

半金属铋薄膜导电特性和粗糙度的研究

徐建峰 张建华 李海洋* 何丕模 鲍世宁

(浙江大学物理系 杭州 310027)

Atomic Force Microscopy Study of Bismuth Films and Its Electrical Properties

Xu Jianfeng, Zhang Jianhua, Li Haiyang*, He Pimo and Bao Shining

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China)

Abstract Bismuth films, grown on mica substrate by vacuum deposition, were tentatively characterized with atomic force microscopy (AFM). Three stages of the film growth include formation of isolated 3-dimensional islands, weakly interconnected insulating network, and the conducting continuum with pinholes. The results show that the sheet resistance of the film significantly depends on the film thickness and surface roughness. The sheet resistance maximizes and stabilizes at a film thickness of $d = 2.40$ nm.

Keywords Bismuth film, Atomic force microscopy, Resistance, Roughness, Morphology

摘要 本论文利用真空镀膜方法在云母片上生长半金属 Bi 薄膜, 测量了薄膜生长厚度与电阻之间的关系, 并用原子力显微镜(AFM)研究了云母表面半金属薄膜电阻变化与薄膜粗糙度间的关系。生长初始阶段, 薄膜先形成孤立的三维小岛(典型高度 1 nm, 直径 10 nm, 间距 10 nm), 随后互相聚结形成网状结构, 薄膜不导通($R = 20$ M), 粗糙度随膜厚增加而减小。当等效厚度 $d = 1.74$ nm 时, 薄膜导通($R = 13$ M), 薄膜的形貌变为有小孔洞的连续状结构, 粗糙度在此厚度附近达到最小值然后又增大。随着薄膜继续生长, 连续状结构的厚度增加, 薄膜电阻随之迅速减小, 当 $d = 2.4$ nm 时薄膜电阻趋近于稳定值 2k。

关键词 Bi 薄膜 原子力显微镜 电阻 粗糙度 表面形貌

中图分类号: O484.5 文献标识码: A 文章编号: 1672-7126(2005)01-0026-04

近年来复合功能薄膜材料及其产品在工业上的应用非常广泛, 尤其是在电子材料与元器件工业领域中占有极其重要的地位。半金属表面及薄膜是研究量子受限理论的理想模型, 其物性研究对制备量子器件提供重要的理论指导。

半金属 Bi 有着独特的电学性质, 因为它的费密面高度各向异性, 导带和价带能量的少许交叠使得价带和导带中各自产生的空穴和电子两种载流子, 其浓度不大, 有效质量很小, 平均自由程很长, 迁移率很高^[1]。Bi 的这些特性使它被广泛应用于研究量子受限(量子阱^[2~4]和量子线^[5,6]), 磁阻^[7]和霍尔效应^[8]。量子效应如 Bi 薄膜和纳米线的半金属-半导体转变现象吸引着广泛的关注^[9,10]。此外 Bi 在超导体, 热电材料, 纳米材料和表面生长的活性

剂^[11]等方面也有重要的应用。

到目前为止, 国际上对半导体表面上 Bi 薄膜的生长模式, 电子结构, 相变, 以及 Bi 纳米线的制作^[12], 导电特性^[13]在理论和实验上都进行了广泛的研究, 但在 Bi 薄膜的结构及形貌与电学性质方面的研究较少, 本文用热蒸发沉积在云母表面上形成薄膜, 测量 Bi 薄膜的厚度、导电特性及形貌和粗糙度等物理特性, 了解它们之间的关系和生长过程。

1 实验

将 20 mm × 10 mm 的矩形云母片解理后蒸镀铝薄膜作为电极(两电极间的距离 10 mm), 用真空蒸发的方法沉积 Bi 薄膜到云母表面(如图 1 所示), 云母距蒸发钨丝约 10 cm; 真空室本底真空度优于 $1 \times$

收稿日期: 2004-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(No. 10374080)

*联系人: 教授, E-mail: phyhyli@zju.edu.cn

10^{-3} Pa。蒸发材料为纯度 99.999 % 的铋粒,沉积速率为 3.5×10^{-2} nm/min,薄膜厚度和沉积速率用晶振测厚仪来控制。在沉积的过程中用数字万用表测量 Bi 薄膜的电阻。

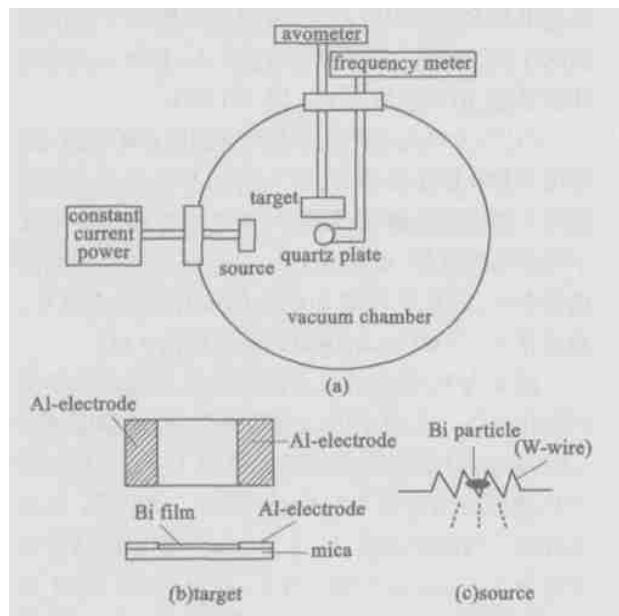


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental set up

采用中国科学院化学研究所本原纳米仪器有限公司研制的 CSPMF-3000s 型原子力显微镜 (AFM) 来测量 Bi 薄膜不同膜厚 (0.74 nm, 1.20 nm, 1.74 nm, 1.83 nm, 2.10 nm, 2.40 nm) 的表面形貌和粗糙度。AFM 的针尖材料为氮化硅,微悬臂长 200 μ m,宽 40 μ m,力常数 0.36 Nm^{-1} ;工作模式为在室温和大气环境中的接触扫描,横向分辨率 0.26 nm,垂直分辨率 0.1 nm,最大扫描范围 28 μ m,扫描区域为 459.8 nm \times 459.8 nm,扫描频率 1 Hz,图像分辨率 512 \times 512 像素。AFM 测量薄膜的表面形貌,通过离散逼近的方法计算出薄膜的粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 在真空中的电阻-厚度特性曲线

图 2 为沉积在云母基底表面 Bi 薄膜样品在真空中的电阻 (R) 与膜厚 (d) 的测量结果。从图中可以看出电阻随厚度的变化规律。图 2(a) 为 R - d 关系曲线,从图中可以看出在沉积初期 $d < 1.74$ nm,两个铝电极之间并没有导通 $R > 20$ M;当薄膜厚度 $d = 1.74$ nm 时,两个铝电极之间导通,测得电阻 12M,随后电阻迅速减小,到 $d = 1.83$ nm 时电阻

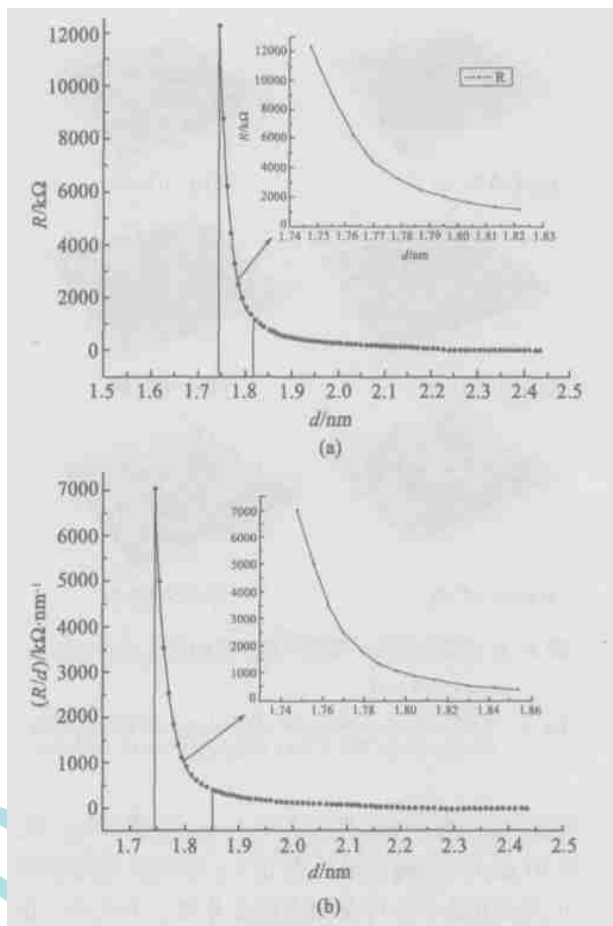


图 2 沉积在云母表面 Bi 薄膜的 R - d 和 (R/d) - d 特性曲线

Fig.2 R - d and (R/d) - d characteristics of the Bi films on mica substrate

降低为 984 k,此后电阻逐渐减小,在 $d = 2.40$ nm 后趋近稳定值 2 k。图 2(b) 为电阻变化率 R/d 与膜厚 d 的关系曲线,从图中可以看出 R/d 随厚度变小 (R/d 对应于电阻随厚度的变化率),开始阶段变化率非常大 ($d = 1.74$ nm, $R/d = 7027.75 \text{ k} \cdot \text{nm}^{-1}$), $1.74 \text{ nm} < d < 1.83 \text{ nm}$ 时变化率迅速减小, $d = 1.83 \text{ nm}$ 时变化率降低为 $625.71 \text{ k} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。随后变化率逐渐减小,在 $d > 2.40$ nm 后趋近稳定值 $0.8 \text{ k} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。

3.2 表面形貌与粗糙度

图 3 为室温下 Bi 沉积在云母表面 6 个不同厚度样品在大气中的 AFM 图像。从图中可以清楚地看到薄膜的表面特征随着沉积时间的增加而演化。

(1) 生长早期在基体表面上吸附的气相原子凝结之后,因吸附原子在其表面上扩散迁移而形成晶核。核再结合其他吸附气相原子逐渐长大形成三维小岛,在边长为 459.8 nm 的正方形云母表面上分布

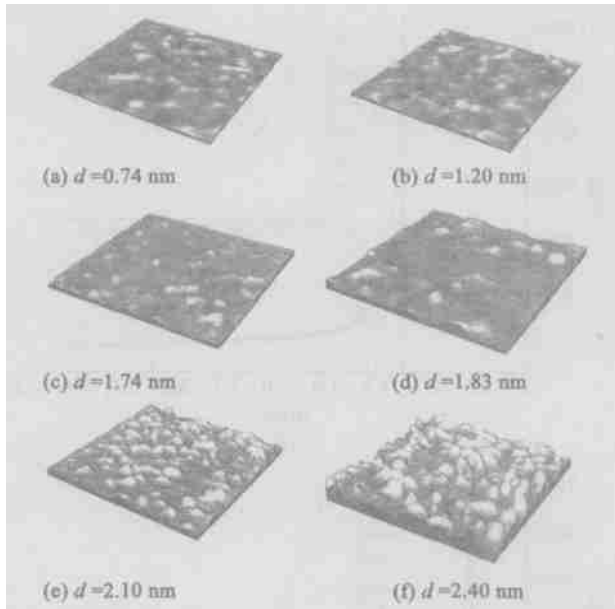


图3 Bi薄膜的表面形貌随沉积厚度的演化过程 (459.8 nm × 459.8 nm)

Fig. 3 AFM images showing the dependence of the Bi films morphologies (459.8 nm × 459.8 nm) on its thickness

着数百个三维小岛(典型高度1 nm,直径10 nm,间距10 nm)然后随着岛不断长大,岛间距离逐渐减小,最后相临小岛可互相连接合并为一个大气。新岛进一步生长,当岛的分布达到临界状态时互相聚结形成一个网状结构。在这种结构中不规则的分布着沟渠,见图3(a,b),这个过程电阻为 + ;

(2)随后,Bi继续在表面沉积,在沟渠中会发生二次或三次成核。当核长大到与沟渠边缘接触时就联并到网状结构的薄膜上。与此同时,在某些地方,沟渠被联并成桥形,并以类似液体的形式被填充。其结果是大多数沟渠消除,薄膜由沟渠状变为小孔洞的连续状结构,见图3(c),此时 $d = 1.74 \text{ nm}$,薄膜开始导通,但电阻很大 $R = 12.281 \text{ M}$;

(3)因为核或岛的联并都有类似液体的特点,能使沟渠和孔洞很快消失,再入射到基体表面上的气相原子便直接吸附在薄膜上,通过联并作用而形成不同结构的薄膜,见图3(d,e,f)。这个过程中电阻迅速变小,随着厚度增加电阻的变化率逐渐减小。最后在 $d = 2.40 \text{ nm}$ 时电阻趋近稳定值 2 k 。

图4为Bi薄膜的表面剖面图轮廓随沉积厚度的演化过程。从图中可以清楚地看到,薄膜厚度 $d = 0.74 \text{ nm}$ 时剖面线高度最大值为1.1 nm,最小值为0,薄膜为最大高度1.1 nm的孤立三维小岛,薄膜不连通。当薄膜厚度 $d = 1.20 \text{ nm}$ 时剖面线高度最大值为1.5 nm,最小值为0.1 nm,此时在三维小岛的下面形成很薄(0.1 nm)的多孔的Bi连续层,但薄膜电阻仍为 + 。当薄膜厚度 $d = 1.74 \text{ nm}$ 时,小岛最大高度增加到1.8 nm,连续层厚度增加到0.4 nm,薄膜开始导通,但电阻 $R = 12.28 \text{ M}$ 。当薄膜厚度 $d = 1.83 \text{ nm}$ 时,小岛最大高度增加到2.3 nm,连续层厚度增加到1.0 nm,电阻迅速降低为 983

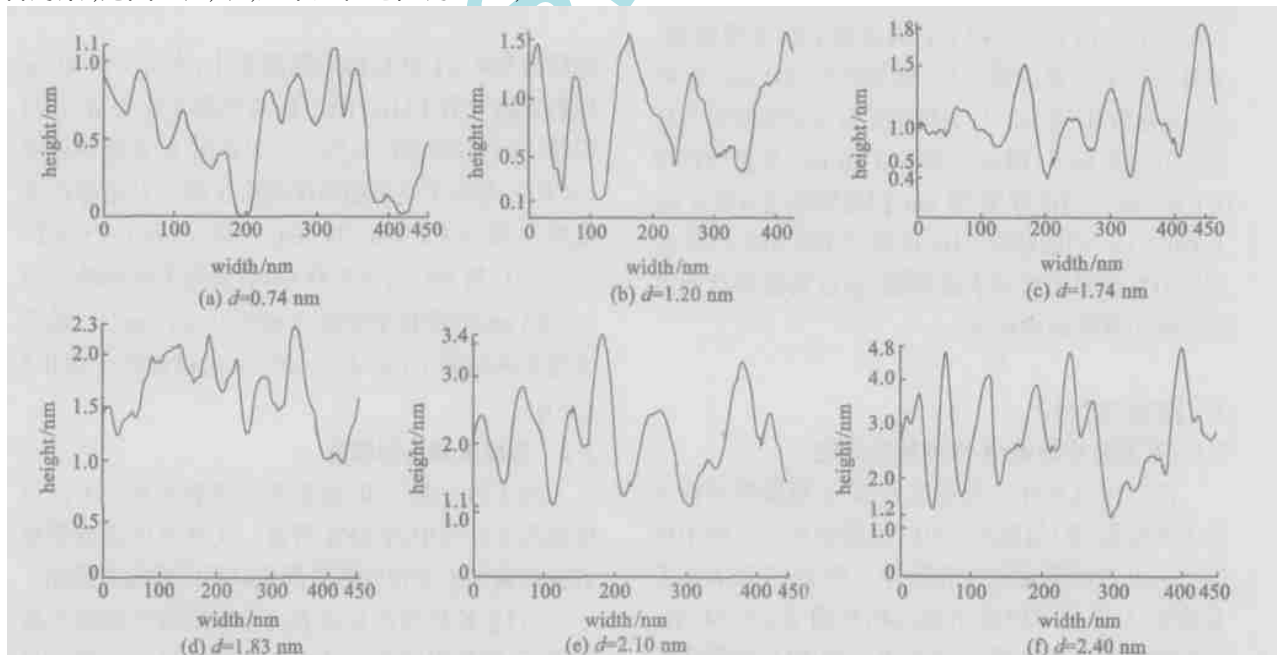


图4 Bi薄膜的表面剖面图轮廓随有效沉积厚度的演化过程

Fig. 4 The width profiles of the Bi with different effective film thickness

k。当薄膜厚度 $d = 2.10$ nm 时,小岛最大高度增加到 3.4 nm,连续层厚度略微增加到 1.1 nm,电阻降低为 160 k。最后,当薄膜厚度 $d = 2.4$ nm 时,小岛最大高度增加到 4.8 nm,连续层厚度微增到 1.2 nm,电阻降低为 2.3 k,之后趋近稳定值 2.0 k。

从图 3 中清晰地看到,在薄膜厚度增加的过程中,膜厚由 0.74 nm 增至 1.74 nm 时,表面形貌显示了平滑的趋势;其后,膜厚度继续增加,薄膜的表面形貌逐渐粗糙化,为了进一步的量化分析,对所得的 AFM 表面形貌数据用离散逼近的方法计算出了均方根粗糙度见图 5。值得指出的是,粗糙度的数值随着厚度的增加从 0.362 nm 缓慢减小到 0.159 nm,然后又迅速增加到 0.780 nm。

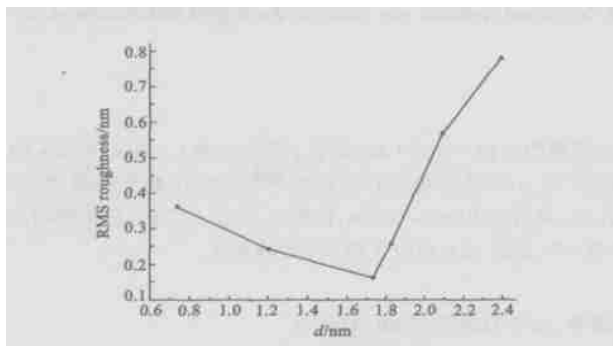


图 5 Bi 薄膜的表面粗糙度随沉积厚度的演化过程
Fig.5 Evolution of the surface roughness vs film thickness

3 结论

通过 Bi 薄膜的制备,我们能较好的控制铋薄膜的生长速度及生长条件,并通过测定晶振频率的改变,制备不同厚度的 Bi 薄膜样品。

原位电阻测量结果表明:在室温条件下,云母基底上的 Bi 薄膜的电阻随厚度增加逐渐减小,并且电阻的变化率随厚度越来越小。

AFM 测量显示,生长初始阶段,薄膜先形成孤

立的三维小岛(典型高度 1 nm,直径 10 nm,间距 10 nm),随后小岛互相聚结形成网状结构,薄膜不导通 ($R = 13$ M),粗糙度随膜厚减小。在 Bi 原子不断沉积过程中,网状结构互联形成连续层。当等效厚度 $d = 1.74$ nm 时,连续层厚度增加为 0.4 nm,薄膜导通(测得 $R = 13$ M),薄膜的形貌变为有小孔洞的连续状结构,粗糙度在此厚度附近达到最小;随着薄膜继续生长,连续层厚度随膜层增加,薄膜电阻随膜厚度迅速减小,而粗糙度随膜厚增加;当 $d = 2.4$ nm 时薄膜电阻趋近于稳定值 2 k。实验显示 Bi 薄膜底部连续层的厚度与 Bi 薄膜的导电特性密切相关,对它的原子结构和电子结构的研究是进一步了解其导电特性的关键问题。

参 考 文 献

- 1 Yang F Y, Liu K, Hong K *et al.* Science, 1999, 284: 21
- 2 Hoffman C A, Meyer J R, Bartoli F J *et al.* Phys Rev B, 1993, 48: 11431 and 1995, 51: 5535
- 3 Yu F Ogrin, Pis'ma Zh. Eksp Teor Fiz, 1966, 3: 114, JETP Lett, 1966, 3: 71
- 4 Lu M, Zieve R J, van Hulst A *et al.* Phys Rev B, 1996, 53: 1609
- 5 Liu K, Chien C L, Searson P C *et al.* Appl Phys Lett, 1998, 73: 1436
- 6 Zhang Z B, Sun X Z, Dresselhaus M S *et al.* Phys Rev B, 2000, 61: 4850
- 7 Yang F K, Hong K, Liu J *et al.* Science, 1999, 284: 1335 ~ 1337
- 8 Butenko A V, Shvarts D m. J Appl Phys, 2000, 88: 2634
- 9 Zhang Z, Ying J Y, Dresselhaus M S. J Mater Res, 1998, 13: 1745
- 10 Heremans J, Mthrush C, Zhang Z *et al.* Phys Rev B, 1998, 58: R 10091
- 11 Neelima Paul, Hidehito Asaoka. Phys Rev B, 2004, 69: 193402
- 12 Miwa R H, Srivastava G P. Phys Rev B, 2002, 66: 23531
- 13 Lin Y M, Cronin S B, Ying J Y *et al.* Appl Phys Lett, 2000, 76: 3944

(上接第 20 页)

背面刻蚀后最大 IPD、OPD 的影响。结果表明, OPD 比 IPD 大一个数量级且对参数更加敏感, 使用应力低、厚度尺寸小的掩模衬基和直径大、厚度尺寸大的 Si 片作为支撑结构将有利于减小 X 射线背面刻蚀后的最大形变。

参 考 文 献

- 1 Eric P. Cotte, R L Engelstad, E G Lovell. Proc SPIE, 1999, 3676: 429

- 2 Mikkelsen A, Engelstad R, Lovell E. Microelectron Eng, 2001, 57 ~ 58: 489
- 3 Yanof A W, Tesnick D J. Proc SPIE, 1986, 632: 118
- 4 王永坤, 余建祖, 余雷等. 微细加工技术, 2004, (3): 19
- 5 Masatoshi ODA, Shigehisa OHKI, Akira OZAWA *et al.* Jpn J Appl Phys., 1992, 31: 4189
- 6 Gerald A Dicks, Roxann L Engelstad, Edward G Lovell *et al.* Proc SPIE, 1998, 3331: 612
- 7 Shinji Tsuboi, Tsutomu Shoki, Tsuneaki Ohta *et al.* Proc SPIE, 1995, 2512: 160