

掺杂纳米硅薄膜微结构的研究*

王金良 徐刚毅 王天民

(北京航空航天大学理学院, 北京 100083)

摘要 采用等离子增强化学气相沉积(PECVD)方法成功地沉积出掺杂(主要是磷、硼)纳米硅(nc-Si:H)薄膜. 利用高分辨电子显微镜(HREM)、Raman 散射、X 射线衍射(XRD)、Auger 电子谱(AES)和共振核反应(RNR)等手段对掺入不同杂质后的纳米硅薄膜的微结构进行了系统的研究. 实验结果表明, 随着掺磷浓度的增加, 掺杂纳米硅薄膜的晶粒尺寸减小, 晶态比和晶粒密度增加. 而随着掺硼浓度的增加, 掺杂纳米硅薄膜的晶粒尺寸没有变化, 晶态比减小, 掺硼浓度达到一定程度时, 则变成了非晶硅薄膜.

关键词 等离子增强化学气相沉积 掺杂纳米硅薄膜 微结构

固体纳米材料由于其特殊的结构和不同寻常的特性引起人们广泛的重视^[1]: 在半导体领域, 纳米硅材料也已经成为人们研究的热门课题. 纳米硅材料的研究已从二维的纳米硅薄膜^[2]深入到一维量子线^[3]和零维量子点^[4]. 但是, 纳米硅薄膜材料是具有细微硅晶粒(几至十几 nm)和大量晶粒间非晶界面原子所构成的材料^[5]. 细微晶粒属于晶态结构, 因此, 纳米硅薄膜具有一些晶态硅的特征. 但在组成材料中的分布是无规的. 这样, 使得大量的非晶界面又具有不同的结构和键合特征. 进入 90 年代以来, 国内外的许多研究小组采用各种生长方法制备了高质量的纳米硅薄膜, 并对其结构特征和物理性质进行了富有成效的研究. 研究结果表明: 纳米硅薄膜(nc-Si:H, Hydrogenated nanocrystalline silicon films)中的微晶粒具有量子点特征. 它的传导机制已不同于半导体材料. 而是属于一种异质结量子点隧穿机制, 从而使它具有比单晶硅(C-Si)高出几千倍的电导率($\sigma_n = 10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). 使用薄层纳米硅膜(厚度仅十几个 nm)研制成的隧道二极管已在液氮区在 I-V 及 σ -V 特征曲线上呈现出量子台阶, 具有明显的量子输运特征. nc-Si:H 薄膜将成为今后研制量子功能器件的重要材料, 已引起人们广泛关注^[6]. 近两年对纳米硅进行了掺磷研究, 发现掺磷不仅使 nc-Si:H 的电导率提高了两个数量级, 达到 $\sigma_n \sim 10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而且其压力灵敏系数也有所提高^[7]. 因此要使纳米硅薄膜材料适用化, 掺杂是必不可少的手段之一. 由于纳米硅薄膜的掺杂与非晶硅薄膜的掺杂同是一个比较复杂的过程, 而且掺杂效率比较低, 所以国内外对掺杂纳米硅的研制还比较少. 因此, 研究掺杂纳米硅薄膜的微结构, 以及微结构对薄膜特性的影响, 进一步揭示掺杂纳米硅薄膜的物理特性, 对认识掺杂纳米硅薄膜是十分必要的. 本文报道了在等离子增强化学气相沉积

2000-08-10 收稿, 2000-10-13 收修改稿

* 博士后基金和留学回国人员科研启动基金课题

(PECVD, Plasma-enhanced chemical vapor deposition)系统中,用高倍氢稀释硅烷和高倍氢稀释的掺杂气体(主要是磷烷和硼烷)作为反应气体,在射频和直流双重功率源作用下制备出掺杂纳米硅薄膜(nc-Si:H). 并利用 Auger 电子谱(AES)、共振核反应(RNR)、高分辨电子显微镜(HREM)、Raman 散射、X 射线衍射(XRD)等各种分析方法对掺入不同杂质后的纳米硅薄膜的微结构进行系统的研究.

1 实验方法

1.1 试样的制备

掺杂纳米硅薄膜是在等离子体增强化学气相沉积(PECVD)设备里制成的. 系统真空可达 1×10^{-4} Pa. 供气系统由质量流量计组成,并控制气体流量,气体通过水平放置的下电极板上的系列微孔进入沉积室. 进入沉积室后由一机械泵机组抽气,由节流阀控制抽气速率,从而保持沉积时的平衡气压. 衬底片置于上极板上,衬底加热器由上极板上方并排放置的 8 只功率为 500 W 的碘钨灯构成. 上下两极板的距离可以调节. 直流电源和射频功率源同时加在两极板上,射频频率固定为 13.56 GHz. 为了避免直流和射频信号的相互干扰,用电容和电感将两个电源相互隔开. 在以前沉积本征纳米硅薄膜的基础上^[8],我们采用的是高氢稀释的硅烷、磷烷和硼烷,它们的浓度分别为 5%、0.5% 和 0.3%. 掺杂用的磷烷和硼烷与硅烷的比例从 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 变化,极板间距为 25 mm,本底真空度为 10^{-4} Pa,衬底温度为 150 ~ 250 °C,射频功率为 20 ~ 100 W,沉积时加直流偏压 -100 ~ -250 V,气体流量比 $\text{SiH}_4/(\text{PH}_3 \text{ 或 } \text{B}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_4 + \text{H}_2)$ 不超过 1%,反应气压为 90 Pa 和 133 Pa. 每一次实验,对 3 种衬底载玻片、石英片和单晶硅同时进行沉积,用于不同分析方法的实验测量. 由于气体掺杂比的不同,薄膜的沉积速率也就不同,因此沉积时间取 6 ~ 10 h 不等,使薄膜厚度保持在 1 μm 左右. 反应前,通氢气起辉腐蚀清洁衬底表面 10 ~ 15 min,成膜结束后,停止硅烷和掺杂气体,只通氢气氢化处理 10 ~ 15 min,以消除生成膜表面存在的一些弱键,减少缺陷态和悬挂键,从而有利于膜的质量和有效的掺杂.

1.2 分析方法

掺杂纳米硅薄膜中的杂质含量及氢含量是用 $\phi 500$ 型多功能 Auger 电子谱(AES)仪和共振核反应(RNR)实验装置分别进行测量和分析的. 薄膜的高分辨电子显微镜(HREM)照片是用 JEM-4000EX 高分辨电子显微镜进行拍摄的,工作电压为 400 kV,原子分辨率为 0.19 nm. Raman 散射谱的测试是在室温下进行的,测试系统使用氩离子激光光源(514.5 nm),激光功率为 30 mW,实验光路为被散射设置. X 射线衍射谱是采用理学衍射仪(Cu $\text{K}\alpha$)进行的,并且选用了薄膜附件以提高测量的准确度和信噪比. 各种分析方法和测试手段所用的试样除了高分辨电子显微镜拍摄是以单晶硅为衬底所沉积的掺杂纳米硅薄膜外,其他方法都是用载玻片或石英片为衬底所沉积的掺杂纳米硅薄膜. 因此,通过多种方法对不同衬底的掺杂纳米硅薄膜的分析,可以系统的研究掺杂纳米硅薄膜的微结构.

2 结果与讨论

图 1 显示的是掺磷浓度为 5×10^{-2} ,衬底温度为 150 °C,射频功率为 60 W,直流偏压 -150 V,反应气压为 90 Pa 试样的高分辨电子显微镜照片. 从照片我们可以看出,薄膜样品的微结构为纳米结构. 纳米硅微晶粒的大小和形状很不均匀,平均晶粒的大小均在 2 ~ 4 nm 之

间,晶粒与非晶界面区的体积比大约各占50%。而且,晶粒的取向也是非常混乱的,完全不同于非晶硅和微晶硅的结果^[9]。薄膜中存在大量的界面结构,其厚度大约为2~4个原子层的厚度。界面区的形状随晶粒的大小和分布而变化,沿不同的取向界面区的形状及其分布也是不同的。由于界面区原子对电子的散射系数很弱,所以高分辨电子显微镜照片中显示不出掺杂原子和氢原子的信息。与本征纳米硅薄膜^[10]相比,掺磷后薄膜纳米晶粒的平均尺寸减小。对于纳米尺寸的晶粒,晶粒的内部是否存在缺陷一直是一个有争议的问题^[11~13]。我们的结果发现,在掺磷纳米硅薄膜的高分辨电子显微镜照片中显示晶粒内部存在着各种缺陷,如位错和层错等。与掺磷薄膜样品相比,掺硼纳米硅薄膜的晶粒大小较大,晶粒尺寸都在5.5 nm左右。而且,晶态比有所减小,无序的非晶成分也有所增大。

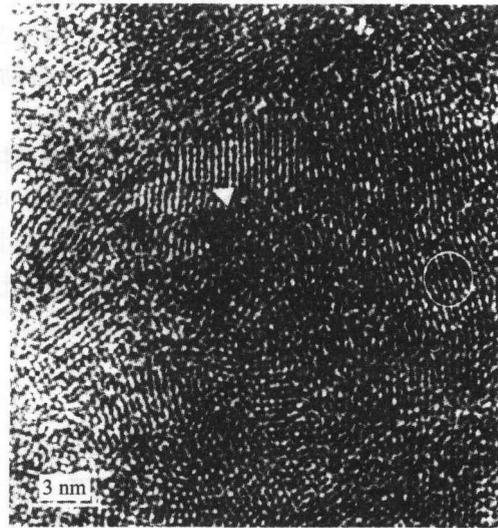


图1 掺磷纳米硅薄膜的高分辨电子显微镜照片
图中用圆圈和箭头指出的分别为位错和层错

图2为 Auger 电子谱仪测得的掺磷纳米硅薄膜试样中 Si 与 P 原子的纵向分布图。横坐标表示注入离子深入薄膜的距离,纵坐标表示样品中各个组分元素在不同深度的原子百分比。从图2我们可以看出,表示 Si 和 P 原子百分比的两条曲线几乎保持水平,说明 P 和 Si 含量在整个膜层中的分布是均匀的。图3是掺磷纳米硅薄膜中 H 原子的浓度随掺杂气体体积百分比的变化图。从图中可以看出掺磷纳米硅薄膜中 H 原子的浓度随掺杂气体体积百分比的增加是逐渐减小的。因为部分掺杂原子与 H 原子一样起补偿悬挂键的作用,存在于晶粒之间的界面区内,因此,有了掺杂原子,界面区内的 H 原子的浓度就相应的变少了。

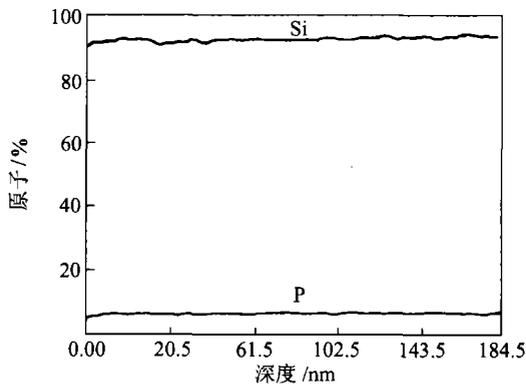


图2 掺磷纳米硅薄膜中 P 原子与 Si 原子的纵向分布图

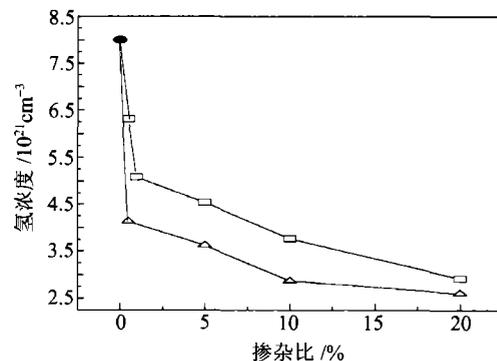


图3 掺磷纳米硅薄膜中 H 原子的浓度随掺杂气体体积百分比的变化关系图

通过分析纳米材料与其他晶态材料的 Raman 谱的差别,就可以研究纳米材料的结构和键态特征。对其进行对称分解,可得出晶态比。由公式 $d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$, 可计算出平均晶粒大

小. 式中 B 为一常数, 取其为 $2.21 \text{ nm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$, $\Delta\omega$ 为散射频移 (对于 nc-Si:H 薄膜得 Raman 散射谱, $\Delta\omega$ 为相对于单晶硅散射带的频移)^[14]. 图 4 是一组掺磷和本征纳米硅薄膜的 Raman 谱图. 对于不同的掺杂比 $0, 1 \times 10^{-2}, 5 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}$ 我们得出平均晶粒尺寸和晶态比分别为: $4.6 \text{ nm}, 48.3\%; 3.3 \text{ nm}, 50\%; 2.2 \text{ nm}, 54.9\%; 2.1 \text{ nm}, 58.1\%$. 从以上分析可以看出, 随着样品掺磷浓度的增加, 反映纳米晶粒大小的振动峰向短波方向移动, 而且在其他工艺条件不变的情况下, 掺杂样品的晶粒相对小于本征样品. 另外, 掺磷浓度的增加, 也使掺磷样品的晶态比增加, 即非晶界面体系的无序度减小. 而掺硼纳米硅薄膜样品与掺磷有很大区别, 图 5 是一组掺硼纳米硅薄膜试样的 Raman 谱图. 从图中可以看出, 反映薄膜中纳米晶粒大小的振动峰的位置随着掺硼浓度的增加, 没有多大变化, 而且求出的晶粒大小都在 5.5 nm 左右. 但是, 当掺硼浓度达到一定程度时, 薄膜就变成了非晶硅薄膜.

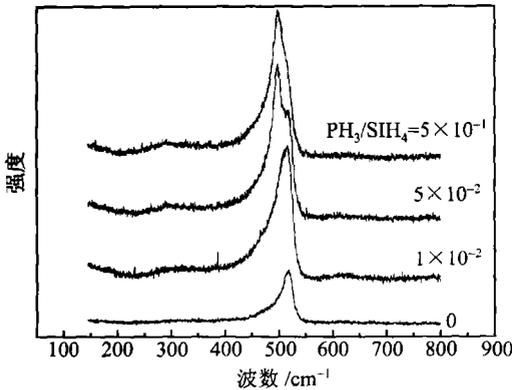


图 4 一组掺磷纳米硅薄膜样品的 Raman 谱图

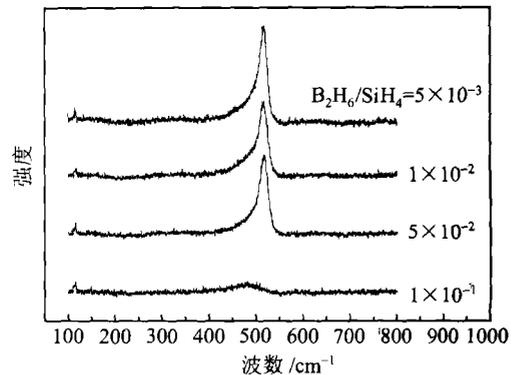


图 5 一组掺硼纳米硅薄膜试样的 Raman 谱图

对纳米晶材料结构的研究, X 射线衍射也是最重要的分析手段之一. X 射线衍射线宽法^[1]就是测定微晶粒度尺寸大小的方法. 当晶粒度小于 100 nm 时, 由于晶粒的细小可引起衍射线的宽化, 其衍射线半强度处的宽化度 A 与晶粒尺寸 D 关系为

$$D = 0.89\lambda / A \cos\theta,$$

式中 λ 为 X 射线波长, 2θ 为衍射峰位. 我们在测试中, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$. 用此公式从 Si 的 X 射线衍射线(111)的峰值的宽化度计算出掺杂纳米硅薄膜的平均晶粒大小与上述 Raman 散射方法求出的掺杂纳米硅薄膜的平均晶粒大小基本相符. 但是, 为了排除晶粒尺寸的影响, 我们对比了一组平均晶粒尺寸大体相同, 不同掺磷比值 ($0 \sim 20\%$) 样品的 XRD 谱图见图 6. 从这组样品的 XRD 谱图中可以发现, 本征样品的(111)、(220)和(331)衍射峰均为对称的尖峰, 说明本征样品中晶粒的晶格完整性较好. 随掺杂浓度增加, (331)衍射峰逐渐消失, (111)和(220)衍射峰变得钝化, 且不对称, 在重掺杂时峰形甚至发生了分裂. 这些特征说明随掺杂浓度增加, 纳米硅晶粒的晶格完整性下降, 这可能是因为掺杂使晶粒中产生了大量的杂质原子和缺陷. 同样, 对比不同掺硼比值样品的 XRD 谱, 见图 7, 可得到与掺磷一样的结果, 但在掺杂浓度逐渐增大时, 非晶成分也逐渐增大, 图中掺杂比为 15% 时的谱线就已显示出非晶态特征, 即此时整个薄膜已变成了非晶硅薄膜. 这与前面的 Raman 散射结果也是一致的. 这些特征说明随着掺硼浓度增加, 纳米硅晶粒的晶格被破坏, 使整个薄膜无序度增大, 变成非晶硅薄膜. 另外, 从掺杂纳米

硅薄膜的形成机理也可以进行相同的讨论. 对于磷掺杂纳米硅薄膜, PH_3 经过等离子体反应的结果是以 PH 为一级产物, 它首先进入晶间界面组织内, 形成 Si-P-H 键合形式, 由于 P-H 键的键能稍大于 Si-H 键, 所以与 Si 结合后的 P-H 键也易受到某种能量的作用而断裂, P 原子进入 Si 细微晶粒内部与 Si 形成 P-Si 键, 起到预期的掺杂作用. 如果 Si-H 键和 P-H 键在衬底表面吸附量较大, 将有利于纳米相的形成和磷的有效掺杂. 磷的有效掺杂的增多, 使得纳米硅薄膜中硅晶粒尺寸减小. 掺硼纳米硅薄膜的生长机制与掺磷纳米硅薄膜相似, 但掺硼纳米硅薄膜中由于氢填补了未饱和的 B-Si 键, 易形成 B-H-Si 的中性复合体, 使硼原子失去它的受主行为, 成为非活性的. 另外, 形成 B-H-Si 的中性复合体也使 $[\text{H}]$ 基的腐蚀作用减小, 因此易形成颗粒较大的掺硼微晶硅薄膜. 当掺硼浓度逐渐增加, 进入重掺杂时 (如 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 10\%$), 过多的 Si 原子形成 B-H-Si 的中性复合体, 使凝聚成核的 Si 原子减少, 则使微晶硅薄膜转变成非晶硅薄膜.

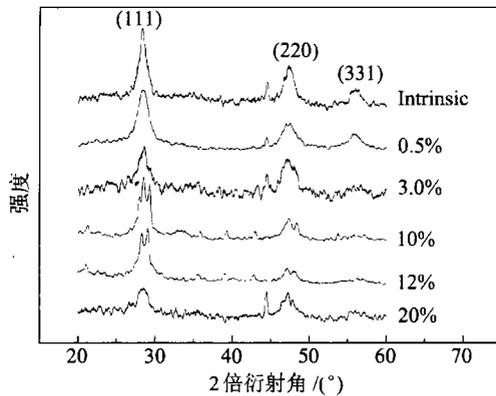


图6 不同掺磷比的纳米硅薄膜样品的 XRD 谱图

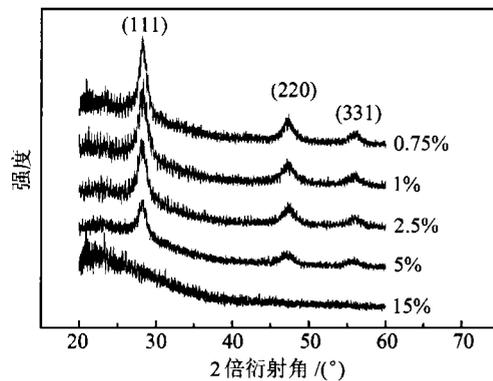


图7 不同掺硼比的纳米硅薄膜样品的 XRD 谱图

3 结论

由 Auger 电子谱 (AES) 共振核反应 (RNR) 对掺杂纳米硅薄膜的成分分析得出, 掺杂纳米硅薄膜中各种元素含量的分布是非常均匀性的. 由高分辨电子显微镜 (HREM)、Raman 散射和 X 射线衍射分析得出, 样品的微结构为纳米结构. 纳米微晶粒内部存在有缺陷. 掺磷纳米硅晶粒的平均大小为 $2 \sim 4 \text{ nm}$, 晶粒与非晶界面的体积比大约各占 50% . 掺硼纳米硅晶粒的尺寸较大, 平均晶粒大小都在 5 nm 以上, 晶粒与非晶界面的体积比有所减小. 另外, 随着掺磷浓度的增加掺杂纳米硅薄膜的晶粒尺寸减小, 晶态比和晶粒密度增加. 而随着掺硼浓度的增加掺杂纳米硅薄膜的晶粒尺寸没有变化, 晶态比减小, 掺硼浓度达到一定程度时, 薄膜就变成了非晶硅薄膜.

参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Nanocrystalline materials. Prog in Materials Science, 1989, 33: 223
- 2 Curtins H, et al. Incorporation of oxygen into nanocrystalline silicon. Solid State Commu, 1986, 57(4): 215

- 3 Yu D P, et al. Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation. *Appl Phys Letters*, 1998, 72(26): 3458
- 4 van der Vaar N C, et al. Resonant tunneling through two discrete energy states. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 4702
- 5 何宇亮, 等. 纳米硅薄膜的研制. *中国科学, A 辑*, 1992, (9): 995
- 6 He Y L, et al. Conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films. *Phys Rev*, 1999, B59: 15352
- 7 刘 敏, 等. 磷掺杂纳米硅薄膜的研制. *物理学报*, 2000, 49(5): 983
- 8 Hu G Y, et al. Electronic conductivity of hydrogenated nanocrystalline silicon films. *J Appl Phys*, 1995, 78(6): 3945
- 9 何宇亮, 等. 非晶硅薄膜晶化过程中微结构的分析. *物理学报*, 1990, 39: 1796
- 10 王忠怀, 等. 纳米硅薄膜的扫描隧道显微镜研究. *科学通报*, 1993, 38(21): 1953
- 11 Brodsky M H, et al. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering. *Phys Rev*, 1977, B16: 3556
- 12 沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1992
- 13 Veprek S, et al. Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon. *Phys Rev*, 1987, B36: 3344
- 14 Binning G, et al. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl Phys Lett*, 1982, 40(2): 178