

纳米硅表面与界面的扫描隧道显微镜研究

高聚宁 杨海强 刘宁 时东霞 江月山 薛增泉 庞世谨

(中科院北京真空物理开放实验室, 北京 100080)

何宇亮

(北京航空航天大学非晶态物理实验室, 北京 100083)

摘要

本文应用扫描隧道显微镜 (STM), 对使用等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD) 制备的纳米硅 (nc-Si:H) 薄膜进行了研究, 得到颗粒上以及颗粒间界的原子结构图像, 从图像上可以得出: (1) 纳米硅薄膜是由许多不同大小的颗粒所组成。这些颗粒同时又是由更小的微颗粒所组成。(2) 微颗粒的表面及界面原子排列可以分为四种形式: 环状结构, 线状结构, 网状结构以及完全无规的随机排列。(3) 观察到环状结构不仅存在于界面, 而且普遍存在于微颗粒的表面。本文从机理上对以上各结构的生成机理进行了初步的讨论。

关键词 纳米硅 扫描隧道显微镜 (STM) 原子结构

近年来, 固体纳米材料作为极有发展前景的一种人工功能材料, 其研究方兴未艾。采用等离子体增强化学气相沉积 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) 法制备的纳米硅 (Nanocrystalline Silicon 简称 nc-Si:H) 薄膜^[1]可广泛地应用于太阳能电池和传导功能薄膜等微电子领域^[2,3]。最近, 以纳米硅作为材料的室温光致发光亦有报导^[4,5]。而所有这些应用都是与纳米硅的微观结构分不开的。其薄膜结构, 颗粒尺寸, 尤其是颗粒间界状态对于电子的传导及电子、空位复合都有决定性影响^[6]。所以, 人们用各种分析手段对纳米硅薄膜进行研究。如扫描电子显微镜 (SEM), 高分辨电子显微镜 (HREM) 以及透射电镜 (TEM) 等。最近, 应用最新发展起来的在实空间具原子级分辨的扫描隧道显微镜^[7]对纳米硅薄膜的研究亦有报导^[8,9,10]。本文使用扫描隧道显微镜 (STM) 技术, 研究了纳米硅薄膜的表面形貌, 颗粒表面以及颗粒间界, 观测到其微观结构, 并对其形成机理进行了讨论。

实验

纳米硅薄膜是在常用的 PECVD 系统中, 使用高氢稀释硅烷为反应气氛, 在 RF+DC 双重功率源激励下蒸镀于玻璃基底上而得到的。

所用仪器为中国科学院化学所研制的 CSTM-9000 型大气、室温条件下工作的 STM, 以机械剪切的 Pt/Ir 丝作针尖, 采用恒流工作模式。当大范围 (大于 25 纳米) 扫描时, 加于针尖和样品隧道结之间的电压 V_b 约为 2V, 电流设定为 0.5nA。在观察其原子像之前, 先将样品置于 5% 氢氟酸 (HF) 中浸泡 5—10 秒, 以除去薄膜表面的氧化物层。然后将 V_b 设定为 1.5V, 电流设定为 1.5nA。

结果与讨论

纳米硅薄膜是由 10—100nm 范围大小的颗粒所组成。同时, 这些颗粒又是由许多 3—5nm 的微颗粒所组成。这些微颗粒的出现, 大大增加了薄膜的表面和界面, 使氢在纳米硅中的含量也大大增加。以上结果与纳米硅以前的工作相吻合^[1,4]。

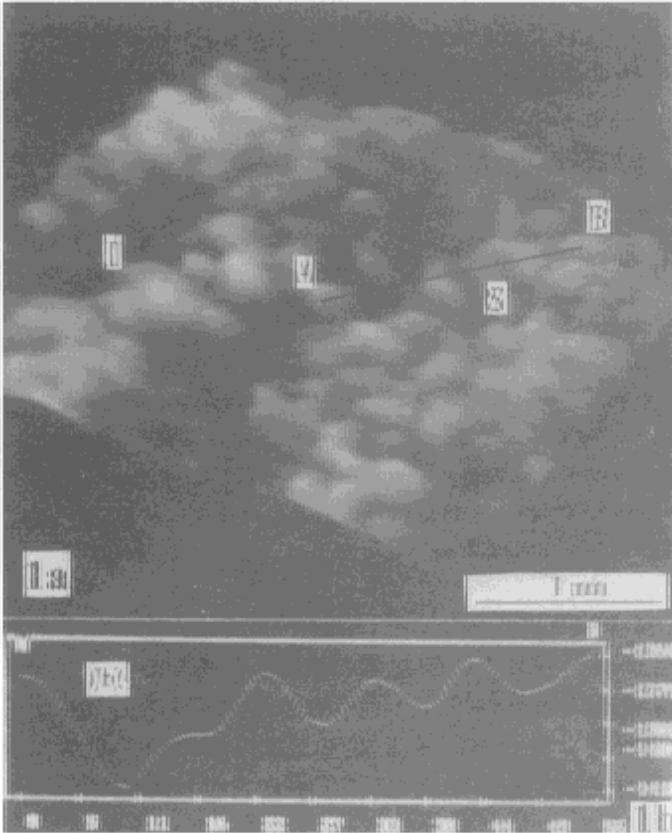


图1 纳米硅薄膜表面的两种环状结构 S: 颗粒上环状结构;
I: 颗粒间界的环状结构 (a) 薄膜表面 STM 像,
(b) 图(a)中A,B 连线处截面像

图1(a)是经过HF酸处理过的纳米硅薄膜微颗粒的表面及界面像,其扫描范围是 $4.22\text{nm} \times 3.14\text{nm}$ 。图中用S和I分别标记出两种环状结构,其中S位于颗粒上,而I位于颗粒间界,在图1(a)的A,B两点间拉一条线,其连线横跨界面环及两个颗粒上环状结构。图1(b)给出了连线处的截面像,它突出了两种环的结构差异。I的环明显要大于S的环,而且其环状结构更不规则。根据H. Gleiter的界面模型^[11,12],对于大晶粒组成的界面,界面上环的形成是由于组成界面的各个晶粒的几何形状决定的。一般认为,界面原子为了形成稳定结构,就必需进行重新排列,以降低表面自由能。但是这种重新排列对界面的形状几乎没有多大影响。由于组成界面的晶粒数目以及各个晶粒内原子取向千差万别,从而使界面上的环状结构非常不规则。而表面上的环状结构,可能是由于氢氟酸的作用形成的。众所周知,暴露在大气中的硅表面由于空气中氧的作用而形成一层氧化物薄膜,正是这层薄

膜的存在使得STM观察纳米硅的薄膜表面非常困难。应用氢氟酸可以去除它。在氢氟酸的作用过程中,硅和氧之间的共价键被打开,氧与溶液中的氢结合而成为水分子,此时,薄膜表面由一层具有未饱和和悬挂键的硅所覆盖。从以前的研究可以知道^[1,4],纳米硅微颗粒的表面是一排排的硅原子,当两列硅原子之间比较近时,则硅原子列之间和列的内部可能形成硅-硅键,这样的结合就使得颗粒表面呈现环状结构,而且是较规则的环状结构。此形成机制同样可以解释组成颗粒内原子环的原子数目大多为5—6个。同样在氢氟酸的作用下,界面的硅原子也会产生悬挂键,但由于界面处硅原子之间距离很大,所以它只能与氢原子结合。这种结合并不能改变其原来的存在状态,在STM下观察即为无规则的环状结构。与此相类似,如果纳米硅的某些微颗粒上原子结构很松散,比如硅原子列之间距离较大,在两列硅原子之间不能形成硅-硅键,而基本保持晶体硅的有序结构,用STM观察即为线状结构。图2(扫描范围 $4.89\text{nm} \times 4.89\text{nm}$)展示了这种排列,以L来标记。通过测量,颗粒表面链状排列的列与列之间间距较晶体硅原子间距大,这正是其保持线状结构的必要条件。而图3给出了一种非常有趣的类似蛛网的结构(图中以W标示,扫描范围 $4.61\text{nm} \times 4.17\text{nm}$),大量的实验数据显示,这种结构并非偶然出现的。它的明显特征在于:存在于颗粒间界附近,有一个原子、原子团或空穴组成的中心,其它原子在中心周围呈蛛网状分布,而且比颗粒内环状分布有更明显的结构特点。其成因可能是:由于原子弛豫,同一微颗粒的表面硅原子的列间距比间界处大,从而在氢氟酸的作用下,距离较小的形成环状结构,但随着距离的增

大过渡到线状结构,整体上即呈蛛网结构。

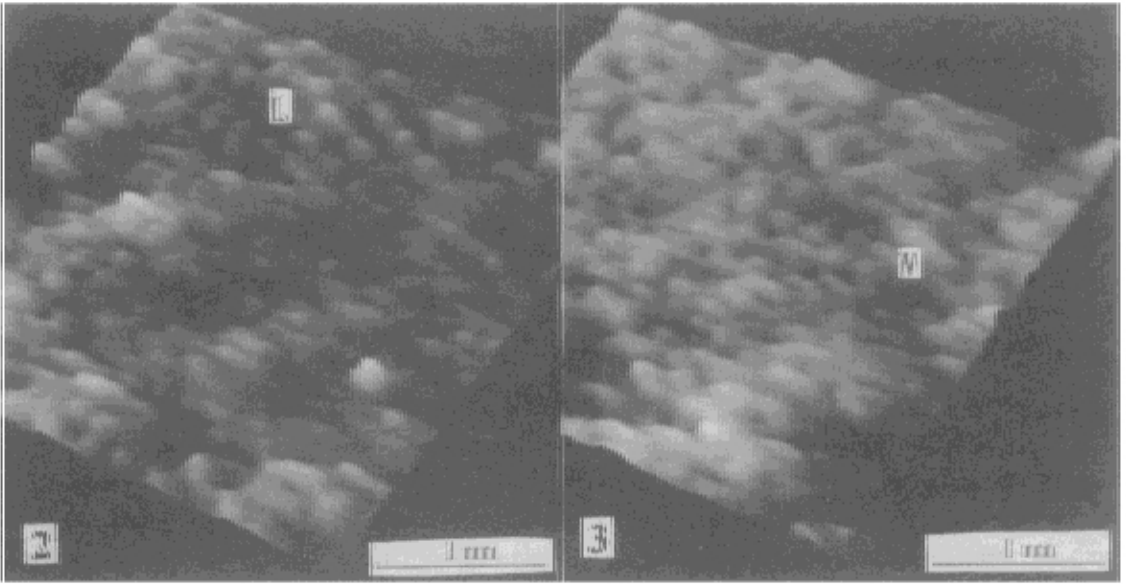


图2 纳米硅薄膜表面的线状结构

图3 纳米硅薄膜表面的网状结构

结 论

应用扫描隧道显微镜对纳米硅进行了研究,得到:

1. 纳米硅薄膜表面是由尺度为 10—100nm 的颗粒所组成。而这种大的颗粒是由更小的直径为 3—5nm 的微颗粒组成。
2. 薄膜表面原子排列可分为环状、线状、网状、以及完全无序的随机排列。它们的形成与氢氟酸的作用密不可分:为中和表面的硅悬挂键,表面硅原子之间以及硅原子与溶液中的氢之间形成共价键,由于纳米硅颗粒表面硅原子的列间距不同,从而形成不同的结构。

参 考 文 献

- [1] He Y L, Liu X, Wang Z C, Cheng G X, Wang L C and Yu S D. *Sci China Ser. A*, 1993, 36 248
- [2] Zook J David *Appl Phys Lett*, 1980, 37 223
- [3] Lin Hong Joo, Ryu Bong Yeol and Jang Jin *Appl Phys Lett*, 1995, 66 2888
- [4] Liu Xiangna, Wu Xiaowei, Bao Ximao and He Yuliang *Appl Phys Lett*, 1994, 64 220
- [5] Tamura Hideki, Ruckschloss Markus, Wirschem Thomas and Veprek Stan *Appl Phys Lett*, 1994, 65 1537.
- [6] He Yuliang, Yin Chenzhong, Cheng Guangxu, Wang Luchun and Liu Xiangna, He G Y. *J. Appl Phys*, 1994, 75 797.
- [7] Binnig G, Rohrer H, Gerber C and Weibel E. *Phys Rev. Lett*, 1982, 49 57.
- [8] Tanaka I, Otsuka F, Kato T, Katayama Y, Muramatsu S and Shimada T. *Appl Phys Lett*, 1989, 54 427.
- [9] Gimzewski J K, Humbert A, Pohl D W and Veprek S. *Surf Sci* 1986, 168 795
- [10] 王中怀, 戴长春, 张平城, 白春礼, 何宇亮 *科学通报*, 1993, 38(21) 1953
- [11] Gleiter H and Saarbrücken. *Europhys News*, 1989, 20 130
- [12] Zhu X, Birringer R, Herr U and Gleiter H. *Phy. Rev. B*, 1987, 35(17) 9085

Surface and Interface of Nanocrystalline Silicon Studied by Scanning Tunneling Microscope

Gao Juning Yang Haiqiang Liu Ning Shi Dongxia Jiang Yueshan

Xue Zengquan Pang Shijin

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

He Yuliang

(The Amorphous Physics Research Laboratory,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract

The scanning tunneling microscope (STM) has been employed to study the morphology, atomic surface structures, and grain interfaces of hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H). It was found that the films were composed of many different size grains and the grains were composed of many fine grains. The atomic structures of fine grains and their boundaries were investigated. Three kinds of atomic structures were observed: (1) Loop structures, this kind of structure was found on the grain surfaces and at the grain boundaries, but the loop structures found at the grain boundaries is bigger and more irregular than those on the grain surfaces. (2) Line structures, this structure is similar to the crystal silicon, but the distance between lines is different. (3) Amorphous structures. The formation mechanism of these atomic structures were discussed.

Keywords nanocrystalline silicon (nc-Si:H) STM atomic structures