

射频溅射 CoMnNi 氧化物薄膜结构研究*

谭 辉 陶明德 韩 英 张 寒

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐)

1988年5月3日收到

按一定原子比的 CoMnNi 氧化物混合体, 经压片、高温烧结, 制成具有尖晶石结构的靶。采用射频溅射, 分别在单晶硅、玻璃和氧化铝陶瓷衬底上淀积生长的 CoMnNi 多成份氧化物薄膜, 是一种理想的宽温区热敏材料。扫描电镜能谱和俄歇谱分析表明薄膜中 Co, Mn, Ni 的原子比偏离靶材料的设计值; X 射线衍射谱证明这种薄膜具有非晶结构或尖晶石结构。文章给出了退火后 X 射线衍射谱及傅利叶变换红外光谱和激光喇曼谱, 讨论了生成非晶薄膜和尖晶石结构的条件。

主题词: 射频溅射, 多成份氧化物薄膜, 非晶结构, 尖晶石结构

一、引 言

薄膜生成可以是物理方法, 亦可以是化学方法。用物理方法生成的薄膜具有与原材料相同的物质; 用化学方法生成的薄膜则与原材料不同。不论用何种方法生成薄膜, 其淀积过程均包含三个主要步骤^[1]: 1. 原材料的原子, 分子或离子的产生; 2. 这些粒子向衬底转移; 3. 凝聚在衬底上形成固体淀积物。一般情况下, 薄膜形成的过程是“岛状”生长。“小岛”的结晶取向和几何构形是随机的。“小岛”的凝聚过程与衬底温度密切相关, 衬底温度越高, 粒子在衬底表面的迁移率越大, 原子排列的有序程度越高, 形成的晶粒就越大; 衬底温度越低, 粒子在衬底表面的迁移率越小, 不利于“小岛”的凝聚, 薄膜中拓扑无序, 结构无序程度越强, 晶粒尺寸很小 ($\leq 20 \text{ \AA}$), 薄膜常为非晶结构^[2,3]。不同材料, 生成非晶结构所要求的衬底温度亦不相同, 但只要衬底温度足够低, 淀积薄膜便可呈现非晶态结构^[3]。射频溅射 SiC 薄膜, 衬底温度低于(或等于) 600°C, 为非晶结构^[4], 衬底温度高于 650°C, 开始晶化^[5], 温度越高, 晶化程度越完整。

二、薄 膜 制 备

薄膜生长的衬底温度是决定薄膜结构的关键因素。当采用射频溅射技术制备薄膜时, 则 Ar 离子撞击靶子的能量越大, 被溅射出来的原子(分子、原子团)落在衬底表面的入射能量也越高, 致使衬底表面有一定的温升。为了保持较低的衬底温度, 除了对衬底进行水冷外, 应尽量选取低的射频功率。低的射频功率产生小的溅射速率, 可以延长淀积时间

* 国家自然科学基金资助项目。

使薄膜达到一定的厚度。

本实验样品用 Co_2O_3 , MnO_2 , NiO 作为原料, 以 $\text{Co}:\text{Mn}:\text{Ni} = 3:2:1$ (原子比) 混合, 经研磨, 预烧, 再研磨后, 压制成靶坯, 然后高温烧结成具有尖晶石结构的溅射靶。由于靶材料含有氧, 溅射时掺入适量的氧气以防止薄膜成份中缺氧。

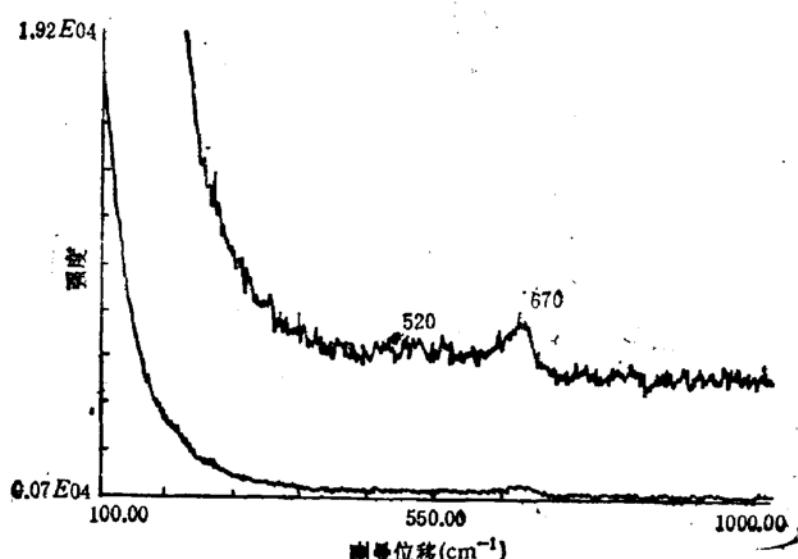


图1 第一组样品(硅衬底)的激光喇曼谱



图2 第一组样品的X射线衍射谱(硅衬底)

▼ Co_2MnO_4 , Co_2NiO_4

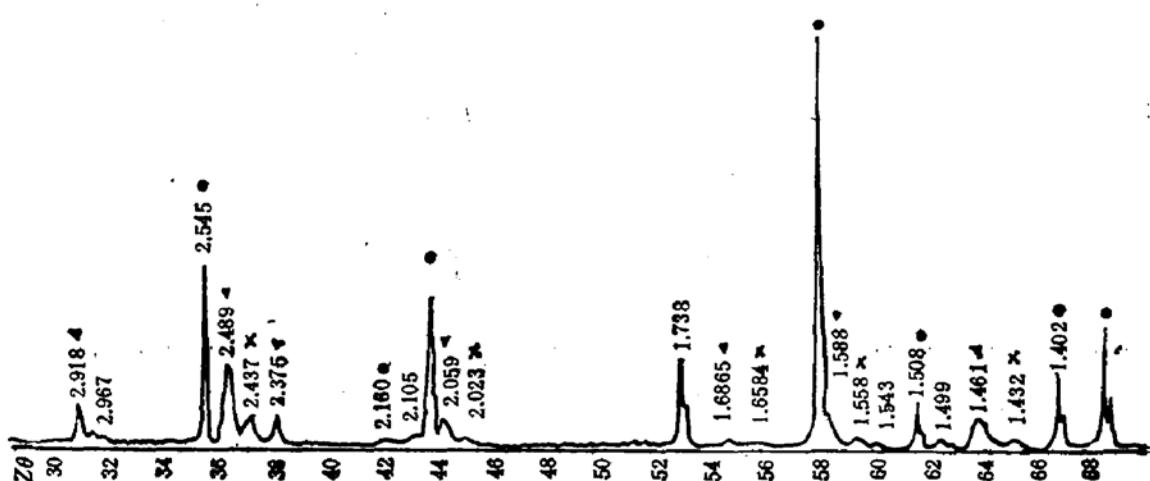


图3 1100°C 退火样品的X射线衍射谱(陶瓷衬底)

× Co_2NiO_4 , ▼ Co_2MnO_4 , ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (衬底)

溅射时取溅射功率 300W, 衬底温度 $\leq 300^{\circ}\text{C}$, 用硅片、陶瓷片作衬底, 淀积 2 小时, 制得第一组样品。

取溅射功率 150W, 衬底温度 $\leq 150^{\circ}\text{C}$, 用硅片、陶瓷片, 玻璃片为衬底, 淀积 2 小时制得第二组样品。

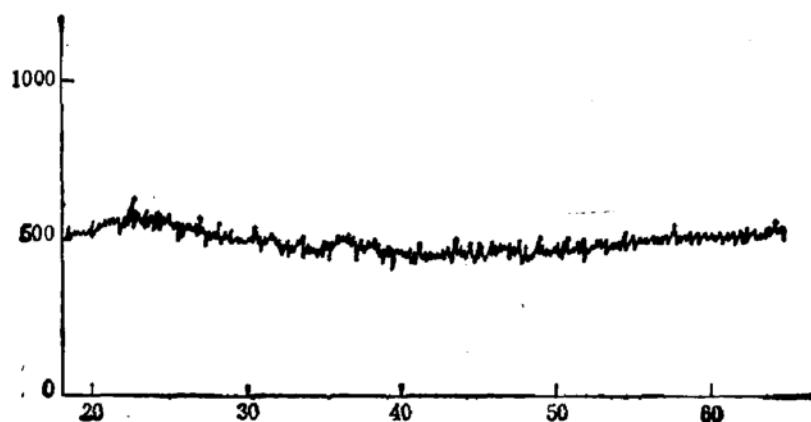


图 4 第二组样品的 X 射线衍射谱

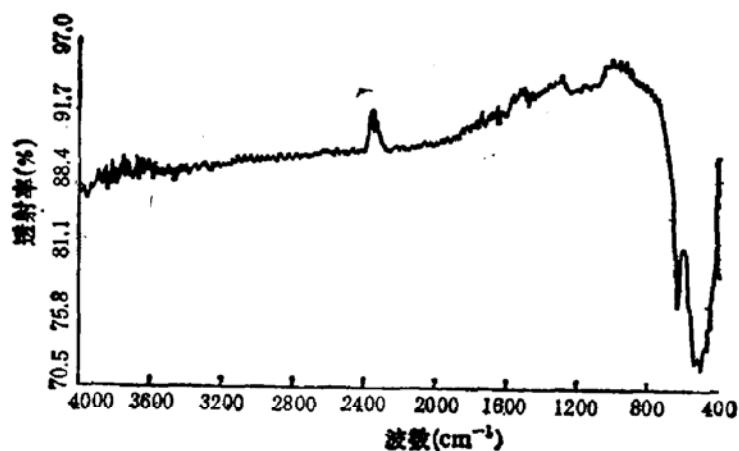


图 5 第一组样品的傅利叶变换红外光谱

表 1 能谱分析结果

成 分		重量比(%)		原子比(%)	
Co		54.11		52.99	
Mn		28.88		30.32	
Ni		16.98		16.69	

表 2 俄歇能谱分析结果

样品	溅射气氛 Ar:O ₂	相 对 强 度				归一化强度(O 为 1)			
		O	Mn	Co	Ni	O	Mn	Co	Ni
1#	6:1	122	80	90.9	25.5	1	0.66	0.75	0.21
2#	1:2	100	57.8	72.7	21.8	1	0.58	0.73	0.22

将这些样品分别作扫描电镜观察,能谱、俄歇谱、喇曼谱、X射线衍射以及傅利叶变换红外光谱,其结果列于表1,表2,图1,图2,图3,图4及图5。

三、结果与讨论

以硅片、陶瓷片为衬底的第一组样品,扫描电镜观察形貌为均匀的平整薄膜。能谱半定量分析结果列于表1;相同溅射条件,溅射气氛中O₂含量不同的样品俄歇谱分析结果见表2。由表2可求得各成份的近似原子比为Ni:Co:Mn:O=2:7:6:10。

将这些样品分别作结构分析,第一组样品的激光喇曼谱如图1,可以发现在550—750cm⁻¹处出现一个宽的喇曼峰。这组样品的X射线衍射谱如图2。其结果表明这组样品为Co₂MnO₄及Co₂NiO₄尖晶石结构。这组样品在空气中退火,退火温度达1100℃时,产生分相,1100℃退火样品的X射线衍射谱如图3。可以看出Co₂MnO₄与另一相Co₂NiO₄分离。

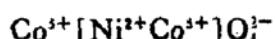
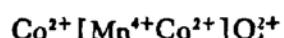
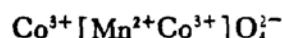
第二组样品的X射线衍射谱如图4。可以看出这组样品为非晶结构。

第一组样品的傅利叶变换红外光谱如图5。图5表明在波数为400—700cm⁻¹范围内有多种化学键的特征谱带。

对上述结果可作如下分析:靶材料相应的分子、原子、离子和原子团被Ar离子轰击下来落在衬底表面上是随机的,在表面上的分布高度无序。这种无序包括拓扑无序和结构无序。在多元系材料中,还会出现成份的起伏。被溅射的粒子落到衬底表面,移动的能量是有限的,不可能回到正常的位置。因此,薄膜的结构成份不可能与靶子的结构成份完全相同。扫描电镜分析结果,Co:Mn:Ni=53:30:17。俄歇谱分析表明(非同批样品)Co:Mn:Ni:O=7:6:2:10,相当于Co:Mn:Ni=47:40:13。靶材的设计值为Co:Mn:Ni=50:33:17,可见不同条件生长的样品,成份比并不相同,这完全是那些不可控制的随机因素造成的。

Co-Mn-Ni-O薄膜(第一组样品)的喇曼谱在550—750cm⁻¹处出现一个宽的喇曼峰,该峰正好与薄膜中的Co, Mn, Ni和O的化学键相对应。理论上讲,Co-O, Mn-O, Ni-O应分别出现对应峰,实际测量中却呈现一个宽的谱带,这是因为Co, Mn, Ni三种离子喇曼散射能力相似,三种键能相近,而且由于薄膜中离子排列的高度无序,尤其是成份的起伏所导致的。实验表明,氧化锰薄膜中Mn-O键的拉曼峰位置为660cm⁻¹(没有单独作出氧化镍和氧化钴的喇曼谱)。

第一组样品的X射线分析结果,薄膜呈现Co₂MnO₄和Co₂NiO₄尖晶石结构。由于两种尖晶石结构的晶格常数比较接近(Co₂MnO₄: $a=8.2\text{ \AA}$; Co₂NiO₄: $a=8.128\text{ \AA}$),而且由于薄膜中原子排列无序和几何结构的畸变,因此,这种薄膜为两种尖晶石结构的“混晶”结构,故X射线衍射谱为宽的谱带和圆型鼓包。将这种薄膜退火,随着退火温度的升高,晶粒逐渐长大。当退火温度为1100℃时,Co₂MnO₄和Co₂NiO₄分相,X射线衍射谱明显分为Co₂MnO₄和Co₂NiO₄两种谱线,这显然是高温下原子重新排列的结果。值得注意的是,由于Co, Mn, Ni对X射线的散射能力相似^[6],用X射线作结构分析不可能确定阳离子及化合价的分布。可能的分布有:



采用中子衍射技术可以帮助确定阳离子和化合价的分布，也可以通过电学测量来间接确定其主要分布方式。

第二组样品的X射线衍射谱表明薄膜为典型的非晶结构。这是因为在低的衬底温度下溅射，吸附离子的表面迁移率很低，这些粒子在衬底上的分布几乎完全是随机的，凝聚力很弱，无序现象很强，故薄膜呈现典型的非晶结构。

第一组样品的傅利叶变换红外光谱表明，在波数 $400-700\text{cm}^{-1}$ 范围内有多种化学键的特征谱带。这是由于薄膜本身含有 $\text{Co}-\text{O}$, $\text{Mn}-\text{O}$, $\text{Ni}-\text{O}$ 三种键，而每种键又不只一个特征谱带，它们相互交联叠加，从而构成一个宽带。根据 Co , Mn , Ni 相应的氧化物的标准谱，当它们以各种价态与氧化合时，其金属-氧键的特征谱带正是分布在 $400-700\text{cm}^{-1}$ 范围内。在这种多成份薄膜中，由于金属-氧键振动频率相近，而各个键近邻原子不同，特征振动频率发生位移^[7]，再加之薄膜多元性及成份起伏，出现不确定的谱带是不难理解的。

四、结 束 语

1. 采用射频溅射方法，控制淀积参数，可以制备不同结构的 CoMnNi 氧化物薄膜。衬底温度高于 300°C 为多晶，衬底温度低于 150°C 为非晶，不难设想，溅射过程中改变入射功率和衬底温度，可以实现薄膜结构的非晶-多晶转化，使整个薄膜成为一种多晶非晶混合薄膜。

2. 制备非晶薄膜的主要条件是有效地降低衬底温度，即有效地控制溅射粒子在衬底表面的迁移率。

3. 钴、锰、镍等过渡金属氧化物具有良好的电阻温度特性。将这些材料制成多晶、非晶以及多晶非晶混合薄膜可以获得使用温区宽，线性度好的负温度系数敏感材料。

喇曼光谱由中国科学院物理所喇曼组同志提供；俄歇谱由中国科学院半导体所邢益荣同志提供；X射线衍射谱由中国科技大学结构中心周贵恩老师，新疆地质局测试中心俞廷高同志提供；红外光谱由中国科技大学结构中心李前荣老师提供，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] K. L Chopra and I. Kaur, *Thin Film Device Applications*, p.2—10, Plenum Press, New York and London, (1983).
- [2] 何圣静,高莉如,非晶态材料及其应用机械工业出版社,北京, (1987).
- [3] 陈坤基,非晶态半导体物理引论,中国学术出版社, (1987).
- [4] 陶明德,谭辉,曲凤钦,李国华,韩英,自动化仪表,第一期, 14(1988).
- [5] Takeshi Nagai, Kazushi Yamamoto and Lkuo Kobayashi, *Scientific Instruments*, 15, 520(1982).
- [6] 黄以豪,李标荣,周国良,半导体陶瓷及其敏感元件,上海科学技术出版社,(1983).
- [7] 钟海天,红外光谱法入门,北京,化学工业出版社, (1984).

Study on Structure of Co-Mn-Ni Oxide Film Deposited by RF Sputtering

Tan Hui Tao Mingde Han Ying and Zhang Han

(*Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi*)

Abstract

Co-Mn-Ni oxide thin film deposited by RF sputtering on the substrates of single-crystal silicon, glass and Al_2O_3 is a good temperature sensitive material. It is indicated by the analyses of SEM, X-ray diffraction and Auger spectrum that the atom ratio of the deposited films has some deviation from the target material and the film structure is amorphous or spinel. Based on the results of X-ray diffraction, Raman spectrum and the Fourier-transforming infrared spectrum of the annealed samples, the condition of formation of amorphous film and spinel film is discussed.

KEY WORDS: RF sputtering, Oxide film, Amorphous, Spinel