

文章编号: 0258-7025(2009)11-3045-05

衬底对单脉冲激光烧蚀下环境密度恢复时间的影响

邓泽超 褚立志 丁学成 李艳丽 梁伟华 傅广生 王英龙

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 假定烧蚀粒子与环境气体原子均为刚性硬球, 采用蒙特卡罗(Monte Carlo)方法, 对单脉冲激光烧蚀产生的硅(Si)粒子在 1000 Pa 环境氦(He)气中的传输过程进行了数值模拟, 研究了衬底对环境密度恢复时间的影响。结果发现, 衬底对粒子完全反弹和完全吸附的情况下对应的环境密度恢复时间分别为 1713.2 μs 和 1663.2 μs , 并且随着衬底对粒子临界吸附速度的增大, 环境密度恢复时间先增大后减小。

关键词 薄膜; 密度恢复时间; 脉冲激光烧蚀; 蒙特卡罗模拟

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL20093611.3045

Influence of Substrate to the Density-Reversion Time of Environment During Single Pulsed Laser Ablation

Deng Zechao Chu Lizhi Ding Xuecheng Li Yanli Liang Weihua

Fu Guangsheng Wang Yinglong

(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract Ablated particles and ambient gas atoms are assumed to be rigidity-spheres. In order to investigate the influence of substrate on the density-reversion time of environment, the propagation of Si particles generated by single pulsed laser ablation through ambient He gas with 1000 Pa is simulated via Monte Carlo method. The results show that the density-reversion time of the environment is 1713.2 μs and 1663.2 μs respectively when the Si particles are absorbed and rebounded completely by substrate. With increasing critical adsorbing velocities of the substrate, the density-reversion time firstly increases and then decreases.

Key words thin films; density-reversion time; pulsed laser ablation; Monte Carlo simulation

1 引 言

由尺寸在纳米量级的晶粒(或颗粒)构成的“纳米薄膜”, 因为具有热稳定性好、光吸收能力强、掺杂效应高等许多独特的性能^[1,2], 已经成为微电子和发光技术中的一种重要而且具有广阔应用前景的功能材料^[3]。由于硅(Si)成熟的电集成工艺以及纳米 Si 晶粒诱人的发光特性, 纳米 Si 薄膜的制备及其动力学研究引起了广泛关注^[4~7]。脉冲激光沉积(PLD)是一种被广泛采用和研究的薄膜制备技术^[8~10], 该工艺具有加热速度快、粒子基团蒸气浓

度高和衬底表面玷污小等优点。在 PLD 制备纳米 Si 薄膜过程中, 人们更倾向于引入一定气压的惰性环境气体以提高薄膜的质量。实验所观测到的工艺参数对薄膜质量的影响^[11~14]取决于整个 PLD 动力学过程。Han 等^[15,16]假定烧蚀粒子与环境气体原子均为刚性硬球, 且粒子被衬底完全反弹的情况下, 对烧蚀粒子在环境气体中的传输过程进行了蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟。结果表明, 当单脉冲激光作用于单晶 Si 靶上, 烧蚀粒子与环境气体原子以及衬底的碰撞导致了高密度交叠区, 该区域在靶和衬底

收稿日期: 2008-10-16; 收到修改稿日期: 2009-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(10774036)、河北省自然科学基金(E2008000631)、河北省教育厅(Z2007222)及河北大学博士启动基金(Y2007100)资助课题。

作者简介: 邓泽超(1978—), 男, 硕士研究生, 主要从事纳米材料方面的研究。E-mail: dengzechao@hbu.cn

导师简介: 王英龙(1965—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。E-mail: hdwangyl@hbu.cn

之间作衰减性振荡直至交叠区稳定。在此基础上,我们提出了环境密度恢复时间的概念^[14],即从脉冲激光烧蚀喷射粒子到环境密度逐渐恢复为烧蚀前的状态所经历的时间,它是区分多脉冲激光烧蚀过程是线性还是非线性的标志,对理解激光脉冲重复率对所制备纳米薄膜质量的影响^[14,17]有重要意义。另外,衬底的存在加剧了粒子之间的碰撞,直接影响了环境密度恢复时间。M. Han 等^[15,18]假定的粒子被衬底完全反弹太过理想,实际上,只有大于某一临界速度(称为衬底的临界吸附速度)的粒子方被反弹,否则将被衬底吸附,不同的衬底对入射粒子具有不同的临界吸附速度。对于衬底完全反弹情况,在环境密度复原时,对应烧蚀粒子密度在靶和衬底间呈现为恒定值;而对有吸附的衬底,环境密度恢复后,烧蚀粒子最终密度变为 0。

本文采用 Monte Carlo 方法,对单脉冲激光烧蚀产生的 Si 粒子在 1000 Pa 环境氦(He)气中的传输过程进行了数值模拟,研究了衬底对环境密度恢复时间的影响。

2 蒙特卡罗模拟过程

采用 Monte Carlo 方法研究烧蚀粒子在环境气体中的动力学过程时,忽略激光与烧蚀粒子间的相互作用,并做了以下假设:1)烧蚀粒子只在靶面发生蒸发,成分为 Si 原子。2)模拟输运过程从离开克努森(Knudsen)^[19]层开始,烧蚀粒子的速度近似麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布。3)烧蚀原子均匀分布在以激光烧蚀点为直径的柱体内。4)烧蚀粒子和环境气体粒子看作弹性刚球。

激光与靶材相互作用时,烧蚀产物初始速率 v_0 遵从 Maxwell 分布^[20] $f(v_0)$,烧蚀产物在环境气体中做有阻尼的流体运动,其动力学行为满足 $m_{ip} \frac{dv}{dt} = -av^2$,阻尼系数 $\alpha = \frac{Cg\rho}{2}$,其中 $\rho = \frac{m_{ag}}{kT} p$ 表示环境气体密度^[6], m_{ip} 为烧蚀产物质量, m_{ag} 为气体单个分子质量。

在模拟过程中,为了分析粒子之间的碰撞,根据气体的平均自由程将靶衬间距分成了一系列的小区间。在每一个小区间,烧蚀粒子与环境气体原子碰撞。先计算出碰撞粒子最大的相对速度,然后根据最大的相对速度选择碰撞对进行碰撞,选择的标准要根据接受-拒绝方法^[21]。确定碰撞对后,利用动量、动能守恒理论计算碰撞后粒子的速度和位置

$$\vec{c}'_r = c_r [(\sin \theta \cos \chi) \vec{x} + (\sin \theta \sin \chi) \vec{y} + \cos \theta \vec{z}],$$

$$\vec{v}'_i = \vec{c}'_m + \frac{m_j}{m_i + m_j} \vec{c}'_r,$$

$$\vec{v}'_j = \vec{c}'_m + \frac{m_i}{m_i + m_j} \vec{c}'_r,$$

$$\cos \theta = (1 - 2r),$$

$$\chi = 2\pi r,$$

其中 θ 是散射角(即散射后粒子运动方向与入射方向的夹角), χ 是方位角(即散射后粒子运动方向在垂直于入射方向的平面内的投影与此平面内基轴的夹角), \vec{c}'_r , \vec{c}_r 分别是碰撞粒子对碰撞前、后的相对速度, \vec{c}'_m 是碰撞对碰撞后的质心速度, r 是在 $[0, 1]$ 之间均匀分布的随机数。模拟粒子不但按照它们的速度向前运动,而且以一定的时间步长 Δt_m 向前运动, Δt_m 小于每个粒子碰撞时间的平均值。每对碰撞对碰撞后都要累加一下计算时间,计算时间的公式为

$$\Delta t_c = \left(\frac{2}{N_m} \right) \frac{1}{\pi d^2 n \vec{c}'_r},$$

其中 N_m 是此区间的粒子个数, n 为此区间的密度个数。如果小于时间步长,那么继续选择碰撞对进行碰撞;如果大于时间步长,那么进入下一个区间,重复上述过程。当所有的区间都模拟过后,再进入下一个时间步长,重复上述过程,得到了文中的环境密度恢复图。在上述基础上,模拟了室温环境中 1000 Pa 的 He 气氛和靶衬间距为 2 cm 条件下,氯化氙(XeCl)准分子脉冲激光(波长为 308 nm,脉冲宽度 15 ns,能量密度 4 J/cm²)照射单晶硅靶产生的烧蚀粒子的输运过程。通过模拟的物理过程^[22],首先计算出碰撞粒子最大的相对速度,然后根据最大的相对速度选择碰撞对进行碰撞,选择的标准根据接受-拒绝方法,再结合烧蚀原子参数的计算^[23],得出在单个脉冲下,Knudsen 层^[17]温度可达到 9398 K,产生的烧蚀原子总数达 1.01×10^{15} 个,速度为 1760 m/s,蒸气密度为 $1.66 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ 。

3 模拟结果

首先模拟了脉冲激光烧蚀产生的 Si 粒子和环境气体原子密度随时间的演化过程,得到了图 1 所示的演化图。图中小细线和点分别表示 Si 原子、环境气体原子密度。由图可知,在初始时刻,靶和衬底之间 Si 蒸气与 He 气密度分布均匀, Si 蒸气分布在很小的范围内,其他区域均匀分布环境 He 气。由于 Si 蒸气密度梯度的存在,蒸气沿着靶的轴向开始膨胀,在 0.106 μs 时扩散的距离已经达到几个毫

米,如图 1 所示,因此烧蚀粒子的密度迅速减小。同时与 Si 蒸气前沿相接触的 He 气开始被蒸气压缩,导致了环境气体高密度峰的产生,由于 Si 蒸气的推动,在环境 He 气中形成了激波^[16]。Si 蒸气继续向前传播,由于环境气体的作用,使得羽辉的传输受到一定的阻碍,导致了在接触前端形成了烧蚀粒子蒸气高密度峰,并形成了 Si 蒸气与 He 气的高密度峰交叠区。环境气体形成的激波迅速向衬底方向传播,同时 Si 与 He 所形成的混合交叠区也向衬底方向移动,随着时间的延迟,激波传输至衬底,随后,被衬底反弹,反弹后的激波开始向靶传播。大约在 8.0 μs 时与混合交叠区相遇,被交叠区反射,激波又开始向衬底传播,不停地在混合区与衬底之间振荡直到完全消失。由于激波对交叠区的推动作用,交叠区运动至距靶最大位置后,开始向靶方向运动,此后交叠区在靶和衬底间不断振荡,随着激波的越来越弱,振荡程度也越来越弱,最终交叠区的位置及宽度、密度等特性趋于稳定,所需时间大约为 70.8 μs 。

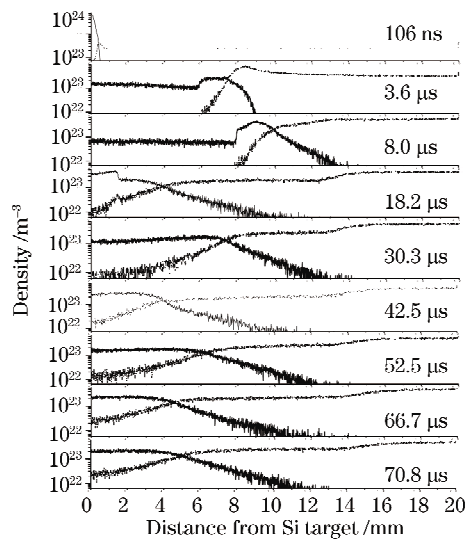


图 1 烧蚀粒子和环境气体原子密度随时间的演化图
Fig.1 Time sequence of radial distribution of the ablated particles (line) and He atoms (dots)

在此基础上继续增加时间,对环境密度恢复时间情况进行了模拟。首先假设烧蚀粒子输运至衬底后,不论速度多大均被衬底反弹,即衬底的临界吸附速度为 0。通过 Monte Carlo 模拟结果可知,当粒子输运时间为 1713.2 μs 时,环境密度趋于平稳,如图 2 所示。图中最下端的黑线表示的是烧蚀的 Si 粒子数密度,上面的两条线中,点表示的是 He 最终的粒子数密度,细线表示初始时刻 He 的密度。从图中可以看出烧蚀粒子与环境气体原子的密度图线均近似为平行于横轴分布,表明 He 的密度已基

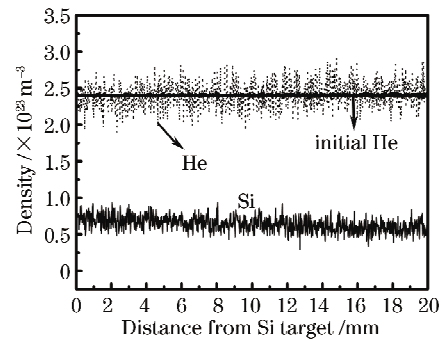


图 2 粒子被衬底全部反弹,在 1713.2 μs 时的密度图
Fig.2 Chart of density on 1713.2 μs when particles were rebounded by substrate absolutely

本恢复为初值并达到稳定状态。因此只考虑衬底的反弹作用时,密度恢复时间为 1713.2 μs 。

如果模拟的其他条件不变,而烧蚀粒子在到达衬底时,被衬底全部吸附,那么当时间为 1663.2 μs 时,环境 He 气的粒子密度稳定并恢复至初值,而 Si 粒子的密度近似为 0,如图 3 所示。所以当只考虑衬底的吸附作用时,密度恢复时间为 1663.2 μs ,比只考虑衬底反弹作用时的时间短。

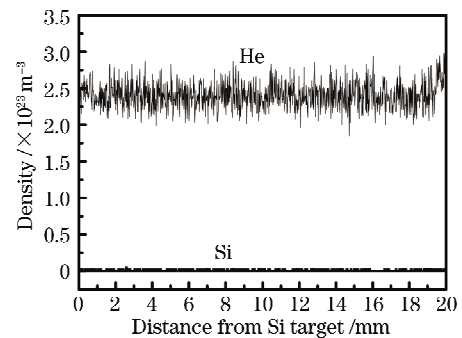


图 3 粒子被衬底全部吸附,在 1663.2 μs 时的密度图
Fig.3 Chart of density on 1663.2 μs when particles were adsorbed by substrate absolutely

上面模拟的只是两种理想情况,在实验过程中,粒子不可能全部被衬底反弹或吸附。同衬底表面碰撞的微粒或被表面吸附,或被反弹从而形成二次溅射^[24]。到达衬底时粒子的速度如果太大则会克服表面吸附能而被衬底反弹,速度相对小一些的则被衬底吸附。但在靶和衬底之间的整个区域,最终的结果依然是粒子数密度趋于稳定,达到平衡。同时,衬底对粒子的吸附情况还受很多条件的影响,如衬底的材料、表面特征、温度等。

我们就衬底对入射粒子的不同临界吸附速度情况进行了模拟。假设衬底吸附入射粒子的临界速度分别为 100 m/s, 200 m/s, 600 m/s, 1000 m/s 和 2000 m/s, 得到对应的密度恢复时间分别为

2488.2 μs , 4563.2 μs , 4088.2 μs , 2913.2 μs 和 1813.2 μs 。从结果分析可知,由于衬底的作用,不同入射速度的粒子被衬底吸附和反弹的情况不尽相同,使得粒子间碰撞剧烈程度不同,从而导致了环境密度恢复时间的变化。衬底对入射粒子的不同临界吸附速度与密度恢复时间的关系曲线如图 4 所示,可以看出密度恢复时间随着衬底吸附临界速度的增大先增大后减小。

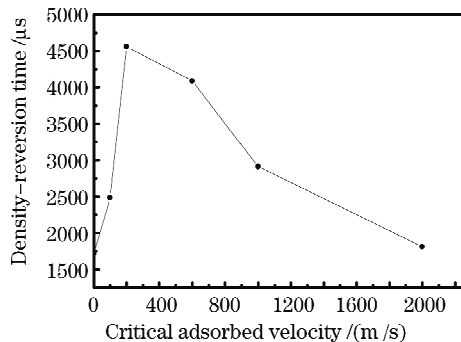


图 4 密度恢复时间随不同衬底临界吸附速度的变化图

Fig. 4 Chart of density-reversion time followed with critical adsorbed velocity by different substrates

4 理论分析

所谓环境密度复原,除了环境气体密度恢复到烧蚀前的分布,还对烧蚀粒子密度提出了一定要求。对于衬底完全反弹(即衬底临界吸附速度为 0)的情况,对应烧蚀粒子最终密度在靶和衬底间呈现为恒定值;而对有吸附的衬底(即衬底临界吸附速度不为 0),烧蚀粒子最终密度为 0。

当单脉冲激光作用于 Si 靶上时,烧蚀粒子以满足 Maxwell 分布的速度向衬底推进,与环境气体原子的相互碰撞导致了烧蚀粒子和环境气体原子密度的非均匀分布。当大部分烧蚀粒子被衬底反弹时,通过烧蚀粒子和环境原子的剧烈碰撞实现两种粒子的平衡分布;当大部分烧蚀粒子被衬底吸附时,烧蚀粒子很快在靶和衬底之间消失而密度分布变为 0,环境气体则通过自身碰撞很快达到烧蚀前的状态。这两种情况所需要的稳定时间均较短。

可以说,衬底对烧蚀粒子的作用有二,即反弹和吸附。要实现系统密度复原,有两个因素起着关键作用,即粒子间的碰撞和烧蚀粒子的损失。粒子间的碰撞越剧烈,就越快达到系统平衡;衬底吸附粒子数越多,系统密度恢复所需要的时间就越短。对于相对较小的衬底临界吸附速度,被衬底反弹的粒子数多于被衬底吸附的粒子数,粒子间碰撞对系统密度恢复的贡

献占主要因素,随着衬底临界吸附速度增大,反弹粒子数减少,碰撞剧烈程度变弱,系统密度恢复时间变长;相反,对于较大的衬底临界吸附速度,被衬底吸附的粒子数多于被衬底反弹的粒子数,衬底对烧蚀粒子的吸附对于系统密度恢复的贡献占主要因素,随着衬底临界吸附速度增大,被吸附粒子数增加,系统密度恢复时间变短。于是,出现了环境密度恢复时间先增大后减小的结果。变化曲线的峰位对应衬底反弹粒子数和吸附粒子数相等的位置。

5 结 论

采用 Monte Carlo 模拟方法,对单脉冲 PLD 过程中衬底对入射粒子不同的临界吸附速度情况进行了分类研究。对其过程进行了模拟,得到了密度恢复时间随着衬底临界吸附速度的增大先增大后减小的结果,并对其成因进行了分析,为多脉冲激光作用下制备尺寸均一可控的高质量纳米薄膜提供了理论基础。分析衬底的材料、表面特征、温度等对密度恢复时间的影响,使得模拟过程更接近于实验,是下一步的主要工作。

参 考 文 献

- 1 Gu Ning, Fu Degang, Zhang Haiqian *et al.*. Nanotechnology and Application [M]. Beijing: Post & Telecommunications Press, 2002. 14~45
- 2 顾 宁, 付德刚, 张海黔 等. 纳米技术与应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2002. 14~45
- 3 Huang Jun, Hong Rongdun, Chen Xiaping *et al.*. Crystallization of amorphous hydrogenated SiC films by KrF excimer laser annealing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(s2): 378~382
- 4 黄 俊, 洪荣墩, 陈厦平等. KrF 准分子激光退火氢化非晶碳化硅薄膜的晶化研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(s2): 378~382
- 5 Chen Xi, Zhang Ru, Wang Jin. A novel optical fiber doped with semiconductor nano-particles [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1528~1531
- 6 陈 曦, 张 茹, 王 瑾. 一种新型掺半导体纳米微粒光纤[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1528~1531
- 7 D. Takeuchi, T. Mizuta, T. Makimura *et al.*. Deposition dynamics of droplet-free Si nanoparticles in Ar gas using laser ablation[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **197~198**: 674~678
- 8 Wang Yinglong, Li Yanli, Fu Guangsheng. Relation between size-distribution of Si nanoparticles and oscillation-stabilization time of the mixed region produced during laser ablation [J]. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 2006, **252**: 245~248
- 9 T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada *et al.*. Nanometersized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1772~1774
- 10 Chu Lizhi, Lu Lifang, Wang Yinglong *et al.*. Size-dispersal of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 555~558
- 11 褚立志, 卢丽芳, 王英龙 等. 激光烧蚀制备按尺寸自然分离的纳米 Si 晶粒[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 555~558
- 12 Wang Yanmin, Meng Haiwei, Wang Yan *et al.*. Dielectric and

- optical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films fabricated by pulsed-laser deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 804~808
- 王艳敏, 孟海卫, 王 燕等. 脉冲激光沉积法制备钛酸锶钡薄膜及其光电性质[J]. *光学学报*, 2008, **28**(4): 804~808
- 9 D. M. Zhang, L. Guan, Z. H. Li *et al.*. Influence of kinetic energy and substrate temperature on thin film growth in pulsed laser deposition [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**(12~13): 4027~4031
- 10 X. Wang, A. F. Pun, Y. Xin *et al.*. Investigation of the growth dynamics of pulsed laser-deposited RuO_2 films using in situ resistance measurement and atomic force microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **510**(1~2): 82~87
- 11 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
- 12 Y. L. Wang, Z. C. Deng, G. S. Fu *et al.*. The average size of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in the gas mixture of He/Ar, Ne/Ar or He/Ne [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(4): 1897~1900
- 13 G. S. Fu, Y. L. Wang, L. Z. Chu *et al.*. The size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation in pure He, Ar or Ne gas [J]. *Europhys. Lett.*, 2005, **69**: 758~62
- 14 Yinglong Wang, Wei Xu, Yang Zhou *et al.*. Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation [J]. *Laser Part. Beams*, 2007, **25**: 9~13
- 15 M. Han, Y. Gong, J. Zhou *et al.*. Plume dynamics during film and nanoparticles deposition by pulsed laser ablation [J]. *Phys. Lett. A*, 2002, **302**(4): 182~189
- 16 M. Han, S. Kiyama, M. Moto *et al.*. Cluster formation dynamics in a locally-confined gas layer mixed with the plume ablated by pulsed laser irradiation [J]. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 1999, **153**: 302~308
- 17 P. R. Willmott, J. R. Huber. Pulsed laser vaporization and deposition [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **72**(1): 315~328
- 18 Fu Guangsheng, Han Li, Li Xiaowei *et al.*. Silicon film deposited by laser-plasma [J]. *Acta Physica Sinica*, 1987, **36**(3): 293~300
- 傅广生, 韩 理, 李晓苇等. 激光等离子体沉积硅膜[J]. *物理学报*, 1987, **36**(3): 293~300
- 19 R. Kelly, R. W. Dreyfus. On the effect of Knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption [J]. *Surf. Sci.*, 1998, **198**(1~2): 263~276
- 20 K. Sturm, S. Fahler, H. U. Krebs. Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154**~**155**: 462~466
- 21 G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1976
- 22 S. H. Jeong, R. Greif, R. E. Russo. Numerical modeling of pulsed laser evaporation of aluminum targets [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **127**~**129**: 177~182
- 23 F. J. Alexander, A. L. Garcia, B. J. Alder. A consistent Boltzmann algorithm [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**(26): 5212~5215
- 24 Wang Yinglong, Fu Guangsheng, Peng Yingcai *et al.*. Influence of inert gas pressure on growing rate of nanocrystalline silicon film prepared by pulsed laser deposition[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(1): 201~202