

# CoMnNiO 非晶薄膜的热激电导\*

陶明德 谭辉 韩英

(中国科学院新疆物理所, 乌鲁木齐市)

1989年11月9日收到

本文主要讨论 CoMnNiO 非晶薄膜的热激电导机制。

主题词 非晶薄膜, 热激电导, 温度特性

## 一、引言

随着传感技术的发展, 非晶材料引起了人们的极大兴趣<sup>[1]</sup>。SiC 非晶薄膜的热激电导和材料结构研究表明, 在 273—573K 温区具有三种导电方式。它们相继过度致使直流电导温度特性呈一条微微弯曲的平滑曲线; 交流电导  $\sigma(\omega) \propto \omega^{\alpha}$ 。根据直流电导和交流特性, 推断 SiC 非晶薄膜具有 CFO 能带结构<sup>[2]</sup>。用 SiC 非晶薄膜制成的热敏电阻其一致性和互换性均优于多晶氧化物热敏电阻<sup>[3]</sup>。CoMnNiO 非晶薄膜具有 SiC 非晶薄膜类似的特性, 但对这种多成份非晶薄膜的研究至今尚未见到报道。本文根据射频溅射 CoMnNiO 非晶薄膜的电阻温度特性、直流电导、交流特性及迁移率测量, 分析薄膜中热激电导的产生过程, 展示这种非晶薄膜在温度传感器中的应用前景。

## 二、电阻温度特性

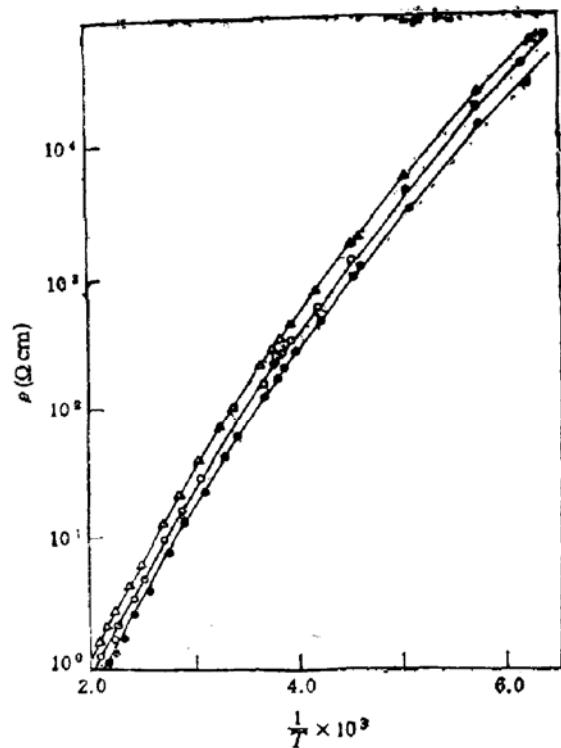
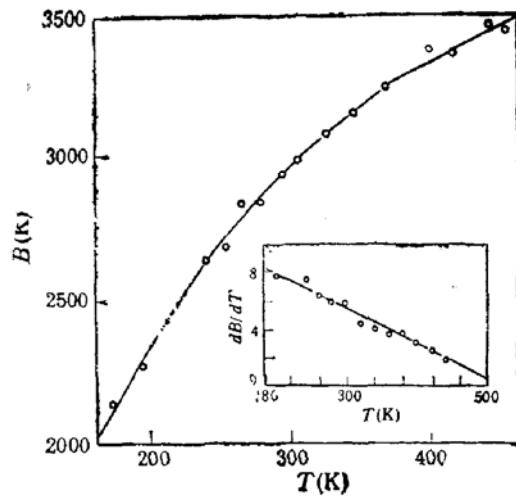
图 1 示出了 CoMnNiO 多成分氧化物非晶薄膜电阻率随温度的变化规律。曲线表明, 这种非晶薄膜的电阻率与温度有强烈的依赖关系, 且具有负温度系数。174K 时,  $B$  值为 2000K; 500K 时,  $B$  值 3500K。 $B$  值随温度缓慢变化, 整个温区不出现拐点, 电阻率为一条平滑的曲线。

图 2 给出了  $B$  值随温度的变化规律。图 2 中的内插图示出了  $dB/dT$  的温度特性。根据  $(dB/dT)-T$  的关系可以导出这种薄膜的电阻温度特性的表达式。由内插图,

$$\frac{dB}{dT} = \alpha - \beta T$$

根据  $B$  值的定义,

\* 国家自然科学基金资助项目。

图 1 CoMnNiO 薄膜的  $\rho-T$  特性图 2  $B$  值随温度的变化

$$B = \frac{d \ln \rho}{d \left( \frac{1}{T} \right)}$$

于是,

$$\ln \rho = \int \int (\alpha - \beta T) dT d \left( \frac{1}{T} \right)$$

积分,

$$\begin{aligned} \ln \rho &= \ln T^{-\alpha} + \frac{\beta T}{2} + \frac{C_1}{T} + C_2 \\ \rho &= A T^{-\alpha} \exp [(\beta T^2 + 2C_1)/2T] \end{aligned} \quad (1)$$

(1)式为 CoMnNiO 非晶薄膜电阻温度特性的一般表达式。式中  $A = e^{C_2}$ ,  $C_1$  和  $C_2$  为积分常数, 它取决于材料的性质。(1)式表明, CoMnNiO 多成分非晶薄膜的电阻温度特性不能用简单的指数关系表示。这种材料的激活能,  $\Delta E = (\beta T^2 + 2C_1)/2K$ , 随温度变化。由(1)式可求得这种材料的电阻温度系数  $\alpha$ ,

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$$

代入  $\rho$  的表达式, 微分后得,

$$\alpha = - \left( \frac{C_1}{T^2} + \frac{\alpha}{T} - \frac{\beta}{2} \right) \quad (2)$$

(2)式表明, 这种非晶薄膜比多晶氧化物和单晶掺深能级杂质材料, 其电阻温度系数随温度的变化缓慢得多, 这正是非晶薄膜适合宽温区测控温的本质。(2)式比通常的多晶或单

晶热敏材料的温度系数  $(\alpha = \frac{B}{T^2})$  多  $(\frac{\alpha}{T} - \frac{\beta}{2})$  一项, 显然这是由非晶材料结构特殊性带来的必然结果。若令

$$\frac{\alpha}{T} - \frac{\beta}{2} = 0$$

则有,

$$T = 2\alpha/\beta \quad (3)$$

(3)式表示的温度正是非晶结构产生晶化的温度, 即在高于此温度生长的薄膜或进行热处理, 薄膜的特性将与多晶或单晶掺杂的情况相类似。在我们的条件下, 由图 2 求得  $\alpha = 8.8$ ,  $\beta = 0.0258(K^{-1})$ , 将  $\alpha, \beta$  之值代入(3)式, 得到转化温度为 682K。这个结果与 CoMnNiO 非晶薄膜退火研究的结论相吻合<sup>[4]</sup>。

### 三、直 流 电 导

CoMnNiO 非晶薄膜的直流电导温度特性为一条微微弯曲的平滑曲线(如图 3)。不同温区具有不同的激活能。温度高于 500K, 激活能为 0.3eV; 低于 170K, 为 0.17eV; 电导激活能随温度连续变化, 其间无明显拐点。

根据非晶半导体理论<sup>[5]</sup>, 由于非晶材料结构的无序, 拓朴缺陷在能带边沿形成带尾; 结构缺陷在能隙中部造成定域态密度。因此, 非晶半导体的电导可能由三种导电方式引起。高温下, 载流子可以获得足够的动能, 由费米能级附近的定域态直接激发至迁移率边之上的扩展态, 形成扩展态电导,

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi e^2}{3\hbar a} \{ 2a^3 J^2 [N(E_c)]^2 \} \times \exp[-(E_c - E_F)/kT] \quad (4)$$

扩展态电导的温度特性具有指数关系, 且与频率无关, 其激活能为  $E_c - E_F$ 。

当温度降低, 热能不足以把载流子激发到扩展态时, 载流子只能借助声子热助激发至带尾, 从带尾中的一个定域态跳到另一个定域态, 形成所谓的跳跃电导。跳跃电导的迁移率具有热激活性质<sup>[6]</sup>,

$$\mu = \mu_0 \exp(-W/kT)$$

式中  $\mu_0 = \left(\frac{1}{6}\right) v_{ph} e R^2 / kT$ ,  $v_{ph}$  为声子振动频率,  $R$  为载流子的跳跃距离。带尾中的跳跃电导可表为,

$$\sigma_{hop} = \sigma_{phop} \frac{kT}{\Delta E} \cdot C \cdot \exp[-(E_A - E_F + W)/kT] \quad (5)$$

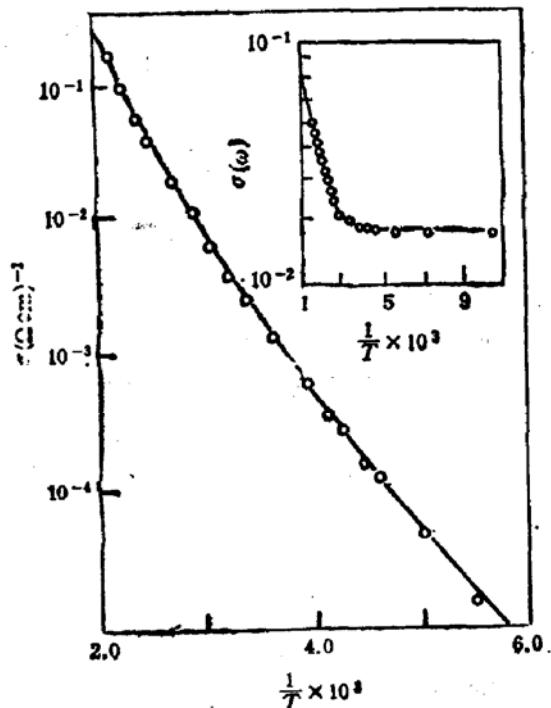


图 3  $\sigma_{dc} - \frac{1}{T}$

式中  $\sigma_{\text{hop}} = \left(\frac{1}{6}\right) v_{\text{ph}} e^2 R^2 N(E)$ ,  $\Delta E = E_c - E_A$ , (对于空穴  $\Delta E = E_V - E_B$ )。带尾跳跃电导包括两部分: 一是迁移率随温度的变化,  $\mu \propto \exp(-W/kT)$ ; 二是载流子浓度随温度的变化,  $n \propto \exp[(E_A - E_F)/kT]$ 。

当温度进一步降低时, 载流子将借助声子热助在费米能级附近定域态之间跳跃, 其电导,

$$\sigma_{\text{Phop}} = \left(\frac{1}{6}\right) e^2 R^2 v_{\text{ph}} N(E_F) \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT). \quad (6)$$

费米能级附近定域态跳跃电导最主要的特征在于载流子浓度不随温度变化, 电导激活能取决于跳跃能量  $W$ 。温度很低时, 声子辅助跳跃变得越来越不重要, 载流子将趋于变程跳跃, 变程跳跃电导。

$$\sigma_{\text{hop}} = \sigma_0(T) \exp(-A/T^{1/4}). \quad (7)$$

式中  $A = 2.1[a^3/kT \cdot N(EF)]^{1/4}$ ,  $\sigma_0 = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}} \cdot v_{\text{ph}} \left[\frac{N(E_F)}{2kT}\right]^{1/2}$ 。多成分非晶薄膜在宽温区中的电导可能包括这三种导电方式, 即

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{\text{ext}} + \sigma_{\text{hop}} + \sigma_{\text{Phop}} \\ &= \sigma_0 \exp[-(E_c - E_F)/kT] + \sigma_{\text{hop}} \frac{kT}{\Delta E} \exp[-(E_A - E_F \\ &\quad + W)/kT] \\ &\quad + \left(\frac{1}{6}\right) e^2 R^2 v_{\text{ph}} N(E_F) \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \end{aligned} \quad (8)$$

图 3 表明的直流电导温度特性体现了 CoMnNiO 非晶薄膜在宽温区中呈现的多渠道导电。它们相继发生, 连续过渡, 形成平滑的曲线。

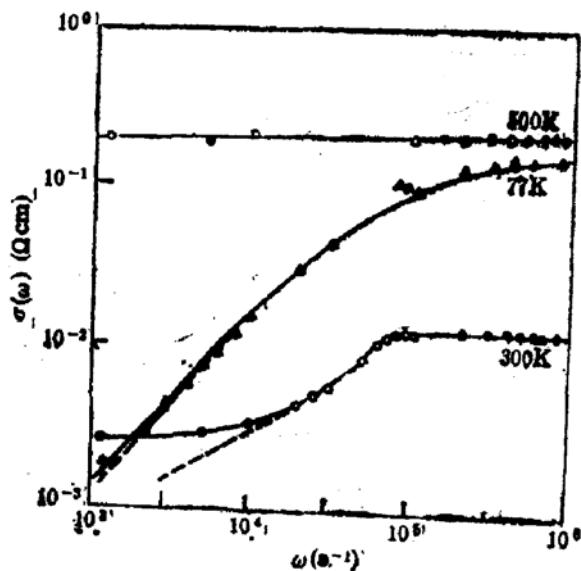


图 3  $\sigma_{\omega}-\omega$

#### 四、交流电导

射频溅射 CoMnNiO 非晶薄膜的交流电导(图 4)与温度有明显的依赖关系。温度低于 500K, 交流电导随频率增加而增大。交流电导与频率的关系为  $\sigma(\omega) \propto \omega^s$ 。300K 时  $s = 0.7$ ; 77K 时,  $s = 0.98$ .  $s (= d \ln \sigma(\omega) / d \ln \omega)$  随频率的增加和温度的升高而下降。温度高于 500K, 交流电导与频率无关。交流电导与频率有如下关系<sup>[7]</sup>:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k T N(E_F)^2 \alpha^{-5} \omega \left( \ln \frac{v_{\text{ph}}}{\omega} \right)^4.$$

如前所述, 非晶半导体在不同温区可取不同的导电方式。扩展态导电的特征在于交

流电导与频率无关。载流子处于扩展态导电就如同晶体中导带电子(满带空穴)一样,是在准自由场中运动。由于载流子运动和电场变化同步,故交流电导与频率无关。图4表明,CoMnNiO 非晶薄膜在500K以上的温度表现为扩展态导电。对于跳跃电导(如果是小极子运动),在非绝热情况下,载流子跳跃所需要的时间比相符事件持续的时间长,载流子跳跃之前有许多相符事件出现。跳跃运动产生的直流电导可用爱因斯坦关系求得,

$$\sigma = neu = ne \frac{eD}{kT}.$$

扩散系数D可写为跳跃机率p 和原子间距a<sup>2</sup> 的乘积。于是,

$$\sigma = (ne^2a^2/kT)p.$$

跳跃机率 p = p<sub>1</sub> (相符事件出现的机率) × p<sub>2</sub> (载流子在相符事件时的跳跃机率)。根据 Holstein 的理论<sup>[3]</sup>,

$$p_1 = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-W/kT)$$

$$p_2 = \frac{2\pi}{\hbar\omega_0} \left(\frac{\pi}{WkT}\right)^{1/2} J^2$$

于是跳跃电导,

$$\sigma = \frac{ne^2a^2}{kT} \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \frac{2\pi}{\hbar\omega_0} \left(\frac{\pi}{WkT}\right)^{1/2} J^2 \quad (9)$$

式中 ω<sub>0</sub> 为声子振动频率, J 为波函数交迭积分, W 为载流子跳跃能量。(9)式与(6)式具有类似的规律。当交变电场加于样品时,由于电压起伏和电场方向的变化,相符事件出现的机率和载流子的跳跃机率减小,故交流电导随频率变化。可以设想,当电场的变化很快时,势场变化跟不上电场的变化,则反映宏观效果的交流电导几乎与直流电导相同,这正是图4表示的结果。

定域态跳跃电导可以是带尾中定域态之间的跳跃,亦可以是费米能级附近定域态之间的跳跃形成。两者之间的主要差别在于前者载流子浓度随温度指数变化,后者不随温度变化,交流电导与温度呈线性关系,如图3中的内插图表明的,在217K时,CoMnNiO 非晶薄膜中开始出现费米能级附近定域态之间的跳跃电导。

迁移率测量表明<sup>[4]</sup>,330K时,薄膜中空穴的迁移率为 1.25 cm<sup>2</sup> · v<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>,且具有热激活性质。由此可以证明,射频溅射 CoMnNiO 非晶薄膜在常温下发生带尾跳跃导电。这一结论与上述交流电导分析的结果一致。

CoMnNiO 非晶薄膜的结构和电导温度特性与 SiC 非晶薄膜具有相似性,但与多晶氧化物半导体和单晶半导体有着本质的区别。非晶薄膜的宽温区特性随着薄膜成分的增加会越来越明显。可望用这种材料制成的温度传感器具有潜在的实用价值。

## 参 考 文 献

- [1] Silicon Thermistor, United States Patent 329219, Patented. Dec. 13, 1980.
- [2] Tao Mingde, 86 China-Japan International Scientific Symposium Sensor (1986), Harbin.
- [3] K. Vasa et al., Rev. Sci. Inst., 50, 1084 (1983).
- [4] 谭辉,陶明德,半导体学报,10,865(1989).
- [5] Amorphous Semiconductors, Edited by M. H. Brodsky (1979).

- [6] M. H. Choen, H. Fritzsch, S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1065 (1969).  
[7] I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **44**, 1189 (1977).  
[8] W. E. Spear, *Adv. Phys.*, **36**, 81(1969).  
[9] 陶明德等,在本刊本期发表。

## Thermally Excited Conductivity in Amorphous CoMnNiO Thin Film

Tao Mingde, Tan Hui and Han Ying

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi)

### Abstract

In this paper, the mechanism of thermally excited conductivity in amorphous CoMnNiO thin film is discussed.

**Key words** Amorphous thin film, Thermally excited conductivity, Temperature characteristics