

纳米硅薄膜结构分析*

何宇亮^a 殷晨钟^b 程光煦^a 王路春^a 李齐^a

(a. 南京大学物理系固体微结构实验室,南京,210008)

(b. 江南大学电子工程系,无锡,214063)

1991年8月6日收到,同年11月17日修改定稿

在常用的 PECVD 电容式耦合沉积系统中,使用高氢稀释硅烷为反应气氛,在 r.f. + DC 双重功率源激励下制备出具有纳米相结构的硅薄膜。使用 HREM, Raman 光散射, X 射线衍射以及红外和紫外光谱分析手段广泛地检测了其结构特征。指出,纳米硅(nc-Si:H)薄膜由于具有一系列新的结构特征使它脱颖而出于熟知的 a-Si:H 及 μc-Si:H 范畴,从而显示出它自己的独特性能。

EEACC: 0520, 2520M

一、引言

固体纳米材料由于其新颖的结构特征以及与之相伴随着的物性已经广泛地引起人们的重视。在半导体领域,纳米硅薄膜也开始成为人们注意的新课题^[1-3]。纳米硅材料是由细微硅晶粒(几→十几 nm)构成的材料,材料中晶态成分占体积百分比 50%,另 50% 则是由大量的晶间界面原子构成。细微晶粒属晶态结构,因此纳米硅材料具有一些晶态硅的特征,细微晶粒在组成材料中的分布是无规的。在纳米材料中约有占 50% 体积比的原子组成大量的晶间界面,界面具有几个原子层厚度,由于晶粒具有无规分布的特征,使得大量的界面具有各不相同的结构和键合特征。毫无疑问,大量的界面对纳米硅材料的结构和物性具有极其重要的作用,也是使纳米硅材料区别于非晶硅和微晶硅的所在点,是值得进行深入研究的。

近年来,我们使用常用的 PECVD 薄膜沉积技术制备成具有纳米相结构的纳米硅薄膜材料(nc-Si:H)^[3]。使用 HREM、Raman 散射谱、X 射线衍射谱、红外及紫外光谱等结构分析手段分析研究了具有不同晶态体积百分比 X_c 及晶粒大小 d (定义为结构参数) 的 nc-Si:H 及 μc-Si:H 薄膜的结构特征及一些鲜为人知的物性。本文着重把具有纳米相结构的 nc-Si:H 膜与熟知的 a-Si:H 及 μc-Si:H 膜做了对比从而使人们认识纳米硅薄膜的一些崭新的特性。

* 本课题为国家基金委重大课题资助项目。

二、nc-Si:H 膜特性与工艺参数之间的联系

纳米硅薄膜是在通常的电容式耦合 PECVD 沉积系统中, 使用高氢稀释硅烷气氛, 在(r.f. + DC) 交直流功率源同时作用下沉积成的。我们的实验指出, 在 PECVD 沉积系统中, 为了获取具有纳米相结构的硅膜, 两个工艺条件是必须的。首先, 必须选用高氢稀释的硅烷做为反应气氛。图 1 给出了沉积硅膜的光能隙 E_g^{opt} 值随反应气氛中 SiH_4 浓度比的变化, E_g^{opt} 值由紫外光吸收谱利用 Tauc 曲线算出, 由图 1 可见, 当 SiH_4 浓度比 $< 2\%$, E_g^{opt} 值陡然下降, 沉积膜结构发生质变。沉积膜中氢的总含量 C_H 值随反应气氛中 SiH_4 浓度比的变化曲线在图 2 中给出。整个曲线以 2% 为分界, 分成左右两段, 右段曲线与我们早期测出的微晶硅膜中 C_H 的变化规律相符^[4], 而左段曲线为纳米硅膜中 C_H

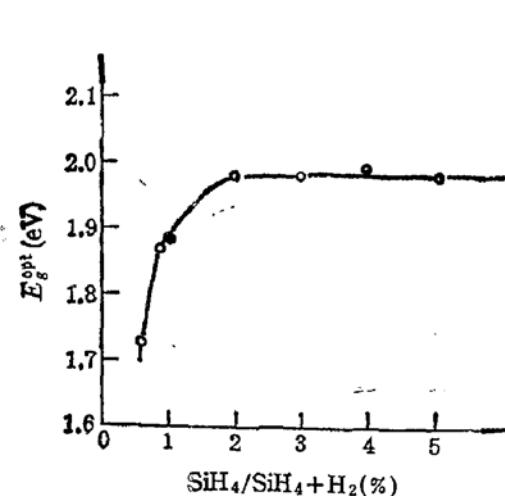


图 1 沉积硅膜光能隙 E_g^{opt} 值随反应气氛中 SiH_4 浓度比变化
 $T_s = 300^\circ\text{C}$ r.f. 功率 50W $-V_b = 20$ 伏

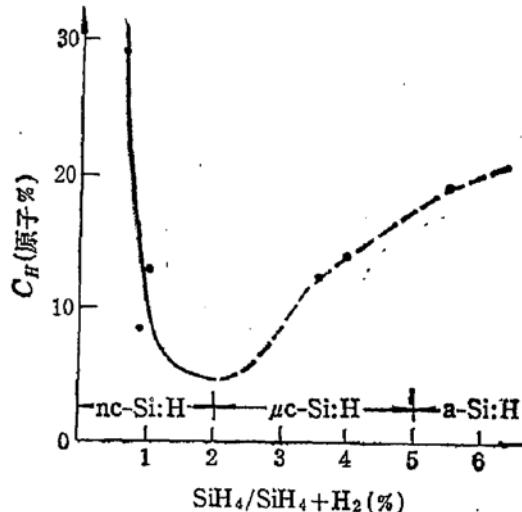


图 2 沉积硅膜中氢含量 C_H 随反应气氛中 SiH_4 浓度比变化
 $T_s = 300^\circ\text{C}$ r.f. 功率 50W $-V_b = 200$ 伏

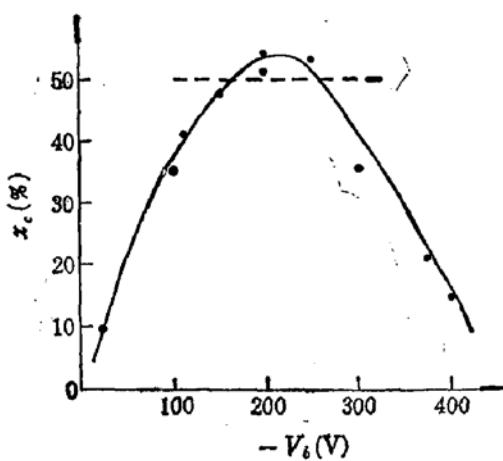


图 3 硅膜中晶态体积百分比 $X_c = I_C/(I_C + I_a)$ 随直流负偏压 $-V_b$ 的变化曲线

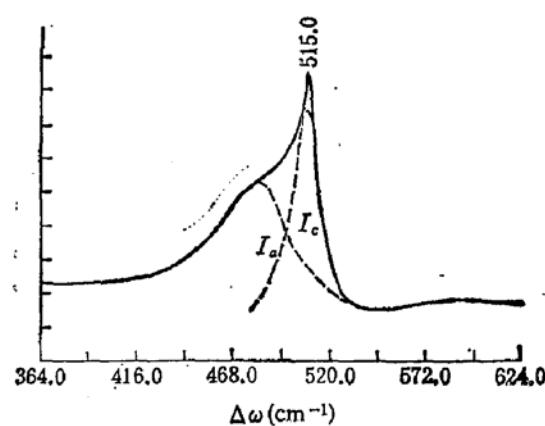


图 4 nc-Si:H 膜的 Raman 谱

值的变化规律。 C_H 值由 IR 谱中 640cm^{-1} 吸收峰积分强度算得。部分数据为由核反应技术测出。

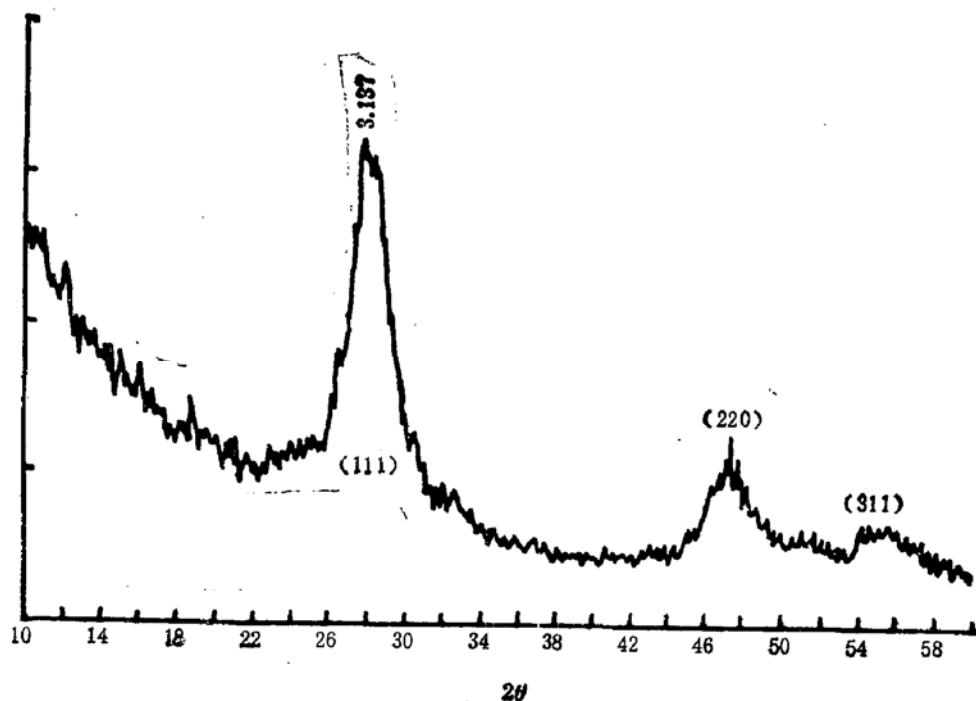


图 5 nc-Si:H 膜的 X 射线衍射谱

另一个重要的工艺参数为加在衬底电极上的直流负偏压 $-V_b$ 的作用。图 3 为当 $\text{SiH}_4/\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ 浓度比选在 0.87% 时衬底温度 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 时沉积的硅膜，由其 Raman 散射谱算出^[5] 的细微晶粒所占体积百分比 $X_c = I_c/(I_c + I_a)$ 随衬底直流偏压 $-V_b$ 的关系曲线图给出，当 $-V_b$ 值选在 $-200\sim -250$ 伏之间，计算出的 X_c 值在 $(50 \pm 5)\%$ 范围内，对这些样品从其 Raman 散射峰（见图 4）及 X 射线衍射谱中 (111) 峰半高宽度利用 Scherrer 公式计算出的细微晶粒大小为 3—5 nm（见图 5），符合国际上对纳米固体材料的认识^[11]。这就是我们沉积 nc-Si:H 薄膜的实验根据。图 6 为在不同 $-V_b$ 工艺条件下沉积出的硅膜中氢含量 C_H 值的变化规律，示出当选用 V_b 在 $-200\sim -250$ 伏范围沉积的硅膜中氢含量可高达 30 原子% 以上，这与图 2 的结果是一致的。上述结果指出，在 PECVD 沉积系统中，在平行极板之间附加一直流偏压（衬底电极接负）对沉积硅膜的成核密度和成长起着直接控制作用^[3]，它对硅膜具备纳米相结构是一至关重要的工艺参数。对这一问题的机理分析正在进行中。

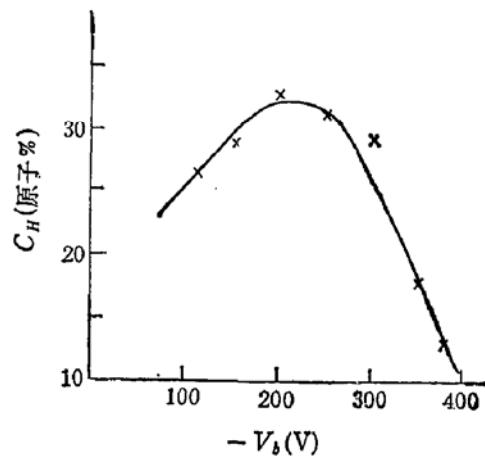


图 6 硅膜中氢含量 C_H 值随直流负偏压 $-V_b$ 的变化

三、对纳米硅薄膜的结构分析

在上述工艺条件下, 我们制备出一批具有纳米相结构的 nc-Si:H 膜。使用高分辨率电镜 HREM, Raman 散射谱, X 射线衍射谱以至红外及紫外光谱对 nc-Si:H 薄膜的结构进行了比较全面的分析。

图 7 是对一块典型的 nc-Si:H 薄膜的高分辨率 (HREM) 电镜照片(见图版 I)。其平均晶粒尺寸 $d = 3.4\text{ nm}$, 晶态百分比 $X_c = 46.6\%$, $E_g^{\text{opt}} = 1.78\text{ eV}$, $C_H = 19.5$ 原子% $\sigma_{rr} = 5.0 \times 10^{-3}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。照片中可直接看到在硅膜网络结构中具有一系列密密麻麻的细微晶粒, 晶粒的排列是混乱的, 它完全不同于 a-Si:H 及 μ c-Si:H 的 (HREM) 照片^[6]。从照片中我们可以找到最小的晶粒为 2 nm , 平均晶粒大小 $d = 3.4\text{ nm}$ 。另外, 我们从 d 、 X_c 两个参数可估算出晶粒界面的厚度为 2—4 个原子层厚度。对界面结构的分析和观测是纳米材料研究中的一个重要方面, 但是有很大难度, 还正在进行中。由于氢原子对电子的散射系数很弱, 照片中显示不出有关氢的讯息。图 7 右上角为该膜的 TED 照相, 显示出的晕环表明膜中只具有细微晶粒结构。

在 nc-Si:H 膜的结构研究中, Raman 散射技术及 X 射线衍射谱仍是重要的手段。我们把测得的 Raman 散射谱分解成 I_c (晶态) 及 I_a (非晶态) 两种份量, 可分别得出不同 nc-Si:H 膜样品中晶态体积百分比值^[3]并绘入图 3 中。另外, 由 Raman 谱中晶态峰位值与 c-Si 峰位之差 $\Delta\omega$ 利用公式 $d = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\omega}\right)^{1/2}$ 可估计出平均晶粒大小^[7], 它与由图 5 中(111)峰半高宽度 (FWHM) 利用 Scherrer 公式算出的值相符。按照我们对纳米

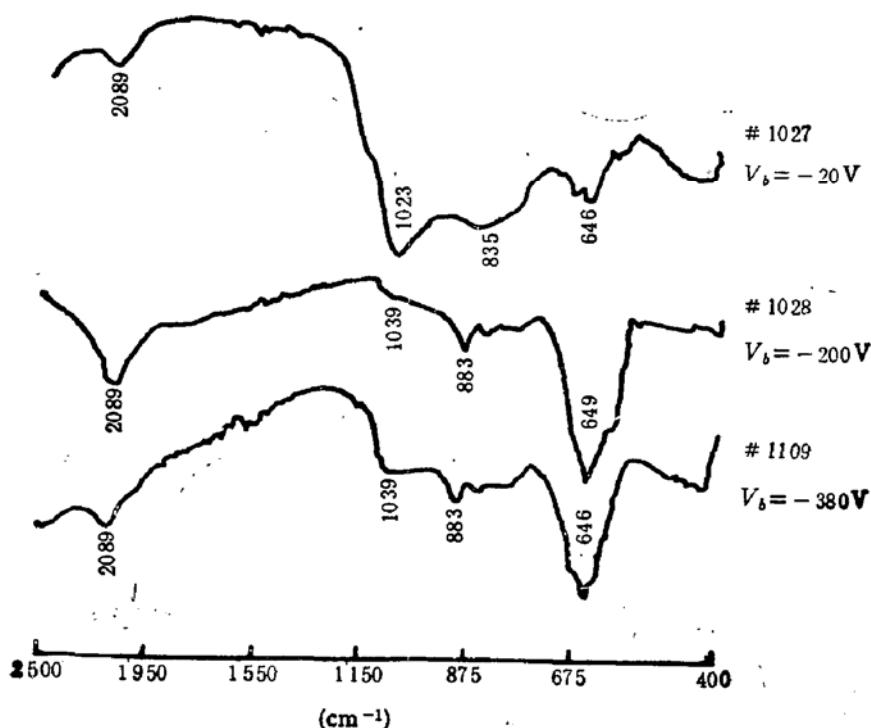


图 8 硅膜的红外吸收谱

相结构的认识以及近年来国际上对固体纳米材料的定义, 其 d 为几个 nm 大小, 晶粒所占体积百分比 $\sim 50\%$, 上述图谱所反映的结果已显示出沉积的硅膜已具有纳米结构了。

1. nc-Si:H 膜中的氢含量及硅-氢键合形式

对上述工艺条件下对沉积的硅膜测量了红外吸收谱(图 8), 我们根据其 640cm^{-1} 吸收峰的积分强度计算了氢的总含量 C_H ^[8], 绘入图 9 中, 部分 C_H 值与使用共振核反应技术测出的结果相符。图 9 示出, 对已具有纳米相结构, $X_c = (50 \pm 5)\%$ 的硅膜氢的总含量 C_H 值陡增(图中阴影部分)。这说明, 当硅膜具有纳米结构时形成了大量的界面结构, 约占总体积的 50%, 这时氢原子大量的储存在界面结构中, 大量的细微晶粒是处于大量

氢原子的包围之中, 从而使在沉积过程中微晶粒长不大(这是与 $\mu\text{c-Si:H}$ 相区分之处), 只能通过工艺程序改变其成核密度, 即 X_c 值。另一方面, 从图 8 红外吸收谱可看到, 沉积的硅膜只具有 Si-H₂ 及 Si-H₁ 键合 (2090cm^{-1} , 880cm^{-1}), 位于 $\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 处的 Si-H 键合已很弱, 这也说明大量的氢是处在晶粒界面区域, 与我们早期对 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜的研究结果一致^[4]。

2. E_g^{opt} 随结构的变化

使用紫外光吸收谱利用 Tauc 曲线计算得出各种沉积硅膜的光能隙 E_g^{opt} 值的变化。图 10 示出 E_g^{opt} 值随膜中晶态体积百分比 X_c 的变化情况, 指出随着膜中 X_c 值的增大光能隙 E_g^{opt} 是减小的, 在纳米相范围 $X_c = (50 \pm 5)\%$ 其 E_g^{opt} 值在 1.80 — 1.65eV 之间。图 11 绘出 E_g^{opt} 值随膜中氢含量 C_H 的变化, 示出随 C_H 值增大 E_g^{opt} 值是单调下降的。这一特点正与非晶硅膜相反, 已知在非晶硅中 E_g^{opt} 值是随氢含量增大而增大的^[9]。

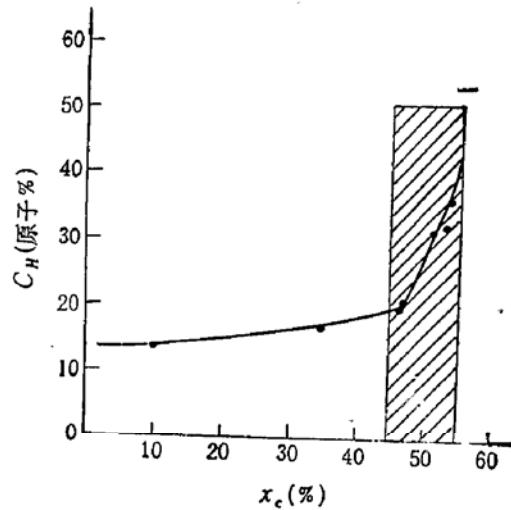


图 9 硅膜中氢总含量随晶态体积百分比的变化曲线

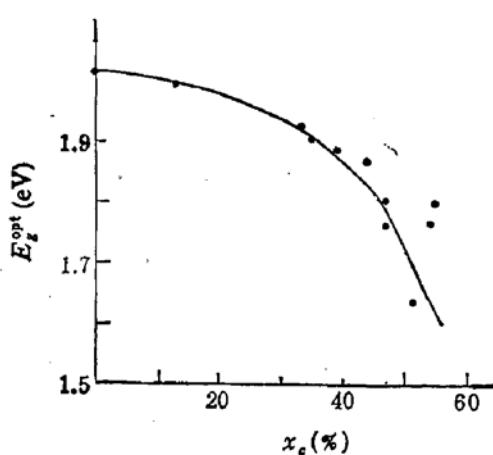


图 10 硅膜 E_g^{opt} 值随晶态体积百分比的变化

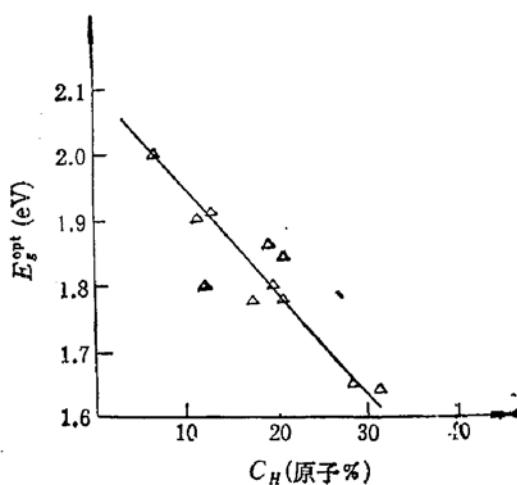


图 11 硅膜 E_g^{opt} 值随膜中氢的总含量 C_H 的变化规律

四、讨 论.

近年来我们在常用的 PECVD 薄膜沉积系统中，以高氢稀释硅烷为反应气氛，在 r.f. + DC 双重功率源激励下成功的沉积成具有纳米相结构的硅薄膜。纳米硅膜中微晶粒大小 d 及晶态所占体积百分比值 X_c 可通过控制工艺条件达到，因此我们可以在同一沉积系统中分别获取 a-Si:H 膜、nc-Si:H 膜以及它们的混合体 μc -Si:H 膜。r.f. 功率大小直接影响着微晶粒的尺寸，如当 r.f. 功率为 50W 时 d 值为 3—5nm，当 r.f. 功率为 70W 时 d 值可增大到 7nm。然而 DC 负偏压值可用来控制 X_c 的大小，如图 3 所示。显然，这是由于在沉积系统中两平行板电极间施加一直流偏压，能直接控制在等离子体中分解出的 $[SiH_n]^+$ 及 $[H]^+$ 等反应剂到达衬底表面时的动量和能量以调节其气-固界面反应速率。实验指出，当 V_b 在 -200—-250 伏范围对形成纳米结构有利。由图 8 给出的 IR 谱指出，当对衬底电极施加以 $-V_b$ 后可排除氧对沉积膜的渗入，这是由于在高频等离子体中微量的氧以 $[O]^-$ 离子形式存在，在负偏压作用下它不能渗入到沉积膜中，从而可提高沉积膜的纯度。

纳米硅薄膜由于其结构的新颖性使它的一系列结构参数及物理性能不同于在同一系统中沉积成的 a-Si:H 膜及 μc -Si:H 膜。我们把一些有关实验数据列入表 1 中以示比较。

表 1 三种沉积硅膜参数对比

类 型	结 构 参 数		物 性			
	晶粒大小 (nm)	$X_c = I_c/(I_c + I_a) \%$	C_H (原子%)	E_g^{opt} (eV)	$\sigma_d (\Omega^{-1}cm^{-2})$	$\sigma_p (\Omega^{-1}cm^{-2})$
nc-Si:H	3—5	47—54	20—35	1.65—1.80	$10^{-3}—10^{-2}$	$10^{-3}—10^{-2}$
μc -Si:H	3—5	20—44	13—25	1.80—1.93	$10^{-6}—10^{-4}$	$10^{-6}—10^{-4}$
a-Si:H	—	0	6—18	1.86—2.02	$10^{-10}—10^{-6}$	$10^{-7}—10^{-5}$

上述结果指出，沉积膜纳米化后，使它在原有薄膜特性的基础上又加入了超细微粒化的特征，薄膜中大量界面的存在使它有可能具有各种优异的敏感性能，这将使它在多功能传感器方面具有新的用途^[10]。总之，纳米硅膜这一系列鲜为人知的特征是值得我们去进行深入地研究和开发利用的。

本工作得到冯清海同志协助生长样品，南京大学现代分析中心朱育平老师协助进行 X 射线衍射测量，作者在此表示感谢。本工作还得到刘湘娜教授，周衡南副教授和王志超副教授的支持，作者也表示深切地感谢。

参 考 文 献

- [1] S. Veprek and F. A. Sarott; *Phys. Rev.*, 36(6), 333(1987).
- [2] 陈玲荣, J. Tauc 等, *Phys. Rev.*, E39, 5121(1989).
- [3] 何宇亮等, 中国科学, A 辑, 9 期, 995(1992).
- [4] 何宇亮、颜永红, 物理学报, 33(10), 1472(1984).

- [5] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, *Appl. Phys. Lett.*, **40**(6), 534 (1982).
- [6] 何宇亮、周衡南等, *物理学报*, **39**(11), 1796(1990).
- [7] G. X. Cheng, H. Xia et al., *Phys State Solids (a)* **118**, K51 (1990).
- [8] 何宇亮、殷晨钟、沈学础等, *半导体学报*, **5**(5), 508(1984).
- [9] G. D. Cody, B. Ables, *Solar Cells*, **2**, 227(1980).
- [10] F. Mattenberger, S. Veprek *Chemtronics*, **1**, 107 (1986).
- [11] H. Gleiter, *Prog Materials Science*, **33**, 223 (1989).

Structure Analysis of Nano-size Crystalline Silicon Films

He Yuliang^a, Yin Chenzhong^b, Cheng Guangxu^a Wang Luchun^a and Li Qi^a

(a. Department of Physics, The Lab. of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing, 210008)

(b. Department of Electrical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, 214063)

Abstract

We have fabricated nano-size crystalline silicon films by using high hydrogen diluted silane as the reactive gas and activated at r.f+D.C. double power sources in a conventional PE-CVD deposition system. The structure of the grown films were evaluated by means of HREM, Raman scattering spectra, X-ray diffraction pattern, IR transmission spectra and ultra-violet ray analysis. The results show that there are novel structure performances and strange physical properties, so, the nc-Si:H films have their unique features and are different from a-Si:H and μ c-Si:H films.

EEACC: 0520, 2520M