

强磁场对真空蒸镀制取 Te 薄膜的影响^{*}

赵安昆 任忠鸣[†] 任树洋 操光辉 任维丽

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2008 年 12 月 2 日收到 2009 年 1 月 6 日收到修改稿)

采用强磁场下物理气相沉积方法, 在单晶硅、玻璃板和聚乙烯(PET)基片上真空蒸发制取 Te 膜. 结果显示在三种不同的基片上生长 Te 膜时, 4 T 强磁场能够加快 Te 膜的形核长大, 增大 Te 膜的颗粒尺度, 使晶粒 011 方向取向性增强.

关键词: 真空蒸镀, 强磁场, 晶面取向, Te 薄膜

PACC: 6150J, 6855, 3520M

1. 引言

近几年来, 随着超导技术的发展, 可以更方便的获得大于 1 T 磁场, 从而使人们能够更深层次地认识磁场在材料制备中的作用^[1], 磁场作为一种新兴的研究手段越来越引起人们的关注. 至今, 人们不仅利用磁场来进行磁分离^[2]、磁悬浮^[3]、磁化率的测量^[2]等, 也提出了凝固^[4]、电镀^[5]、气相沉积^[6]、固相反应^[7]等与磁场相结合的崭新的课题, 磁场的应用也更加广泛.

在这些与磁场相关的研究领域, 磁场下气相沉积作为一种物理蒸发手段容易在原子范围内调控生长过程, 提升材料性能. 根据磁场的强弱, 磁场下气相沉积分为两种: 1) 弱磁场, 如磁控溅射技术, 是在溅射过程中施加静磁场来约束带电粒子的运动路径, 进而控制溅射原子的运动过程, 达到改善薄膜质量的目的. 刘洪祥等^[8]根据磁场与等离子体相互作用的原理, 利用等离子体增强化学气相沉积装置, 研究了弱磁场对 SnO₂ 薄膜性能的影响, 大大改善了制取薄膜的电性能; 2) 强磁场, 气相沉积中施加强磁场, 利用强磁场的两个作用(磁力和磁化能)来达到改善薄膜质量的目的. 马衍伟等^[9]分析了强磁场辅助制备 YBCO 超导膜的可行性, 并进行了相关的实验研究. Asaf^[11]利用材料的磁各向异性在强磁场中研究了 Zn 和 Bi 在不同基片上的沉积生长行为.

Te 具有较低能隙和高红外透过性, 一定取向度的 Te 膜具有光谱选择性^[10], 其在辐射制冷、微电子设备等领域都有广泛应用. Te 作为有前途的辐射制冷材料^[11]而受到人们的广泛关注, 也是半导体薄膜材料研究方面的一个热点. 由于 Te 的磁各向异性, 在其生长过程中施加一定强度的磁场, 所产生的磁力和磁化能可望控制 Te 的生长行为, 影响 Te 膜的表面结构和晶面取向.

本文主要研究磁场对 Te 膜生长过程的影响. 采用真空蒸发法, 分别在 0 T 和 4 T 的条件下将 Te 沉积生长在不同的基片上, 并对所得的薄膜进行分析检测, 讨论强磁场对 Te 膜生长过程的影响.

2. 实验

2.1. Te 薄膜的制备

实验装置如图 1(a) 所示, 由超导磁体、真空蒸发釜、加热蒸发舟和基片构成. 其中超导磁体产生垂直磁场, 中心强度可达 14 T, 真空蒸发釜的真空中度可达 10^{-3} Pa. 加热蒸发舟由 W 合金片制成, 基片表面与磁场垂直, 如图 1(b) 所示. B_{\max} 中心线以上为上梯度磁场, 以下为下梯度磁场, 本实验工作空间处于下梯度磁场.

分别以聚乙烯箔(PET)、玻璃、单面抛光的单晶硅片作为沉积 Te 膜的基体材料进行蒸发实验. 基体

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50671060)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zmren@shu.edu.cn

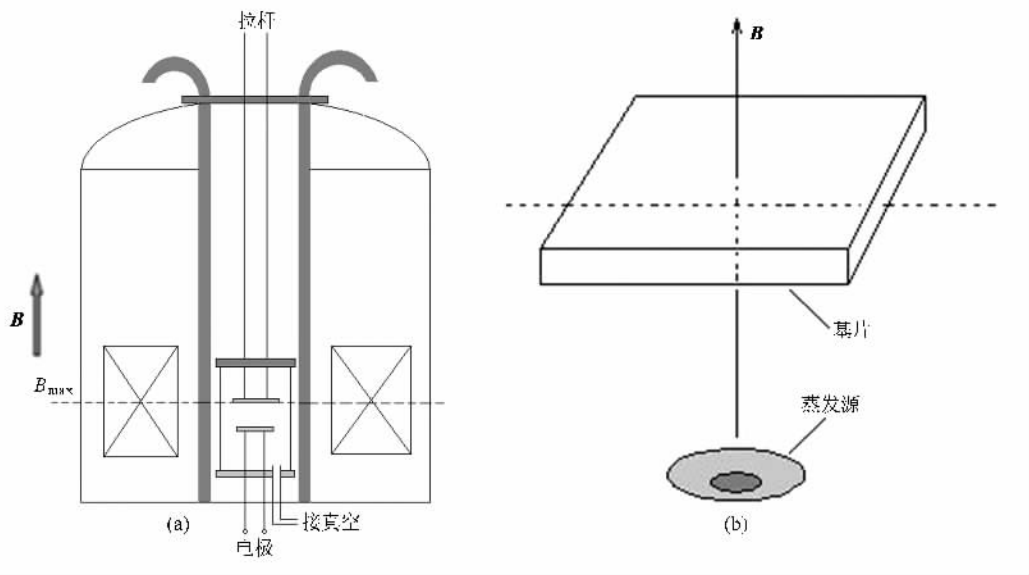


图1 实验装置图 (a)强磁场示意图,(b)基片表面与磁场方向垂直关系图

表面处理过程为:聚乙烯箔(50 μm 厚)用洗涤剂清洗后再用去离子水冲洗晾干;玻璃分别用酒精和丙酮浸泡,然后超声波清洗30 min,无水乙醇冲洗后吹干;单面抛光的单晶硅片用丙酮清洗后,放入硅片清洗液,超声波清洗30 min,去离子水冲洗后吹干。

分别进行了无磁场和4 T磁场下的沉积,基片温度设定为20 $^{\circ}\text{C}$,真空度为 10^{-3} Pa,沉积时间为300 s,加热电流为10 A,蒸发速率约为0.45 nm/s。

2.2. 测试方法

用JSM-7001F型扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDX)观察薄膜的形貌和分析薄膜的组成,DLMAX-2200X型X射线衍射(XRD)仪表征薄膜表面的晶面取向。

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜的成分及生长过程

图2和图3分别为玻璃基片和PET基片上在无磁场(图2中曲线a和图3中曲线b)和磁场强度为4 T(图2中曲线b和图3中曲线c)条件下所生长Te膜的XRD图谱。可见,两个图中的衍射峰都能够指标化为对应的六方相 Te (P321(154), JCPDS65-3370),所生长薄膜的晶格常数为 $a = 4.456$, $c = 5.927$,与标准Te相符。XRD结果还表明磁场增强了011方向的取向程度,这一点将在下面详细说明。

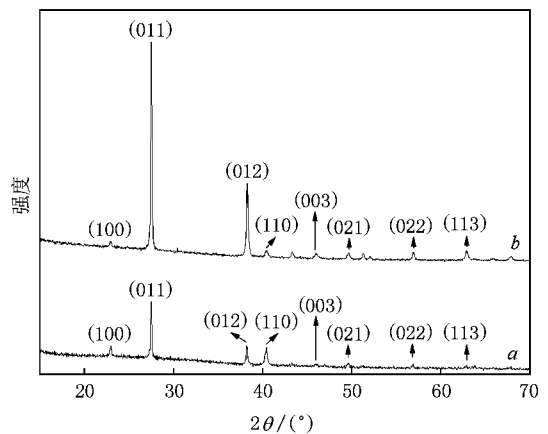


图2 玻璃基片上生长时间300 s得到Te膜的XRD图谱,曲线a,无磁场,曲线b,4 T磁场

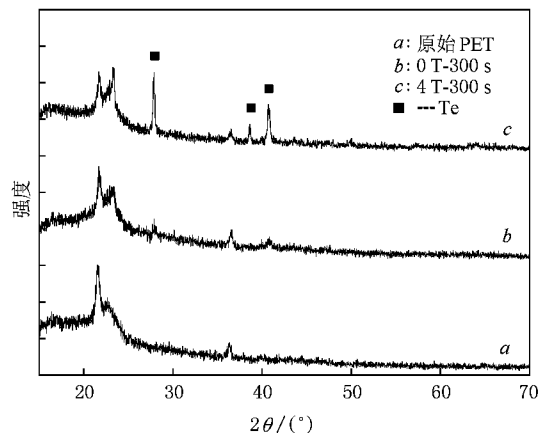


图3 PET及PET上生长时间为300 s得到Te膜的XRD图谱

在 Si 基片上获得的薄膜的 XRD 图谱,因薄膜的衍射强度远小于基片的,不能分辨,所以这里没有给出。

图 4 给出在玻璃基片上生长的 Te 膜的能谱分析图谱.除玻璃基片的 Si、O 峰外完全为 Te 元素峰,结合 XRD 图谱表明在玻璃基片上沉积生长而成 Te 膜。

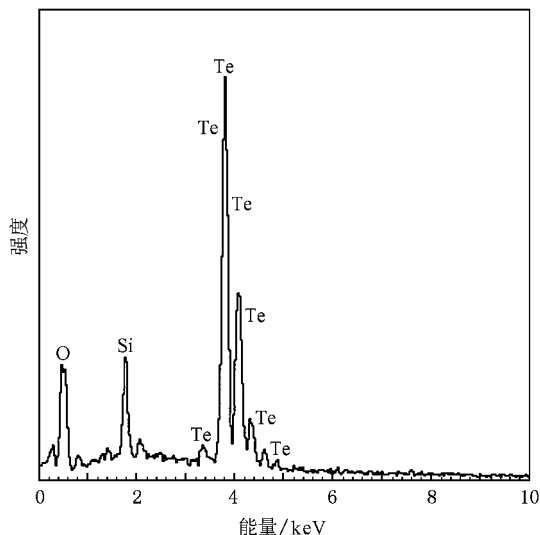


图 4 生长在玻璃基片上的 Te 膜的能谱分析图谱

Te 膜在硅基片上生长时的形貌变化如图 5 所示.可见,在薄膜生长初期,晶核形成达到一定数量后,新蒸发的吸附原子通过表面迁移聚集在已有晶核上,使其生长成小岛,随后通过小岛的接触并彼此结合以及入射原子在基片表面的扩散逐渐生长成致密的薄膜,如图 5(a)所示.这与 Valeri 等^[12]观察到的 Te 在 Mo 基片上的生长过程相似.随后,入射原子在这致密的 Te 膜上沿着某些晶面继续生长.随着生长时间增长,薄膜表面结构由小岛状变为细小的长条状,再变为扁平的长片状结构(见图 5(b),5(c));300 s 时,这种长的薄片变得更宽更厚(见图 5(d)).

3.2. 薄膜的结构

图 6、7、8 分别为三种基片在无磁场和施加 4 T 磁场下沉积 300 s 所得的 Te 膜表面形貌照片.可以看出在生长时间相同的条件下,磁场强度为 4 T 时所得到的 Te 膜的表面颗粒比无磁场时的粗大,表明 4 T 强度的磁场促进了 Te 膜表面晶粒的长大,即 4 T 强度磁场增大了薄膜的生长速度.而随着基片的不同,所得到的 Te 的表面晶粒尺度也有着明显的变

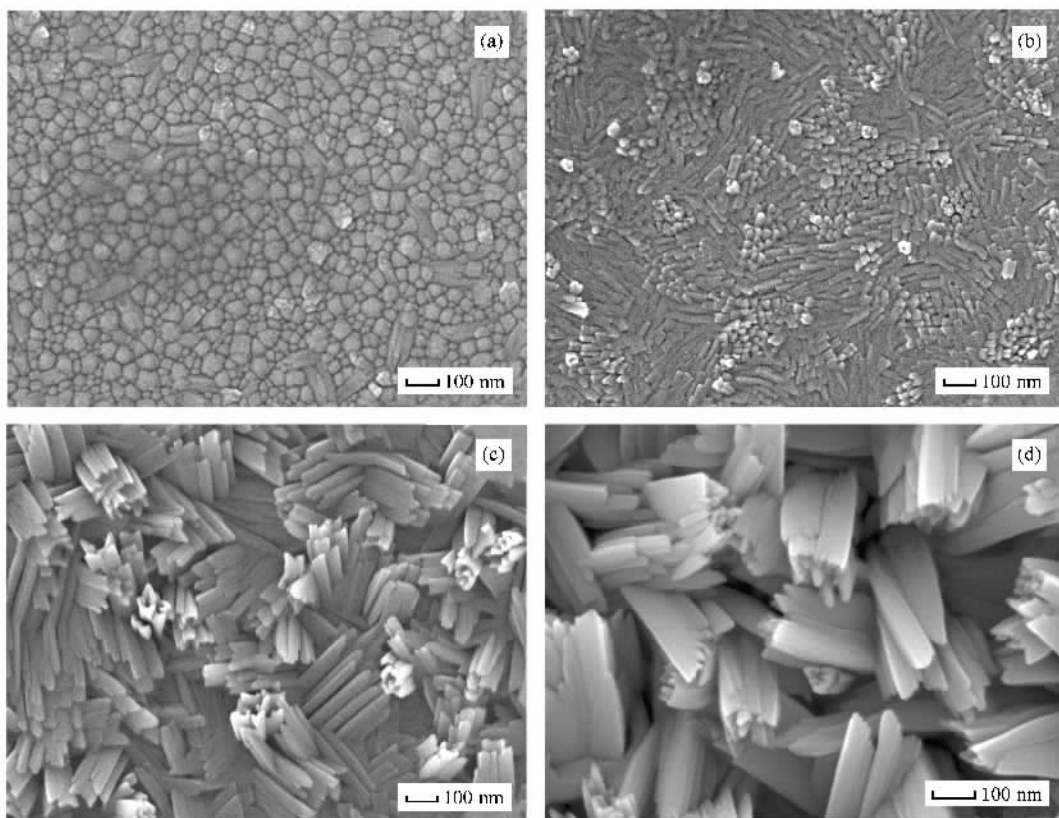


图 5 SEM 观察 4 T 磁场下 Si 基片上不同生长时间所得到的 Te 膜形貌 (a)30 s,(b)60 s,(c)180 s,(d)300 s

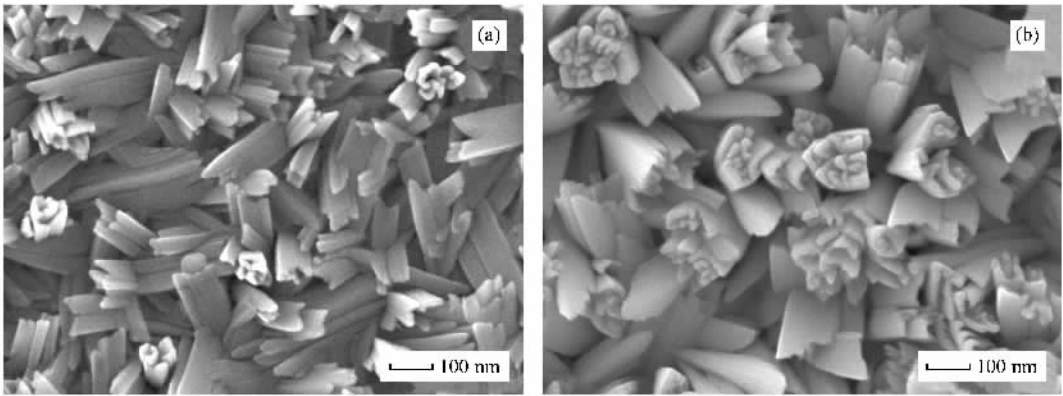


图 6 0 T 和 4 T 磁场条件下生长 300 s 在玻璃基片上的 Te 膜的 SEM 照片 (a) 0 T, (b) 4 T

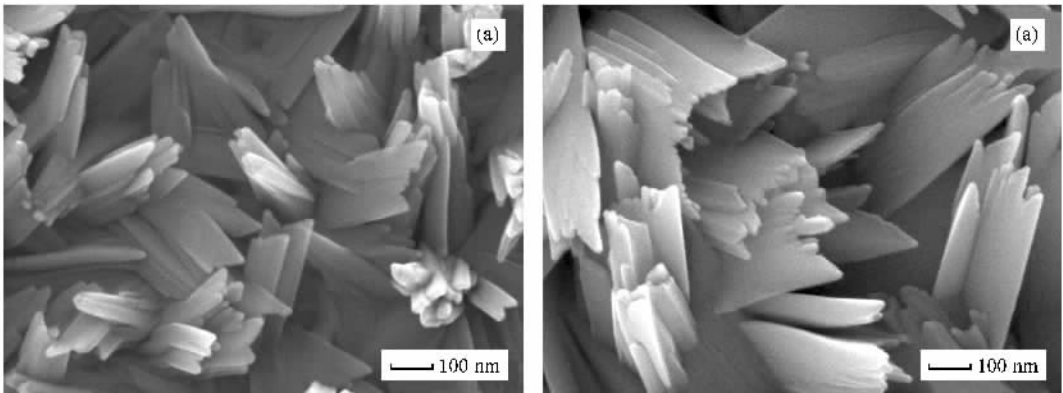


图 7 0 T 和 4 T 磁场条件下生长 300 s 在 PET 基片上的 Te 膜的 SEM 照片 (a) 0 T, (b) 4 T

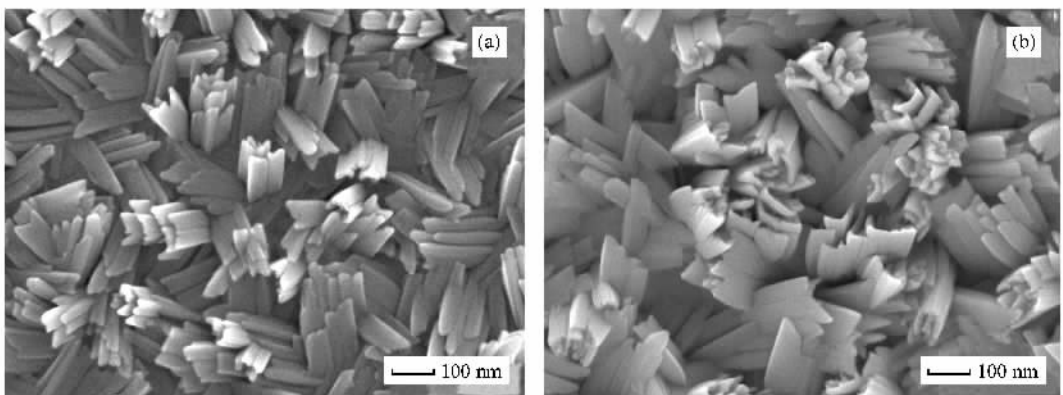


图 8 0 T 和 4 T 磁场条件下生长 300 s 在 Si 基片上的 Te 膜的 SEM 照片 (a) 0 T (b) 4 T

化,玻璃基片上得到的 Te 膜表面晶粒呈宽大的板条状, PET 基片上得到的 Te 膜表面晶粒呈扁平状,而单晶硅基片上的 Te 膜相比玻璃和 PET 上的 Te 膜表面颗粒尺度是最小的,一个原因是在蒸发过程中基片受到蒸发源的热辐射和入射原子的轰击,温度升高,与玻璃和 PET 基片相比,单晶硅的导热性能更

好,从而过冷度更大,抑制了晶粒的长大,因此 Si 基片上 Te 膜表面颗粒尺度最小.

图 9,10,11 比较了沉积时间为 30 s,无磁场条件和磁场强度为 4 T 条件下在 PET、玻璃、Si 基片上沉积 Te 膜形貌.图 9(a)中 Te 在 PET 表面形成初始晶核后长大,形成了许多分布均匀的岛状物;在 4 T

磁场条件下这些岛状物更多、更粗大(见图9(b));图10(b)在 4 T 磁场条件下小岛变为细小的长条状;图

11(b)在 4 T 磁场条件下也出现了细小的长条状结构,表明施加磁场作用后促进了薄膜的形核长大.

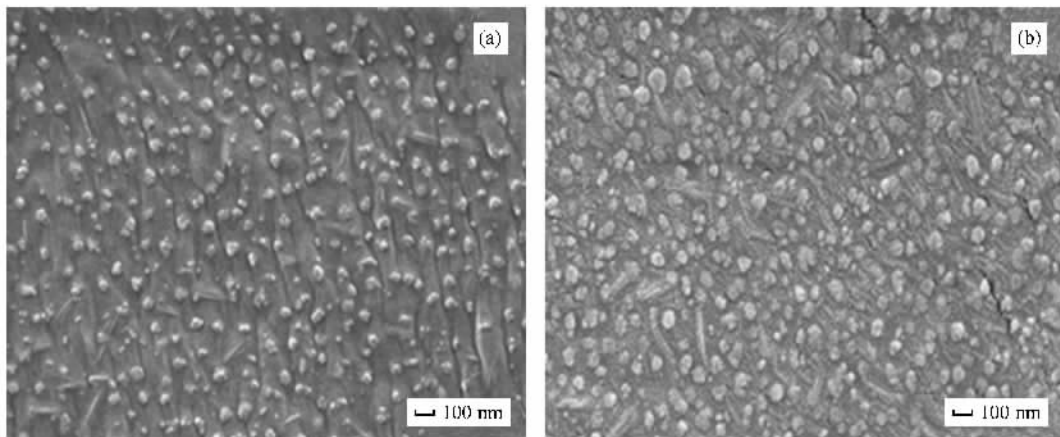


图 9 0 T 和 4 T 磁场条件下 PET 基片上沉积 Te 30 s 得到的 SEM 照片 (a) 0 T, (b) 4 T

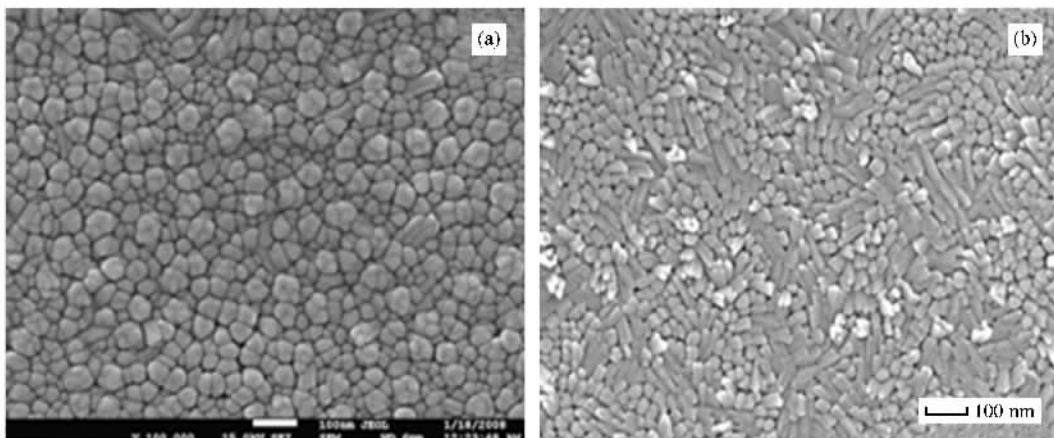


图 10 0 T 和 4 T 磁场条件下玻璃基片上沉积 Te 30 s 得到的 SEM 照片 (a) 0 T, (b) 4 T

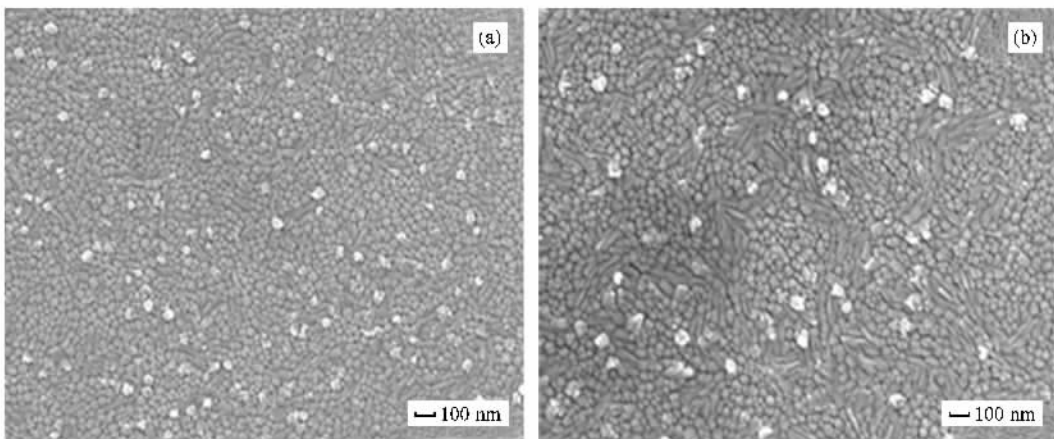


图 11 0 T 和 4 T 磁场条件下 Si 基片上沉积 Te 30 s 得到的 SEM 照片 (a) 0 T, (b) 4 T

3.3. 结果分析

晶面取向度^[13]计算公式可表示为

$$P_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I}, \quad (1)$$

其中 $\sum I$ 是指以最高峰强度为 100%, 所有相对强度大于 2% 的晶面 (hkl) 的衍射峰强度之和, 取向度 $P_{(hkl)}$ 是一个无量纲值. 根据图 2 XRD 图谱数据计算得到的玻璃基片上施加 4 T 磁场后 (100) (011), (012) (110) 晶面的晶面取向度变化如图 12 所示.

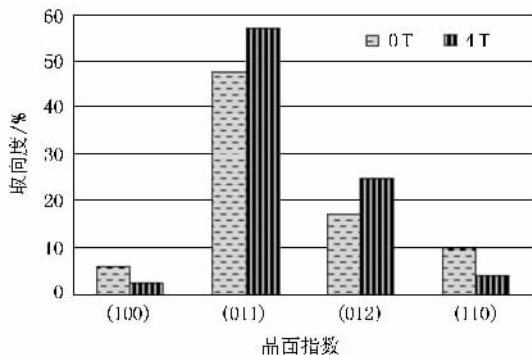


图 12 0 T 和 4 T 磁场条件下各晶面取向度的变化

如图 12 所示, 晶面 (100) 和 (110) 在施加 4 T 磁场后取向度明显变弱, 而 (011) 和 (012) 晶面的取向度都有所增强. 图 3 的 XRD 图谱也表明在 PET 基片上得到的 Te 膜有一定的方向性, 在 4 T 磁场下 (011) 取向更明显. 这是因为 Te 具有磁各向异性, 施加 4 T 磁场后 a, b, c 三个轴向受到的磁化力不同, 使得在 Te 膜生长过程中晶面向着磁化率最大的轴向偏转. Asai 等^[14]从理论和实验上分析研究了这方面的机理.

整个反应装置置于下梯度磁场中, 对于具有抗磁性的 Te, 其蒸发原子在蒸镀空间运动的过程中会附加受到一个磁化力的作用

$$F_{\text{磁化力}} = (\mu_0 \mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{H} = \frac{\chi}{\mu_0(1 + \chi)} \mathbf{B} \frac{d\mathbf{B}}{dz}, \quad (2)$$

其中 \mathbf{M} 为磁化强度, \mathbf{H} 为磁场强度, \mathbf{B} 为磁感应强度, χ 为磁化率, μ_0 为真空磁导率. 对于抗磁性的 Te, $F_{\text{磁化力}}$ 为排斥力, 在下梯度磁场中其方向与 Te 原子的运动方向相反. 任忠鸣^[15]等在分析强磁场对共晶凝固组织影响时提出了磁力线弯曲观点, 如图 13 所示, 在气相沉积过程中, 当磁力线经过由 Te 原子形成的晶核时, 由于 Te 很强的抗磁性, 磁力线会发生弯曲, 从晶核表面绕行, 从而在磁力线弯曲处形成

很大的磁场梯度, 入射 Te 原子的受力情况如图 14 所示. 而磁力线弯曲产生的磁场梯度力要远大于磁场本身梯度产生的磁化力. 由此产生的速度 V_1 与入射速度 V 相反, 将减小 Te 原子的入射速度, 而入射原子的能量对薄膜的形貌会产生很大的影响^[16], 而速度 V_2 将使得入射 Te 原子向着先前形成的晶核运动, 有助于晶核长大. 随着沉积时间的加长, 在施加磁场条件下得到薄膜的颗粒尺寸就会更大.

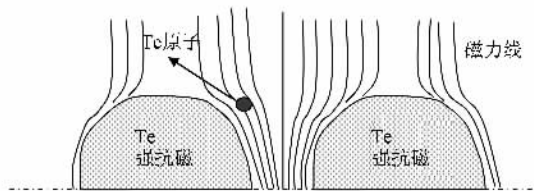


图 13 因 Te 的抗磁性导致的磁力线弯曲示意图

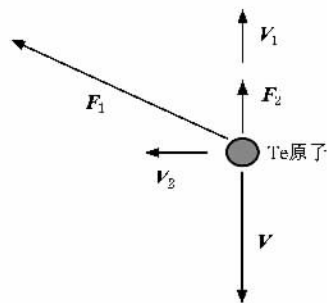


图 14 入射 Te 原子的受力示意图 F_1 为由于磁力线弯曲产生的磁梯度力, F_2 为磁场本身梯度产生的梯度力, V 为入射 Te 原子的运动速度, F_1 远大于 F_2

4. 结 论

通过真空蒸发方法分别在无强磁场和施加 4 T 强度强磁场条件下在玻璃、单晶硅、低密度聚乙烯箔基片上制备了碲的薄膜. 经分析得出如下结论:

1) 对于玻璃、单晶硅、低密度聚乙烯箔三种不同基片上的 Te 膜, 施加 4 T 磁场可以促进 Te 膜的形核长大过程, 沉积时间为 300 s 时得到 Te 膜的表面晶粒比无磁场条件下得到的薄膜更粗大.

2) 磁场对制取薄膜的表面晶面取向有一定影响, 施加 4 T 磁场后, 玻璃基片上得到的 Te 膜 (011) (012) 晶面取向变强 (100) (110) 晶面取向明显变弱; PET 基片得到的 Te 膜在 4 T 磁场下生长更有方向性 (011) 取向变强.

感谢上海大学分析测试中心提供的相关测试.

- [1] Tahashi M , Sassa K , Asai S 2002 *Materials Transaction* **43** 2813 (in Chinese) [马玉天、龚竹青、徐卫红 2006 中南大学学报 **37** 908]
- [2] Waki N , Sassa K , Asai S 2000 *Tetsu-to-Hagané* **86** 363
- [3] Beaugnon E , Toumire R 1991 *Nature* **349** 363
- [4] Morikawa H , Sassa K , Asai S 1998 *Mater. Trans. JIM* **8** 814
- [5] Taniguchi T , Sassa K , Asai S 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 981
- [6] Tahashi M , Sassa K , Hirabayashi I , Asai S 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 985
- [7] Ito M , Sassa K , Doyama M , Yamada S , Asai S 2000 *Tanso* **191** 37
- [8] Li H X , Wei H L , Liu Y H , Liu Z L 2001 *Function Mater.* **32** 603 (in Chinese) [刘洪祥、魏合林、刘艳红、刘祖黎 2001 功能材料 **32** 603]
- [9] Ma Y W , Watanabe K , Awaji S , Motokawa M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3633
- [10] Ma Y T , Gong Z Q , Xu W H 2006 *J. Cent. South Univ.* **37** 908
- [11] Ma Y T , Gong Z Q , Wu J 2006 *Chinese Journal of Rare Metals* **30** 333 (in Chinese) [马玉天、龚竹青、武俊 2006 稀有金属 **30** 333]
- [12] Valeri S , Paradisi P , Luches P 1999 *Thin Solid Films* **352** 114
- [13] Sakka Y , Suzuki T , Tanabe N , Asai S , Kitazawa K 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1417
- [14] Sugiyama T , Tahashi M , Sassa K , Asai S 2003 *ISIJ International* **43** 885
- [15] Li X , Ren Z M , Fautrelle Y 2006 *Acta Materialia* **54** 5349
- [16] Chen M , Wei H L , Liu Z L , Yao K L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2446 (in Chinese) [陈敏、魏合林、刘祖黎、姚凯伦 2001 物理学报 **50** 2446]

Effect of high magnetic field on Te films prepared by vacuum evaporation^{*}

Zhao An-Kun Ren Zhong-Ming[†] Ren Shu-Yang Cao Guang-Hui Ren Wei-Li

(School of Materials Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 200072 , China)

(Received 2 December 2008 ; revised manuscript received 6 January 2009)

Abstract

Thin film of tellurium was prepared by vacuum evaporation deposition on glass , polyethylene foils and Si under high magnetic field . The results show that the difference of the substrate can strongly affect the particle size , and a magnetic flux density of 4 T can accelerate the speed of growth of Te film , increase the particle size and the intensity of (011) peak of Te films .

Keywords : vacuum evaporation , high magnetic field , crystal orientation , Te film

PACC : 6150J , 6855 , 3520M

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671060) .

[†] Corresponding author. E-mail : zmren@shu.edu.cn