

- [7] S. C. Wilks et al., *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989), 2600; *ibid.*, **61** (1988), 337.
- [8] E. Esarey et al., *Phys. Rev. A*, **42** (1990), 3526.
- [9] Z.-M. Sheng et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993), 122.
- [10] A. V. Kim et al., *Phys. Rev. A*, **42** (1990), 2413.
- [11] W. B. Mori, *Phys. Rev. A*, **44** (1991), 5118.
- [12] R. L. Savage, Jr, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 946.
- [13] H. C. Kapteyn et al., *J. opt. Soc. Am. B*, **8** (1991), 1657.
- [14] M.M. Milchberg et al., *Phys. Fluids B*, **2** (1990), 1395.
- [15] X. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992), 1935.
- [16] F. Brunel, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 52.
- [17] W. Rozumas et al., *Phys. Rev. A*, **42** (1990), 7401; *ibid.*, **46** (1992), 7810.
- [18] E. G. Gamaly, *Phys. Fluids B*, **5** (1993), 944.
- [19] W. L. Kruer, *The Physics of Laser Plasma Interactions*, Addison-Wesley, (1988), 146.
- [20] A. Zigler et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 534.

用等离子体沉积法生长的纳米硅膜及其物性

韦亚一 郑国珍

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 2000 83)

介绍了纳米硅膜的 PECVD 生长方法, 样品的结构特征和结构参数的测量方法. 根据现有的实验数据, 讨论了纳米硅样品的电学性质和光学性质, 简要评述了纳米硅研究的方向和进一步所要做的工作.

纳米固体材料(nanometer sized material)的思想最早起源于 H. Gleiter^[1]. 1984 年他们用气体冷凝法制得具有清洁表面的超细微粒(或称为纳米晶粒 nanocrystals). Birringr 等在超高真空(UHV)条件下紧压致密该晶粒得到了纳米晶体^[2]. 这种材料具有很大浓度的界面组元($600\text{m}^2/\text{cm}^3$), 是在压实过程中由晶粒表面转变而成的, 约占总原子数 50% 的原子分布在这些界面内. 所以, 这种物质可认为包含两种结构组元: 长程有序的晶体(在纳米晶粒内)和完全无序的界面. 由于大量界面是由细微晶粒的随机分布嵌接而成, 它随晶粒大小、形状和取向不同所构成的界面宽度及其内原子分布情况也不同. 严格地讲, 这些 $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$ 界面的构造应该是各有特色, 互不一致的. 其后, R. W. Siegel 等又将构成材料的元微粒的概念扩大, 把由晶态、准晶态、非晶态的金属、陶瓷和复合材料的纳米微粒经压实或烧结得到的物质统括入这一范畴^[3].

在纳米材料的研究中, 强调高浓度界面的决定性作用, 目的是侧重于研究当小粒子(元微

粒)尺寸进入纳米量级时, 由它构成的纳米固体具有传统固体不具备的许多特殊性质^[4], 特别是量子尺寸效应. 即当小晶粒尺寸下降到纳米量级时, 费米能级附近的电子能级将由准连续变为离散能级^[5].

一、使用 PECVD 薄膜沉积技术生长 nc-Si:H 膜

纳米半导体是基于纳米材料的思想而发展起来的, 或者说是受纳米材料的启发而发展起来的. 纳米半导体中研究得最多的是纳米硅(nc-Si), 一般采用辉光放电或称为 PECVD(等离子体增强化学气相沉积)的方法分解由高氢稀释的硅烷(氢气占 98% 以上), 在低温衬底上淀积而成. 可以控制的生长参数有: 衬底淀积温度 T_s , 衬底偏压 V_b , 射频功率 W , 反应气体流量 Q . 许多工作者根据自己的研究需要, 对设备稍作改动, 但原理基本相同.

使用 PECVD 薄膜沉积技术生长 nc-Si:H 膜的关键工艺参数有两个: 其一使用高纯氢

高比例地稀释硅烷作为反应气源 ($C \approx \text{SiH}_4 / \text{SiH}_4 + \text{H}_2 < 2\%$), 利用氢在等离子体辉光放电中的离子 H^+ 对生成膜表面弱的 Si-Si 键的腐蚀作用, 加强表面晶化反应, 使之成核并形成细微晶粒(几个纳米大小), 这是使生成膜构成纳米相的关键因素(见图 1)^[6]; 其二是与 rf 功率源平行施加一直流功率源。在等离子体中施加一直流功率源 $-V_b$, 直流电场(衬底为负)能加速 SiH_3^+ 离子的能量, 从而控制其表面反应作用, 适当的一 V_b 值能使生成膜中的成核达到 $X_c \sim 50\%$, 构成纳米硅结构(图 2)^{[7][8]}。

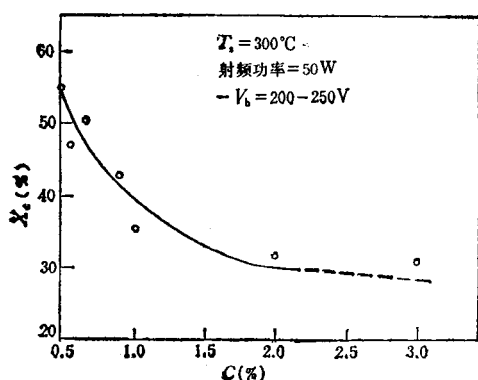


图 1 硅烷稀释比 C 值与晶态百分比 X_c 关系

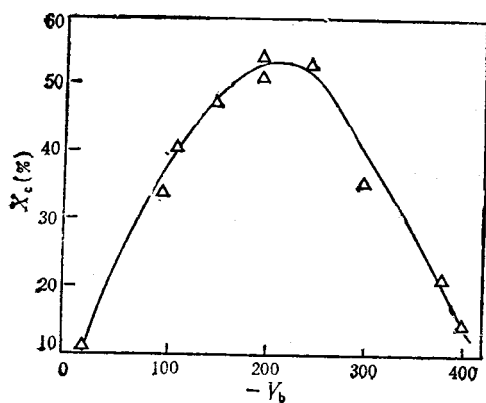


图 2 直流负偏压 $-V_b$ 对晶态百分比 X_c 的影响

二、nc-Si 薄膜的结构参数测量

对 nc-Si 薄膜结构的研究是使用各种直接或间接的检测手段来探测样品的结构, 判断其物理

是否真正具有 nc-Si 的结构, 并确定各种结构参数(例如, 晶粒与晶界的原子百分比 X_c , 晶粒平均尺寸 d)。目前主要的检测方法有 X 射线衍射、拉曼光谱、扫描电镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (HREM) 以及扫描隧道显微镜 (STM)。结构研究目前仍然是一个重点。

1. X 射线衍射测量的原理^[9]

单晶中原子在空间呈周期排列, 所对应的衍射谱(X 射线衍射光强和衍射角关系曲线)中形成尖锐的衍射峰, 不同的晶向对应不同的衍射峰。对于非晶, 由于短程序的存在使得在低角度的衍射范围(即谱中衍射角 $2\theta \approx 15^\circ$ 的部分)仍然具有择优性的衍射极大, 形成非晶态谷包; 对于 $\mu\text{c-Si}$ (即小晶粒与非晶的混合体), 则既有高角度部分的晶粒衍射峰 ($2\theta = 28.4^\circ$), 又有低角度部分的非晶态谷包, 且晶粒越大衍射峰就越窄越高。人们可以根据衍射峰半高宽利用 Debye-Scherrer 公式 ($L = k\lambda/\beta\cos\theta$) 计算微晶粒的大小, 还可以应用布拉格公式 $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (取 $n = 1$) 分别计算对应不同峰位的衍射晶面面间距 d , 然后根据 d 判断此峰对应的晶粒的晶向(相对于衍射束来讲)^[10]。

2. 拉曼光谱测量的原理^[5, 11]

对于单晶 Si, 拉曼谱中的 TO 峰出现在 $\Delta\omega \approx 520\text{cm}^{-1}$ 处; 而在 a-Si 薄膜中, 由于长程无序改变了声子谱, 使得 TO 峰移到 $\Delta\omega \approx 480\text{cm}^{-1}$ 处, 且峰高降低并增宽; 对于 $\mu\text{c-Si}$, 其拉曼谱是二者的重合, 即 520cm^{-1} 处的峰向 480cm^{-1} 方向移动并展宽, 变成一明显不对称的叠合峰, 哪一种成分多, 则谱图中的比例就高。利用拉曼谱的峰移用以计算出样品中晶态所占的比重, 办法是将 $\mu\text{c-Si}$ 样品的不对称拉曼谱分解成两个对称的, 分别与晶相、非晶相对应峰(此时峰位分别小于 520cm^{-1} 大于 480cm^{-1}), 由晶态峰的面积即可得出晶粒的体积比 X_c ^[12]。还可以根据拉曼谱中晶态峰的位移 $\Delta\omega$ (由于晶粒的小尺寸导致 $K \sim 0$ 不再成立), 按公式 $L = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$ 估算出平均晶粒的大小^[12]。用这种方法算得的平均晶粒大小与 X 射线衍射方法计算得的结果一致。根据晶态部分所占的

体积百分比和晶粒的平均尺寸,我们就可以计算出晶粒之间的厚度,即晶界(nc-Si 约为2—3个原子层)。

纳米材料的界面厚度 l , 可按下式粗略估计。设晶粒大小基本一致且呈正方形, 边长为 d (可视为平均晶粒大小), 晶粒所占体积百分比 $X_c = V_c/V$ (由拉曼谱给出), 则有

$$X_c = \frac{d^3}{d^3 + 3ld^2} = \frac{d}{d + 3l}$$

给出界面平均厚度

$$l = \frac{d}{3} \cdot \frac{1 - X_c}{X_c}$$

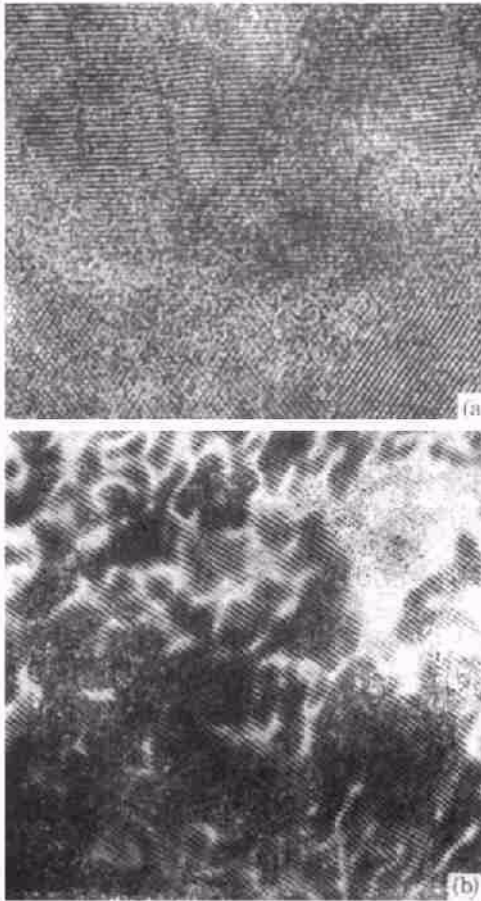


图3 nc-Si:H 膜的 HREM 照片
(a) HREM 照片; (b) 经图像处理后的显微结构

3. 高分辨透射电镜(HREM)为直接观察 nc-Si 的微观结构提供了有效手段。

在 HREM 照片中, 均匀平行条纹部分代表

晶粒, 颗粒链状部分代表非晶, 界面部分对应涡旋图案。由 HREM 照片中平行条纹之间的间距 d (它就等于晶面间距, 因为晶面在倒格空间中对应直线) 也可以知道该晶粒的晶向, 例如从图片上量得某平行区域 $d \approx 3.1 \text{ \AA}$, 则可知此晶粒为 (111) 面^[10]。对 HREM 显微照片进行傅里叶变换图像处理, 可以清楚地显示出 nc-Si 膜中微晶粒的大小及界面分布情况 [见图 3(b)]^[13]。

三、nc-Si 薄膜的电学性质

nc-Si 的电学性质和 PECVD 生长时的参数密切相关。到目前为止, 这方面的工作还很少。困难就在于 nc-Si 属于中高阻样品, 这类样品的电学参数测量本身就是一个比较困难的工作, 样品的阻抗较高, 就使得测量时的充放电效应及各种外来干扰非常明显, 严重影响了测量的准确性。

Konuma 等的工作指出^[14], 对不掺杂样品 nc-Si 的暗电导率 σ 与温度 T 的曲线如图 4 所示, 衬底偏压 V_b 作为参量。由实验曲线可以看到: 当 $V_b = 0 \sim -100 \text{ V}$ 之间, $\log \sigma - 1000/T$ 是直线。 $V_b < -100 \text{ V}$ 后曲线发生弯曲。由实验结果可推断: nc-Si 中没有非晶材料中存在的变程跳跃(variable-range hopping)的传导机制 $\{\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(T_0/T)^{1/4}]\}$, 即 1/4 电

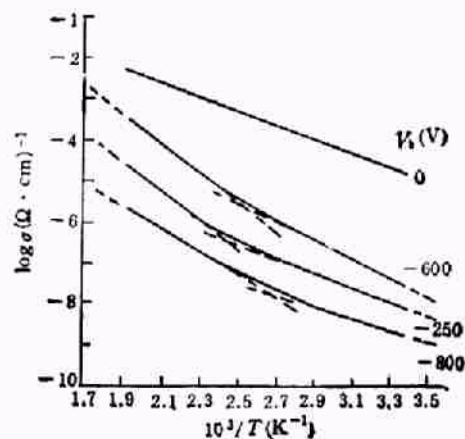


图4 不同 V_b 作用下 nc-Si 膜电导率与温度的关系曲线^[14]

导}, nc-Si 的传导机制似乎可以借用多晶硅的电导公式来描述: $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\epsilon_a/k_B T)$, 激活能 ϵ_a 依赖于电荷传输路径, $V_b < -100V$ 时, 低温区和高温区的 ϵ_a 不同。

由图 4 看到, 室温暗电导率 σ 受偏压 V_b 的影响很大, 也就是说生长时的负偏压对样品的结构有很大的影响。实验结果表明, V_b 从 0 到 $-150V$ 时, σ 降低五个数量级; $V_b = 0-600V$ (纯 nc-Si 相) 时, σ 的变化类似晶粒尺寸的变化, 其最小值近似等于 a-Si 的值。通过在反应气体中适当引入 PH_3 , 可以实现 nc-Si 中的 P 掺杂。磷(P)掺杂的样品室温暗电导和 V_b 的关系与不掺杂时完全类似, 只是增大了 2×10^4 倍。所有掺杂样品的暗电导 σ 与温度 T 的关系较好地符合多晶的规律: $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\epsilon_a/k_B T)$ 。不同偏压下生长的 nc-Si 膜的电学参数的变化是由晶粒尺寸, 界面所占的比重, 膜的压应力的变化引起的。实验表明, V_b 从 $-700 \rightarrow -1000V$ 时, $\sigma_{rt}, \sigma_0, \epsilon_a$ 趋向 a-Si 的值; 从 X 射线衍射亦可见非晶成分逐步增多。

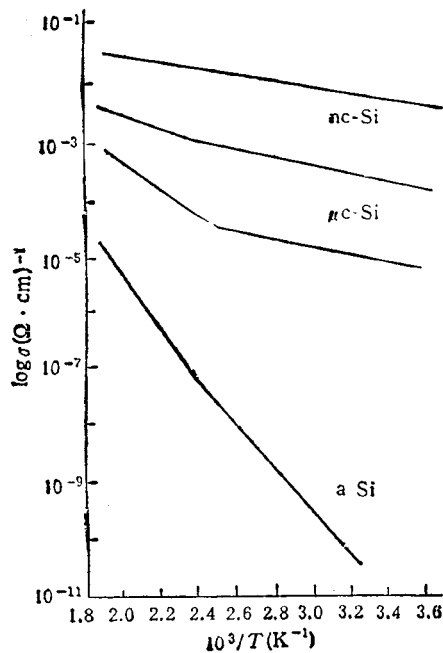


图 5 nc-Si 的电导率与温度激活能的行为

何宇亮等报道了 PECVD 方法生长的未掺杂 nc-Si 膜的电导率实验结果, 发现样品室

温电导率高达 $10^{-3}-10^{-1}(\Omega cm)^{-1}$, 大于本征单晶 Si。室温霍尔迁移率为 $(3-8)cm^2/vs$, 导电属 n 型^[7]。他们还给出了 $\mu c-Si$, a-Si 样品的对比测量结果, 如图 5 所示。图 5 中 nc-Si 的电导率激活行为明显不同于 a-Si 和 $\mu c-Si$ 样品。在严格控制各工艺参数的基础上, 他们使沉积膜中的晶态(晶粒)体积百分比 X_c 值连续地由 0 增加到 50%。含有不同 X_c 值的硅膜其

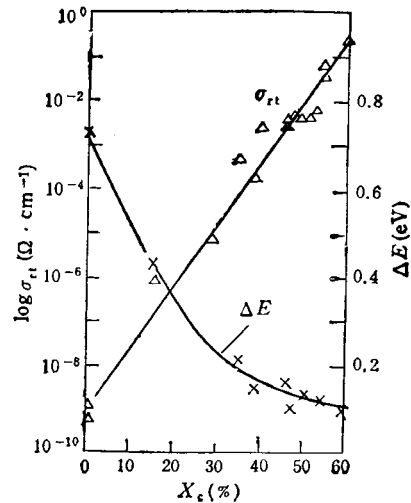


图 6 室温电导率及电导激活能随 X_c 的变化

室温电导率 σ_{rt} 在半对数坐标中随 X_c 值的变化是线性规律, 并可用下列经验关系表示 (图 6):

$$\sigma_{rt} = \sigma_0 \exp(\beta \cdot X_c),$$

式中指数前因子 σ_0 可取 $6.5 \times 10^{-10} \Omega^{-1} cm^{-1}$, β 值为 35.5, β 值与晶粒尺寸有关^[8]。

四、nc-Si 的光学性质

与电学性质相比, nc-Si 样品的光学性质研究开展得较多。一个很重要的原因是因为这种样品的光谱获得相对来说容易些, 波数比较适中且无需制备电极。Z. Iqbal 等最早做了不同 PECVD 生长条件下 $\mu c-Si$ 样品的光吸收实验^[15], 得到不同生长条件下样品光吸收系数曲线以及归一化的积分散射光强与沉积温度、光子能量的关系。结果表明, 光在晶粒之间和

晶粒内部的散射,晶粒尺寸效应是 $\mu\text{c-Si}$ 吸收系数增大的原因。尽管他们的样品是 $\mu\text{c-Si}$,但由于 nc-Si 样品的生长设备和 $\mu\text{c-Si}$ 完全一样,只是生长参数不同,因此他们的工作对 nc-Si 有很大的参考价值。从他们的结果也可以看出,有些样品已出现了纳米相。随后 S. Veprek 等^[14]报道了他们生长的 nc-Si 样品的光吸收实验。他们测量了衬底偏压 V_s 与吸收系数的关系。

利用光学手段对 nc-Si 的研究得较多,较细致的是何宇亮、刘湘娜小组,他们在这方面做了许多工作,发表了一系列文章^[9,16,17]。唐文国等在 PL 谱中发现 nc-Si 样品在 $1.1\text{--}1.2\mu\text{m}$ 处存在一个特征峰,并将其归结为晶粒之间界面原子形成的。这一峰可以作为 nc-Si 相在 PL 谱上的判据^[18]。使用红外吸收谱测量出 nc-Si 中 H 占 $(20\text{--}25)$ 原子%,这个值比在同样系统中生长的 a-Si , $\mu\text{c-Si}$ 都高。H 主要是以 Si-H_2 , Si-H , 键存在于晶界中。 nc-Si 的光学带隙约为 $1.65\text{--}1.85\text{eV}$, 低于 a-Si 的 $1.9\text{--}2.1\text{eV}$ 。由大量的实验数据归纳出样品的光学带隙与生成膜的 X_c 值及样品中氢含量有关。何宇亮等给出当 $X_c = (50 \pm 5)\%$ 时,样品中氢含量陡增,说明样品具有纳米结构时形成了大量的界面,它约占总体积的 50% ,这时氢原子大量储存在界面结构中使纳米晶粒被氢原子所包围。应用光声谱技术 (photo-acoustic spectra,

PAS),分别测量了 nc-Si , a-Si 和 $\mu\text{c-Si}$ 样品在可见光区域 $(0.9\text{--}2.1\text{eV})$ 的光吸收系数,得到曲线如图 7 所示^[19]。

进一步提高样品的质量是关键。由于 PECVD 法传统上是用来制备 a-Si 和 $\mu\text{c-Si}$ 膜的,自然人们就会问:用这种方法沉积的 nc-Si 膜是否真正达到了纳米结构?要能比较肯定地回答这一问题,必须要有较好的样品,基于这种样品来获得典型实验数据作为判据,否则总是各执一说。

如何从理论上解释 nc-Si 的物性,尤其是传导机制,已经有一些理论工作者正从渗流理论,多晶导电理论结合小晶粒的尺寸效应等方面入手^[20],试图建立 nc-Si 导电的理论模型。实验方面比较困难的是电学参数测量,应首先从改进测试系统入手,组装建立适合高阻(特别是低迁移率)的电学测试系统。文献报道 nc-Si 电导率为 $0.1\text{--}0.001(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,似乎并不低,而过去的实验表明 μ_H 测试很困难,因此有可能是载流子浓度高而迁移低的缘故。

纳米微粒属于原子和宏观物体交界的过渡区域,即介观。它既非典型的微观系统又非典型的宏观系统,它具有一系列新异的物理和化学特性,涉及到大块材料中所忽略的,或根本不存在的一些基本物理和化学问题。因此,可以通过对纳米材料物性的研究来探讨小尺寸体系的一些基本问题。

最近,何宇亮小组已发现纳米硅薄膜具有很高的压敏效应,它将会成为一种理想的传感器材料。同时,他们还初步研制成具有光致发光(PL)及电致发光(EL)的样品。这为 nc-Si 膜往实际应用方向发展迈出了可喜的一步。使用 PECVD 法沉积纳米硅膜一个极大的优点是,与现行的微电子平面工艺相容,这对把 nc-Si 膜同微电子学结合起来是十分有利的。

纳米硅薄膜必竟是一种新开拓出来的新型人工功能薄膜,需要深入研究的问题还很多,但从目前情况来看,它已引起人们的重视。

(下转第 696 页)

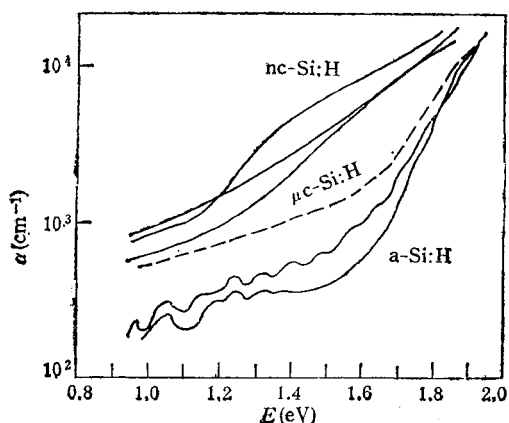


图 7 nc-Si , $\mu\text{c-Si}$, a-Si 样品在可见光区域 $(0.9\text{--}2.1\text{eV})$ 的光吸收谱