

文章编号: 1004-0609(2006)04-0651-06

Co 和 Cu 薄膜电学特性和连续性特征的判据^①

范平¹, 易葵², 邵建达², 齐红基², 范正修²

(1. 深圳大学 理学院, 深圳 518060;

2. 中国科学院 上海光学精密机械研究所 光学薄膜技术研发中心, 上海 201800)

摘要: 采用离子束溅射沉积了不同厚度的 Co 膜和 Cu 膜, 利用四电极法测量了薄膜的电阻率, 从而得到了 Co 膜和 Cu 膜的电导率随薄膜厚度的变化关系。实验结果表明, Co 膜和 Cu 膜的电学特性都具有明显的尺寸效应。比较了同时考虑表面散射和晶界散射的电导理论得到的电导率公式与实验结果, 不同薄膜厚度电导率的理论结果与实验结果符合较好。提出了厚度作为金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的一个特征判据, 并利用原子力显微镜(AFM)观测了膜厚在特征厚度附近的 Co 膜和 Cu 膜的表面形貌。

关键词: Co 薄膜; Cu 薄膜; 金属材料; 电学特性

中图分类号: O 484

文献标识码: A

Electrical properties and characteristic criterion of continuity of Co and Cu thin films

FAN Ping¹, YI Kui², SHAO Jian-da², QI Hong-ji², FAN Zheng-xiu²

(1. School of Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. Research and Development Center for Optical Thin Film Coatings,

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The Co and Cu films with different thickness were prepared by ion-beam sputtering. The resistivities of films were measured by the four-probe technique. The relationships between electric conductivity and thickness of Co and Cu films are gotten. The results show that the electrical properties of Co and Cu films have obvious size effect. The comparison of the theoretical results of the model proposed by Fan with the experimental results indicates that the calculated results by theory agree well with the experimental results. The characteristic thickness was proposed to use as the characteristic criterion of the growth of metal films from discontinuous to continuous. The morphologies of surfaces of Co and Cu films near characteristic thickness were studied by atomic force microscopy (AFM).

Key words: Co thin film; Cu thin film; metallic material; electrical properties

随着各种纳米材料和纳米结构器件制备技术的迅速发展及以金属薄膜为组元构成多层金属薄膜(如巨磁电阻多层薄膜、软 X 射线多层膜)的研究发展, 人们对金属薄膜整个系统的研究产生了极大的兴趣^[1, 2]。由于各种金属超薄膜和多层膜在电子学、光电子学及各种功能材料中具有广泛的应用,

因此对金属薄膜物理性能的研究具有重要的意义^[3-5]。在多层膜结构中, 膜间界面层的情况被认为是影响软 X 射线多层膜反射率进一步提高的一个主要因素。不连续金属薄膜必将导致薄膜表面质量下降, 从而对多层膜的光学特性产生破坏性的影响^[6]。已有实验结果表明^[7], 在短波段软 X 射线多

① 基金项目: 国家高技术研究计划资助项目(2004AA847060); 深圳市科技计划资助项目(200319)

收稿日期: 2005-08-30; 修订日期: 2005-12-12

通讯作者: 范平, 教授; 电话: 0755-26536021; E-mail: fanping@szu.edu.cn

层膜所要求的最优化设计金属层薄膜厚度范围内,至今尚未发现使某种材料呈现良好连续薄膜特性的沉积方法。实现传输量子化电子信号的关键技术之一就是制取连续完整的超薄金属薄膜^[8]。对于金属薄膜最小连续膜厚的研究,文献[9]中提出用在 Rd^2 (R 是薄膜方块电阻, d 是膜厚) 随 d 变化关系曲线的极小值对应的膜厚 $d_{\min}$ 来标识金属薄膜从不连续膜转入连续膜。文献[10, 11]应用数字图像处理薄膜透射电子显微镜(TEM)的方法研究了金属的最小连续膜厚(基底刚被完全覆盖时的厚度)。但是,要得到 Rd^2 (或 ρl)随 d 变化关系曲线的极小值对 R 在 d 较薄时的测量准确度要求甚高,且厚度间隔要小。利用TEM、原子力显微镜(AFM)可以观察薄膜的结构、形貌,但要得到具体的最小连续膜厚则存在一定的困难^[9~11]。近年来,范平等^[12]提出利用薄膜的光学特性来研究金属薄膜的最小连续膜厚。但是,无论是在理论还是在实验中给出的各种材料的最小连续膜厚仍是一个有待深入的研究课题,可设计中直接引用的并不多^[7]。不少文献对一些金属材料薄膜的电学特性进行了研究^[13~18],但对通过利用薄膜的电学特性来研究金属薄膜最小连续膜厚的报道则较少。因此,对金属薄膜电学特性的尺寸效应及薄膜的连续性进行了研究,提出了更为实用的薄膜连续性电学特性特征判据,为设计和制备具有更好性能的软X射线多层膜、巨磁电阻多层金属薄膜及新一代量子干涉微型薄膜器件提供比较全面的理论和实验基础,对短波长X射线薄膜、各种超薄和超晶格薄膜性能的研究和改进具有重要的意义,对金属薄膜生长的理论基础有一定的推动作用。

离子束溅射沉积工艺与热蒸发相比,具有粒子能量高、成膜质量好等优点。且由于可以将沉积速率控制到较慢的状态,易于监控整个沉积过程,这使得它在薄膜的岛状态生长、低损耗薄膜以及在优质超薄膜沉积等研究中成为一个十分理想的成膜手段^[9~11]。Co和Cu都是软X射线多层膜中金属层薄膜的常用材料。人们对Cu膜的电学特性有所研究^[12],但对Co膜的电学特性研究未见报道。为了充分了解金属薄膜的特性,本文作者采用离子束溅射沉积了不同厚度的Co膜和Cu膜,利用四电极法测量了薄膜的方块电阻,从而得到了Co膜和Cu膜的电导率随薄膜厚度变化的关系曲线。实验结果显示,Co膜和Cu膜的电学特性具有明显的尺寸效应。比较了表面散射和晶界散射的电导理论得到的电导率公式与实验结果,得出的理论结果与实验结

果符合得较好^[19]。根据金属薄膜的电学特性,对薄膜连续性判据进行了研究,提出了一个更为实用的特征厚度作为金属薄膜的生长从不连续膜进入连续膜的特征判据,并利用原子力显微镜观测膜厚在特征厚度附近的Co膜和Cu膜的表面形貌。

1 实验

离子束溅射沉积系统中Kaufman型离子源产生的氩离子束用中和器产生的电子中和后,以 60° 入射到金属靶上,溅射出金属原子或原子团沉积在基片上形成薄膜。在实验中,扩散泵抽运的真空室的直径为400 mm。Kaufman型离子源的口径为100 mm,为宽束聚焦离子源,焦距为150 mm,输出离子能量可达1.5 keV,束流可达150 mA。Co靶或Cu靶固定在水冷工作台上。基片采用厚度为1 mm、直径为30 mm的K9玻璃,其清洗采用超声波化学清洗法,镀膜时基片温度为室温。为改善薄膜的均匀性,在镀膜过程中基片是旋转的。沉积Co膜时:本底真空为2.8 mPa,溅射过程中的Ar气压力为28 mPa,工艺参数分别为灯丝5 V、8.5 A,阳极59 V、1.1 A,加速栅为40 V、22 mA,屏栅为500 V、50 mA,中和器为7 A。沉积Cu膜时本底真空为2.9 mPa,溅射过程中的Ar气压力为24 mPa,工艺参数分别为灯丝5 V、9 A,阳极61 V、1.1 A,加速栅40 V、23 mA,屏栅500 V、50 mA,中和器7 A。沉积速率是由测得的厚度除以时间来确定。厚度的测量采用AlphaStep 500台阶仪,该仪器标定的纵向分辨率为0.5 nm。使用正方形四点探针法测量了薄膜的方块电阻,通过计算得到薄膜的电导率。

2 结果与讨论

图1所示为Co膜和Cu膜的电导率与膜厚的关系。由图1可以看出,当Co膜的厚度小于6 nm时,电导率很小,表现非金属性质;当Co膜的厚度为6~15 nm时,电导率随膜厚增加而急剧增大,表现出非金属-金属过渡性质;当Co膜的厚度大于15 nm时,电导率随膜厚增加而缓慢增大,直至趋于一定值,薄膜表现为金属性质。当Cu膜的厚度小于12 nm时,电导率很小,表现非金属性质;当Cu膜的厚度为12~35 nm左右时,电导率随膜厚的增加急剧增大,表现出非金属-金属过渡性质;

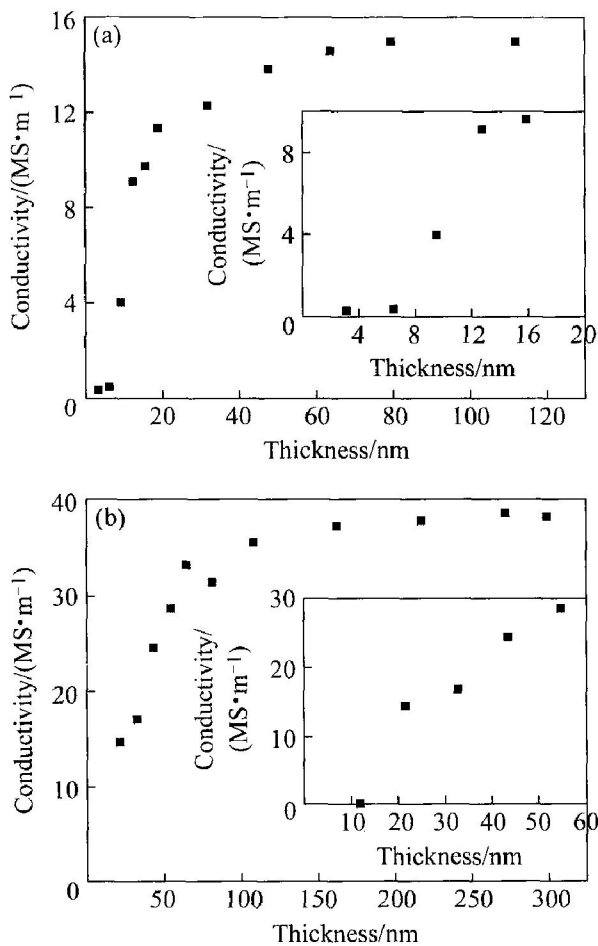


图 1 薄膜的电导率与膜厚的关系

Fig. 1 Relationship between electric conductivity and thickness of thin films

(a) —Co; (b) —Cu

当 Cu 膜的厚度大于 35 nm 时, 电导率随膜厚增加而缓慢增大, 直到趋于一定值, 薄膜表现为金属性质。以上结果显示, 金属 Co 膜和 Cu 膜的电学特性具有明显的尺寸效应, 且在薄膜生长过程中, 物理性能经历了介质状态、过渡状态和金属状态 3 个阶段。

本文作者从 Boltzmann 方程出发, 提出了一个新的模型: 考虑 Boltzmann 方程中的非线性项, 将晶界散射的影响归入这个非线性项, 并同时考虑表面散射, 初步建立了同时考虑表面散射和晶界散射金属薄膜的电输运理论, 弥补了 F-S 理论等现有金属薄膜输运理论的不足, 并求出了电导率公式^[19]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{3\lambda}{4d} \right) \cdot \left[1 - p \exp\left(-\frac{\zeta d}{\lambda}\right) \right] \exp(-d/\lambda) \right\} \quad (1)$$

式中 p 为考虑表面散射的参量; ζ 为考虑膜厚方向的晶界的散射的参量。 λ 、 σ_{∞} 基于实验结果估算得出, p 、 ζ 则根据实验结果拟合给出。

由图 1 中 Co 膜和 Cu 膜的电导率与膜厚的关系还可看出, Co 膜和 Cu 膜经历了薄膜结构由不连续膜到连续膜的 3 个阶段: 岛状膜、网状膜、连续膜阶段, 分别相对应前述的介质状态、过渡状态和金属状态。在薄膜沉积过程初期, 岛不断长大, 虽然岛对基底的覆盖面逐渐增大, 由于岛之间没有接合, 薄膜的电导率极小。当薄膜沉积过程进一步发生岛的接合时^[20], 很多岛接合起来形成随机走向的通道, 各通道间为裸露基底的空间, 薄膜形成进入网状膜阶段。初期, 这些通道较窄, 空间较大, 通道形成很迅速, 同时薄膜的电导率迅速增加。形成网络后, 通道形成速度减慢, 通道加宽, 基底裸露空间变小, 这种网络中含有大量空洞^[20], 空洞逐渐被填充, 达到连续膜初期, 这时薄膜电导率随膜厚增加而缓慢增大。继续蒸积, 薄膜厚度增加, 最终形成均匀连续膜, 这时金属薄膜电导率也不断随薄膜厚度增大而变化。通常以为 90% 或者更多的基底被覆盖, 仅有很窄的沟道形成的空洞时, 薄膜的形成过程进入了连续膜阶段^[20]。文献[9]中提出以 Rd^2 随 d 变化关系曲线的极小值对应的膜厚 ($d_{\min}$) 来标识金属薄膜从不连续膜转入连续膜, 但是, 要得到 Rd^2 (或 ρl 随 d 变化关系曲线的极小值对 R 在 d 较薄时的测量准确度要求更高, 厚度间隔要求更小, 因此有时对曲线的极小值较难判断。从图 1 中 Co 膜和 Cu 膜的电导率与膜厚的关系可看出, 当 Co 膜的厚度大于 12 nm 时, 电导率随膜厚增加而缓慢增大, 直至趋于一定值; 当 Cu 膜的厚度大于 30 nm 时, 电导率随膜厚的增加而缓慢增大, 直至趋于一定值。

图 2 所示为不同膜厚薄膜电导率的实验值与理论值的比较。由图 2 可看到, 当 Co 膜的厚度大于 10 nm 时, 理论值与实验结果符合得很好。当 Cu 膜的厚度大于 25 nm 时, 理论值与实验值非常吻合。结果表明, 由本文作者提出的同时考虑表面散射和晶界散射的电导理论得到的电导率公式适用于过渡状态和金属状态特别是金属状态范围。

图 3 所示为利用四电极法测量 Co 和 Cu 膜的电阻率而得到的 ρl 随 d 的变化曲线。由图 3 可以看出, 图 3(a) 中极小值对应的 Co 膜厚 $d_{\min}$ 为 12 nm 左右; 图 3(b) 中极小值对应的 Cu 膜厚 $d_{\min}$ 约为 25~40 nm。因此, 提出一个更为实用的薄膜连续性判据: 当金属薄膜电导率 σ 达到离该薄膜很厚时的电导率 σ_{∞} 的 $1/e$ (约 36.8%) 时, 金属薄膜进入连续膜阶段, 这一特征判据对应的厚度薄膜 d_0 作为金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的一个特征厚

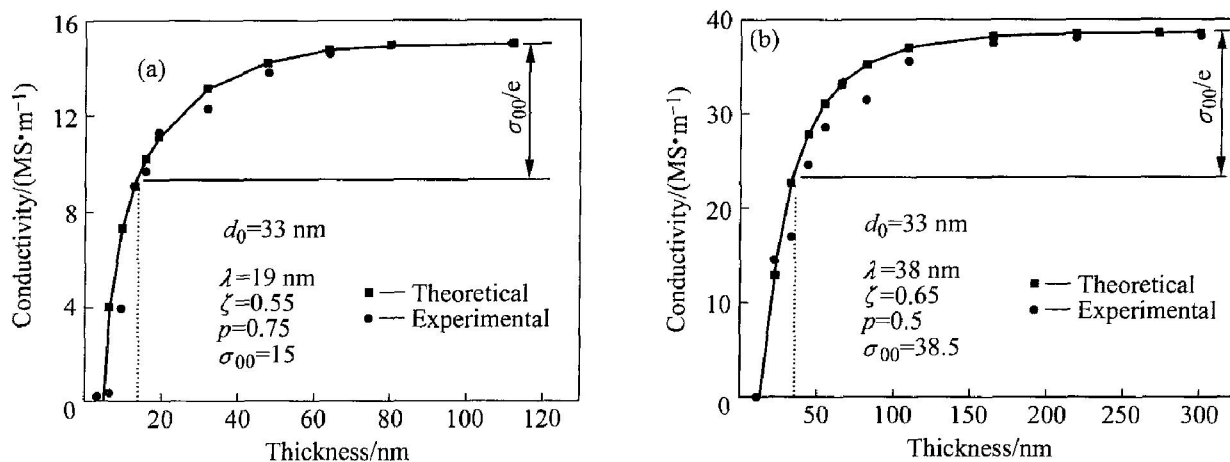
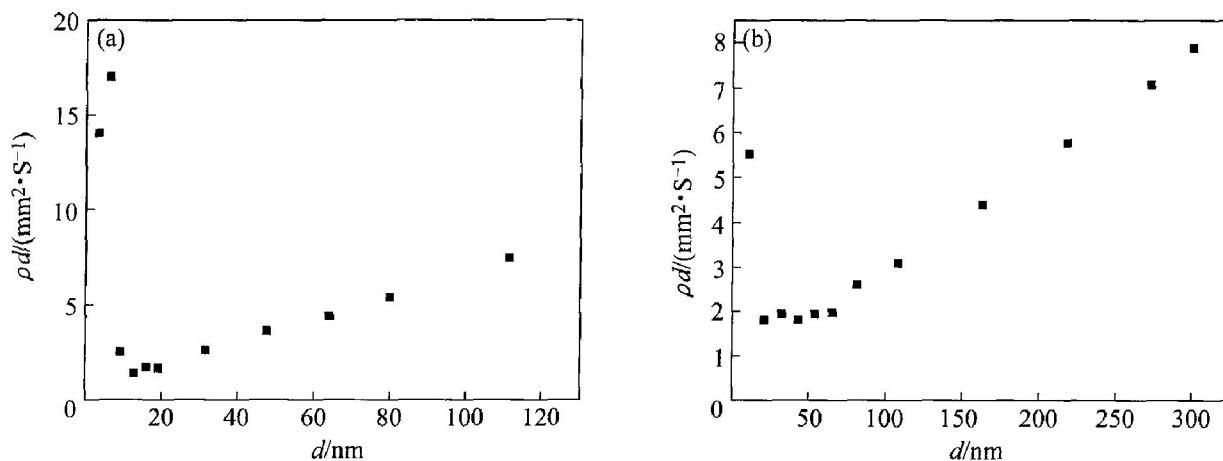


图 2 不同厚度薄膜电导率的实验值与理论值的比较

Fig. 2 Comparison of experimental and theoretical value of electric conductivity for thin films with different thicknesses (d_0 is the characteristic thickness)

(a) —Co; (b) —Cu

图 3 薄膜的 ρd 随 d 的变化曲线Fig. 3 Change curves of ρd with d for thin films

(a) —Co; (b) —Cu

度。这时, $\alpha = \sigma_{\infty}(1 - 1/e)$, 在已知各参量的情况下, d_0 可由式(1)求出。图 2 根据这一特征判据标明了 Co 膜的特征厚度为 12 nm, Cu 膜的特征厚度为 33 nm, 与文献[12]中利用金属薄膜的光学特性判据得到的结果一致。本文作者提出的薄膜连续性电学特性判据对实验数据只要求较厚膜时的电导率值, 因此应用比较方便。

利用本研究得到的金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的转变厚度作为参考, 通过型号为 SPA300HV 的原子力显微镜 (AFM) 观察厚度在转变厚度附近的 Co 膜和 Cu 膜的表面形貌。图 4 所示为利用 AFM 观测膜厚分别为 9.6、12.8 和 19.2 nm 时 Co 膜和膜厚分别为 21.8、32.8 和 43.7 nm 时 Cu 膜的表面形貌。由图 4 可看出, Co 膜膜厚在

12.8 nm 和 Cu 膜膜厚在 32.8 nm 时, 表面形貌仅有很窄的沟道形成的空洞, 已出呈现为连续薄膜的表面形貌。

3 结论

1) Co 膜和 Cu 膜的电学特性都有明显的尺寸效应, 它们的生长过程物理性能都经历了介质状态、过渡状态和金属状态 3 个阶段。

2) 本研究的实验结果与作者提出的同时考虑表面散射和晶界散射的电导理论得到的电导率公式的理论结果在网状膜和连续膜时符合得很好。

3) 提出了一个薄膜连续性的电学特性特征判据: 将金属薄膜电导率达到该薄膜较厚时的电导率

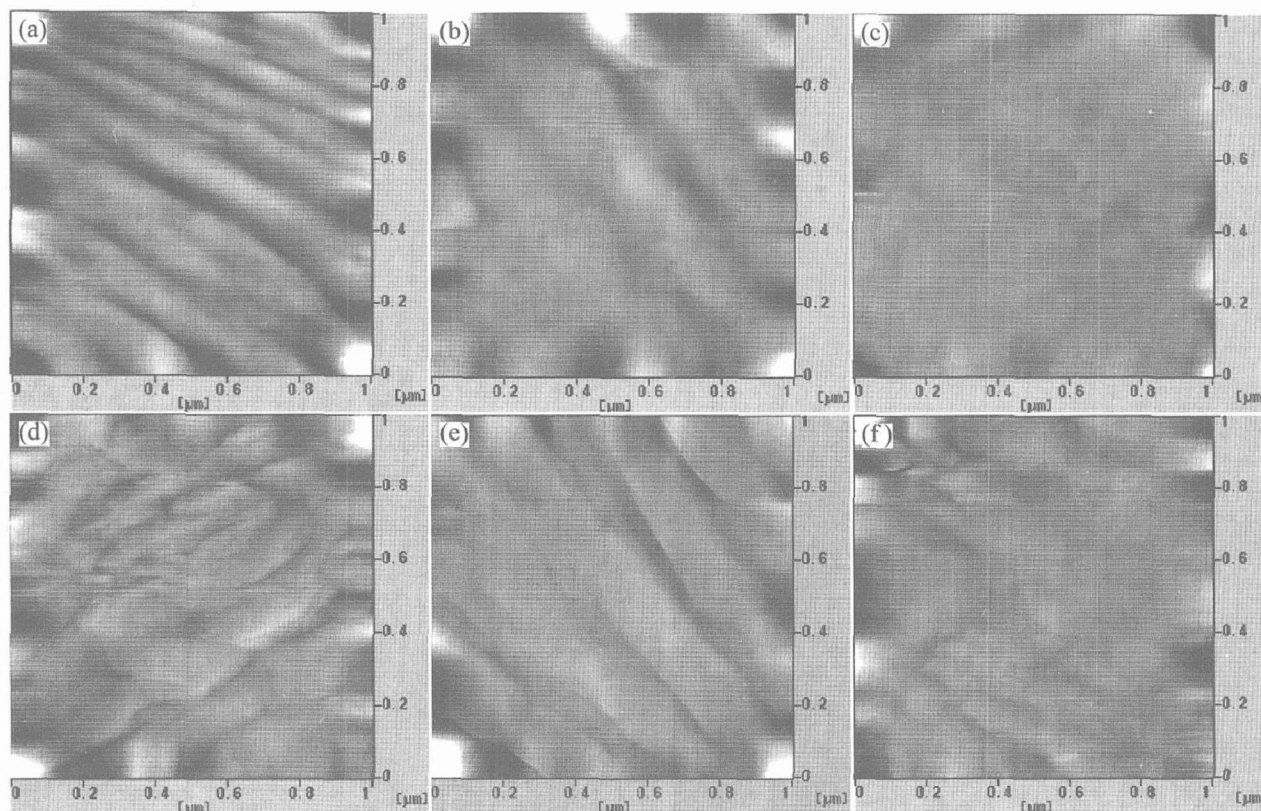


图 4 不同厚度 Co 膜和 Cu 膜的 AFM 形貌

Fig. 4 AFM topographies of Co and Cu films with different thicknesses

(a) —Co, 9.6 nm; (b) —Co, 12.8 nm; (c) —Co, 19.2 nm;
(d) —Cu, 21.8 nm; (e) —Cu, 32.8 nm; (f) —Cu, 43.7 nm

(约 63.2%) 所对应的厚度作为特征厚度, 该厚度可认为是金属薄膜生长从不连续膜进入连续膜的一个特征判据。

REFERENCES

- [1] Sheng L, Xing D Y. Path-integral approach to the quasiclassical theory for giant magnetoresistance in magnetic multilayers[J]. Phys Rev B, 1994, 50(2): 1001 - 1007.
- [2] 董正超, 盛 利, 邢定玉, 等. 金属薄膜的量子输运理论[J]. 物理学报, 1997, 46(3): 568 - 578.
DONG Zheng-chao, SHENG Li, XING Ding-yu, et al. Quantum transport theory in metallic films[J]. Acta Physica Sinica, 1997, 46(3): 568 - 578.
- [3] 季 航, 赵特秀, 王晓平, 等. 磁控溅射 Mo 薄膜电阻率的原位研究[J]. 物理学报, 1993, 42(8): 1340 - 1345.
JI Hang, ZHAO Te-xiu, WANG Xiao-ping, et al. An in situ study of electrical resistivity of magnetron sputtering Mo film[J]. Acta Physica Sinica, 1993, 42(8): 1340 - 1345.
- [4] 杜 昊, 白雪东, 肖金泉, 等. 超薄 Ti 膜吸收率的尺寸效应[J]. 材料研究学报, 2001, 15(2): 215 - 218.
DU Hao, BAI Xu-dong, XIAO Jin-quan, et al. Size effect of the absorptance of the ultrathin titanium films [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2001, 15(2): 215 - 218.
- [5] 唐兆麟, 黄荣芳, 闻立时. 超薄金属膜电阻率尺寸效应[J]. 材料研究学报, 1997, 11(4): 438 - 440.
TANG Zhao-lin, HUANG Rong-fang, WEN Li-shi. Mechanism of size effect of electric conductivity in ultrathin metal film [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11(4): 438 - 440.
- [6] 邵建达, 易 葵, 范正修, 等. 不连续金属薄膜对短波长软 X 射线多层膜反射特性的影响[J]. 中国激光, 1998, A25 (4): 309 - 312.
SHAO Jian-da, YI Kui, FAN Zheng-xiu, et al. The reflection performances of soft X-ray multilayers for the shorter wavelengths with discontinuous metal layers [J]. Chinese J Lasers, 1998, A25 (4): 309 - 312.
- [7] 邵建达, 易 葵, 范正修, 等. 短波长软 X 射线多层膜高级次峰设计与制备 [J]. 物理学报, 1997, 46 (11): 2258 - 2266.
SHAO Jian-da, YI Kui, FAN Zheng-xiu, et al. Design of soft X-ray multilayers for shorter wavelengths [J]. Acta Physica Sinica, 1997, 46(11): 2258 - 2266.

- [8] 刘金声. 离子束溅射沉积薄膜技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- LIU Jinsheng. Ion Beam Deposition Film Technology and Application[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2003.
- [9] Evans B L, Xu S. The nucleation and growth of thin films[J]. Proc SPIE, 1990, 1324: 90 - 102.
- [10] Xu S, Evans B L. Nucleation and growth of ion beam sputtered metal films[J]. J Mater Sci, 1992, 27 (11): 3108 - 3117.
- [11] Xu S, Evans B L, Flynn D I, et al. The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing[J]. Thin Solid Films, 1994, 238(1): 54 - 61.
- [12] 范平, 齐红基, 易葵, 等. 离子束溅射沉积 Co 膜光学特性的尺寸效应研究[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(2): 100 - 104.
- FAN Ping, QI Hongji, YI Kui, et al. Size effect of the optical properties of ion beam sputtering deposited Co films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2004, 24(2): 100 - 104.
- [13] Kinbara A, Ueki K. Hall coefficient in vacuum-deposited copper films[J]. Thin Solid Films, 1972, 12(1): 63 - 66.
- [14] Reynolds F W, Stilwell G R. Mean free path of electrons in evaporated metal films[J]. Phys Rev, 1952, 88(2): 418 - 419.
- [15] Mayasdas A F. Intrinsic resistivity and electron mean free path in aluminum films[J]. J Appl Phys, 1968, 39(9): 4241 - 4245.
- [16] Aaraj S, Oliver B F, Michalak J T. Effect of grain boundaries on the electrical resistivity of high-purity iron at 4.2 K[J]. J Appl Phys, 1967, 38(4): 1676 - 1677.
- [17] Pattabi M, Rao K M. Electrical behaviour of discontinuous silver films deposited on softened polypyrrolidine substrates[J]. J Phys D: Applied Physics, 1998, 31(1): 19 - 23.
- [18] Das V D, Soundararajan N. Size and temperature effects on the thermoelectric power and electrical resistivity of bismuth telluride thin films[J]. Phys Rev, 1988, B37(9): 4552 - 4559.
- [19] Fan P, Yi K, Shao J D, et al. Electrical transport in metallic films[J]. J Appl Phys, 2004, 95(5): 2527 - 2531.
- [20] 薛增泉, 吴全德, 李浩. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991.
- XUE Zeng-quan, WU Quan-de, LI Hao. Physics of Thin Film[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1991.

(编辑 李艳红)