

纳米硅薄膜的生长动力学与计算机模拟^{*}

林鸿溢 武旭辉

(北京理工大学电子工程系, 北京 100081)

何宇亮

(北京航空航天大学物理系, 北京 100083)

褚一鸣

(中国科学院电子显微镜实验室, 北京 100080)

(1994年12月19日收到)

氢化纳米硅(nc-Si:H)薄膜由于其具有奇异的结构和独特的性质,而引起广泛的关注.本文在等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统中,以高纯 H_2 高度稀释 SiH_4 为反应气体源,在射频和直流双重功率源的激励下制备成功具有纳米结构的 nc-Si:H 薄膜.利用高分辨率电子显微镜(HREM)、Raman 散射谱(RSS)、扫描隧道电子显微镜(STM)等实验技术对 nc-Si:H 薄膜样品作了研究.基于对薄膜制备过程的动力学分析,提出 nc-Si:H 薄膜的分形生长模型:扩散与反应限制凝聚模型,其结果与实验符合得很好.

PACC: 6855; 8115H; 8190

1 引言

纳米半导体薄膜问世^[1]以来,已获得若干有意义的结果^[2-6],如 nc-Si:H 薄膜具有高掺杂效应、高光吸收系数和高压阻系数等,其它纳米材料也具有各自不同的优异特性^[7,8].于是,为什么纳米材料具有优异的特性,就成为人们关心的热点.

本文采用 PECVD 技术,以高纯 H_2 气体高百分比稀释 SiH_4 为反应气体源,在射频和直流双重功率源的激励下制备成功具有纳米结构的 nc-Si:H 薄膜.王守武称这类主要用于信息技术领域的新型薄膜为“跨世纪信息薄膜”^[9].文中阐明了 nc-Si:H 薄膜的实验表征,给出结构参数的实验结果,讨论了其生长机理,对薄膜分形凝聚过程提出扩散与反应限制凝聚(diffusion and reaction limited aggregation,简称 DRLA)模型,进行计算机模拟,其结果与实验符合得很好.

2 nc-Si:H 薄膜的实验表征与结果

作为新型的半导体光电薄膜材料,如何给予恰当的表征显然是重要的.这里给出实验表征及其结果.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2.1 HREM 观测与 Fourier 变换

利用 HREM 对 nc-Si:H 薄膜样品的观测图像如图 1 所示, 其中图(a)是 HREM 原始图像; 图(b)是经 Fourier 变换^[10]图像处理后的图像. 可以看到众多取向不同的晶粒被狭窄的界面隔开. 由于滤去了界面的无序部分, 使晶粒和界面清晰地显示出来. 晶粒尺度为 2.5—9 nm, 界面宽度为 2—4 原子层. 对不同晶面族进行图像处理得到图 2, 其中图(a)是 (111) 晶面族的结构, 图(b)是 (110) 晶面族. 图像以无规则的白色线状结构生动地显示了界面空间几何结构的复杂性与奇异性.

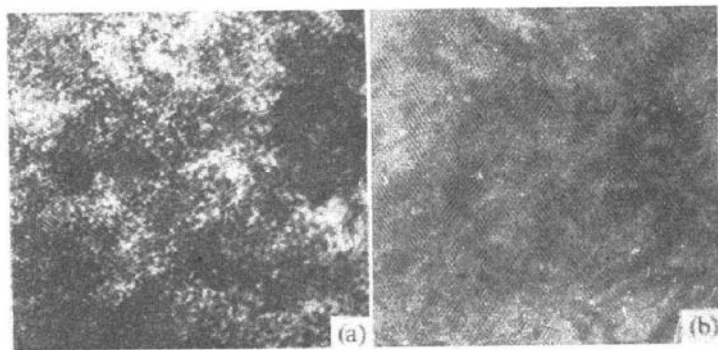


图 1 nc-Si:H 薄膜的 HREM 图

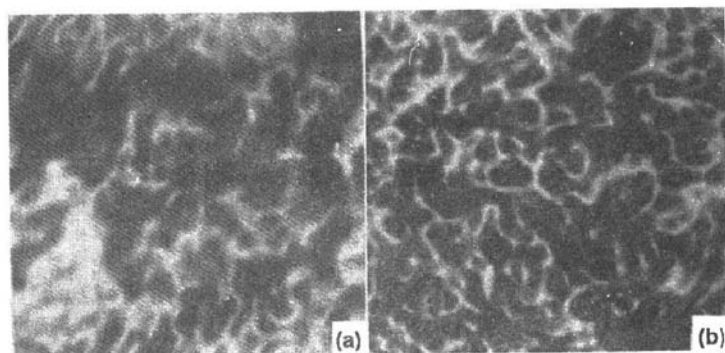


图 2 nc-Si:H 薄膜不同晶面 Fourier 变换图

2.2 X 射线衍射实验

X 射线衍射(XRD)实验是揭示物质结构的基本手段. 图 3 是 nc-Si:H 薄膜样品的 XRD 衍射峰, 可以看到 Si 的三个特征峰: (111), (200) 和 (311). 利用 Debye-Scherrer 公式可以得到晶粒尺寸

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \sin \theta}, \quad (1)$$

式中 K 是系数, 可以在 0.9—1.0 间取值, λ 是 X 射线波长, β 是衍射峰半高宽度, θ 是衍射角. (111) 面特征峰的 $2\theta = 28.40^\circ$, 容易算出晶粒尺寸为 3.5

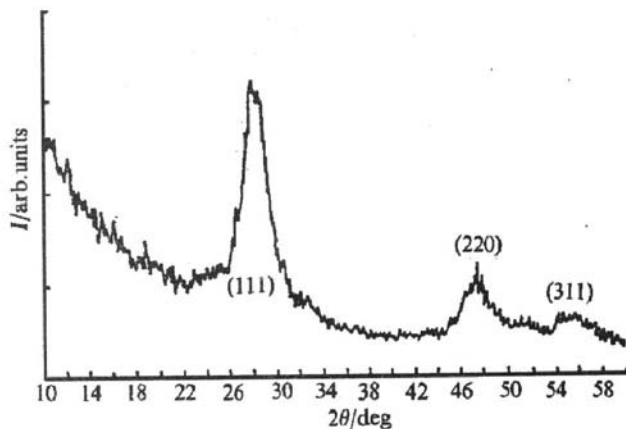


图 3 nc-Si:H 薄膜 XRD 特征峰

nm. 计算(111)晶面族的面间距为 0.3166 nm, 比单晶硅(0.314 nm)约大 1%.

2.3 Raman 散射实验

实验已经提供单晶硅的 Raman 散射峰在 520 cm^{-1} 处, 非晶态硅则在 480 cm^{-1} 处有特征峰. 已经阐明, nc-Si:H 薄膜由两种组元原子构成: 晶态组元和界面组元. 所以 nc-Si:H 的 Raman 散射峰必然是一个非对称型宽谱峰, 如图 4 所示, 经过谱峰拟合技术^[11], 可显示分别对应于晶态和非晶态的两个谱峰. 利用下式计算晶粒尺度:

$$d = 2\pi\sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}}, \quad (2)$$

式中 B 是常数, 取 $B = 2\text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$, $\Delta\omega$ 是峰位相对标准特征峰位的位移. 根据两个谱峰的积分强度还可以计算各自的百分比, 并分别称为晶态分数体积 V_{fc} 和界面分数体积 V_{fi} . 对图 5 计算结果为 $d = 3.5\text{ nm}$, $V_{fc} = 46\%$, $V_{fi} = 50\%$, 非晶态成分占 4%.

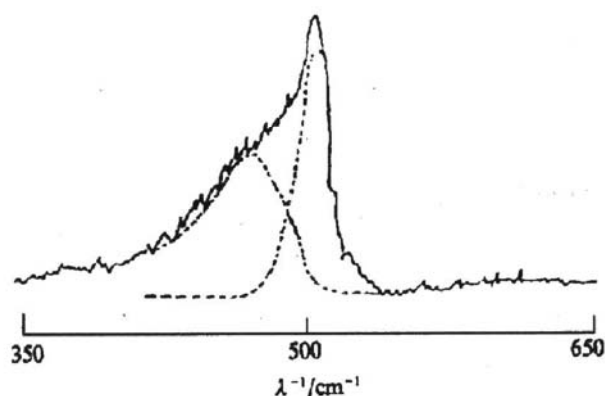


图 4 nc-Si:H 薄膜 RSS 图

STM 图像, 其中图(a)为大视野图像, 显示样品表面的原子级起伏; 图(b)则清晰显示了薄膜局域原子排列的情况. 可以区分出晶粒与界面的不同结构.

2.4 STM 观测

利用 STM^[12,13] 观测了 nc-Si:H 薄膜

表面的原子结构. 图 5 是两幅不同视野的

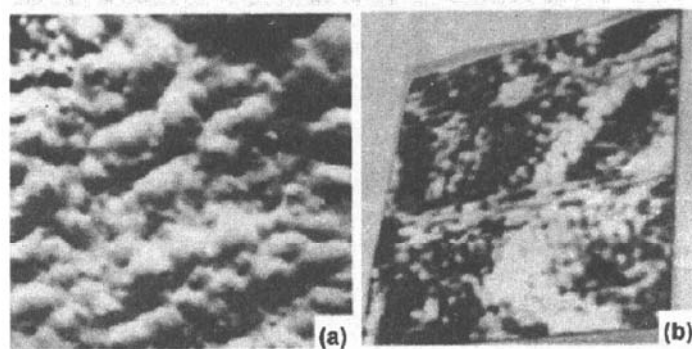


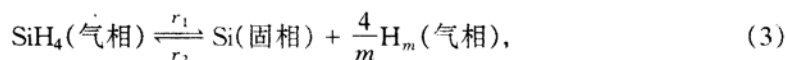
图 5 nc-Si:H 薄膜 STM 图

3 模型与讨论

3.1 动力学过程

在反应室中, 等离子体化学反应是很复杂的动态过程, 但大体上可归纳为三步^[14]: 第一步 SiH_4 气体分子在热电子的轰击下, 产生等离子体; 第二步电子与各种气相粒子复杂的碰撞, 形成多种反应物; 第三步在衬底表面发生气相-固相界面反应, 在衬底表面的随机位置上成核, 形成凝聚团, 生长 nc-Si:H 薄膜.

气相-固相界面反应, 对薄膜的形成生长起关键作用. 其动力学反应方程式为



式中 r_1 和 r_2 分别是正和逆反应速率. 等离子体中热电子的碰撞轰击使硅烷分解为 $[\text{SiH}_m]$ 基和 $[\text{H}]$ 基, 促使薄膜生长, 而离子碰撞则促使发生逆反应. 实验结果表明, 只有当硅烷以 H_2 气体高度稀释时, $[\text{H}]$ 基对已形成的凝聚团表面 $\text{Si}-\text{Si}$ 弱键才起刻蚀作用, 构成逆反应过程. 所以 nc-Si:H 薄膜生长过程是动态过程, 生长形膜和刻蚀反应共存, 这对纳米硅薄膜材料生长是重要的.

3.2 薄膜生长特点

1. 射频电磁场和直流电场在薄膜生长的全过程始终起重要作用, 提高等离子体中粒子的碰撞概率, 增大成核密度, 为纳米级晶粒和窄界面的形成提供必要的物理和化学条件.

2. 源气体 SiH_4 以 H_2 高度稀释, 即高浓度 H_2 进入系统, 使得薄膜中含有高百分比的 H 原子. H 及与之成键的 Si 成为界面区的主要成分.

3. 尽管进入系统反应室的 H_2 有很高的百分比, 但因其活动能力大大高于 Si, 所以在衬底表面参与气相-固相反应形膜的 $[\text{H}]$ 基百分比并不高, 估计在 30%. 这些 $[\text{H}]$ 基既可与 Si 成键, 也可对 $\text{Si}-\text{Si}$ 弱键起刻蚀作用.

4. 薄膜的生长与刻蚀动态过程限制了晶粒的尺度.

3.3 nc-Si:H 薄膜的分形凝聚生长模型

自然界分形凝聚现象相当普遍, 已经提出若干模型, 其扩散限制凝聚(DLA)模型^[15]和动力学集团凝聚(KCA)模型^[16]被广泛应用于薄膜生长方面. 我们根据 nc-Si:H 薄膜生长的动力学过程, 从其生长特点出发, 提出 DRLA 模型, 该模型不同于以往的模型, 根据实验实际, 既考虑到扩散、凝聚过程, 又考虑到 $[\text{H}]$ 基的刻蚀反应. 在远离平衡态的情况下生长薄膜, 显示非平衡态的生动多彩, 从而区别于已经提出的若干模型中只考虑凝聚过程^[15,16].

模型的计算机实现: 在一个 640×480 的点阵中, 随机分布 100 个(可以任意改变) Si 原子作为凝聚核心. 这相当于 PECVD 系统中衬底表面的随机成核中心, 然后产生 100 个粒子, 其中 70% 为 Si 原子, 30% 为 H 原子. 这些原子进入点阵后随机行走(random walks), 即原子的扩散过程, 当与成核中心原子(或已成键原子)相距一个点阵格点时便与之凝聚. 这样各随机成核中心各自形成凝聚团, H 可与 Si 成键, 出现在凝聚团表面, 而对 $\text{Si}-\text{Si}$ 弱键有刻蚀作用, 使之转变为可动粒子, 继续参与扩散运动. 整个过程保持 Si 与 H 的比例不变, 是一种恒源情形.

图 6 给出模拟图像. 与图 2 所示的实验结果相一致. 显示出众多晶粒及其复杂的界面结构.

导出界面(或晶粒)组元的分数体积 V_{fi} (或 V_{fc}) 是必要的. 假设晶态组元的尺寸为 d , 界面的平均宽度为 δ , 则界面分数体积可表示成

$$V_{\text{fi}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{n=0}^N [(d + 2\delta n/N)^3 - d^3]}{\sum_{n=0}^N [d + 2\delta n/N]^3}. \quad (4)$$

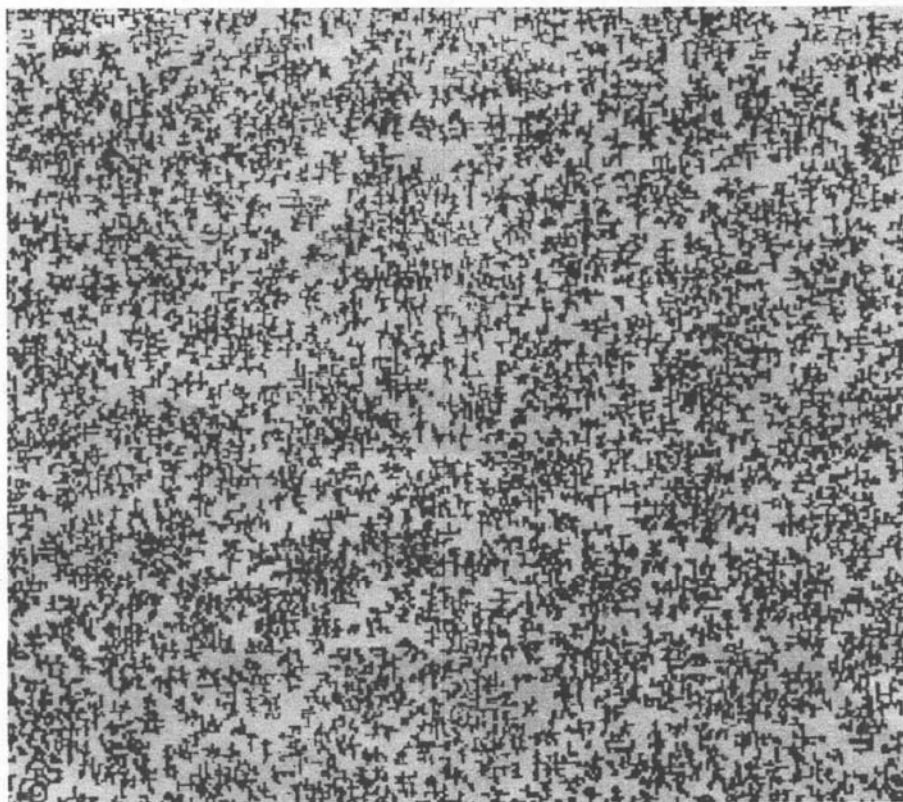


图6 nc-Si:H 薄膜 DRLA 生长模型

略去二级小量 δ^2 , 则有

$$V_{fi} = 2\delta / (d + 3\delta). \quad (5)$$

对 Si 晶体, 若晶粒尺寸为 6 nm, 界面宽度为 2 nm, 则晶态原子数目与界面原子数目相等, 各约为 10^4 个, 界面密度达到 $5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, 利用(5)式得到 $V_{fi} = 50\%$, $V_{fc} = 50\%$. 对计算机模拟图像统计其像素可以得到 $V_{fi} = 48\%$, $V_{fc} = 52\%$. 可见理论计算数据、计算机模拟数据与第二节给出的实验结果有很好的一致性.

容易看出, 模拟图像具有自相似性分形特点, 利用 Sandbox 方法进一步对模拟图像作统计, 计算了其分维 D_f 值, 得到 $D_f = 1.81$ 的结果, 与 nc-Si:H 薄膜样品的实验结果分析所得的分维值相接近^[10]. 所以可以认为纳米硅薄膜是一种典型的分形体系, 此系统以结构复杂而具有自相似性的特征. 可能正因为 nc-Si:H 薄膜具有自然界的优化结构, 才导致其具有优异的特性.

[1] F. Mattenberger and S. Vepřek, *Chemtronics*, 1(1986), 107.

[2] 林鸿溢、黄凤斌, 中国兵工学会论文集, 2(1993), 90.

[3] 张 焱, 北京理工大学硕士论文(1993).

[4] 林鸿溢, 北京理工大学学报, 1(1994), 74.

[5] 武旭辉, 北京理工大学硕士论文(1994).

- [6] 林鸿溢、余卫武、武旭辉、何宇亮, 半导体学报, **16**(1995), 567.
- [7] 林鸿溢, 电子学报, **2**(1995), 57.
- [8] R. Birringer and H. Gleiter, *Phys. Rev. Lett.*, **102A**(1984), 365.
- [9] 王守武, 薄膜科学与技术, **7**(1994), 1.
- [10] Y. L. He, Y. M. Chu, H. Y. Lin and S. S. Jiang, *Chin. Phys. Lett.*, **10**(1993), 539.
- [11] 林鸿溢、李映雪, 真空科学与技术, **4**(1985), 9.
- [12] G. Binnig and H. Rohrer, *Appl. Phys. Lett.*, **40**(1982), 178.
- [13] P. K. Hansma, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 1.
- [14] 白春礼, 扫描隧道显微术及其应用(上海科学技术出版社, 1992).
- [15] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400.
- [16] P. Meakin, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1119.

GROWTH DYNAMICS OF NANO-CRYSTALLINE SILICON (nc-Si:H) FILMS AND ITS COMPUTER SIMULATION

LIN HONG-YI WU XU-HUI

(Department of Electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

HE YU-LIANG

(Department of Physics, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

CHU YI-MING

(Beijing Laboratory of Electronic Microscopy, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 19 December 1994)

ABSTRACT

The hydrogenated nano-crystalline silicon (nc-Si:H) films have attracted more attention for peoples, because of their novel structure and peculiar properties. The nc-Si:H films are prepared by the high purity hydrogen diluted methane as the reactive gases and activated at r. f. and d. c. double power sources, in a conventional plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system. The film samples have been studied by means of high-resolution electron microscopy, Raman scattering spectroscopy, scanning tunneling microscopy and other means. Based on the analysis of fabricated processes of the nc-Si:H films, a fractal growth model which called diffusion and reaction limited aggregation (DRLA) model was proposed. It is shown that results of computer simulation agree with the experimental results.

PACC: 6855; 8115H; 8190