膜 TEM 型貌如圖 4-23 所示。圖 4-23 (a) 顯示初鍍膜中嵌鑲有許多約為 5 nm 的 SiO₂ 顆粒，且 SAED 分析顯示整個初鍍膜為非晶態。圖 4-23 (b) 顯示經過 250°C 退火 60 分鐘後，90A10S 中已有結晶相的顆粒產生，SAED 分析其已轉換為結晶態，晶粒尺寸約為 10 nm，小於 AIST 中結晶相之尺寸。90A10S 中晶粒小於 AIST 之結果應為 SiO₂ 之侷限作用所致，故使 90A10S 薄膜之 E_a 值高於 AIST。

圖 4-24 (a) 與 (b) 分別為結晶態 AIST 與 90A10S 於暗場 (Dark-filed) TEM 圖，AIST 中之晶粒於約 49 nm，90A10S 中之晶粒於約 11 nm，90A10S 中之晶粒尺寸小於 AIST，因此 SiO₂ 確可限制 90A10S 薄膜中之晶粒成長，與 XRD 之分析結果亦相符合。

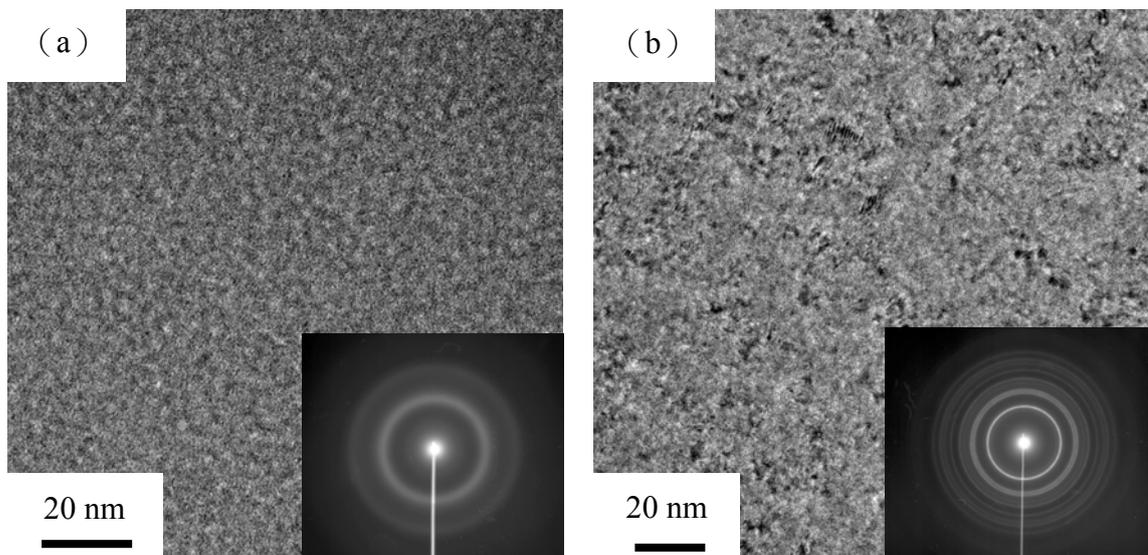


圖 4-23、(a) 初鍍與 (b) 250°C 退火 60 分鐘之 90A10S 薄膜之 TEM 圖。

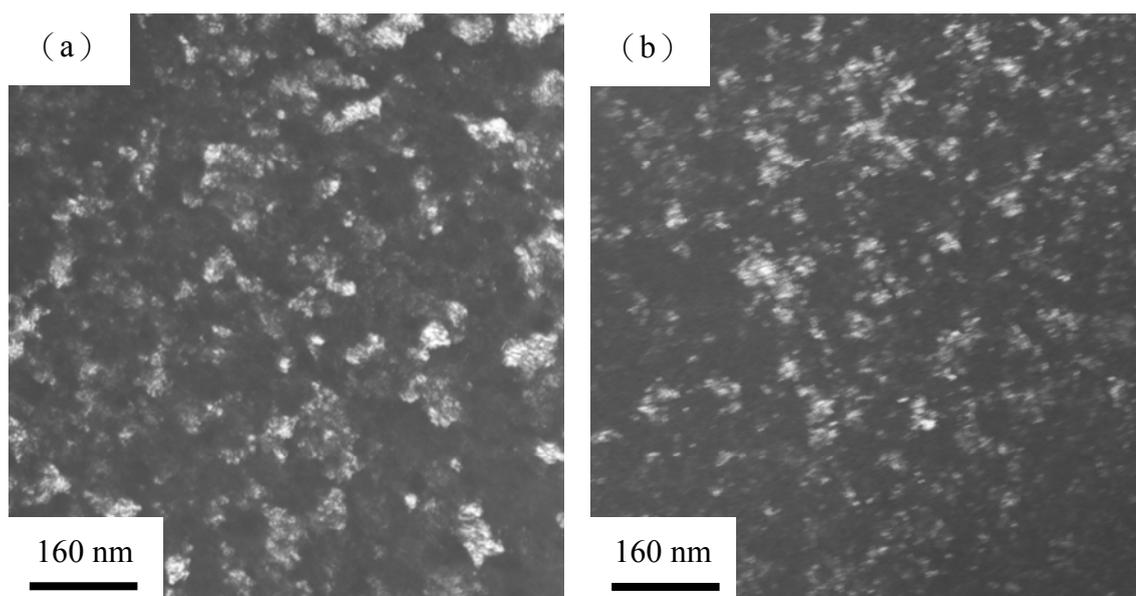


圖 4-24、(a) AIST 與 (b) 90A10S 薄膜之暗場 TEM 圖。

4-3、AIST 與 90A10S 薄膜相變化結晶模式

歸納以上實驗結果推測 AIST 薄膜之成長模式如圖 4-25 (a) 所示，因 AIST 為成長型材料，故加熱初期結晶相之成核位置應以試片表面或與基板之界面為主，但成核數應有限，之後隨著時間的增加，結晶相因快速成長之特徵以二維模式往橫向成長，直到與向上與向下晶粒相遇（或與試片內部之可能發生之結晶相晶粒相遇），而形成一類似柱狀之結晶結構。

JMAK 分析顯示 90A10S 成長以三維模式為主，其模式如圖 4-25(b)所示，在 90A10S 中，除了試片表面或與基板之界面之位置， SiO_2 顆粒亦提供了許多異質成核位置，隨著加熱時間的增加，結晶相隨之成長， SiO_2 之存在縮短了 AIST 結晶相成長之距離，而使中 90A10S 中之相變化迅速完成，結晶相因此成為細緻化晶粒之結構。

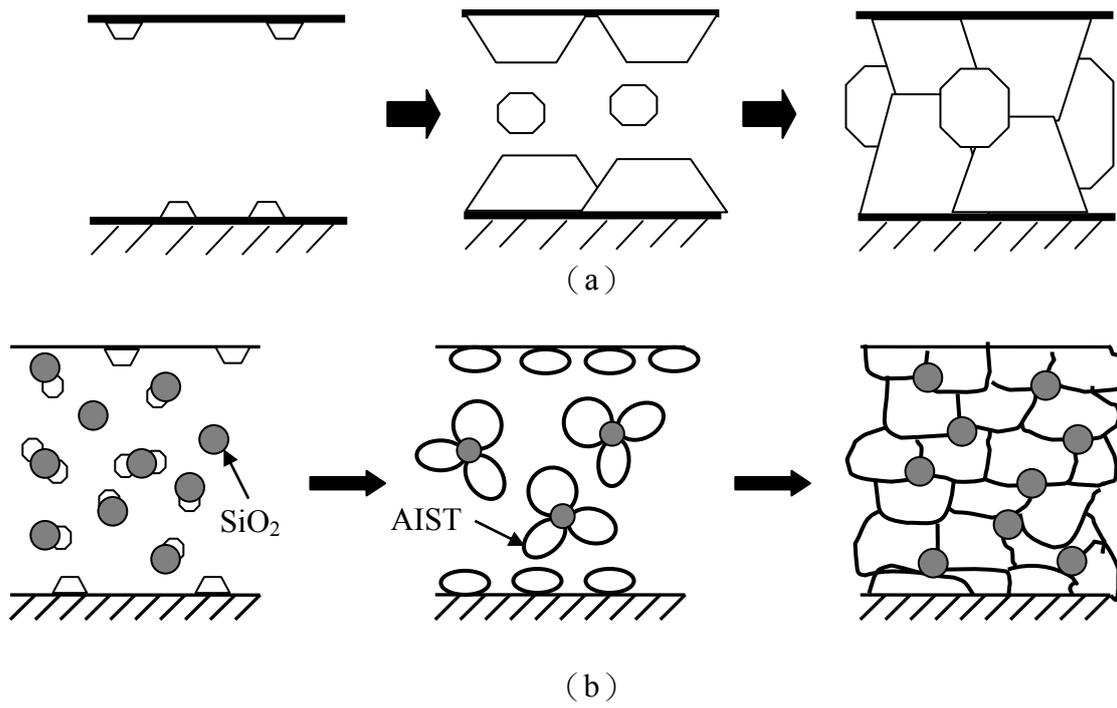


圖 4-25、(a) AIST 與 (b) 90A10S 薄膜成長模式。



第五章

結 論

本實驗以自組之即時光反射率量測系統觀察 AIST 與 90A10S 薄膜之相變化動力學，XRD 分析顯示結晶相為六方 (Hexagonal) 結構之 Sb_2Te 相。將不同的厚度的 AIST 與 90A10S 在不同加熱速率條件下的反射率變化量測結果顯示 T_c 與以 Kissinger 分析所得之 E_a 值皆隨著膜厚遞減而增加，亦顯示成長維度之侷限效應確實影響 AIST 之 E_a 值；90A10S 之膜厚對 T_c 的影響較小，顯示異質成核效應與 SiO_2 縮短了結晶相成長距離使相變化在 90A10S 中較容易發生，但低膜厚之 90A10S 較 AIST 有較高的 E_a 值，此顯示 SiO_2 的添加抑制了 AIST 再結晶時之晶粒成長，而使 90A10S 之 E_a 值升高。

在恆溫的實驗中，利用 Weidenhof 方法與成核理論方法分別定義穩定成核之起始時間 (τ) 後，代入 JMAK 理論計算 Avrami 指數與活化能 ΔH 。對 AIST 薄膜而言，JMAK 分析顯示，Weidenhof 方法得 30 與 150 nm 厚之試樣的 Avrami 指數分別為 2.32 與 2.76，成核理論方法則為 2.37 與 2.82，故歸納 AIST 之相變化屬二維模式； ΔH 的部份，Weidenhof 方法得 30 與 150 nm 厚之試樣為 4.89 與 6.42 eV，成核理論方法則為 5.66 與 8.86 eV， ΔH 均隨膜厚增加而增加，此顯示成長之維度數目愈高，系統需供給更多的能量以供更多維度方向的晶粒成長。對 90A10S 薄膜而言，JMAK 分析顯示，Weidenhof 方法得 30 與 150 nm 厚之試樣的 Avrami 指數分別為 2.51 與 3.5，此乃因 SiO_2 提供了許多異質成核位置，而使相變化趨近於三維模式，成核理論方法則為 2.46 與 2.49，此結果亦顯示 SiO_2 之異質成核抑制了試片之維度效應，至於其預測了二維模式的結果可能肇因於 JMAK 理論之不完備及對成核速率了解程度不足所致。 ΔH 的部份，Weidenhof 方法得 30 與 150 nm 厚之試樣為 4.13 與 6.14 eV，成核理論方法則為 3.72 與 5.59 eV，與 AIST 之 ΔH 比較，90A10S 之 ΔH 較低， ΔH 值之降低應為異質成核效應降低了成核活化能 E_n ，且 SiO_2 縮短了結晶相成長距離之效應而降低了 E_g 。三維模式之相變化過程亦使 90A10S 有較為細緻的晶粒結構，與 XRD 與 TEM 之分析結果相符合。

第六章

未來研究及展望

由 JMAK 中可推論出 AgInSbTe 與 90A10S 的成長模式，然而，為更加瞭解其結晶行爲，因在未來研究的方向應朝向藉由橫截面 TEM (Cross-sectional TEM) 的觀察，以更加確定結晶行爲模式。在摻雜的方面，可藉由添加銀或氮氣於 AgInSbTe 中，以觀察其結晶活化能的影響，並探討結晶顆粒尺寸是否因摻雜的因素而降低。在即時光學量測系統方面，未來將朝向提昇加熱器的效能及雷射光源的亮度；提昇加熱器的效能為使加熱速率增加，以便觀察試片更多之相變化過程，則雷射光源方面則往功率的提昇方向邁進，以增加訊號擷取的強度。



參考文獻

- [1] 曾淑華, “光儲存產業發展之研究”, *產業發展沿革*, (1990), p.12-13。
- [2] Tsukasa Nakai, Keiichiro Yusu, Yasuhiro Satoh and Sumio Ashida, “High-Speed Deposition of New Low-Refractive-Index Dielectric Film “SiOC” for Rewritable HD DVD Media”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.1447-1451.
- [3] Noritake Ohmachi, Naoki Morishota, Keiichiro Yusu, Naomasa Nakamura, Tsukasa Nakai and Sumio Ashida, “High-Speed Recording Media for HD DVD Rewritable System”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.1210-1212.
- [4] Noritake Ohmachi, Sumio Ashida, Keiichiro Yusu, Tsukasa Nakai, Katsutaro Ichihara and Naomasa Nahamura, “Media Technologies of 20 GB Single-Layer Rewritable Phase-Change Disc for HD DVD System”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(2004), p.4978-4982.
- [5] Masaru Sakai, Shuji Mononobe, Keiichiro Yusu, Toshiyasu Tadokoro and Toshiharu Saiki, “Observation of Amorphous Recording Marks Using Reflection-Mode Near-Field Scanning Optical Microscope Supported by Optical Interference Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.6855-6858.
- [6] Yasuo Hosoda, Takanobu Higuchi, Noriyoshi Shida, Tetsuya Imai, Tetsuya Iida, Kazumi Kuriyama and Fumihiko Yokogawa, “BD-Type Write-Once Disk with Pollutant-Free Material and Starch Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.3587-3590.
- [7] Jochen Hellmig, Andrei V. Mijiritskii, Herman J. Borgi, Katerina Musialkova and Piet Vromans, “Dual-Layer Blu-ray Disc Based on Fast-Growth Phase-Change Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), p.848-851.
- [8] Wook Yeon Hwang, Kyung Geun Lee, Chang Jin Yang and In Sik Park, “Optimized

- Write Strategy for 4xSpeed BD-RE”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(2005), p.3440-3441.
- [9] A.E.T. Kuiper and L. van Pieteron, “Materials Issues in Blue Recording”, *MRS Bulletin*, **31**(4)(2006), p.308-313.
- [10] http://www.blu-ray.com/faq/#bluray_developers.
- [11] http://www.toshiba.co.jp/about/press/2008_02/pr1903.htm.
- [12] Herman J. Borg, Mark van Schijndel, Jan C. N. Rijpers, Martijn H. R. Lankhorst, Guofu Zhou, Martijn J. Dekker, Igolt P.D. Ubbens and Maarten Kuijper, “Phase-Change Media for High-Numerical-Aperture and Blue-Wavelength Recording”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), p.1592-1597.
- [13] Kees Schep, Bert Stek, Roel van Woudenberg, Martijn Blüm, Shoei Kobayashi, Tatsuya Narahara, Tamotsu Yamagami and Hiroshi Ogawa, “Format Description and Evaluation of the 22.5 GB Digital-Video-Recording Disc”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), p.1813-1816.
- [14] Tatsuya Narahara, Shoei Kobayashi, Masayuki Hattori, Yoshihide Shimpuku, Gijs J. van den Enden, Joost A. H. M. Kahlman, Marten van Dijk and Roel van Woudenberg, “Optical Disc System for Digital Video Recording”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**(2000), p.912-919.
- [15] Jochen Hellmig, Andrei V. Mijiritskii, Herman J. Borg, Kateřina Musialková and Piet Vromans, “Dual-Layer Blu-ray Disc Based on Fast-Growth Phase-Change Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), p.848-851.
- [16] Hartmut Richter, Holger Hofmann, Joachim Knittel, Osamu Kawakubo, Toshiyuki Kashiwagi, Andrei Mijiritskii and Jochen Hellmig, “System Aspects of Dual-Layer Phase-Change Recording with High Numerical Aperture Optics and Blue Laser”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), p.956-960.
- [17] Tung-Ti Yeh, Tsung-Eong Hsieh and Han-Ping D. Shieh, “Enhancement of Data Transfer Rate of Phase Change Optical Disk by Doping Nitrogen in Ge–In–Sb–Te

- Recording Layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(2004), p.5316-5320.
- [18] S.R. Ovinshinsky, “Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures”, *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968), p. 1450.
- [19] J. Feinleib, J. Deneufville, S.C. Moss and S.R. Ovshinsky, “Rapid Reversible Light-induced Crystallization of Amorphous Semiconductors”, *Appl. Phys. Lett.* **18**, (1971) p. 254-257.
- [20] You Yin, Hayato Sone and Sumio Hosaka, “Simulation of Proposed Confined-Chalcogenide Phase-Change Random Access Memory for Low Reset Current by Finite Element Modelling”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.6177-6181.
- [21] 葉通迪, “光記錄媒體之資料傳輸與容量提升之研究”, *國立交通大學材料科學與工程系所博士論文*, 民國94年。
- [22] Guo-Fu Zhou, “Materials Aspects in Phase Change Optical Recording”, *Materials Science and Engineering A*, **304–306**(2001), p.73–80.
- [23] Noboru Yamada, Mayumi Otaba, Katsumi Kawahara, Naoyasu Miyagawa, Hiroyuki Ohta, Nobuo Akahira and Toshiyuki Matsunaga, “Phase-Change Optical Disk Having a Nitride Interface Layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(1998), p.2104-2110.
- [24] Atsushi Ebina, Masao Hirasaka, Jun Isemoto, Aya Takase, Go Fujinawa and kuto Sugiyama, “Effect of ZnS Adhesion Layer on Overwrite Cyclability of Phase Change Optical Recording Media”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(2001), p.1569-1574.
- [25] Naoki Shimidzu, Toshikazu Nagatsuka, Yusuke Magara, Norihiko Ishii, Nobuhiro Kinoshita and Katsuaki Sato, “Dynamic Observation Study of Crystallization Process in Sb-Based Phase-Change Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), p.L385-L387.
- [26] Yoshiko Nishi, Hidehiko Kando and Motoyasu Terao, “Simulation of Recrystallization in Phase-Change Recording Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**(2002), p.631-635.

- [27] Walter K. Njoroge and Matthias Wuttig, “Crystallization Kinetics of Sputter-deposited Amorphous AgInSbTe Films”, *J. Appl. Phys.*, **90**(2001), p.3816-3821.
- [28] Toshiyuki Matsunaga and Noboru Yamada, “Crystallographic Studies on High-Speed Phase-Change Materials Used for Rewritable Optical Recording Disks”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(2004), p.4704-4712.
- [29] Guangjun Zhang, Donghong Gu and Fuxi Gan, “Femtosecond Laser-induced Crystallization in Amorphous Sb-rich AgInSbTe Films”, *Solid State Communications*, **131**(2004), p.211-215.
- [30] Yung-Chiun Her, Hung Chen and Yung-Sung Hsu, “Effects of Ag and In Addition On The Optical Properties and Crystallization Kinetics of Eutectic Sb₇₀Te₃₀ Phase-change Recording Film”, *J. Appl. Phys.*, **93**(2003), p.10097-10103.
- [31] Zhang Guang-Jun, Gu Dong-Hong and Gan Fu-Xi, “Optical Properties and Structure of Sb-rich AgInSbTe Phase Change Thin Films”, *Chin. Phys.*, **14**(2005), p.218-222.
- [32] 陳沿洲, “鍺銻碲相變化薄膜的電氣性值與相變化行爲之研究”, *國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文*, (2007)。
- [33] Homer E. Kissinger, “Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis”, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**(1956), p.217-221.
- [34] Homer E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Anal. Chem.*, **29**(1957), p.1702-1706.
- [35] Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, London, (1988), p.127.
- [36] Walter K. Njoroge, Henning Dieker and Matthias Wuttig, “Influence of Dielectric Capping Layers on The Crystallization Kinetics of Ag₅In₆Sb₅₉Te₃₀ Films”, *J. Appl. Phys.*, **96**(2004), p.2624-2627.
- [37] J. Kalb, F. Spaepen and M. Wuttig, “Atomic Force Microscopy Measurements of

Crystal Nucleation and Growth Rates in Thin Films of Amorphous Te Alloys”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, (2004) p. 5240-5242.

- [38] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change I”, *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), p.1103-1112.
- [39] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change II”, *J. Chem. Phys.*, **8**(1940), p.212-224.
- [40] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change III”, *J. Chem. Phys.*, **9**(1941), p.177-184.
- [41] G. Kostorz, *Phase Transformation in Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, (2001), p.243.
- [42] R.H. Doremus, *Rate of Phase Transformation*, Academic Press, Orlando, (1985), p.24.
- [43] D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1st ed., Chapman and Hall, London, (1981), p.289.
- [44] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, PART I, “Equilibrium and General Kinetic Theory”, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975), p.12-20 ; *ibid*, p.542.
- [45] Michael C. Weinberg, Dunbar P. Birnie III and Vitaly A. Shneidman, “Crystallization Kinetics and JMAK Equation”, *J. Non-Cryst. Solids*, **219**(1997), p.89-99.
- [46] Dunbar P. Birnie III and Michael C. Weinberg, “Shielding Effects in 1-D Transformation Kinetics”, *Phys. A*, **223**(1996), p337-347.
- [47] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, “Laser Induced Crystallization of Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ Films”, *J. Appl. Phys.*, **89**(2001), p.3168-3176.
- [48] P. N. Kalu and D. R. Waryoba, “A JMAK-microhardness Model for Quantifying the Kinetics of Restoration Mechanisms in Inhomogeneous microstructure.”, *Mate. Sci. and Eng. A*, **464**(2007), p.68-75.
- [49] Hung-Chuan Mai and Tsung-Eong Hsieh, “The Nanocomposite Thin Film Applied to High-Density Write-Once Optical Data Storage”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), p.5834-5837.

- [50] P. Cotterill and P.R. Mould, *Recrystallization and Grain Growth in Metals*, John Wiley & Sons, New York, (1976), p.143.
- [51] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey, (2001), p.167.
- [52] Mario Castro, Francisco Domínguez-Adame, Angel Sánchez and Tomás Rodríguez, “ Model for Crystallization Kinetics Deviations from Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami Kinetics” , *Appl. Phys. Lett.* **75**, (1999) p. 2205-2207.

