科学通报
第41卷 第16期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年8月

# 纳米硅薄膜界面中的环形结构*

韩伟强① 魏赛珍③ 韩高荣② 毛祖遂③ 张建华③ 丁子上②
(①清华大学现代应用物理系,北京 100084;②浙江大学材料科学系,杭州 310027;③浙江大学物理系,杭州 310027)

关键词 高分辨电子显微镜 扫描隧道显微镜 纳米硅薄膜界面

纳米固体材料由于具有高浓度界面的结构特性以及相伴随着的新颖物性,1984年以后在材料各个领域得以迅速发展[1]. 近年来,随着纳米材料在许多领域的兴起,纳米硅薄膜也受到人们越来越多的关注[2~5]. 纳米硅薄膜是由大量的纳米尺寸晶粒及晶粒间界面构成. 由于晶粒具有无规则分布的特征,使得界面具有不同的结构和键合特征. 界面对纳米硅薄膜的结构和物性具有极其重要的影响.

高分辨电子显微镜(HREM)可用来直接观察纳米硅薄膜中晶粒、晶界等原子尺度显微结构[5]. 扫描隧道显微镜(STM)能直接得到表面实空间的排列图象,最近王忠怀和何宇亮等人采用STM观察到纳米硅薄膜表面的近原子象并发现界面区域原子排列呈五角形的环状结构[6,7]. 在本工作中使用HREM和STM对纳米硅薄膜晶粒、界面及表面原子形貌进行了原子尺度观测,界面中存在涡旋和环状结构,除了观察到五角形环状外,两种测试手段还同时首次观察到了大量呈四角形、六角形的环状结构.

## 1 实验方法

在本工作中,纳米硅薄膜样品是在电容式耦合等离子体化学气相沉积(PECVD)系统上采用高氢稀释硅烷为反应气氛制得[5]. HREM是在JEM-2010型高分辨率透射电子显微镜上对纳米硅薄膜样品进行显微结构观测. 采用北京大学物理系制造的DS-89大气下工作的STM对纳米硅表面显微结构进行观察分析,样品在测试前用稀释的氢氟酸处理,再附在抛光的黄铜片上后经充分凉干后使用. STM测试采用恒流工作模式,针尖和样品间所加偏置电压为56 mV,隧道电流为1.6 nA. 采样后仅对原始数据进行光滑处理.

## 2 结果与讨论

采用HREM首次观测到纳米硅薄膜界面中的四角形、五角形及六角形环状结构. 图1为其HREM照片,从中可见纳米硅薄膜内显微结构可分为4类:(1)3~5 nm大小晶粒,见图标A所示. (2) 2 nm左右大小晶粒,见图标B下方所示. (3)涡旋结构,见图标C所示. 在涡旋结构中大量存在四角形、五角形及六角形环状结构. 涡旋的核心部分在高分辨象中呈圆形,没有显示完整的结晶,但有结晶趋向,涡旋线间距趋向于Si (111)面间距0.314 nm. (4) 未构成

1995-08-08收稿,1995-10-24收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

涡旋的晶粒间界面，见图标 D 所示．在这些界面中也存在大量呈四角形、五角形及六角形的环状结构，其中一些环状间构成短链．

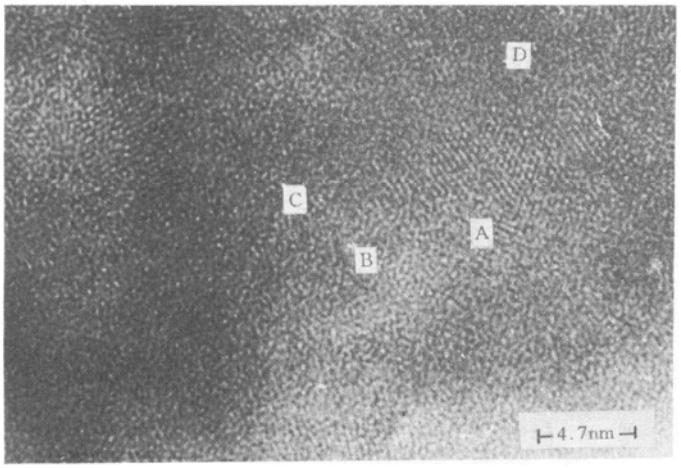


图 1　纳米硅薄膜 HREM 照片

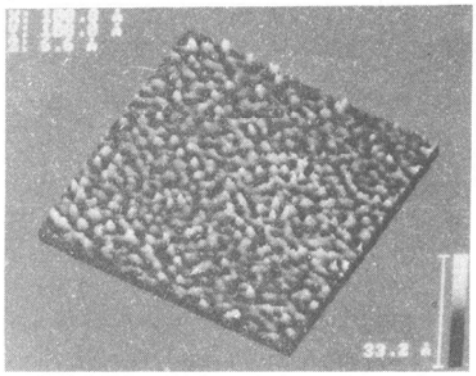

图 2　纳米硅薄膜三维 STM 近原子象

除了五角形环状外，通过 STM 还首次观测到四角形和六角形环状结构及涡旋和链状结构．图 2 是纳米硅薄膜三维 STM 近原子象，$x$，$y$ 两方向的扫描范围为 10.88 nm × 10.88 nm，从图中可见大小为 2 nm 左右的晶粒，晶粒间界面处存在四角形、五角形及六角形环状结构．有些界面就是由一个或两个这样的小环为中心形成幅射形大环．另外也存在以小环为中心的涡旋结构，如图 3 所示，其 $x$，$y$ 两方向的扫描范围为 10.28 nm × 10.28 nm．有些小环还构成链状结构，如图 4 所示，其 $x$，$y$ 两方向的扫描范围为 3.91 nm × 4.08 nm．

气相生长晶体，具有螺线生长现象，是台阶化的邻位面运动生长的结果，表面扩散对成核和生长过程有强烈的影响[8]．在低温 PECVD 生成硅薄膜时，反应基团到达生长表面后可在表面徙动及与生长表面吸附结合作为晶胚并进一步接收反应基而长大变成稳定的核，也可以解吸而缩小甚至消失．由于成核的非均匀性，引起生成晶粒形状、大小及分布不同．一些区域由于扩散受阻，Si 原子不能到达最稳定的完全结晶位置，而是构成非晶态和纳米晶态的中间状态，为近似有序结构，诸如涡旋、链状等界面结构，环状大量地存在于这些结构中，呈四角形、五角形及六角形．

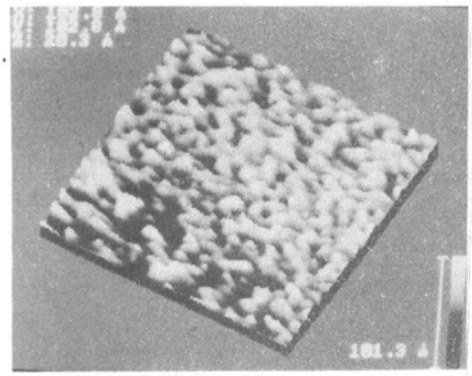

图 3　纳米硅薄膜中涡旋结构的 STM 象

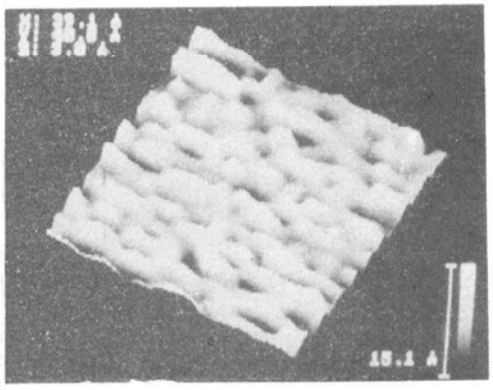

图 4　纳米硅薄膜中链状结构的 STM 象

## 3 结论

HREM 和 STM 微结构研究结果表明纳米硅薄膜由大小为 2～5 nm 的晶粒及近似有序的涡旋和链状等界面结构组成. 除了观察到五角形环状外,两种测试手段还首次观察到了大量呈四角形、六角形的环状结构. 环状结构大量存在于涡旋和链状等界面结构中.

## 参 考 文 献


1 Birringer R, Gleiter H, Klein H P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder. Phys Lett, 1984, 102 A(8): 365～368

2 Veprek S, Sarott F A, Iqbal Z. Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon. Phys Rev, 1987, B36 (6): 3 344～3 350

3 Otobe M, Oda S. The role of hydrogen radicals in nucleation and growth of nanocrystalline silicon. J Non-Cryst Solids, 1993, 164-166: 993～996

4 何宇亮,刘湘娜,王志超等. 纳米硅薄膜的研制. 中国科学, A 辑, 1992, (9): 995～1 001

5 Han W, Han G, Qiao J *et al*. Structure nature of nanocrystalline silicon. Mat Res Soc Symp Proc, 1993, 297: 381～386

6 王忠怀,戴长春,张平城等. 纳米硅薄膜扫描隧道显微镜研究. 科学通报, 1993, 38(21): 1 953～1 955

7 何宇亮,褚一鸣,王忠怀等. 纳米硅薄膜界面结构的微观特征. 半导体学报, 1994, 15(1): 71～73

8 闵乃本,砂川一郎,冢本升男. 晶体生长的层错机制及其生长动力学. 物理学报, 1988, 37(5): 789～795