

Sb/Se 薄膜的晶化特性研究

鲍海飞 叶水驰 兰慕杰 袁保红 何代义 周士仁 王 骥

(哈尔滨工业大学航天学院微电子技术系 哈尔滨 150001)

摘要 对以 Se 为基的非晶半导体材料的应用作以简单的回顾 利用热蒸发的方法制备了单层的 Se、Sb 膜 含 Sb 的 Se 膜以及 Sb/Se 双层薄膜 利用 X 射线衍射技术分析了薄膜退火前后的晶化特性, 用光学显微镜观察了薄膜退火前后的表面形貌, 发现双层膜表面出现较多的裂纹, 从 X 射线衍射的结果和材料的热学参数分析了导致这种现象的几种原因

PACC: 6140D, 6150C, 6110F

1 前言

半导体材料 Se 及其合金广泛应用于静电复印、大容量可逆存储器、光敏电阻等各个领域^[1]。这是由于它们具有独特的物理和化学性质, 目前尤其令人瞩目的是其在光存储^[2]这一领域中的应用。基于 Sb 和 Se 所制备的相变光盘^[3], 这一类半导体材料具有较低的相变转变温度, 且无论是晶态还是非晶态均具有相当长的室温稳定性, 对光、热响应的灵敏度高; 基于 Se 的全息记录^[4]更具有诱人的发展前景, 其记录机理可能是光晶化和光致结构变化。尤其最近, 也有利用溅射方法制备非晶态 Se 与其它金属构成交叉结构的多层薄膜, 然后对薄膜进行退火制备超晶格^[5]。这无疑为半导体超晶格的制备提供了新的方法, 也为我们开创了新的思维。本文主要从单层 Se 薄膜, 掺杂 Sb 的 Se 薄膜及双层结构的 Sb/Se 薄膜入手, 研究其晶化机理和导致薄膜微裂纹产生的原因。对薄膜晶化特性的研究能加深我们对原子之间的相互作用有深刻的了解和认识。

2 样品制备及测试

将纯度为 99.99% 的 Se 与 Sb 分别用酸及有机溶剂、去离子水超声处理, 衬底材料采用厚为 1.2mm、直径为 25mm 的光学 K9 玻璃。利用 Mo 舟, 采用真空热蒸镀的方法制备薄膜。蒸发前, 对源材料及衬底进行辉光放电处理。衬底温度为 300K, 真空度小于 1.33×10^{-2} Pa; 分别在玻璃衬底上蒸镀单层的 Se 膜厚约 0.7 μ m, 淀积速率为 70nm/s, 蒸发电流为 70A; 蒸镀单层 Sb 膜约 0.5 μ m, 淀积速率为 50nm/s, 蒸发电流为 90A; 双舟同时蒸镀少

鲍海飞 男, 1968 年出生, 讲师, 现工作于哈尔滨工业大学微电子专业
叶水驰 男, 1957 年出生, 副教授, 现工作于哈尔滨工业大学微电子专业
1997-03-25 收到, 1997-06-05 定稿

量的 Sb 掺杂到 Se 中约 $1.1\mu\text{m}$ 厚, 以及双层的 Sb/Se 膜 然后在 N_2 气保护下对样品在较低的温度下进行退火 采用日本 Rigaku Corporation 的 X 射线衍射仪 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.1524\text{nm}$), 型号为 D/max-RB, 缝宽为 $\text{RS}0.15\text{mm}$, 工作电压为 40kV , 电流为 50mA , 对样品进行结构分析与测试; 采用光学显微镜对样品的晶化及表面形貌进行观察

3 结果分析与讨论

1. 淀积的单层 Se 薄膜、Sb 薄膜及在 44°C 时退火的 Se 膜其 X 射线衍射结果如图 1 所示 淀积态 Se 为非晶态, 如图 1 中曲线 *a* 所示; 淀积态 Sb 为晶态, 如图 1 中曲线 *c* 所示;

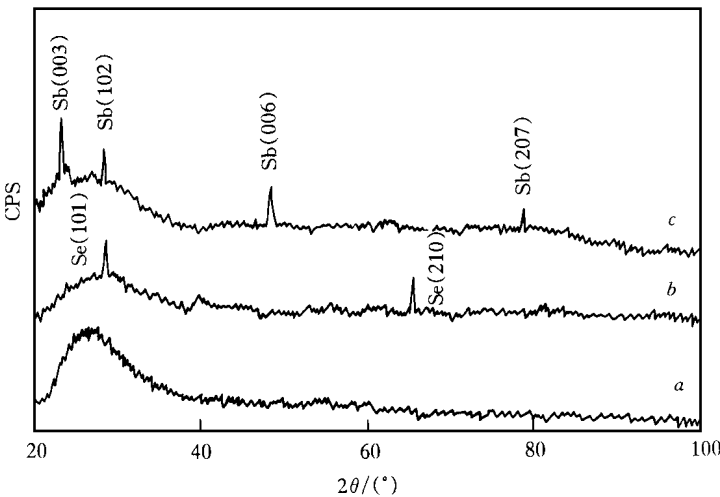


图 1 *a* 淀积态非晶 Se 薄膜的 X 射线衍射, *b* Se 在 40°C 退火 20 分钟的 X 射线衍射, *c* 淀积态 Sb 的 X 射线衍射

薄膜样品 Se 在 44°C 下退火 40 分钟, X 射线衍射显示出其已晶化, 如图 1 中曲线 *b* 所示, 这与文献[6]给出的结果相符 对于 Se 进一步的试验结果表明, 退火温度高于 40°C 后就导致材料 Se 的升华[6] 实验发现, 当温度为 125°C 时, 在 N_2 气保护下退火 10 分钟, 样品表面颜色由红色转变为灰色并大量升华; 光学显微镜下 (10×50) 观察发现有直径约 $20\mu\text{m}$ 的放射状圆形斑点形成, 如图 2(a) 所示(图 2

见图版 D). X 射线衍射结果分析表明样品已晶化, 由非晶态转变为灰色的六角晶系结构 另一样品, 当温度为 70°C , 退火时间为 90 分钟时, 样品表面已由无定形红色的 Se 转变为灰色的六角晶系的 Se 且升华较少, 用显微镜观察样品, 发现薄膜表面有许多微裂纹, 从衬底侧观察亦有许多微裂纹 如图 2(b)、(c) 所示 这种微裂纹的产生可能是由 Se 薄膜晶化所致 在热处理过程中, 非晶态膜逐渐晶化, 这导致晶化膜与衬底的热胀系数不同, 因而导致这种微裂纹的产生 对于 Se 薄膜在不同温度下退火时, 其晶化行为和形貌特征还在研究之中

2 对于 Sb 掺杂到 Se 中的薄膜, Sb 含量为 12.99% (或 $\text{Sb}_{10}\text{Se}_{67}$), 组分测量用日本 Hitachi 的带 X 射线能谱的扫描电镜测试, 型号为 S-570. 从 X 射线衍射结果分析可以看出, 如图 3(见图版 II) 中曲线 *a*, 淀积态为非晶态, 但从中可以发现较弱的 Sb_2Se_3 和 Se 的晶化峰 这表明, 在蒸镀过程中, 较热的 Se 和 Sb 原子以团簇的形式蒸发到衬底上, 并释放其热量, 导致 Sb_2Se_3 和 Se 晶核的形成 Sb 需要较高的蒸发温度为 545°C , 而 Se 的蒸发温度为 220°C [2], 因此 Sb 原子具有更高的温度和热量, 进一步冷却过程中将释放其热量, 这样就导致 Se 和 Sb_2Se_3 的生长因而部分晶化 随后在 90°C 下退火 40 分钟, X 射线衍射给出了较强的 Se 和 Sb_2Se_3 晶化峰, 如图 3 中曲线 *b*, 这表明在较低的温度下退火即可以完成晶化

3 在玻璃衬底上,先生长 Se 膜层约 $0.7\mu\text{m}$ 厚,然后再淀积 Sb 薄膜约 $0.2\mu\text{m}$,构成双层膜。然后在 90°C 的温度下退火 40 分钟后,在光学显微镜下(10×20)观察,发现样品表面有许多裂纹,如图 4 所示(见图版 II)。同时从玻璃衬底侧观察亦存在裂纹,薄膜上下裂纹是相对应的。分析有以下几点原因:(1)在薄膜的淀积中,残余气体滞留在薄膜内或吸附在衬底上不可避免,这将导致在加热过程中气泡的形成并膨胀因而产生薄膜裂纹;从观察结果上看,由这种原因引起的可能性较小。(2)对于退火的样品,从图 5(见图版 II)中 X 射线衍射的结果曲线 *b* 看,有明显的 Se 结晶峰且相当强;而没有退火的样品(图 5 中曲线 *a*),则无明显的 Se 晶化峰($\text{Se}_{(201)}$ 与 $\text{Sb}_2\text{Se}_3_{(061)}$ 可能共峰)。这表明非晶态的 Se 在此温度下显著地晶化,首先形成的是 Se 的晶粒进而生长形成了较大的 Se 晶化层。Se 晶化层的热导率和热胀系数与 Sb^[7]层的不同,其间明显的热应力将导致样品表面出现裂纹。(3)从退火样品的 X 射线衍射结果上我们还可以看到较多的 Sb_2Se_3 晶化峰,这些晶化峰的出现表征了 Sb_2Se_3 晶粒的形成。在没有退火的样品中则没有明显的 Sb_2Se_3 X 射线衍射峰(出现的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3_{(061)}$ 峰可能与 $\text{Se}_{(201)}$ 重合)。这从另一个角度可以说,在样品的制备过程中先形成了非晶态的 Se 膜,随后 Sb 原子淀积到非晶态 Se 膜上;具有较高温度的 Sb 原子沉积到 Se 膜上,释放出其热量,这一部分热量会导致 Sb_2Se_3 晶核以及 Se 晶核的形成,随后沉积到样品表面来的 Sb 原子则逐步增厚,形成晶态的 Sb 膜。当退火时,存在于 Se、Sb 薄膜界面处的 Se 和 Sb_2Se_3 晶核就会随之长大;由于不同粒度的 Sb_2Se_3 晶核存在,退火时,它们按照一定的生长速度生长,生长成不同尺寸的晶粒,形成晶界和晶化层。这样,在 Sb 与 Se 两界面层之间存在 Sb_2Se_3 晶化层或较大的 Sb_2Se_3 晶粒;同样,对于这一界面层的存在,其热胀系数与 Se 层和 Sb 层都不同,这无疑会导致裂纹的产生。退火前的样品,从玻璃衬底上看,Se 层呈现出淡红色,而正面则是银灰色的 Sb 膜层;退火后,发现另一个明显的现象是,整个样品呈现较暗的银灰颜色。由此可见,非晶态的 Se 已晶化,同时 Se、Sb 间退火时存在明显的扩散。由于 Se 在 40°C 时晶化^[6],温度再升高时即导致 Se 样品的升华;我们认为,Se 在整个退火过程中,存在晶化和升华以及由升华导致的与 Sb 层之间的相互热扩散两个过程,Se 晶化过程中释放的热量以及升华导致原子所具备足够大的动能,同时 Se 与 Sb 结合导致的放热反应都将导致在较低的温度下(90°C) Sb_2Se_3 的晶化。而从符合化学配比的非晶态 Sb_2Se_3 中结晶出 Sb_2Se_3 需要较高的温度(150°C 至 170°C 之间)。在光记录介质中通常需要具有较低晶化温度的材料,这是由记录光学头半导体激光器的读和写功率限定的。(4)最后一个可能因素,存在于衬底与 Se 层之间的热匹配关系。晶化前,非晶态的 Se 与玻璃衬底附着很好;退火过程中,Se 由红色变成灰色表明非晶态的 Se 已转变成了晶态的 Se,这从 X 射线衍射分析中可见。在热处理过程中,非晶态的 Se 显著地晶化,Se 膜层受到 Sb 层的屏蔽作用,得不到升华进而形成大面积的晶化层,因此得到较强的晶化峰;否则,Se 的升华会破坏已形成的晶体完整性。由此可见,存在于 Se 层与玻璃间明显的应力将导致样品表面出现裂纹。这与前面所观察到的单层 Se 薄膜晶化时出现的裂纹机理是相一致的。但由于受到 Sb 层的阻止作用,非晶态的 Se 在热处理过程中得到较大的晶化层,因此出现的裂纹要比单层 Se 膜中出现的裂纹要少得多。同时薄膜产生的热应力相应要大,因此裂纹也相应要大。

综上所述,样品裂纹的出现与非晶态 Se 膜的晶化有较大的关系。在热处理过程中,由于受到 Sb 晶化层的屏蔽作用,抑制了 Se 的升华,使得非晶态的 Se 生长成较大的晶化膜,

晶化膜与玻璃衬底之间的热应力失配是导致这种现象的主要原因,同时 Sb_2Se_3 的晶化及 Se 晶化层与 Sb 层之间的热应力失配也是不可忽略的因素,这还有待实验的进一步证实

4 结论

由以上分析可见,在薄膜制备过程中,材料的淀积速率、真空度、衬底温度无疑会在不同程度上影响着薄膜的特性,而材料本身的特性则是第一位的。在薄膜淀积到衬底上时,界面间以及层内晶核的形成不可避免,同时导致 Sb 与 Se 原子之间的化学反应,这种化学反应进一步释放其热量会导致周围材料的晶核形成及晶化。对于双层膜,在退火过程中,Se 原子的升华促进了层与层之间原子的相互扩散,引起组分的改变;扩散过程使原子本身携带相当大的动能,这动能可能会加剧薄膜的晶化。文献[8]中论述了这种动力学机制导致材料状态变化的可能。薄膜在晶化过程中,不同的晶核按照各自的生长速率生长,形成较大的晶粒或晶化层以及晶界界面,晶化层之间晶格失配以及其热胀系数的差异会导致薄膜表面裂纹的形成。

研究薄膜特性,能为我们提供更多的方法和途径以解决目前所面临的合成方法问题

参 考 文 献

- [1] 何宇亮,陈光华,张仿清,非晶态半导体物理学,北京:高等教育出版社,1989年6月
- [2] 戎蔼伦,司徒活,张忠麟,光信息存储的原理、工艺及系统设计,北京:国防工业出版社,1993年9月
- [3] 司俊杰,戎蔼伦,无机材料学报,1991,6(3): 306~314
- [4] E. Haro-Poniatowski *et al.*, Physica, 1994, A207: 329~333
- [5] Johnson *et al.*, Science, 1995, 270: 1157~1158
- [6] K. Kolev and M. Wautel, Appl Phys, 1991, A52: 192
- [7] 饭田修一,大野和郎,等,物理学常用数表,北京:科学出版社,1979年8月
- [8] M. Libera, Appl Phys Lett, 1996, 68(3): 331~333

Study of Crystallization of Sb/Se Thin Film

Bao Haifei, Ye Shuichi, Lan Mujie, Yuan Baohong, He Daiyi, Zhou Shiren, Wang Qi

(Department of Micro-Electronic Technology, School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Received 25 March 1997, revised manuscript received 5 June 1997

Abstract A brief review of applications in amorphous semiconductors is made based on the Se material. Single layer of thin films of Se, Sb, and Sb doped in Se and double layers of Sb deposited on Se film were prepared by using thermal evaporation method. X-ray diffraction technology is applied to research the crystallization characteristics of thin films before and after furnace annealing and the morphology of the double layers is observed by using optical microscope. Crack is found on the surface of double layers after annealing. The reasons of cracking are analyzed by using X-ray diffraction combined with the thermal parameters of the materials.

PACC: 6140D, 6150C, 6110F