

# 纳米硅薄膜界面结构的微观特征\*

何宇亮<sup>a,d</sup> 褚一鸣<sup>b,d</sup> 王中怀<sup>c</sup> 刘湘娜<sup>d</sup> 白春礼<sup>c</sup>

(a 北京航空航天大学非晶态物理研究室 北京 100083)

(b 中国科学院北京电子显微镜开放实验室 北京 100080)

(c 中国科学院化学研究所 STM 实验室 北京 100080)

(d 南京大学物理系及固体微结构实验室 南京 210008)

**摘要** 对使用等离子体增强化学汽相沉积法 (PECVD) 制备的纳米硅薄膜 (nc-Si:H), 使用 HREM 及 STM 技术观测了其显微结构, 给出大量的界面结构图象。首次获得有关晶粒及界面区中原子的分布情况, 使我们认识到 nc-Si:H 膜中界面区内的硅原子仍然是具有短程有序性并不是完全无序的。

**PACC:** 6150C, 6114H, 6855

## 1 引言

在纳米固体材料中, 由于其新颖的结构特征——约有 50% 的原子组成细微晶粒, 而另 50% 的原子构成界面结构, 引起人们极大的重视。这是由于, 大量的界面组织对纳米材料的结构和物性造成重大的影响。在我们使用 PECVD 法制备成的纳米硅薄膜材料中, 采用 Raman 光散射, 高分辨率电子显微镜 (HREM) 技术已分析出其界面组织占有体积的 40%<sup>[1,2]</sup>, 剩余的非晶成份约占 ~10%。业已发现, 在纳米硅薄膜中大量界面的存在是构成它具有高电导率的一个主要原因<sup>[3]</sup>, 同时我们还发现纳米硅薄膜的界面在液氮温度以下的温度范围在 1.10—1.20  $\mu\text{m}$  的 PL 谱中呈现出一特征峰<sup>[4]</sup>。另外, 界面结构对纳米硅薄膜的光吸收谱也起主要作用<sup>[5]</sup>。所以, 深入地研究纳米材料中的界面结构及其特性对进一步了解和认识纳米材料是有非常现实的意义。

本文使用高分辨率电子显微镜 (HREM) 及扫描隧道显微镜 (STM) 技术, 直接观测了纳米硅薄膜的界面结构及其表面原子形貌图, 对认识其界面性质提供了一些有益的讯息。

## 2 使用 HREM 技术观察纳米硅显微结构

使用 JEM-400EX 型高分辨率电子显微镜对 NO. 91412 纳米硅薄膜进行了样品侧面的显微结构观测。图 1(a) 为其 HREM 照片, 图 1(b) 为其电子衍射照片 (图 1(a、b) 见图版 I), 它显示出使用 PECVD 薄膜沉积法制成的 nc-Si:H 膜, 在其网络结构中微晶粒的分布具有一定的择优取向, 而不是完全无规分布着。经分析, 我们可以标之以 “a” 和 “b” 两种标记, 分别标定为  $\langle 110 \rangle$  晶带轴及  $\langle 112 \rangle$  晶带轴。对  $\langle 110 \rangle$  晶带轴其  $\langle 001 \rangle$  方向

\* 本研究为国家基金委重大课题资助项目  
本文 1993 年 6 月 10 日收到

是垂直向上的,而 $\langle 112 \rangle$ 晶带轴其 $\langle 111 \rangle$ 方向指向上方。图 1(b)所示的衍射斑点呈现出圆弧状,这是由于 nc-Si:H 膜中微晶粒仅  $d = 5.0\text{nm}$ , 其小尺寸效应使衍射斑有所展宽所致。这正反映出 nc-Si:H 膜微结构的特点<sup>[3]</sup>。

使用 Super 486 型微处理机对 nc-Si:H 膜 HREM 显微照片进行傅立叶变换图象处理后,能使我们获得一系列网络中的界面微观图形,它清楚地显示出网络中微晶粒的大小及其分布情况(图 2 见图版 I)。从图的显微结构中使我们认识到:

① 使用 PECVD 薄膜沉积法制备的 nc-Si:H 膜中,微晶粒的分布具有一定的择优取向,而不是完全混乱分布的。对我们的样品,主要的择优取向是 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 两个方向。

② nc-Si:H 膜中微晶粒的大小和形状是不均匀的。从其显微结构中我们可以找到最小的晶粒是 1.6 nm, 而过去长期以来曾认为硅膜中最小的晶粒不能小于 3 nm<sup>[6,7]</sup>。微晶粒的形状大都为卵形和柱立状,少数为圆球状。

③ 我们首次观测了在 nc-Si:H 网络中大量的界面图形,其厚度为 2—4 个原子层厚度。界面的形状随晶粒的大小及其分布而异,沿不同的取向界面的形状及其分布也是不同的,如图 2(a、b、c) 所示。

④ 界面区内(白线条)原子的分布是无序的,以至显微结构照片经图象处理后,界面区内的原子完全被消除,呈现出白线条。晶粒内的原子排列是有序的,经图象处理后更加显示出原子的整齐排列(晶面)。

### 3 使用 STM 技术观察纳米硅膜表面形貌

扫描隧道显微镜 (STM) 是近十年发展起来的一种先进的表面分析工具,它可直接用来在实际空间观察物质最表面的原子结构,具有原子量级的空间分辨率<sup>[8]</sup>。我们使用中科院化学所生产的 CSTM-9000 型 STM 对纳米硅薄膜最表面层的原子分布进行了观察<sup>[9]</sup> 首次获得了有关晶粒形貌及界面内原子分布的照片,绘入图 3 和图 4 (见图版 II)。样品在测试前用稀释的 HF 处理再烘干后进行。

图 3 是在  $40 \times 40\text{nm}$  扫描范围的 STM 表面形貌照片,图中清晰地示出了 nc-Si:H 膜最表面层的晶粒分布情况。它的轮廓图示于图 3 (b) 中。图中示出表面层中晶粒的分布是局部密集的,晶粒的大小与从 Raman 谱中获得的基本一致 (NO. 92619)。最使人感兴趣的是由图 4 给出的 nc-Si:H 膜表面层中的原子分布图象,其扫描范围为  $5.0 \times 4.0\text{nm}$ 。图 4 (a) 为其立体图形,图 4 (b) 为平面图象。图 4 (b) 的右下端显示出一晶粒结构,其大小约为 1.6nm。在该晶粒内显示出排列整齐的原子晶面原子之间具有菱形图象。值得注意的是,在晶粒的边界以及界面区域原子排列呈五角形的“环状”结构,在图 4 (b) 的上半部有大量的这种“环状”结构。这是我们首次观测到的。

### 4 结 论

使用 HREM 及 STM 显微照相技术观测了 nc-Si:H 薄膜的显微结构及表面形貌图象,使我们首次观察到纳米硅中大量的界面组织及其分布情况。指出, nc-Si:H 膜中晶粒及界面的分布具有一定的择优性。用 STM 对纳米硅膜的观测使我们首次发现界面区域原子的分布具有大量的“环状”结构。因此可认为,纳米硅中界面原子分布具有短程有序性,并不是完全无规的。

## 参 考 文 献

- [1] 何宇亮, 殷晨钟, 程光煦, 王路春, 李齐, 半导体学报, 1992, **13**:683.
- [2] L. C. Wang, D. Feng, Q. Li, Y.L. He and Y. M. Chu, *J. Phys, Condens Matter*, 1992, **4**:L509.
- [3] He Yuliang, Chu Yiming, Lin Hongyi and Jiang Shusheng, *Chinese Physics Letters*, 1993, **10** (9):539.
- [4] Tang Wen-guo, Gong Tao, Li Zi-yuan, Liu Hsiangna and He Yuliang, *Acta Physics Sinica (in English)*, 1993, **2**(10):776.
- [5] 刘湘娜, 何宇亮, F. Wang, R. Schwarz, *物理学报*, 1993, **42**(11).
- [6] S. Veprek, Z. Iqbal and F. A. Sarott, *Phil. Mag.*, 1982, **B45**(1):137.
- [7] 何宇亮, 沈宗雍, 颜永红, *科学通报*, 1982, **27**(17): 1037.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Appl. Phys. Letters.*, 1982, **40**:178.
- [9] 白春礼, *科学通报*, 1989, **34**(5): 339.

## The Characteristics of Interfaces Morphology of Nano-Crystalline Silicon Films

He Yuliang<sup>a,d</sup>, Chu Yiming<sup>b,d</sup>, Wang Zhonghuai<sup>c</sup> Liu Hsiangna<sup>d</sup> and Bai Chunli<sup>e</sup>

(a *Amorphous Physics Research Lab. Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083*)

(b *Beijing Laboratory of Electron Microscopy, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100080*)

(c *The Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences Beijing 100080*)

(d *Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210008*)

**Abstract** Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), method, we have fabricated the nano-crystalline silicon films (nc-Si:H). We observed the microstructure of the nc-Si:H films employing HREM and STM techniques. We have obtained a lot of interface textures in the network of nc-Si:H film and got the distribution of silicon atoms in grain and interface region for the first time. It is noticed that there still is short range order for the silicon atoms existing at interface areas rather than a perfect random.

**PACC:** 6510C, 6114H, 6855

Received 10 June 1993

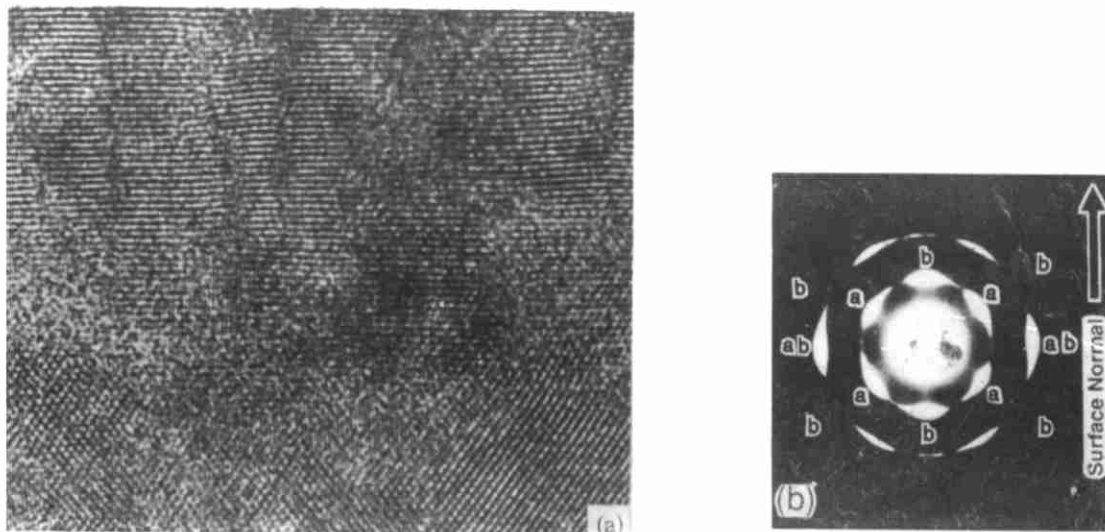


图1 nc-Si:H 膜 HREM 照片

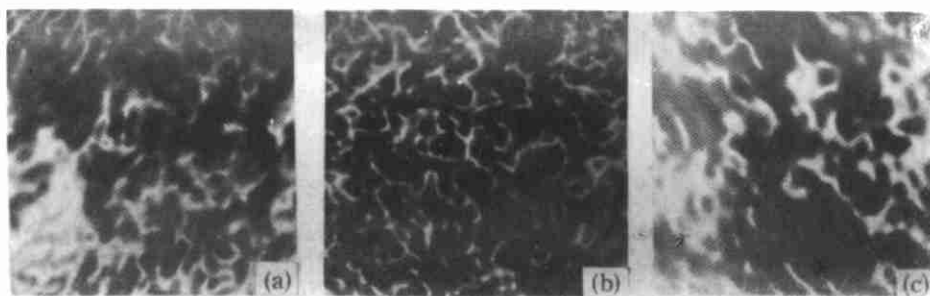
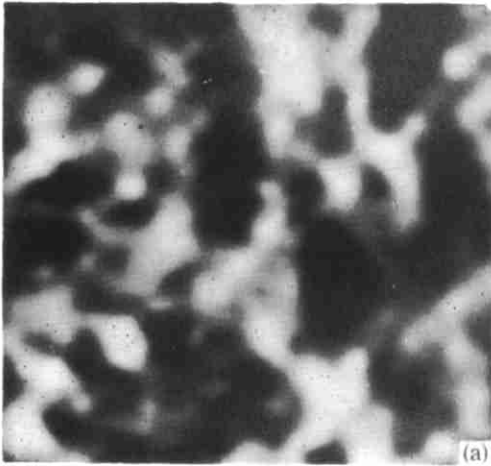
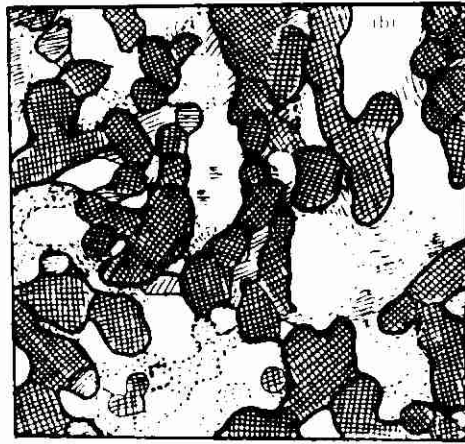


图2 经图形处理后的纳米硅膜界面网络结构图

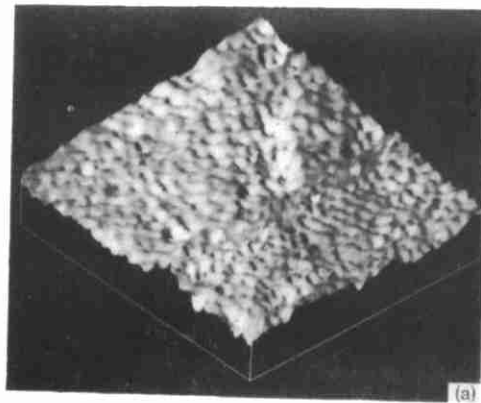


(a) 表面电子云分布图 ( $40 \times 40 \text{nm}$ )

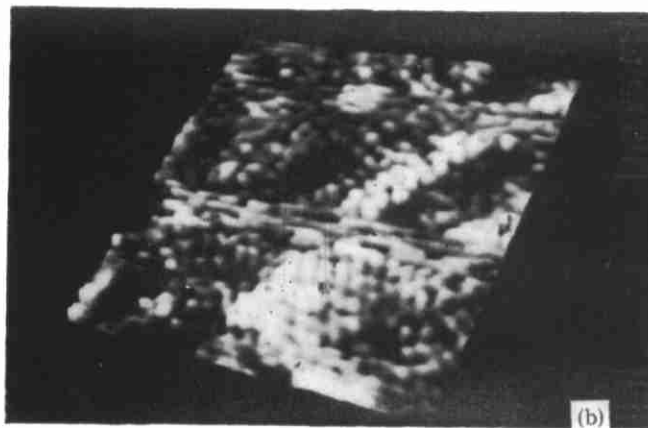


(b) (a) 图的轮廓图

图3 纳米硅薄膜 STM 照片



(a) 立体图形



(b) 相应的平面图 ( $41 \text{ \AA} \times 48.8 \text{ \AA}$ )

图4 纳米硅表面原子分布 ( $4.0 \times 5.0 \text{nm}$ )