

一些硫属化合物非晶材料相变温度的测定

侯立松 顾冬红 蒲惠萍

(中国科学院上海光机所)

摘要: 本文研究了一些硫属化合物非晶半导体薄膜的表面电阻随热处理温度的变化。有些薄膜加热到一定温度时表面电阻发生突降。一般降低4个数量级左右。表面电阻是否发生突降以及发生突降的温度随薄膜成分和制备方式不同而变。X射线衍射和透射电镜分析结果表明。薄膜在表面电阻突降温度发生了非晶态的相转变。此时温度称为相变温度。发生相变前后薄膜的反射率也发生较大变化。说明这些薄膜材料可作为光存储介质使用。

一、引 言

有些非晶半导体化合物在受热处理或激光作用时能发生非晶态到晶态的相转移,结果引起折射率和反射率的可观变化。基于这种性质,可将这些材料用作光信息存储介质^[1-6]。

作为相变型光存储介质。既要求相变灵敏度高,又要求相变稳定性或化学稳定性好。但实际上这两者是相互制约的,相变灵敏度高的材料,相变温度就低。化学稳定性一般较差,反之化学稳定性好的材料,相变温度一般较高。相变灵敏度势必较差,因此,在选择材料时,往往要进行折中考虑,即选择具有合适相变温度的材料,同时照顾到相变灵敏度和化学稳定性两个方面。一般认为,相变温度在150℃较合适。这样,测定材料的相变温度便是非常重要的。

本工作通过测定薄膜表面电阻随热处理温度变化确定材料的相变温度。我们知道,晶态比非晶态的电导率大,即电阻率小,当材料发生非晶态到晶态相变时,电阻必然发生大幅度下降,这时的温度就是相变温度。通过X射线衍射和透射电镜分析证明了相变的发生。发生相变后薄膜的表面反射率显著增大,有些薄膜的相对变化达30%以上,满足了作为光存储介质的要求。

二、实 验

1. 薄膜样品的制备

研究的系统有 $\text{Te}_{70}\text{Se}_{27}\text{In}_3$ (原子比,下同), $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$, $\text{Te}_{60}\text{Se}_{20}\text{Sn}_{20-x}\text{Pb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6$)。

制备薄膜采用两种方法:

* 本文曾在1987年7月于乌兰浩特举行的第三届全国光学材料测试会议上宣读过。

(1) 真空蒸发法: 将原料按所定配比真空封装入石英安瓶中, 在 900—1000℃ 进行高频加热熔融, 在加热过程中安瓶始终不断转动以使混合均匀。10小时后停止加热, 自然冷却。取出材料作为蒸发镀膜源。基板用K₂O玻璃, 用液氮冷却基板以保证制得非晶膜。真空室真空度为10⁻⁶torr。

(2) 高频溅射法: 将原料按所定配比真空封入特制 (φ35×80mm) 的平底石英瓶中, 按上述加热方法熔融, 停止加热后让石英瓶直立 (平底朝下) 使熔料凝结成饼块。取出后研磨平整, 作为溅射镀膜用的靶。基板用石英玻片, 采用半导体致冷器冷却。真空室真空度为10⁻⁵torr量级。

2. 表面电阻测定

测定时使用样品室如图1所示。

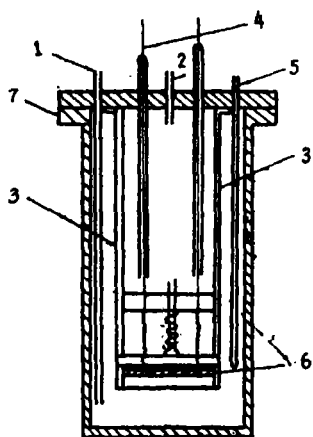


图1 测定表面电阻的样品室

- 1—进气口, 2—出气口,
- 3—样品支架, 4—电极,
- 5—测温热电偶, 6—样品,
- 7—铜管。

两电极间距为5mm, 用ZC—46型表面绝缘电阻测试仪的电极校正过。采用边升温边测定的方法 (方法I) 样品室外用环形电炉加热。用WZJ—761精密温度控制仪控制温度。用ZC—46型表面绝缘电阻测试仪测定薄膜表面电阻, 用UJ—36型电位差计校正温度。测定开始前先抽真空至10⁻²torr后, 通N₂气20分钟整个测定过程中保持N₂流量为300~400cm³/min。测定温度为室温至300℃。升温速率为5℃/min。

为了对比, 对个别样品也用了另一种方法测定, 将样品加热至一定温度后保持20min, 取出样品在空气中冷至室温后测定表面电阻 (方法II)。

3. 其他测试

X射线衍射用 GEIERFLEX—D/MAX—RA12 KW 转靶X光机测定。用C_{Kα}线 (λ = 0.154nm)。以Ni过滤。

表面反射率测定用 Perkin—Elmer Lambda 9 紫外—可见—近红外分光光度计进行。

电子衍射花样照片用JEM—200CX透射电子显微镜获得。

三、结果和讨论

表1中列出了各种材料薄膜的化学组成 (原子比)。制备方法和相变温度。图2—5是这些薄膜样品的表面电阻随热处理温度的变化曲线, 即log R~t关系曲线。

从图中可以看出。除Sb₅₁Se₂₂In₂₇ (9号, 样品见图5), 其余各样品的表面电阻都从某温度开始急剧下降, 这种急降过程完成的温度区间多在30℃以内。表面电阻的急降说明薄膜结构发生了本质的变化。

表1 各种材料薄膜的化学组成(原子比),制备方法和相变温度

| 样品编号 | 化学组成 | 制备方法 | 相变温度* (°C) | 备注 |
|------|-----------------------------|------------------------|------------|---------|
| 1 | $Te_{70}Se_{27}In_3$ | 蒸发, 基板液氮冷却 | 120 | 图2 |
| 2 | $Te_{70}Se_{27}In_3$ | 溅射, 基板水冷 | 134 | 图2 |
| 3 | $Te_{81}Ge_{18}As_4$ | 溅射, 基板水冷 | 156 | 图3 |
| 4 | $Te_{60}Se_{20}Sn_{20}$ | 溅射, 基板用半导体致冷器冷却(-10°C) | 200 | 图4 |
| 5 | $Te_{60}Se_{20}Sn_{18}Pb_2$ | " | 175 | 图4 |
| 6 | $Te_{60}Se_{20}Sn_{18}Pb_4$ | " | 150 | 图4 |
| 7 | $Te_{60}Se_{20}Sn_{14}Pb_6$ | " | 108 | 图4 |
| 8 | $Te_{60}Se_{20}Sn_{18}Pb_4$ | " | 116 | 图4 (虚线) |
| 9 | $Sb_{51}Se_{22}In_{27}$ | 蒸发, 基板用液氮冷却 | 未测出 | 图5 |

注: *8号样品用方法II测表面电阻, 其他样品都用方法I。

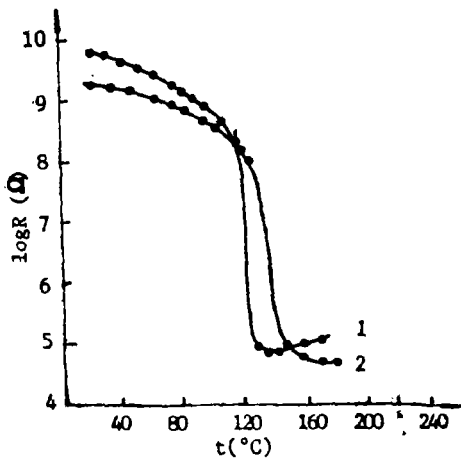


图2 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 薄膜表面电阻随热处理温度的变化。
1—溅射膜, 2—蒸发膜。

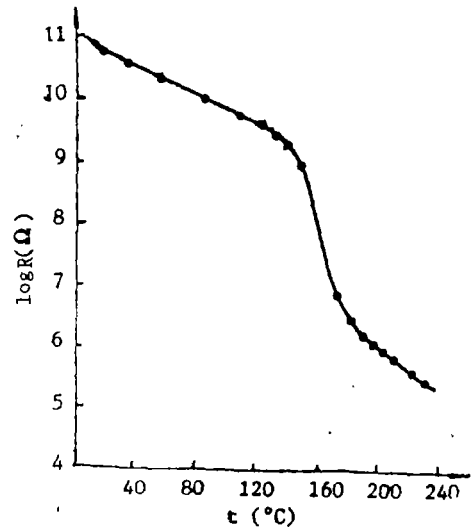


图3 $Te_{81}Ge_{18}As_4$ 溅射薄膜表面电阻随热处理温度的变化

图6是 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 薄膜热处理前后的X射线衍射曲线。薄膜用真空蒸发法(基底用液氮冷却)沉积在玻璃基底上。曲线1是热处理前的衍射曲线, 曲线2是样品热处理至240°C以后的衍射曲线, 出现了很尖锐的Se晶体衍射峰。用透射电子显微镜拍摄的该样品的电子衍射花样如图7所示。

图中(a)为热处理前样品的电子衍射花样, 模糊的晕环说明薄膜是非晶态的, (b)是热处理后样品的电子衍射花样, 锐利的衍射环说明薄膜已变成典型的晶态结构。以上结构分析的结果证明, 薄膜经过热处理发生了非晶态到晶态的相变, 相变导致表面电阻大幅度下降。

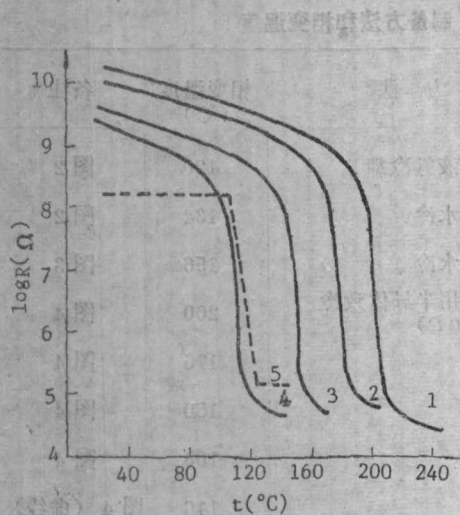


图4 $Te_{80}Se_{20}Sn_{20-x}Pb_x$ 溅射膜表面电阻随热处理温度的变化

1-X=0; 2-X=2; 3-X=4;
4-X=6; 5-X=4 (用方法II测定)

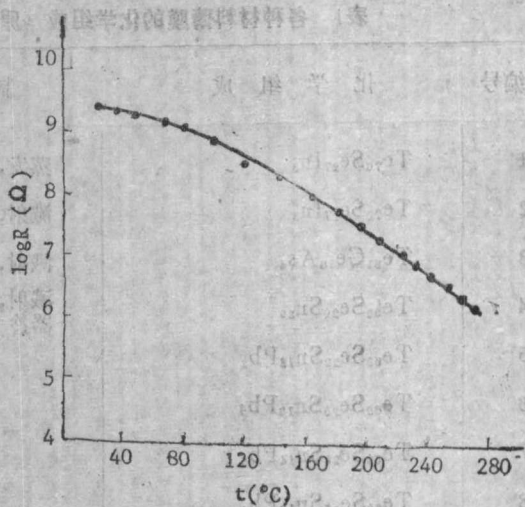


图5 $Sb_{61}Se_{22}In_{27}$ 蒸发膜表面电阻随热处理温度的变化

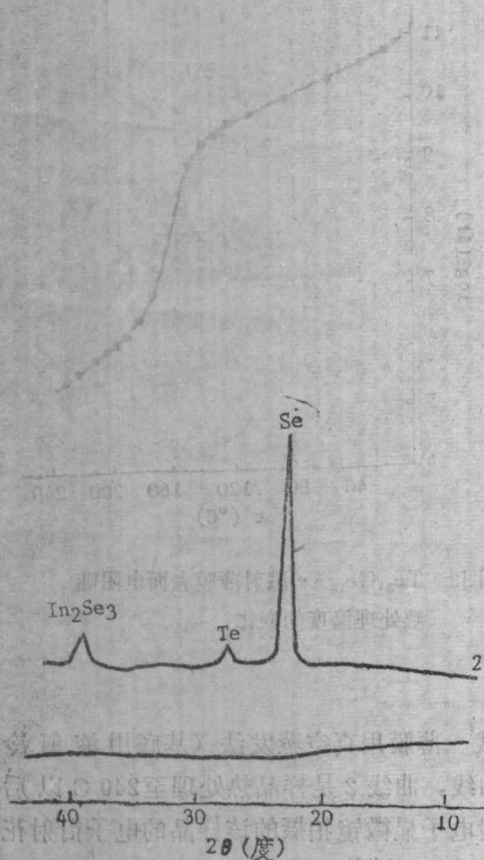


图6 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 蒸发膜热处理(200℃)前后的X射线衍射曲线
1-热处理前, 2-热处理后

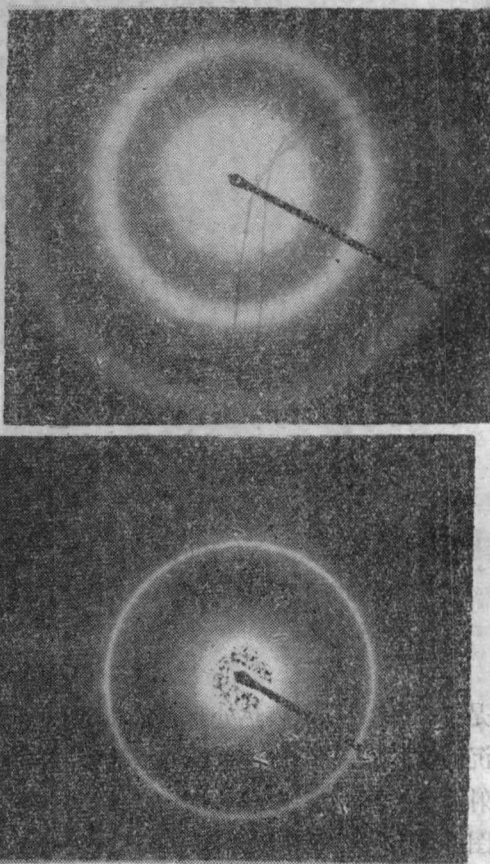


图7 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 蒸发膜热处理(200℃)前后的电子衍射图
(上), 热处理前 (下), 热处理后

我们取表面电阻急降过程的中点温度为相变温度。不同化学组成，不同方法制备的薄膜的相变温度列于表 1 中。

在发生突降前和完成突降后，表面电阻随加热温度升高呈缓慢下降。这是与一般情况（电阻具有负的温度系数）一致的。另一方面，如图 5 所示， $Sd_{51}Se_{22}In_{27}$ 的表面电阻随加热温度的升高始终表现为缓慢地连续下降，整个 $\log R \sim t$ 曲线上没有急降发生。从室温下的电阻值看，至少在热处理前薄膜应该非晶态的。 X -射线衍射分析结果表明比薄膜在热处理前和热处理至 $275^\circ C$ 以后衍射曲线上均未出现任何尖峰，即薄膜都是非晶态的。以上情况发生的原因是这种材料发生非晶 \rightarrow 晶相变的温度太高，以致在本实验达到的最高温度下（ $275^\circ C$ ）仍未发出相变，因为将热处理至 $275^\circ C$ 后的样品冷却至室温，其表面电阻仍然为 $10^9 \Omega$ 量级。N. Koshino 等^[7]认为，用激光加热 $Sb-Se-In$ 薄膜时发生的晶 (1) \Rightarrow 晶 (2) 相变。

同一种材料，薄膜制备方法不同，相变温度也有差别。例如，真空蒸发法制备的 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 薄膜的相变温度为 $120^\circ C$ ，而高频溅射法制备的 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 薄膜的相变温度为 $134^\circ C$ 。薄膜成分分析结果表明，蒸发法薄膜的化学组成与蒸发源材料的化学组成差别较大（主要是熔点较低的 In 含量增大），而溅射法薄膜的化学组成与靶材料的化学组成差别不大，这可能是引起相变温度不同的原因。

材料组成变化对相变温度的影响可由图 4 看出。随着引入的 Pb 含量不断增大， $Te_{60}Se_{20}Sn_{20-x}Pb_x$ 薄膜的相变温度逐渐降低， X 从 0 变到 6 时，相变温度变化了 $92^\circ C$ ($200 \rightarrow 108^\circ C$)，另一方面，非晶薄膜相变前的表面电阻亦随 Pb 含量增大而降低， Pb 是一种很好的导体， Pb 含量的增大自然使电阻下降， Pb 含量的增大促使晶化温度降低表明 Pb 促进晶化的作用。

图 4 中的虚曲线是用方法 II 测定的 $Te_{60}Se_{20}Sn_{16}Pb_4$ 薄膜的 $\log R \sim t$ 曲线。它与用方法 I 测定所得的 $\log R \sim t$ 曲线不一致，表现在如下三个方面：(1) 相变发生前薄膜的表面电阻偏低；(2) 相变前和相变完成后表面电阻并不随加热温度升高而缓慢下降，曲线呈平面状；(3) 相变温度低了 $34^\circ C$ ，第 (1) 点可能是由于测定环境中空气湿度较大造成的，第 (2) 点是由于虽然加热到不同温度，但测定都是将样品冷却至室温后进行的，所以未发生相变或相变完成后电阻值保持稳定不变。相变温度降低则是因为用方法 II 测定时，由于反复加热和冷却造成了加热的积累效应，样品实际上被加热的时间比方法 I 中长得多。长时间加热导致了相变温度的降低。

薄膜由非晶态变成晶态以后，反射率明显升高。图 8 和图 9 分别为 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 和 $Te_{60}Se_{20}Sn_{18}Sb_2$ 薄膜热处理 (200 $^\circ C$)

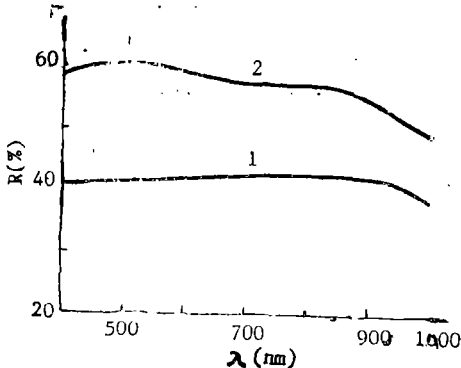


图8 $Te_{70}Se_{27}In_3$ 溅射膜热处理 ($200^\circ C$) 前后反射率随入射光波长的变化
1—热处理前； 2—热处理后。

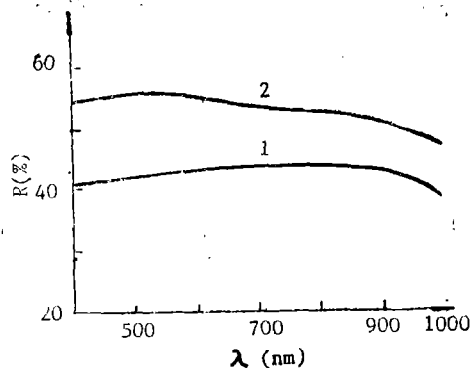


图9 $Te_{60}Se_{20}Sn_{18}Sb_2$ 薄膜热处理 ($200^\circ C$) 前后反射率随入射光波长的变化
1—热处理前； 2—热处理后。

$\text{Se}_{20}\text{Sn}_{18}\text{Pb}_2$ 薄膜热处理前后反射率随入射光前后的变化。在632.8nm (He—Ne激光), 反射率分别升高43%和29%, 在830.0nm (半导体激光), 反射率分别升高31%和26%。这说明, 这些材料极有希望作为光盘存储介质材料。

参 考 文 献

- [1] J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Mess and, S. R. Ovshinsky, *Appl. Phys. Lett.*, 18(1971)254.
- [2] B. R. Brown, *Applied Optics*, 13(1974)761.
- [3] P. C. Clemens, *Applied Optics*, 22(1983)3165.
- [4] K. Watanabe, N. Sato and S. Miyaoka, *J. Appl. Phys.*, 54(1983)1256.
- [5] M. Chen, K. A. Rubin, V. Marrello, U. G. Gerber and V. B. Jipson, *Appl. Phys. Lett.*, 46(1985)734.
- [6] Roger Barton, Charles R. Davis, Kurt Rubin and Grace Lim., *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986)1255.
- [7] N. Koshino, M. Maeda, Y. Goto, K. Itoh and S. Ogawa, *Proc. SPIE*, 529(1985)40.

Determination of the Phase-transition Temperatures of Some Amorphous Chalcogenide Thin Films

Hou Lisong Gu Donghong pu Huiping

Abstract

Variations of surface resistivities of some amorphous chalcogenide thin films along with heat treatment temperatures are described in present paper. The surface resistivity of most of the thin films will exhibit a sudden decrease (by approximately 4 orders of magnitude) at a certain temperature, X-ray diffraction analysis and Transmission Electron Microscopical study show that amorphous-to-crystal phase transition occurs at the temperature where the surface resistivity exhibits sudden decrease. This temperature is called phase transition temperature and depends upon the composition and preparation method of the thin film. The reflectivity of the film will also change largely as a result of the phase transition, implying that these materials can be used as optical memory media.