

TeSeIn 相变记录薄膜的 微观特性研究

范正修 薛松生

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

TeSeIn 是一种可逆光存贮介质。分别用单源热蒸发和磁控溅射制备 TeSeIn 膜。利用透射电镜 (TEM) 研究了膜的结构和微观形貌。利用俄歇剖面技术 (AES-PRO) 给出了膜的组分深度剖面, 分析了 TeSeIn 记录介质膜与 ZnS 保护膜界面间的互扩散大小。利用 X 光电子能谱 (XPS) 分析了组元深能级结合能的化学位移。最后根据上面实验结果简要讨论了制备稳定的多元记录介质膜的方法。

关键词: TeSeIn 光学薄膜。

一、引 言

相变记录介质一般由几种元素混合组成, 有二元、三元甚至四元。此时如何制备高质量的多元薄膜也是相变光盘中的一个关键问题。

相变光盘在进行写入操作时, 激光束聚焦成 1 微米左右的斑点, 因此为使每个信息点 (1 微米左右) 保持稳定不出错, 膜的均匀性要好, 包括组分均匀, 组分无梯度; 相变光盘一般由包括记录介质膜和匹配膜的多层膜结构组成, 因此要求记录介质膜与匹配膜的界面相互作用小。这除了选择合适的匹配介质外, 也要求记录介质膜具有较高的聚集密度以防止匹配介质的渗透。

Takeo Uta^[1]在制备一次写入膜 Te-TeO₂+Pd 时, 采用电子束双源共蒸技术, 1 个源蒸 Te+TeO₂, 一个源蒸 Pd。Noboru YAMADA^[2]等在制备 TeGeSnAu 相变膜时采用四源共蒸, 每一源有一石英厚度控制仪控制蒸发速率。Motoyasu Terao^[3]在制备 InSe 膜时也采用二源共蒸技术。采用多源共蒸技术可以得到组份均匀, 不存在组分梯度的均匀膜层。Jung Chul RHEE^[4]等在研究 GaSeTe 系统时, 采用单源蒸镀事先烧熔好的合金, 文献中没有提到由于不同元素蒸汽压不同, 而带来的组份梯度问题。R. T. Young^[5]等用射频二极管溅射制备 TeGeSn 膜, 采用单靶溅射, 靶为烧熔好的合金 TeGeSn。由于采用多源蒸发设备需配备多个速率控制仪, 费用昂贵。我们采用单源热蒸发和单靶磁控溅射制备 TeSeIn 膜。利用透射电镜 (TEM) 研究了膜的微结构和微观形貌, 用俄歇剖面技术 (AES-PRO) 分析了膜的组份梯度问题和记录膜与匹配膜的界面互扩散问题。X 光电子能谱 (XPS) 给出了组元深能级结合能的化学位移, 得出了组元相互结合的信息。上面有关膜的微观特性的实验结果对制备高质量相变记录膜具有指导意义。

收稿日期: 1988 年 3 月 28 日; 收到修改稿日期: 1988 年 12 月 16 日

二、膜的制备

我们在 CWD-500 无油超高真空镀膜机上,采用单个蒸发源制备 TeSeIn 膜,基板温度为室温,基板为 K₉ 玻璃,膜厚由光控法大致控制,镀膜时真空度保持在 3×10^{-5} Torr。在高频磁控溅射仪上用单靶溅射制备 TeSeIn 膜,溅射靶材为烧熔好的 TeSeIn 合金。基板温度,基板材料与热蒸发相同。为叙述方便,不妨称热蒸发膜为膜 A,溅射膜为膜 B。

三、膜的微观性质

1. 透射电镜(TEM)研究

为便于透射电镜观察,膜 A,膜 B 厚度皆控制在 500 Å 左右。膜 A 的透射形貌照片及电子衍射实验表明:膜 A 的微结构(主要指结晶状态)随制膜条件(主要指蒸发速率)的不同有较大的变化。当蒸发速率较低时,膜 A 为非晶态,其形貌相基本无衬度;当蒸发速率很高时,膜 A 为多晶态^[9],膜 A 由大块结晶物组成,晶粒较大;当蒸发速率居于上述两者之间时,膜 A 中非晶相和晶相混合共存,膜 A 由无衬度的非晶态基质和有明显衬度的菱形析晶物组成,析晶物直径约为 1 μm 左右,此状态下膜 A 不稳定,室温下其结构不断变化,最后膜完全结晶。伴随着膜的结构变化,膜的光学性质也不断变化,表现为反射率的不断提高和透过率的不断下降。不论膜 A 的起始蒸发速率如何,膜 A 经过热退火后其形貌基本相似,结晶颗粒大,对提高记录介质信噪比不利。图 1、图 2 给出膜 B 的透射显微形貌相和电子衍射照片,膜 B 相组成单一,皆为多晶,膜中晶粒尺寸较小,约为 0.1 μm。可见单源热蒸发膜成膜初期多相共存:非晶相、单晶相、多晶相共存。多相共存可能导致微区成分的不同,降低记录介质的记录特性。磁控溅射膜相组成单一,膜的结晶颗粒小,相比之下,其性能较好。观察用电镜为 JEM-200CX。

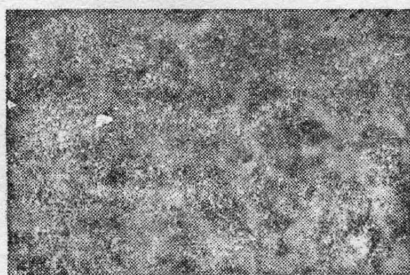


Fig. 1 TEM micrograph of as-deposited film B (50000×)

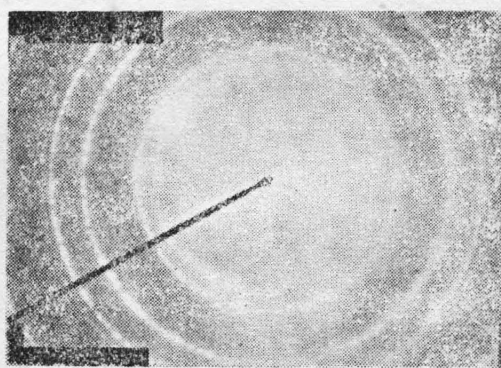


Fig. 2 Electron diffraction pattern of as-deposited film B

2. 俄歇剖面分析(AES-PRO)

将膜在 LAS-2000 表面分析仪上进行俄歇剖面分析,采用 Al 靶 ($E(K_{\alpha}) = 1486.6 \text{ eV}$),起始抽真空至 10^{-9} Torr,然后充 Ar 气至 10^{-5} Torr。图 3 给出膜 A 的深度剖面,这个膜的

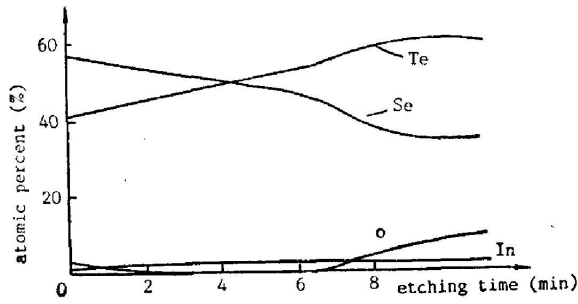


Fig. 3 AES depth profile of film A (low evaporation speed)

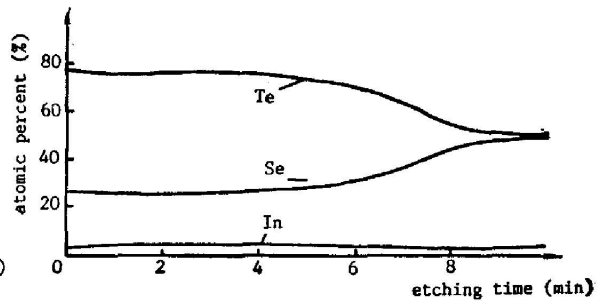


Fig. 4

沉积速率约为 20 \AA/s , 可见这个膜有组份梯度存在, 这是由于 Te, Se, In 的蒸汽压不同而引起的择优蒸发所致。快速蒸发可以使组份梯度问题得到改善, 见图 4, 镀膜时很快加大坩埚电流使蒸发材料迅速蒸完。图 3 中膜较薄约为 300 \AA , 氩离子枪电压 1.2 kV , 图 4 中膜较厚约为 1000 \AA , 氩离子枪电压 3.0 kV 。图 5 给出膜 B 的 AES 剖面, 氩离子枪电压 3 kV 可见溅射膜组份分布均匀, 无组份梯度存在

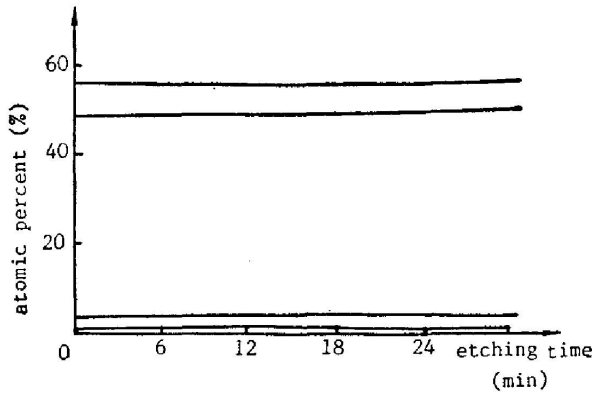


Fig. 5 AES depth profile of film B

相变光盘一般由包含相变介质膜和匹配膜的多层膜结构组成, 匹配膜介质一般有 SiO_2 , ZnS , AlN 等, 这里以 ZnS 作匹配介质, 膜层结构采用 ZnS/TeSeIn/ZnS , 分析两种镀膜方法所成的膜与 ZnS 匹配膜之间界面相互扩散大小。膜 A 结构为 $\text{ZnS/TeSeIn}(400 \text{ \AA})/\text{ZnS/基板}$, 每层膜皆用热蒸发方法镀成, 其剖面见图 6, 图中纵坐标以俄歇信号的峰-峰高表示。膜 B

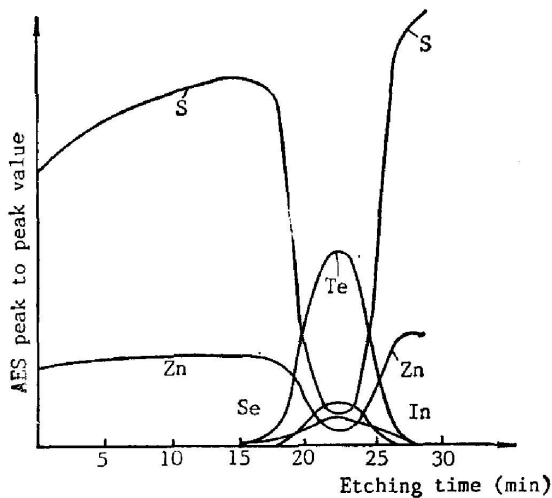


Fig. 6 AES depth profile of the interfaces between TeSeIn film A and matching layer ZnS. S and Zn penetrate from ZnS layer into TeSeIn film A

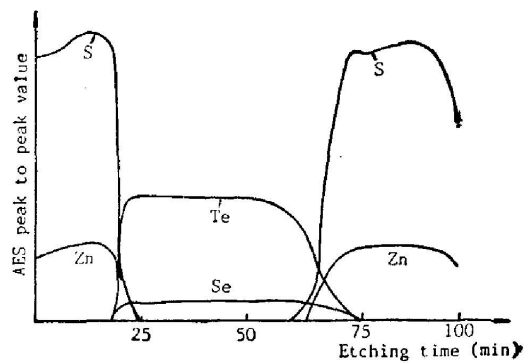


Fig. 7 AES depth profile of the interfaces between TeSe film (magnetron sputtering) and ZnS matching layer (thermal evaporation).

结构为 ZnS/TeSe(1000 Å/ZnS) 基板, 其中 ZnS 膜用热蒸发方法, TeSe 膜用磁控溅射方法镀, 其剖面见图 7。在进行上面两个剖面分析时, 氩离子枪参数相同: 高压 kV, 扫描: $\times 50$, 氩气压: 1.5×10^{-5} Torr。图 6 中 TeSeIn 层中间仍有 ZnS 的渗透, 其中 S 约有 3.9%, Zn 约为 7.81%, 记录膜与匹配膜渗透严重。图 7 中可见皆为清晰的界面, ZnS 渗透很小, TeSe 膜中无 ZnS, 可见磁控溅射膜聚集密度高, 膜致密与匹配膜相互扩散小, 而热蒸膜扩散严重, 将严重影响记录介质的记录特性。

3. X 光电子能谱 (XPS) 分析

XPS 是光谱方法与电子能谱方法相结合的产物。XPS 方法中, 光子电离截面远小于电子的碰撞截面。所观察的光电子发射系统, 基本上是一个没有扰动的系统。实验在 LAS-2000 表面分析仪上进行。样品与图 4、图 5 对应的样品相同。X 射线源为强度高, 本征宽度窄的 AlK_{α} , 光子能量为 1486.6 eV, 加速电压 10 kV (膜 A), 11 kV (膜 B), 发射电流 23 mA。样品作表面 Ar^{+} 清洗时, 加速电压 3 kV, 分析室真空度 3.2×10^{-9} Torr。电子能量分析器的带通 (记录分谱) 为 10~20 eV, 图 8、图 9 分别膜 A, 膜 B 的 XPS 全谱。主要的谱峰有:

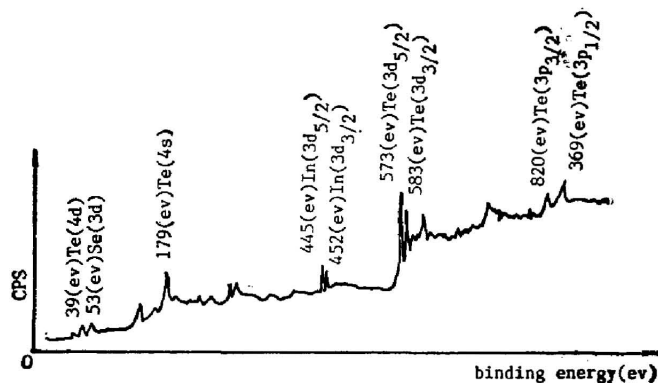


Fig. 8 XPS spectroscopy of film A

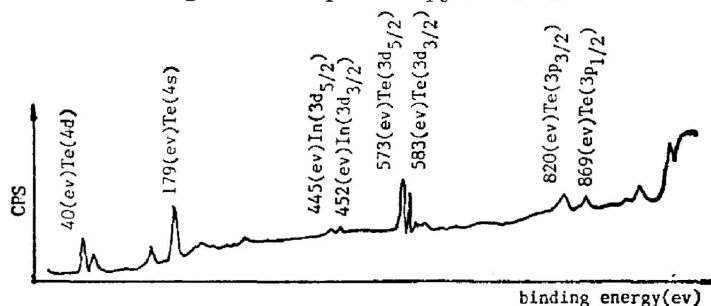


Fig. 9 XPS spectroscopy of film B

Table 1 The chemical shifts of binding energy of Te, Se, In in TeSeIn films

TeSeIn	Standard binding energy (eV)	film A		film B	
		measured binding energy (eV)	chemical shift (eV)	measured binding energy (eV)	chemical shift (eV)
Te 3d _{5/2}	572.7	572.62	-0.08	572.9	0.2
Se 3d	55.3	53.68	-1.62	54.45	-0.85
In 3d _{5/2}	443.6	445.3	1.7	444.39	0.79

Te $3d_{3/2}$, Te $3d_{5/2}$, In $3d_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, Se $3d$ 等, 然后分别记录分谱 Te $3d_{3/2}$, Se $3d$, In $3d_{3/2}$ 得到其结合能位置。表 1 给出膜 A、膜 B 的结合能位移数值:

当原子的化学环境有了变化, 键合状态发生改变时, 芯态电子能级将受到影响, 发生能量位移, 即化学位移。从表 1 可看出膜 A 和膜 B 的化学位移趋势一致。In 的结合能趋向高能方向, 说明 TeSeIn 膜中 In 失电子, Se 的结合能趋向低能方向得电子, Te 的结合能位置基本不变。上面分析说明两种不同镀膜方法对 TeSeIn 膜化学键状态影响不大。两种膜(组份基本一致)具有基本相同的化学键状态。

四、讨 论

从上面 TEM, AES-PRC, XPS 的分析测试中, 对热蒸发膜和磁控溅射膜的微观性质有了较为清晰的认识。(指 TeSeIn 相变介质膜)。

1. 热蒸发膜(单个蒸发源)成膜初期相组成复杂, 室温下结晶后晶粒较大析晶严重, 磁控溅射膜晶粒小 $0.1 \mu\text{m}$ 左右, 相态单一, 膜具体是什么相随制膜条件而定。

2. 在较低蒸发速率下, 热蒸发 TeSeIn 膜有较为严重的组分梯度存在, 提高蒸发速率可使组分梯度问题大大改善。磁控溅射 TeSeIn 膜组分分布均匀, 无梯度存在。热蒸发 TeSeIn 膜与匹配膜 ZnS 渗透严重, 说明热蒸发 TeSeIn 膜聚集密度低, 而磁控溅射 TeSeIn 膜与 ZnS 层界面清晰, 相互渗透小, 说明磁控溅射 TeSeIn 膜聚集密度高。

3. TeSeIn 膜中各元素的化学位移说明在 TeSe 基质中掺 In(3%, 原子百分比)后, In 失电子, Se 得电子, Te 基本不变。由于含硫族元素的二元或多元系具有“结构柔性”^[7], 各元素都倾向于满足各自的配位数要求。因此我们认为 In 的掺入也倾向于满足其配位数作为材料的一种组分出现, 而不起杂质作用。因此 In 掺入后应该以 In-Se, In-Te 键满足自己的配位数要求, 其详细结果我们另文给出。

4. 为制备高质量多元素相交薄膜, 如采用蒸发方法, 以多源共蒸为好, 如采用单个蒸发源蒸镀合金, 则应采用“闪蒸”技术, 克服组分梯度, 提高聚集密度。采用高频磁控溅射(单个溅射靶)也可制备高质量相交膜, 但多元合金溅射靶要精心制作, 防止氧化, 防止组分不均匀。本文结果及分析方法对制备高质量相变记录介质膜具有指导意义。

参 考 文 献

- [1] Takeo Uta *et al.*; *Proc. SPIE*, 1986, **695**, 2~9.
- [2] Noboru YAMADA *et al.*; *Proc. SPIE*, 1986, **695**, 79~82.
- [3] Motoyasu Terao *et al.*; *Proc. SPIE*, 1986, **695**, 105~109.
- [4] Jung Chul Rhee *et al.*; *Japan. J. A. P.*, 1987, **23**, No. 1 (Jan), 102~105.
- [5] R. T. Young *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, No. 12 (15 Dec), 4319~4323.
- [6] 薛松生等;《光学学报》, 待发表。
- [7] 毛友德;《非晶态半导体》, (上海交通大学出版社, 上海, 1986), 36.

Investigation on the micro-characteristics of TeSeIn thin films

FAN ZHENGXIU AND XUE SONGSENG

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

(Received 28 March 1988; revised 16 December 1988)

Abstract

TeSeIn thin film is a kind of reversible phase change recording medium. Two kinds of TeSeIn thin films were prepared by thermal evaporation and magnetron sputtering methods respectively. Micromorphology and microstructure of TeSeIn thin film were studied by TEM method. Using AES-PRO analysis, TeSeIn thin film composition depth profile given and the diffusion profile of the interface between TeSeIn thin film and ZnS matching layer are given. The chemical shifts of binding energy of inner electron of Te, Se and In element in TeSeIn thin film are given by XPS measurement. A method for preparing multi-component phase change recording thin film with high quality and high stability is discussed.

Key words: TeSeIn optical thin film.

更 正

本刊 1989 年第 4 期上《光学系统杂光测量与计算程序间的联》一文的作者应为:

王海明 向才新 王淑荣

特此向作者、读者致歉!

光学学报编辑部