

楔形 Al 薄膜的物理特性^{*}

陶向明 劳燕锋 叶全林 金进生 焦正宽 叶高翔

(浙江大学物理系 杭州 310028)

(2001 年 3 月 12 日收到 2001 年 5 月 21 日收到修改稿)

采用真空蒸镀方法,利用液体衬底在沉积过程中的扩散,形成了沉积在玻璃表面的楔形铝薄膜,并研究了它的结构和 $I-V$ 特性.实验表明,楔形铝薄膜的斜率仅 10^{-6} — 10^{-7} ,具有与一般非平整薄膜不同的 $I-V$ 特性,其非平整效应不能用普通的非平整薄膜的 RRN 理论模型来解释.

关键词:楔形铝薄膜

PACC:7390,7360D

1 引 言

纳米微粒具有许多独特的性质,由它构成的纳米薄膜也表现出与常规薄膜不同的性质^[1-3].迄今为止,已有很多有关固体基底上的纳米薄膜的研究,但沉积在液体基底上的纳米薄膜的性质还很少见有报道.因此,我们希望通过在这一类衬底上沉积的金属薄膜的研究,发现一些新的性质和现象.

其实早在几年前,人们在研究以固体为基底的薄膜系统的同时,已经开始探索用其他类型的基底来制备薄膜,如在液体基底上沉积薄膜^[4,5].实验发现,沉积在液体基底的薄膜有很多奇特的物理现象,虽然有些现象目前未能解释清楚,但可以肯定这些奇特的现象都与液体基底有关.因此,我们可在液体基底上制备一些新型薄膜,如非平整薄膜等.

根据通常的无规电阻网络模型^[6],当流经逾渗系统的电流的频率趋于零时,即三次谐波系数 $B = B_0$ 时,样品的电阻

$$R = R_0 + B_0 I^2, \quad (1)$$

其中 R_0 为零电流下系统的总电阻.人们在研究硅油表面 Ag 膜的 $I-R$ 特性时^[7]发现,当电流较小时, $R(I)$ 关系满足(1)式.这种非线性的 $R(I)$ 关系类似于其他逾渗薄膜系统^[8,9],这表明此时系统的焦耳热效应仍是主要的.当电流继续增大,超过临界电流 I_c 时,在短时间内电阻出现涨落,最后变成无穷大.

这主要是因为高电流通过薄膜中的微桥和团簇时使样品温度突然升高,液体基底的黏滞性迅速下降,逾渗系统中的桥和团簇开始熔断,从而导致明显的无规电阻涨落,且呈现出奇特的逾渗结构和反常的三次谐波系数及临界电流指数.这表明电流在不同结构薄膜中的传导机制是不同的,它取决于薄膜的微结构,而薄膜的微结构与薄膜的制备方法、沉积基底密切相关.因此,我们期望用具有很强的扩散和流动特性的液体做基底来制备新型薄膜,并研究其相关的物理特性.

本文研究了沉积在玻璃衬底上的楔形铝(Al)薄膜的 $I-V$ 特性,结合 X 射线测量结果,发现这种新型的楔形薄膜为纳米结构,具有与一般非平整薄膜不同的 $I-V$ 特性,其非平整效应不能用普通的非平整薄膜的 RRN 理论模型来解释.

2 实验方法

样品用真空蒸发方法在室温下制备.先将一小滴纯净的扩散泵硅油(DOW CORNING 705,室温下蒸气压小于 10^{-8} Pa)置于载玻片上,将其放入真空中,固定在蒸发源的上方.为了保证在沉积过程中液体衬底不会被蒸发源明显加热,衬底与蒸发源之间应保持较大的距离,本实验中此距离为 20 cm.当真空中气压降为 $p = 1 \times 10^{-3}$ Pa 以下后,蒸发开始.蒸发材料 Al 的纯度为 99.999%.薄膜的名义厚度及其沉积速率由石英晶振测厚仪(ULVAC CRTM-8000)

^{*} 国家自然科学基金(批准号:19874016)资助的课题.

控制.样品制好后,将其从真空室中取出,用丙酮将玻璃表面的硅油和硅油表面的 Al 膜一并冲洗干净,即得到楔形铝膜.样品的结构如图 1 所示.将楔形薄膜样品雕刻成带状,并保证带状薄膜两端的高度差小于 5%,如图 2 所示.用四引线法测量薄膜的 I - V 特性.用 X 射线衍射仪测定样品的晶态.

3 实验结果

3.1 楔形铝薄膜的阻温特性

图 3 为楔形铝薄膜电阻(R)—温度(T)曲线.从

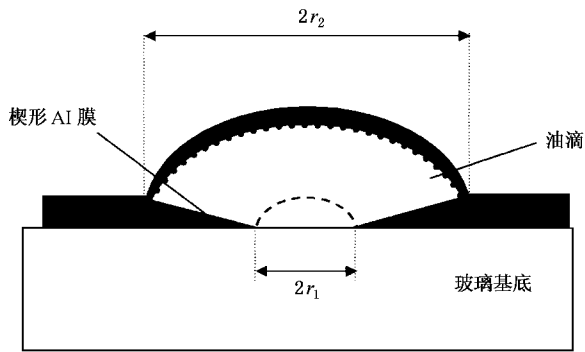
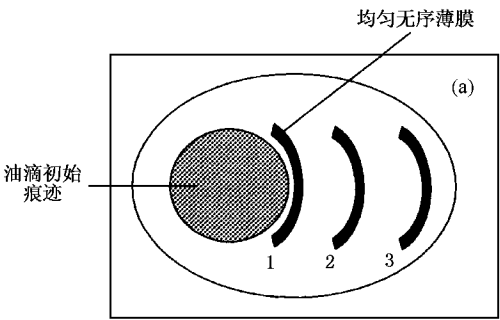


图 1 Al 膜生长结构图(---为油滴沉积前的痕迹;...为油滴沉积后的痕迹)

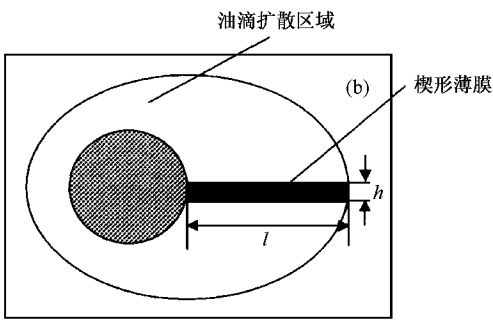


图 2 雕刻完成的样品 (a)均匀无序薄膜($d_1 = 4.0 \pm 1.0$ nm, $d_2 = 7.4 \pm 1.0$ nm, $d_3 = 15.0 \pm 1.0$ nm)(b)楔形薄膜($l = 25.0$ nm,宽度 $h = 0.70$ nm, $d = 20$ nm)

图可以看出,电阻随温度的变化规律与常规粗晶基本相似.其差别在于电阻高于常规材料(见图 3(a)).电阻温度系数强烈依赖于颗粒尺寸,当颗粒尺寸小于某一临界尺寸(电子平均自由程)时,电阻温度系数由正变负(见图 3(b)).这个结果和金属纳米材料的电学特性一致.我们知道,大块金属具有不同颜色的光泽,是因为它们对不同波长的光的反射和吸收能力不同.当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米微粒几乎都呈黑色,它对可见光的反射率极低,这种对可见光低反射率,强吸收率导致粒子变黑.而我们样品的颜色正是黑色的.这与金属纳米材料所呈的颜色也是一致的.且我们已经知道流动液面上真空蒸镀法是可以制备出金属纳米材料的.为了进一步证实我们的结果,我们测定了样品的结构,如图 4 所示.从图可以看出,样品的结构为非晶态,与纳米材料的 X 射线行为完全一致.另外,我们对样品进行了 SEM 分析,分析表明样品微粒的尺寸确实是纳米量级的^[10].

3.2 样品的 I - R 特性

图 5 为两个均匀无序薄膜样品的 I - R 曲线.图 5(a)和(b)分别对应图 2(a)中的“1”、“3”号均匀无序薄膜.从图 5 中可以看出,当电流很小时($0 < I < 0.5$ mA),电阻 R 随电流 I 的增加急剧下降,图 5(a)和(b)中的 dR/dI 分别约为 $700 \Omega/\text{mA}$ 和 $0.5 \Omega/\text{mA}$.这种 I - R 特性完全不同于其他薄膜系统.在图 5 中,随着电流的继续增大, dR/dI 趋于零,然后又缓慢地由零变成正值(如图 6).最后,当电流增大到一定值时,电阻会出现一个很大的涨落,此时薄膜的微结构已完全被焦耳热效应破坏了.另外,从图 5 还可看出, R 和 dR/dI 的值的第一次和第二次测量结果均无变化,且大气中和真空中的测量值也极其吻合,因此图 5 的 I - R 特性是一种可逆行为,这与薄膜的微结构一致.

我们认为图 5、图 6 所示的非线性 I - R 特性主要是由该新型楔形薄膜的特征微结构引起的,因为其他类型的薄膜并没有呈现这种特性.在楔形薄膜的

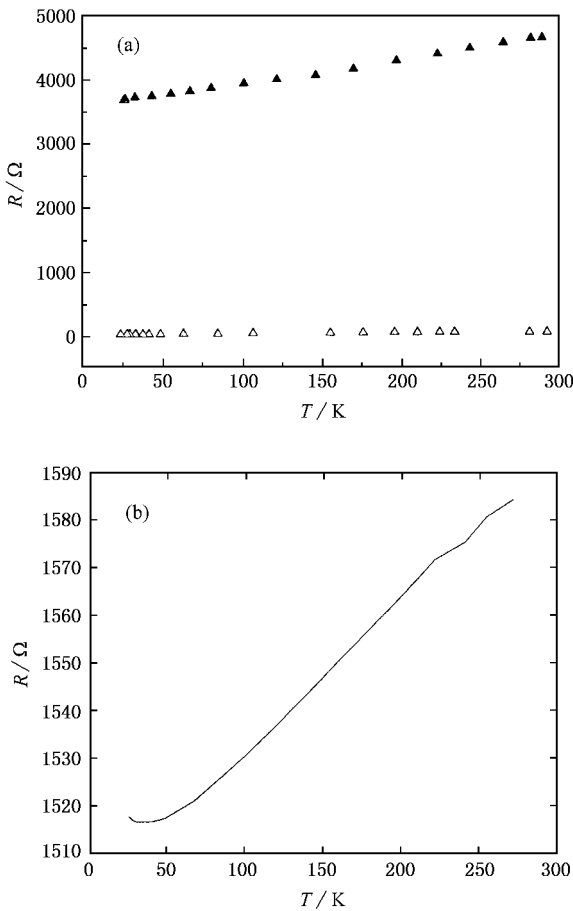


图 3 楔形铝薄膜的电阻温度曲线 $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ $f = 0.005 \text{ nm/s}$ $\beta = 10^{-5} \text{ rad}$

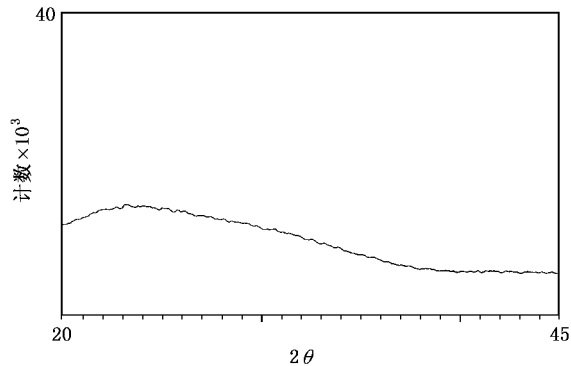


图 4 楔形铝薄膜的 X 射线图 ($P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ $f = 0.005 \text{ nm/s}$ $\beta = 10^{-5} \text{ rad}$)

沉积过程中,当沉积在玻璃表面的 Al 原子被油覆盖时,Al 原子的热运动能量立即消失,且 Al 原子的扩散会受到油分子的阻挡,这样沉积在玻璃上的 Al 原子在还没有运动到能量最稳定处就停止了.这个过程我们称它为快速猝火过程.硅油的猝火作用使得

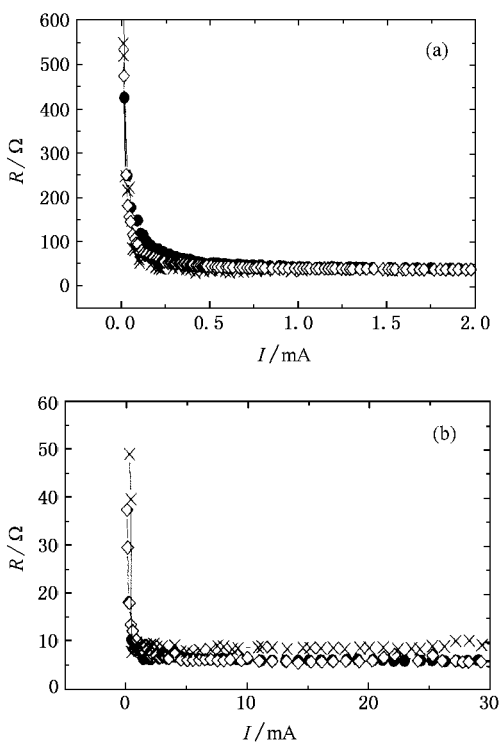


图 5 均匀无序薄膜的 I - R 曲线 (●为真空中第一次测量结果;◇为真空中第二次测量结果;×为大气中的测量结果) (a) $d_1 = 0.50 \text{ nm}$ (b) $d_2 = 0.54 \text{ nm}$ ((a)和(b)分别对应图 3(a)中的“1”、“3”号均匀无序薄膜)

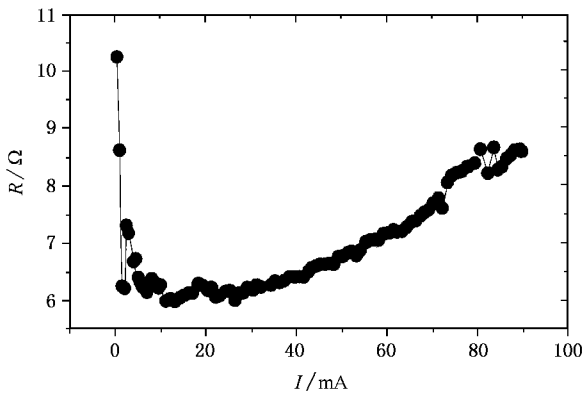


图 6 均匀无序薄膜(b)的 I - R 关系第一次真空测量结果全貌 (条件与图 5(b)同, $P = 5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ $f = 0.005 \text{ nm/s}$ $\beta = 10^{-5} \text{ rad}$)

楔形薄膜中包含了丰富的缺陷,并形成了一种特征逾渗结构.楔形薄膜中排列杂乱的 Al 原子团簇和空气介质组成了类似金属-绝缘体-金属(MIM)的隧道结和桥.当电流通过微弱的隧道结时,局域温度的升高就足以激发局部的跳跃电导和隧道效应,这两种效应的存在大大减小了隧道结内的电流密度,从而当电流增大时总的电阻反而减小了,即 $dR/dI < 0$.

图 5 中,当电流很小时,电阻 R 随电流 I 增大而急剧减小,说明该薄膜中单位面积存在极其丰富的隧道结.当电流增大到一定值时,所有的隧道结都被击穿,跳跃电导和隧道效应趋于稳定,电阻的改变主要由焦耳热效应引起,并最终导致 $dR/dI > 0$ (如图 6).

实验结果还表明,当电流很小时,电路的导通只是由于电子击穿了 MIM 隧道结中的空气介质,而并没有导致隧道结的熔断和金属原子的重新排列,因此测量的重复性很好.而当电流超过一定值时,强烈的焦耳热效应会导致金属原子的重新排列或隧道结的熔断,从而出现很大的电阻涨落,且不可重复.

同时我们注意到,在电流很小时,图 5(a)中的 dR/dI 值比(b)中的大,实验表明随着弧形膜厚度的增加, dR/dI 的值逐渐减小并趋于零.最后我们发现当弧形膜的厚度接近玻璃表面未被猝火的 Al 膜厚度时, $dR/dI < 0$ 的现象消失,并呈现出符合(1)式的非线性 I - R 曲线.事实上,均匀无序薄膜厚度的增加意味着 Al 原子到达基底和被油覆盖的平均时间间隔增大,Al 原子在玻璃上的扩散时间增长,而真正的猝火过程减小,这样 Al 原子就有足够的时间和能量运动到最稳定处,形成有规则的结构.因此接近楔形薄膜厚端边缘的均匀无序薄膜就类似于平整 Al

膜,其 $R(I)$ 关系满足(1)式.

4 结 论

本文研究了沉积在玻璃衬底上的楔形铝薄膜的物理特性,所得主要结论如下:

1. 这种新型楔形薄膜具有特征逾渗结构,其形成主要是因为沉积过程中,硅油受热膨胀,而逐渐覆盖在刚沉积于玻璃表面的 Al 膜之上,导致 Al 膜被快速猝火,使 Al 原子在玻璃表面的扩散时间和范围减小,最后自然地形成了一种特征逾渗结构.

2. 当电流很小($0 < I < 0.5$ mA)时,均匀无序薄膜和完整楔形薄膜的电阻 R 均随电流 I 的增大而急剧减小,这种奇异的 I - R 特性表明该系统存在强烈的跳跃电导和隧道效应.分析认为,这种现象是由于硅油的猝火作用,在该楔形薄膜中形成了特征逾渗结构.

3. 当电流较大时,完整楔形薄膜的 I - R 曲线与一般楔形薄膜的 $R(I)$ 关系相一致,即存在一个极值峰.这种 I - R 曲线的形成是薄膜中隧道效应和焦耳热效应相互竞争的结果.该实验结果与我们假设的等效电阻模型理论相符合.

- [1] H. Gleiter, *Progress in Mater. Sci.*, **33** (1989), 223.
- [2] J. A. Cowen, B. Stolzman, R. S. A. Arerback, H. Han, *J. Appl. Phys.*, **61** (1989), 3317.
- [3] C. Mo, Z. Yuan, L. Zhang, C. Xie, *Nanostructured Materials*, **2** (1993), 113.
- [4] G. X. Ye, Q. R. Zhang, C. M. Feng, H. L. Ge, Z. K. Jiao, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), 14754.
- [5] G. X. Ye, Th. Michely, V. Weidehof, I. Friedrich, M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998), 622.
- [6] M. A. Dubson, Y. C. Hui, M. B. Weissman, J. C. Garland,

Phys. Rev., **B39** (1989), 6807.

- [7] Gao-xiang Ye, Chun-mu Feng, Qi-rui Zhang, Hong-liang Ge, Xu-an-jia Zhang, *Chin. Phys. Lett.*, **13** (1996), 772.
- [8] G. X. Ye, Y. Q. Xu, J. S. Wang, Z. K. Jiao, Q. R. Zhang, *Phys. Rev.*, **B49** (1994), 3020.
- [9] G. X. Ye, J. S. Wang, Y. Q. Xu, Z. K. Jiao, Q. R. Zhang, *Phys. Rev.*, **B50** (1994), 13163.
- [10] X. M. Tao *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **49** (2000), 2235 (in Chinese) 陶向明、曾耀武、冯春木、焦正宽、叶高翔, *物理学报* **49** (2000) 2235.]

PHYSICAL PROPERTIES OF WEDGE-SHAPED Al THIN FILM^{*}

TAO XIANG-MING LAO YAN-FENG YE QUAN-LIN JIN JIN-SHENG JIAO ZHENG-KUAN YE GAO-XIANG

(*Department of Physics , Zhejiang University ,Hangzhou 310028 , China*)

(Received 12 March 2001 ; revised manuscript received 21 May 2001)

ABSTRACT

A wedge-shaped aluminum thin film system , deposited on glass surfaces by a vapor deposition method , has been fabricated . By using the expansive and movable behaviours of silicone oil drops , the Al films are quenched gradually by the silicone oil during the deposition process . An anomalous wedge-shaped structure with a slope of 10^{-6} — 10^{-7} spontaneously forms . The I - V characteristic of the system has been studied and its rough effect cannot be interpreted as RRN model of the normal rough thin films .

Keywords : wedge-shaped aluminum thin film

PACC : 7390 , 7360D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874016).