

文章编号: 0258-7025(2007)04-0555-04

激光烧蚀制备按尺寸自然分离的纳米 Si 晶粒

褚立志, 卢丽芳, 王英龙, 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 提出了一种将激光烧蚀制备的纳米 Si 晶粒按尺寸大小进行分离的新方法。在 10 Pa 高纯环境气体 Ar 下, 采用波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光器, 固定激光单脉冲能量密度为 3 J/cm^2 , 激光烧蚀电阻率为 $3000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯单晶 Si 靶, 在等离子羽轴线正下方 2.0 cm 处平行放置一系列单晶 Si 或玻璃衬底来收集纳米 Si 晶粒。拉曼 (Raman) 谱测量结果显示, 在距靶平行距离为 0.5~2.8 cm 范围内, 所制备的薄膜中均有纳米 Si 晶粒形成。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品的表面形貌, 对图中的纳米 Si 晶粒统计分析表明, 随着离靶平行距离的增大, 所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸逐渐减小。从烧蚀动力学角度对实验结果进行了定性解释, 因为不同尺寸的纳米 Si 晶粒获得了不同的水平速度, 所以在重力作用下实现了尺寸的自然分离。

关键词 薄膜; 纳米 Si 晶粒; 激光烧蚀; 平均尺寸

中图分类号 O 484.1 **文献标识码** A

Size-Dispersal of Si Nanoparticles Prepared by Pulsed Laser Ablation

CHU Li-zhi, LU Li-fang, WANG Ying-long, FU Guang-sheng

(Institute of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract A new method dispersed Si nanoparticles in the process of pulsed laser ablation (PLA) was proposed in this paper. A single crystalline Si target with high resistivity of $3000 \Omega \cdot \text{cm}$ was ablated by a XeCl excimer laser (wavelength: 308 nm, laser fluence: 3 J/cm^2) in high-pure Ar gas at the ambient pressure of 10 Pa, and the Si nanoparticles were systemically deposited on glass or single crystalline Si substrates located at a distance of 2.0 cm under the plume. The Raman spectra indicate that Si nanoparticles were obtained in the samples at different horizontal distances, 0.5~2.8 cm, from Si target. The scanning electron microscopy (SEM) images show that the average size of Si nanoparticles gradually decreased with increasing the distance from the target. The experimental results were explained by ablation dynamics. Because Si nanoparticles with different masses gained the different horizontal velocity, Si nanoparticles were dispersed according to their sizes under gravitation.

Key words thin films; Si nanoparticles; laser ablation; average size

1 引言

自从 Canham^[1] 1990 年首次发现多孔 Si 的室温光致发光现象以来, 各种 Si 基纳米发光材料的制备方法、结构特征、发光特性以及光电子器件的研究, 已经取得了令世人瞩目的重要进展^[2]。在诸多制备纳米晶粒的方法中^[3], 脉冲激光烧蚀 (PLA) 技术具有玷污小、生长速率快等优点, 引起了人们的广

泛关注^[4~7]。纳米 Si 晶粒具有明显的量子发光效应, 并且发光的波长随纳米 Si 晶粒的尺寸而变化^[8]。这些晶粒的可控性和一致性分别影响着光致发光 (PL) 谱峰的位置和宽度, 实现纳米 Si 晶粒的可控性和一致性是实现大规模光电集成的关键因素。激光烧蚀 Si 靶后, 烧蚀产物在传输过程中将经历诸如碰撞、散射、激发以及气相化学反应等一系列复杂过程, 最终沉积在衬底上形成薄膜。要实现纳

收稿日期: 2006-06-15; 收到修改稿日期: 2006-10-08

基金项目: 河北省自然科学基金 (E2005000129) 资助项目。

作者简介: 褚立志 (1975—), 男, 河北赞皇人, 硕士研究生, 主要从事激光与物质相互作用的研究。

E-mail: chulzh@163.com

导师简介: 王英龙 (1965—), 男, 河北定州人, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光与物质相互作用的研究。

E-mail: hdwangyl@mail.hbu.edu.cn

米 Si 晶粒的可控可以通过两种途径,一种是改变环境气压、靶衬间距等^[9,10]实验参数;另一种是在烧蚀产物运输过程中将其按大小进行分离。基于后一种思想,Wu 等^[11]在垂直于羽辉轴方向上人为引入一束 Ar 原子流,不同尺寸的晶粒与 Ar 原子碰撞获得不同动量,进而实现纳米晶粒的尺寸分离。结果表明,平均尺寸越小的纳米晶粒越偏离羽辉轴线,但这需要通过结构相对复杂的实验装置来实现。

考虑到晶粒在运输过程中的重力作用,通过在羽辉正下方并排放置一系列衬底的方法,沉积制备纳米 Si 薄膜,以求实现不同尺寸纳米 Si 晶粒的自然分离,为制备晶粒尺寸可控的高质量纳米 Si 薄膜开辟了一条新的途径。

2 实验装置及方法

脉冲激光烧蚀沉积装置如图 1 所示,由激光光源和真空系统等构成。激光光源采用德国 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 脉冲准分子激光器,波长为 308 nm,脉冲宽度为 15 ns,脉冲重复频率为 3 Hz,固定单脉冲激光能量密度为 3 J/cm²。当真空反应室的真空度达到 2×10^{-4} Pa 后,充入高纯环境气体 Ar。在 10 Pa 的环境气压下,激光烧蚀电阻率为 3000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯单晶 Si 材料靶,在等离子羽辉轴正下方 2.0 cm 处平行放置一系列单晶 Si 或玻璃衬底来收集纳米 Si 晶粒。其中在玻璃衬底上的沉积时间为 4 h,为了分辨薄膜中晶粒的尺寸,在单晶 Si 衬底上的沉积时间取为 7 min,沉积过程中衬底保持在室温条件下。实验中采用荷兰 FEI 公司生产的 XL30 S-FEG 型场发射枪扫描电子显微镜 (SEM) 和 MKI2000 型 Raman 谱仪对所制备的样品进行分析,以研究薄膜的晶态成分和纳米 Si 晶粒的平均尺寸。

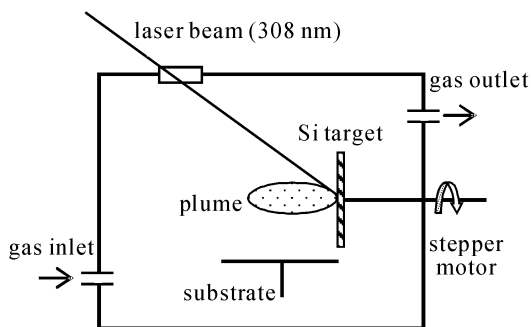


图 1 激光烧蚀沉积装置简图
Fig. 1 Schematic of PLA

3 实验结果及讨论

对离靶平行距离分别为 0.5 cm, 1.0 cm, 2.0 cm, 2.8 cm 和 3.0 cm 时在玻璃衬底上制备的纳米 Si 薄膜样品进行了拉曼 (Raman) 谱测量。发现除 3.0 cm 处的薄膜没有出现纳米 Si 晶粒的对应峰外,其余样品在单晶硅的特征峰位 520 cm^{-1} 附近均出现了极强尖峰,表明在薄膜中已经形成了纳米 Si 晶粒。图 2(a) 和 (b) 分别给出了离靶平行距离为 0.5 cm 和 3.0 cm 时玻璃衬底样品的典型拉曼谱。图 2(a) 谱线与单晶 Si 的拉曼峰位相比,其峰位向左偏移了 3.497 cm^{-1} , 利用声子限制模型的经验公式 $d = 2\pi \times \sqrt{\frac{B}{w}}$, 可以估算出晶粒的平均尺寸。通过计算可知,该样品中纳米 Si 晶粒的平均尺寸约为 4.73 nm。图 2(b) 谱线在 480 cm^{-1} 处呈现宽峰,说明薄膜为非晶态。

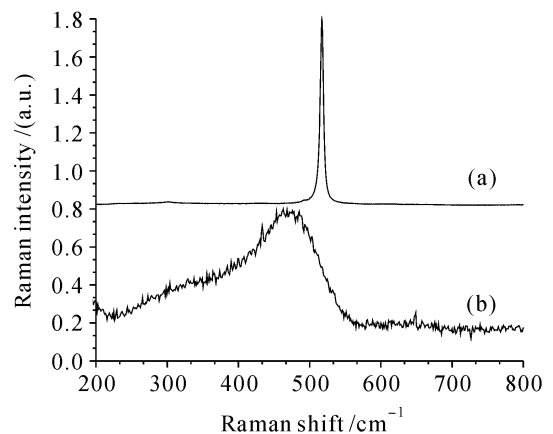


图 2 距离为 0.5 cm (a) 和 3.0 cm (b) 时制备样品的拉曼谱

Fig. 2 Raman spectra of the samples when the distances are 0.5 cm (a) and 3.0 cm (b)

在 10 Pa 的 Ar 环境下,离靶平行距离分别为 0.5 cm, 1.0 cm, 1.5 cm, 2.0 cm, 2.8 cm 和 3.0 cm 时在单晶 Si 衬底上制备了薄膜样品 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 和 6#。采用扫描电子显微镜观察样品表面,所得样品的表面形貌如图 3 所示。由图可知,样品 1# ~ 5# 上明显有大量的纳米 Si 晶粒形成,而在样品 6# 上仅观察到零星分布于样品表面的极少量晶粒,纳米 Si 晶粒的数密度在该位置处发生了突变。为了定量考察所形成纳米晶粒的尺寸分布,在图中不出现大颗粒的区域从左到右随机画三条横线,然后对横线所经过的每一个纳米 Si 晶粒的尺寸大小进行测算。为了体现平均效果,统计的纳米 Si 晶粒的数量应不少于 100 个。最终得到每个样品的晶粒

尺寸分布,如图 4 所示。由图 4 很容易计算出相应样品的平均晶粒尺寸,进而得出对应图 3(a)~(e) 的纳米 Si 晶粒的平均尺寸分别为 5.67 nm, 5.40 nm, 5.26 nm, 5.06 nm 和 4.89 nm。图 5 给出了样品晶粒平均尺寸与离靶平行距离的关系曲线。

显然,随着衬底与靶平行距离的增大,样品上所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸逐渐减小。就晶粒平均尺寸而言,扫描电子显微镜图像与拉曼谱的计算结果出现了一些差别,可以认为,这主要是二者所取样品区域以及样品的氧化程度不同所致。

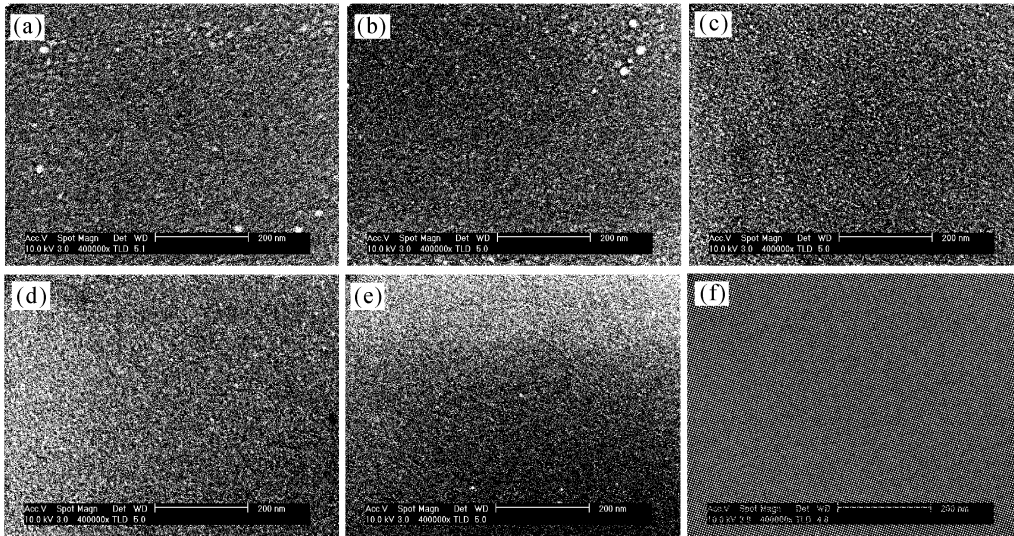


图 3 样品 1# (a), 2# (b), 3# (c), 4# (d), 5# (e) 和 6# (f) 的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM images of the samples 1# (a), 2# (b), 3# (c), 4# (d), 5# (e) and 6# (f)

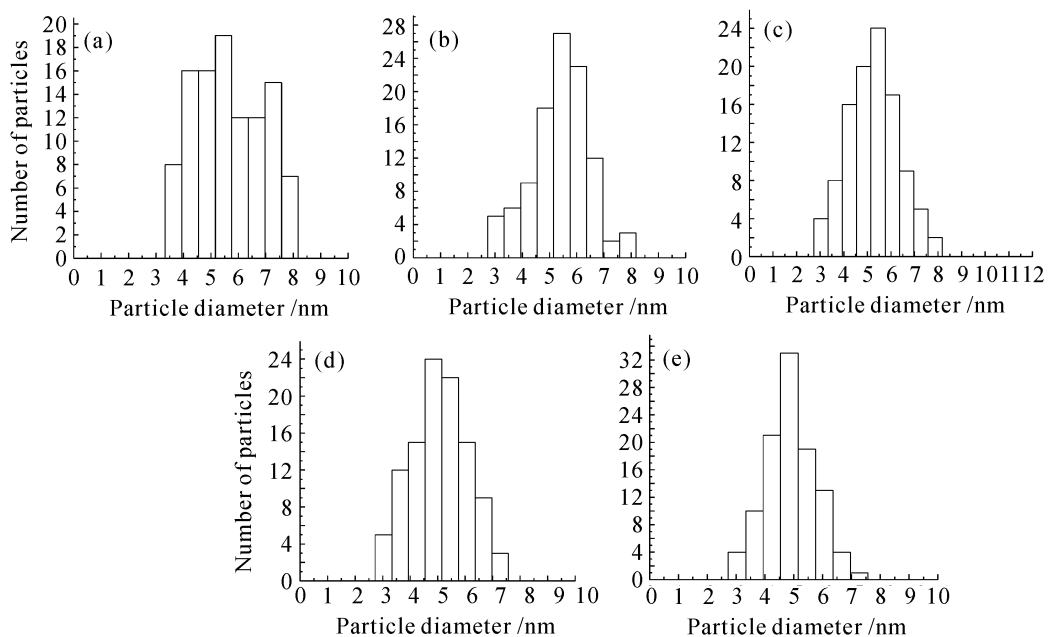


图 4 样品 1# (a), 2# (b), 3# (c), 4# (d) 和 5# (e) 纳米 Si 晶粒的尺寸柱状图

Fig. 4 Size histogram of sample 1# (a), 2# (b), 3# (c), 4# (d) and 5# (e) Si nanoparticles deposited

实验过程中对衬底既没有加温也没有冷却,薄膜中所观测到的纳米 Si 晶粒乃是烧蚀产物经气相成核并传输到衬底而形成的。激光烧蚀单晶 Si 靶,烧蚀产物自靶面喷射而出并向衬底传输。在输运过程中,它们和环境气体原子发生碰撞并不断损耗其动能,温度单调下降。只有处于一定温度范围内的烧蚀粒子才可能经凝聚形成纳米 Si 晶粒。也就是

说,成核应当发生在沿垂直于靶的方向(羽辉轴向)一定距离范围内,在开始成核的位置以及终止成核的位置,所形成晶粒的数量均会发生突变。本实验衬底与羽辉轴向平行放置并与羽辉中心轴线相距一定垂直距离,在重力的作用下,所形成的晶粒经平抛运动到达衬底,与 2.8 cm 靶衬间距处结果相比,3 cm 处纳米 Si 晶粒的数密度发生了突变,是因为成

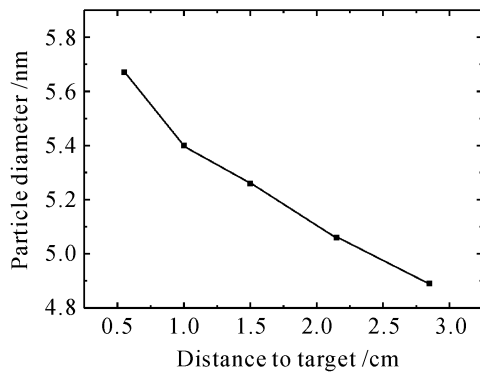


图 5 样品平均晶粒尺寸与靶距离的关系

Fig. 5 Average size of nanoparticles in the films versus distance

核过程终止所致。如何根据纳米 Si 晶粒在衬底表面上的分布范围来确定成核区的位置,将是下一步的工作。

假定成核的温度范围不宽,可以认为纳米 Si 晶粒形成后具有几乎相同的动能,质量越小(尺寸越小)的纳米 Si 晶粒,将获得更大水平方向的初速度,最终经平抛运动落到距离靶更远的衬底上,进而实现了纳米 Si 晶粒按平均尺寸的自然分离。

4 结 论

利用脉冲激光烧蚀技术,在置于羽辉正下方的一系列衬底上沉积制备了纳米 Si 薄膜,研究了纳米 Si 晶粒平均尺寸与离靶平行距离的关系,在重力作用下实现了纳米 Si 晶粒按尺寸的自然分离。并从烧蚀动力学角度对实验结果进行了定性分析。所得结果为实现晶粒尺寸可控的纳米 Si 薄膜材料提供了重要依据。

致谢 感谢于威教授在实验上给予的帮助。

参 考 文 献

1 L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by

electro-chemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046~1048

2 Peng Yingcai, Zhao Xinwei, Fu Guangsheng. Progress of Si-based nanocrystalline luminescent materials [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, **47**(10):721~730

彭英才,赵新为,傅广生. Si 基纳米发光材料的研究进展[J]. *科学通报*, 2002, **47**(10):721~730

3 Yu Wei, Wang Baozhu, Lu Wanbing *et al.*. Growth of nanocrystalline silicon films by helicon wave plasma chemical vapour deposition [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(7):1320~1322

4 Wang Yinglong, Zhang Rongmei, Fu Guangsheng *et al.*. Influence of inert gas pressure on the surface roughness of silicon film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):698~700

王英龙,张荣梅,傅广生等. 环境气压对脉冲激光烧蚀沉积纳米 Si 薄膜表面粗糙度的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(6):698~700

5 E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu *et al.*. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(14):1821~1823

6 Fu Guangsheng, Chu Lizhi, Zhou Yang *et al.*. Influence of pulse repetition rate on morphology of nanocrystalline silicon film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1254~1257

傅广生,褚立志,周 阳等. 激光脉冲频率对激光烧蚀沉积纳米 Si 薄膜形貌的影响[J]. *中国激光*, 2005, **32**(9):1254~1257

7 Yuan Yonghua, Liu Songhao, Sun Chengwei *et al.*. Study of the characteristics of the surface ripple on Si material irradiated by pulsed laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2):239~242

袁永华,刘颂豪,孙承伟等. 脉冲激光辐照硅材料引起表面波纹的特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2):239~242

8 I. S. Osborne. Tunable nanocrystalline lasers [J]. *Science*, 2002, **296**(5577):2299~2301

9 Takehito Yoshida, Shigeru Takeyama, Yuka Yamada *et al.*. Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(13):1772~1774

10 Wang Yinglong, Zhou Yang, Chu Lizhi *et al.*. Influence of the ambient pressure of Ar on the average size of Si nanoparticles deposited by pulsed laser ablation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(4):1683~1686

王英龙,周 阳,褚立志等. Ar 环境气压对脉冲激光烧蚀制备纳米硅晶粒平均尺寸的影响[J]. *物理学报*, 2005, **54**(4):1683~1686

11 H. P. Wu, A. Okano, K. Takayanagi. Photoluminescence properties of size-selected Si nanocluster films prepared by laser ablation [J]. *Appl. Phys. A*, 2000, **71**:643~646