

# 化学汽相沉积法生长微晶过程中的 旋涡现象

王 幼 文

浙江大学分析测试中心, 杭州 310027

许 宇 庆 丁 子 上

浙江大学材料系, 杭州 310027

姚 鸿 年

浙江大学分析测试中心, 杭州 310027

1991 年 6 月 1 日收到

本文报道了用高分辨电子显微术(HREM)观察辉光放电汽相沉积制备的 Si:H 薄膜, 和热化学气相合成法制备的超细 SiC 粉末时发现的原子密排面呈旋涡状排列的旋涡现象, 描述了这种旋涡现象的结构特点, 分析了旋涡结构的形成原因, 及其能保留下来的条件, 讨论了这种旋涡现象与微晶形核生长过程的联系。

PACC: 6150C; 6855; 8120E

## 一、引 言

自从 Burton 等人在 1951 年发表了著名的晶体生长理论的论文以来, 已有许多关于观察晶体螺线生长现象的报道, 有的还观察到了小于一个单位晶格高度的生长阶梯<sup>[1]</sup>. 这些实际观察对推动晶体生长理论与实践的发展起了重要作用. BCF 理论指出, 生长单元(原子、分子或原子基团)通过表面扩散机制到达生长阶梯<sup>[1]</sup>. 生长速率与生长驱动力之间关系曲线的计算机模拟, 表明了平均位移量为  $2.72a$  和  $4a$  ( $a$  为相邻原子之间的间距)的表面扩散增加了形核和生长速率, 使曲线趋向线性<sup>[2]</sup>. 表面扩散及平均扩散距离对形核和生长过程有强烈影响. 生长单元到达生长面并发生表面扩散的过程, 一般不可能用目前的显微手段直接看到. 但是, 在某些特定情况下, 生长起来的固体结构能保留晶态和非晶态之间的中间状态并维持长期或足够长期稳定, 这就有可能用高分辨电子显微镜观察到“凝固”了的扩散过程. 这对于了解微晶生长机制是很有意义的。

## 二、辉光放电汽相沉积 Si:H 薄膜中的旋涡现象

### 1. 实验结果

在用辉光放电汽相沉积法制备 Si:H 薄膜时, 可以得到非晶的 Si:H 薄膜 ( $a$ -Si:H),

也可以得到微晶 Si:H 薄膜 ( $\mu\text{c-Si:H}$ )。由于氢键的存在,非晶态结构得以稳定,而氢原子的失去会导致 a-Si 向  $\mu\text{c-Si}$  相变<sup>[3]</sup>。作者在用 HREM 研究 a-Si:H 和  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜结构时发现, Si:H 薄膜还能以非晶态和微晶态之间的中间状态稳定下来。表 1 列出了用高分辨电子显微镜所观察的三种试样的制备条件,高分辨像显示的结构特征,相应的图号等。

表 1

| 试样号、图号                       | 图 1(a) [见图版 I]       | 图 1(b) [见图版 I]                           | 图 1(c) [见图版 I]       |
|------------------------------|----------------------|------------------------------------------|----------------------|
| 辉光放电功率(W)                    | 5                    | 40                                       | 60                   |
| 衬底温度(°C)                     | 400                  | 230                                      | 300                  |
| 放电产生的主要 Si:H <sub>n</sub> 基团 | 主要是 SiH <sub>3</sub> | SiH <sub>2</sub> , SiH <sub>3</sub> , Si | Si, SiH <sub>3</sub> |
| HREM 显示的结构特征                 | 非晶态                  | Si 原子密排面呈旋涡状                             | 微晶                   |

注: 气体: 10%SiH<sub>4</sub> + 90%H<sub>2</sub>; 衬底材料: 玻璃。

大量样品的 X 射线衍射测定表明, 10% SiH<sub>4</sub> + 90% H<sub>2</sub> 气体在高功率 (60W) 条件下辉光放电淀积的 Si:H 膜, 有 Si(111), Si(220), Si(311) 衍射峰。低功率辉光放电 (5W) 淀积的 Si:H 膜, 即使衬底温度增加到 410°C, 淀积薄膜仍然是非晶态。事实上, 衬底温度高于 120°C, 都可能获得  $\mu\text{c-Si:H}$  膜<sup>[4]</sup>。因此, 在一定的衬底温度范围, 相同的气体浓度比及相同的衬底材料条件下, 放电功率是影响薄膜结构的主要因素。

放电功率高低对薄膜生长的效应主要从两个方面反映出来。第一, 放电功率决定生长单元到达生长表面的动量, 或正离子轰击生长表面的总能量; 第二, 不同功率条件下, 射频辉光放电产生的二次电子最可几能量不同<sup>[5]</sup>, 具有不同能量的二次电子在与 SiH<sub>4</sub> 分子非弹性碰撞后, SiH<sub>4</sub> 分解的各种 Si:H<sub>n</sub> 基团的比例也不同<sup>[6]</sup>, 如表 1 所列。SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> 等易与生长表面的 Si:H 网络发生化学反应<sup>[7]</sup>, 这种化学反应阻碍了表面扩散的进行。综合以上两方面的效应, 对照实验结果可以看出, 放电功率高, 使生长单元表面扩散的动力增加, 阻力减小, 扩散的距离增大, 薄膜长成微晶; 反之, 则长成非晶。

图 1(b) 显示了 Si 原子呈旋涡状排布的高分辨像特征, 说明生长单元已经历了表面扩散过程, 扩散的方向指向各旋涡的核心。综合前面分析, 可知其扩散距离  $x_d$  大于样品 1 而小于样品 3。旋涡的核心部分在高分辨像中呈圆形, 没有显示完整的结晶, 但有结晶趋向, 而旋涡线间距趋向于 Si(111) 面间距为 3.14 Å, 也呈结晶趋向。由于生长着的旋涡的聚结作用, 以及生长表面不断有新的核和旋涡生成, 使旋涡的形状不规则。

## 2. 讨论

经典的晶体生长理论指出, 晶体生长总是伴随着形核和生长两个机制。在图 1(b) 中, 旋涡所围绕核心部分呈圆形(实际上可能是球冠形), 这核心部分可能是先形成的, 是辉光放电汽相淀积过程中形成的“核”, 它为旋涡结构的形成提供了初始条件; 由于扩散受阻, 使 Si 原子不能到达最稳定的完全结晶位置, 从而形成旋涡。旋涡状结构是非晶态与

微晶态之间的中间状态,它趋向结晶态;这种亚稳状态的保存,一方面说明氢原子在结构中起的垫石作用,另一方面说明如果增加扩散的动力或减小扩散的阻力,旋涡结构的结晶趋向将更显著。

### 三、化学汽相沉积法制备超细 SiC 粉末<sup>[8]</sup> 过程中的旋涡现象

#### 1. 实验结果

为了获得纳米级的 SiC 晶粒度和颗粒度,制备系统为 SiC 粉末的形成提供了一个恒温形核生长及快速冷凝的加热条件。这样,在超饱和蒸汽压下, SiC 形核速率很高,这些核在不断地长大和聚结成颗粒的同时,从反应室的高温区迅速被真空泵抽运到低温区, SiC 晶体就不能充分长大,相邻的微晶也不能完全合并成一个晶体,以达到制备超细粉的目的。在恒温加热区的前端和后端形成的核所经历的加热时间是不同的,生长单元在固态 SiC 表面能扩散的时间也是不同的,而一粒 SiC 颗粒是在加热区飞行的过程中不断聚结新的核而形成的<sup>[9]</sup>,所以在急速冷凝过程中,一粒 SiC 颗粒中可能保留不同的结构状态。HREM 观察表明,颗粒的外部是一层非晶态 SiC,这是由于 SiC 原子团一吸附上去即被急冷,来不及扩散而保留的,颗粒的内部主要是 SiC 微晶和呈旋涡状的 SiC。如图 2(a) [见图版 I] 中,与颗粒表面非晶态层接触的 SiC(111) 晶面呈旋涡状分布,箭头所指处表现了一个球形的核心,外侧旋涡线有如指纹状,其结晶倾向明显;而旋涡核心处与外围不同,结晶倾向并不比外围的旋涡明显。旋涡往往相互聚结在一起,如图 2(b) [见图版 I] 所示。颗粒内部的微晶往往环绕某一核心,如图 2(c) [见图版 I] 长箭头所示,此核心已逐渐与周围微晶合为一体。

#### 2. 讨论

按照经典晶体生长理论,在均一的气相环境中,均相形核机制形成球形原子团。由于超饱和的蒸汽压,这种原子团在到达临界尺寸的瞬间,就有大量 SiC 分子吸附上去,通过表面扩散形成旋涡状。旋涡核心部分的结晶程度并不比旋涡部分高,这可能是由于 SiC 气体分子形成固相核所消耗的能量与尔后 SiC 气体分子在固相核表面吸附与扩散所消耗的能量不同。由于碰撞和聚结作用,使旋涡的某些部分的表面扩散受阻,而长成形状各异的旋涡。在加热过程中,这些生长受阻的旋涡通过进一步的扩散而转变成微晶,如图 2(b) 中旋涡的某些部分优先转变成微晶。因一个旋涡连同它的核可能生成数个微晶,核的结构也在这个过程中转变成较完善的晶体结构。与颗粒表面非晶层接触的那些旋涡,是在加热区后端形成的,它的外侧冷却得更快, SiC 分子表面扩散的动力减小,旋涡成为面向表面的开放状,有如指纹。表面的非晶态 SiC,是在系统提供的气-固转变的能量减小以后吸附的, SiC 分子表面扩散的动力更小,就保留了非晶态。

综上所述,化学汽相沉积法制备超细 SiC 粉末的过程中,可以认为由均相形核机制形成的是球形核,为旋涡结构的形成提供了初始条件;这种亚稳定的旋涡状态及其核在加热过程中转变成微晶,在某种急冷条件下这种旋涡结构及其核可以保留下来。

#### 四、小 结

1. 两个不同化学汽相沉积系统的微晶生长过程中,都出现了在 HREM 中显示的旋涡现象,说明这种旋涡结构是某些微晶生长机制的过程状态。是“凝固”了的生长过程。

2. 旋涡线平均间距与所长晶体的密排面间距一致。由于聚结作用或生长表面再形核,使旋涡形状各异。

3. 旋涡结构是晶态和非晶态之间的中间状态,它在 Si:H 薄膜的条件下,由于氢原子的存在而被保留下来;在超细 SiC 粉末中由于急冷而被保留下来,

4. 旋涡结构的形成与球形核或球冠形核的形成可能有直接关系。由于核本身在形成临界核的瞬间可能还来不及转变成晶体而呈非晶态,或核表面是非晶态,迅速被新的原子层覆盖,这些新的原子层(或分子层)的结晶程度也是很低的。在超细碳化硅粉末制备系统中,这些核和它的旋涡能转变成微晶,而在 Si:H 薄膜中必须加大放电功率才能生成微晶。

5. BCF 理论所描述的螺线生长模型中,螺线是沿着某些晶面进行的。显微手段观察到的通常是晶体生长终止以后留下来的晶体表面的生长台阶,在较低的放大倍数下呈螺线,在某些情况下显示矩形的折线。本文所观察和讨论的旋涡现象中,旋涡线走向是绕着球形或球冠形的核进行的,往往呈螺线状,并不沿着严格的晶体学方向,它属于生长产物的一种晶格尺度上的内部结构状态,只能在高分辨电子显微镜条件下才能看到。

余是东同志为作者提供了关于辉光放电汽相沉积 Si:H 薄膜样品和有关的红外分析和 X 射线衍射分析的实验结果,谨在此表示衷心感谢。

- [1] P. Bennema, *J. Crystal Growth*, 69(1984), 182.
- [2] G. H. Gilmer, *J. Crystal Growth*, 35(1976), 15.
- [3] H. Hiraki *et al.*, in: *Structure and Bonding in Noncrystalline Solids*, Reston (1986), p. 216.
- [4] T. D. Moustakas, in: *Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. D. Adler, H. Fritzsche (1985), p. 93.
- [5] 朱文浩等, *物理学报*, 38(1989), 236.
- [6] B. A. Scott, in: *Semiconductors and Semimetals*, 21a(1984), p. 123.
- [7] A. Matsuda, *Solid State Phys. (in Japanese)*, 22(1987), 357.
- [8] W. Böcker and H. Hausner, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 55(1978), 233.
- [9] 许宇庆等, *硅酸盐学报*, 待发表.

## WHIRLPOOL STRUCTURE IN THE PROCESSES OF MICROCRYSTAL GROWTH BY CVD METHODS

WANG YOU-WEN

*Centre Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310027*

XU YU-QIN DING ZI-SHANG

*Department of Material Zhejiang University Hangzhou 310027*

YAO HONG-NIAN

*Centre Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310027*

(Received 1 June 1991)

### ABSTRACT

The whirlpool structure have been observed in HREM investigation of Si:H films deposited by glow discharge and SiC ultrafine powder synthesized by thermal chemical vapor reaction method. In this structure, *strong planes are arranged around its nuclei* and this seems to be whirlpools in HREM image. In this article, the characters of whirlpool structure are described, its forming reason and the condition under which it can be retained are analysed, and the dependence of it on microcrystal nucleation and growth processes are discussed.

**PACC:** 6150C;6855;8120E