

非晶薄膜晶化的频谱研究*

谭 辉 陶明德 李彬彬

(中国科学院新疆物理研究所 乌鲁木齐 830011)

摘要 选择一定的退火温度和退火时间, CoMnNiO 非晶薄膜可以晶化为晶粒尺寸几个至几十个纳米的微晶薄膜。复阻抗频谱和电导频谱研究表明, 这种微晶薄膜的粒间效应增强, 在一定频率范围内微晶薄膜的电导低于非晶薄膜的电导。认为这种微晶薄膜的粒间组成是许多个原子尺度大小的无规网络, 微晶薄膜的结构为纳米晶粒和非晶网络组成的两相结构, 电导符合多渠道导电模型。

PACC: 6140, 6470K, 7280

1 引言

研究材料电导率与外加电场频率之间的关系, 对于确定材料的电学性质, 了解材料的结构特征和运输机制具有重要的意义。根据非晶半导体理论^[1], 非晶材料的交流电导与外加电场频率的关系为:

$$\sigma(\omega) = (\pi/3)e^2kT[N(E_F)]^2\alpha^{-s}\omega[\ln(\nu_{ph}/\omega)]^s$$

就是说对于某一种固定的非晶材料, 除去不变因素, 在一定温度下有 $\sigma(\omega) \propto [N(E_F)]^2\omega^s$ 。对硫系玻璃^[1], 非晶态 $\text{B}_2\text{O}_3 - 0.7\text{Li}_2\text{O} - 0.7\text{LiCl}$ 快离子导体^[2]和非晶 SiC 薄膜^[3]的研究结果证实了这一关系。我们在研究 CoMnNiO 非晶薄膜的热激电导^[4]的过程中, 也发现薄膜的交流电导与外加电场频率的关系符合 $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ 式, s 为 $\ln\sigma(\omega) \sim \ln\omega$ 曲线的斜率随频率的增加缓慢减小。在测量范围内, $0 < s < 1$, s 是定域态导电的特征。

从交流电导的公式看出 $\sigma(\omega)$ 正比于 $[N(E_F)]^2$, $N(E_F)$ 为非晶态材料费米能级附近的定域态密度。可想而知, 当对非晶态材料进行热退火, 其结构由非晶态向晶态转变时, $N(E_F)$ 将发生变化, 从而导致 $\sigma(\omega)$ 的变化。

CoMnNiO 非晶薄膜, 在不同温度下热退火, 样品进行复阻抗测量, 研究复阻抗谱图和电导频谱, 对实验结果进行分析讨论。关于 CoMnNiO 非晶薄膜退火晶化的频谱研究, 在国内外文献资料中尚未见报道。

2 实验

在 $2 \times 6\text{mm}$ 氧化铝陶瓷片上烧上 Pt 浆电极和长约 2mm 直径 0.1mm 的 Pt 丝引线,

* 国家自然科学基金资助的课题

1993年3月19日收到初稿, 1993年6月8日收到修改稿

以此作为衬底,采用射频溅射技术淀积 CoMnNiO 薄膜,射频功率 150W, 衬底温度低于 100℃, X 射线分析表明这种薄膜为非晶结构^[5]。

用常规退火炉, 在空气中对非晶样品进行热退火。同一样品分别在 200℃, 400℃, 600℃退火 2 小时, 每次退火后进行复阻抗测量, 然后进行下一次退火。

TEM 观察和 X 射线分析表明 200℃ 退火样品结构不发生变化为非晶结构, 400℃ 退火时样品中出现几纳米的微晶, 600℃ 时晶粒长大为几十纳米, 但晶粒间隙仍存在非晶相, 这类薄膜为微晶薄膜, 其结构为“两相结构”^[6]。

不同温度退火的样品焊上约 8cm 长直径为 0.2mm 的铜丝引线, 引线一端焊有铜箔将此样品放在专用夹具上, 在 25℃ 下用低频复阻抗分析仪测量不同频率下复阻抗的实部和虚部, 频率范围 10^2 — 10^7 Hz。

3 结果与讨论

各样品的复阻抗谱图如图 1 所示, 复阻抗实部和虚部与频率的关系分别示于图 2 和图 3。由图 1 可以看出各温度退火样品的复阻抗谱均为近似圆心位于实轴以下略有变形的圆弧, 这说明样品的等效电路如图 4 所示。在这种情况下样品的体电导近似等于测量总电导, 这时可以用各频率下复阻抗的实部和虚部求出总导纳的模值作为样品种电导的值, 从而得到材料的电导频谱, 如图 5 所示。

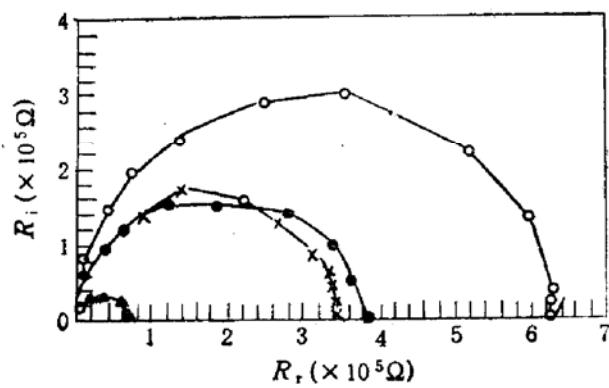


图 1 不同温度退火样品的复阻抗谱图
× 未退火 ▲ 200℃ ● 400℃ ○ 600℃

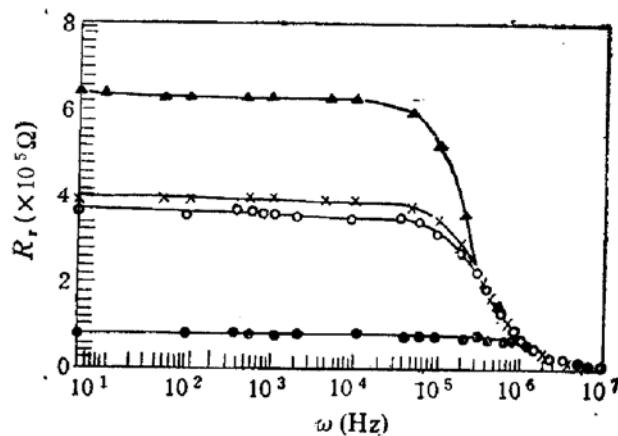


图 2 各样品复阻抗实部与频率的关系
○未退火 ● 200℃ × 400℃ △ 600℃

3.1 复阻抗谱

由图 1 可以看出各温度退火的样品均无明显的晶粒电阻, 这是由于非晶薄膜固然没有晶粒电阻, 而微晶薄膜的晶粒尺寸很小, 为几十至几百埃, 晶粒在薄膜中占的体积比小于 50%, 在整个薄膜的电阻升得很高的情况下, 晶粒电阻所占的比例极小的缘故。

由图 2 和图 3 看出, 当频率低于 10^4 Hz 时, 复阻抗实部较大而虚部很小, 随频率变化很小, 频率高于 10^4 Hz, 实部迅速减小而虚部迅速增加, 达到极大值后又迅速减小, 10^7 Hz 时, 虚部和实部均减到很小。

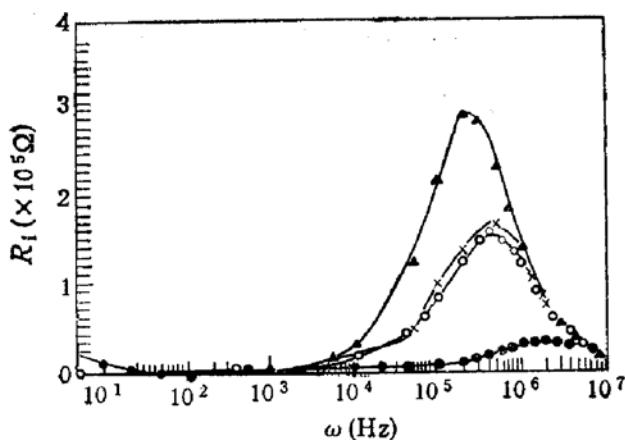


图3 各样品复阻抗虚部与频率的关系
○ 未退火 ● 200°C × 400°C △ 600°C

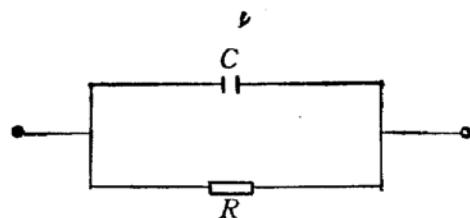


图4 样品的等效电路

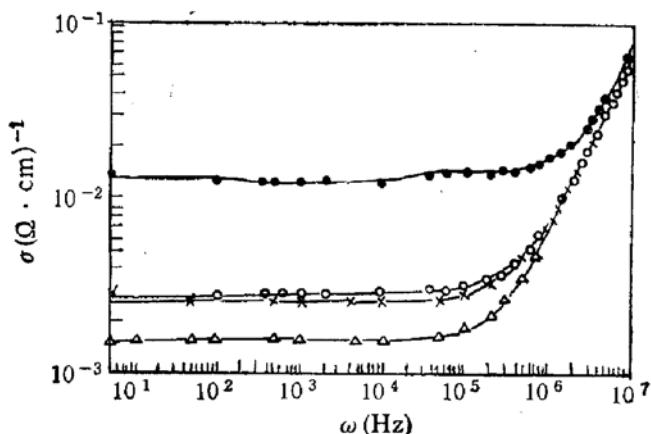


图5 不同温度退火样品的电导频谱
○ 未退火 ● 200°C × 400°C △ 600°C

由复阻抗频谱发现随着退火温度升高,复阻抗实部和虚部均增加,且复阻抗虚部极大值向低频方向移动。微晶薄膜复阻抗的虚部各值远远高于非晶薄膜的虚部各相应值,说明微晶薄膜较非晶薄膜具有明显的粒间效应。退火温度增高,晶粒长大,非晶质减少,薄膜中出现空隙,这时粒间效应增强。

3.2 电导频谱

由图5看出各温度退火的样品,其电导-频率曲线在低频段出现平台,高频段电导随频率升高而迅速增加。微晶薄膜在较低的频率电导开始增加,非晶薄膜电导在较高的频率开始增加。发现电导开始增加的频率,为复阻抗虚部极大值的频率。

在研究半导体材料的导电性能时,晶格对载流子的平均作用势常常用势阱来描述。在晶态材料中,势阱的深度是相等的,有序排列的,即势阱具有平移不变性。在非晶态材料中,由于结构长程无序,势阱不具有平移不变性。无规网络对载流子的平均作用势不能用等间距等深度的势阱来描述,即非晶材料中存在深浅不同间距不等的势阱,载流子在迁移过程中会越过浅阱,遇到深阱则会“陷入”。当材料处于外电场中,外电场频率较低时,载流子在两个深阱之间的平均迁移时间小于交变电场的半周期 $\tau/2$,这时载流子会陷入深

阱而聚集起来,从而在两个深阱之间形成偶极矩,产生局域极化,材料内部电场强度小于外电场强度,这时材料的电导较低。当外电场频率增加,电场方向迅速改变,至其半周期 $\tau/2$ 小于载流子在两个深阱之间的平均迁移时间,载流子来不及在深阱中陷入、聚集,于是局域极化消除,材料内部电场强度接近等于外电场强度,电导迅速增加。微晶薄膜,由于晶化降低了材料结构的无序程度,深阱密度减小,载流子在迁移过程中陷入深阱聚集,产生局域极化的机会减少,平均迁移时间增长,在外电场频率较低时(即 $\tau/2$ 较大时),即可消除局域极化,使电导增加,故微晶薄膜在较低的频率下电导开始上升。非晶薄膜结构无序程度高,局域极化现象严重,即载流子平均迁移时间短,故在较高的频率($\tau/2$ 较小)下电导才开始上升。可以认为复阻抗虚部极大值对应的频率,其半周期 $\tau/2$ 恰好等于载流子在两个深阱之间的平均迁移时间。

3.3 微晶薄膜的导电方式

非晶薄膜在一定温度下退火开始晶化时,由于单原子扩散凝聚和部分有序原子集团合并,在薄膜中形成均匀分布的有序区,这些有序区即为晶化初始的晶核。随着退火温度升高,退火时间增长,晶核长大,成为细小晶粒。当晶粒尺度达到纳米量级时,TEM 和 X 射线可以观察到晶化现象。在非晶晶化形成的微晶薄膜中,由于晶粒很小,晶粒以外的区域仍然是非晶的无规网络,整个看来相当于无数微小的纳米晶粒均匀分布在无规网络中,这种薄膜就是具有两相结构的微晶薄膜。显然在微晶薄膜中晶粒所占的比例小于晶界(无规网络)的比例,随着退火温度的升高,晶化趋于完善晶粒的比例增加。

微晶薄膜的 $\sigma-1/T$ 关系为一微微弯曲的曲线^[4],不同温区其斜率稍有变化,各温区的斜率均大于非晶薄膜 $\sigma-1/T$ 曲线的斜率。微晶薄膜的导电方式基本与非晶材料的导电方式相同,为多渠道导电。薄膜总电导包括扩展态电导,带尾定域态跳跃电导和费米能级附近定域态跳跃电导三部分,即

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{total}} &= \sigma_{\text{ext}} + \sigma_{\text{hop}} + \sigma_{\text{Fhop}} \\ &= \sigma_{\text{Oexp}}[-(E_c - E_F)/kT] + \sigma_{\text{ohop}}(kT/\Delta E)\exp[-(E_A - E_F + W)/kT] \\ &\quad + \sigma_{\text{OFhop}}\exp(-W/kT)\end{aligned}$$

几种导电方式同时存在,不同温区以不同的导电方式为主,即有不同的激活能,变化是连续的,电导曲线微微弯曲。在常温下,以带尾和费米能级附近的定域态跳跃电导为主^[4],这时材料的交流电导与外加电场频率的关系为

$$\sigma(\omega) = (\pi/3)e^2kT[N(E_F)]^2\alpha^{-5}\omega[\ln v_{ph}/\omega]^4$$

其中 $N(E_F)$ 为费米能级附近的定域态密度。可以看出交流电导随态密度的变化很剧烈。当非晶薄膜进行热退火时,部分缺陷态移动到表面而消除,薄膜中的态密度明显减少,退火温度越高态密度减少越多,因此交流电导随退火温度升高而减小。图 5 中 600℃ 退火形成的微晶薄膜,其交流电导最低。

4 结束语

1. CoMnNiO 非晶薄膜经过热退火,晶化为微晶薄膜时,交流复阻抗明显上升,微晶薄膜与非晶材料相比具有明显的粒间效应;

2. 在高频段,交流电导随频率升高而增加,是由于交变电场半周期小于载流子平均迁移时间,从而消除了局域极化的缘故;
3. 由非晶晶化形成的微晶薄膜,为纳米晶粒和无规网络组成的两相结构,其导电方式为多渠道导电,常温下以跳跃电导为主;
4. 薄膜的电导随退火温度升高而降低是由于退火使薄膜中定域态密度减少造成的。

参 考 文 献

- [1] M. H. Brodsky, *Amorphous Semiconductors*, Topics in Applied Physics, 1985, **36**:113—153.
- [2] 杨原,杨培芳,俞文海,物理学报,1984,**33**(7): 943.
- [3] Tao Mingde, 86 China-Japan International Scientific Symposium Sensor, Harbin: 1986.
- [4] 陶明德,谭辉,半导体学报,1990,**11**(11): 865.
- [5] 谭辉,陶明德,半导体学报,1989,**10**(7): 497.
- [6] 谭辉,陶明德,功能材料,1994(4).
- [7] Tan Hui, Tao Mingde, Song Shigeng, Anomaly of the electrical properties for CoMnNiO nanocrystalline thin film, '94 TFPA, 1994, 4. (Shanghai).

Study on Complex Impedance Spectra of Amorphous Films Crystallized

Tan Hui, Tao Mingde and Li Binbin

(Xinjiang Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011)

Abstract The CoMnNiO crystallite films with various grain size from 10nm to 20nm can be obtained by annealing for a suitable period and at a suitable temperature. The spectra of the complex impedance and the conduction indicated that these crystallite films' intergrain effect was strengthened compared to the amorphous's, and their conduction was lower than amorphous films'. It was pointed out that these films were composed of irregular network with atomic size and nano-crystalline grains. Their conduction agreed with the multichannel conduction model.

PACC: 6140, 6470K, 7280