

## TeSeIn 相变记录介质膜稳定性的研究

薛松生 范正修

(中国科学院上海光机所)

谢谔芳

(上海科学技术大学)

## Stability study of TeSeIn phase change recording film

Xue Songsheng, Fan Zhengxiu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Xia Yifang

(Shanghai University of Science and Technology, Shanghai)

**提要:** 本文从理论和实验上分析指出亚稳非晶态薄膜的等温(室温)结晶导致 TeSeIn 薄膜光学性质的变化, 简要讨论了热蒸发制备非晶态膜的条件。

**关键词:** TeSeIn 相变薄膜

## 一、引言

所谓光学记录介质膜的稳定性是指膜置于大气中的环境稳定性和热稳定性。环境稳定性是指膜的吸湿, 表面和界面的某些成份对膜的浸蚀(如表面、界面氧化等)等导致膜性质的变化。热稳定性是指热致膜性质的变化及非晶态寿命问题。

非晶态是一种亚稳结构, 具有较高的自由能, 在较低温度下进行等温退火时, 向更稳定的亚稳态转变, 这种现象称为结构弛豫。在较高温度下原子克服势垒重新排列成平衡晶态或亚稳晶态, 称为非晶态的结晶<sup>[1]</sup>。无论记录介质膜是结构弛豫还是结晶都是结构变化, 导致记录介质膜光学性质的变化。

近年来一次写入型光盘已商品化<sup>[2]</sup>。对可擦除相变光盘, 已提出了不少记录介质, 如

TeGeSnO<sup>[3]</sup>、TeGeSnAu<sup>[4]</sup>、InSe<sup>[5]</sup>等, 本文研究热蒸发制备 TeSeIn 膜的环境稳定性问题以及膜置于室温下的等温结晶现象, 分析了膜在大气中光学性质变化的原因, 提出了热蒸发制备稳定非晶膜的条件。

## 二、实验研究

我们在 CWD-500 型无油超高真空镀膜机上热蒸发镀膜。K<sub>9</sub> 玻璃基板温度为室温, 镀膜材料为合金 Te<sub>70</sub>Se<sub>27</sub>In<sub>3</sub>, 用单个蒸发源蒸发, 光控法控制膜厚。镀膜后用干涉显微镜精确测量膜厚, TeSeIn 膜厚一般控制在 100nm。在  $2 \times 10^{-5}$  Torr 真空中镀膜。

实验中发现一定范围的沉积速率下所成的膜, 成膜后一段时间内其光学性质发生很大的变化, 图 1 表示膜层反射率(R)和透

收稿日期: 1989年3月15日。

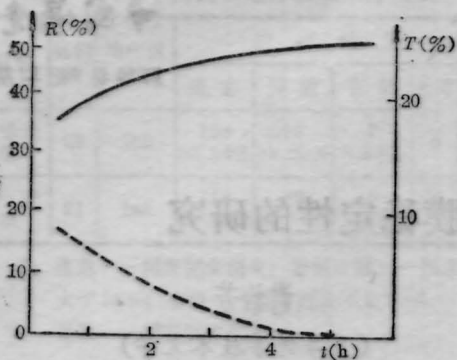


图1 膜层沉积后,其反射率和透射率随时间的变化

射率( $T$ )随时间的变化,最后反射率稳定在50%左右,测量波长为632.8 nm。

本文从膜的水气吸附、表面和界面氧化以及膜的结构变化等方面分析上述现象的机理。

### 2.1 水气吸附

用石英晶体测频法可测出膜层聚集密度。石英振荡器初始振荡频率 $f_0$ 为241119 Hz,膜层沉积后的频率 $f_1$ 为244359 Hz,放气后频率漂移至 $f_1^*$ , $f_1^*$ 为244880 Hz,膜的沉积速率为3.6 nm/s。则膜层聚集密度为

$$P = \frac{\Delta f_1}{\Delta f_1 + \rho_s \cdot \Delta f_1^*} \quad (1)$$

其中 $\rho_s$ 为膜层固体部分的密度,取 $\rho_s$ 为5。 $\Delta f_1 = f_1 - f_0$ , $\Delta f_1^* = f_1^* - f_0$ 。则可计算出 $P$ 为0.55,可见膜较为疏松。一般膜层聚集密度随沉积速率提高而增加。实验中发现当沉积速率很小(0.5~1.0 nm/s)时,膜稳定,其光学性质不变;沉积速率较大(10.0 nm/s)时,膜同样稳定,而当沉积速率介于这两者之间时,才出现图1中的现象。因此可以肯定水气吸附不是产生图1现象的原因,因为水气吸附不可能对高沉积速率下的膜和低沉积速率下的膜无影响,水气吸附对更低聚集密度的膜(在较低沉积速率下)应该影响更大。为说明方便称低沉积速率下的膜为膜A,中间沉积速率下膜为膜B,高沉积速率下的膜为膜C。镀膜时用透过率监控厚度,放气时

可见膜A和膜C透过率漂移很小,不到1%。可见水气吸附对膜光学性质影响不大。

### 2.2 氧化问题

TeSeIn中Te在大气中易氧化,膜的氧化可导致反射率、透射率的漂移。在表面综合分析仪上,我们对在大气中稳定后的膜B进行了俄歇剖面分析,得到了膜中氧的深度分布(图2),膜表面氧含量为2at.%左右,膜与基板界面处氧含量为7.5at.%,这主要是由于空气和基板中的氧(或基板上吸附的氧)扩散所致。而纯Te膜在大气中氧化后,氧含量超过20at.%(膜表面),可见TeSeIn合金具有较好的抗氧化能力。我们采用ZnS做钝化层,在 $2 \times 10^{-5}$  Torr真空中一次完成基板/ZnS/TeSeIn/ZnS的蒸镀,图1所示的现象仍旧发生,反射率、透射率变化很大。而俄歇剖面分析表明:整个TeSeIn膜中无氧存在。这说明了TeSeIn膜置于大气中的氧化不是导致膜光学性质变化的主要原因,另外图2所示TeSeIn膜中的氧主要是成膜后所致,并非在镀膜过程中形成。

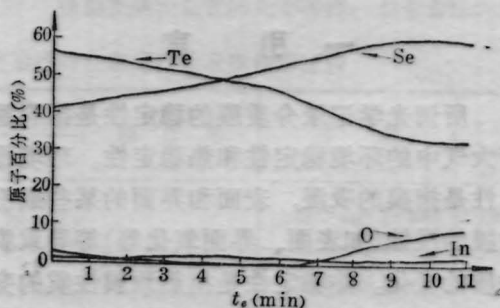


图2 膜B的AES深度分布

### 2.3 膜的微结构

在JEM-200CX型透镜电镜上对膜A、膜B和膜C进行了结构分析和形貌观察。

(1)膜A光学性质稳定不变,测量反射率无变化。其反射光谱见图3实线部分。膜A的电子衍射证实膜A为非晶态,从图4(a)中可见弥散的晕。在真空室中(保持 $10^{-5}$  Torr真空)测量膜电阻率随温度变化曲线,

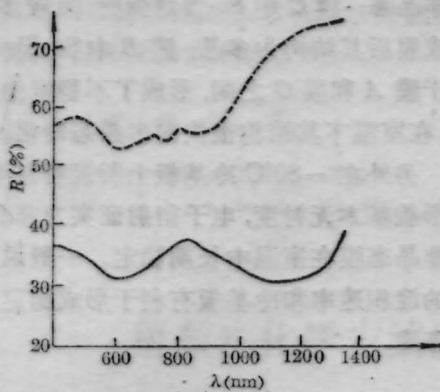


图3 膜A(实线)和膜C(虚线)的反射光谱

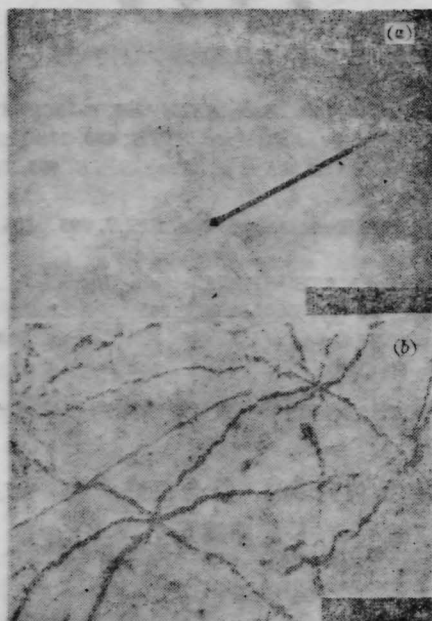


图4

(a) 膜A的电子衍射光斑; (b) 膜A结晶后的形貌照片(20000×)

膜在80°C左右发生相变, 转变为多晶。图4(b)给出膜A结晶后的形貌照片, 其中有许多明显的条纹, 对应于多晶结构。

将刚镀好的膜B立刻进行电子衍射实验, 发现膜结构为晶相和非晶相混合共存, 图5(a)为其形貌, 图中菱形析晶物为多晶态。图5(b)为电子衍射图, 它证实图5(a)中无明显衬度处其结构为非晶态。膜B稳定不变后, 其形貌与图4(b)相似, Tatsubiko, Matsubita等<sup>[6]</sup>在蒸镀相变介质TeSeGa时也发现了类

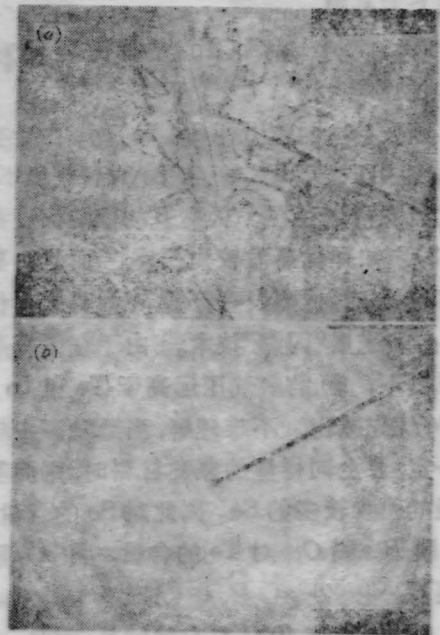


图5

似情况, 在沉积阶段的膜其微结构为非晶相和晶相混合共存。

(3) 膜C长期稳定。电子衍射证实其结构为多晶。其反射光谱见图3虚线部分。在波长632.8nm处, 其反射率稳定不变为51%。

### 三、讨 论

实验研究表明, 在成膜初期, 膜A、B、C的微观结构和光学性质各不相同, 其原因分析如下:

(1) 沉积速率对TeSeIn膜微观结构的影响

当基板温度和蒸发材料一定时, 沉积速率愈大, 膜愈易结晶。David Y. Lou<sup>[7]</sup>在蒸镀纯Te时发现当沉积速率为1nm/s时, 膜中晶粒直径约为200nm, 而当沉积速率为0.1nm/s时, 膜中晶粒直径约为20nm。本文实验表明, 当蒸镀Te<sub>70</sub>Se<sub>27</sub>In<sub>3</sub>时, 沉积速率由10nm/s降至0.5nm/s, 膜结晶状态随之呈三种类型, 完全多晶膜、非晶和多晶共存

膜以及非晶膜。

(2) 膜料  $\text{Te}_{70}\text{Se}_{27}\text{In}_3$  的择优蒸发对膜结构的影响

蒸发合金材料  $\text{Te}_{70}\text{Se}_{27}\text{In}_3$  时, 由于在同一温度和压力下  $\text{Te}$ 、 $\text{Se}$  和  $\text{In}$  的蒸气压不同, 择优蒸发肯定存在。从膜  $B$  的俄歇深度剖面(图 3)可知择优蒸发较为严重。而且, 蒸发速率愈低, 择优蒸发愈严重。为克服择优蒸发, 必须采用“闪蒸”技术。由于在同一蒸发源温度下,  $\text{Se}$  的蒸气压远高于  $\text{Te}$  和  $\text{In}$ , 所以  $\text{Se}$  优先蒸出。不难理解, 当蒸发源中材料量一定, 镀上同样量的蒸发材料时, 则淀积速率慢的膜含较多的  $\text{Se}$ 。因此对  $\text{Se}$  的含量: 膜  $A >$  膜  $B >$  膜  $C$ ; 对  $\text{Te}$  的含量: 膜  $A <$  膜  $B <$  膜  $C$ 。

纯  $\text{Te}$  膜在  $10^\circ\text{C}$  左右就结晶, 而  $\text{Se}$  是非晶态稳定剂。 $\text{Te}$  中加入  $\text{Se}$  后, 提高了非晶态  $\text{Te}_x\text{Se}_y$  合金的室温稳定性, 非晶态  $\text{Te}_x\text{Se}_y$  合金中  $\text{Se}$  含量愈多其稳定性愈好。膜  $A$  中  $\text{Se}$  含量较多,  $\text{Te}$  含量较少, 所以易形成稳定

的非晶态; 膜  $C$  中  $\text{Se}$  含量少而  $\text{Te}$  较多, 因此成膜后其结构为多晶; 膜  $B$  中  $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$  含量介于膜  $A$  和膜  $C$  之间, 形成了不稳定的非晶态, 在室温下其结构很快向多晶态转化。

另外在  $-80^\circ\text{C}$  冷基板上所镀膜层的透性形貌基本无衬度, 电子衍射证实为非晶态, 此非晶态膜在室温中长期稳定。一般说来较低的淀积速率和冷基板有利于形成稳定的非晶态膜。

### 参 考 文 献

- 1 郭始诚, 王震西, 非晶态物理学(科学出版社, 北京, 1984), p. 175
- 2 Takeo Uta *et al.*, *Proc. SPIE*, **695**, 2~9(1986)
- 3 M. Takenaga *et al.*, *Proc. SPIE*, **420**, 173 (1983)
- 4 Noboru YADAMA *et al.*, *Proc. SPIE*, **695**, 79~83 (1986)
- 5 Motoyasu Terao *et al.*, *Proc. SPIE*, **695**, 105~109 (1986)
- 6 Tatshiko MATSUSHITA *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **24** (7), L504~506 (1985)
- 7 David Y. Lou *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1), 73~86 (1981)

(上接第 716 页)

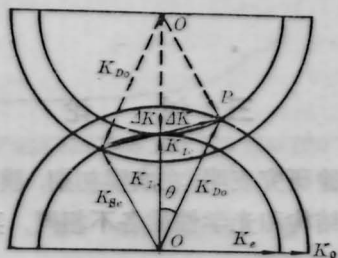


图 7 表示方程(2)应用 Ewald 球的作图法<sup>[6]</sup> 解得的  $K_{D_0}$  的波矢图

以及由图 7 三角形  $OO'P$  的余弦定律, 可知  $(2K_{Ie})^2 + K_{D_0}^2 - 2K_{D_0} \cdot 2K_{Ie} \cos \theta = K_{Seo}^2$  由此可确定自衍射  $o$  光的出射角  $\theta'$ , 即

$$\sin \theta' = [n_0^2 - ((3n_c^2 + n_e^2)/4n_e)^2]^{1/2} \quad (3)$$

上式中  $n_0$ ,  $n_e$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  分别为晶体的主折射率, 入射光波长以及自衍射  $o$  光在晶体内的入射角。我们测得的光环锥角为  $51^\circ$ , 由(3)式计

算得的数值约  $52^\circ$ , 符合很好。这一结果与文献[8]一致,  $K_{D_0}$  即满足上式(3)。

### 参 考 文 献

- 1 N. V. Kukhtarev *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **B35**, 17 (1984)
- 2 张光寅 *et al.*, 物理学报, **33**, 105 (1984)
- 3 N. V. Kukhtarev *et al.*, *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **6**, 503 (1980)
- 4 M. P. Petrov *et al.*, *J. Optics (Paris)*, **12**, 287 (1981)
- 5 S. Odulov *et al.*, *Opt. Lett.*, **10**, 31 (1985)
- 6 吴仲康, 王进雄 *et al.*, 物理学报, **36**(9), 1203 (1987)
- 7 吴仲康, 张家民 *et al.*, 物理学报, **35** (1), 24 (1987)
- 8 D. A. Temple and C. Warde, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 337 (1986)
- 9 A. Yariv, *Opt. Lett.*, **6** (11), 519 (1981)
- 10 J. J. Amodi, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 23 (1971)
- 11 A. M. Glass *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 333 (1974)
- 12 吴仲康, 王伟 *et al.*, 硅酸盐学报, **15** (3), 175 (1987)