

利用准分子激光制备晶体和 半导体的纳米粒子

楼祺洪 郑 隽 魏运荣 董景星

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 利用准分子脉冲激光(XeCl , $\lambda = 308 \text{ nm}$)对 Si, 红宝石和钛宝石靶进行消融, 从而得到 SiO_2 和 红宝石、钛宝石的纳米级粉末。用透射电镜对粉末的物质形态进行分析, 并对消融产生的纳米颗粒在其颗粒大小及分布上予以分析统计。

关键词 准分子激光, 纳米粒子, 消融

1 引 言

纳米材料作为近十年来出现的一种新型材料正日益受到人们的重视。它的奇异特性使其具有广泛的应用前景。在近几年的研究中, 对纳米半导体材料和纳米光学材料的研究成为纳米材料研究中的热点之一。在纳米材料的制备方法中, 主要有这样几种方法: 溅射法、气体凝聚法、激光合成法。而在这些方法中, 利用激光合成纳米材料能在得到的纳米粉末的均匀性上有较大提高。激光合成纳米材料有三种方法: 激光气相合成、激光消融、激光液相沉积。同另外两种方法相比, 激光消融法工艺简单、易于实现, 能制备用其他方法难以制备的纳米颗粒。本文利用准分子激光对 Si, 红宝石和钛宝石靶进行消融研究。由于半导体材料和光学材料对准分子激光的反射率较低。因此利用波长在紫外区的准分子激光对这些材料进行消融能得到较好的效果, 并且准分子激光波长较短, 所以当激光脉冲打到靶上时, 能直接使材料消融, 变成等离子体从材料表面溅射出来, 这样可以阻止颗粒的凝结, 使得到的纳米粉末更均匀、细小。由于纳米粒子的表面积较大, 因此在消融过程中得到的纳米粒子很容易在空气中被氧化。为此可用提高真空度和用其他气体保持靶体的方法。

2 实验装置

本实验采用 XeCl 准分子激光器, 其波长为 308 nm , 脉宽为 35 ns , 脉冲能量约为 300 mJ 。装置图如图 1 所示: 激光束通过透镜及石英窗口聚焦在靶材上, 激光焦斑约为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。焦点平均功率密度约 30 J/cm^2 。在准分子激光对材料的消融过程中, 从材料表面溅射出来的等离子羽长度约为 15 mm 。考虑到准分子激光对固定点的消融容易造成靶材局部温度过高, 尤

* 激光技术国家重点实验室基金资助课题。

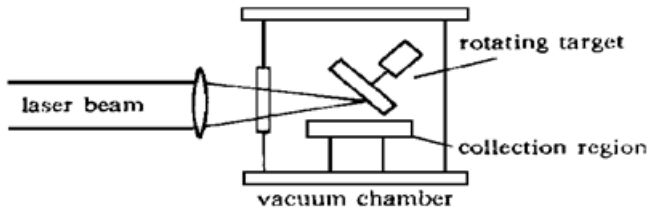


图 1 准分子激光消融实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up for excimer laser ablation

其是对重复率较高的激光器更是如此。本实验装置采用旋转靶。为便于粉末的收集, 整个实验过程在真空下进行。但在制备 Si 氧化物的纳米颗粒实验中, 真空室保持 133 Pa 左右的大气压。

对 Si, 钛宝石和红宝石这三种靶材, 分别作用 4×10^4 个脉冲, 然后收集所得的纳米粉末, 并进行分析。

3 实验结果和讨论

图 2 (a) ~ (c) 分别给出了收集到的这三种材料的微粒的透射电镜(TEM)照片。通过对这些 TEM 照片分析, 发现所得颗粒的直径分布集中在几纳米和几十纳米之间, 颗粒相互之间重叠在一起。颗粒的形状主要为球形和椭球型, 甚至有的颗粒呈不规则的棒状。

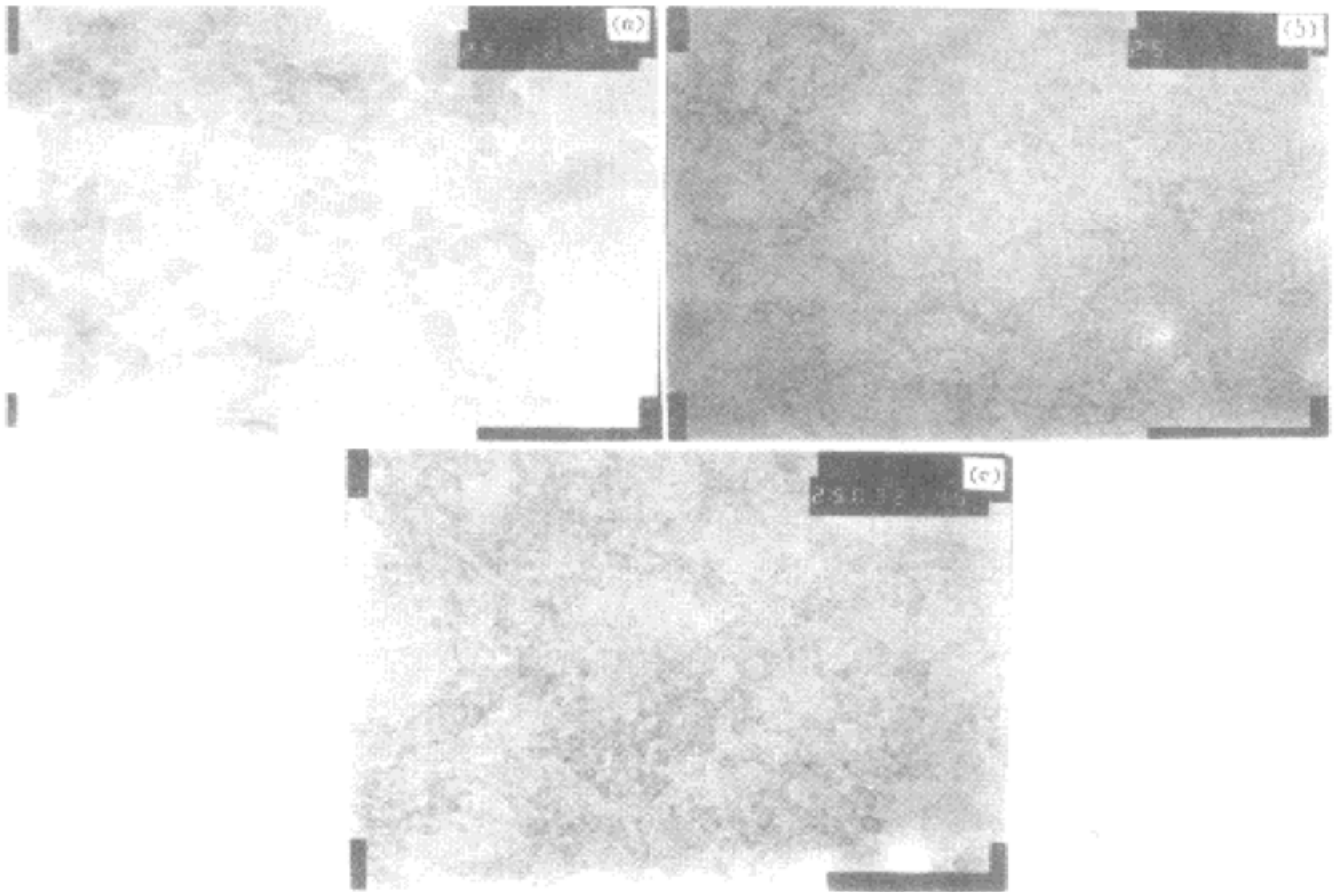


图 2 SiO₂ (a), 红宝石 (b) 和钛宝石 (c) 纳米颗粒的 TEM 照片 (250000×)

Fig. 2 TEM micrographs of nanosize particles (250000×)

(a) SiO₂; (b) Ruby and (c) Ti:Al₂O₃

图 3 (a) ~ (c) 分别为 SiO₂, 红宝石和钛宝石三种颗粒的直径分布。从此分布可以看出 SiO₂ 的颗粒平均直径较大, 且分布较为均匀, 从 10 nm 以下到 80 nm 均有较多的分布, 最可几直径在 45 nm 附近, 红宝石和钛宝石的颗粒相对细小得多, 且分布集中, 其绝大多数颗粒直径分布在 20 nm 左右。其中红宝石的颗粒更细小, 平均直径约为 10 nm。钛宝石的平均直径约为 12 nm。在 80 nm 以上这两种颗粒的直径分布几乎没有。

为了分析形成的纳米颗粒的晶态, 对它们进行了 X 射线衍射分析, 其结果如图 4 (a) ~ (c) 所示。从图 4(b) 和(c) 看到清晰的衍射环, 可见其纳米颗粒为晶态。而图 4(a) 的衍射环的边缘十分模糊, 表明 SiO₂ 的纳米颗粒可能同时拥有晶体和非晶态两种形态。

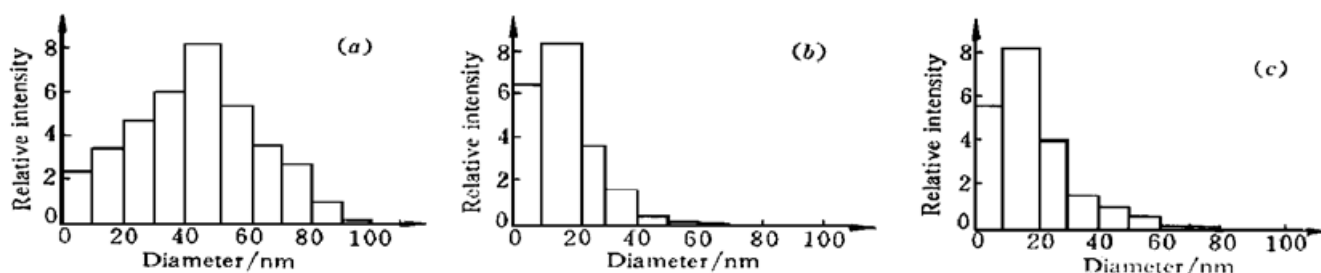


图 3 纳米颗粒的直径分布
 (a) SiO₂; (b) 红宝石; (c) 钛宝石
 Fig. 3 Size distribution of ultra fine particles
 (a) SiO₂; (b) Ruby and (c) Ti-Al₂O₃

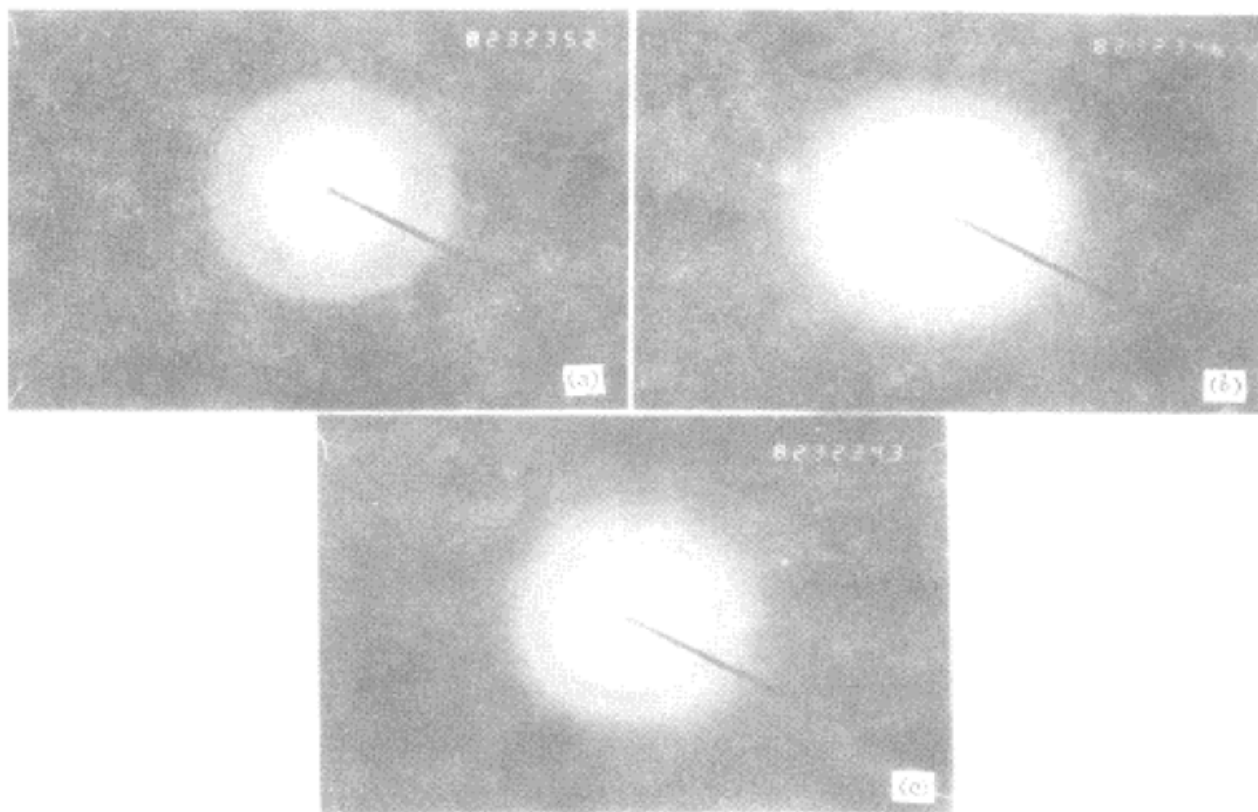


图 4 纳米颗粒的 X 射线衍射环
 (a) SiO₂; (b) 红宝石; (c) 钛宝石
 Fig. 4 X-ray diffraction ring of nanosize particles
 (a) SiO₂; (b) Ruby and (c) Ti-Al₂O₃

导致上述结果的现象比较复杂, 主要原因是在 SiO₂ 形成过程中, Si 和 O 的成键方式较多, 造成 SiO₂ 在结构上的无序性, 形成一部分非晶态结构。

另一方面, SiO₂ 颗粒的平均直径较大, 偏离球形的不规则形状更为明显。造成这一结果的原因是宝石和 SiO₂ 这两类材料导热性及硬度不同。Al₂O₃ 晶体的热导率为 14.4 W/m · K, 而

SiO₂ 的热导率为 0.6 W/m · K。Al₂O₃ 晶体的莫氏硬度为 8~ 12, 而 SiO₂ 的莫氏硬度为 5~ 6。在准分子激光消融制备材料的纳米颗粒的实验中, 测得靶材的表面温度大约在 400~ 600℃ 附近。对于热导率较大的材料, 表面温度将低于热导率较小的材料, 同时, 由于溅射纳米颗粒的主要机制是由于热应力、应力波等导致材料断裂, 硬度大的材料对产生应力较为有利。由于溅射过程十分复杂, 进一步的分析正在进行中。

本实验对这三种材料进行消融, 并获得其纳米粒子。实验基本取得预期结果。所得粉末的颗粒尺寸均在纳米量级。均匀性较好, 若提高激光的脉冲能量或脉宽, 则有可能制备出颗粒更细小的纳米粉末。

参 考 文 献

- 1 Ching-Bo Juang, Hong Cai, Michael F. Becken *et al.*. Synthesis of nanometer glass particles by pulsed-laser ablation of microspheres. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(1): 40~ 42
- 2 Huibin Xu, Shusong Tan, Lijuan Sun. Preparation and synthesis of ultrafine particles by laser beams. *Materials Lett.*, 1991, **12**(3): 138~ 141
- 3 M. L. Mandich, V. E. Bondybey, W. D. Reents, Jr.. Reactive etching of positive and negative silicon cluster ions by nitrogen dioxide. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(7): 4245~ 4257
- 4 Y. Liu, Q. L. Zhang, F. K. Tittel *et al.*. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(10): 7434~ 7441
- 5 Zhou Zhangying, Ye Xiongying, Cui Tianhong *et al.*. Microtechnology/nanotechnology and MEMS. *Optics and Precision Engineering* (光学·精密工程), 1998, **6**(1): 1~ 7 (in Chinese)
- 6 Lou Qihong. Excimer laser and it's applications in micromachine. *Journal of Electron Devices* (电子器件), 1994, **17**(2): 13~ 19 (in Chinese)
- 7 Zheng Jun, Lou Qihong, Dong Jinxing *et al.*. Synthesis of nanometer Cu and Al compound powders by excimer laser ablation. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1995, **A22**(12): 942~ 944 (in Chinese)

Synthesis of Nanometer Crystal and Semiconductor Compound Powders by Excimer Laser Ablation

Lou Qihong Zheng Jun Wei Yunrong Dong Jingxin

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Nanosize powder was formed by using excimer laser ablation of Si, Ti³⁺ · Al₂O₃ and Cr³⁺ · Al₂O₃ targets. The powders were analyzed by transition electron microscopy. The size ditribution was measured to get a closely log-normal relation with small geometric standard deviation.

Key words excimer laser, nanoparticle, ablation