

非化学计量比 SbO_x 薄膜的结晶动力学研究 *

方 铭 李青会 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

摘 要 利用直流磁控反应溅射法在不同氧分压下制备了 SbO_x 薄膜, 对退火前后薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 退火后薄膜结构发生了从非晶态向晶态的转变. 利用示差扫描量热法 (DSC) 测出不同升温速度条件下非晶态薄膜粉末的晶化峰温度, 用 Kissinger 公式计算了材料的结晶活化能. 计算结果表明, 随着溅射时氧分压的增加, 薄膜的结晶活化能增加, 而相应的非晶态与晶态之间的焓差则呈现出相反的变化趋势.

关键词 无机非金属材料, SbO_x 薄膜, 反应溅射, XRD, DSC, 结晶动力学

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2004)01-0001-05

Crystallization kinetics of non-stoichiometric SbO_x thin films

FANG Ming** LI Qinghui GAN Fuxi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.60207005. Manuscript received April 24, 2003; in revised form September 4, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)59913286,
E-mail:fangming@siom.ac.cn

ABSTRACT Non-stoichiometric SbO_x thin films were prepared by the method of reactive DC magnetron sputtering under different oxygen partial pressures. X-ray diffraction (XRD) spectra of the as-deposited and annealed films showed that the films changed from amorphous to crystalline states due to the heat-treatment. The peak temperatures of crystallization at different heating rates were determined by using differential scanning calorimeter (DSC) analysis. Based on the Kissinger formula, the crystallization activation energies of these amorphous films were calculated. The results showed that the activation energy increased with the increase of oxygen partial pressure, while the enthalpy difference between the as-deposited and the crystalline states decreased.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, SbO_x thin films, reactive sputtering, XRD, DSC, crystallization kinetics

1982 年 T.Ohta、M.Takenaga 等发现, 变价氧化物如 TeO_x 、 SbO_x 、 GeO_x 、 PbO_x 和 MoO_x 的薄膜在温度升高到一临界值或受到光脉冲辐射时, 其吸收系数和折射率发生较大的变化. 他们认为这些变价氧化物薄膜有应用于光存储的可能, 并开展了一系列的研究 [1]. 这些氧化物薄膜具有较高的稳定性 [2], 作为光存储材料使用时, 记录的数据可长期保存. 1993 年 C.N.Afonso 等研究了在短脉冲 (ns) 激光辐射下富 Sb 的 $GeSb$ 和 SbO 体系非晶态薄膜的结晶过

* 国家自然科学基金 60207005 资助项目. 2003 年 4 月 24 日收到初稿; 2003 年 9 月 4 日收到修改稿.

本文联系人: 方 铭, 上海市 201800, 中国科学院上海光学精密机械研究所

程^[3]. 以适当能量密度的 ns 脉冲激光照射薄膜后, 薄膜的反射率可增长 50%, 转变可在 50ns 之内完成. 近年来对 GeSbTe 合金和 AgInSbTe 合金薄膜作为相变光存储介质的结晶行为研究较多^[4~7], 而研究氧含量对 SbO_x 薄膜结晶动力学的影响对于提高和改善其存储性能有重要的意义. 对光盘记录材料的基本要求是高速晶化和记录点在室温能长期保持稳定^[8], 而氧含量对这两个性质的要求有重要影响. 本文研究在非等温过程中 SbO_x 薄膜的结晶动力学.

1 实验方法

用直流磁控反应溅射方法制备非化学计量比的 SbO_x 薄膜, 使用 Sb 金属靶, 调节氧流量以控制溅射时的氧分压. 溅射功率 150 W. 两面抛光的 K9 玻璃基片, 其直径和厚度分别为 30 mm 和 1.2 mm. 溅射前将基片在无水乙醇中超声清洗, 真空室预抽至 5.0×10^{-4} Pa, 然后充入高纯氩气和氧气至 0.6 Pa. 进行反应溅射时氩气的流量保持恒定, 制备 1#、2# 和 3# 样品时氧与氩分压的比值分别为 7%、15% 和 30%. 实验中以氧与氩的分压比表征薄膜的氧含量, 氧含量与氧与氩的分压比成正比^[9,10].

将制备出的薄膜热处理: 在真空度为 2×10^{-3} Pa 的退火炉中通入氩气, 以 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 30 min 后随炉自然冷却至室温. 用 D/MAX 2550V 型 X 衍射分析仪测定热处理前后薄膜的结构. X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$. 用刮刀从薄膜上将 SbO_x 粉末刮下, 称重后封装在铝盒中以备 DSC 测量用. 用 Universal V2.4F TA Instruments 热分析仪测量在不同升温速度下的第一结晶温度峰值, 以研究结晶动力学过程, 在实验中用 N_2 保护, 升温速度分别为 5, 10 和 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 结构变化

初始沉积态薄膜的衍射图谱为典型的非晶态衍射图谱, 没有晶态衍射峰出现 (图 1a). 经过 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后各个薄膜的衍射图谱均有晶态衍射峰出现 (图 1b). 根据 JCPDS 卡, 图中的衍射峰可归于菱形六面体结构的金属 Sb, 图谱中宽而弥散的背景凸起是由非晶态 Sb_2O_3 基底引起的.

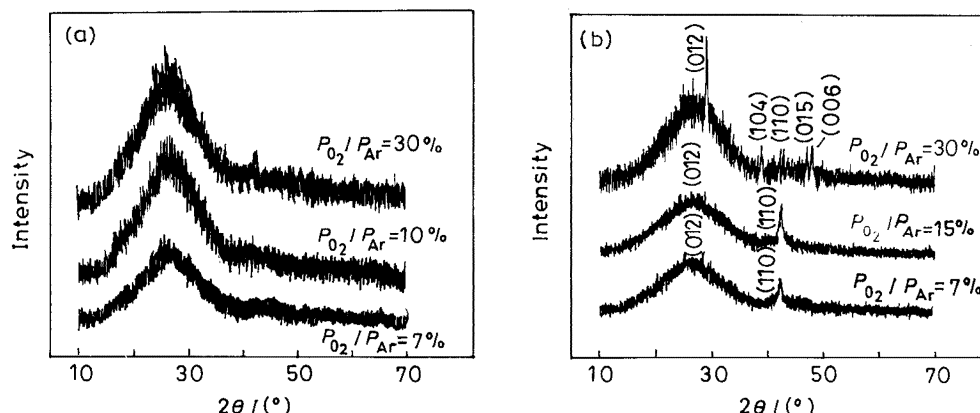


图 1 初始沉积 (a) 氩气保护下在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火后 (b) SbO_x 薄膜的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction spectra of the as-deposited (a) and annealed at $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) SbO_x thin film

说明经过热处理后薄膜发生了由非晶态向晶态的相变, 并且结晶相单一, 有利于光存储性能的提高. SbO_x 薄膜的热致晶化过程分为两个阶段^[11]: 第一个阶段是非晶态 Sb 的纳米晶化过程, 首先在成分接近 Sb_2O_3 的非晶态基底中形成纳米级大小的金属 Sb 晶体; 第二个阶段是非晶态基底的晶化过程, 在更高的温度下形成 Sb_2O_3 相. 本文的退火温度为 250 °C, 与文献 [11] 中的第一阶段相对应.

结晶是一个热激活过程, 非等温条件下的固态相变反应动力学方程为^[12]:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \quad (1)$$

其中 n 为反应级数, 与晶体生长机理有关; x 为晶化体积分数; t 为时间; k 为有效总反应速率常数. Kissinger 证明 k 服从 Arrhenius 关系^[13]:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

其中 k_0 为频率因子; E 为晶化活化能; R 为气体常数; T 为温度.

当转变速率达到最大时, $d(dx/dt)/dt = 0$, 对应 DSC 曲线上的晶化峰值温度 T_c . 将式 (2) 代入式 (1) 并对时间求导, 可得 $\ln(T_c^2/\alpha) = E/(RT_c) + C$, 其中 α 为 DSC 升温速度; T_c 为晶化峰值温度; C 为常数. 在不同升温速度下的 $\ln(T_c^2/\alpha)$ 与 $1/T_c$ 的关系是一条斜率为 E/R 的直线, 由此可求出结晶活化能 E .

2.2 非晶态 SbO_x 薄膜的结晶动力学

图 2 和图 3 表明, 结晶温度随着加热速度的增加而增加; 同时, 随着溅射时氧分压的增加,

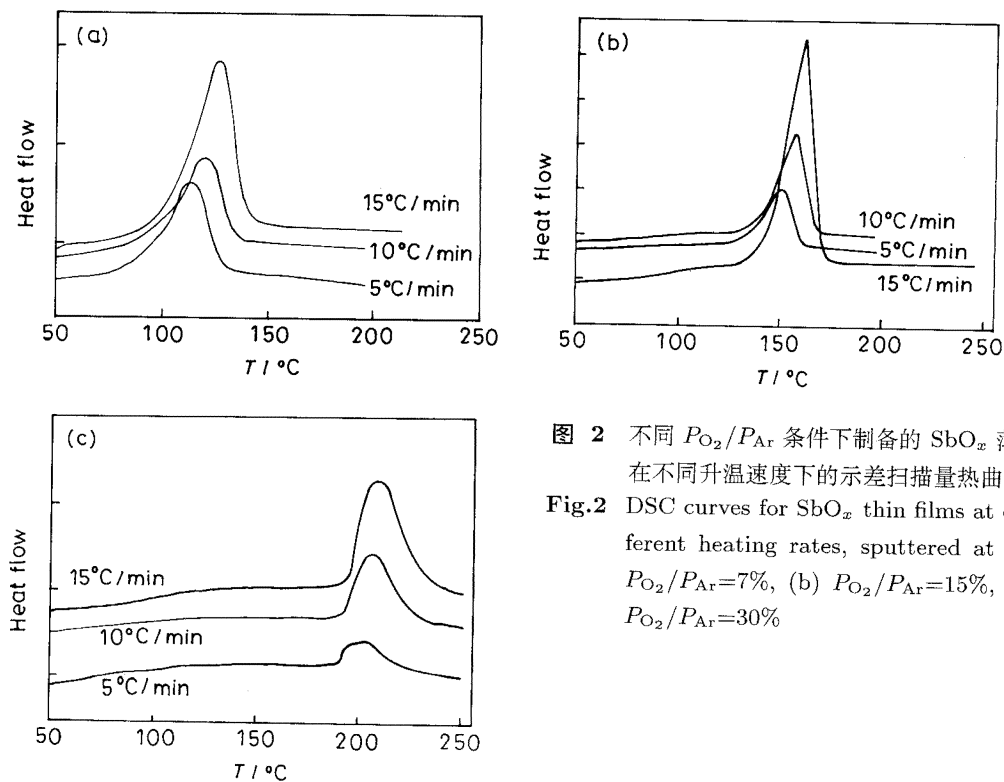


图 2 不同 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$ 条件下制备的 SbO_x 薄膜在不同升温速度下的示差扫描量热曲线
Fig.2 DSC curves for SbO_x thin films at different heating rates, sputtered at (a) $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}=7\%$, (b) $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}=15\%$, (c) $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}=30\%$

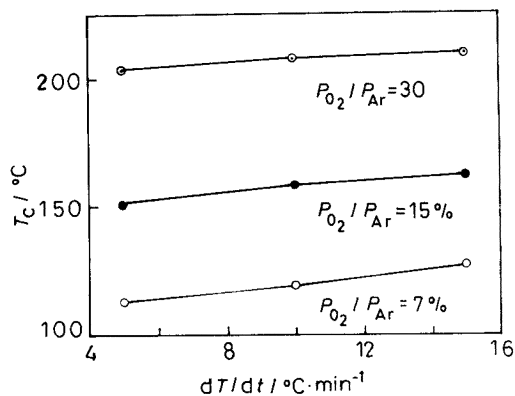


图 3 不同分压比下制备的 SbO_x 薄膜的结晶温度与升温速度的关系

Fig.3 Relationship between crystallizing temperature and heating rate for SbO_x thin films sputtered at different partial pressure ratios

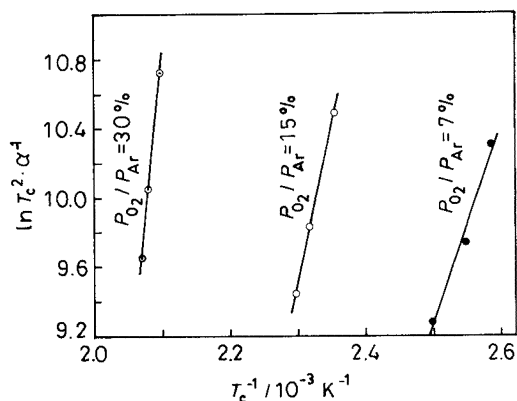


图 4 三种 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$ 下制备的 SbO_x 薄膜 $\ln(T_c^2/\alpha)$ 与 $1/T_c$ 关系图

Fig.4 Plot of $\ln(T_c^2/\alpha)$ vs $1/T_c$ of SbO_x thin films sputtered at different $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$

结晶温度也呈现出增加的趋势。

由三个样品 ($\ln T_c^2/\alpha$) 与 $1/T_c$ 的关系图 (图 4) 的斜率可计算出结晶活化能 E 。1#、2# 和 3# 样品的结晶活化能 E 分别是 0.966 eV、1.517 eV 和 3.234 eV。结晶活化能随着制备薄膜时氧分压与氩分压比值的增加而增加, 同时非晶态与晶态之间的焓差 ΔH 却表现出下降的趋势 (图 5)。材料的晶化活化能和晶化温度越高, 其室温稳定性越高, 晶化倾向小, 可延缓其晶化过程, 使非晶态记录点得以长时间保存。因此, 适当提高薄膜中的氧含量是提高非化学计量比 SbO_x 薄膜作为光存储材料的室温稳定性的必要手段。

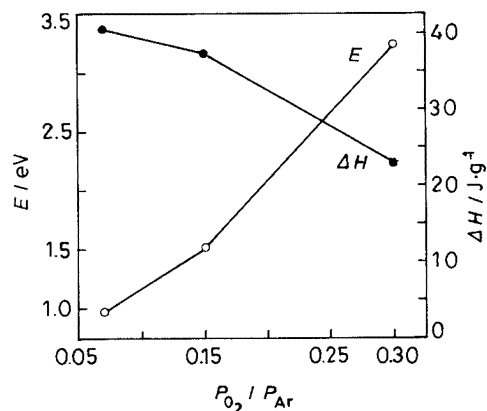


图 5 结晶活化能 E 和焓差 ΔH 随溅射时 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$ 的变化

Fig.5 Activation energy and enthalpy differences between amorphous and crystalline states of SbO_x thin film as a function of $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$

3 结 论

退火使 SbO_x 薄膜发生从非晶态向晶态的转变。非晶态 SbO_x 粉末的结晶温度随着升温速度和溅射时氧与氩分压比的增加而升高。在 3 种分压比下溅射出的薄膜的结晶活化能分别是

0.966 eV、1.517 eV 和 3.234 eV; 其相应的非晶态与晶态之间的焓差分别是 40.5 J/g、37.3 J/g 和 22.8 J/g, 呈现出与结晶活化能相反的变化趋势。

参 考 文 献

- 1 T.Ohta, M.Takenaga, N.Akahira, T.Yamashita, J.Appl.Phys., **53**(12), 8497(1983)
- 2 N.Akahira, T.Ohta, M.Takenaga, T.Yamashita, Proc. of SPIE, **329**, 195(1982)
- 3 C.N.Afonso, M.C.Morilla, J.Solis, N.H.Rizvi, Mater.Sci.Eng., **A173**, 343(1993)
- 4 Junji Tominaga, Nobufumi Atoda, Jpn.J.Appl.Phys., **38**(3B), L322(1999)
- 5 XIE Quan(谢 泉), HOU Lisong(侯立松), GAN Fuxi(干福熹), RUAN Hao(阮 昊), LI Jing(李 晶), LI Jinyan(李进延), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **14**(5), 501(2000)
- 6 LI Jinyan(李进延), HOU Lisong(侯立松), GAN Fuxi(干福熹), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **15**(5), 553(2001)
- 7 LIU Bo(刘 波), RUAN Hao(阮 昊), GAN Fuxi(干福熹), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **16**(4), 413(2002)
- 8 GAN Fuxi(干福熹), *Digital Optical Disks and Optical Storage Media*(数字光盘和光存储材料), (Shanghai, Shanghai Science and Technology Press, 1992) p.66
- 9 Atsushi Ebina, Masao Hirasaka, Kenji Nakatani, J.Vac.Sci.Technol., **A17**(6), 3463(1999)
- 10 Rie Kojima, Shoichi Okabayashi, Toshiaki Kashihara, Keiichiro Horai, Toshiyuki Matsunaga, Eiji Ohno, Noboru Yamada, Takeo Ohta, Jpn.J.Appl.Phys., **37**(4B), 2098(1998)
- 11 T.Missana, C.N.Afonso, A.K.Petford-Long, Philosophical Magazine A, **79**(10), 2577(1999)
- 12 K.E.Christian, *The Theory of Transformations in metals and Alloys*, 2nd ed. (Pergamon, Oxford, 1975)
- 13 Liqiu Men, Junji Tominaga, Hiroshi Fuji, Takashi Kikukawa, Nobufumi Atoda, Jpn.J.Appl.Phys., **40**(3B), 1629(2001)