



清华大学

综合论文训练

基于水溶液电沉积技术调控铋吸收体 微结构与性能优化研究

系 别 : 致理书院
专 业 : 物理学
姓 名 : 李文杰
指导教师 : 崔伟 教授

二〇二六年六月

摘 要

面向宇宙热重子探寻计划（HUBS）中超导过渡边缘传感器（TES）对高性能 X 射线吸收体的需求，本文以水溶液电沉积技术制备铋（Bi）吸收体为研究对象，系统开展工艺优化、微结构调控与性能表征研究。针对传统水溶液电镀 Bi 薄膜存在的表面粗糙度高、晶粒尺寸不均等关键问题，本文通过调控镀液前驱体化学状态（络合剂体系）与优化沉积热力学-动力学条件（电流密度、搅拌速率等），系统研究了镀液组成与工艺参数对 Bi 薄膜形貌、晶粒尺寸、致密性及沉积速率的影响。采用光学显微镜（OM）、扫描电子显微镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）对薄膜的表面形貌、晶粒尺寸及粗糙度进行表征，利用台阶仪测量膜厚，标定沉积速率，并结合四探针法测量其电学性能，建立“工艺-微观形貌-性能”关联。在此基础上，将优化后的直流电镀工艺与 TES 微加工流程进行初步集成，评估图形化吸收体的均匀性与附着力。预期获得晶粒尺寸可控、表面平整、高剩余电阻比（RRR）的高质量 Bi 吸收体，为 HUBS 项目 TES 探测器阵列提供稳定、可靠的水溶液电镀制备方案。本研究深化了对水溶液中铋电结晶过程动力学与形态调控机制的理解，并为高性能功能薄膜的电沉积制备提供了技术参考。

关键词：超导过渡边缘传感器（TES）；铋吸收体；水溶液电沉积；微结构调控；工艺优化；宇宙热重子探寻计划（HUBS）；剩余电阻比（RRR）

Abstract

Facing the demand for high-performance X-ray absorbers in superconducting transition-edge sensors (TES) for the Hot Universe Baryon Surveyor (HUBS) project, this paper focuses on the preparation of bismuth (Bi) absorbers using aqueous electrodeposition technology, systematically conducting process optimization, microstructure regulation, and performance characterization studies. To address the key issues of high surface roughness and uneven grain size distribution in traditional aqueous electroplated Bi films, this work regulates the precursor chemical state of the plating solution (complexing agent system) and optimizes the deposition thermodynamic and kinetic conditions (temperature, current density, pH value, etc.). The effects of plating solution composition and process parameters on the morphology, grain size, compactness, and deposition rate of Bi films are systematically investigated. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM) are employed to characterize the surface morphology, grain size, and roughness of the films. A stylus profiler is used to measure the film thickness and deposition rate, while the four-point probe method is applied to measure the electrical properties, establishing a "process-microstructure-performance" correlation. On this basis, the optimized direct current electroplating process is preliminarily integrated with the TES microfabrication workflow to evaluate the uniformity and adhesion of patterned absorbers. The expected outcome is to obtain high-quality Bi absorbers with controllable grain size, smooth surface, and high residual resistivity ratio (RRR), providing a stable and reliable aqueous electrodeposition preparation solution for the TES detector array of the HUBS project. This study deepens the understanding of the kinetics and morphological regulation mechanisms of bismuth electrocrystallization in aqueous solutions and provides a technical reference for the electrodeposition preparation of high-performance functional films..

Keywords: Superconducting Transition-Edge Sensor (TES); Bismuth absorber; Aqueous electrodeposition; Microstructure regulation; Process optimization; Hot Universe Baryon Surveyor (HUBS); Residual resistivity ratio (RRR)

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景（HUBS 项目、TES 探测器）	1
1.2 铋作为吸收体的优势	2
1.3 水溶液电沉积技术简介	4
1.4 本文的研究目的与意义	5
1.5 论文结构安排	7
第 2 章 文献综述	9
2.1 TES 微量能器与吸收体材料概述	9
2.2 铋吸收体制备技术的研究现状	10
2.2.1 物理气相沉积法及其局限性	10
2.2.2 水溶液电镀铋的传统工艺与挑战	10
2.2.3 工艺参数优化的研究进展	11
2.2.4 退火处理对电镀铋薄膜性能的影响	12
2.3 铋薄膜微观结构对 TES 性能的影响	12
2.3.1 晶粒尺寸与低能拖尾现象的关联	12
2.3.2 剩余电阻比（RRR）与输运性能	13
2.3.3 大面积吸收体的位置依赖效应	13
2.4 现有研究的不足与本研究的切入点	14
第 3 章 实验材料与方法	15
3.1 实验材料与试剂	15
3.2 电沉积实验装置	15
3.3 镀液配置与工艺参数	16
3.4 表征方法与仪器	17
3.4.1 光学显微镜（OM）	17
3.4.2 扫描电子显微镜（SEM）	17
3.4.3 原子力显微镜（AFM）	17
3.4.4 台阶仪	17
3.4.5 四探针法	17
3.4.6 锁相放大器	18
3.5 数据处理方法	18

3.6 四端器件的制备	19
3.6.1 器件结构设计	19
3.6.2 制备流程	19
第 4 章 结果与讨论	20
4.1 电镀溶液的影响	20
4.1.1 硝酸铋浓度对镀液稳定性的影响	20
4.1.2 配制顺序对镀液稳定性的影响	21
4.1.3 酒石酸盐质量对镀液稳定性的影响	22
4.1.4 镀液稳定性机制分析	22
4.2 电流密度的影响	23
4.2.1 电流密度对电镀速率的影响	23
4.2.2 电流密度对晶粒尺寸的影响	23
4.2.3 电流密度对表面形貌和覆盖完整性的影响	25
4.2.4 优化电流密度的确定	26
4.3 电镀装置的影响	26
4.3.1 旧装置的电镀均匀性	26
4.3.2 新装置的电镀均匀性	28
4.3.3 装置对比与均匀性分析	30
4.4 退火处理的影响	32
4.4.1 退火对晶粒尺寸的影响	32
4.4.2 退火对 RRR 的提升效果	33
4.4.3 退火条件的影响分析	33
4.4.4 退火处理的优化方向	34
第 5 章 结论与展望	35
5.1 主要结论	35
5.2 创新点总结	35
5.3 不足与展望	36
参考文献	38
附录 A 新装置设计	40
致 谢	42
声 明	43

插图清单

图 3-1 四端器件结构图	19
图 3-2 四端器件使用的掩模版图形	20
图 4-1 小片样品进行电镀测试	21
图 4-2 电流密度为 4 mA/cm^2 时 SEM 扫描图像	24
图 4-3 电流密度为 6 mA/cm^2 时 SEM 扫描图像	24
图 4-4 电流密度为 8 mA/cm^2 时 SEM 扫描图像	24
图 4-5 电流密度为 2 mA/cm^2 时的电镀效果	25
图 4-6 电流密度为 4 mA/cm^2 时在光学显微镜下的图像	25
图 4-7 旧装置电镀四端样品的厚度分布（单位： μm ）	27
图 4-8 新装置电镀四端样品的厚度分布（单位： μm ）	29
图 4-9 新装置电镀的样品边缘有溢出的 Bi	30
图 4-10 旧装置 36 个点插值作图	31
图 4-11 新装置 36 个点插值作图	31
图 4-12 退火前后 Bi 薄膜的 AFM 形貌对比（左：退火前；右：退火后）	32
图 A-1 参考文献中的电镀装置图	40
图 A-2 本人设计的电镀装置图	40
图 A-3 新电镀装置实物图	41

附表清单

表 4-1 不同硝酸铋浓度下电镀 Bi 薄膜的厚度分布（电镀时间 1200 s）	21
表 4-2 酒石酸盐质量对镀液稳定性的影响	22
表 4-3 不同电流密度下的电镀厚度对比（电镀时间 600 s）	23
表 4-4 旧装置正反电镀法的厚度均匀性（电流密度 6 mA/cm ² ，总时间 1200 s） .2	6
表 4-5 旧装置电镀四端样品的厚度分布（单位：μm）	27
表 4-6 旧装置电镀 36 个图形的厚度统计（单位：μm）	28
表 4-7 新装置电镀四端样品的厚度分布（单位：μm）	29
表 4-8 新装置电镀 36 个图形的厚度统计（单位：μm）	29
表 4-9 新旧装置电镀的六个样品退火前后 RRR	33

符号和缩略语说明

HUBS	宇宙热重子探寻计划 (Hot Universe Baryon Surveyor)
TES	超导过渡边缘传感器 (Transition-Edge Sensor)
DMSO	二甲基亚砷 (Dimethyl sulfoxide)
EDTA	乙二胺四乙酸 (Ethylenediaminetetraacetic acid)
RRR	剩余电阻比 (Residual Resistivity Ratio)
OM	光学显微镜 (Optical Microscope)
SEM	扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope)
AFM	原子力显微镜 (Atomic Force Microscope)
WE	工作电极 (Working Electrode)
CE	对电极 (Counter Electrode)
RE	参比电极 (Reference Electrode)
RIE	反应离子刻蚀机 (Reactive Ion Etching)
ADR	绝热去磁制冷机 (Adiabatic Demagnetization Refrigerator)

第1章 绪 论

1.1 研究背景（HUBS 项目、TES 探测器）

宇宙的组成与演化是现代物理学和天文学的核心前沿问题。精密测量宇宙微波背景辐射的结果表明，在当今宇宙的能量密度中，暗能量约占 68%，暗物质约占 27%，而构成恒星、行星以及我们自身的重子物质（普通物质）仅占约 5%[1]。然而，即使在占比稀少的重子物质中，也有相当大一部分至今未被观测到。理论模型预言，约有 30%-40%的重子物质以高温（ $10^5 - 10^7$ K）、低密度的弥散等离子体状态存在，被称为“温-热星系际介质”（WHIM），它们弥漫于宇宙网的大尺度纤维状结构之中，用现有的手段无法直接观测到，构成了所谓的“缺失的重子”问题 [2]。

探测这些弥散的热重子气体对于理解星系形成与演化、乃至宇宙物质循环至关重要。由于此类气体的辐射峰值主要集中在软 X 射线波段（0.1-2 keV），且以高度电离的轻元素（如 C、N、O、Fe）的发射线为主，因此，高能量分辨率的软 X 射线光谱观测是捕捉其信号、开展等离子体诊断（温度、密度、化学组成、运动学）的最有效手段 [1][2]。

为此，我国科学家提出了宇宙热重子探寻计划（Hot Universe Baryon Surveyor, HUBS）。HUBS 是一颗以探测宇宙“缺失重子”为核心科学目标的 X 射线天文卫星。为实现其科学目标，HUBS 对探测器系统提出了极具挑战性的技术要求：在 0.1-2 keV 的软 X 射线能段，需要同时具备大视场（ $\sim 1 \text{ deg}^2$ ）、大有效面积（ $\sim 500 \text{ cm}^2$ ）以及优于 2 eV 的能量分辨率（在 1 keV 处）[1][2]。

传统的电荷耦合器件（CCD）虽已广泛应用于 X 射线天文观测，但其能量分辨率（ $\sim 100 \text{ eV @ 1 keV}$ ）受限于读出噪声和电荷产生统计涨落，无法满足 HUBS 的需求 [2]。虽然利用透射/反射光栅可实现高分辨光谱，但色散型光谱仪难以对弥散源进行高效观测。因此，发展非色散型、兼具高成像与高光谱分辨能力的探测器技术成为 HUBS 成功的关键[2]。

超导过渡边缘传感器（Transition-Edge Sensor, TES）微量能器正是满足上述需求的最具潜力的技术方案[1], [3][4]。TES 微量能器是一种基于超导薄膜相变温度附近电阻-温度高灵敏特性的低温热探测器，其基本工作原理如下：当 X 射线光子入射到与 TES 薄膜热耦合的吸收体上时，光子能量通过光电效应被吸收并转化为热能，使整个探测器的温度升高；附着在吸收体上的 TES 薄膜（工作于超导转

变边沿)作为高灵敏度的温度计,其电阻随温度发生剧烈变化;在恒定电压偏置条件下,电阻的变化导致通过 TES 的电流发生相应变化,该电流信号通过超导量子相干仪 (SQUID) 读出电路放大并记录;随后,热量通过弱热连接缓慢泄漏到热沉,探测器恢复到初始状态,准备接收下一个光子。脉冲电流信号的幅度正比于入射 X 射线的能量,通过对脉冲波形的最优滤波处理,可以获得高精度的能量测量结果 [4]。

TES 微量能器的能量分辨率理论上受限于热力学涨落,其表达式可近似为 $\Delta E \sim \xi \sqrt{k_B T^2 C / \alpha}$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, ξ 为无量纲参数(与探测器具体物理过程相关), T 为工作温度, C 为总热容, $\alpha = d \log R / d \log T$ 为 TES 薄膜的温度敏感指数 [4]。为了获得优于 2 eV 的高能量分辨率, TES 微量能器通常需要在 50-100 mK 的极低温环境中工作,并采用具有高 α 值的超导薄膜(如 Mo/Cu、Ti/Au 等双层膜)作为温度计。同时,根据 HUBS 的科学要求,其焦平面探测器采用混合阵列设计:中心为 12×12 的小像素阵列(角分辨率高),外围为 60×60 的大像素阵列(覆盖 1 deg^2 视场)。其中,大像素的面积高达 $\sim 0.36 \text{ mm}^2$ 。

对于这样一个大面积 TES 微量能器阵列,吸收体的性能至关重要。吸收体承担着将入射 X 射线光子能量高效、快速地转化为热能的任务,其热容直接贡献于探测器的总热容 C ,其热导性能影响热量在吸收体内的均匀化过程,进而影响脉冲的形状和能量分辨率的稳定性 [3][4]。因此,吸收体材料的选择与制备工艺的优化,是 TES 探测器研制的核心技术环节之一。

在上述背景下,铋 (Bi) 因其独特的物理性质成为 TES 吸收体的理想候选材料;而水溶液电沉积技术则因其工艺简单、成本低、易于图形化等优势,成为制备 Bi 吸收体的主流技术路线。此外,退火处理作为一种后处理手段,已被证实能够进一步优化电镀铋薄膜的微观结构和输运性能,有望为提升 TES 吸收体性能提供新的工艺途径 [10]。下面将分别对这两部分进行详细介绍。

1.2 铋作为吸收体的优势

在 TES 微量能器中,吸收体的性能直接决定了探测器的量子效率和能量分辨率。理想吸收体需同时满足以下要求:高 X 射线拦截本领(以保证高量子效率)、低热容(以优化能量分辨率)、良好的热导性能(以减小位置依赖效应)以及与微加工工艺的兼容性 [6][7]。铋 (Bi) 作为一种半金属材料,在上述各方面均展现出显著优势,成为 TES 软 X 射线吸收体的理想选择。

高 X 射线拦截本领。铋的原子序数高达 $Z = 83$,在软 X 射线能段 (0.1-2 keV) 具有极大的光电吸收截面。根据 Lambert-Beer 定律,吸收体的量子效率随厚度增

加而提高。对于 HUBS 主要关注的 1 keV X 射线，约 3-5 μm 厚的铋薄膜即可实现 90% 以上的量子效率 [1]。虽然金的原子序数 ($Z = 79$) 与铋相近，且相同厚度下金的 X 射线吸收率略高于铋（例如 5 μm 厚时，20 keV X 射线吸收率：金 52% vs. 铋 35%），但金的低温热容远高于铋，这使得铋在大面积吸收体应用中具有不可替代的优势 [3][5]。

极低的低温热容。TES 的能量分辨率与总热容的平方根成正比，即 $\Delta E \propto \sqrt{C}$ [6]。因此，降低吸收体的热容是提升能量分辨率的关键。铋的半金属特性决定了其在低温下电子热容极低。具体而言，在 0.1 K 的工作温度下，铋的电子热容约为 $3.74 \times 10^{-2} \text{ J/K/m}^3$ ，而金的电子热容高达 $7.14 \times 10^{-2} \text{ J/K/m}^3$ ，两者相差近两个数量级 [4][7]。这意味着，在相同热容预算下，铋吸收体的体积可以比金大两个数量级。对于 HUBS 所需的大面积像素（大像素面积高达 $\sim 0.36 \text{ mm}^2$ ），铋的低电子热容特性使得在不牺牲能量分辨率的前提下实现大面积、高量子效率吸收体成为可能 [1][7]。

良好的热导性能与可调控性。铋的晶格热导率具有显著的各向异性，沿不同晶轴方向差异明显。这一特性为通过调控晶体取向来优化吸收体热输运性能提供了可能 [8]。研究表明，电镀铋薄膜的剩余电阻比 (RRR) 显著高于热蒸发铋薄膜，这与电镀铋更大的晶粒尺寸和更少的晶界散射有关 [4][7]。更高的 RRR 通常意味着更低的电阻率和更优的热导率，有利于 X 射线光子能量在吸收体内的快速均匀化，从而减小脉冲响应的位置依赖性 [4]。此外，在实际器件中，常采用 Au/Bi 双层结构：薄层金负责提供良好的横向热传导，厚层铋则主要贡献高 X 射线吸收效率和低热容，二者优势互补 [1][7]。

值得关注的是，退火处理能够进一步优化电镀铋薄膜的输运性能。Zhang et al. [10] 的研究表明，对电镀 Au-Bi 双层膜在 230°C（低于 Bi 熔点 271°C 和 Au-Bi 共晶点 240°C）下进行数小时退火，可使 Bi 晶粒尺寸增大 3-4 倍，同时使 Au-Bi 双层膜的 RRR 从 1.68 提升至 5.22（提升近三倍）。这一发现表明，退火处理作为一种后处理手段，能够显著增强电镀铋薄膜的导电性能，为提升 TES 吸收体的热输运效率提供了新的工艺途径。同时，退火能够抑制低能拖尾现象。研究表明，吸收体的微观结构，特别是晶粒尺寸，对 TES 能谱的纯净度具有决定性影响。热蒸发制备的纳米晶铋薄膜（平均晶粒尺寸约 30 nm）常导致 TES 能谱出现非高斯型低能拖尾，而电镀制备的微米晶铋薄膜（平均晶粒尺寸约 1.4 μm ）则能有效避免这一问题 [3][9]。这一现象的根本原因在于：X 射线光子激发产生的次级电子云尺寸（在 1-2 keV 能量范围内约为百纳米量级）与纳米晶粒尺寸相当，电子在高密度晶界处被捕获或散射的概率大增，造成部分能量损失，表现为低能拖尾 [3]。因此，

采用具有微米级大晶粒的铋吸收体，是获得纯净能谱、实现高能量分辨率的关键前提。退火处理可进一步增大晶粒尺寸，Zhang et al. [10] 通过 SEM 和 AFM 表征证实，230℃退火后电镀铋薄膜的晶粒尺寸显著增大，这意味着退火处理有望进一步降低晶界散射导致的能量损失，从而改善 TES 的能量分辨率。

综上所述，铋凭借其高原子序数、极低低温热容、可调控的热电输运特性以及制备大晶粒薄膜的潜力，成为 HUBS 项目 TES 微量能器吸收体的最优候选材料之一。而退火处理作为一种有效的后处理手段，可进一步优化电镀铋薄膜的微观结构和输运性能，为提升 TES 吸收体性能提供了新的可能性。

1.3 水溶液电沉积技术简介

为实现上述铋吸收体的性能优势，需选择合适的制备技术。物理气相沉积（如热蒸发、溅射）虽可获得表面平整的铋薄膜，但所得薄膜晶粒尺寸通常在纳米量级（~30 nm），易导致低能拖尾现象 [3][9]。此外，蒸发法制备厚膜（数微米）时，沉积速率较慢，且薄膜内应力较大，不利于大面积阵列的制备[6][8]。电化学沉积（电镀）技术因其以下优势，成为 TES 用铋吸收体制备的主流技术路线之一 [5][6][8]：

1. 工艺简单、成本低：可在常温常压条件下进行，无需高真空设备。
2. 易于图形化：可与光刻工艺兼容，通过电镀在光刻胶开口中选择性沉积金属，实现剥离工艺，直接形成图形化吸收体阵列。
3. 低温低应力沉积：电镀过程在室温或温和加热条件下进行，不会对已制备的超导多层膜（如 Mo/Cu 或 Ti/Au 双层）造成热损伤；且适当优化的电镀工艺可获得低应力薄膜，有利于大面积悬浮膜的机械稳定性。
4. 可获得大晶粒薄膜：相比于蒸发法，电镀铋薄膜通常具有更大的晶粒尺寸（可达微米量级），有利于抑制低能拖尾 [3][7], [9]。
5. 与退火处理兼容：电镀铋薄膜可在较低温度下进行退火处理，进一步优化其微观结构和输运性能，而不会对已制备的器件结构造成热损伤 [10]。

铋的水溶液电镀通常在强酸性体系（如硝酸体系）中进行，以维持 Bi^{3+} 离子的溶解性，防止水解沉淀 [6][8]。然而，传统工艺获得的铋薄膜存在若干突出问题：

1. 表面粗糙度高：薄膜表面由不规则颗粒堆叠而成，粗糙度可达微米量级 [8]。
2. 边缘过度生长：由于电场边缘效应和铋晶体固有的快速边缘生长习性，在

图形化电极的边缘和角落处会出现过度生长的“hopper 晶体”结构 [6][8]。

3. 晶粒尺寸不均、织构随机：薄膜通常为随机取向的多晶结构，且改变沉积电位对织构影响甚微 [6][8]。这导致薄膜的输运性能（如电阻率）波动较大，难以实现稳定可控的器件性能。

为改善水溶液电镀铋薄膜的质量，研究者们尝试了多种策略：

1. 添加剂的使用：引入有机添加剂（如 5-磺基水杨酸、木质素磺酸钠等）旨在改变还原电位或抑制粗糙度，但改善效果有限 [6][8]。络合剂（如酒石酸盐、EDTA、柠檬酸等）可用于稳定镀液和影响沉积动力学 [4][5][7]。

2. 工艺参数优化：通过优化电流密度、温度、pH 值等参数，可在一定程度上调控薄膜的晶粒尺寸和取向。研究表明，电流密度是影响晶粒尺寸的重要因素，而温度则对晶体取向有显著影响 [5][6]。此外，镀液组成（尤其是络合剂体系）对薄膜的织构具有决定性作用 [6][8]。

3. 非水溶剂体系：Cereceda-Company P. and Costa-Krámer J. L. [8] 系统比较了水溶液与非水溶剂（DMSO）体系的差异，发现非水溶剂可显著改善薄膜均匀性和表面粗糙度，并实现对晶体织构的有效调控。然而，非水溶剂与光刻胶的兼容性差，增加了微加工集成的难度。

4. 退火后处理：Zhang et al. [10] 提出了一种简单且成本低廉的退火处理方法，即使用热板在 230℃ 空气环境下对电镀 Au-Bi 双层膜进行数小时退火。该方法无需复杂的真空设备或严格的温控系统，即可显著提升 Bi 薄膜的晶粒尺寸和 RRR。XRD 分析表明，即使经过长达 8 小时的空气环境退火，Bi 薄膜中也未检测到明显的 Bi_2O_3 特征峰，显示出良好的热稳定性和化学稳定性 [10]。这为电镀铋吸收体的性能优化提供了新的技术路径。

综合以上分析，本研究选择水溶液体系作为研究基础，具有明确的工程实用导向——水溶液体系与现有微加工工艺兼容性更好，更易实现工程化应用。研究的核心策略是通过系统优化镀液组成与沉积参数（电流密度、搅拌速率等），在水溶液体系框架内突破传统工艺瓶颈，实现铋薄膜微结构（晶粒尺寸、致密性、表面形貌）的有效调控。同时，本研究还将探究退火处理（温度、时间）对电镀铋薄膜微观结构和输运性能的影响，建立“电镀工艺-退火条件-微观结构-输运性能”的多层次关联模型，最终制备出满足 HUBS TES 要求的高质量铋吸收体。

1.4 本文的研究目的与意义

如前所述，铋（Bi）凭借其高原子序数、极低低温热容以及制备大晶粒薄膜

的潜力，成为 HUBS 项目 TES 微量能器吸收体的理想候选材料。水溶液电沉积技术因其工艺简单、成本低、易于图形化、低温低应力沉积等优势，被广泛用于 TES 用 Bi 吸收体的制备。然而，传统水溶液电镀 Bi 工艺获得的薄膜普遍存在表面粗糙度高、晶粒尺寸分布不均、边缘过度生长等问题，这些问题可能导致吸收体内部热传导不均匀、热容波动，进而影响 TES 的能量分辨率和响应一致性。因此，在水溶液体系框架内，通过系统的工艺创新与优化，实现对 Bi 薄膜微观结构（晶粒尺寸、致密性、表面形貌）的有效调控，获得性能稳定、重复性高且与超导薄膜微加工工艺兼容的 Bi 吸收体，是 HUBS 项目 TES 探测器研制中亟待解决的关键科学与技术问题。

基于上述背景，本文旨在围绕面向 HUBS 应用的 TES 铋吸收体，系统开展水溶液电沉积工艺优化与微结构调控研究。具体研究目的如下：

1. 建立一套稳定、可重复的水溶液电镀 Bi 优化工艺规范。通过系统研究镀液组成、关键工艺参数（电流密度、温度、pH 值等）对 Bi 薄膜形貌、晶粒尺寸、致密性及沉积速率的影响规律，获得优化的工艺条件，实现 Bi 薄膜的均匀、致密、低应力沉积。
2. 揭示工艺参数对 Bi 薄膜微观结构的调控机制。通过光学显微镜（OM）、扫描电子显微镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）等表征手段，系统分析不同工艺条件下 Bi 薄膜的表面形貌、晶粒尺寸及粗糙度变化规律，建立“工艺-微观形貌”关联，为通过水溶液电镀工艺“定制”吸收体的微观结构提供理论指导。
3. 探究退火处理对电镀 Bi 薄膜微观结构与输运性能的影响。系统研究退火温度、退火时间等参数对 Bi 薄膜晶粒尺寸、晶体结构、RRR 及表面形貌的影响规律，揭示退火处理导致 Bi 薄膜性能增强的物理机制（如晶粒长大、界面扩散等），建立“退火条件-微观结构-输运性能”关联模型。
4. 评估优化工艺与 TES 微加工流程的兼容性。将优化后的电镀工艺应用于图形化 Au 种子层上，评估薄膜的厚度均匀性（台阶仪）、附着力及与光刻工艺的兼容性，为后续将 Bi 吸收体集成到完整 TES 器件中奠定工艺基础。

本文的研究意义体现在以下两个方面：

理论意义：深化对水溶液中铋电结晶过程动力学与形态调控机制的理解。系统研究溶液体系及工艺参数对 Bi(III)离子还原、成核、晶体生长各阶段的影响，揭示抑制异常晶粒生长、促进均匀致密沉积的物理化学原理；同时，揭示退火处理对电镀 Bi 薄膜晶粒长大、界面扩散及输运性能提升的内在机制，丰富电沉积制备功能薄膜及后处理优化的理论基础。

实践意义：直接支撑 HUBS 航天工程任务。通过开发出稳定、可控、高性能的水溶液电镀 Bi 工艺，并结合退火后处理进一步优化吸收体性能，为 HUBS 项目 TES 探测器阵列吸收体的制备提供可直接应用的工艺方案，规避非水溶剂可能带来的工艺复杂性（如溶剂纯化、气氛保护、与光刻胶兼容性差等问题），提升工程实现的可靠性与经济性。同时，本研究成果也可为其他高性能功能薄膜的电沉积制备及后处理优化提供技术参考。

1.5 论文结构安排

本论文共分为五章，各章节内容安排如下：

第一章 绪论。首先介绍 HUBS 项目的科学背景及其对高性能 TES 探测器的需求，阐述铋作为吸收体的优势及水溶液电沉积技术的基本原理，然后综述国内外研究现状，最后明确本文的研究目的、意义和主要内容。

第二章 文献综述。系统回顾 TES 用铋吸收体的研究进展，重点综述水溶液电镀铋薄膜的传统工艺及其局限性、改进策略（添加剂、工艺参数优化等）的研究现状，总结铋薄膜微观结构对 TES 器件性能的影响规律，指出现有研究的不足，明确本研究的切入点。

第三章 实验材料与方法。详细描述实验所用的化学试剂、基片材料及电极材料，介绍电沉积实验装置（三电极体系）及镀液配制方法，说明各工艺参数的设置范围，逐一阐述光学显微镜（OM）、扫描电子显微镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）、台阶仪、四探针法等表征手段的操作流程与参数设置，以及数据处理方法。

第四章 结果与讨论。系统展示本研究的实验结果并进行深入讨论。首先分析镀液组成对 Bi 薄膜形貌的影响，然后探讨工艺参数（电流密度、搅拌速率等）和电镀装置对薄膜晶粒尺寸、表面粗糙度及沉积速率的作用规律，接着展示优化工艺条件下薄膜的表面形貌、厚度均匀性及电学性能（RRR）表征结果，最后展示退火处理（不同温度、不同时间）对 Bi 薄膜微观结构（晶粒尺寸、晶体取向）、表面形貌及电学性能（RRR）的影响，并结合 SEM、AFM 等表征结果分析退火导致性能增强的物理机制。

第五章 结论与展望。总结本论文的主要研究成果，概括创新点，分析研究中存在的不足之处，并对未来工作提出建议。

最后为参考文献、附录及致谢。

第2章 文献综述

本章系统回顾 TES 用铋吸收体的研究进展。首先介绍 TES 微量能器的基本原理与吸收体的作用，然后重点综述水溶液电镀铋薄膜的传统工艺及其局限性、改进策略（添加剂、工艺参数优化、退火处理等）的研究现状，接着总结铋薄膜微观结构对 TES 器件性能的影响规律，最后指出现有研究的不足，明确本研究的切入点。

2.1 TES 微量能器与吸收体材料概述

超导过渡边缘传感器（TES）微量能器是一种基于超导薄膜相变温度附近电阻-温度高灵敏特性的低温热探测器。当 X 射线光子被吸收体吸收后，其能量转化为热量，使探测器温度升高；附着在吸收体上的 TES 薄膜（工作于超导转变边沿）作为高灵敏度温度计，其电阻随温度发生剧烈变化；在恒定电压偏置条件下，电阻的变化导致通过 TES 的电流发生相应变化，该电流信号通过 SQUID 读出电路放大并记录；随后，热量通过弱热连接缓慢泄漏到热沉，探测器恢复到初始状态，准备接收下一个光子。脉冲电流信号的幅度正比于入射 X 射线的能量，通过对脉冲波形的最优滤波处理，可以获得高精度的能量测量结果[1][4]。

TES 微量能器的能量分辨率理论上受限于热力学涨落，其表达式可近似为 $\Delta E \sim \xi \sqrt{k_B T^2 C / \alpha}$ ， T 为工作温度， C 为总热容， $\alpha = d \log R / d \log T$ 为 TES 薄膜的温度敏感指数 [4]。为了获得优于 2 eV 的高能量分辨率，TES 微量能器通常需要在 100 mK 以下的极低温环境中工作，并采用具有高 α 值的超导薄膜（如 Mo/Cu、Ti/Au 等双层膜）作为温度计。在上述参数中，吸收体的热容 C 直接贡献于探测器的总热容，是影响能量分辨率的关键因素之一 [4]。同时，吸收体还承担着将入射 X 射线光子能量高效、快速地转化为热能的任务，其热导性能影响热量在吸收体内的均匀化过程，进而影响脉冲的形状和能量分辨率的稳定性 [3][6]。因此，吸收体材料的选择与制备工艺的优化，是 TES 探测器研制的核心技术环节。

理想吸收体需同时满足以下要求：高 X 射线拦截本领（以保证高量子效率）、低热容（以优化能量分辨率）、良好的热导性能（以减小位置依赖效应）以及与微加工工艺的兼容性[5][6]。在众多候选材料中，铋（Bi）凭借其高原子序数（ $Z = 83$ ）和半金属特性导致的极低低温电子热容，成为 TES 吸收体的理想选择 [3][4][7]。具体而言，在 0.1 K 的工作温度下，铋的电子热容约为 $3.74 \times 10^{-2} \text{ J/K}$ 。

m^3 ，而金的电子热容高达 $7.14 \times 10^{-2} \text{ J/K/m}^3$ ，两者相差近两个数量级 [6]。这意味着，在相同热容预算下，铋吸收体的体积可以比金大两个数量级。对于 HUBS 所需的大面积像素（大像素面积高达 $\sim 0.36 \text{ mm}^2$ ），铋的低电子热容特性使得在不牺牲能量分辨率的前提下实现大面积、高量子效率吸收体成为可能 [1][7]。

2.2 铋吸收体制备技术的研究现状

2.2.1 物理气相沉积法及其局限性

物理气相沉积（PVD），包括热蒸发和溅射，是制备铋薄膜的常用方法之一。Brown et al. [7] 比较了热蒸发和电镀两种方法制备的铋薄膜，发现蒸发铋薄膜的晶粒尺寸约为 100-300 nm，剩余电阻比（RRR）仅为 0.1，远低于电镀铋薄膜的 RRR 值（约 1.0）。Hoffman et al. [14] 和 Lin et al. [15] 的研究表明，当铋晶粒尺寸小于约 50 nm 时，量子限域效应会导致半金属-半导体转变，产生能隙，这可能是蒸发铋薄膜出现低能拖尾现象的重要原因 [3][9]。

更为关键的是，Yan et al. [3][9] 发现，采用热蒸发制备的铋吸收体（平均晶粒尺寸约 30 nm）常导致 TES 能谱出现非高斯型低能拖尾，而电镀制备的微米晶铋薄膜（平均晶粒尺寸约 1.4 μm ）则能有效避免这一问题。这一发现揭示了吸收体微观结构（尤其是晶粒尺寸）对 TES 能谱纯净度的决定性影响。

2.2.2 水溶液电镀铋的传统工艺与挑战

电化学沉积（电镀）技术因其工艺简单、成本低、易于图形化、低温低应力沉积等优势，成为 TES 用铋吸收体制备的主流技术路线之一 [5], [6][8]。铋的水溶液电镀通常在强酸性体系（如硝酸体系）中进行，以维持 Bi^{3+} 离子的溶解性，防止水解沉淀 [6][8]。

Sandnes et al. [16] 系统研究了从硝酸酸性电解质中电沉积铋的行为，发现铋在 Au 电极上的沉积为准可逆过程，电流效率接近 100%，成核机制为瞬时成核。他们发现沉积电位对薄膜织构有显著影响：在较高过电位下沉积的铋薄膜呈现较强的(012)晶体学织构，且 Au 衬底上的织构比 Cu 衬底上更为明显。这一现象归因于 Au 表面 Bi 欠电位沉积层与 Bi 的(012)晶面具有良好的晶格匹配 [16]。

Cereceda-Company and Costa-Kr mer [8] 系统比较了水溶液与非水溶剂（DMSO）体系的差异。在水溶液体系中，获得的铋薄膜普遍存在表面粗糙度高（粗糙度约 1.5 μm ）、边缘过度生长（形成“hopper 晶体”结构）、晶粒尺寸分布不均且结晶织构随机（多晶）等问题。他们尝试了多种添加剂（如 5-磺基水杨

酸、木质素磺酸钠等)和工艺参数调整,但改善效果有限。只有在接近溶液冰点的温度下电镀才取得了“适度成功”。这些问题的根源在于铋晶体固有的快速边缘生长习性以及电场边缘效应。相比之下,DMSO 非水溶剂体系可显著改善薄膜均匀性和表面粗糙度(粗糙度降至约 250 nm),并实现对晶体结构的有效调控,但非水溶剂与光刻胶的兼容性差,增加了微加工集成的难度[8]。

Chen et al. [6] 采用含甘油、酒石酸和氢氧化钾的镀液体系,系统研究了电流密度和温度对铋薄膜形貌、晶粒尺寸和结构的影响。他们发现,电流密度对晶粒尺寸有显著影响(从 1 mA/cm² 时的 92 nm 增长到 15 mA/cm² 时的 1144 nm),而温度则对晶体取向有明显调控作用。所有薄膜均呈现多晶菱方结构,典型结构为(012)。XPS 分析表明,电镀铋薄膜仅在表面存在约 15-20 nm 的氧化层,本体为纯铋[6]。

2.2.3 工艺参数优化的研究进展

为改善水溶液电镀铋薄膜的质量,研究者们尝试了多种工艺参数优化策略:

- 电流密度。Gades et al. [5] 研究了电流密度(1-5 mA/cm²)对电镀铋薄膜的影响,发现电流密度决定了沉积速率(从 65 nm/min 线性增长到 308 nm/min),但对晶粒尺寸和 RRR 影响不大。他们发现晶粒尺寸主要取决于薄膜厚度(从 2 μm 时的约 1.5 μm 增长到 5 μm 时的约 4 μm),呈近似线性关系。Chen et al. [6] 也观察到类似的晶粒尺寸随厚度增长的趋势,并发现当电流密度大于 3 mA/cm² 后,5 μm 厚铋薄膜的晶粒尺寸趋于饱和(约 2.5-2.8 μm)。

- 温度。Chen et al. [6] 研究了 30-60℃ 范围内电镀温度对铋薄膜的影响,发现温度对晶粒尺寸和沉积速率影响不显著,但对晶体取向有明显调控作用。随着温度升高,(104)、(110)和(202)晶面与(012)晶面的强度比发生变化,表明温度可用于结构调控。

- 镀液组成与衬底影响。Sandnes et al. [16] 发现,在较高过电位下沉积的铋薄膜呈现较强的(012)结构,且 Au 衬底上的结构比 Cu 衬底上更为明显。Yang et al. [13] 报道了电沉积单晶铋薄膜的巨大磁电阻效应,其电阻率随温度表现出非单调变化:从室温到约 150 K 呈现金属性行为(电阻随温度降低而减小),随后呈现半导体性行为(电阻随温度降低而增大),最后在低温区出现电阻平台。Chen et al. [6] 采用的镀液体系(含甘油、酒石酸、氢氧化钾)在 pH 约 0.3 的条件下获得了典型的(012)结构铋薄膜。

2.2.4退火处理对电镀铋薄膜性能的影响

退火处理作为一种后处理手段，已被证实能够进一步优化电镀铋薄膜的微观结构和输运性能。

Brown et al. [7] 发现，对电镀铋薄膜在 268°C (Ar 气氛) 下退火 6 小时，可使 RRR 从约 0.5 提升到 1.0，同时晶粒尺寸从约 1-2 μm 增长到约 10 μm 。SEM 图像显示，退火后的电镀铋薄膜呈现出极大的晶粒，接近单晶特征。这一发现表明退火是提升电镀铋薄膜质量的有效手段。

Zhang et al. [10] 最近的研究系统探究了 230°C 空气环境下退火处理对电镀 Au-Bi 双层膜的影响。他们发现，退火 2 小时后，Au-Bi 双层膜的 RRR 从 1.68 提升至 5.22 (提升近三倍)，SEM 和 AFM 表征显示 Bi 晶粒尺寸增大 3-4 倍。XRD 分析表明，即使经过长达 8 小时的空气环境退火，Bi 薄膜中也未检测到明显的 Bi_2O_3 特征峰，显示出良好的热稳定性和化学稳定性。他们还观察到退火后 Bi 沿 Au 茎发生扩散，Au 层中出现裂纹并被 Bi 填充。这一研究为电镀铋吸收体的性能优化提供了新的技术路径，且退火温度 (230°C) 与部分 TES 器件 (如 AlMn TES) 的制备工艺兼容 [10]。

Quaranta et al. [17] 研究了电沉积铋微桥的电阻随温度的滞后行为和磁电阻特性。他们发现，电沉积铋薄膜的电阻随温度变化表现出三个特征区域：高温金属区 (300-150 K)、中温半导体区 (150-30 K) 和低温平台区 (<30 K)，且降温与升温过程呈现不可逆的滞后行为。退火处理 (150°C, Ar 气氛, 8 小时) 后，金属区显著扩展，但电阻整体增大，这可能与薄膜的非弹性变形有关。他们还观察到在低温下出现弱反局域化效应的迹象，这为理解电镀铋薄膜在极低温下的电输运行为提供了新的视角 [17]。

2.3 铋薄膜微观结构对 TES 性能的影响

2.3.1 晶粒尺寸与低能拖尾现象的关联

Yan et al. [3][9] 通过系统比较热蒸发和电镀两种方法制备的铋吸收体，首次明确建立了晶粒尺寸与 TES 能谱低能拖尾之间的因果关系。他们采用高能 X 射线衍射技术定量表征了两种铋薄膜的晶粒尺寸：热蒸发铋的平均晶粒尺寸约为 30 nm，而电镀铋的平均晶粒尺寸约为 1.4 μm (约 40 倍差异)。X 射线能谱测试表明，采用热蒸发铋吸收体的 TES 在 5.9 keV Mn $K\alpha$ 线处出现明显的低能拖尾，而电镀铋吸收体则呈现纯净的高斯峰形 [9]。

这一现象的根本原因在于次级电子云尺寸与晶粒尺寸的相对关系。Yan et al.

[3] 计算了不同能量 X 射线在铋中产生的次级电子云尺寸：在 6 keV 时约为 60 nm，与热蒸发铋的晶粒尺寸（30 nm）相当。当次级电子云尺寸与晶粒尺寸相当时，电子在高密度晶界处被捕获或散射的概率大增，造成部分能量损失，表现为低能拖尾。随着入射 X 射线能量增加，次级电子云尺寸增大，低能拖尾比例也随之增加 [3]。

此外，当铋晶粒尺寸小于约 50 nm 时，量子限域效应会导致半金属-半导体转变，产生能隙 [14] [15]。如果热蒸发铋中的晶粒呈现半导体性质，则可能以长寿命激发电子的形式捕获热量，进一步加剧低能拖尾现象。晶界处可能存在的氧化铋（绝缘体）也会产生长寿命电子-空穴对，表现为能量损失 [3] [9]。

2.3.2 剩余电阻比（RRR）与输运性能

剩余电阻比（ $RRR = R_{300K} / R_{3K}$ ）是评估薄膜质量和输运性能的重要指标。Brown et al. [7] 发现，电镀铋薄膜的 RRR（约 1.0）显著高于热蒸发铋薄膜（0.1），这与电镀铋更大的晶粒尺寸和更少的晶界散射有关。Gades et al. [5] 进一步发现，采用较薄 Au 种子层（20 nm）时，测得的 RRR 更能反映铋本征性能（RRR 随晶粒尺寸增大而增大），而较厚 Au 种子层（100 nm）时 Au 的贡献会掩盖铋的 RRR 变化。

Zhang et al. [10] 的退火研究将 RRR 提升推向了新的高度：退火 2 小时后 Au-Bi 双层膜的 RRR 达到 5.22，接近单晶铋的输运水平。这一提升归因于退火导致晶粒尺寸增大（3-4 倍），从而显著减少了晶界散射。由于低温下铋的电子平均自由程可长达亚毫米量级，晶粒尺寸的增大能有效延长平均自由程，提升输运性能 [10]。Yang et al. [9] 的研究也表明，电沉积单晶铋薄膜的输运性质与晶粒尺寸和晶体取向密切相关。

2.3.3 大面积吸收体的位置依赖效应

对于大面积吸收体，位置依赖效应是必须考虑的问题。当 X 射线光子在不同位置入射到吸收体上时，产生的热量需要经过不同的传播路径到达 TES 微量能器，导致脉冲形状随入射位置发生变化，进而影响能量分辨率。

Vaillancourt et al. [11] 系统研究了 $1 \times 2 \text{ mm}^2$ 和 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 大面积铋吸收体的响应均匀性。他们发现，当 X 射线照射到 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 吸收体的角落时，脉冲峰值比中心区域小约 4%，上升时间长约 30%； $1 \times 2 \text{ mm}^2$ 吸收体从中心到端部的峰值下降约 2%，上升时间差异约 10%。这一现象的原因是：吸收体边缘产生的声子需要更长的时间传播到温度计附着点，如果传播时间与温度计时间常数相当，则会

导致脉冲形状变化和能量分辨率下降。

Wang S., Bruijn M., Gottardi L., et al. [18] 利用 COMSOL Multiphysics 建立了大面积 TES 微热量计 ($990 \times 990 \mu\text{m}^2$ 吸收体) 的有限元仿真模型, 系统研究了位置依赖效应对能量分辨率的影响。该模型采用了真实的电流相关电阻转变 $R(T, I)$ 表面, 完整包含了电热反馈效应和通过多个接触点的热传导过程。仿真结果表明, 对于 $100 \text{ nm Au} / 5 \mu\text{m Bi}$ 的吸收体组合, 在 $1 \mu\text{H}$ 电路电感条件下, 2 keV 以下的位置依赖效应导致的展宽小于 0.7 eV ; 但在更高能段 (如 $4\text{-}6 \text{ keV}$), 展宽可超过 1.8 eV 。这一能量依赖性源于高能光子产生的次级电子云尺寸更大, 受晶界散射和热载流子捕获的概率更高。

研究进一步发现, 增大电路电感 L 可有效减小位置依赖效应: 在 1 keV 能量下, 当 L 从 300 nH 增大至 1000 nH 时, 展宽从约 2.0 eV 减小至约 0.5 eV 。这是因为更大的电感使电热反馈时间常数延长, 热量有更充分的时间在吸收体内均匀化, 从而减小了不同入射位置之间的脉冲形状差异。然而, 单纯增加 Au 层厚度对改善位置依赖效应的效果有限, 因为吸收体热容受能量分辨率要求的严格限制。该仿真结果为 HUBS 项目大面积像素吸收体的优化设计提供了重要的理论指导: 在满足热容预算的前提下, 通过优化电路电感参数, 可有效抑制位置依赖效应对能量分辨率的负面影响。

这些发现对于 HUBS 所需的大面积像素设计具有重要指导意义, 也为后续吸收体几何结构和材料参数的优化提供了理论依据。

2.4 现有研究的不足与本研究的切入点

综合上述文献综述, 当前研究已明确:

1. 水溶液电镀 Bi 是制备 TES 吸收体的可行且常用技术, 具有工艺简单、成本低、易于图形化等优势。
2. 传统水溶液电镀 Bi 薄膜存在表面粗糙度高、晶粒尺寸不均、边缘过度生长等问题, 这些问题可能导致吸收体性能不可控。
3. 晶粒尺寸是关键性能指标, 微米级大晶粒有利于获得纯净的 TES 能谱、抑制低能拖尾。
4. 退火处理能够有效增大电镀 Bi 薄膜的晶粒尺寸、提升 RRR, 且与部分 TES 器件制备工艺兼容。
5. 大面积吸收体存在位置依赖效应, 需要优化热导性能以减小响应差异。

然而, 现有研究仍存在以下不足:

1. 工艺-结构关联缺乏系统性: 已有研究多关注单一参数 (电流密度、温度等)

的影响，缺乏对镀液组成（络合剂体系、添加剂）、工艺参数（电流密度、温度、pH 值）与薄膜微结构（晶粒尺寸、致密性、表面形貌）之间系统关联的深入探索。

2. 退火处理研究尚不充分：虽然退火已被证明能有效提升电镀 Bi 薄膜性能，但退火条件（温度、时间、气氛）对不同工艺条件下电镀 Bi 薄膜的影响规律尚缺乏系统研究，且退火对薄膜表面形貌、附着力的影响也需进一步评估。

3. 大面积吸收体工艺验证不足：针对 HUBS 所需的大面积像素，优化后的电镀工艺在图形化电极上的均匀性、保形性以及与 TES 微加工流程的兼容性尚需系统验证。

因此，本研究选择水溶液体系作为研究基础，具有明确的工程实用导向。研究的核心切入点在于：通过系统优化镀液组成（络合剂、添加剂）与沉积参数（电流密度、温度、pH 值等），并结合退火后处理，在水溶液体系框架内突破传统工艺瓶颈，实现铋薄膜微结构（晶粒尺寸、致密性、表面形貌）的有效调控，建立“电镀工艺-退火条件-微观结构-输运性能”的多层次关联模型，最终制备出满足 HUBS TES 要求的高质量铋吸收体。

第3章 实验材料与方法

本章详细介绍了本研究所用的实验材料与化学试剂、电沉积实验装置、镀液配制与工艺参数、表征方法与仪器以及数据处理方法，为后续实验结果的分析与讨论奠定基础。

3.1 实验材料与试剂

首先是实验过程中需要使用的化学试剂，配置电镀液使用的化学试剂有五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸 (HNO_3)、酒石酸钾钠。其中五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 纯度为 99.99%，其用途是提供 Bi^{3+} 离子源；硝酸 (HNO_3) 纯度为 70%，其作用是调节 pH，抑制 Bi^{3+} 离子水解；酒石酸钾钠的纯度为分析纯 ($\geq 95\%$)，其作用为络合剂，稳定 Bi^{3+} 离子。

除以上化学试剂外，实验中还需要使用丙酮、异丙醇，丙酮用于去除光刻胶，异丙醇用于剥离样品表面的金属薄膜时对样品进行清洗。其次是基片材料，基片尺寸为 4 英寸，其中有硅片 (Si) 衬底用于简单的样品电镀测试，氮化硅 (SiN) 衬底用于制备四端器件进行测量。最后是电极材料，工作电极 (WE) 制作材料为聚四氟乙烯，接触导电部位为铂金属片；对电极 (CE) 为与四英寸样品尺寸相当的矩形铂片；参比电极材料为 Ag/AgCl，其作用是提供电位参考。

3.2 电沉积实验装置

本实验采用三电极体系进行铋薄膜的电化学沉积。电沉积装置主要由电化学工作站、电解池、三电极系统及搅拌系统组成：

- 电化学工作站：用于提供恒电流或恒电位输出，并实时记录电沉积过程中的电流-时间曲线或电位-时间曲线。该设备可精确控制输出电流和电位，适用于金属电沉积研究。
- 电解池：电沉积实验在定制的玻璃电解池中进行。根据实验规模不同，采用不同容积的电解池：小面积样品 ($\sim 1 \text{ cm}^2$) 使用 50-100 mL 烧杯；大面积样品 (4 英寸晶圆) 使用定制的大容积电解池 (2 L)，配有矩形窗口，便于晶圆垂直放置。电解池的几何设计考虑了电场分布的均匀性，对电极与工作电极平行放置，距离约 10 cm。
- 三电极系统：

1. 工作电极（WE）：采用溅射有 Ti/Au 双层膜的硅片。Ti 层（20 nm）作为黏附层，Au 层（100 nm）作为导电种子层。根据实验需求，工作电极可以是未图形化的整片样品，也可以是经过光刻图形化的阵列样品。
 2. 对电极（CE）：采用铂网或铂片，面积大于工作电极面积，以确保电场分布均匀。
 3. 参比电极（RE）：采用 Ag/AgCl 参比电极（饱和 KCl），所有电位均相对于该参比电极。
- 搅拌系统：采用磁力搅拌器配合聚四氟乙烯涂层磁子进行溶液搅拌。搅拌速率控制在 150-200 r/min，以促进溶液中的物质传输，减小浓差极化。搅拌转子的位置需置于电解池中央，避免液面产生漩涡影响电镀均匀性。

3.3 镀液配置与工艺参数

本实验采用的镀液配方是基于实验室之前所做电镀 Bi 实验使用的 Bi 电镀液配方，师兄所使用的电镀液配方为硝酸铋 0.15mol/L，硝酸 1.79mol/L，酒石酸盐 0.33mol/L。而因为重新按照这个配比进行电镀液的配置时溶液总是会析出沉淀，于是实验中决定减小硝酸铋的浓度，最终确定将浓度降为最初的 70%，即硝酸铋 0.105mol/L，其余成分的浓度不变。

镀液配制是本实验的关键环节， Bi^{3+} 离子在非强酸性环境中极易水解生成不溶于水的白色沉淀（ Bi_2O_3 或 BiOCl ），因此配制顺序至关重要。经过反复试验，确定的有效配制步骤如下：

1. 酸-水预混合：将计算量的去离子水加入烧杯中，然后缓慢加入所需量的浓硝酸（70% HNO_3 ），充分搅拌均匀。此步骤确保溶液呈强酸性环境。
2. 硝酸铋溶解：少量多次加入五水合硝酸铋固体，持续搅拌直至完全溶解。硝酸铋溶解后溶液呈澄清透明状。
3. 酒石酸盐加入：待硝酸铋完全溶解后，加入酒石酸固体，搅拌溶解。酒石酸极易溶于水，稍加搅拌即可溶解。
4. 定容与陈化：加去离子水定容至目标体积，继续搅拌 30 分钟使溶液充分混合均匀。新配制的溶液静置 24 小时观察是否有沉淀析出，若无沉淀即可用于电镀。

配制注意事项：

1. 必须先将足量的酸和水混合均匀，再加入硝酸铋，否则 Bi^{3+} 会水解生

成白色沉淀。

2. 配制过程中不可在硝酸铋完全溶解前加入酒石酸盐，否则形成的络合物不稳定，溶液易变浑浊。

3. 酒石酸盐需避光低温保存，变质后会导致镀液不稳定。

3.4 表征方法与仪器

3.4.1 光学显微镜（OM）

采用光学显微镜对电镀后的 Bi 薄膜进行初步形貌观察。主要观察内容包括：薄膜表面宏观形貌、图形保真度、边缘覆盖情况、是否存在未电镀区域等。光学显微镜放大倍率为 $50\times$ 至 $1000\times$ ，配合 CCD 摄像头采集图像。

3.4.2 扫描电子显微镜（SEM）

采用场发射扫描电子显微镜对 Bi 薄膜的微观形貌进行高分辨率观察。主要观测内容包括：表面晶粒形貌、晶粒尺寸分布、边缘生长行为、截面结构等。SEM 加速电压设置为 5-10 kV，工作距离 4-6 mm。为观察截面形貌，样品经裂片后垂直固定在样品台上。

3.4.3 原子力显微镜（AFM）

采用原子力显微镜对 Bi 薄膜的表面粗糙度进行定量表征。AFM 工作模式为轻敲模式（Tapping Mode），扫描探针为硅悬臂探针（弹簧常数约 40 N/m，共振频率约 300 kHz）。扫描范围根据晶粒尺寸选择 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 或 $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ ，扫描速率 0.5-1 Hz。

3.4.4 台阶仪

采用台阶仪测量 Bi 薄膜的厚度和表面轮廓。该仪器通过机械探针沿样品表面扫描，记录表面高度变化。在样品表面制备台阶结构（通过光刻胶掩模或部分遮挡），电镀后去除掩模，形成 Bi 膜与衬底之间的清晰台阶。探针从衬底区域扫描至 Bi 膜区域，记录高度差即为膜厚。每个样品测量多个不同位置，取平均值作为最终厚度。对于大面积阵列样品，分别测量中心、边缘及不同象限的厚度，评估均匀性。

3.4.5 四探针法

本研究采用四探针法（Four-Probe Method）测量 Bi 薄膜的薄层电阻和剩余电阻比（RRR）。RRR 定义为室温电阻（ R_{300K} ）与液氮温度电阻（ R_{3K} ）之比： $RRR = R_{300K}/R_{3K}$ ，是评估薄膜纯度和晶粒尺寸的重要指标，值越大表明晶粒越大、晶界散射越少。

在电阻测量中，常用的方法有两端法和四端法。两端法是最简单的电阻测量方式，即将电流源和电压表并联后通过两根导线连接到被测样品两端。然而，这种方法存在一个固有缺陷：测量结果不仅包括被测样品的电阻（ R_{sample} ），还包括导线电阻（ R_{wire} ）和接触电阻（ $R_{contact}$ ）。接触电阻尤其不稳定，受接触压力、表面氧化层、温度等多种因素影响，其数值可能达到甚至超过样品电阻本身。对于薄膜电阻测量，由于薄膜通常较薄且电阻值较小，导线电阻和接触电阻的贡献不可忽视，两端法测得的电阻值往往显著高于样品真实电阻，且结果重复性差。

四端法（又称四探针法、Kelvin 法）通过将电流通路和电压测量通路分离，有效解决了这一问题。四端法的基本原理是：使用四根独立的探针与被测样品接触，其中外侧两根探针（1 和 4）通入恒定电流（ I ），内侧两根探针（2 和 3）测量电压降（ V ）。由于电压测量回路的输入阻抗很高（通常可达 $10^6\Omega$ 以上）流过电压探针的电流极小（通常小于 pA 量级），因此电压探针与样品之间的接触电阻和导线电阻上的压降可以忽略不计。根据欧姆定律，被测样品的电阻为 $R = V/I$ ，该结果仅反映两根电压探针之间样品的电阻，不受导线电阻和接触电阻的影响。

3.4.6 锁相放大器

锁相放大器（Lock-in Amplifier）是一种用于检测微弱信号的精密测量仪器，其核心原理是相敏检测（Phase-Sensitive Detection）。在低温电阻测量中，由于温度降低（3 K），热噪声和 $1/f$ 噪声显著增强，同时测量电流受限于样品发热而必须保持很小（通常小于 100 μA ），导致待测电压信号极其微弱（可能低至 nV 量级），常规电压表难以有效测量。锁相放大器通过将待测信号调制到特定参考频率，有效抑制与参考频率不同步的噪声成分，从而从强噪声背景中提取微弱信号。

3.5 数据处理方法

电镀均匀性评估：对大面积阵列样品，测量不同阵列图形的厚度，每个图形测量多个位置并计算平均值，然后根据每个点相对于四寸样品中心的坐标对应的厚度利用插值法呈现出整块电镀区域的厚度均匀性。

3.6 四端器件的制备

为评估电镀 Bi 薄膜的电学输运性能（特别是剩余电阻比 RRR），本研究设计并制备了四端测量器件。四端法可消除接触电阻和导线电阻的影响，获得准确的薄膜电阻值。

3.6.1 器件结构设计

四端器件的结构如图 3-1 所示，由以下层次构成：

1. 衬底：SiN 衬底，厚度约 500 nm，具有良好的电绝缘性和机械强度。
2. 底电极层（Nb）：溅射 500 nm 厚的 Nb 薄膜，作为电连接的底层导线。Nb 具有较高的超导转变温度（ $T_c \approx 8\text{ K}$ ），在低温测量中可保持超导态，减小接触电阻。
3. 种子层（Ti/Au）：溅射 Ti/Au 双层膜（Ti 20 nm 作为黏附层，Au 100-150 nm 作为导电种子层），用于后续 Bi 的电镀沉积。
4. 吸收体层（Bi）：在 Ti/Au 种子层上电镀沉积 Bi 薄膜，厚度控制在 4-6 μm 。
5. 测量结构：通过光刻和剥离工艺形成四端测量图形，包括电流注入端和电压测量端。

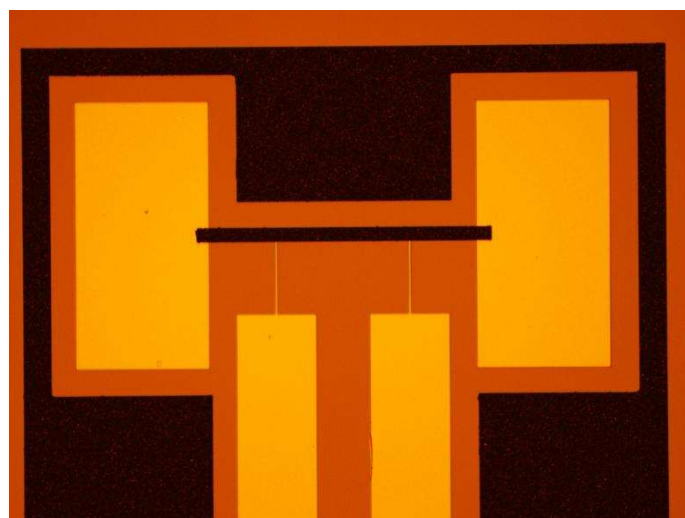


图 3-1 四端器件结构图

器件采用四端对称设计，图 3-1 中橙色区域为 SiN 衬底，黄色区域为底电极层（Nb），黑色区域为电镀的吸收体层（Bi），Bi 层之下为种子层（Ti/Au）。中间的细长条区域（宽度约 50 μm ）为 Bi 薄膜的待测区域，两端为电流注入电极，内侧为电压测量电极。

3.6.2 制备流程

四端器件的制备需要用到光刻技术，使用的掩模版图形如图 3-2：

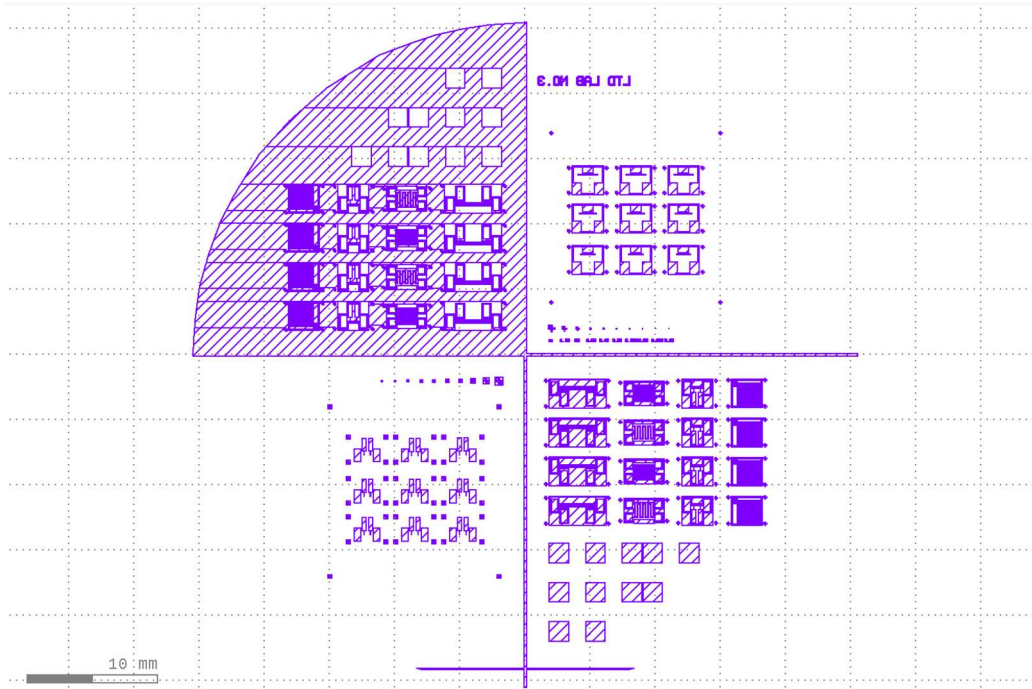


图 3-2 四端器件使用的掩模版图形

四端器件的制备主要包括以下步骤：

第一步：SiN 衬底上的光刻与 Nb 溅射

取氮化硅衬底，使用负胶 NR9-3000PY 进行光刻。匀胶参数：转速 3000 r/min，时间 40 s，胶厚约 3 μm 。前烘：120 $^{\circ}\text{C}$ 热板烘烤 2 min。曝光：采用掩模版对准（使用图 3-2 中第三象限区域的图形），曝光剂量 400 mJ/cm^2 。曝光后中烘：120 $^{\circ}\text{C}$ 热板烘烤 90 s。显影：使用 RD6 显影液直接显影，去除未曝光区域的光刻胶。

将光刻后的样品送往清华大学微纳加工中心溅射平台，溅射 500 nm Nb 薄膜。溅射完成后，将样品浸泡在丙酮中进行超声处理（约 40 min），剥离图形外的 Nb 层，形成底电极图形。

第二步：Ti/Au 种子层的溅射

在已形成 Nb 电极的样品上进行第二次光刻（使用图 3-2 中第一象限区域的图形）。使用负胶 NR9-3000PY，匀胶转速 3000 r/min，时间 40 s。光刻后在样品的细长条区域开窗，露出待沉积 Ti/Au 的区域。然后溅射 Ti/Au 双层膜：Ti 20 nm（黏附层），Au 100-150 nm（导电种子层）。

第三步：Bi 吸收体的电镀

在溅射完 Ti/Au 的样品上进行第三次光刻（使用图 3-2 中第一象限区域的图形）。使用负胶 NR9-3000PY，匀胶转速 2000 r/min，时间 40 s，胶厚约 4 μm 。光刻后在 Ti/Au 区域开窗，露出待电镀 Bi 的区域。

电镀前使用反应离子刻蚀机（RIE）进行氧等离子体清洗（O₂ Plasma Cleaning）处理，清洗时间为 5 min。清洗的目的是清洁样品表面，去除光刻胶残留和有机污染物，改善 Bi 薄膜与 Au 种子层的结合力。然后使用三电极系统进行电镀 Bi。

第四步：剥离形成四端器件

电镀完成后，用丙酮浸泡样品去除表面的光刻胶的同时，超声去除 Ti/Au 层下的光刻胶从而剥离掉非电镀区域的 Ti/Au，形成独立的四端器件（如图 3-1）。

第4章 结果与讨论

本章系统呈现本研究的实验结果并进行深入讨论。首先分析电镀溶液组成（硝酸铋浓度、酒石酸盐质量、配制顺序）对镀液稳定性及薄膜质量的影响；然后探讨电流密度对电镀速率、晶粒尺寸及表面形貌的作用规律；接着比较不同电镀装置（旧装置与新装置）对薄膜厚度均匀性的影响；最后展示退火处理对 Bi 薄膜微观结构与输运性能的优化效果，以及在四端器件中的初步集成验证。

4.1 电镀溶液的影响

电镀溶液的组成与配制方法是影响 Bi 薄膜电镀质量的关键因素。本研究在实验过程中经历了多次溶液配制失败和反复优化，最终确定了稳定的镀液配方和配制流程。本节系统分析镀液各组分的作用及配制条件对镀液稳定性和电镀效果的影响。

4.1.1 硝酸铋浓度对镀液稳定性的影响

实验发现，硝酸铋浓度是影响镀液稳定性的重要因素。采用原始配方（硝酸铋 0.15 mol/L）配制的溶液在静置后容易析出白色沉淀。为探究沉淀析出的原因，我们配制了三份硝酸铋浓度分别为原始浓度 90%、80%和 70%的溶液（其他组分浓度保持不变）50ml，观察其稳定性。

结果表明，90%浓度的溶液配制后很快析出沉淀，补加 2 mL 硝酸后沉淀溶解；80%浓度的溶液在配制初期澄清，但第二天析出沉淀，补加 2 mL 硝酸后溶解；70%浓度的溶液在配制后保持澄清时间最长，但静置约两天后也析出沉淀，补加 1 mL 硝酸后溶解。进一步分析发现，第一次配置时使用的硝酸铋为无水硝酸铋（面粉状），而之后再次配置使用新购的硝酸铋是五水合硝酸铋（晶粒状），两者溶解性和稳定性存在明显差异。后续使用新购的五水合硝酸铋（晶粒状）配制的溶液稳定性显著改善，未出现析出沉淀问题。

为了探究不同硝酸铋浓度的电镀效果，使用裂片后的小片样品进行电镀测试，如图 4-1。



图 4-1 小片样品进行电镀测试

从电镀效果来看，三种浓度配制的溶液均能成功电镀 Bi 薄膜。厚度测量结果显示（表 4-1），70%浓度配制的样品平均厚度为 $5.799\ \mu\text{m}$ ($6\ \text{mA}/\text{cm}^2$) 和 $6.982\ \mu\text{m}$ ($8\ \text{mA}/\text{cm}^2$)，整体均匀性最佳；而 90%和 80%浓度的样品下边缘与上边缘厚度差异更大（90%浓度样品在电流密度为 $6\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 时下边缘与上边缘厚度差达 $4.1\ \mu\text{m}$ ），均匀性较差。因此，本研究最终采用硝酸铋浓度为原始配方 70%的镀液（ Bi^{3+} 浓度约 $21.94\ \text{g/L}$ ）进行后续实验。

表 4-1 不同硝酸铋浓度下电镀 Bi 薄膜的厚度分布（电镀时间 1200 s）

硝酸铋浓度	电流密度 (mA/cm^2)	上边缘 (μm)	中间 (μm)	下边缘 (μm)	平均值 (μm)
90%	6	4.981	5.958	9.086	6.580
90%	8	6.208	5.819	9.244	6.942
80%	6	5.483	7.394	9.788	7.354
80%	8	5.935	7.781	10.170	7.829
70%	6	4.864	5.576	7.032	5.799
70%	8	5.965	6.710	8.687	6.982

4.1.2 配制顺序对镀液稳定性的影响

在溶液配制过程中，添加顺序对 Bi^{3+} 的溶解和络合至关重要。实验发现，若将硝酸铋固体直接加入水中（未预先加入硝酸）， Bi^{3+} 会迅速水解生成白色沉淀（ Bi_2O_3 或 BiOCl ），该沉淀难以再次溶解。经过反复尝试，确定了有效的配制顺序：

1. 酸-水预混合：先将计算量的去离子水加入烧杯，缓慢加入浓硝酸（70% HNO_3 ），充分搅拌均匀，确保溶液呈强酸性环境。

2. 硝酸铋溶解：少量多次加入硝酸铋固体，持续搅拌直至完全溶解。此时溶液呈澄清透明状。

3. 酒石酸盐加入：待硝酸铋完全溶解后，加入酒石酸固体，稍加搅拌即可溶解。

若在硝酸铋完全溶解前加入酒石酸盐，形成的络合物不稳定，长时间搅拌后溶液会变浑浊。这表明在强酸性条件下， Bi^{3+} 优先与 H^+ 形成稳定环境，待 Bi^{3+} 完全溶解后再加入酒石酸盐，有利于形成稳定的络合物。

此外，配制完成后若加水稀释，由于水和酸性溶液混合均匀需要时间， Bi^{3+} 在接触非强酸性环境的瞬间会生成白色沉淀。因此，所有试剂应在配制之初一次性加入，避免配制完成后再次加水稀释。

4.1.3 酒石酸盐质量对镀液稳定性的影响

实验过程中发现，使用新购酒石酸盐（上海麦克林生化科技股份有限公司生产的酒石酸钾钠·四水合物）配制的溶液在静置后容易析出沉淀，而使用学长留下的旧酒石酸盐（北京市通广精细化工公司生产的酒石酸钾钠）配制的溶液则保持澄清。通过对比实验（表 4-2）发现，旧酒石酸盐配制的溶液（硝酸铋浓度 70%、酒石酸盐浓度 0.33 mol/L）始终未析出沉淀，电镀曲线正常，电镀效果良好；而新酒石酸盐配制的相同浓度溶液在静置后析出沉淀，即使降低硝酸铋浓度至 50%或降低酒石酸盐浓度至 50%，仍出现沉淀或电镀曲线异常。

表 4-2 酒石酸盐质量对镀液稳定性的影响

酒石酸盐来源	硝酸铋浓度	酒石酸盐浓度	稳定性	电镀效果
旧酒石酸盐	70%	100%	澄清，不析出	正常
新酒石酸盐	70%	100%	析出沉淀	—
新酒石酸盐	50%	100%	析出沉淀	—
新酒石酸盐	70%	50%	析出沉淀	—
新酒石酸盐	50%	50%	少量沉淀	曲线异常

经检查发现，新购酒石酸盐的储存条件不符合要求（瓶身标注 2-8℃保存，但实际常温储存），可能导致酒石酸盐变质，无法有效络合 Bi^{3+} 。后续重新购买最初使用的北京市通广精细化工公司生产的酒石酸钾钠配制的溶液稳定性良好。这一发现强调了酒石酸盐质量对镀液稳定性的关键作用。

4.1.4 镀液稳定性机制分析

综合以上实验现象，可以归纳镀液析出沉淀的机制： Bi^{3+} 在非强酸性环境中极易水解生成 Bi_2O_3 或 BiOCl 沉淀。在酒石酸-硝酸体系中，酒石酸盐作为络合剂与 Bi^{3+} 形成配合物，提高 Bi^{3+} 的稳定性。但当酒石酸盐变质或其浓度不足时，络合能力下降， Bi^{3+} 在酸性减弱时发生水解。镀液配制后静置过程中，硝酸逐渐挥发导致酸度下降，当酸度低于临界值时， Bi^{3+} 水解沉淀，所以当电镀液配置好之后要注意密封避光保存。

4.2 电流密度的影响

电流密度是影响电镀速率、薄膜形貌和晶粒尺寸的关键工艺参数。本研究系统考察了 2-8 mA/cm^2 范围内电流密度对 Bi 薄膜电镀效果的影响，其余条件均相同：搅拌速率为 150 r/min ，电镀温度为室温约 20°C ，电镀面积均在 1-2 cm^2 左右。

4.2.1 电流密度对电镀速率的影响

在成功启动电镀后，电流密度与电镀速率呈正相关关系。实验数据表明（表 4-3），在相同的电镀时间（600 s）和溶液条件下，电流密度为 4 mA/cm^2 时平均厚度约 2.2 μm ，电流密度为 6 mA/cm^2 时平均厚度约 3.0 μm ，电流密度为 8 mA/cm^2 时平均厚度约 3.6 μm 。需要指出的是，电镀速率还受溶液浓度、温度、搅拌等因素影响，不同溶液条件下相同电流密度的沉积速率可能存在差异。

表 4-3 不同电流密度下的电镀厚度对比（电镀时间 600 s）

电流密度 (mA/cm^2)	平均厚度 (μm)
4	2.247
6	3.047
8	3.621

4.2.2 电流密度对晶粒尺寸的影响

SEM 观察结果表明（图 4-2, 图 4-3, 图 4-4），电流密度对 Bi 薄膜的晶粒尺寸有显著影响。在相同电镀时间（600 s）和溶液条件下，当电流密度为 4 mA/cm^2 时，晶粒尺寸较小（约 1-2 μm ），且样品表面出现较多未电镀上的零星区域；当电流密度增大至 6 mA/cm^2 时，晶粒尺寸增大（约 2-4 μm ），表面覆盖更加完整；当电流密度增大至 8 mA/cm^2 时，晶粒尺寸进一步增大（约 3-5 μm ），表面覆盖均匀。

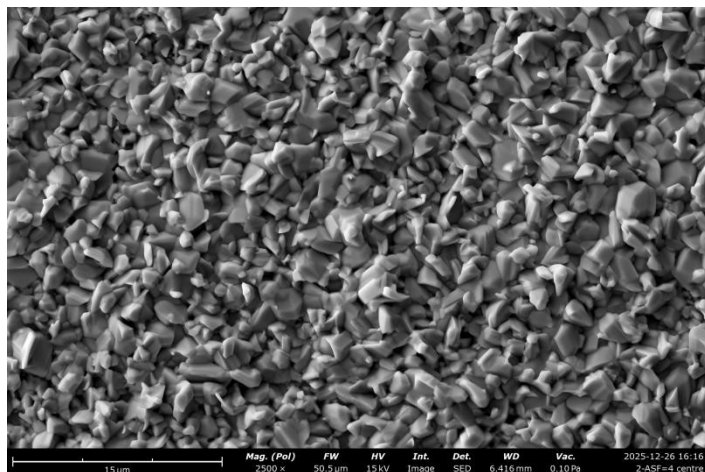


图 4-2 电流密度为 4 mA/cm² 时 SEM 扫描图像

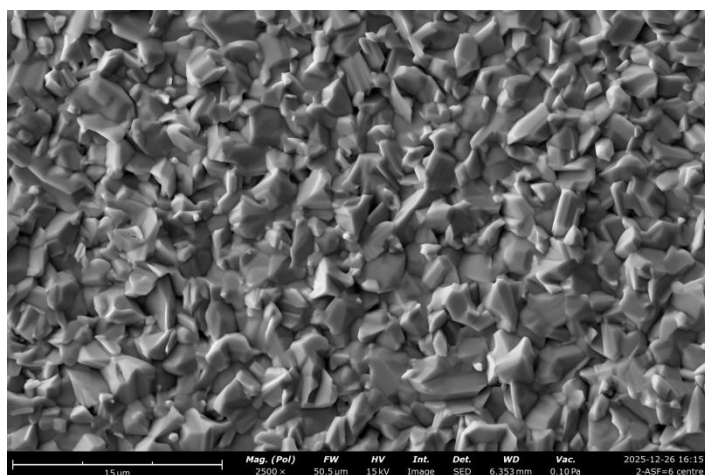


图 4-3 电流密度为 6 mA/cm² 时 SEM 扫描图像

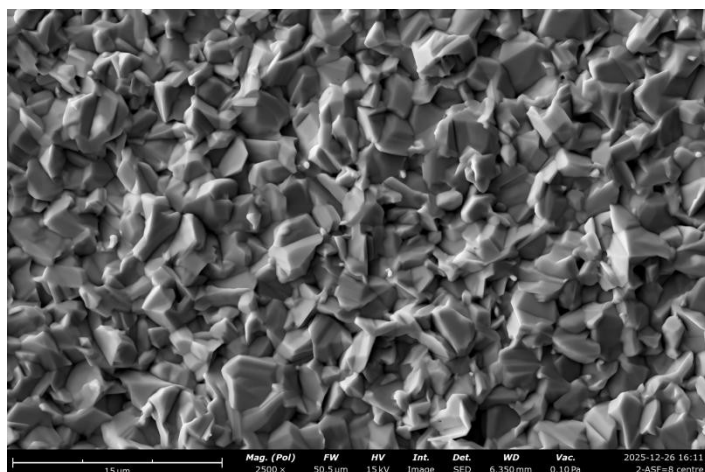


图 4-4 电流密度为 8 mA/cm² 时 SEM 扫描图像

然而，进一步分析发现，晶粒尺寸与薄膜厚度呈正相关关系。当电镀时间延长（如从 600 s 延长至 1200 s），薄膜厚度增加，晶粒尺寸也随之增大。在控制相

同厚度的条件下（如通过调整电镀时间使 4 mA/cm^2 和 10 mA/cm^2 的样品厚度相近），AFM 观察结果显示两者的晶粒尺寸差异不大。这表明膜厚是决定晶粒尺寸的关键因素，电流密度主要通过影响电镀速率间接影响晶粒尺寸（电流密度越大，达到相同厚度所需时间越短，但最终晶粒尺寸由厚度决定）。

4.2.3 电流密度对表面形貌和覆盖完整性的影响

电镀之后肉眼观察显示，电流密度为 2 mA/cm^2 时（图 4-5），电镀效果极差，样品表面大部分区域未能镀上 Bi，露出下面的 Au 层。当电流密度提高到 4 mA/cm^2 时（图 4-6），电镀效果显著改善，大部分区域被 Bi 覆盖，仅存在零星的小圆点区域露出 Au 层。当电流密度进一步提高到 6 mA/cm^2 和 8 mA/cm^2 时，表面覆盖完整，几乎无裸露区域。



图 4-5 电流密度为 2 mA/cm^2 时的电镀效果

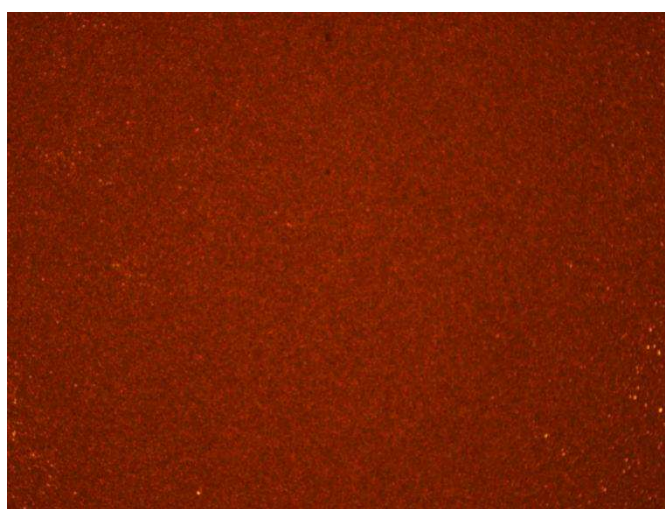


图 4-6 电流密度为 4 mA/cm^2 时在光学显微镜下的图像

这一现象与电镀启动的成核过电位机制有关。在较低的电流密度下，电极电位难以跨越 Bi 成核所需的临界过电位，导致成核不充分、成核密度低，后续生长无法覆盖整个基体表面。提高电流密度有助于快速跨越成核过电位，形成高密度的初始成核点，从而实现均匀覆盖。

4.2.4 优化电流密度的确定

综合电镀启动、电镀速率、晶粒尺寸和覆盖完整性等因素，本研究确定 6 mA/cm²为优化电流密度。该电流密度下：(1)电镀能够稳定启动；(2)电镀速率适中（约 5 nm/s），便于厚度控制；(3)晶粒尺寸达到微米级（约 2-4 μm），有利于抑制低能拖尾；(4)表面覆盖完整均匀。后续的四端器件制备均采用此电流密度。

4.3 电镀装置的影响

电镀装置的几何设计和电场分布对大面积 Bi 薄膜的厚度均匀性有重要影响。本研究比较了两种电镀装置：旧装置（单触点阴极，小面积电镀）和新装置（多点接触阴极，大面积晶圆电镀），系统评估了两种装置的厚度均匀性、启动特性及适用范围。

4.3.1 旧装置的电镀均匀性

旧装置采用单触点阴极，仅通过一个触点与样品边缘接触导电。该装置用于小面积样品（< 2 cm²）电镀时，操作简便，电镀效果良好。台阶仪测厚结果显示（表 4-4），采用正反电镀法（先电镀 600 s，旋转 180° 再电镀 600 s）后，5 μm 设计厚度的样品实际平均厚度为 4.95 μm，左边缘 5.29 μm、中间 4.77 μm、右边缘 5.06 μm，均匀性显著改善。SEM 观察显示，均匀性改善后样品边缘与中间的颗粒尺寸差异也相应减小。

表 4-4 旧装置正反电镀法的厚度均匀性（电流密度 6 mA/cm²，总时间 1200 s）

测量位置	厚度 (μm)
左边缘	5.289
中间	4.768
右边缘	5.063
平均值	4.953

在四端器件制备中，旧装置电镀的四端样品（正反各 300 s）厚度测量结果（表 4-5、图 4-7）显示，四个象限的对角线上三个点（距中心由近及远）平均厚

度分别为约 6.1-6.5 μm 、5.9-6.8 μm 和 7.0-7.6 μm ，表现出随距离中心越远厚度越厚的趋势。但每个测量点常出现一侧边缘厚度显著高于另一侧的现象（差值可达 2-3 μm ），可能与单触点导致的电场分布不均有关。

表 4-5 旧装置电镀四端样品的厚度分布（单位： μm ）

象限	点 1（近）	点 2（中）	点 3（远）
第一象限	6.095	5.904	7.510
第二象限	6.149	6.248	7.604
第三象限	6.512	6.608	6.974
第四象限	6.248	6.827	7.518

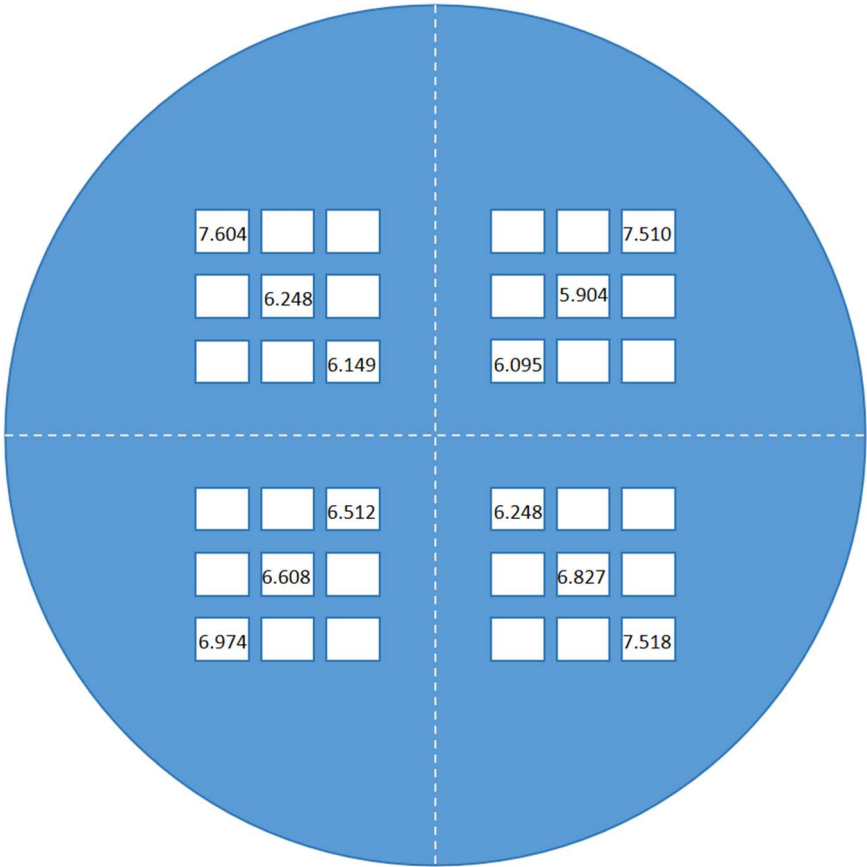


图 4-7 旧装置电镀四端样品的厚度分布（单位： μm ）

为进一步评估旧装置在大面积图形上的电镀均匀性，对旧装置电镀的 36 个图形进行了系统测厚（选择面积较大的区域），结果如表 4-6 所示。每个象限有三排图形，从上至下分别为第一排、第二排、第三排。如第二象限第一排左一至右一厚度分别为 4.924 μm 、4.740 μm 、4.623 μm ；第二排为 4.723 μm 、4.407 μm 、

4.339 μm ；第三排为 4.803 μm 、4.500 μm 、4.280 μm 。整体来看，旧装置电镀的厚度均匀性较好，大部分图形厚度集中在 4.3-5.0 μm 范围内。

表 4-6 旧装置电镀 36 个图形的厚度统计（单位： μm ）

象限	位置	第一排	第二排	第三排
第一象限	左一	4.465	4.154	4.268
	中间	4.453	4.143	4.322
	右一	4.950	4.781	4.654
第二象限	左一	4.924	4.723	4.803
	中间	4.740	4.407	4.500
	右一	4.623	4.339	4.280
第三象限	左一	4.593	4.499	4.694
	中间	4.380	4.344	4.544
	右一	4.160	4.271	4.433
第四象限	左一	4.301	4.434	4.704
	中间	4.504	4.452	4.726
	右一	4.753	4.752	4.975

4.3.2 新装置的电镀均匀性

新装置采用多点接触阴极，通过多个弹簧触头与晶圆边缘均匀接触，旨在改善大面积电镀的电场分布。然而，新装置在调试过程中遇到了一系列问题。

1. 启动电流问题：使用新装置时，按电流密度 6 mA/cm^2 计算的理论电流（约 22.8 mA ）无法启动电镀。需要将电流增大到 100 mA 才能正常启动，启动后可逐渐降低至 38-50 mA 维持电镀。若电镀中断后再次使用相同小电流，仍无法启动，必须再次施加 100 mA 以上的“击穿”电流。这一现象可能与晶圆表面氧化膜或光刻胶残留有关，大电流能够“击穿”表面阻碍层，建立导电通路。

2. 电镀速率偏低：在 38 mA （名义电流密度 10 mA/cm^2 ）条件下电镀 600 s，实测厚度仅约 1.3 μm ，远低于小片样品相同条件下 4 μm 的预期值。这可能是由于实际参与电镀的面积小于计算面积（部分电流被边缘或背面消耗），或者溶液搅拌、温度等条件差异导致。

3. 均匀性评估：在 100 mA 条件下电镀 600 s 后，四端样品的厚度测量结果（表 4-7、图 4-8）显示，虽然仍存在边缘增厚现象（点 3 厚度普遍高于点 1），

但每个测量点内部的平整度优于旧装置，很少出现一侧边缘异常偏高的情况。这得益于多点接触带来的更均匀的电场分布。

表 4-7 新装置电镀四端样品的厚度分布（单位：μm）

象限	点 1（近）	点 2（中）	点 3（远）
第一象限	8.580	9.005	12.150
第二象限	8.110	9.008	12.230
第三象限	7.094	7.609	10.500
第四象限	7.069	8.056	10.280

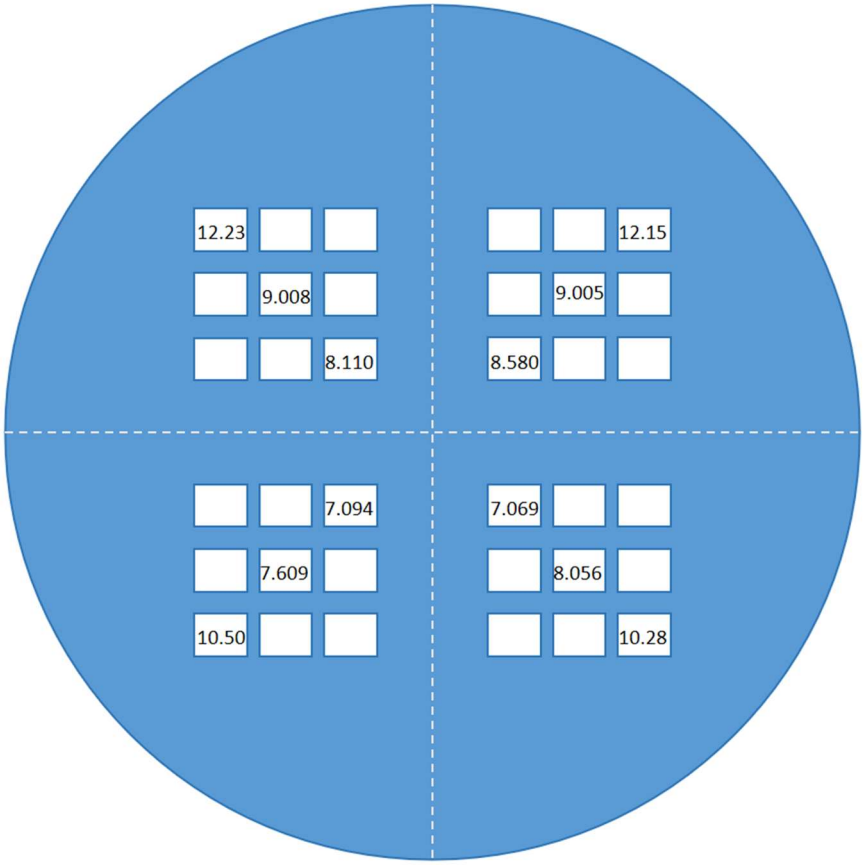


图 4-8 新装置电镀四端样品的厚度分布（单位：μm）

对新装置电镀的 36 个图形进行系统测厚，结果如表 4-1 所示。新装置电镀的厚度明显高于旧装置（约 6-8 μm vs. 4-5 μm），但四个象限的四个角上的图形厚度偏厚，整体均匀性不如旧装置。此外，新装置电镀的样品边缘有溢出的 Bi（图 4-9），厚度超出光刻胶厚度。

表 4-8 新装置电镀 36 个图形的厚度统计（单位：μm）

象限	位置	第一排	第二排	第三排
第一象限	左一	7.222	6.533	6.167
	中间	7.213	6.543	6.479
	右一	8.547	7.662	7.557
第二象限	左一	7.725	6.504	6.889
	中间	7.259	6.324	6.212
	右一	7.188	6.221	5.813
第三象限	左一	7.308	7.740	8.412
	中间	6.170	6.288	6.995
	右一	5.899	6.122	6.912
第四象限	左一	6.103	6.396	7.686
	中间	6.110	6.370	7.955
	右一	7.096	7.032	8.305

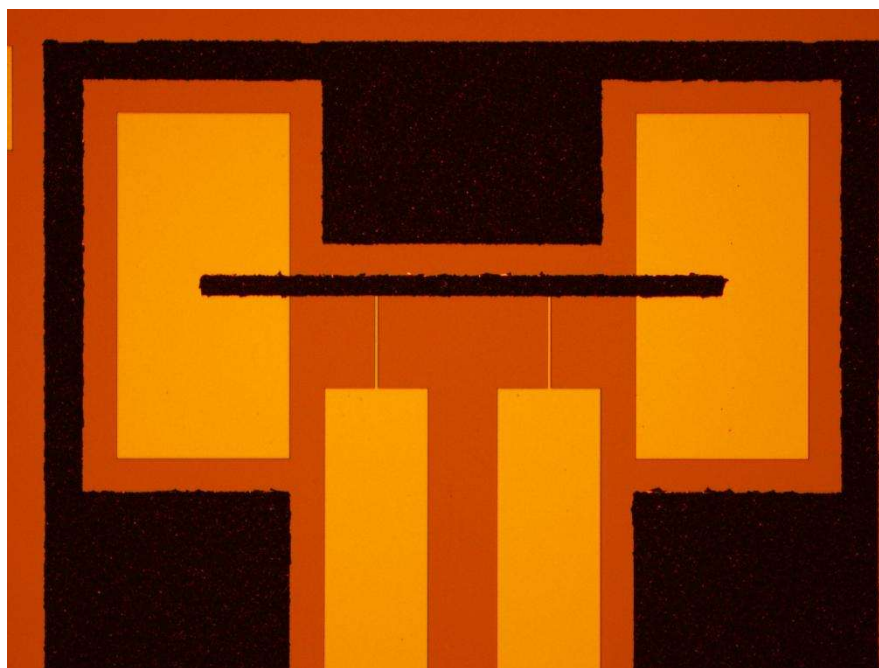


图 4-9 新装置电镀的样品边缘有溢出的 Bi

4.3.3 装置对比与均匀性分析

通过插值作图对两个装置各 36 个点的厚度数据进行可视化分析，结果如**错误!未找到引用源。**、**错误!未找到引用源。**所示。从两个装置的厚度分布图可以看出，整体电镀规律都是样品中间电镀厚度较薄，离中心越远厚度越厚。这一现象与电

场分布和电解液局部消耗有关：中心区域图形密集，电解液中 Bi^{3+} 消耗较快；边缘区域图形稀疏， Bi^{3+} 补充相对充足。

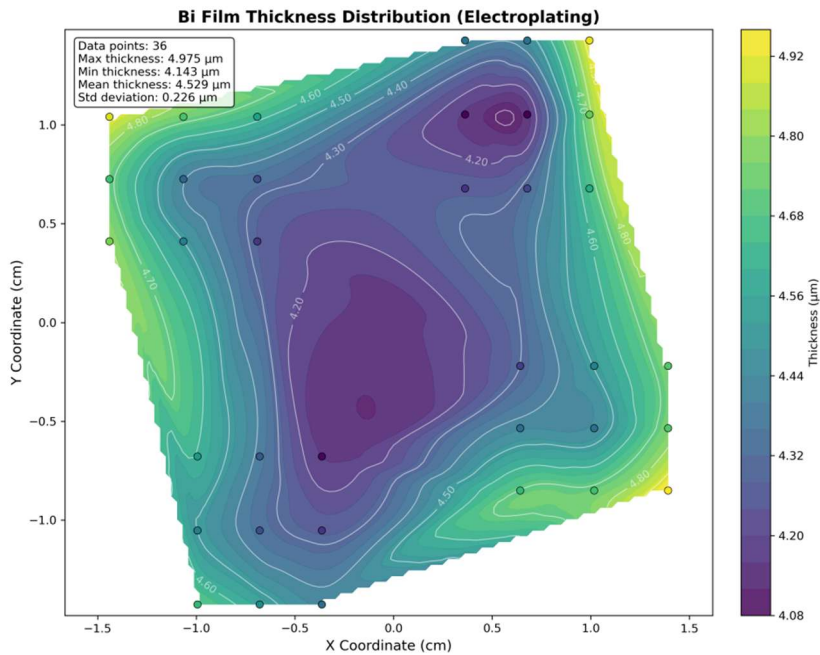


图 4-10 旧装置 36 个点插值作图

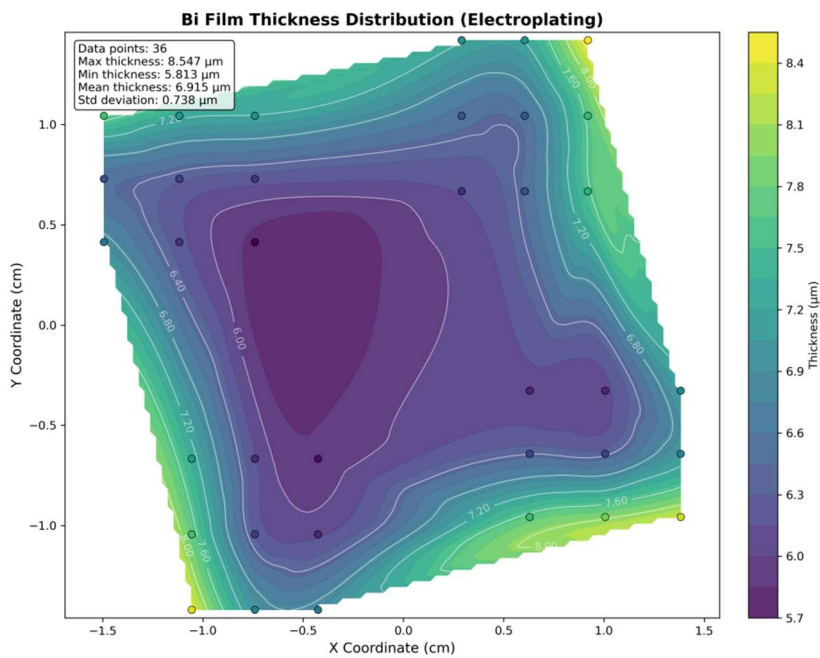


图 4-11 新装置 36 个点插值作图

旧装置虽然结构简单，但电镀均匀性反而更好，新装置虽然设计上有利于电场均匀分布，但实际使用时存在启动电流高、参数需重新标定等问题，且大面积电镀时的溶液流场和物质传输更为复杂。但这一次电镀实验电镀的 Bi 膜质量均匀

性不是很理想，可能存在偶然性，故之后需要再次验证新旧装置电镀 Bi 的均匀性。

为优化大面积电镀的均匀性，本研究采取了以下策略：

1. 正反电镀法：先电镀一半时间，将样品旋转 180°再电镀另一半时间，有效补偿电场分布不均。实验结果表明，采用正反电镀法后，5 μm 设计厚度的样品实际平均厚度为 4.95 μm ，均匀性显著改善。
2. 图形分布优化：避免图形过于集中，保持整个晶圆上图形密度相对均匀，以减小局部电解液消耗差异。从 72 个图形的厚度统计可以看出，中心区域厚度普遍偏薄，边缘区域偏厚，这与图形分布密度密切相关。
3. 搅拌优化：控制搅拌速率（150 r/min）和转子位置，避免液面漩涡影响电场分布。

后续工作可进一步优化新装置的阴极接触方式和溶液流场设计，提高大面积电镀的均匀性和可重复性。此外，对于大面积晶圆电镀，建议在正式电镀前进行启动电流的标定测试，确保足够的初始电流以击穿表面阻碍层，建立稳定的电镀过程。

4.4 退火处理的影响

退火处理是优化电镀 Bi 薄膜微观结构和输运性能的重要手段。本研究对电镀后的 Bi 薄膜进行了退火处理，系统表征了退火前后晶粒尺寸和剩余电阻比（RRR）的变化，并探讨了退火条件对薄膜性能的影响机制。

4.4.1 退火对晶粒尺寸的影响

对电镀 Bi 薄膜进行退火处理（230℃退火 2h，热板，空气环境），退火前后分别采用原子力显微镜（AFM）对样品表面进行扫描，结果如图 4-5 所示。

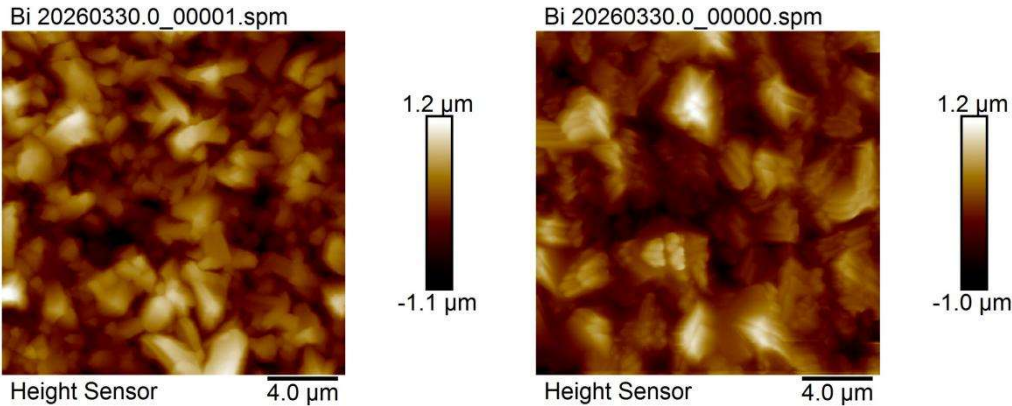


图 4-12 退火前后 Bi 薄膜的 AFM 形貌对比（左：退火前；右：退火后）

从 AFM 图像可以清晰地看到，退火前 Bi 薄膜的晶粒尺寸较小，分布较为均匀；退火后晶粒尺寸显著增大，部分晶粒尺寸达到 4-5 μm 。这一观察表明，退火处理能够有效促进 Bi 晶粒的长大。晶粒长大的机制在于：在 230 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下（低于 Bi 的熔点 271 $^{\circ}\text{C}$ 和 Au-Bi 共晶点约 240 $^{\circ}\text{C}$ ），Bi 原子获得足够的激活能，通过晶界扩散发生再结晶，小晶粒合并为大晶粒，从而降低晶界能。

4.4.2 退火对 RRR 的提升效果

RRR ($R_{300\text{K}} / R_{3\text{K}}$) 是评估薄膜质量和输运性能的重要指标。本研究测量了退火前后 Bi 薄膜的 RRR 变化。通过绝热去磁制冷机 (ADR) 测量，退火前 Bi 薄膜的 RRR 约为 1.6，退火后 RRR 提升至约 4.3，提升了约 2.7 倍。这一提升幅度与文献报道 ([10]Zhang L., et al. Annealing-Induced Conductivity Enhancement of Electroplated Bismuth for Transition-Edge Sensors. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2025, 35(8): 2100605.) 中退火后 RRR 从 1.68 提升至 5.22 的结果较为接近。

RRR 的提升归因于退火导致的晶粒尺寸增大。晶粒尺寸的增大会显著减少晶界数量，而晶界是载流子散射的主要来源之一。在低温下 (3 K)，电子-声子散射被极大抑制，载流子的平均自由程主要受限于晶界散射。当晶粒尺寸增大时，晶界散射减少，载流子平均自由程延长，电阻率降低，从而 RRR 增大。退火后 RRR 的提升表明 Bi 薄膜的纯度更高、晶粒更完整，有利于提高吸收体的热导性能，减小位置依赖效应。

4.4.3 退火条件的影响分析

后续实验中，对另一批分别用新旧装置电镀的 6 个四端器件样品进行了 (230 $^{\circ}\text{C}$, 2 h; 230 $^{\circ}\text{C}$, 4h) 的退火处理，但 RRR 提升效果不显著，甚至出现部分样品 RRR 下降的情况，结果如表 4-1 所示。

表 4-9 新旧装置电镀的六个样品退火前后 RRR

装置	样品	退火前 RRR	退火后 RRR	退火时间
旧装置	1 号	0.51	0.99	2 h
旧装置	2 号	0.92	0.99	2 h
旧装置	3 号	3.46	1.01	4 h
新装置	1 号	0.10	1.01	2 h
新装置	2 号	1.20	1.16	4 h

新装置	3 号	0.58	0.98	4 h
-----	-----	------	------	-----

分析可能的原因如下：

1. 薄膜初始质量差异：第一批退火实验使用的样品是在镀液和工艺参数优化后制备的，薄膜初始晶粒尺寸较大、缺陷较少；而后续批次的样品使用的电镀液是使用新的药品进行配置的，使用的硝酸铋不同，可能受镀液稳定性、电镀参数波动等因素影响，初始薄膜质量较差。

2. 退火气氛控制：后续退火实验在空气环境中进行，可能存在氧化问题。虽然[10]Zhang et al. (2025)的研究表明在 230℃ 空气环境中退火 2 小时未检测到明显的 Bi_2O_3 特征峰，但长时间退火或多次退火仍可能导致表面氧化，影响 RRR 测量结果。

3. 测量系统误差：不同批次的 RRR 测量可能受到接触电阻、温度控制等因素的影响，且第二批样品没有采用 ADR 测量 RRR（由于 ADR 测量排期紧张），而是使用锁相放大器测量的电阻，测量时受到噪声影响较大，导致结果可比性下降。

4.4.4 退火处理的优化方向

综合上述分析，退火处理优化电镀 Bi 薄膜性能的关键在于以下几点：

1. 薄膜初始质量：退火前应确保电镀薄膜具有较好的初始质量（晶粒尺寸均匀、缺陷少），这是获得显著退火效果的前提。
2. 退火温度控制：230℃ 是较为合适的退火温度，既能提供足够的激活能促进晶粒长大，又低于 Bi 的熔点和 Au-Bi 共晶点，避免薄膜熔化或合金化。
3. 退火气氛选择：建议在真空中进行退火，以避免表面氧化对输运性能的负面影响。
4. 退火时间优化：退火时间应根据薄膜厚度和初始晶粒尺寸进行优化，通常 2-4 小时可取得较好的效果，过长时间可能导致晶粒异常长大或氧化。

本研究中退火处理后 RRR 从 1.6 提升至 4.3 的结果表明，退火处理是优化电镀 Bi 吸收体输运性能的有效手段。通过进一步优化退火条件（温度、时间、气氛）和电镀工艺，有望获得更高的 RRR 值 (>5)，从而提升 TES 吸收体的热导性能。

第5章 结论与展望

5.1 主要结论

本文围绕面向 HUBS 应用的 TES 铋吸收体，系统开展了水溶液电沉积工艺优化、微结构调控及退火后处理研究。通过系统的实验探究，得到以下主要结论：

1. 确定了优化的镀液配方和配制流程。镀液的最佳配制顺序为：先将足量去离子水与浓硝酸混合均匀，再加入硝酸铋搅拌至完全溶解，最后加入酒石酸盐。硝酸铋浓度降低至原始配方的 70% (Bi^{3+} 浓度约 21.94 g/L) 时，电镀均匀性最佳。酒石酸盐的质量对镀液稳定性至关重要，变质或储存不当的酒石酸盐会导致镀液析出沉淀。
2. 明确了电流密度对电镀效果的影响规律。电流密度为 2 mA/cm² 时电镀效果极差，大部分区域未能镀上 Bi；电流密度增大至 4 mA/cm² 及以上时，电镀效果显著改善。优化电流密度为 6 mA/cm²，该条件下电镀速率适中（约 5 nm/s），晶粒尺寸达到微米级（约 2-4 μm），表面覆盖完整均匀。膜厚是决定晶粒尺寸的关键因素，电流密度主要通过影响电镀速率间接影响晶粒尺寸。
3. 验证了反转电镀法对均匀性的改善效果。采用正反两次电镀法（先电镀 600 s，旋转 180° 再电镀 600 s）后，5 μm 设计厚度的样品实际平均厚度为 4.95 μm，左边缘 5.29 μm、中间 4.77 μm、右边缘 5.06 μm，均匀性显著提升。
4. 比较了两种电镀装置的均匀性。旧装置（单触点）电镀的样品厚度均匀性较好（4.3-5.0 μm），而新装置（多点接触）电镀的样品四角偏厚明显（6-8 μm）。两个装置电镀的样品均表现出中心薄、边缘厚的趋势，与图形分布和电解液局部消耗有关。旧装置虽然结构简单，但电镀均匀性反而更好，但也可能与电镀液的性质有关，所以还需要再进行实验验证两种装置电镀的均匀性。
5. 验证了退火处理对晶粒尺寸和 RRR 的优化效果。退火后 Bi 薄膜晶粒尺寸明显增大（从 2-3 μm 增至 4-5 μm），RRR 从约 1.6 提升至约 4.3，提升了约 2.7 倍。这一结果表明，退火处理是优化电镀 Bi 吸收体输运性能的有效手段，退火效果的发挥依赖于电镀薄膜的初始质量。

5.2 创新点总结

本研究的主要创新点如下：

1. 系统建立了镀液配制流程与镀液稳定性的关联。通过大量实验探索，明确了酸-水预混合、硝酸铋后加、酒石酸盐最后的配制顺序，揭示了配制顺序对 Bi^{3+} 溶解和络合稳定性的影响机制，解决了镀液析出沉淀的关键技术难题。这一发现为水溶液电镀 Bi 的工程化应用提供了可靠的工艺基础。
2. 提出了反转电镀法改善大面积薄膜均匀性的工艺方案。针对大面积电镀的厚度不均匀问题，采用正反两次电镀的方法，显著提升了薄膜的厚度均匀性，为 HUBS 大像素吸收体的制备提供了可行的工艺路径。
3. 获得了显著的退火优化效果。通过优化退火条件（230℃，空气环境），成功将 Bi 薄膜的 RRR 从 1.6 提升至 4.3，提升了约 2.7 倍。AFM 表征证实退火后晶粒尺寸显著增大，建立了“退火条件-晶粒尺寸-RRR”的关联，为电镀 Bi 吸收体的后处理优化提供了实验依据。
4. 参考[10]Zhang et al. (2025) 文章中的多触点电镀装置自主设计了一套用聚四氟乙烯材料制作的多触点电镀装置，且在进行四寸范围图形的电镀时对比单触点阴极装置均匀性有提高。

5.3 不足与展望

尽管本研究取得了一定成果，但仍存在以下不足，有待后续深入研究：

1. 镀液长期稳定性有待进一步提高。本研究中镀液析出沉淀的问题虽已找到原因（酒石酸盐变质），但使用新酒石酸盐后镀液的长期稳定性仍需验证。后续可采用更高纯度的试剂，并系统研究各组分浓度（特别是硝酸含量）对镀液稳定性的影响，建立镀液配制和维护的标准操作规程。
2. 退火条件对 RRR 的优化效果需进一步探索。本研究中 230℃退火取得了较好的 RRR 提升效果（1.6→4.3），但后续批次效果不理想，说明退火效果的稳定性有待提高。后续应系统研究退火温度（200-260℃）、退火时间（0.5-8 h）、退火气氛（空气、真空）对 RRR 的影响，建立退火工艺的参数窗口。同时，可尝试在真空中退火，以避免表面氧化对输运性能的影响。
3. 大面积电镀装置需进一步优化。新装置的启动电流高、厚度均匀性差等问题尚未完全解决。后续应优化阴极接触方式（增加触点数量、改善接触压力分布）和溶液流场设计（优化搅拌方式和电解液循环），提高大面积晶圆电镀的均匀性和可重复性。
4. 器件级性能验证未完成。由于时间原因，四端器件的剥离和完整的 ADR 测量未能完成。后续应完成四端器件的完整制备流程，直接测量 Bi 吸收体的能量分辨率，验证其在 TES 器件中的实际性能。还要测量利用此套工艺制作吸收

体时的结构强度。此外，可将制备的 Bi 吸收体集成到完整的 TES 微量能器中，进行 X 射线照射测试，评估低能拖尾的抑制效果。

5. 晶粒尺寸与 RRR 的定量关联需进一步明确。本研究中 AFM 扫描发现退火后晶粒尺寸增大，但 RRR 提升幅度与晶粒尺寸的定量关系尚未建立。后续应结合 SEM/EBSD 晶粒取向分析，系统研究晶粒尺寸分布、晶界特征与 RRR 之间的定量关系，为工艺优化提供更精确的指导。

参考文献

- [1] Wang S., et al. Development of superconducting microcalorimeters for the HUBS mission. *Superconductivity*, 2022, 4: 100027.
- [2] Cui W., et al. HUBS: Hot Universe Baryon Surveyor. *Journal of Low Temperature Physics*, 2020, 199: 502.
- [3] Yan D., et al. Microstructure analysis of bismuth absorbers for transition-edge sensor X-ray microcalorimeters. *Journal of Low Temperature Physics*, 2018, 191(3-4): 334-340.
- [4] Ullom J. N., & Bennett D. A. Review of superconducting transition-edge sensors for x-ray and gamma-ray spectroscopy. *Superconductor Science and Technology*, 2015, 28(8): 084003.
- [5] Gades L. M., et al. Development of Thick Electroplated Bismuth Absorbers for Large Collection Area Hard X-ray Transition Edge Sensors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, 27(4): 2100505..
- [6] Chen J., et al. Electroplating Deposition of Bismuth Absorbers for X-ray Superconducting Transition Edge Sensors. *Materials*, 2021, 14: 7169.
- [7] Brown A. D., et al. Absorber Materials for Transition-Edge Sensor X-ray Microcalorimeters. *Journal of Low Temperature Physics*, 2008, 151(1-2): 413-417.
- [8] Cereceda-Company P. and Costa-Krámer J. L. Electrochemical Growth of Bismuth for X-ray Absorbers. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(5): D167-D182.
- [9] Yan D., et al. Eliminating the non-Gaussian spectral response of X-ray absorbers for transition-edge sensors. *Applied Physics Letters*, 2017, 111: 192602.
- [10] Zhang L., et al. Annealing-Induced Conductivity Enhancement of Electroplated Bismuth for Transition-Edge Sensors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2025, 35(8): 2100605.
- [11] Vaillancourt J. E., et al. Large area bismuth absorbers for X-ray microcalorimeters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, 520: 408-411.
- [12] Collan H. K., Krusius M., and Pickett G. R. Specific Heat of Antimony and Bismuth between 0.03 and 0.8 K. *Physical Review B*, 1970, 1(7): 2888.
- [13] Yang F. Y., et al. Large magnetoresistance and finite-size effect in electrodeposited bismuth lines. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(11): 7206-7208.
- [14] Hoffman C. A., et al. Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films. *Physical Review B*, 1993, 48(16): 11431-11434.
- [15] Lin Y. M., Sun X., and Dresselhaus M. S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical Review B*, 2000, 62(7): 4610-4623.
- [16] Sandnes E., et al. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 6221-6228.

- [17] Quaranta O., et al. Temperature-induced hysteretic behavior of resistivity and magnetoresistance of electrodeposited bismuth films for X-ray transition-edge sensor absorbers. *Scientific Reports*, 2025, 15: 42969.
- [18] Wang S., Bruijn M., Gottardi L., et al. Modeling the effects of position dependence in large-absorber x-ray TES microcalorimeters. *Journal of Applied Physics*, 2025, 138(3): 034504.

附录A 新装置设计

考虑到旧装置——单触点阴极装置只有一个点导电会产生电场分布不均导致电镀均匀性较差的问题，我参考[1]Zhang L., et al 文章中使用多触点阴极装置图（如图 A-1）自己利用 SOLIDWORKS 自主设计了一套新的电镀装置（如图 A-2），并最后使用聚四氟乙烯材料完成制造。

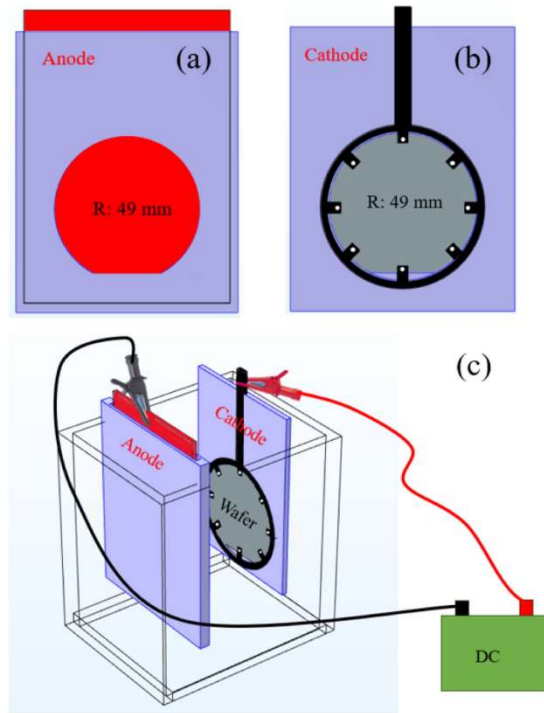


图 A-1 参考文献中的电镀装置图

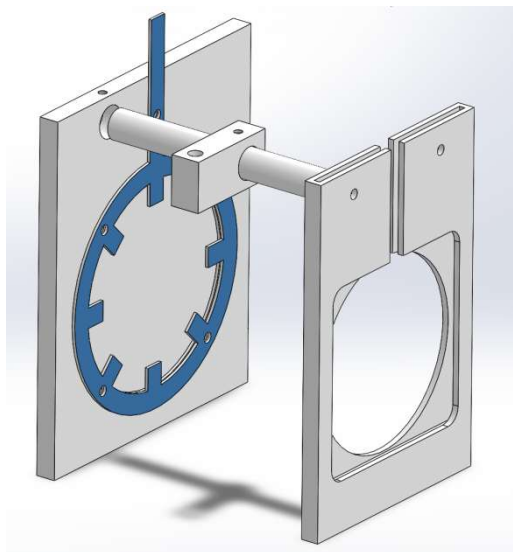


图 A-2 本人设计的电镀装置图

图 A-2 中蓝色的部分为导电的金属片，使用纯钛材料制作，并在表面镀了一层铂防止被酸腐蚀。最后的实物图如图 A-3。

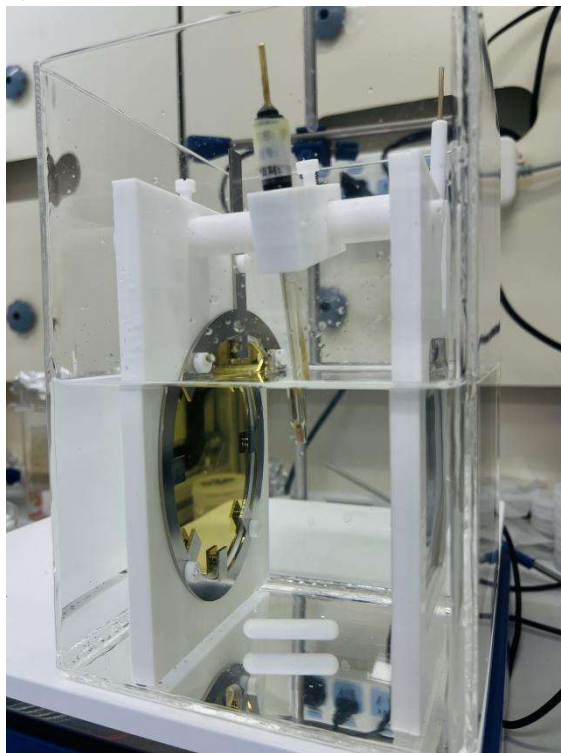


图 A-3 新电镀装置实物图

参考文献

- [1] Zhang L., et al. Annealing-Induced Conductivity Enhancement of Electroplated Bismuth for Transition-Edge Sensors. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2025, 35(8): 2100605.