

CoMnNi 氧化物非晶薄膜退火研究*

谭辉 陶明德 韩英

(中国科学院新疆物理所, 乌鲁木齐)

1988年10月21日收到

用高频溅射法生长 CoMnNi 氧化物非晶薄膜并进行退火实验。对不同温度退火的样品作 X 射线分析及电阻测量。结果表明, CoMnNi 氧化物非晶薄膜在低于 550°C 退火, 薄膜发生结构弛豫, 电阻率升高; 550~750°C 温区退火, 薄膜结构产生晶化。随着退火温度的升高, 晶化程度增强, 电阻率逐步下降; 高于 750°C 退火, 薄膜开始由立方尖晶石向四方尖晶石结构转化, 电阻率增大。还给出了老化实验结果。

主题词: 氧化物非晶薄膜, 退火, 结构弛豫, 结构转变, X 射线衍射

一、引言

在薄膜生长过程中, 衬底保持足够低的温度, 生成的薄膜为非晶结构。衬底温度升高, 薄膜中开始出现一些平均尺寸为数十埃或一、二百埃的有序区, 即开始晶化。随着衬底温度升高, 这些有序区在整个薄膜中所占的体积比逐渐增加。当衬底温度高于一定值时, 有序区扩展长大成为大的晶粒, 薄膜为多晶结构^[1,2]。有序区非晶薄膜不同于多晶, 它的晶粒之间是许多原子尺度的无规网络, 呈现非晶结构特征^[3]。

非晶态是一种亚稳态。在适当的条件下, 会发生结构变化而逐步向稳定的晶态过渡。薄膜的后期退火可以帮助其完成这一过渡。退火温度较低时, 发生缺陷的移动和消除, 薄膜中缺陷总数及其分布发生变化。退火温度较高时, 原子获得足够的能量克服势垒, 进行重新排列, 促进有序区的形成和扩展长大, 成为大的晶粒。当退火温度足够高, 时间足够长时, 可以使薄膜完成非晶向多晶的转变^[4]。

对于 CoMnNiO 这样一种多成分氧化物非晶薄膜的退火实验, 还未见过文献报道。我们用高频溅射法在不同衬底温度下制出了多晶薄膜和非晶薄膜^[5]。本文介绍了这种非晶薄膜的退火实验结果并进行了简短讨论。

二、薄膜制备

将 CoMnNi 氧化物混合烧结制成溅射靶, 用高频溅射法制备薄膜。溅射气氛为 Ar 和 O₂ 混合气体, 其中 O₂ 含量为 50%。射频功率 100—150 W, 衬底温度 150°C, 淀积时

* 国家自然科学基金资助项目。

间 5 小时, 在 $2 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}$ 烧有 Pt 浆电极的氧化铝陶瓷小片及 $0.5 \times 0.5 \times 0.03 \text{ cm}$ 抛光硅片衬底上获得 $1-1.5 \mu\text{m}$ 的 CoMnNiO 薄膜。陶瓷衬底的样品作为老化实验样品, 硅片衬底样品作退火及结构分析用。将老化实验样品焊上电极引线并用 1052 胶保护。退火样品不需要进行保护。X 射线衍射分析表明, 这些样品均为非晶结构。

三、实验结果及讨论

将退火样品置于 500°C , 550°C , 750°C , 850°C , 1000°C , 1100°C 空气气氛中退火 4 小时。样品的 X 射线衍射谱如图 1 至图 6。图 1 和图 2 表明 500°C 退火样品其结构不

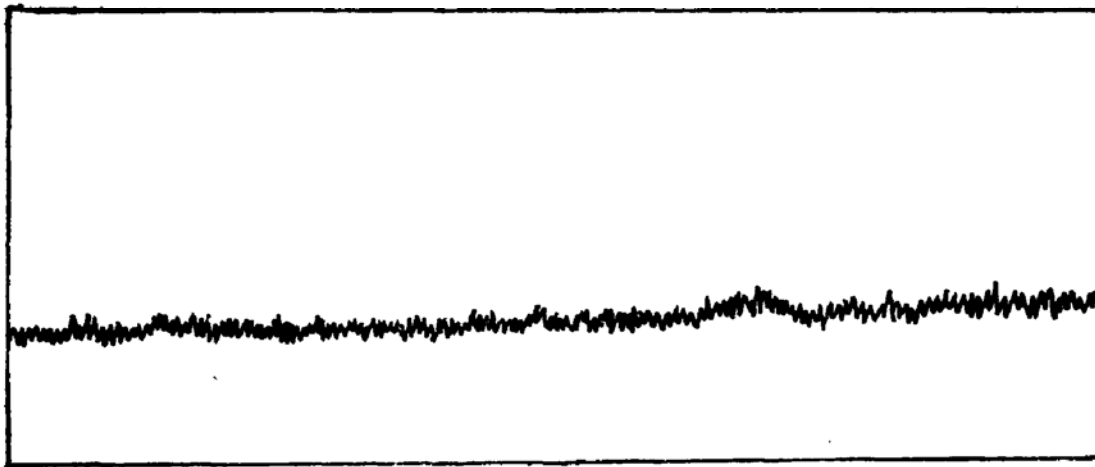


图 1 500°C 退火样品的 X 射线衍射谱

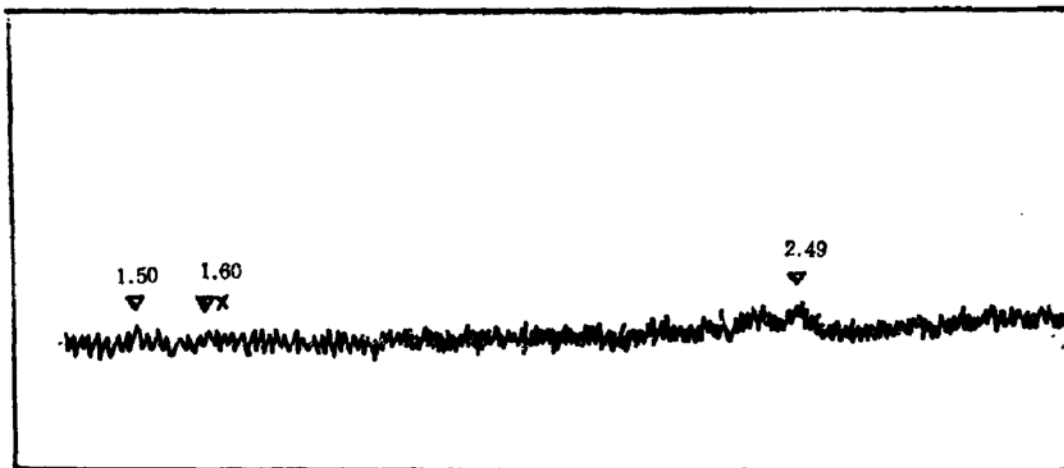
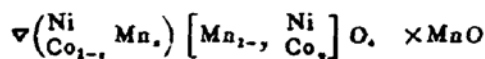


图 2 550°C 退火样品的 X 射线衍射谱



发生任何变化, 其成分为各种价态的 Co、Mn、Ni 氧化物, 结构仍为非晶态。 550°C 退火的样品出现有序区, 形成一定比例的微晶, 这时薄膜为部分微晶形 MnO 和 CoMnNi 尖晶石及非晶质的混溶体。

退火温度继续升高, 晶化现象越来越明显。 750°C 退火, 薄膜中出现明显的尖晶石结

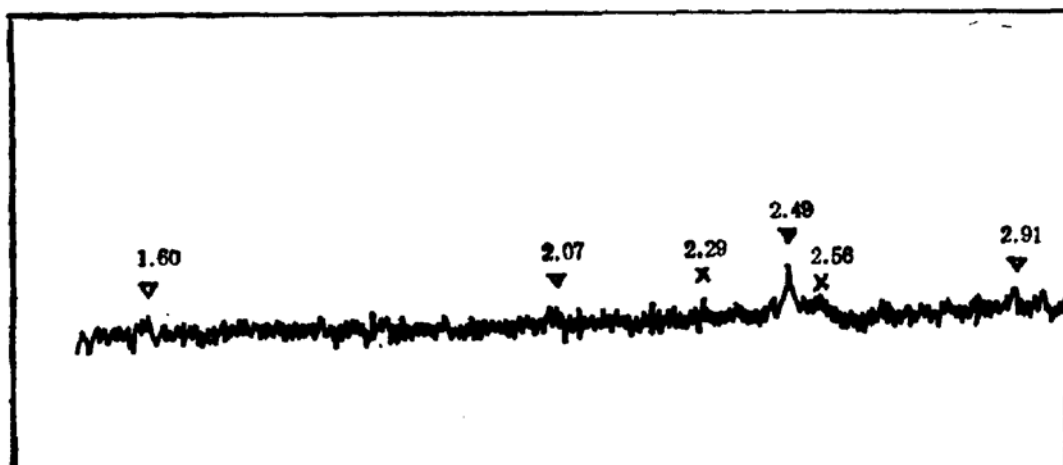


图3 750°C 退火样品的X射线衍射谱

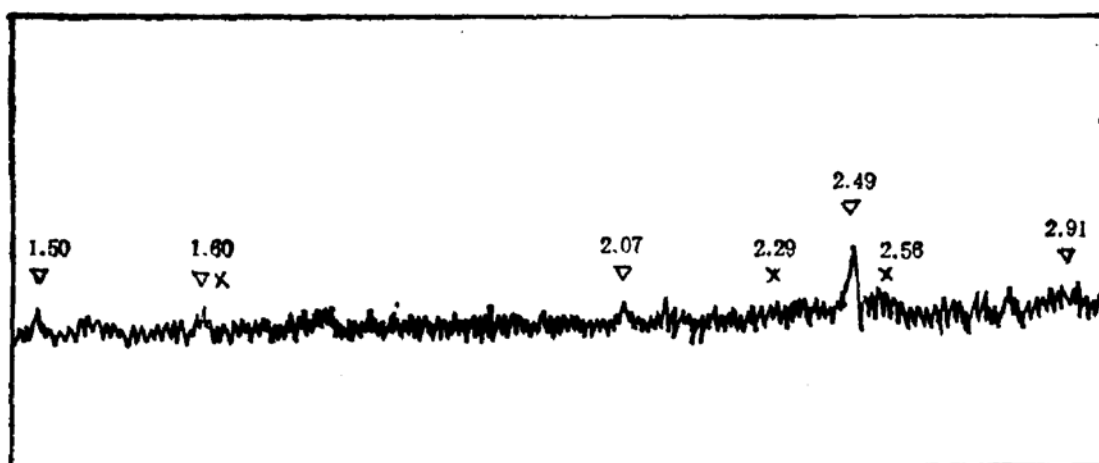
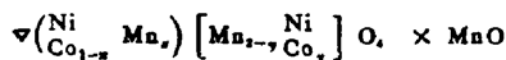
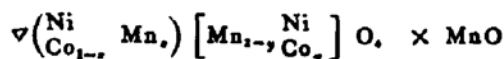


图4 850°C 退火样品的X射线衍射谱



构。由国际通用 PDF 卡片 d 值判断, 为 $\left(\begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Ni}_{1-x} \end{matrix} \text{Mn}_x \right) \left[\text{Mn}_{2-y} \text{Ni}_y \right] \text{O}_4$ 。这时薄膜为尖晶石和变价金属氧化物 MnO 的固溶体。退火温度进一步升高, 晶粒逐渐长大。1000°C 退火样品的 X 射线衍射谱出现多条 CoMnNi 尖晶石的特征谱线。1100°C 退火薄膜的 X 射线衍射谱峰位与 NiMn_2O_4 (CoMn_2O_4) 特征 d 值相符。这时薄膜的主要成分为 NiMn_2O_4 尖晶石和 CoMn_2O_4 尖晶石固溶体。

实验结果证明, 退火温度低于 550°C, 原子不可能获得足够的能量去克服势垒进行重新排列, 使薄膜产生晶化。这时发生的过程是缺陷的移动和消除, 是薄膜的结构弛豫过程。550—750°C 退火, 原子从热能中获得较大的动能, 克服势垒能力增强, 重新排列的机率增大, 薄膜中出现有序区。随着退火温度升高, 有序区扩展长大, 晶化逐渐明显, 薄膜变为 CoMnNi 立方尖晶石与 MnO 的固溶体。800°C 退火, 晶化越来越强, 且伴随有相转变发生, 部分立方尖晶石向四方尖晶石转化。1100°C 退火, 薄膜为 NiMn_2O_4 立方尖晶

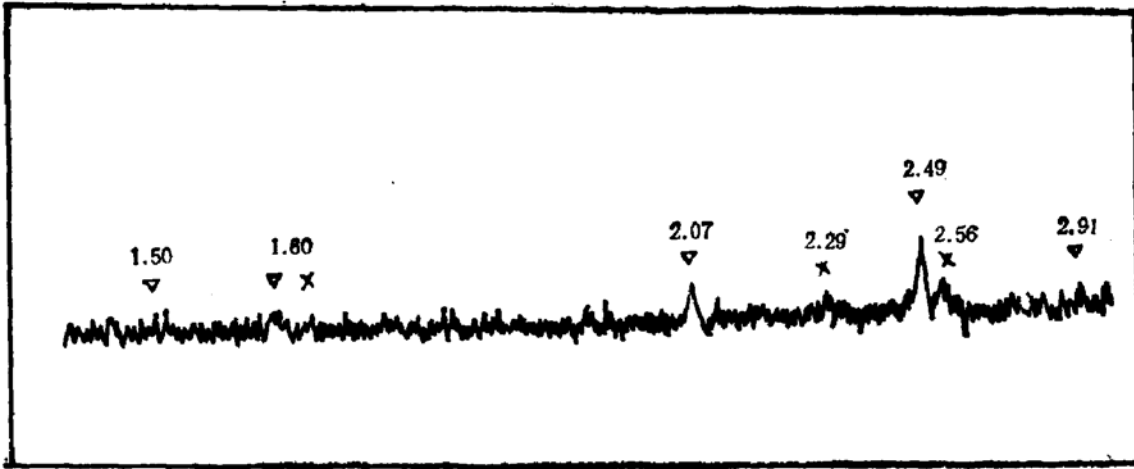


图5 1000°C 退火样品的X射线衍射谱

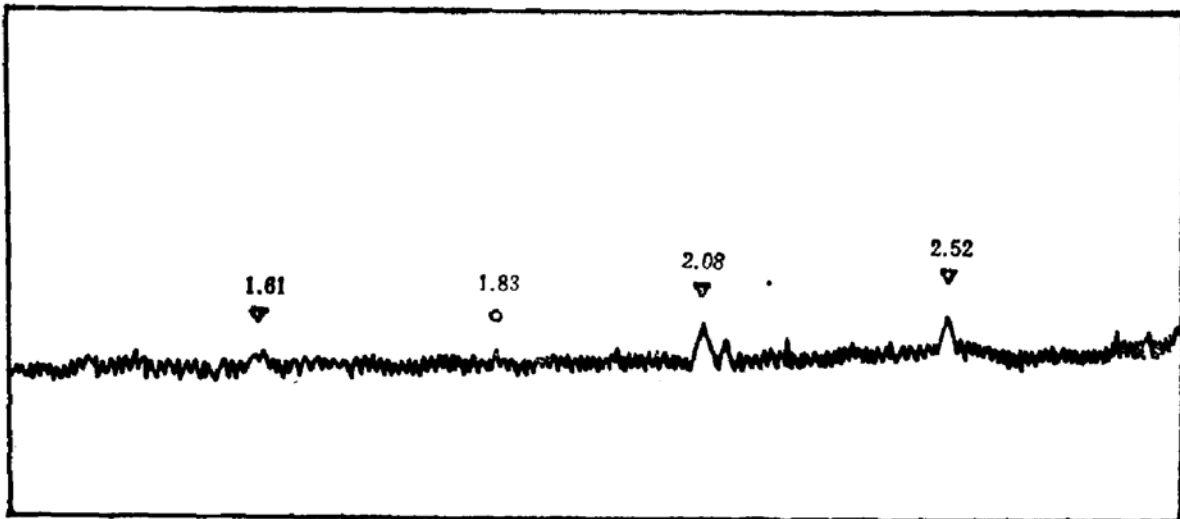
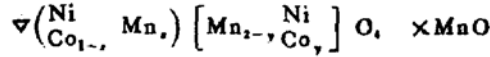
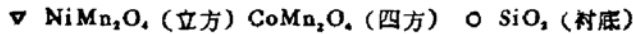


图6 1100°C 退火样品的X射线衍射谱



石和 CoMn_2O_4 四方尖晶石固溶体。可见 CoMnNi 氧化物非晶薄膜的退火包含三个过程,即低于 550°C 退火,为结构弛豫过程, $550-750^\circ\text{C}$ 退火为结构转化过程,高于 750°C 退火为尖晶石型氧化物相变过程。

退火样品的电阻与退火温度有关(如图7)。这表明薄膜电导随退火温度变化。在结构弛豫阶段,薄膜中各种缺陷的总数及其分布发生变化,其中包括拓扑缺陷的调整和化学键缺陷的移动和消除^[6,7],致使缺陷总数减少,导电性能减弱,电阻增大;结构转化阶段,薄膜发生晶化,伴随着吸氧和悬键补偿,薄膜中的立方尖晶石相 $\left(\begin{matrix} \text{Co} \\ \text{Ni}_{1-x} \end{matrix}, \text{Mn}_x \right) \left[\text{Mn}_{2-x}, \text{Ni}_x \right] \text{O}_4$ 随退火温度升高而增加;这时薄膜的电导取决于立方尖晶石中的变价离子^[8],薄膜电导随立方尖晶石成分的增加而增强,故电阻率下降。相变阶段,部分立方尖晶石向四方尖晶石转化。薄膜结构为立方尖晶石,四方尖晶石及低价氧化物的固溶体,故电导下降,电阻率

升高。随着退火温度的升高,绝大部分立方尖晶石转化为四方尖晶石, NiMn_2O_4 在高于 1100°C 温度下分解为 NiO 和 Mn_2O_3 , 四方尖晶石, 这时薄膜电导很弱, 电阻率很高。CoMnNi 氧化物非晶薄膜结构随退火温度的变化与电阻率随退火温度的变化相对应。

CoMnNi 氧化物薄膜热敏电阻的老化特性示于图 8。实验表明老化实际上是薄膜低温退火的结构弛豫过程。这一过程与时间的关系可写为 $\Delta R/R_0 = A e^{-t/\tau}$ 。式中 $\Delta R/R_0$ 为阻值相对变化, τ 为时间常数。当老化时间为 τ

时, 阻值相对变化达到稳定值的 $\frac{1}{e}$, t 为老化时间。这表明薄膜在老化过程中并不发生结构转变, 电学特性仍保持非晶半导体的固有特征。

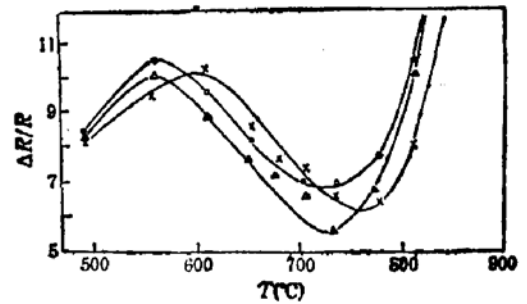


图 7 退火特性

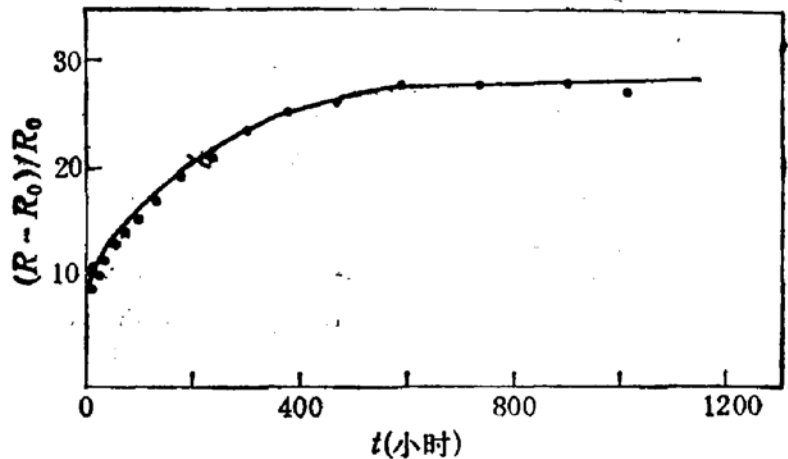


图 8 老化曲线

CoMnNi 氧化物非晶薄膜退火晶化的温度高于薄膜淀积时晶化的衬底温度。这是因为溅射粒子本身具有一定的动能, 当其到达衬底表面时, 能量分解为横向分量和纵向分量, 横向分量大于纵向分量。在衬底温度较低的情况下, 可以完成一定程度的有序排列, 生成微晶乃至多晶薄膜。薄膜在退火中晶化, 只能靠温度给以原子动能去克服势垒, 进行原子有序排列, 故需要的温度要比淀积过程中薄膜晶化的衬底温度高得多。

四、结 语

CoMnNi 氧化物非晶薄膜具有强烈的退火特性。低于 550°C 退火发生结构弛豫, 高于 550°C 退火产生晶化, 退火温度继续升高, 多晶薄膜产生相变。

CoMnNi 氧化物薄膜热敏电阻在老化温度和使用温区不发生结构转变, 元件的电学特性是稳定的。

本文中所用的 X 射线衍射谱由王天雕同志提供, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈坤基等编, 非晶半导体物理引论, p1-51, 中国学术出版社 (1987).
- [2] Kastari Lal Chopra, Inderjeet Kaur, Thin Film Device Applications, p1-13. PLENUM PRESS (1983).
- [3] 陈治明编, 非晶半导体材料与器件, p3-1-14, 陕西机械学院 (1986).
- [4] 何圣静、高莉如编, 非晶态材料及其应用, p20-29, 机械工业出版社 (1987).
- [5] 谭辉等, 科技通讯, 12 期 58(1988).
- [6] Y. Hamakawa, Amorphous Semiconductor, Amsterdam, North-Holland, p62-64 (1983).
- [7] M. H. Brodeky, Amorphous Semiconductor, Berlin, Spring-Verlag, p234-245 (1979).
- [8] 莫以豪等, 半导体陶瓷及其敏感元件 p177-230, 上海科学技术出版社 (1983).

Annealing Study of Amorphous Films of CoMnNi Oxide

Tan Hui, Tao Mingde and Han Ying

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

The annealing behavior of the Amorphous Films of CoMnNi oxide is presented. Experimental results show that the amorphous films of CoMnNi oxide have undergone a structural relaxation after annealing at temperatures lower than 550°C, and the resistivity increases. The films crystallize when they are annealed at temperatures ranging from 550°C to 750°C. The crystallinity of the films is increased with increasing of annealing temperature. The structure of the films transforms from cubic spinel into tetragonal spinel, and the resistivity increases rapidly.

KEY WORDS: Oxide amorphous film, Annealing, structure relaxation, structure Transformation, X-ray diffraction spectrum