

## 相变记录薄膜的光致记录畴

薛松生 范正修 千福熹  
(中国科学院上海光机所)

**提要:** 通过高分辨透射电镜分析, 深入研究了 TeSeIn 相变记录薄膜的可逆光存贮机理, 提出了对应 TeSeIn 记录薄膜写入和擦除过程中光致记录畴变化的瞬态相变过程的物理模型。

**关键词:** 相变薄膜, 记录畴

### Laser-induced mark formation on phase change thin film

*Xue Songsheng, Fan Zhengxiu, Gan Fuxi*

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

**Abstract:** Based upon TEM analysis, phase change storage mechanism of TeSeIn thin film has been studied in detail and a model for writing and erasing process is proposed.

**Key words:** phase change thin film, recording mark

### 一、引言

自文献[1]首次报道硫系合金薄膜可用来进行相变光学数据存储以来, 这种利用记录介质结晶相、非晶相之间光致可逆相变为原理的光存储器得到了广泛深入的研究<sup>[2~4]</sup>, 人们已发现许多有吸引力的记录介质。记录介质膜在聚焦激光脉冲(光斑尺寸约  $1\ \mu\text{m}$ )作用下产生相变, 因此一个记录畴(一个信息位)的直径约为  $1\ \mu\text{m}$ 。不同的激光脉冲照射可以导致具有不同微结构的记录畴, 特别是当记录介质是由二元或二元以上合金组成时。而研究光致记录畴内光致结构变化对探索相变记录机理是必不可少的, 透射电镜由于其良好的适用性和大的横向分辨率, 是研究记录畴内结构变化的有效手段。Fumiaki UENO<sup>[5]</sup>利用透射电镜分析了 GeTe 薄膜的光致记录畴, 发现所有记录畴皆处于结晶态, 甚至当采用短至 10 ns 的激光脉冲也得不到非晶态的记录畴。主要原因可能是由于其样品的热导率小而 GeTe 晶化速度太快所致。N. Koshino 等<sup>[6]</sup>也采用透射电镜分析了 SeInSb 记录介质的相变机理, 指出不同结晶相之间的光致可逆结构变化是 SeInSb 膜具有可擦除性能的根本原因, 但作者没有报道其电镜制样技术。总的来说, 到目前为止由于制备电镜样品方面的困难, 涉及到相变光盘微区存贮机理方面的文章很少, 因此许多记录介质的微区( $1\ \mu\text{m}$ )存贮机理是不清楚的。本文报道一种适用于观察相变记录畴的电镜制样技术。TeSeIn 相变薄膜具有  $10^5$  次以上的反复擦写次数,  $10\ \mu\text{s}$

左右的擦除时间。通过透射电镜分析, TeSeIn 记录介质的相变机理得到了深入的研究, 提出了对应写入和擦除过程中光致记录畴变化的瞬态相变过程的物理模型。

## 二、样品制备

制备常规薄膜电镜样品时, 一般将薄膜沉积到 NaCl(或 KCl) 薄晶片上, 通过溶解掉 NaCl 基板, 薄膜可以分离下来并用铜网采集。但由于记录膜上的记录畴太小, 采用这种常规方法难以采集到包含记录畴的记录膜。

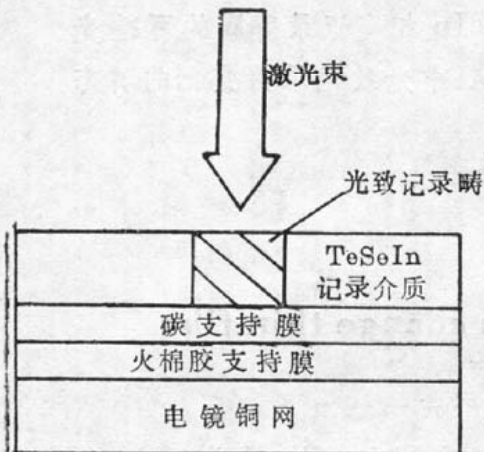


图1 透射电镜样品的断面简图

我们采用的方法, 如图1所示。首先在铜网上镀一层火棉胶, 然后再镀一层非晶态碳膜。用镀有这二层膜的铜网作垫底将 TeSeIn 记录膜直接沉积其上。将此“多层膜”直接置于光盘静态测试装置上进行写入和擦除。这种载有记录畴的铜网可直接用于电镜分析。火棉胶膜和碳膜具有一定的强度, 保证了 TeSeIn 记录介质可直接沉积于铜网之上并且在激光脉冲轰击下不破裂, 而其本身为基本透明的非晶态, 不影响电镜观察。镀火棉胶膜时要避免气孔产生, 一般情况下用火棉胶和非晶态碳膜与用  $K_2O$  玻璃分别

作衬底, 电镜观察表明 TeSeIn 膜的形貌和结构基本相同。这两种衬底的粗糙度也基本相同, 约 5nm 左右, 这就保证了这种方法的可行性。我们对处于沉积状态(as-deposited)的 TeSeIn 膜的结构并不关心, 只关心光致结构的变化以及此过程的可逆性。

## 三、实验结果及分析

一般采用高功率短脉宽(相对擦除而言)激光脉冲在记录介质上写入一个信息, 称为写入畴。而用低功率长脉宽(相对写入而言)来擦除一个信息, 称为擦除畴。对 TeSeIn 记录介质一般可用 10 mW 功率, 100 ns 脉宽的激光写入, 用 2 mW 功率, 10  $\mu$ s 脉宽的激光擦除。写入过程中写入畴很快熔化并迅速冷却, 由于冷却速率很大, 原子无法达到能量上的稳定态就凝固了, 处于亚稳态。而擦除过程中擦除畴的冷却速率较低, 畴内原子有足够时间回到稳定态。

图2、图3和图4分别是三个写入畴的透射电镜形貌和电子衍射照片。写入畴的中心区

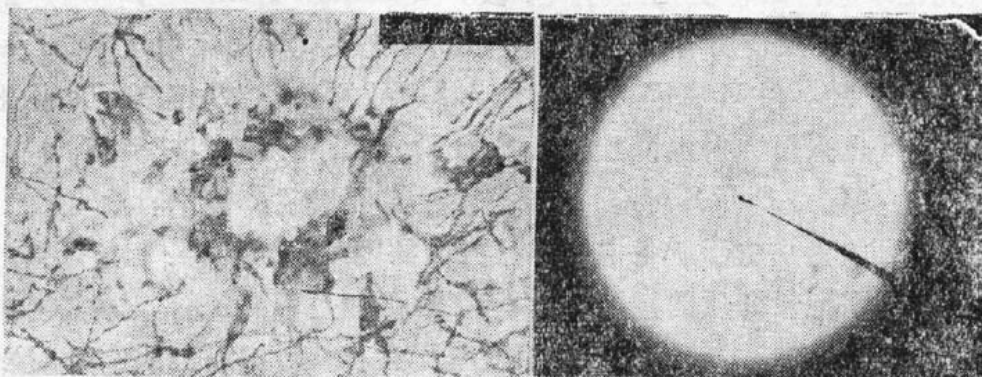


图2 左边为写入畴的透射电镜形貌图, 右边为写入畴中央区域的电子衍射图(写入激光 10 mW, 100 ns)

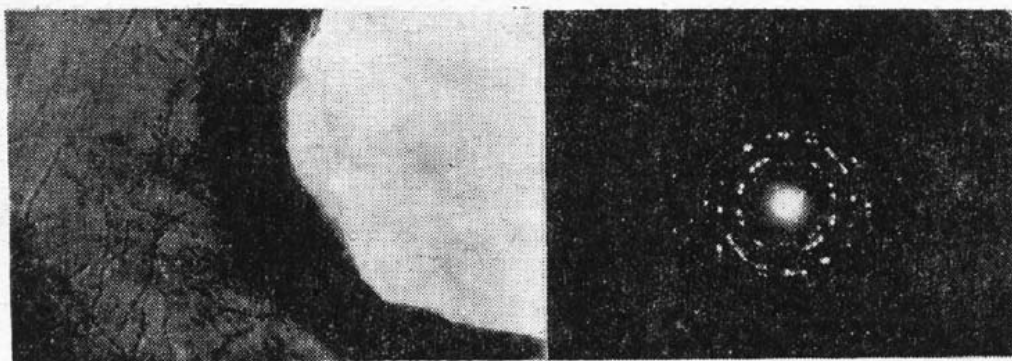


图3 左边为写入畴的透射电镜形貌图,右边为写入畴边缘环状部位的电子衍射图  
(写入激光 10 mW, 150 ns)

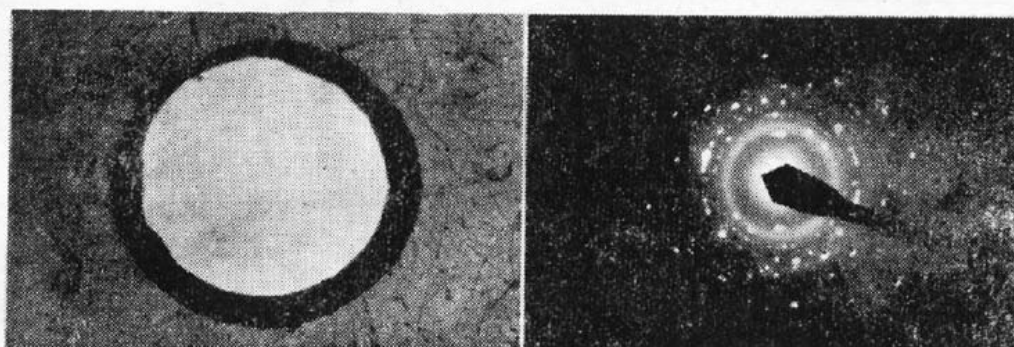


图4 左边为写入畴的透射电镜形貌图,右边为基质 TeSeIn 膜的电子衍射图  
(写入激光 10 mW, 150 ns)

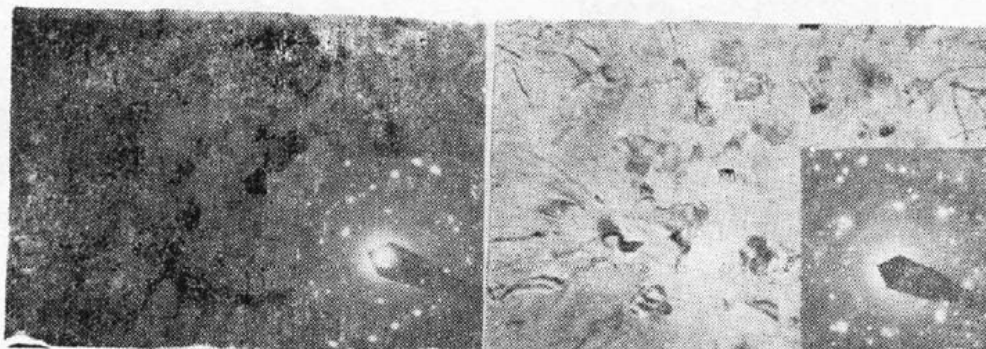


图5 擦除畴的透射电镜形貌图,插图为擦除畴中 Te 晶粒的电子衍射图  
(擦除激光 2 mW, 10  $\mu$ s)

域是非晶态,畴的周围是一个含有较多大晶粒(Te)的圆环,而处于沉积状态的 TeSeIn 膜是非晶和多晶的混合物。X 射线微区能谱分析表明,处于沉积状态的 TeSeIn 膜其成分为  $\text{Te}_{70}\text{Se}_{25}\text{In}_5$ , 多晶态的圆环是富 Te 的,其成份为  $\text{Te}_{80}\text{Se}_{15}\text{In}_5$ , 而中心区域是贫 Te 的,其成份为  $\text{Te}_{61}\text{Se}_{22}\text{In}_{17}$ 。图 5 是擦除畴的形貌和电子衍射照片,中心部位有许多 Te 晶粒,擦除畴的边缘晶粒较小。

根据上面的透射电镜分析,我们提出了下面的对应于写入和擦除过程中光致记录畴变化的瞬态相变过程的物理模型。

### 3.1 写入过程

图 6 为写入过程,在写入激光脉冲照射过程中,写入畴的温度很快达到熔点以上;随后写入畴边缘温度降至熔点以下,TeSeIn 很快结晶,析出 Te 单晶、InSe 单晶,这是由于 Te、Se 可以形成无限固熔体,当温度降低而结晶时极易发生偏析产生 Te、Se 单晶所致。因此写入畴的

边缘形成含有较多大晶粒(Te)的圆环,与此同时中心区域 TeSeIn 处于熔化状态, Te 会向周围区域扩散导致圆环区域富 Te; 随后中心区域淬冷形成非晶态。由于用于电镜观察的样品没有保护膜, Te、Se 的蒸气压较大,因而中心区域的成分(主要是 Te、Se)会有少量蒸发,加上前面提到的扩散导致中心区域贫 Te。至于蒸发和扩散这两个过程谁主谁次的问题,目前尚难定论。上述三个过程中后二个过程完成于写入脉冲照射后。

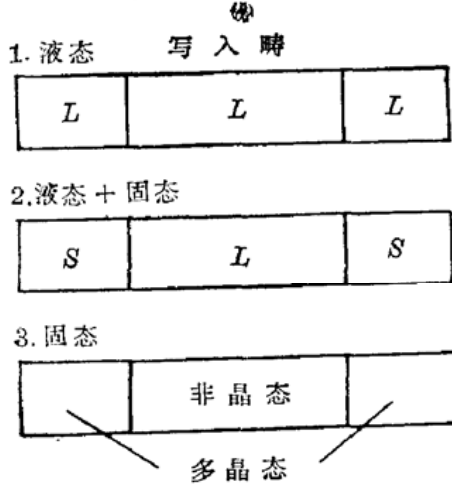


图 6 激光作用下写入时瞬态相变过程的物理模型(L: 液态, S: 固态)

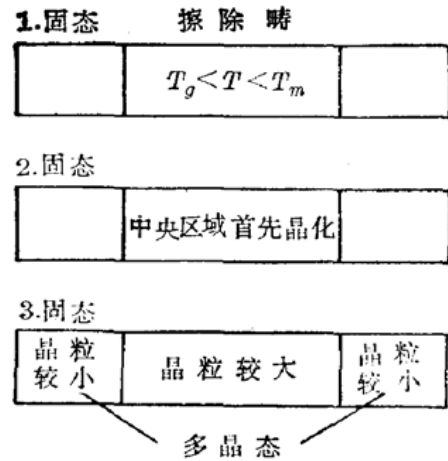


图 7 激光作用下擦除时瞬态相变过程的物理模型 ( $T_g$ : 玻璃软化温度;  $T_m$ : 材料熔点; S: 固态)

### 3.2 擦除过程

图 7 为擦除过程。在擦除脉冲照射过程中,由于擦除脉冲功率较低,开始只有中心区域升温至玻璃转变温度  $T_g$  以上,中心部位首先开始结晶,随后边缘才开始晶化,边缘部位晶化时间短,晶粒较小。这里 In 含量很少,我们只考虑  $Te_xSe_{1-x}$  固溶体的情况。 $Te_xSe_{1-x}$  固溶体在结晶过程中并非形成  $Te_xSe_{1-x}$  晶体,而是极易发生相分离偏析出 Te、Se 晶体,因此中心部位有较多的 Te 晶粒,这是一个扩散受限的相分离过程,这个过程的完成需要较长的时间达  $10 \mu s$  (这样才能完全擦除)。因此擦除过程主要完成于擦除脉冲照射过程中。

## 四、结 论

1. TeSeIn 膜的可擦除性能源于结晶相和非晶相之间的光致可逆相变; 2. 扩散受限的相分离过程导致 TeSeIn 膜需要较长的擦除时间( $10 \mu s$ ); 3. 相变光盘应选择适当的保护膜防止产生烧孔。

## 参 考 文 献

- 1 M. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1), 502 (1986)
- 2 Shogo Yagi *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**(4), 51(1987)
- 3 Nobuo Akahira *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**(4), 61(1987)
- 4 Tetsuya Nishida *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**(4), 71(1987)
- 5 Fumiaki UENO, *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**(4), 55(1987)
- 6 N. Koshino *et al.*, *Proc. SPIE*, **529**, 40(1985)