

DOI: 10.13208/j.electrochem.130322

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 134-138

Artical ID:1006-3471(2014)02-0134-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

水溶液中电化学沉积 GaSb 相变存储薄膜

熊钰林, 潘元春, 萨百晟, 周 健*, 孙志梅

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用恒电位共沉积技术和热处理的方法成功制备了 GaSb 薄膜, 探索了添加乙二醇溶剂对薄膜结晶性和形貌的影响. 采用循环伏安法初步研究了共沉积 GaSb 的机理, 并用 X-射线衍射技术(XRD)、扫描电子显微技术(SEM)和能谱分析(EDS)表征、观察样品. 研究表明, 在沉积过程中, SbO^+ 先还原成 Sb 单质, 再诱导 Ga^{3+} 发生共沉积; 沉积电位对薄膜的结晶性、微观形貌和成分有显著影响; 电解液加入乙二醇更利于在较高的正电位下直接沉积出 GaSb, 且有效地提高了薄膜的结晶度, 改善了薄膜的微观形貌.

关键词: GaSb 薄膜; 电化学共沉积; 乙二醇

中图分类号: O612.3

文献标识码: A

1971 年 Ovshinsky 首次报道^[1]硫族合金薄膜可作为相变光学数据存储. 实用相变存储材料应具备结晶化时间短、结晶化温度高、非晶态与晶态之间电阻差异大等特点, 主要有 GaSb^[2]、GeTe^[3]、GeSb^[4]、SbTe^[5]和 GeSbTe^[6]. GaSb 对用于光盘的 780 nm 波长的激光有很好的吸收性, 1987 年曾首次作为一次性光学存储的记录介质^[7-8]. GaSb 是一种热稳定性好、晶化速率大的相变存储材料, 具有 ZnS 面心立方晶体结构, 晶格常数 $a = 0.6095 \text{ nm}$ (JCPDF 07-0215), 熔点高达 711.7°C ^[9], 结晶化时间短 ($< 15 \text{ ns}$)^[8].

目前, GaSb 薄膜的主要制备方法有磁控溅射法^[10]、液相外延法 (LPE)^[11]、金属有机气相沉积法 (MOCVD)^[12]、分子束外延法 (MBE)^[13]和金属有机物气相外延法 (MOVPE)^[14]. 这些方法都不同程度地存在着实验条件苛刻、工艺复杂、反应时间长的问题. 而电化学合成方法工艺简单、操作方便、条件温和 (室温或稍高于室温), 其温度、浓度、沉积时间等工艺条件易于控制.

SbO^+ 的标准电位 (0.212 V)^[15]与 Ga^{3+} 的标准电位 (-0.560 V)相差较大, 极难将两种单质在溶液中同时电沉积, 且 Ga^{3+} 的标准电位负于析氢的过电位, 水溶液 Ga^{3+} 还原易析氢. 目前水溶液中电沉积 GaSb 报道仍很少. Paolucci 等^[16]用两步法成功

地电沉积出 GaSb, 即在强酸性溶液中将 Sb 单质沉积至镀镍的铜基片, 而后在强碱性溶液中将 Ga 单质沉积于 Sb 层上, 经一定条件的热处理, 即可得到 GaSb 薄膜. McChesney 等^[17]在 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 GaCl_3 和 SbCl_3 酸性溶液 ($\text{pH} < 1$) 中将 GaSb 一步电沉积于 ITO 导电玻璃衬底, 此沉积过程严重析氢和析 SbH_3 , 导致薄膜脱落, 其微观形貌多孔疏松和结晶性较差. 本文用恒电位共沉积技术和热处理方法制得 GaSb 和 Sb 的薄膜, 在电解液中加入乙二醇可改善薄膜质量, 以期制得高性能 GaSb 薄膜.

1 实 验

1.1 电解液配制

溶液由超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Milli-Q, Millipore Co.) 配制, 试剂为分析纯. a、a'、a'' 电解液以 1000 mL 超纯水为溶剂, b 电解液以 200 mL 乙二醇和 800 mL 超纯水为溶剂, 详见表 1. 水合硝酸镓 ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) 和 Sb_2O_3 分别用超纯水和热的 DL-酒石酸溶液溶解, NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值.

1.2 工作电极处理

将 ITO 导电玻璃 (面积 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) 依次用三氯乙烯、 50°C 的丙酮、无水乙醇分别超声清洗 10

表 1 电解液配制
Tab. 1 Information of electrolyte solutions

Solution	Ga(NO ₃) ₃ ·4.5H ₂ O/(mol·L ⁻¹)	Sb ₂ O ₃ /(mmol·L ⁻¹)	Tartaric acid/(mol·L ⁻¹)	pH
a'	0.1	—	1.68	0.75
a''	—	0.5	1.68	0.75
a	0.1	0.5	1.68	0.75
b	0.1	0.5	1.68	0.75

min,再用超纯水冲洗,氮气吹干即可.

1.3 电化学研究

三电极体系由 ITO 导电玻璃工作电极、饱和银-氯化银电极 (Ag/AgCl) 参比电极、铂网 (2 cm × 2 cm) 对电极组成. 使用 AUTOLAB 电化学工作站 (瑞士万通) 测试电极的循环伏安曲线, 电解液 (a'、a''、a) 温度 80 °C, 无搅拌, 从初始电位 0 V 负向扫描, 扫描速率 10 mV·s⁻¹ (单独沉积 Ga、Sb 和共沉积 GaSb).

1.4 薄膜制备

温度为 80 °C, 电解液通氮 1200 s, 沉积过程控氮除氧, 在 ITO 导电玻璃控电位沉积, 其表面上生成一层灰黑色的薄膜. 薄膜厚度、分布与沉积时间有关. 若沉积时间较短, 薄膜厚度很薄且分布不均匀, 沉积时间过长, 则薄膜容易从基片上脱落. 实验表明, 最佳沉积时间为 1800 s. 将样品用超纯水浸泡 3 s, 氮气吹干, 300 °C 退火 1 h (GSL-1500X 真空管式炉) 即可.

1.5 薄膜分析

采用 X- 射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku Ultima IV) 分析样品晶体结构, Cu-K_α (λ = 0.15406 nm) 激发源. 采用 1530 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 德国 LEO) 观察薄膜形貌, 同时辅以该 FE-SEM 的能量色散 X 射线荧光光谱 (EDS) 组件分析成分.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1A、B 和 C 分别为 ITO 导电玻璃在 a'、a''、a 电解液的循环伏安曲线. 在 pH 0.75 电解液, Ga 和 Sb 两种元素分别以 Ga³⁺ 和 SbO⁺ 形式存在. 图 1A 曲线无氧化还原峰, 惰性电位区 (0.5 V ~ -0.5 V) 很宽, 在 -0.5 V 析氢电位之前, Ga 仍未沉积. 图 1B 曲线, 在 -0.5 V ~ -0.6 V 之间 SbO⁺ 发生还原反应^[8]: SbO⁺ + 2H⁺ + 3e → H₂O + Sb, 0.1 V ~ 0.3 V 电位区

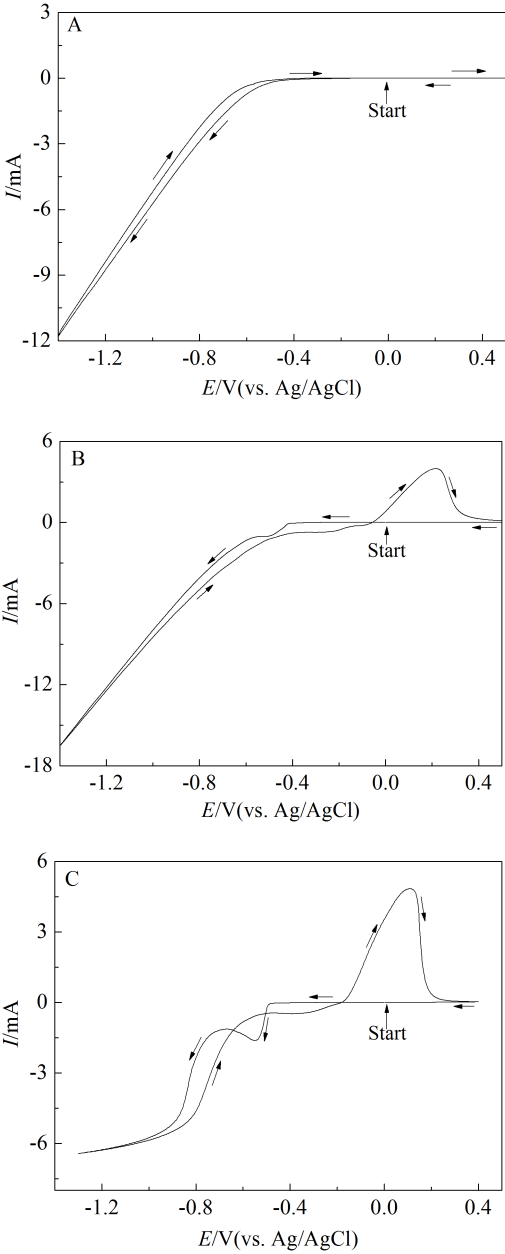


图 1 ITO 导电玻璃电极在电解液 a'(A)、a''(B)、a(C)中的循环伏安曲线
Fig. 1 Cyclic voltammograms of ITO in solutions a'(A), a'' (B) and a (C)

间其氧化峰对应 Sb 的氧化反应. 图 1C 曲线 $-0.5\text{ V} \sim -0.6\text{ V}$ 电位存在着较图 1B 曲线中更明显的还原峰, 表明此时 SbO^+ 和 Ga^{3+} 发生了还原反应, 其 Ga^{3+} 还原反应: $\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ga}$. 在 $-0.7\text{ V} \sim -0.9\text{ V}$ 电位区间, 其电流密度迅速增大, 还原反应剧烈, 同时伴随着析氢. 电位趋负, 析氢更明显, 对薄膜质量的影响也越显著. 据 Ga 和 Sb 的金属活性, 电解液 a 其氧化反应按先 Ga 后 Sb 顺序发生, 氧化峰负移, SbO^+ 的沉积诱导了 Ga^{3+} 的沉积, 从而实现 GaSb 的共沉积(图 1C).

2.2 XRD 谱图

实验发现, -0.80 V 电位下, 在电解液 a 中沉积的样品, 热处理前后的 XRD 谱图只有 Sb 的峰. 沉积电位负于 -0.80 V 时, 样品热处理后的 XRD 谱图上呈现 GaSb 的衍射峰, 沉积电位越负, 沉积态薄膜的结晶性越差, 此时析氢越严重. 沉积电位 -0.82 V 时, 在电解液 a 中制备的样品热处理前后的 XRD 谱图如图 2 所示. 沉积态薄膜含晶态 Sb, 其中 2θ 为 23.96° 、 28.78° 、 40.23° 、 42.19° 、 51.91° 和 66.23° 的各峰分别对应 Sb 单质的 (003)、(102)、(014)、(110)、(202) 和 (116) 晶面衍射峰, 该 Sb 单质为 $R\bar{3}m$ 空间群结构 (JCPDF 01-0802). 其于 28.78° 、 40.23° 、 42.19° 处衍射峰窄又高, 说明 Sb 单质的结晶度较高, 且优先沿 (102) 晶面生长(图 2I). 300°C 退火 1 h 的薄膜中存在结晶态 GaSb, 其中 2θ 为 25.25° 、 41.82° 、 49.48° 和 66.73° 的各峰分别对应 GaSb 的 (111)、(220)、(311) 和 (331) 晶面衍射峰, 该 GaSb 空间群结构为 $F\bar{4}3m$ (JCPDF 65-2894) (图

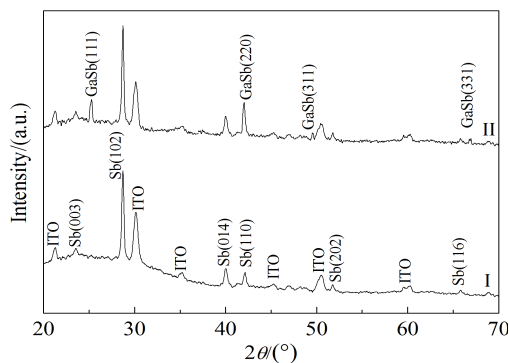


图 2 -0.82 V 电位下电解液 a 中电沉积样品(I)和经热处理(II)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of as-deposited (I) and after annealing (II) thin films deposited at -0.82 V from solution a

2II). 由此可见, 沉积态薄膜中 Ga 元素的存在形式可能为非晶态的 Ga 单质或非晶态 GaSb.

沉积电位 -0.76 V 时, 在电解液 b 中电沉积样品的 XRD 谱图如图 3 所示. 可以看出, 薄膜的结晶性较好, 主要成分为晶态的 GaSb 和 Sb. 与图 2 比较发现, 乙二醇的加入有利于在较正的电位下直接沉积出 GaSb, 且有效地提高了薄膜的结晶度.

2.3 EDS 和 SEM 检测

EDS 成分分析发现, 在电解液 a 中电沉积样品, 电位正于 -0.80 V , 其薄膜成分为极少量的 Ga 元素和大量的 Sb 单质; 电位负于 -0.80 V 时, 样品 Ga 与 Sb 的原子数比随着沉积电位变负而增大, 沉积电位为 -0.82 V 、 -0.84 V 、 -0.86 V 和 -0.89 V 时, Ga 与 Sb 的原子数比分别为 1:3.17、1:2.39、1:2.02 和 1:1.25. SEM 结果表明, 沉积电位越负, 薄膜微观形貌更疏松多孔. 这与析氢有关.

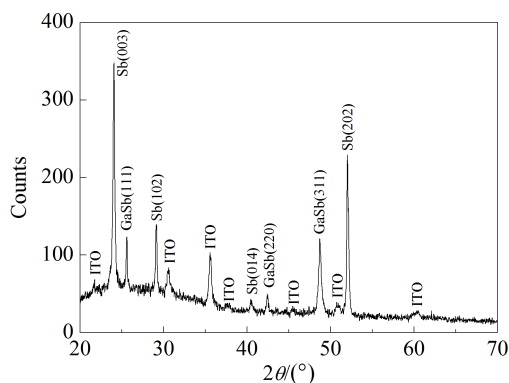


图 3 -0.76 V 下电解液 b 中电沉积样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD pattern of the thin film deposited at -0.76 V from solution b

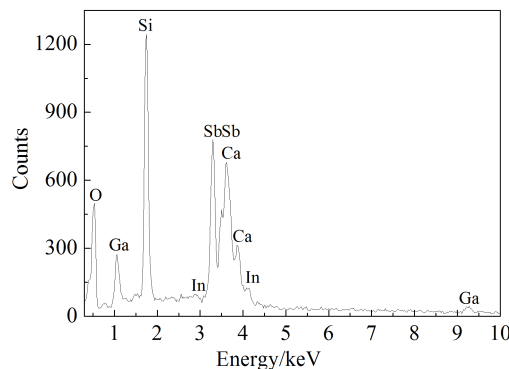


图 4 -0.82 V 下电解液 a 中电沉积样品的 EDS 谱图
Fig. 4 EDS curve of the thin film deposited at -0.82 V from solution a

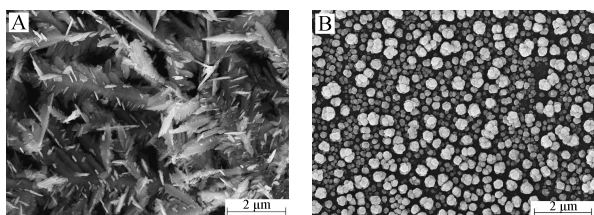


图5 在 -0.82 V 电解液 a 中电沉积样品(A)和经热处理后(B)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of as-deposited (A) and after annealing (B) thin films deposited at -0.82 V from solution a

电位 -0.76 V 时, 电解液 b 中电沉积样品的 SEM 谱图如图 6 所示. 加入乙二醇溶剂时样品均匀致密, 且无枝晶. 因此, 乙二醇可以改善薄膜的微观形貌, 增加薄膜的致密度.

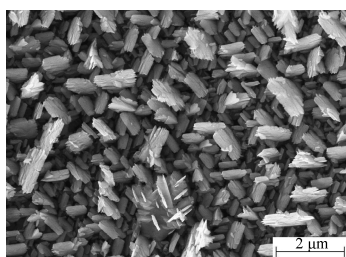


图6 在 -0.76 V 电解液 b 中电沉积薄膜的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of the thin film deposited at -0.76 V from solution b

3 结 论

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Sb}_2\text{O}_3$ 、 $1.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DL-酒石酸的酸性电解液(pH = 0.75)中, 电化学共沉积制得薄膜, 300°C 退火 1 h 即生成 GaSb. GaSb 是由已沉积的 Sb 诱导 Ga 的共沉积. 在沉积电位负于 -0.80 V 的条件下, 样品经热处理可生成 GaSb 相, 沉积电位越负, 沉积态薄膜的结晶性越差, 样品 Ga 与 Sb 的原子数比越大, 薄膜越发疏松多孔. 电解液加入乙二醇有利于在较正的电位下电沉积 GaSb, 且可有效提高薄膜的结晶度和致密度, 改善薄膜的微观形貌.

参考文献(References):

[1] Ovshinsky S R, Fritzsche H. Reversible structural transformations in amorphous semiconductors for memory and

logic[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2(3): 641-645.

[2] Aspnes D E, Studna A A. Dielectric functions and optical-parmeters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV[J]. Physical review B, 1983, 27(2): 985-1009.

[3] Gosain D P, Nakamura M, Shimizu T, et al. Non-volatile memory based on reversible phase transition phenomena in telluride glasses[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1989, 28(6): 1013-1018.

[4] Ramesh K, Asokan S, Sangunni K S, et al. Electrical switching in germanium telluride glasses doped with Cu and Ag[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1999, 69(4): 421-425.

[5] Yamada N, Ohno E, Nishiuchi K, et al. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(5): 2849-2854.

[6] Kang D H, Ahn D H, Kim K B, et al. One-dimensional heat conduction model for an electrical phase change random access memory device with an $8F^2$ memory cell ($F = 0.15 \mu\text{m}$) [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 94(5): 3536-3542.

[7] Gravesteijn D J, van Tongeren H M, Sens M, et al. Phase-change optical data storage in GaSb[J]. Applied Optics, 1987, 26(22): 4772-4772.

[8] Gravesteijn D J. Materials developments for write-once and erasable phase-change optical recording[J]. Applied Optics, 1988, 27(4): 736-738.

[9] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, et al. Binary alloy phase diagrams (2nd Edition)[M]. America: American Society for Metals, 1990: 1851.

[10] Nguyen T, Varhue W, Cross M, et al. Structural evolution and characterization of heteroepitaxial GaSb thin films on Si(111) substrates[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(7): 1063-1070.

[11] Mouleeswara D, Dhanasekaran R. Growth kinetic model for liquid phase electro epitaxial growth of GaSb[J]. Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 2006, 13(3): 231-237.

[12] Levin R V, Vlasov A S, Matveev B A, et al. Properties of the GaSb epitaxial layers obtained by the MOCVD method[J]. Semiconductors, 2006, 40(12): 1393-1397.

[13] Li Y B, Zhang Y, Zhang Y W, et al. Molecular beam epitaxial growth and characterization of GaSb layers on GaAs(001) substrates[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6571-6575.

[14] Miya S S, Wagener V, Botha J R, et al. Optimization of

- growth parameters for MOVPE-grown GaSb and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ [J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2012, 407(10): 1611-1614.
- [15] Tourky A R, Khairy E M. Studies on some metal electrodes. Part IX. The temperature coefficients of the copper and antimony electrodes in solutions initially free from their ions. The mode of oxidation of these metals[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1952, 2626-2633.
- [16] Paolucci F, Mengoli G, Musiani M M. An electrochemical route to GaSb thin films[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, 20(5): 868-873.
- [17] McChesney J J, Haigh J, Dharmadasa I M, et al. Electrochemical growth of GaSb and InSb for applications in infra-red detectors and optical communication systems[J]. *Optical Materials*, 1996, 6(1/2): 63-67.
- [18] Leimkühler G, Kerkamm I, Reineke-Koch R. Electrodeposition of antimony telluride[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(10): 474-478.

Electrochemical Deposition of GaSb Thin Films for Phase Change Memory in Aqueous Solutions

XIONG Yu-lin, PAN Yuan-chun, SA Bai-sheng, ZHOU Jian*, SUN Zhi-mei

(*Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: The synthesis of GaSb thin films has been successfully performed by a method involving one-step potentiostatic electrodeposition and thermal annealing. The effect of ethylene glycol as a solvent in aqueous electrolyte solution on the crystallinity and morphology of the prepared thin films was discussed. The electrodeposition mechanisms of GaSb were studied by cyclic voltammetry, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to analyze structure, morphology and composition of the thin films. The results show that SbO^+ is first reduced to Sb, and Ga^{3+} is deposited via the induced co-deposition mechanism. The deposition potential has great effect on the crystallinity, morphology and composition of the GaSb thin films. Ethylene glycol in the aqueous electrolyte solution is beneficial to deposit GaSb directly at more positive potential, and effective to improve the crystallinity and microstructure of the thin films.

Key words: GaSb thin films; electrochemical codeposition; ethylene glycol