

# 纳米硅薄膜结构特性研究

韩伟强 韩高荣 丁子上

(浙江大学材料系 杭州 310027)

**摘要** 在电容式耦合等离子体化学气相沉积系统中,使用高氢稀释硅烷为反应气体制备出了晶粒尺寸为 2~10nm 的纳米微晶相结构的硅薄膜,使用高分辨电子显微镜(HREM),X 射线衍射谱(XRD),X 射线光电子能谱(XPS)和红外光谱(IR)等结构分析手段检测了其结构特征.结果表明,纳米硅薄膜的晶格结构为畸变的金刚石结构.X 射线衍射谱表明除了 Si(111)的  $2\theta = 28.5^\circ$  和 Si(220)的  $2\theta = 47.3^\circ$  处的衍射峰外,在  $2\theta = 32.5^\circ$  处存在着一个强的异常峰.HREM 结果表明存在新的 Si 结晶学结构与 XRD 异常峰相关联.研究结果还表明随着功率增加,Si 薄膜网络结构的晶态成分增加.

EEACC: 0520, 2520F

## 1 引言

1984 年,固体材料领域派生出一种称为纳米微晶的材料,由于它们具有独特性能<sup>[1]</sup>,得到了迅速发展.1986 年在国内外开始有了关于纳米硅薄膜(nc-Si:H)的报道<sup>[2~5]</sup>.纳米硅薄膜是由大量的超细粒子构成,每个粒子本身是完整的小晶粒,其尺寸为 2~10nm 左右.晶粒之间存在大量的界面原子,几乎无无序区域存在.大量的界面对纳米材料的结构和物性具有重要特性.纳米硅薄膜的电学、光学和结构性质与 a-Si:H 和  $\mu\text{c-Si:H}$  有很大的不同.最近,一些研究小组报道了 nc-Si:H 薄膜的量子尺寸效应,如光学能隙宽化<sup>[6]</sup>,可见光光致发光<sup>[7]</sup>,共振隧道效应<sup>[8]</sup>等.这些特性被期待用于光电子器件和新一代大规模集成电路上.尽管这种材料已研究了好几年,一些问题尚待于一步研究解决,如其微结构,生长机制等.本文研究了纳米硅薄膜生长过程和结构特性.

## 2 实验

本实验在微机控制的双室 PECVD 系统上进行,电极间距为 3.2cm,电极半径为 5cm.

韩伟强 男,1964 年生,博士,从事无机非金属材料,非晶态半导体的研究  
韩高荣 男,1962 年生,博士、副教授,从事无机非金属材料,非晶态半导体、玻璃的研究  
丁子上 男,1923 年生,教授、博士生导师,从事无机非金属材料,陶瓷、非晶态半导体、玻璃的研究  
1994 年 10 月 8 日收到初稿,1995 年 7 月 24 日收到修改稿

典型的沉积条件为:沉积温度为  $320^{\circ}\text{C}$ ;反应室压力为  $70\text{Pa}$ ;  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  的气体流量比例为 3%;射频功率为  $30\sim 65\text{W}$ ,混合气体流速为  $50\text{sccm}$ .使用 X 射线衍射谱(XRD, D/Mx-ra),高分辨透射电镜(HREM, JEM-200CX)来表征薄膜结构,薄膜组分通过 X 射线光电子能谱(XPS, VG/ESCA)和红外透射光谱(IR, Neclat-5DX)来检测.沉积在抛光的单晶硅(100)面上的样品用于 XRD 和 IR 研究.沉积在玻璃上的样品用于 HREM, XPS 和 XRD 研究.

### 3 结果与分析

结构测试结果表明,沉积薄膜的结构强烈地依赖于沉积条件,如射频功率,衬底温度,混合气体流速,反应室压力和混合气体组成等.图 1 和图 2 分别为不同功率条件下沉积在 c-Si(100)衬底和玻璃衬底上的薄膜的 X 射线衍射图.从两图中明显可见随着功率增大沉积薄

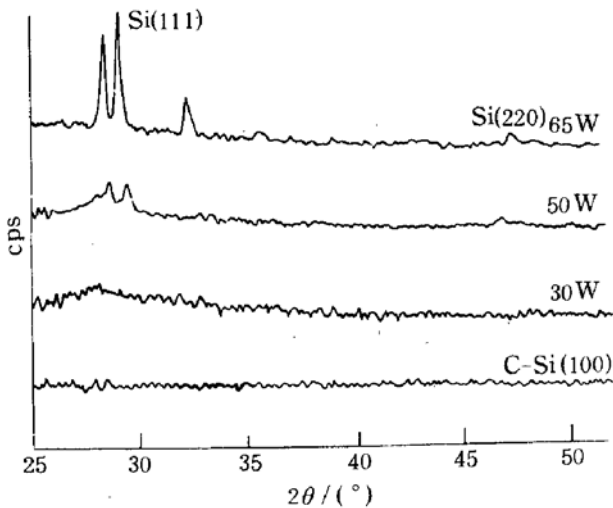


图 1 不同功率下沉积在 c-Si(100)上的薄膜的 X 射线衍射图

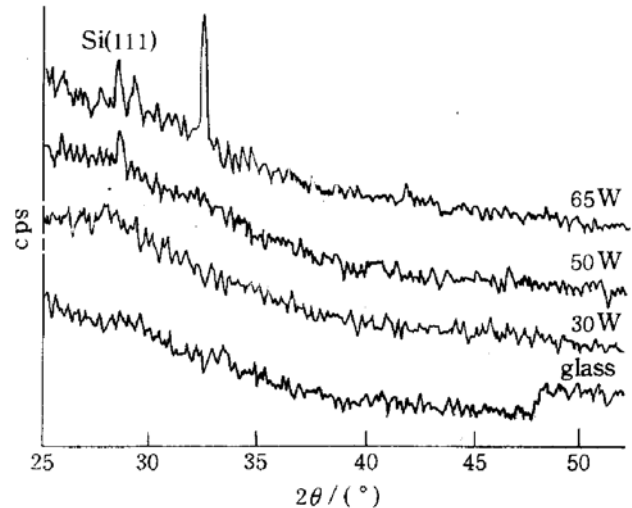


图 2 不同功率条件下沉积在玻璃上的薄膜的 X 射线衍射图

膜的晶态成分增加.高于  $50\text{W}$  时存在晶态成分,低于  $50\text{W}$  时无晶态成分存在.  $65\text{W}$  的 XRD 衍射表明与通常的晶态硅薄膜相比存在着两个异常现象.其一是 Si(111)峰分裂为  $28.5^{\circ}$  和  $29.3^{\circ}$  两个尖锐峰.其二是在  $32.5^{\circ}$  处存在一新的衍射峰,尤其是在玻璃衬底上的样品该峰为最大峰.

图 3 显示了不同射频功率下沉积薄膜的 HREM 象(见图版 I).图 3(a)显示了  $30\text{W}$  时所沉积薄膜为无序网络,对应于 a-Si:H.图 3(b)显示随着射频功率增大,薄膜中存在着少量大小为  $5\sim 20\text{nm}$  的晶态粒子,同时存在大量无序区域,此时为  $\mu\text{c-Si:H}$ .图 3(c)表明当射频功率为  $65\text{W}$  时存在着大量 Si(111)晶格条纹象,尺寸大小为  $2\sim 10\text{nm}$  左右,除了界面以外几乎无无序区域存在,晶态成分约占 65%,为 nc-Si:H 薄膜.图 4 为完整晶粒的高分辨象及其晶格点阵图(见图版 I).图 4 支持了此时小晶粒的晶格结构与 Si 的金刚石结构不同,纳米硅薄膜由这些 Si 晶粒组成.红外和 XPS 研究表明在样品中不存在杂质和污染.

## 4 讨论

根据以上结果可知随着射频功率增加,所沉积薄膜网络结构有序成分增加.细致过程为 a-Si:H,具有无序网络→微晶硅,包含少量晶粒及大量近似有序结构→纳米硅,大量纳米尺寸晶粒.这个变化的原因是等离子体条件和薄膜形成机制依赖于射频功率.随着功率增加,电子平均能量增大<sup>[9]</sup>.因此在较低射频(RF)功率, SiH<sub>2</sub> 中性自由基团为等离子体主要基团,在薄膜生长中形成 CVD a-Si:H 薄膜<sup>[10,11]</sup>.较高射频功率,等离子体中 H 和 Si 中性基团增加, Si 原子形成类 PVD 过程,在 H 自由基团帮助下产生了少量微晶粒,嵌于 a-Si:H 网络中形成 μc-Si:H<sup>[12,13]</sup>薄膜.当射频功率进一步增加, H 和 Si 中性自由基团在等离子体中占主导地位,薄膜生长更趋于类 PVD 过程,硅原子在 H 自由基团帮助下形成纳米硅薄膜.

表 1 不同测试方法测得的纳米硅薄膜的晶面间距(单位: Å)

		Si(111)			Si(220)	Si(311)
nc-Si	XRD	3.127	3.050	2.752	1.943	—
	HREM	3.127	3.080	2.606	—	—
	TED	3.19	3.10	2.80	1.93	1.64
c-Si		3.138			1.92	1.638

以上结果还显示出异常结晶学结构存在于 65W 时所沉积的 nc-Si:H 薄膜中.通过 XRD, HREM, TED 算出的晶面间距列于表 1. 从表 1 可见 XRD 和 TED 数据相当吻合,而从 HREM 象得出的数据对应于某个具体晶粒,这表明不同纳米尺寸晶粒的键长波动.另外与通常的 c-Si 相比, Si(111) 晶面间距分裂为三个值, 3.13 Å、3.05 Å 和 2.75 Å. 3.13 Å 与正常 c-Si(111) 面间距相一致,而 3.05 Å 和 2.75 Å 表示此时纳米结构为变形的金刚石结构.变形的起因在于纳米尺寸晶粒具有大的比表面,大的表面附加压力引起晶粒的压缩,这导致了晶格变形.

随着晶粒尺寸减小,表面效应显著增强.为简单起见,设粒子为球形,半径为  $r$ ,表面张力为  $\sigma$ ,所产生的表面附加压力为  $\Delta P$ ,则有:

$$\Delta P = 2\sigma/r^{[14]} \quad (1)$$

设等温压缩率为  $X_T = -\Delta V/V\Delta P$ ,对于含有  $N$  个晶胞的立方结构晶粒,设晶格常数为  $a$ ,则  $V = Na^3$ ,  $\Delta V = 3Na^2\Delta a$ ,因此:

$$\Delta P = -3\Delta a/aX_T \quad (2)$$

表面附加压力的存在引起的晶格常数改变可由式(1)和(2)得到:

$$\Delta a = -2a\sigma X_T/3r \quad (3)$$

式中  $X_T$  和  $\sigma$  是与  $r$  无关的物理参数,负号表明晶粒发生收缩,从(3)式可见  $\Delta a$  与晶粒尺度成反比,越小的晶粒尺寸将产生越大的晶格畸变.对于纳米硅晶粒,特别是在 Si(111) 方向,因为它具有最大的晶面间距,并且是纳米硅薄膜的优先生长方向,从而产生大的晶格畸变,使得纳米硅薄膜的晶体结构为变形的金刚石结构.

## 5 结论

硅薄膜的网络结构随着射频功率增大,晶态成分增加,其细致变化过程为: $a\text{-Si:H} \rightarrow \mu\text{c-Si:H} \rightarrow \text{nc-Si:H}$ . 纳米硅薄膜的晶格结构为畸形的金刚石结构,是由纳米尺寸晶粒承受较大的表面附加压力所引起.

## 参 考 文 献

- [1] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein *et al.*, Phys. Lett., 1984, **102A**:365.
- [2] F. Mattenberger and S. Veprek, Chemtronics, 1986, **1**:107.
- [3] M. Otake and S. Oda, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**:1948.
- [4] W. Han, G. Han and Z. Ding, Proceeding of 1993 Spring Conference of MRS(USA), in press.
- [5] Y. He, Y. Chu, H. Lin and S. Jing, Chinese Phys. Lett., 1993, **10**:539.
- [6] S. Furukawa and T. Miyasato, Phys. Rev. B, 1988, **38**:5726.
- [7] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**:2379.
- [8] E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 1989, **115**:120.
- [9] 朱文浩,朱南强,叶山,物理学报,1989,**38**:236.
- [10] F. J. Kampas and R. W. Griffith, Appl. Phys. Lett., 1981, **39**:407.
- [11] J. Qiao, Z. Jiang and Z. Ding, J. Non-Cryst. Solids., 1985, **77** & **78**:829.
- [12] 余是东,浙江大学博士论文(1989).
- [13] C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang *et al.*, J. Appl. Phys., 1986, **59**:2998.
- [14] 丁子上,硅酸盐物理化学,北京:中国建筑工业出版社,1980,126.

## Study on Structural Properties of Nanocrystalline Silicon Films

Han weiqiang, Han Gaorong and Ding Zishang

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 8 October 1994, revised manuscript received 24 July 1995

**Abstract** Nanocrystalline silicon(nc-Si:H) films with an average grain size ranging from 2nm to 10nm were prepared by a plasma glow discharge CVD method. X-ray diffraction, High Resolution Electron Microscopy (HREM) were used to elucidate the structural nature in the nanocrystalline silicon films. The results show that the crystal lattice of the nanocrystalline silicon is a deformed diamond lattice. In the observed X-ray diffraction, there is an anomalous peak at  $2\theta=32.5^\circ$  of Si besides the normal peaks at  $2\theta=28.5^\circ$  of Si (111) and  $2\theta=47.3^\circ$  of Si(220). The results of HREM show that a new crystallographic structure of silicon is found. The crystalline fraction of the network structure of silicon films increases with the increasing of RF power.