

文章编号: 0258-7025(2009)04-0989-04

# 调整靶衬间距实现纳米 Si 晶粒尺寸的均匀可控

王英龙 褚立志 邓泽超 闫常瑜 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002)

**摘要** 采用脉冲激光烧蚀装置, 在 10 Pa 的氩气环境下, 在 1~6 cm 范围内调整衬底与靶的距离沉积制备了纳米 Si 薄膜。X 射线衍射(XRD)谱和 Raman 谱测量均证实, 纳米 Si 晶粒已经形成; 利用扫描电子显微镜(SEM)观测了所形成的纳米 Si 薄膜的表面形貌。结果表明, 随着靶衬间距的增加, 所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸减小(尺寸均匀性变差), 在 3 cm 时达到最小值(尺寸分布最均匀), 而后开始增大(尺寸均匀性变差)。利用蒙特-卡罗(Monte Carlo)方法, 对不同靶衬间距下烧蚀产物的输运动力学过程进行了数值模拟, 得到与实验结果相同的结论。

**关键词** 薄膜; 纳米 Si 晶粒; 脉冲激光烧蚀; Monte Carlo 模拟; 振荡稳定时间

**中图分类号** O484.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093604.0989

## Size-Uniform and Controllable Si Nanoparticles Obtained by Regulating Target-to-Substrate Distance

Wang Yinglong Chu Lizhi Deng Zechao Yan Changyu Fu Guangsheng

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

**Abstract** The nanocrystalline silicon films are prepared by pulsed laser ablation at the ambient Ar pressure of 10 Pa and the target-to-substrate distance from 1 cm to 6 cm. Both the X-ray diffraction (XRD) and Raman spectra indicate the films are nanocrystalline, which means that they are composed of Si nanoparticles. The surface morphology of the nanocrystalline silicon films is observed by using scanning electron microscopy (SEM). The result shows that with increasing target-substrate distance, the average size of Si nanoparticles first decreases and reaches its minimum at 3 cm, and then increases. The transport dynamic process of the ablated particles in different target-to-substrate distances is numerically simulated by Monte Carlo method. The numerical simulations accord with the experimental results.

**Key words** thin films; Si nanoparticles; pulsed laser ablation; Monte Carlo simulation; oscillation-stabilization time

## 1 引言

纳米 Si(nc-Si)晶薄膜明显的量子发光效应<sup>[1]</sup>以及 Si 成熟的集成工艺使之在大规模光电集成领域有着诱人的应用前景。在诸多制备纳米晶薄膜的方法<sup>[2,3]</sup>中, 脉冲激光烧蚀(PLA)技术因具有玷污小和生长速率快等优点, 引起了人们的广泛关注<sup>[4]</sup>。为了在靶和衬底之间经气相成核反应直接形成纳米 Si 晶粒, 通常在制备过程中引入环境气体。由于纳米 Si 晶粒的尺寸影响其发光波长, 制备尺寸均匀、平均尺寸可控的纳米 Si 晶粒是实现 Si 激光器的关键。为达到这一目标, 人们努力拓展实现晶粒平均

尺寸可控的途径<sup>[5~8]</sup>, 寻求尺寸均匀分布的纳米 Si 薄膜的制备方案<sup>[9,10]</sup>。然而, 调整衬底与靶之间的距离(靶衬间距), 以实现所制备的纳米晶粒的尺寸可控性和均匀性还罕见系统报道。

当激光烧蚀单晶 Si 靶时, 烧蚀产物从靶表面飞出, 与环境气体原子碰撞并向衬底方向传输。由于平行于靶面的衬底的存在, 在靶和衬底之间形成烧蚀粒子与气体原子的高密度交叠区, 并且, 随着时间的推移, 交叠区在靶衬间往返振荡, 振幅逐渐衰减直至稳定<sup>[11,12]</sup>。交叠区振荡稳定时间越短, 所形成的纳米 Si 晶粒尺寸越均匀<sup>[13]</sup>。因而, 从理论上研究

收稿日期: 2008-05-12; 收到修改稿日期: 2008-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(10774036)、河北省自然科学基金(E2005000129, E2008000631)和河北省教育厅(Z2007222)资助项目。

作者简介: 王英龙(1965—), 男, 工学博士, 教授, 主要从事激光与物质相互作用等方面的研究。E-mail: hdwangyl@hbu.cn

靶衬间距对交叠区稳定时间的影响具有重要意义。

本文调整了靶衬间距,在10 Pa的 Ar 气环境下制备了纳米 Si 薄膜;对其晶态成分、微结构等特性进行了系统研究,得到晶粒尺寸及其分布的变化规律;得到蒙特-卡罗(Monte Carlo)数值模拟的结果与实验结果相同的规律。

## 2 实验方法

实验采用德国 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 脉冲准分子激光器,其激光波长为308 nm,输出脉宽为15 ns,脉冲重复频率为1 Hz,激光能量密度为4 J/cm<sup>2</sup>。当真空反应室的真空度抽至2×10<sup>-4</sup> Pa后,充入所需的惰性气体 Ar。在10 Pa环境气氛下,衬底和靶之间的距离分别为1 cm,2 cm,3 cm,4 cm,5 cm,6 cm,于玻璃或单晶 Si 衬底上沉积纳米 Si 薄膜。激光烧蚀电阻率为3000 Ω·cm 的高纯单晶 Si 靶,沉积过程中衬底没有加温。其中,在玻璃衬底上的沉积时间为30 min。使用 MKI-2000 型 Raman 谱仪和日本理学公司生产的 Rigaku D/Max 型 X 射线衍射谱仪(XRD,12 kW)对所制备的样品进行分析,以研究薄膜的晶态成分;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10 min,使用荷兰 FEI 公司生产的 XL30 S-FEG 场发射型扫描电子显微镜(SEM)对制备的样品进行测量,给出纳米 Si 晶薄膜的表面形貌。

## 3 实验结果

图 1(a),(b)分别为不同靶衬间距下制备样品的拉曼谱和 XRD 谱。图 1(a)中的 Raman 峰位均偏离单晶 Si 峰(520 cm<sup>-1</sup>),(b)所示的 XRD 谱中均出现比单晶 Si 峰展宽的(111)峰和(220)峰。Raman 谱和 XRD 谱均显示,薄膜中形成了纳米 Si 晶粒。对应靶衬间距1 cm,2 cm,3 cm,4 cm,5 cm和6 cm,峰位分别在519.6 cm<sup>-1</sup>,517.6 cm<sup>-1</sup>,514.8 cm<sup>-1</sup>,516.7 cm<sup>-1</sup>,518.8 cm<sup>-1</sup>和519.2 cm<sup>-1</sup>。显然,随着靶衬间距的增加,峰位先左移,在靶衬间距3 cm后,峰位开始右移。也就是说,薄膜中所形成的纳米晶粒平均尺寸随着靶衬间距的增大先减小后增大,3 cm时产生最小的纳米晶粒。

所制备样品的 SEM 图像如图 2 所示。其中(a),(b),(c),(d),(e),(f)分别对应靶衬间距1 cm,2 cm,3 cm,4 cm,5 cm和6 cm的样品。为了定量考察所形成纳米晶粒的尺寸分布,对图 2 中超过 100

个晶粒的尺寸进行了统计,得到平均晶粒尺寸与晶粒尺寸分布范围随靶衬间距的变化关系如图 3 所示。显然,在靶衬间距逐渐增大过程中,所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸减小(尺寸均匀性变差),当 3 cm时达到最小值(尺寸分布最均匀),而后开始增大(尺寸均匀性变差)。

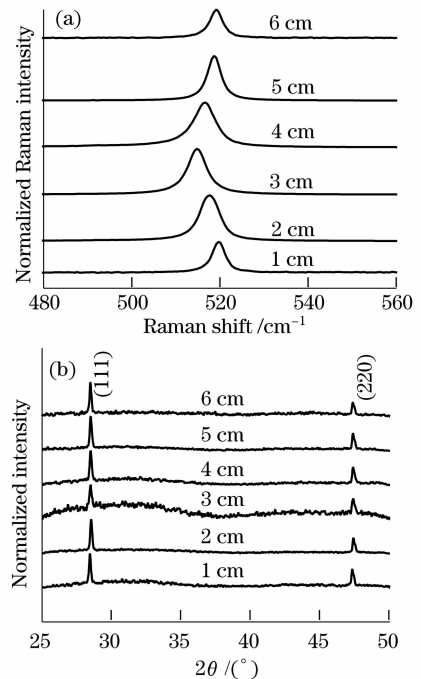


图 1 靶衬间距不同时制备样品的 Raman 谱(a)和 XRD 谱(b)

Fig. 1 Raman spectrum (a) and XRD spectrum (b) of the sample prepared in the target-to-substrate distance from 1 cm to 6 cm

根据谢乐(Scherrer)公式  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ ,利用(111)面的数据也可以计算出晶粒的平均尺寸。其中  $K=0.9$ ,  $\lambda$  为入射 X 射线波长 0.15405 nm,  $\beta$  为衍射峰的半峰全宽(用 rad 表示),  $\theta$  角为峰对应的  $2\theta$  角的一半。基于图 1(b)数据,得到对应 1 cm,2 cm,3 cm,4 cm,5 cm和 6 cm 的靶衬间距,平均晶粒尺寸分别为 12.8 nm,12.2 nm,10.1 nm,11.5 nm,11.7 nm和 12.3 nm。虽然与 SEM 的统计结果有些差别,但平均晶粒尺寸随靶衬间距先减小后增大的变化规律相同。

在本文的讨论中,采用的是10 Pa环境气压,当沉积条件变化时,必然会产生新的最优靶衬间距。

## 4 数值模拟结果及分析

Monte Carlo 模拟可以很方便地处理烧蚀粒子

的传输动力学过程，整个输运过程的模拟从离开克努森(Knudsen)层开始进行。烧蚀原子均匀分布在以激光烧蚀点为直径的柱体内，分布的长度根据烧蚀原子的总数而定，原子的初始速度满足 Maxwell-Boltzmann 分布。烧蚀原子以一定初始密度开始膨胀，假定烧蚀粒子和环境气体原子均为弹性硬球。Han 等<sup>[11,12]</sup>对 He 气环境下 Nd : YAG 激光烧蚀的粒

子气相动力学过程进行了 Monte Carlo 模拟，对 He 气环境下 Nd : YAG 激光烧蚀的粒子气相动力学过程进行了数值模拟。结果表明，在靶衬之间形成了烧蚀粒子与气体原子的高密度交叠区，并且，随着时间的推移，交叠区在靶衬间往返振荡，振幅逐渐衰减直至稳定。Wang 等<sup>[13]</sup>的理论工作表明，交叠区振荡稳定时间越短，所形成的纳米 Si 晶粒尺寸越均匀。

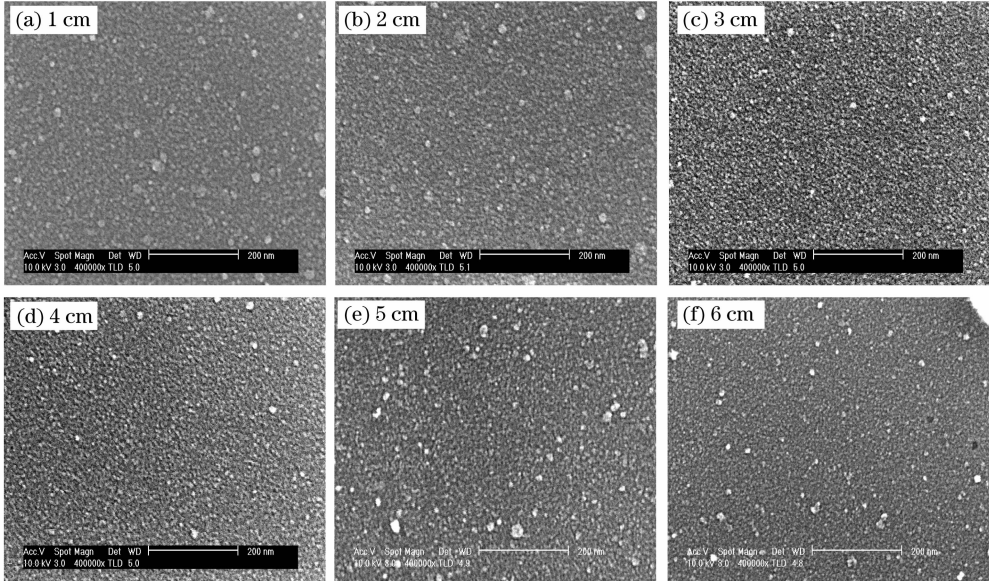


图 2 不同靶衬间距时制备的纳米 Si 薄膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of the sample prepared at the different target-to-substrate distance

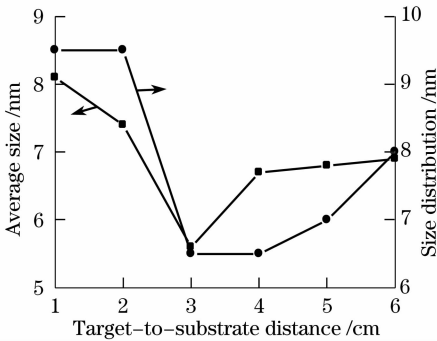


图 3 晶粒平均尺寸和尺寸分布范围与靶衬间距的关系

Fig. 3 Average size and distribution range of Si nanoparticles versus target-to-substrate distance

在 Ar 气环境下，采用 XeCl 准分子激光进行烧蚀，可以得到不同靶衬间距下交叠区振荡曲线如图 4 所示。当峰值和相邻的谷值之差小于初始最高峰值和最低谷值之差的 10% 时，认为振荡达到稳定，定义相应谷底对应时间为振荡稳定时间。靶衬间距为 1 cm, 2 cm, 3 cm, 4 cm 和 5 cm 时，对应振荡稳定时间分别为 51.2  $\mu$ s, 44.8  $\mu$ s, 33.6  $\mu$ s, 54.7  $\mu$ s 和 62.1  $\mu$ s，显然，当靶衬间距为 3 cm 时，交叠区振荡稳定时间最短，因而所制备的纳米 Si 晶粒尺寸分布最均匀。

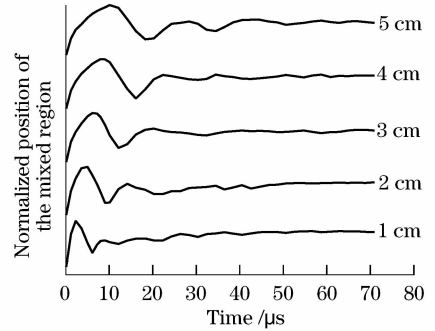


图 4 不同靶衬间距下交叠区的振荡情况

Fig. 4 Oscillation of the mixed region at the different target-to-substrate distance

根据“成核区”模型<sup>[9]</sup>，导致晶粒尺寸分布均匀的原因在于“成核区”范围较窄，而较窄的“成核区”产生平均尺寸较小的纳米晶粒。从而当靶衬间距为 3 cm 时，薄膜晶粒的平均尺寸最小。

### 5 结 论

在 10 Pa 的 Ar 气氛中，采用脉冲激光烧蚀沉积技术，制备了纳米 Si 薄膜，采用拉曼，XRD 以及 SEM 技术对样品的晶态成分、表面形貌等特性进行

了系统表征。通过不同靶衬间距下结果的比较,可以得出,选取3 cm的靶和衬底间距值时,所制备的薄膜晶粒尺寸分布最均匀,平均尺寸最小。这与 Monte Carlo 模拟结果相同。所得结果为实现晶粒尺寸均匀可控的纳米 Si 薄膜的制备提供了重要依据。

### 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 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  
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
- 3 W. Yu, B. Z. Wang, W. B. Lu *et al.*. Growth of nanocrystalline silicon films by helicon wave plasma chemical vapour deposition [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(7):1320~1322
- 4 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
- 5 T. Yoshida, S. Takeyama, Y. 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
- 6 Y. L. Wang, W. Xu, Y. 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**(1):9~13
- 7 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
- 8 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
- 9 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**(5):758~762
- 10 Wang Yinglong, Lu Lifang, Yan Changyu *et al.*. The laser ablated deposition of Si nanocrystalline film with narrow photoluminescence peak [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(12):5738~5741  
王英龙, 卢丽芳, 闫常瑜等. 具有窄光致发光谱的纳米硅晶薄膜的激光烧蚀制备[J]. *物理学报*, 2005, **54**(12):5738~5741
- 11 M. Han, Y. C. Gong, J. F. Zhou *et al.*. Plume dynamics during film and nanoparticles deposition by pulsed laser ablation [J]. *Phys. Lett. A*, 2002, **302**(4):182~189
- 12 M. Han, S. Kiyama, M. Muto *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**(1):302~308
- 13 Y. L. Wang, Y. L. Li, G. S. Fu *et al.*. 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**(2):245~248