

TeSeIn 相变记录薄膜及其 可逆光存贮特性

薛松生 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

本文报道了从理论和实验上对相变记录薄膜 $\text{Te}_x(\text{In}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ 系统的研究结果。当记录薄膜 TeSeIn 的组成对应共晶区域 ($x=0.7, y=0.2\sim 0.5$) 时, TeSeIn 膜具有稳定的光致可逆相变循环过程, 擦除时间 $10\ \mu\text{s}$, 读出信号对比度 0.23, 擦写循环次数达 10^5 以上。

关键词: TeSeIn; 可擦除光盘。

一、引 言

近年来, 一次写入式光盘已商品化, 作为可逆光存贮材料之一的相变记录介质得到了广泛深入的研究。推出了大量有价值的记录介质^[1], Te 基记录介质由于其导热率小, 大的光吸收等受到了格外的重视。纯 Te 膜在 10°C 左右就结晶^[2], 为提高非晶态 Te 膜的室温稳定性和抗氧化性能, 常用 Se, Sb, As, Ge 等与 Te 组成合金。其中 Te-Se 基系统得到了较多的研究, 如 Te-Se-Sn^[3], Te-Se-Ga(Ge)^[3], Te-Se-Sb^[4] 等。本文给出了我们对 Te-Se-In 系统的研究结果。首先以 Te-Se, Se-In, In-Te 三个二元合金相图为基础构造了三元 Te-Se-In 相图, 近似计算了合金 $\text{Te}_x(\text{In}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ 的熔点与 x, y 之关系(富 Te 区域), 发现 Te-Se-In 三元相图中存在一个具有共晶性质的区域, 该区域 x 约为 0.7, y 约为 0.2~0.5。

相变记录薄膜的微结构及其相组成与薄膜的光存贮特性直接有关。在 TEM-200cx 电镜, D/Max- γ A 衍射仪上观察研究了 TeSeIn 薄膜的微结构和相组成。在相变光盘静态测试装置上, 得到了 TeSeIn 记录薄膜的初步存贮性能, 结果表明 TeSeIn 薄膜是很有潜力的相变记录介质。

二、理论分析

引言中提到为提高非晶态 Te 膜的室温稳定性和抗氧化性, 常在 Te 中加入 Se 等组成 Te-Se 基合金。图 1 给出 Te-Se 二元合金相图^[5]。Te, Se 可按各种比例混合而组成无限固熔体。

相变光盘擦除过程是采用激光脉冲照射记录膜使其温度升至结晶点(或熔点)以上再使

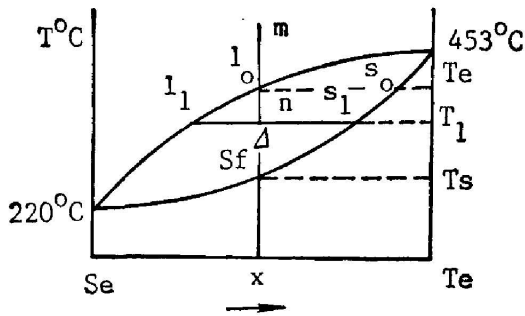


Fig. 1 Te-Se binary phase diagram

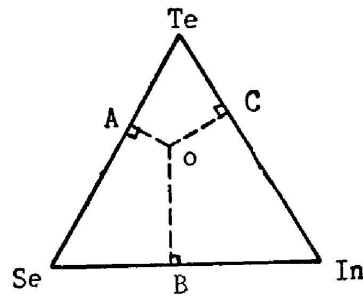


Fig. 2 A schematic picture used in the calculation of Te-Se-In ternary phase diagram

记录膜徐冷令其回复到结晶态的过程。从图 1 中可见，图中同一等温线与液相和固相的交点，如 l_0 和 s_0 ， l_1 和 s_1 都表示相互平衡的液相和固相。特别值得注意的是只有在理想的准静态相变过程中才有下述现象出现，即：在温度 T_1 时凝固出固体成分为 S_0 ，当温度下降到 T_1 时，依靠原子在固体中的相互扩散，凝固出固体成分为 S_1 。而实际情况往往离此较远，结果是当温度从 T_1 降至 T_1 时析出了许多不同组份的 Te_xSe_{1-x} 固熔体，这些固熔体是原子扩散受限的结果。对相变记录介质来说，这会导致擦除不完全，信号质量差，擦除时间长等一系列缺点。因此 Te-Se 二元合金不合作为可逆光存贮材料。后面的实验也证实了这一点。而在 Te-Se 中掺入第三元素往往会改善其可逆存贮特性，我们考虑 Te-Se-In 三元系统。

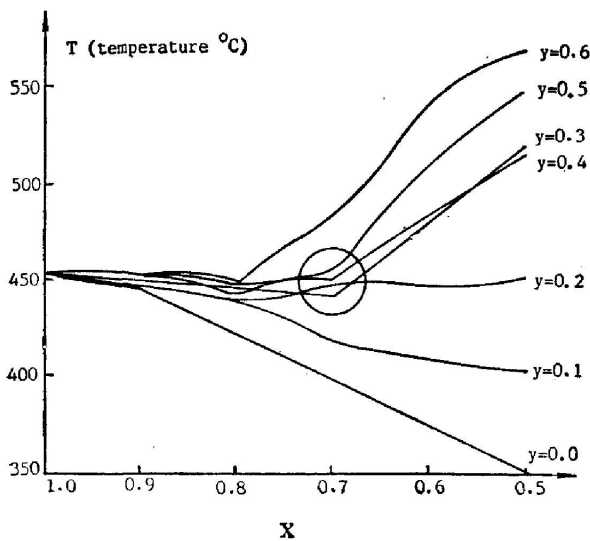


Fig. 3 Melting temperature of some $Te_x(In_ySe_{1-y})_{1-x}$ alloys as a function of the Te composition

至 0.5 时合金 $Te_x(In_ySe_{1-y})_{1-x}$ 具有共晶性质，其熔点大致相同。与此成份范围对应的 $TeSeIn$ 膜将具有一致熔融一致晶化的性质，不发生相分离或相分离不严重，因此 $TeSeIn$ 膜 ($x=0.7$, $y=0.2\sim 0.5$) 将具有稳定的写入、擦除过程。从图 3 中还可以看出随着 In 含量的增多， $Te_x(In_ySe_{1-y})_{1-x}$ 熔点升高，这对提高非晶态 $Te_x(In_ySe_{1-y})_{1-x}$ 膜的稳定性有好处。

为了寻求三元 Te-Se-In 系统中最利于相变记录的组成，以二元 Te-Se, Se-In, In-Te 相图为基础构造了 Te-Se-In 三元相图，见图 2，近似计算了 Te-Se-In 三元相图中富 Te 区域的合金熔点。对图 2 中 O 点，其熔点可近似计算为：

$$T_0 = \frac{T_A|OA + T_B|OB + T_C|OC}{1|OA+1|OB+1|OC} \quad (1)$$

其中 T_A, T_B, T_C 分别为 Te-Se, Se-In, In-Te 二元相图中对应组成 A, B, C 的熔点。 OA, OB, OC 为 O 点到 Te-Se-In 三元相图三边的垂直距离。图 3 给出计算结果。可见当 x 约为 0.7， y 为 0.2

三、实 验

先称量一定比例的 Te、Se、In 放入石英瓶中,抽真空至 10^{-5} Torr 量级后封口,烧熔成合金做蒸发材料。我们取下面几种组成的合金: $\text{Te}_{65}\text{Se}_{28}\text{In}_7$, $\text{Te}_{70}\text{Se}_{28.5}\text{In}_{1.5}$, $\text{Te}_{70}\text{Se}_{27}\text{In}_3$, $\text{Te}_{70}\text{Se}_{24}\text{In}_6$, $\text{Te}_{75}\text{Se}_{23.75}\text{In}_{1.25}$ 作蒸发材料,为叙述方便将这几种材料依次记为 C-3, C-4, C-5, C-6, C-7。在 CWD-500 无油超高真空镀膜机上,用单个热蒸发源蒸镀 TeSeIn 膜,基板温度为室温,基板为 K_9 玻璃,膜厚由称量法控制,膜料快速蒸发以保证膜的组成与膜料的一致。镀膜时真空度保持在 5×10^{-5} Torr 量级。用做透射电镜观察用的样品其膜厚约 500 \AA 左右,进行 X-ray 衍射用的样品其膜厚约 2000 \AA 左右。

实验用电镜为 TEM-200cx 分析电镜,我们观察分析了膜的结晶状态与其组份元素含量的关系。图 4 给出膜 $\text{Te}_{60}\text{Se}_{40}$ 的形貌象,其组成由俄歇电子能谱给出。图 5,图 6,图 7 分别对应膜 C-4, C-5, C-6 的形貌象。放大倍数皆为 $5 \times 10^4 \times$ 。比较图 4,图 5,可见 $\text{Te}_e\text{Se}_{1-e}$ 膜由许多代表结晶状态的条纹组成,图 4 完全由条纹组成,图 5 由条纹和小的晶粒组成。从形貌象中同时可见膜的结晶程度随 Se 含量的增加而增加,晶粒也随 Se 含量的增加而变大。多次重复实验都证实了这一点。

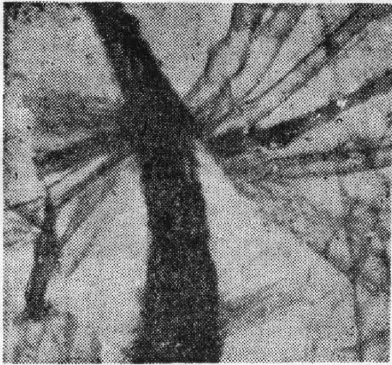


Fig. 4 TEM micrograph of $\text{Te}_{60}\text{Se}_{40}$ film

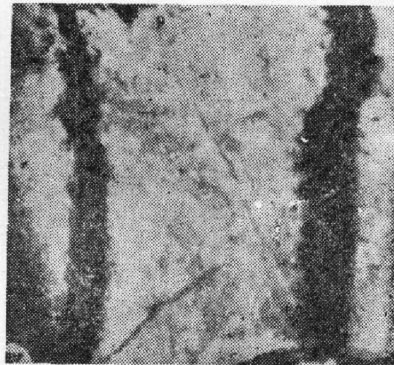


Fig. 5 TEM micrograph of c-4 film



Fig. 6 TEM micrograph of c-5 film

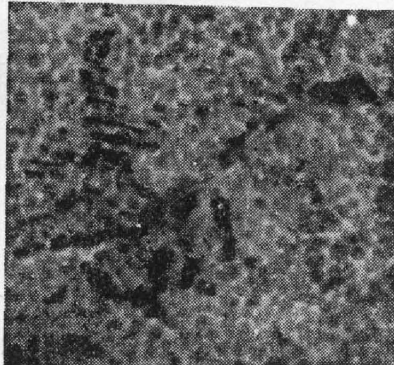


Fig. 7 TEM micrograph of c-6 film

所以单纯 $\text{Te}_e\text{Se}_{1-e}$ 固熔体膜有多种结晶相且晶粒大小也不均匀。膜的电子衍射照片中的多个衍射环表明多种结晶相的存在。比较图 5,图 6,图 7,膜 C-4, C-5, C-6 中 Te 含量一致,Se 含量大致相同,而 In 含量不断增加。图 5 中结晶条纹较大,图 6 次之,图 7 最少

且晶粒小而均匀。从理论分析知道膜 C-6 对应于共晶区域, 此区域内 TeSeIn 合金具有一致熔融, 一致晶化的特点, 我们认为这是膜 C-6 相较均匀, 晶粒较均匀的主要原因。而膜 C-4, C-5 中存在较为严重的择优晶化, 导致晶相和晶粒大小的不均匀, 而这种不均匀将会带来光盘写入、擦除时读出信号不规则, 信噪比下降等一系列问题。

在 DLMAX- γ A X-ray 衍射仪上我们分析了膜 C-3, C-5, C-7 的相组成。其衍射图见图 8, 图 9, 图 10。图 8 对应组份为 $\text{Te}_{65}\text{Se}_{28}\text{In}_7$ (C-3), 其第一强主线峰值位于 27.92° (2θ) 处对应 d 值 3.184。 $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ 固熔体其第一强主线峰 d 值一般位于 $3.00\sim 3.23$ 之间^[6], 因此我们认为 27.92° 处峰是由 $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ 固熔体晶化后组成的。而 23.4° 处峰对应 (Se)32M 相, 40.64° 处对应 Te 的次峰^[7], 除此之外还有少量 InSe, InTe 晶体。从图 9, 图 10 可见, 膜的第一强主线位于 40.64° 处对应 Te 峰, 我们认为由于膜晶化时的择优取向, 而使第一强主峰值从 27.9° 处移至 40.6° 处。膜 C-3 中含 In 7%, 位于共晶体区内, 有着常规的结晶相。而 C-5, C-7 中含 In 较少近乎 $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ 固熔体, 有着较大的择优晶化趋势。

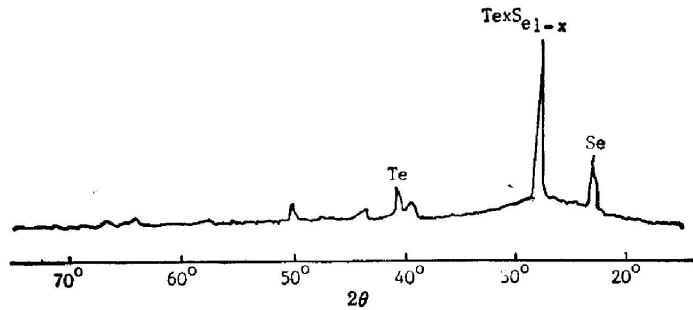


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of $\text{Te}_{65}\text{Se}_{28}\text{In}_7$ films in crystalline state

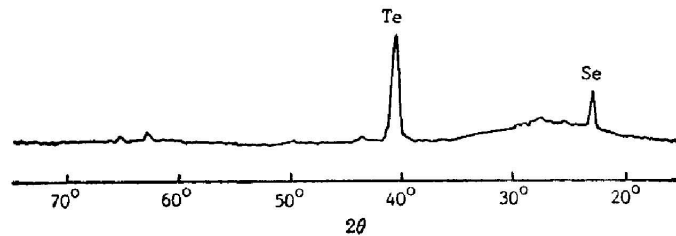


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of $\text{Te}_{70}\text{Se}_{27}\text{In}_3$ film

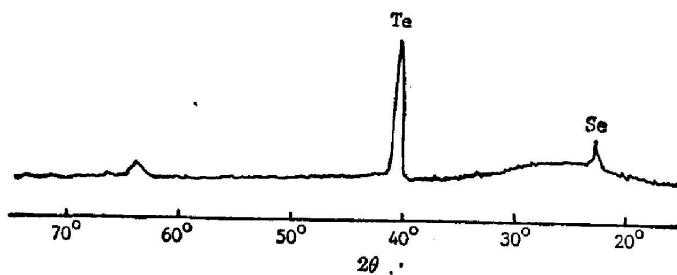


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of $\text{Te}_{76}\text{Se}_{28.75}\text{In}_{1.25}$ film

总之由上面电镜观察和 X-ray 衍射分析结果证实 $\text{Te}_x(\text{In}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ 膜: (1) 随着 In 含量的减少, 膜中晶粒尺寸较大, 有较多 Te, Se 析晶, 且有择优晶化现象, 出现非常规结晶相。(2) TeSeIn 膜中 Se 含量的增加将导致晶粒尺寸的增大。由 X-ray 衍射图可以计算膜中晶

粒尺寸, 具体算法见文献[8]。(3) 对位于共晶区的 TeSeIn 膜, 有着常规的结晶相, 相分布较为均匀, 晶粒大小较为一致, 作为相变记录膜应有稳定的擦写信号。

进行相变光盘静态测试的样品采用匹配膜加记录膜的多层膜结构, 即玻璃基板 | Al 反射层 | ZnS 相位层 | TeSeIn 记录介质 | ZnS 保护层。多层膜结构经过优化设计以提高光盘记录灵敏度。记录介质采用 C-4, C-5, C-6 以比较其记录特性。图 11, 图 12, 图 13 分别给出对应 C-4, C-5, C-6 的 20 次写擦循环曲线图 11 中信号极不规则, 表明 C-4 不适宜作可逆记录介质, 图 12 中有信号, 但仍不规则, 说明擦除不完全, 而其根本原因是膜 C-4, C-5 的微结构, 而 C-6 信号规则对比度大, 这里验证了理论分析中的结论。图 14 给出 C-6 样品的对比度与擦除激光脉冲宽度之关系。1.7 mW, 10 μ s 可完全擦除, 10 mW, 100 ns 可以写入。擦写循环实验表明样品 C-6 其可逆循环次数达 10^5 以上。

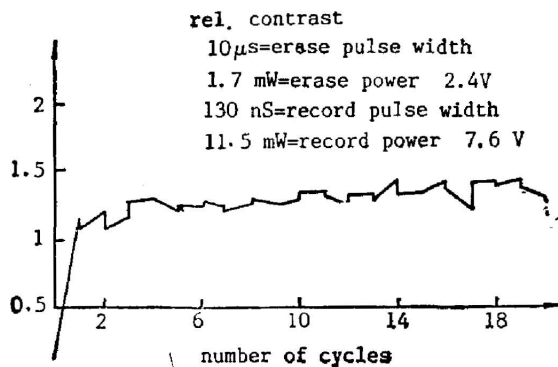


Fig. 11 Write-Erase cycles of sample c-4

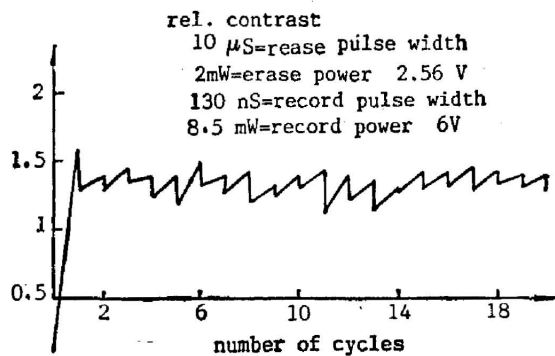


Fig. 12 Write-Erase cycles of sample c-5

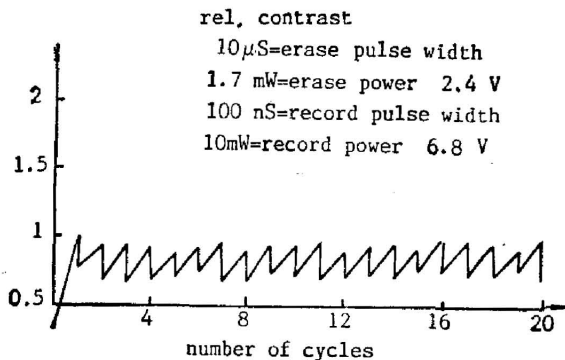


Fig. 13 Write-Erase cycles of sample c-6

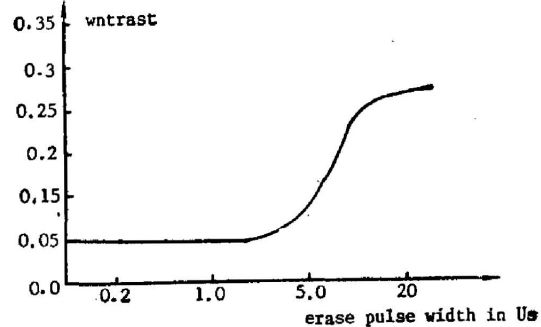


Fig. 14 reference contrast vs erase pulse width in Us (sample)

为提高 Te-Se-In 记录膜的非晶稳定性可加入第四元素 Ge, 为减小擦除时间可加 Ni 等^[4], 具体结果另文报道。由上可见, TeSeIn 记录介质的擦写循环次数基本不成问题。采用多层膜技术后会大大提高信号对比度(即信噪比大)。但擦除速度慢了些, 这可能是由于单源热蒸发多元材料会导致膜的梯度而使擦除速度下降, 采用多元共蒸技术会使膜的均匀性有所改善, 使擦除速度有所提高。另外提高擦除激光脉冲功率也会提高擦除速度。但由于条件限制, 目前尚无法进行这些实验。

四、结 论

1. 对 $\text{Te}_x(\text{In}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ 三元系统, 当 x 约为 0.7, y 为 0.2~0.5 时, Te-Se-In 合金存在一·共晶区域。
2. 对应共晶区域的 Te-Se-In 膜其相分布均匀, 晶粒尺寸小而均匀, 此区域的膜有着稳定的光致可逆相变过程。
3. Te-Se-In 膜中, Se 含量增大, 晶粒增大。
4. 对应共晶区域的 TeSeIn 膜可用 10 mW, 100 ns 脉冲写入信息, 1.7 mW, 10 μ s 脉冲擦除, 对比度较大。擦写循环次数大于 10^5 次。若在 Te-Se-In 中添加适量 Ge, Ni 等可望同时提高膜的晶化温度和擦除速度, 以使其达到实用化水平。

参 考 文 献

- [1] R. T. Young *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, No. 12 (Dec), 4319~4322.
- [2] Motoyasu *et al.*; *Proc. SPIE*, 1985, **529**, 46~50.
- [3] Jung Chul Rhee *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**, No. 1 (Jan), 102~105.
- [4] C. J. Van der Poel *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**, No. 6 (Mar), 1819~1821.
- [5] M. Hansen, ed., *«Constitution of Binary Alloys»*, (McGraw-Hill, New York, 1958), 1189.
- [6] 王为忠等, 私人通信。
- [7] Tatsuhiko Matsushita *et al.*; *Japan. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**, No. 1 (Jan), pp. L62~L64.
- [8] 沈宗雍等; *«半导体学报»*, 1983, **4**, No. 1 (May), 302~303.

TeSeIn phase-change recording thin film and its reversible recording property

XUE SONGSENG AND FAN ZHENGXIU

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

(Received 3 May 1988; revised 29 December 1988)

Abstract

Reported here are results of both theoretical and experimental studies of the phase-change recording media $\text{Te}_x(\text{In}_y\text{Se}_{1-y})_{1-x}$ system. Using TeSeIn thin film corresponding to the composition of the eutectic region ($x=0.7$, $y=0.2\sim 0.5$), erasing time of 10 μ s, the contrast ratio of 0.23 and more than 10^5 reversible cycling have been obtained.

Key words: TeSeIn; reversible optical disc.