

纳米硅薄膜分形凝聚模型*

林鸿溢 余卫武 武旭辉

(北京理工大学电子工程系 北京 100081)

何宇亮

(北京航空航天大学非晶态物理研究室 北京 100083)

摘要 从分析纳米硅(nc-Si:H)薄膜生长过程的特点出发,提出与扩散限制凝聚(DLA)模型不同的 nc-Si:H 薄膜分形凝聚模型;扩散与反应限制凝聚(DRLA)模型,获得的结果与实验结果符合得很好. nc-Si:H 薄膜是利用等离子体增强气相淀积方法制备的. 文中讨论了 nc-Si:H 薄膜的结构特点与分形凝聚之间的关系.

PACC: 7360F, 6855

1 引言

纳米半导体薄膜继纳米金属材料^[1]问世之后,近年来,国内外先后作了报道^[2-4],由于其具有奇异的特性,预示着多方面重要应用前景,已引起学术界和工程技术界的广泛关注. 国际上围绕这一领域的竞争已经热烈展开.

国内纳米半导体研究工作处于开始阶段. 我们利用磁控溅射法制备成功纳米氧化锌(nc-ZnO)半导体薄膜,具有柱状结构,晶粒尺度在 8—20nm,有良好的压电效应,正被应用于集成化灵敏微压力传感器件的制作^[5]. 纳米硅(nc-Si:H)薄膜是在等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统中制备的,具有若干优异的性质^[3,6,7].

自从 Witten 和 Sander^[8,9]提出扩散限制凝聚(DLA)模型,以及 Meakin^[10]对 DLA 作了修正,提出动力学集团凝聚(KCA)模型之后,学术界对远离平衡态体系中的分形行为产生了很大的兴趣,并把分形凝聚模型应用于不同的学科领域. 例如对薄膜生长和晶化的分形研究^[11,12]就是颇有兴趣的问题. 本文就 nc-Si:H 薄膜的制备条件、生长过程分析和薄膜分形凝聚模型的计算机模拟等方面进行讨论.

* 国家自然科学基金资助项目

林鸿溢 男,教授,现从事纳米半导体研究

1993年12月8日收到初稿,1994年1月8日收到修改稿

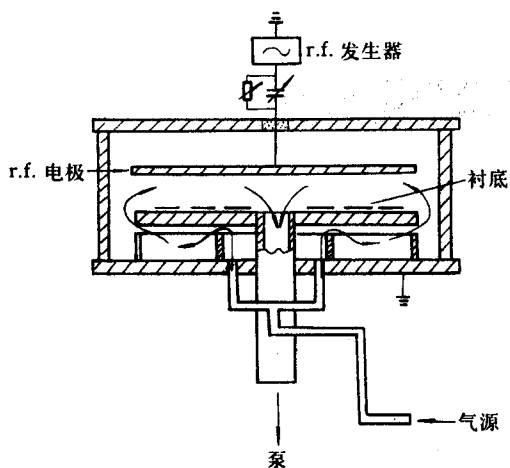


图1 PECVD 系统示意图

2 纳米硅制备

纳米硅薄膜在 PECVD 系统中制备. 图 1 是 PECVD 系统示意图. 反应气体为以 H_2 高度稀释的 SiH_4 气体, $SiH_4/SiH_4 + H_2$ 的比例为 1%, 淀积时的气压为 200Pa, 高频电磁场的频率为 13.56MHz, 高频源施加于系统的功率密度为 $0.44W/cm^2$, 衬底温度 100—300℃, 直流偏压 0—400V, 最佳值在—200V. 获得的薄膜具有尺度为 3—6nm 的超细晶粒. 晶粒度的数据来自 Raman 散射谱和 X 射线衍射实验的结果^[3]. 图 2 是 Raman 散射谱, 对谱峰作拟合处理^[13], 可以显示两

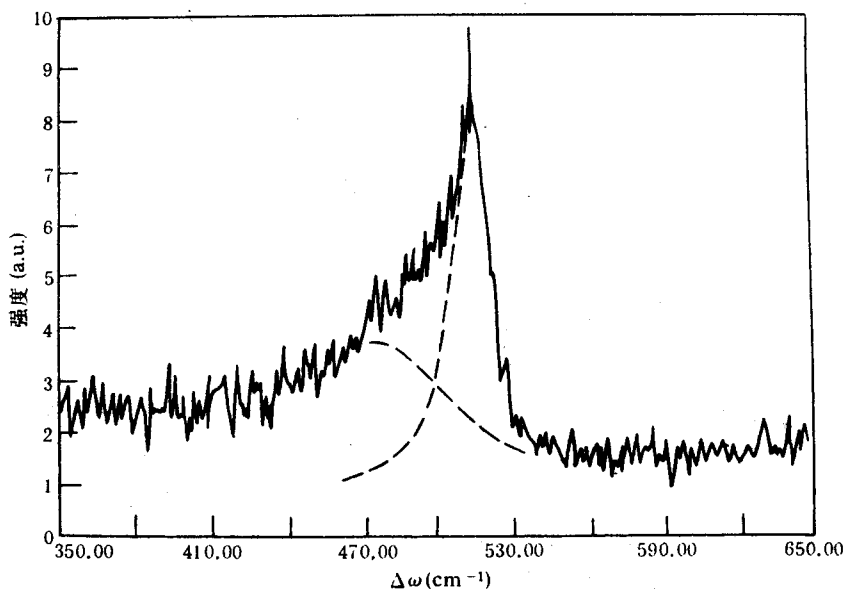


图2 nc-Si:H 薄膜 Raman 散射谱

个分离的谱峰, 其中峰值处于 $480cm^{-1}$ 的谱峰对应于无序结构峰, 而峰值在 $515cm^{-1}$ 处的谱峰对应于晶态峰. 利用下式^[3]容易计算得晶粒尺度:

$$d = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\omega} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中 B 为常数, 取为 $2.0cm^{-1} \cdot nm^2$, $\Delta\omega$ 为所测量样品的晶态峰值相对单晶硅峰值 $521.5cm^{-1}$ 的偏离值. 经计算得到晶粒尺度的平均值为 3.2nm, X 射线衍射实验的结果与此相符合.

定义晶态组元的分数体积为

$$V_i = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (2)$$

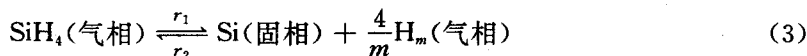
式中 I_c 和 I_a 分别为晶态谱峰的积分强度和有序态谱峰的积分强度. 利用式(2)计算得晶态组元的分数体积 $V_i=46\%$.

薄膜淀积系统中, 高频源的功率、衬底温度和反应气体的浓度等, 对纳米硅薄膜的生长都是重要因素. 实验中反应气体 SiH_4 用 H_2 气体进行高度稀释, 以提供足够多的 $[\text{H}]$ 基, 同时施加负偏压, 使反应基 $[\text{SiH}_n]^+$ 到达衬底表面有适当的能量, 有利于形成适当的晶态成分, 而且起到排斥氧负离子的作用, 有利于薄膜质量的提高. 总之, 制备技术上要仔细选择工艺条件.

3 薄膜生长动力学过程分析

在反应室中, 等离子体化学反应是很复杂的动态过程, 但是大体上可归纳为三步^[14]: 第一步电子在射频电磁场作用下轰击 SiH_4 气体分子, 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. 可以利用热力学反应方程式来表达^[15]:



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成 $[\text{SiH}_n]$ 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 Si-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很重要的.

4 分形凝聚模型

薄膜材料的分形生长, 已有若干模型, 其中 DLA 模型和 KCA 模型被认为是有代表性的模型, 已被应用于不同的领域. 我们从 nc-Si:H 薄膜生长过程的动力学分析出发, 提出扩散与反应限制凝聚(Diffusion and Reaction Limited Aggregation)模型, 简称 DRLA 模型. DRLA 模型强调了形膜过程中反应粒子的扩散运动与化学刻蚀反应同时存在, 正是由于化学刻蚀反应才使晶粒的成长增大受到限制, 而形成纳米级的晶粒.

DRLA 模型的要点是在一个 640×480 的点阵中, 随机分布 100 个 Si 粒子作为种子, 是凝聚核心. 这些随机点相当于在 PECVD 系统中衬底上的随机成核中心. 而后产生 100 个粒子, 进入点阵, 其中 Si 原子占 70%, H 原子占 30%. 这些粒子在点阵中随机行走(Random walks), 即扩散过程, 当 Si 与随机分布的 Si 种子相距一步时与之凝聚成键. 这样, 各随机成核中心各自形成有序的凝聚团. 这个过程中, 在一定条件下 H 原子可与 Si 成键, 处于各凝聚

团的表面,而且 H 对那些 Si—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.在整个过程中保持 Si 和 H 的比例不变.这个模型的模拟结果,与 DLA 模型和 KCA 模型不同,形成有明确边界的有序区域,即纳米晶粒,和以 H 及与之成键的 Si 为主要成分的界面区域.图 3(见图版 I)是 nc-Si:H 薄膜计算机模拟生长的两个不同阶段的形貌,与 nc-Si:H 薄膜的高分辨率电子显微镜(HREM)像(图 4(见图版 I))相比较有很好的-致性.图 4 中不同的条纹取向代表不同的有序化晶粒,晶粒之间为界面区域.可以看到众多的晶粒被众多的界面分隔开.

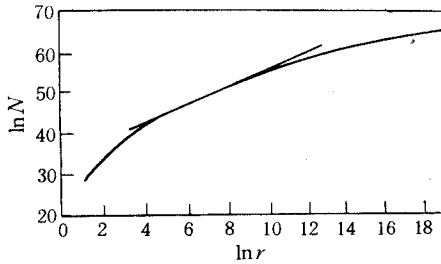


图 5 Sandbox 关系曲线

对图 3(b)进行统计计算得到有序区域(即晶态组元)平均尺度为 6.3nm,界面区域(即界面组元)平均尺度为 1.9nm. H 原子占总原子数的 28%.由晶态尺度和界面尺度得到界面分数体积约为 48%,晶态分数体积约为 52%.

利用 Sandbox 方法^[16,17],在不同标度下,对有序区域的像素进行统计表明,存在一无标度域(图 5),在图 5 中表现为线性区域,其斜率即为系统的分维值 D_f .换句话说,系统具有自

相似性(self-similarity),是一个自相似分形集.可以推断,这种体系具有无尽的层次结构和无穷的精细结构,其结构形态难以用传统的几何学术语加以描述,分形论以分形维数加以定量刻画,从图 5 得到其分维(fractal dimension) $D_f = 1.81$,不同于 DLA 和 KCA 是预料之中的.

5 讨论

纳米态材料由两种结构组元构成:晶态组元和界面组元.晶态组元由薄膜的所有晶粒原子组成,这些原子都严格位于各晶粒的晶格位置上;界面组元由处于各晶粒之间的界面原子组成,这些原子由超微晶粒的表面原子转化而来.超微晶粒内部的有序原子与超微晶粒的界面无序原子各占薄膜总原子数的 50%.

现在就 nc-Si:H 薄膜的结构特点和分形凝聚进行讨论.

5.1 nc-Si:H 薄膜的结构特点

Si 晶体每个晶胞含有 8 个 Si 原子,晶格常数为 0.357nm.当晶态组元的尺寸为 6nm,界面组元宽度为 2nm 时,晶粒内原子数目与界面原子数目相等,各有 10800 个.此时,晶态组元与界面组元的分数体积各为 50%.

容易推导出分数体积的表达式.假定晶态组元的尺寸为 d ,界面的平均宽度为 δ ,即假定界面宽度在 $0-2\delta$ 之间均匀分布,则界面组元所占的体积比,即界面组元的分数体积为

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

式中 N 为薄膜样品中晶粒总数.有限尺寸的样品,晶粒总数自然是有限的,但由于纳米硅薄

膜的晶粒尺寸在数纳米,因此,即使在 2mm 见方的样品内也含有 10^{16} 个晶粒. 所以计算时令 $N \rightarrow \infty$ 是合理的;其次,界面宽度 δ 是小量,故可以略去二级小量 δ^2 ,则有

$$V_f = \frac{3\delta}{d + 3\delta} \tag{5}$$

对一个 nc-Si : H 薄膜样品的透射电子显微镜(TEM)像进行测量,结果为 $d=9\text{nm}$, $\delta=3\text{nm}$. 利用式(5)计算结果,得到很标准的界面分数体积 $V_f=50\%$,则晶态分数体积也同样是 50%. 上文第 4 节已给出计算机模拟结果,也有与理论值符合得很好的数据. 这里我们高兴地看到三者的一致性. 表 1 列出 nc-Si : H 薄膜的有关数据.

表 1 nc-Si : H 薄膜参数

	晶粒(nm)	界面(nm)	晶态分数体积(%)	界面分数体积(%)	氢含量(%)	说明
实 验	3.2	1.0	46	50	20—30	非晶态占 4%
模 拟	6.3	1.9	52	48	28	
计 算	6.0	2.0	50	50		

可见 nc-Si : H 薄膜界面组元分数体积占据极重要的地位,又由于其结构的特殊性,必然对材料性质起重要的影响. 我们再从另一角度显示纳米硅界面的特征.

nc-Si : H 单位体积(cm^3)的界面面积 $A_i(\text{m}^2/\text{cm}^3)$ 按下式计算:

$$A_i = \frac{A_f}{2d^3} \tag{6}$$

式中 A_f 是晶粒的表面积(m^2), d 为晶粒的尺度,在立方体假定下为棱边长. 单位体积所含的界面数目可以表示为

$$N_i = \frac{A_i}{(d + \delta)^2} \tag{7}$$

若晶态组元的平均晶粒尺寸为 6nm,界面的平均宽度为 2nm,则根据式(6)和式(7),单位体积的界面面积高达

$$A_i = 500\text{m}^2/\text{cm}^3$$

而单位体积所含的界面数目高达

$$N_i = 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$$

界面原子结构由相邻晶粒的相对取向和边界的倾角决定. 如果晶粒取向是随机的,则纳米硅薄膜的所有晶粒间界将具有不同的原子结构,此结构由不同的原子间距表征. 对晶粒尺寸为 6nm 的薄膜样品,界面浓度约为 $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$. 所以,界面组元由具有不同结构的 10^{19}cm^3 个界面的原子组成. 所有界面原子间距不同,从统计意义来说,不具有择优的原子间距,则这些界面的平均结果导致各种可能的原子间距取值. 从这个意义上说,可以认为界面组元的原子结构既不具有晶态的长程序,也不具有非晶态的短程序;但从另一个意义上说,界面原子是由晶粒表面原子组成,所以,这些原子又具有某种特殊的序. 总之,界面原子处于一种特殊的原子状态,是一种物质新态——纳米态. 目前,对纳米材料界面组元的结构如何尚不存在统一的见解. 本文的见解不同于已提出的几个模型^[18]:类气态结构、类非晶短程序结构和高无序结构等.

5.2 分形凝聚

根据上文计算结果,在 nc-Si : H 薄膜中,每立方厘米竟含有 500m^2 界面,按式(7)计算,单位体积所含界面数目高达 1000 亿亿个.这是一个按传统观念难以想象的系统.一个有限的小空间怎能容纳下几乎是无限的面积呢?然而,这类系统往往显示分形结构所特有的奇异性.图 4 中 nc-Si : H 薄膜的 HREM 像,显示出大量界面结构和有序的纳米级晶粒结构,确实既复杂又奇异,支持了上述的理论分析.由此,也容易理解为什么 nc-Si : H 薄膜有高的分维值 D_f . 为什么 DLA 模型和 KCA 模型^[19]在嵌入空间 Euclid 维数 $d=2$ 时,分维 D_f 分别为 1.66 和 1.4,比 DRLA 模型的分维值 $D_f=1.81$ 低得多?这显然是模型自身的必然结果. DLA 模型的计算机模拟图具有自中心向周围分叉伸展的结构,分叉的枝杆比较细,其原因是随机行走的粒子运动轨迹曲折,粒子不容易侵入集团的深部,具有屏蔽效应,所以 D_f 较小, KCA 模型的计算机模拟图形分维更小,原因是众多粒子同时随机行走,比单粒子具有更有效的屏蔽作用.

DRLA 模型形膜过程中,粒子随机扩散相遇凝聚和化学刻蚀同时存在,因此凝聚团的分叉末梢容易因化学刻蚀而使凝聚团轮廓较为圆滑,因而运动粒子比较容易进入凝聚团的深部,终于导致分维值的提高.

从物理学的角度看,高的分维值表明系统的结构具有更大的复杂性,众多纳米级的晶粒被众多的界面分隔开.可以认为,这是一个在有限体积内容纳无限界面的系统,形成十分奇异复杂的结构,即分形结构.因此,在嵌入空间 Euclid 维数 $d=2$ 时,nc-Si : H 体系具有高分维值是符合情理的.

6 结论

DRLA 模型的计算机模拟结果,与实验测量结果和理论计算数据三者符合得很好,表明以 nc-Si : H 薄膜生长动力学过程的分析为依据,提出的 DRLA 模型有其可取之处,或许可以认为是成功的.

参 考 文 献

- [1] R. Birringer and H. Gleiter, Phys. Rev. Lett., 1984, **102A**:365.
- [2] F. Mattenberger and S. Vepřek, Chemtronics, 1986, **1**:107.
- [3] 何宇亮等,中国科学,1992, **A9**:995.
- [4] 林鸿溢等,中国兵工学会论文集,1993, p. 90.
- [5] 张焱,北京理工大学硕士论文,1993.
- [6] 林鸿溢等,北京理工大学学报,1994, **1**:74.
- [7] Y. L. He, Y. M. Chu, H. Y. Lin *et al.*, Chinese Phys. Lett., 1993, **10**(9):539.
- [8] T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett., 1981, **47**:1400.
- [9] T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev., 1983, **B27**:5686.
- [10] P. Meakin, Phys. Rev. Lett., 1983, **51**:1119.
- [11] 侯建国,毕岭松,吴自勤,物理学报,1990, **39**(8):1183.
- [12] H. Y. Lin *et al.*, Thin Film Phys. and Appl., 1991, **1519**:210.

- [13] 林鸿溢,李映雪,真空科学与技术,1985,5(4):9.
- [14] 林鸿溢,新技术新工艺,1987,2:1.
- [15] S. Vepřek,Proc. of European MRS Conf. 1984,p. 425.
- [16] 林鸿溢,半导体学报,1990,11(6):430.
- [17] H. Y. Lin,Y. X. Li *et al.*,Proc. of Photovoltaic Sci. and Engin. Conf.,Kyoto. Japan. 1990,p. 801.
- [18] 林鸿溢,电子学报,1995,23(2):57.
- [19] 林鸿溢,李映雪,分形论——奇异性探索,北京理工大学出版社,1992,p. 170.

Fractal Aggregation Model of Hydrogenated Nano-Crystalline Silicon Films

Lin Hongyi, Yu Weiwu and Wu Xuhui

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

He Yuliang

(The Amorphous physics Research Laboratory, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Received 8 December 1993, revised manuscript received 8 January 1994

Abstract Based on the analysis of growth process of the hydrogenated nano-crystalline silicon(nc-Si : H) films, a fractal growth model called diffusion and reaction limited aggregation (DRLA) model is proposed. It is different from diffusion limited aggregation (DLA) model. The hydrogenated nano-crystalline silicon films were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method. Computer simulation of the DRLA model has been done, the results are in agreement with the experimental results. The relationship between the structure of hydrogenated nano-crystalline silicon and fractal aggregation of nc-Si : H film has also been discussed.

PACC: 7360F, 6855

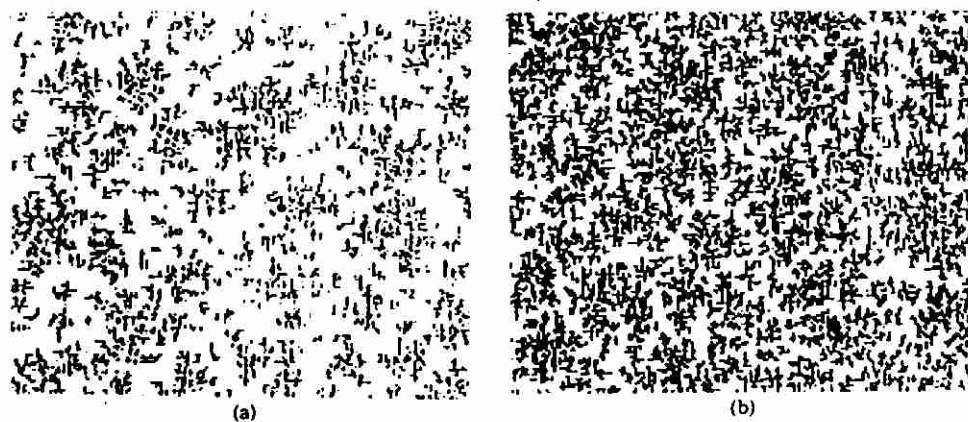


图3 nc-Si:H分形凝聚的计算机模拟

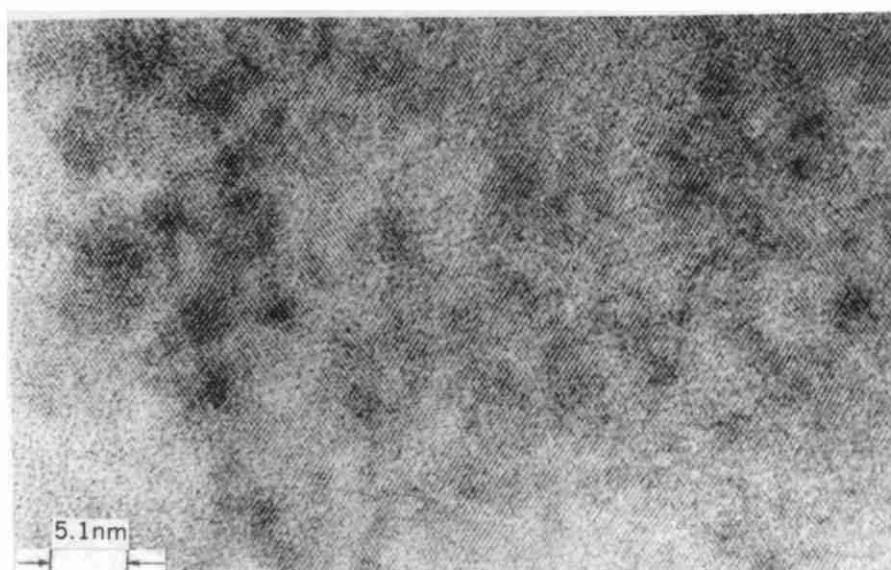


图4 nc-Si:H薄膜的HREM像