

纳米硅薄膜的量子特征及其应用前景*

刘 宏

(苏州铁道师范学院物理系 苏州 215009)

何 宇 亮

(南京大学物理系 南京 210093)

摘 要 文章通过对纳米硅薄膜结构组分的研究,从实验和理论上共同探讨了其低维量子特征,并由此提出其电输运机制及其可见发光机理.最后,综合纳米硅薄膜的各种新颖物性,展望了其在纳米电子学和 MEMS(微机电系统)领域内的应用前景.

关键词 纳米硅薄膜,量子点,电子隧穿

QUANTUM BEHAVIOR AND PROSPECTIVE APPLICATIONS OF HYDROGENATED NANO-CRYSTALLINE Si FILMS

Liu Hong

(Department of Physics, Suzhou Railway Teacher's College, Suzhou 215009)

He Yuliang

(Physics Department of Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract We review the low-dimensional quantum characteristics of hydrogenated nano-crystalline silicon films in relation to their novel structure constitution, following which the mechanisms of electrical transport and visible light emission are described. Finally, we review the application prospects of these films in nano-electricity research and MEMS systems.

Key words nano-crystalline silicon films, quantum dots, electron tunneling

1 引言

正当进入 21 世纪之际,微电子工业面临着 一场新的技术革命.随着电路集成度的不断提高,有关微电子学物理及工艺设计的极限问题相继提出.因此,人们不得不思考一些全新的物理问题.80 年代初期,科学家们先后提出了具有纳米尺度的量子线和量子点新概念,处于这些微空间里的电子性质将被量子化.人们可利用这些量子化了的全新特性设计出一系列具有更快逻辑功能、更低功耗的新型半导体量子功能器件,这些均成为纳米电子学发展的基础.

硅作为一种重要的半导体材料,在过去几

十年里,一直是微电子学发展的基石.即使进入 21 世纪,不少科学家认为硅仍然是一种重要的半导体材料,在新发展着的纳米电子学中仍将 有其一席之地.近十多年来,在硅系半导体材料 中出现了一个新品种——纳米硅薄膜材料 (nc-Si:H),它与非晶硅(a-Si:H)、微晶硅 (μ c-Si:H)、多晶硅(pc-Si)及单晶硅(c-Si) 组成一个新的硅家族^[1].

使用半导体平面工艺中常用的 PECVD(等 离子体增强化学气相沉积)薄膜沉积技术制成 的纳米硅薄膜具有一系列既不同于单晶硅和多

* 国家自然科学基金资助项目

1998-12-30 收到初稿,1999-04-06 修回

晶硅,也不同于非晶硅和微晶硅薄膜的结构特征和新型物性^[2,3].利用这些特征,人们可以设计一些新型的量子功能器件和特殊功能器件,它们定会在发展着的纳米电子学及 MEMS 中占有一定地位.

2 纳米硅薄膜的低维量子特征

纳米硅薄膜最为人瞩目的特征是其一系列低维物性.我们已从大量的实验和理论研究中证实:纳米硅膜中的细微晶粒(几个 nm 大小),不论从其结构特征还是电学特性来看均具有量子点(quantum dots, QD)特性,该量子点是在 PECVD 薄膜沉积过程中采用合适的工艺条件自然成核生成的,我们称之为自然量子点(nature quantum dots, N-QD)^[4-6].该量子点要比通常半导体中使用平面工艺技术在 c-Si, c-CaAs 晶片上人为刻制的量子点阵列[几十 nm 大小,称之为人工量子点(artificial quantum dots, A-QD)]小得多.因此,纳米硅薄膜中的

量子点(微晶粒)呈现出量子效应的工作温度要比 A-QD 高得多.近年来,国外朱兆祥课题组^[7]和我们先后对介质膜中的硅纳米微粒、纳米硅膜中的微晶粒在液氮温区(~ 77 K)的 σ - V 及 I - V 特性曲线观测结果均显示出共振隧穿和库仑台阶效应(见图 1, 2).综合上述结果,我们认为,即使对无序分布的微晶粒,只要其晶粒尺寸足够小,以致其晶粒中的电子受到量子限制作用,那么它也能如同有序排列的人工量子点阵那样呈现出量子化效应.然而,自然量子点是靠控制工艺条件自然生长出来的,其尺度可以比用光刻方法制成的人工量子点小得多.故 N-QD 的工作温度要比 A-QD 高得多,甚至于接近室温,这就大大增强了其应用价值.

我们使用薄层 nc-Si:H 膜制成的隧道二极管(其工作层厚 20 nm,相当于 3-4 个微晶粒线度),在液氮温区(77 K)呈现量子振荡特征和库仑台阶^[8,9].经理论计算,若能进一步使微晶粒大小减少到 2-3 nm,有可能在室温范围观测到上述现象.一旦实验设备和制作达到上述要

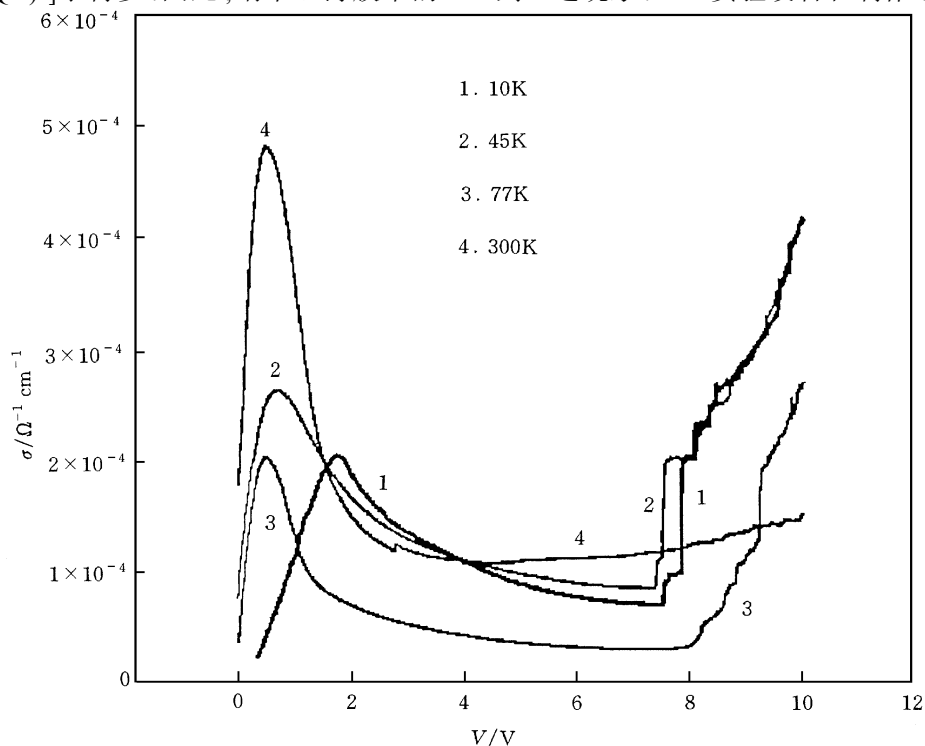


图 1 纳米硅隧道二极管的 σ - V 曲线

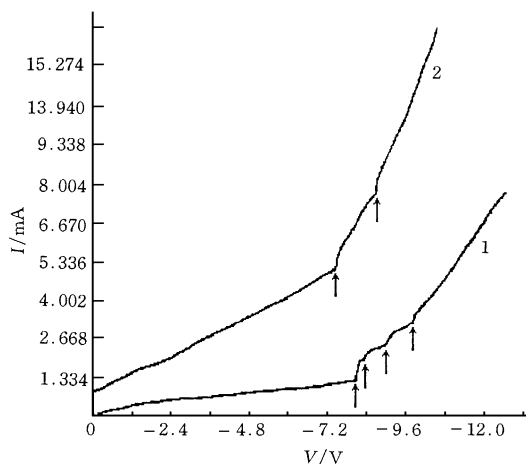


图2 纳米硅隧道二极管的 $I-V$ 曲线

求,纳米硅薄膜将会在纳米电子学领域发挥它的巨大作用.我们正在为此目标努力.

纳米硅薄膜之所以具有这一特殊性能,完全起源于其纳米结构.纳米硅膜是由大量的尺寸 $d < 10\text{nm}$ 的细微晶粒密集而成.其晶态体积比 $X_c \approx (53 \pm 5)\%$,小晶粒间形成了界面组织,界面厚度 $l \leq 1\text{nm}$,界面所占的体积百分比 $X_i \sim 40\%$.纳米硅膜与微晶硅膜的区别在于,微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)中虽然也有一定数量的细微晶粒,但其晶粒密度较低($X_c < 40\%$),由此导致晶粒之间存在较宽的非晶网络而未能构成界面,各晶粒之间也是互相孤立的,从而导致可见发光.纳米硅膜与多晶硅膜(pc-Si)的区别在于,多晶硅的晶粒较大($d \geq 30\text{nm}$),因而在多晶硅晶粒中不存在对电子的量子限制作用,同时因其晶粒所占的体积百分比($X_i \sim 10\%$)使其传导机制与纳米硅具有本质的不同.由此可见,不论是微晶硅还是多晶硅,它们的电导率皆低于纳米硅,而纳米硅正是由于其特殊结构而具有高的电导率和低维物性.

我们对纳米硅高电导机制的研究结果表明,其电输运过程基本上是晶粒中的受激电子以单电子隧穿方式穿越晶间势垒,形成一种异质结量子隧穿(HQD)过程,并得出其完整的电导率表达式^[4]:

$$\begin{aligned} \sigma &= ne\mu \\ &= n_0 \exp(-\Delta E/kT) F(r, E_c, T). \quad (1) \end{aligned}$$

(1)式右端第一项从形式上看仍与通常半导体的热激发形式一样,但因其热激活能($E = 0.12 - 0.15\text{eV}$)很小而又不同于通常半导体中的热激发,因此其电导率 σ 与温度 T 的相依关系非常微弱,有类似于简并半导体的特征.右端第二项为隧穿效应引入的 F 因子.

图3为四块典型的 nc-Si:H 样品电导率的 Arrhenius 曲线图,图中示出在整个测量温度范围内,纳米硅膜的电导率在 $10^{-3} - 10^{-1} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 范围.该值要比非晶硅与微晶硅膜高出6—8个数量级,比通常的本征单晶硅(c-Si)也要高出2—3个数量级.上述结果进一步说明,纳米硅的传导机制已发生了质的变化,尤其是 Arrhenius 曲线相当平缓,可直接看出其电导激活能相当小.这些结果均说明纳米硅膜的电输运是以电子隧穿为主的过程,不再是通常半导体中的热激发传导^[5].

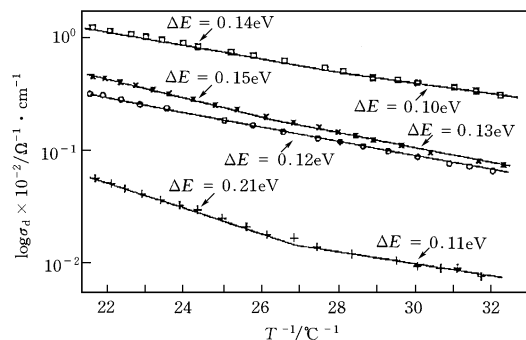


图3 纳米硅薄膜电导率随温度变化的 Arrhenius 曲线

图4为 nc-Si/c-Si 异质结二极管的伏安特性曲线[该二极管是通过把薄层 nc-Si:H 膜(掺P)直接沉积在P型(或N型) c-Si 衬底上形成的].该管击穿电压可达70V,硬击穿,漏电流 $I_d < 1\mu\text{A}$,整流比可达 $10^3 \sim 10^6$.经初步测试,该管的开关时间可达几个 $\text{ns}(10^{-9}\text{s})$ 量级.尤其值得指出的是,该管的温度稳定性非常好,在室温上下几百度温度范围内, $I-V$ 曲线无明显变化.这在通常半导体器件中是少见的,也反映出纳米硅膜的特点.

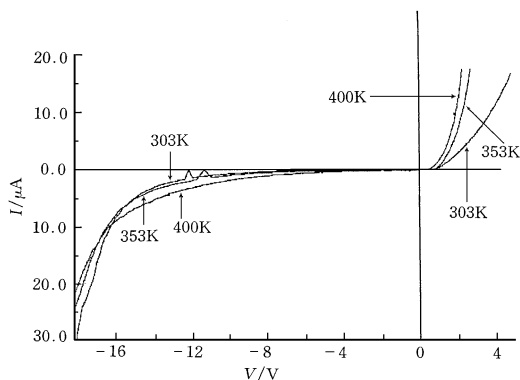


图4 nc-Si/c-Si 异质结二极管
I - V 曲线的温度变化

3 可见发光

90年代以来,硅材料可见发光的发现深受国内外瞩目.自从1990年英国人 Canham 发表用电化学方法制成的多孔硅膜(ps-Si)能发射较强的可见红光以来,硅材料的可见发光已引起人们极大重视^[10].然而,多孔硅膜发光的稳定性差,结构多孔质脆,后加工处理困难,同时又因其电导性差,以及工艺制作与半导体工艺不相容,因而很难实现传统的半导体器件制作并得以进一步发展.因此,近些年对硅基薄膜材料发光的研究已逐渐转向纳米颗粒硅膜发光和在SiO₂介质膜中离子注入Ge,Si纳米颗粒的发光,并已取得一定程度的进展.

有关纳米颗粒硅膜可见发光研究国内开展较早^[11,12].我们认为,硅纳米粒子的发光来自于微晶粒内部的量子限制效应,即在晶粒内部激发的光生电子是通过晶粒边界深复合能级的复合而发光.为此,该膜必须具有如下特点:(1)在硅薄膜网络中的微晶粒是孤立地镶嵌在无序网络中,因此要求该膜的晶态百分比 X_c 值要小.严格地讲,发光硅薄膜应属微晶硅范围.(2)在硅晶粒的边界上要有适当的复合中心.刘湘娜等人的工作指出^[12],对晶粒尺寸 $d \leq 4.4\text{nm}$,晶态体积比 $X_c = 30\% - 40\%$ 的硅薄膜有较好的光致发光(PL)和电致发光(EL)特性.其发光强度和发光峰位与薄膜的微结构密切相

关,如图5,6所示.从图中可以看出,纳米颗粒硅薄膜的发光,其PL谱和EL谱的发光均比较稳定,如在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的白光下照射数小时,其PL谱仅下降10%,以后长时期保持恒定.而EL谱显示出在适当偏压作用下发光可持续几个小时,不仅峰位不变且其发光峰强度仅在7%的范围内波动.并且发光是可重复的.最后,需要指出的是,这类发光硅薄膜是采用半导体工艺中常规的PECVD法制成的,其制作过程与半导体平面工艺相容,有利于实现硅器件的光电一体化.

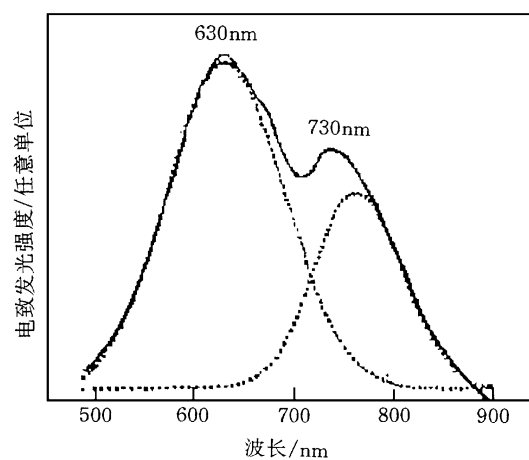


图5 纳米硅薄膜的电致发光谱图

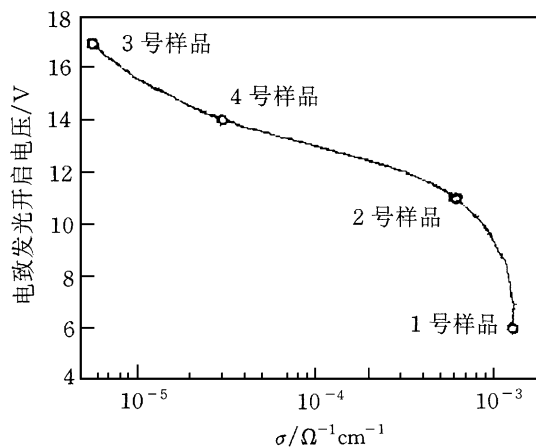


图6 电致发光开启电压随薄膜电导率的变化

另一种纳米颗粒硅发光材料是采用在SiO₂介质膜中离子注入硅颗粒制作而成.在硅单晶衬底上热生长一层SiO₂膜,然后把硅离子注入进去,经适当退火,使硅离子在SiO₂网络

中扩散而形成分散的纳米颗粒,即可制成这类发光材料^[13].引人瞩目的是,这种发光材料能同时发射出蓝(~ 470nm)、黄(~ 550nm)和红(~ 700nm)三色光,且其发光强度可与多孔硅发光相比.这为实现全色固体显示器提供了可能性,同时其工艺制作基本能与半导体平面工艺相容.

目前,国内外多数学者认为,纳米硅发光机制源于其颗粒的量子限制效应,其发光波长和强度与颗粒(晶粒)的尺寸密切相关,具有量子尺寸效应,这无疑是一种低维物理过程.因此,无论在实用上还是理论上,纳米硅发光都有重要的研究价值^[14].

我们知道,单晶硅(c-Si)是一种间接能隙半导体材料,且其禁带宽度小($E_g = 1.15\text{eV}$),因而不能发射可见光.自从多孔硅能发射可见光的现象出现以后,人们对硅材料的研究进入了一个新的阶段.然而,当量子点这一物理实体被提出后,人们对此从理论和实验上均进行了大量的研究工作.对于纳米量级大小的量子点,因量子尺寸效应、表面效应和介电效应的作用,致使其电子结构出现全新的特征^[15]. Delley 和 Steigmeier 使用密度函数法对细微晶粒进行理论计算,给出了硅量子点的能隙反比于量子点内原子数,即 $E_g \approx N_{\text{Si}}^{-1/3}$.如他们对 3nm 大小的硅量子点大约含有 706 个硅原子的计算,给出 $E_g \approx 2.39\text{eV}$,该能隙大小完全可产生可见发光^[16]. Zunger 等使用赝势平面波理论计算了具有纳米结构的 Si 能隙宽度随晶粒大小的变化关系,并给出其表达式^[17]:

$$E_g(d) = 1.167 + 88.34/d^{1.37} \quad (2)$$

根据(2)式,对 3nm 的硅量子点,算出 $E_g = 2.00\text{eV}$,与 Delley 的理论结果相近,可供我们参考.上述结果均反映出纳米硅颗粒及薄膜所具有的量子特性.

4 电子隧道传感器

近年来,扫描隧道显微镜(STM)已成为纳米科技中一种极其重要的工具^[18].在 STM 的

工作过程中,当外加偏压 V 固定时,流过两极(探针与样品)之间的隧道电流 I 随电极间距 S 的变化呈幂指数函数关系:

$$I = I_0 \exp(-\beta \phi^{1/2} \cdot S), \quad (3)$$

式中 ϕ 为电极之间隧穿势垒的高度(以 eV 为单位), S 为间距,单位为埃(\AA), β 为一转换系数,其值为 $1.025\text{eV}^{-1/2} \text{\AA}^{-1}$.由上式可见,当 S 变化 1 \AA 时, I 则变化一个数量级,这正是 STM 反映原子图像的机理.

STM 的工作原理给我们以如下启发,即能否把隧道电流随位置的极其灵敏的变化应用到某些微型传感器中,如位置传感器等.对于传统的传感器,当其向小型化发展时,随着尺寸的缩小,其灵敏度必然也跟着下降,这是我们所不希望的.进入 90 年代,将高速发展的硅微加工技术和高灵敏度的电子隧道效应结合起来,形成了电子隧道传感器这一崭新的构思.这是纳米科技中的一个新课题.目前,国外已有人把这一构思用于制造灵敏度极高的位置传感器^[19]、红外电子隧道探测器^[20]以及磁通计等.这一系列传感器的灵敏度是目前已有的任何商业传感器都不能与之相比拟的.

近些年,我们在实验上也发现了纳米硅膜的压力灵敏系数 K 值要比已用于制作传感器的 c-Si, pc-Si 和 μ -Si 薄膜材料的压力灵敏系数高 5—6 倍.室温下,纳米硅的压力灵敏系数可达 130 左右,且其温度稳定性好.因此纳米硅膜有可能成为研制微压力传感器的新材料^[21,22],再考虑其电子隧穿运输机制,是否对设计电子隧道传感器有所作用,这正是目前作者所思考的问题.

5 结论

nc-Si:H 薄膜以其新颖的结构和物理性质正在日益受到人们的广泛重视.本文通过对 nc-Si:H 膜中的纳米微粒在材料内部的物理过程、物性表征、活动规律等的研究表明,nc-Si:H 膜中的量子限制效应所引起的电子隧穿、可见发光等物理现象,对于纳米材料学和纳米

物理

电子学既有重要的理论意义,也有巨大的经济价值.利用量子效应原理制成的纳米硅量子器件从材料的更新方面解决了微电子技术的工艺极限问题,利用其发光特性可望形成固体全色显示器,利用其电子隧穿特性和纳米材料的特有结构特征(大量的界面),可形成高灵敏度的位置传感器和压力传感器等等.有关纳米硅薄膜的其他新颖物性、内在机制的探讨和应用开发,我们会不懈地进行下去.

参 考 文 献

- [1] 何宇亮.固态技术(中文版),1997,9:32—41
- [2] 何宇亮,刘湘娜,王志超等.中国科学(A辑),1992:995—1001
- [3] He Yuliang, Yin Chengzhong, Cheng Guangxu *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1994, 75(2):797—803
- [4] Hu G Y, O'Connell R F, He Y L *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1995, 78(6):3945—3948
- [5] 何宇亮,余明斌,胡根友.物理学报,1997,46(8):1636—1643
- [6] He Y L, Hu G Y, Yu M B *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, 59(23):15352—15357
- [7] Ye Qin-yi, Tsu R, Nicollian E H *et al.* *Phys. Rev. B*, 1991, 44:1806—1811
- [8] 何宇亮,余明斌,刘剑.自然科学进展,1996,6(6):700—704
- [9] 彭英才,刘明,余明斌.半导体学报,1998,19(8):583—589
- [10] Canham L T, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57:1046—1048
- [11] 余明斌,李雪梅,何宇亮.半导体学报,1995,16(12):913—915
- [12] 佟嵩,刘湘娜.物理学报,1997,46(6):1217—1221
- [13] 鲍希茂.物理,1997,26(4):198—202
- [14] Kane mitsu Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, 55:7375
- [15] 吴晓春,陈文骏.物理,1995,24(4):218—223
- [16] Delley B, Steigmeier E F. *Phys. Rev. B*, 1993, 47:1397—1400
- [17] Zunger Alex, Wang Linwang. *Appl. Surface. Scien.*, 1996, 102:350—359
- [18] 白春礼.扫描隧道显示微技术及其应用.上海:上海科技出版社,1992.
- [19] Kenny T W, Waltman S B, Reynolds J K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58:100—102
- [20] Kenny W, Kaiser W T, Waltman S B *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59:1820—1822
- [21] 何宇亮,武旭辉,林鸿溢.科学通报,1995,40(7):605—607
- [22] He Yuliang, Liu Hong *et al.* *Nanostructure Materials*, 1996, 7:769—778

更 正

本刊1999年第10期第595页右栏倒数第8行中,“1961年后”应改为“61年后”,特此更正,并向作者和读者致歉。

《物理》编辑部