

nc-Si H 薄膜的制备及特性表征

张志勇, 王雪文, 赵 武, 阎军峰, 戴 琨

(西北大学 电子科学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 利用等离子体化学气相沉积技术制备纳米硅(nc-Si H)薄膜材料,并用X射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、Raman光谱仪对成膜的状态进行了表征。用红外吸收光谱仪对不同工艺薄膜的结构进行了分析,研究了偏压对薄膜结构的影响,为纳米硅薄膜在光电子方面的应用提供可靠的依据。

关键词: 等离子化学气相沉积技术; 纳米硅薄膜; 结构分析

中图分类号: O 657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274 X (2002)05-0477-03

自20世纪80年代纳米科学技术诞生以来,科学工作者们研究了多种材料的纳米微粒或纳米薄膜的特性,如纳米金属、纳米陶瓷、纳米半导体等,发现它们具有同样材质的大块物体不具备的许多新的奇异特性^[1]。在过去几十年里单晶硅一直作为微电子技术发展的基石,是集成电路发展的依托,应用于国防、电子信息的各个领域。但是,由于单晶硅不能发射可见光,限制了它在光电子器件中的应用,为了开发硅基材料的大规模光电子集成,科学家们研究了使硅基材料发光的方法。1990年,Chaham首次发现了多孔硅能够发射可见光,加之纳米粒子的表面效应、量子尺寸效应对其光学性能有很大的影响,于是纳米晶硅nc-Si和纳米硅nc-Si H薄膜的制备及其光学性能成为当前研究的热点^[2]。目前,国内外许多研究者已尝试了多种制备高质量nc-Si H薄膜的方法,大致可分为两类:物理沉积法(如射频溅射、真空蒸发和激光烧蚀等)和化学沉积法(如等离子体化学气相沉积、热丝化学气相沉积、微波化学气相沉积等)^[3]。由于物理沉积对设备要求较高,且薄膜表面不平整、密度较低,而化学沉积可通过对多种气源流量的调节准确控制薄膜的厚度,成膜致密、均匀、附着力好,且生长温度低^[4]。所以,我们拟选择反应温度低、成膜速度快、附着力好、成膜均匀的等离子体化学气相沉积技术来制备nc-Si H纳米硅薄膜,并用X射线衍射仪、原子力显微镜(AFM)、

Raman光谱仪等设备对成膜的状态进行了表征。最后,利用红外吸收光谱仪测量了不同工艺制备薄膜的红外吸收光谱,对薄膜的结构进行分析,为纳米硅(nc-Si H)薄膜最佳工艺的选择和在光电子方面的应用提供了可靠的科学依据。

1 实 验

1.1 nc-Si H 薄膜的制备

在PECVD沉积薄膜的过程中,由于等离子体中的硅基是随机地沉积在衬底上,如果沉积在衬底上的硅基都能将自己的硅保留下来而成膜,则硅薄膜的无序网络成分很高。为了使薄膜中微细晶粒之间的无序成分降低而晶界变窄,需要增强[H]基对生长薄膜的刻蚀作用。采用H₂气稀释的5% SiH₄和99.99%的高纯H₂为反应气体,并分别用量程为50SCCM, 500SCCM的D08-2A/ZM质量流量计对其进行精确地控制,使得气体流量比达到SiH₄:H₂<1%。采用频率为13.56MHz,功率为40~80W的射频电源在反应区形成等离子体,分解反应气体制备出nc-Si H薄膜。为了提高反应区中活性粒子的密度,满足纳米晶粒形成的必要的物理和化学条件,我们在衬底上施加-50~-200V的直流偏压,以增加电子、离子的能量,提高等离子体中粒子的碰撞几率,增大SiH₄的分解比例,从而使活性粒子的

收稿日期: 2001-11-08

基金项目: 陕西省教委专项科研基金资助项目(95JK069)

作者简介: 张志勇(1957-), 陕西黄陵人, 西北大学电子科学系教授, 从事电子材料与器件的研究工作。

密度增加。衬底材料选择(100)Si片,衬底温度在100~200之间,反应室工作的压强为80~133Pa。表1给出4组样品的实验条件。

表1 4组样品的实验条件

Tab 1 The experiment conditions of four samples

序号	直流偏压/V	射频功率/W	衬底温度/度	气体流量比(SiH ₄ :H ₂)/%
1	100	60	170	0.9
2	200	60	140	0.7
3	100	60	140	0.9
4	100	60	140	0.7

1.2 nc-Si:H 薄膜的表征

用D/M ax-2400型X射线衍射仪在室温下对上述工艺条件下生长的薄膜进行确认,其XRD衍射谱如图1所示,同时测量出其主峰(111)的半高宽,以计算薄膜中晶粒的尺寸;用法国Jobin-Yvon公司生产的RAMANOR U-1000型激光拉曼光谱仪(LRM)分析薄膜的构成组元,测试系统使用的激光功率为500mW,波长为514.5nm;用原子力显微镜(AFM)分析薄膜的表面形貌状况,用红外吸收光谱仪分析薄膜的键合结构,系统地分析纳米硅薄膜的微观结构。

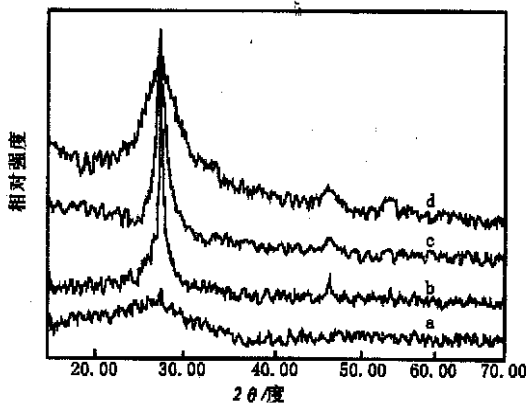


图1 不同工艺所制备薄膜的XRD谱

Fig 1 XRD patterns of thin films

2 结果讨论

1) 图1为不同气体流量比条件下所制备薄膜的XRD谱,其中曲线a,b,c,d分别为1,2,3,4号样品的XRD谱,从表可以看出3号、4号样品制备时只有气体流量比(SiH₄:H₂)不同,3号为0.9%,4号为0.7%,两曲线2θ角为28.56°。该处的峰为硅的(111)晶面衍射峰,可以看出3号样品的(111)峰较单晶硅的峰加宽了一点,4号样品的(111)峰明显加宽了,说明4号样品表面生长的硅晶粒较3号样

品的小。由此,得出气体流量比减小,薄膜的晶粒也减小,反应区中较高浓度的[H]可以消除生成膜表面层无序网络中弱的Si-Si键,使得强的Si-Si键保留让能量较高的含硅基运动至此与之连接,有利于纳米颗粒的形成。然而,晶粒表面弱的Si-Si键也同时被[H]打断使得晶粒长大,因此[H]的浓度应控制适当。测量出样品(111)峰的半高宽,用Scherer公式计算出3,4号样品的晶粒尺寸分别为227nm和44.6nm,说明了4号样品表面生长出了纳米硅薄膜。曲线a是1号样品的XRD谱,很明显为一非晶包,与4号样品比较可知,用PECVD方法生长纳米硅薄膜的温度不能太高,说明该法生长纳米硅薄膜降低了生长温度^[5]。曲线b与曲线d相应样品的制备条件只是直流偏压不同,说明直流偏压可以增加沉积薄膜的有序区域而减少无序区域。这是由于衬底上负偏压加大时会增加反应基[SiH_n]⁺的能量,促进了气-固界面的成核反应,提高成核密度,从而晶态成分增加而无序成分降低。

2) 由文献[6]知单晶硅的拉曼谱中TO出现在520cm⁻¹处,而非晶硅薄膜中由于长程无序随机网络中每个原子的sp³轨道相互作用起伏的减小致使峰高降低且带边加宽,使硅的声子峰移到480cm⁻¹处。由图2可以看出,TO峰在516.5cm⁻¹处位于520~480cm⁻¹中间,说明520cm⁻¹峰向480cm⁻¹方向产生了位移并且展宽,变成了不对称的叠峰。其左边的虚线峰反应的是非晶态成分,右边的虚线峰反应的是晶态成分,可以看出负偏压增加右边峰下的面积增大,说明晶态成分增加而无序成分降低,这正好与结果讨论1相符。利用晶态峰和非晶态峰的面积比可以估算出晶态所占的百分比约为50%。

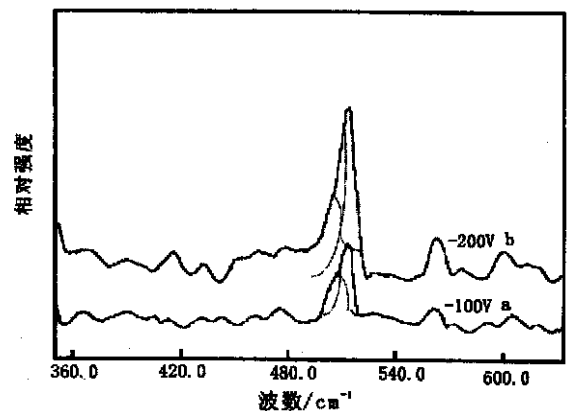


图2 不同负偏压下制备薄膜的Raman谱

Fig 2 Raman patterns of thin films in different techniques

3) 由图3的AFM照片可知,负偏压为-100V时所制备薄膜的晶粒大小不均匀,且晶粒排列的紧

密程度不同, 晶粒与晶粒之间的界限非常分明; 图 3b 负偏压为- 200V 样品的表面非常均匀, 边上的

凸起是裁片时引起的污染。通过比较发现负偏压增加, 晶粒更均匀、细小, 有利于制备纳米薄膜。

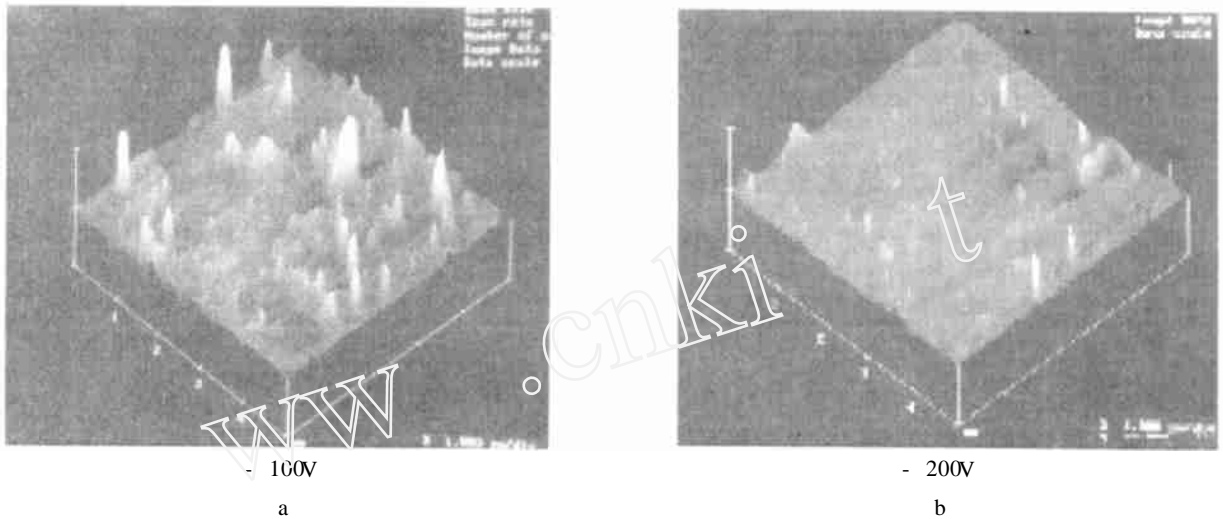


图 3 不同负偏压样品的 AFM 照片

Fig 3 AFM photos of the samples in different biases

4) 图 4 给出反应气体流量比为 0.7% 时不同偏压下沉积薄膜的红外吸收谱, 可以看出在 2 095 , 883 和 646 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 而在 2 000 cm^{-1} 处没有峰。其中 2 095 cm^{-1} 峰是 Si-H₂ 或 (Si-H₂)_n 的伸缩模; 883 cm^{-1} 峰是 Si-H₂ 的弯曲模或 Si-H₃ 的对称变形曲模; 646 cm^{-1} 峰可能是 Si-H₂ 的摇摆、扭转模, 或 Si-H₃ 的摆动、扭转模^[7]; 说明薄膜中的硅-氢主要以 Si-H₂ 和 Si-H₃ 为键合形式。曲线 a, b 的

直流偏压比较发现, 负偏压增加时 646 cm^{-1} 处的峰增高, 由于 646 cm^{-1} 处峰积分强度可以计算氢的总含量, 说明氢的含量随负偏压增加而增加, 而且按照薄膜的形成机理可知大量的氢是处于晶粒界面区域, 也可以说晶粒的比表面积增加, 颗粒细小, 与 AFM 结果一致。

3 结 论

1) X 射线衍射谱证明采用 PECVD 方法在低温 (140) 下生长出了纳米硅薄膜, 同时得到气体流量比、直流偏压等工艺参数对纳米硅薄膜成膜的作用, 即气体流量比减小和直流偏压增加有利于纳米硅薄膜的形成。用 Raman 谱仪和原子力显微镜再次证明了上述结果的正确性。

2) 用红外吸收光谱研究了薄膜中原子的键合形式, 同时说明了直流偏压对成膜的影响为其在光电子领域的应用提供了可靠的依据。

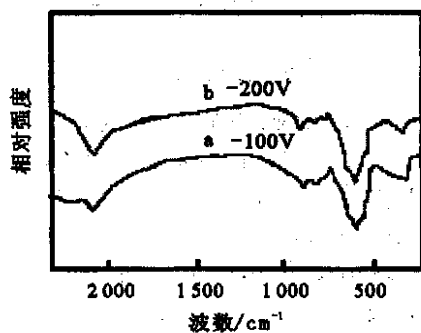


图 4 不同偏压下沉积薄膜的红外吸收谱

Fig 4 Infrared absorption of the samples in different biases

参考文献:

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 68-94
 [2] 于江波, 袁曦明, 陈敬中. 纳米发光材料的研究现状及发展[J]. 材料导报, 2001, 15(1): 30-32
 [3] 彭英才, 何宇亮. 纳米硅薄膜研究的最新进展[J]. 稀有金属, 1999, (1): 40-45
 [4] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994. 130-132
 [5] 陈 国, 郭晓旭, 朱美芳, 等. 热丝法制备纳米晶硅薄膜结构及沉积机制的研究[J]. 物理学报, 1997, 46(10): 2 015-2 021.
 [6] 徐刚毅, 王天民, 李国华, 等. 纳米硅薄膜的 Raman 光谱[J]. 半导体学报, 2000, 21(12): 1 170-1 175.
 [7] 罗晋升, 戎霭伦. 非晶半导体[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1986

(编辑 曹大刚)

(下转第 482 页)

由图 5 可见升频转换荧光谱线中在 290 和 365 nm 处有两个弱荧光峰。升频转换荧光是双光子过程产生的, 配合物吸收两个波长 550 nm 的光子, 其能量相当于一个波长 275 nm 的光子, 激发出峰值在 290 和 365 nm 的升频转换荧光。但因双光子过程小于单光子跃迁几率, 故升频转换荧光强度弱于 Stokes 荧光。

2.4 荧光强度与溶液浓度的关系

图 6 为 970CRT 荧光分光光度计在相同实验条

件下, 激发波长均为 260 nm 时, 测得的镧配合物浓度为 $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 5 种水溶液的荧光谱线。可以看出, 在这个浓度变化范围内配合物在 290 nm 处的荧光强度与浓度呈负相关, 即发生了荧光淬灭现象, 而在 365 nm 处, 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 荧光强度是一极大值。

参考文献:

- [1] 赵天成, 杨一心, 黄岳元, 等. 氯化稀土与苯并咪唑配合物的合成及生物活性[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1999, 29(6): 543-546
- [2] 杨一心, 赵天成, 张泉珍, 等. 稀土氯化物与咪唑配合物的合成、表征及抑菌作用 [J]. 西北农业大学学报, 1998, 26(1): 93-98
- [3] 陈慰宗, 杨一心, 宋应谦, 等. 稀土配合物荧光特性实验研究[J]. 光子学报, 2000, 29(9): 857-860
- [4] 杨 武, 陈 森, 高锦章, 等. 镧系配合物的荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 227-229
- [5] 高宝岩, 韩蕴华, 霍建中. 苯并咪唑取代胺及其配合物光谱分析[J]. 光谱实验室, 2001, 18(3): 307-310

(编辑 曹大刚)

Three-dimension excitation and emission spectrum of coordination compound of La with benzimidazole

YANG Yi-xin¹, ZHAO Tian-cheng², HUANG Yue-yuan²
WANG Dang-hui¹, CHEN Wei-zong³, ZHAO Xiao-xia¹

(1. Department of Chemistry, Northwest University, 2. Department of Chemical Engineer, Northwest University, 3. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The measurement has been done for coordination compound of La with Benzimidazole using ultraviolet spectrum and three-dimension fluorescence spectrum. The up-conversion fluorescence of the heading coordination compound was discussed. The range of its between $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, it was founded that the fluorescence intensity in $\lambda = 290 \text{ nm}$ of the compound is opposite proportional to its concentration. However, the intensity of fluorescence in $\lambda = 365 \text{ nm}$ has another maximum in $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Key words: complex of La; three-dimensional excitation and emission fluorescence spectrum; up-conversion fluorescence

(上接第 479 页)

Preparation and structure analysis of nc-Si:H films

ZHANG Zhi-yong, WANG Xue-wen, ZHAO Wu, YAN Jun-feng, DA I Kun
(Department of Electron Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: nc-Si:H films are prepared with plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), and the states of the films are measured respectively by XRD, AFM, Raman spectrometer, which are X-ray diffraction pattern, micrograph, Raman spectrum. Moreover, the structures of the films prepared with different processes are analyzed, and studied that bias voltage influences in the structure. The results supply the application of nc-Si:H in photoelectron field with reliable basis.

Key words: PECVD; nc-Si:H films; structure analysis

