

文章编号: 0258-7025(2010)03-0882-05

# 脉冲激光烧蚀法制备硅纳米颗粒及其光致发光特征

朱世伟 王磊 陈兴 屠海令 杜军

(北京有色金属研究总院先进电子材料研究所, 北京 100088)

**摘要** 脉冲激光烧蚀(PLA)法制备硅纳米颗粒的过程中,缓冲气体压力是影响纳米颗粒尺寸最主要的参数之一。研究通常认为,随着缓冲气体压力的增大,纳米颗粒的尺寸相应增大。经扫描电镜(SEM)观察和粒度统计分析发现,在 50~100 Pa 的氩气压力范围内,制备所得的硅纳米颗粒尺寸均匀,且随氩气压力增大而减小。结合实验参数对脉冲激光烧蚀法的动力学做理论分析,得出压力和硅纳米颗粒直径关系式,与实验结果吻合较好。对此系列硅纳米颗粒用 280 nm 光做室温光致发光(PL)测试,发现蓝紫光区的光致发光现象。在 50 Pa 气压下样品具有 372 nm 和 445 nm 的双峰结构,而在 70 Pa 和 100 Pa 气压下样品只有紫光区的明显峰,分别位于 379 nm 和 393 nm。该蓝紫光区的光致发光谱归结为硅纳米颗粒表面氧化层的表面态效应。

**关键词** 激光技术;硅纳米颗粒;光致发光;脉冲激光烧蚀;缓冲气体压力

中图分类号 TN249;TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103703.0882

## Synthesis and Photoluminescence of Silicon Nanoparticles Fabricated by Pulse Laser Ablation

Zhu Shiwei Wang Lei Chen Xing Tu Hailing Du Jun

(Institute of Advanced Electronic Materials, General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract** The buffer gas pressure is one of the most important parameters which influence the size of nanoparticles in the synthesized process by pulse laser ablation (PLA). Usually speaking, the size of nanoparticles increases with the increase of buffer gas pressure. In this report, according to the scanning electron microscopy (SEM) measurements and corresponding statistic results for particles size of about 10 nm, it can be obtained that, the size of silicon nanoparticles decreases with the increasing of the gas pressure in the range of 50~100 Pa, and a relative expression between the gas pressure and the size of the silicon nanoparticles can be given, which describes the experimental phenomenon properly. The photoluminescent (PL) properties of silicon nanoparticles are investigated by photoluminescence spectroscopy with a wavelength of 280 nm at room temperature, and the violet and blue emissions are gained. A double peak structure at 372 nm and 445 nm appears in the sample synthesized by the gas pressure of 50 Pa. While the gas pressure increases to 70 Pa or 100 Pa, the peak in blue region disappears and the peak in violet region shifts to 379 nm and 393 nm corresponding to the samples synthesized by gas pressure of 70 Pa and 100 Pa respectively. These photoluminescent emissions are attributed to the surface state effect from the oxidized layer at the surface of the silicon nanoparticles.

**Key words** laser technique; silicon nanoparticles; photoluminescence; pulsed laser ablation; buffer gas pressure

## 1 引 言

硅半导体材料在微电子领域有着举足轻重的地位,探索硅基发光材料是实现光电子集成和量子光电器件的关键<sup>[1]</sup>。目前,在硅基发光领域,除了早期

研究的多孔硅<sup>[2]</sup>,人们还发现了 Si/SiO<sub>2</sub> 镶嵌结构<sup>[3,4]</sup>和硅纳米颗粒<sup>[5]</sup>也具有很好的光致和电致发光特性。其中硅纳米颗粒尤其受到关注<sup>[5~8]</sup>,其特征较多孔硅更容易、更精确,且在室温可见光范围内

收稿日期:2009-05-09;收到修改稿日期:2009-06-04

作者简介:朱世伟(1984—),男,硕士研究生,主要从事硅光电子纳米材料的研究。E-mail:dengyu\_wsz@163.com

导师简介:杜军(1959—),男,博士,教授,主要从事纳米介电复合材料、光电子纳米材料、微电子功能薄膜材料的研究。

E-mail:dujun@grinm.com

的光致发光(PL)具有较高的发光效率。脉冲激光烧蚀(PLA)技术因完全无污染、加热速度快、周期短和操作简易等优点,被广泛应用于制备纳米结构材料,如 ZnO 薄膜<sup>[9]</sup>、钛酸锶钡薄膜<sup>[10]</sup>、掺铈硅制备薄膜<sup>[11]</sup>等。在 PLA 系统中充入惰性气体作为缓冲物质被应用于制备分散均匀的纳米颗粒,其中缓冲气体压力能显著地影响纳米颗粒尺寸的大小<sup>[12,13]</sup>。根据脉冲激光烧蚀法的动力学模型研究<sup>[14,15]</sup>,一般地,随着缓冲气体压力的增大,纳米颗粒的尺寸增大。但本文中却发现理论与实验结果不符。

早期,根据多孔硅发光特性,研究人员提出量子限制模型<sup>[2~6]</sup>和表面态模型来解释硅基纳米材料的发光机制<sup>[8,11]</sup>。其中纳米颗粒的表面结构和尺寸与光致发光性能之间的联系是这两种理论模型的焦点。相应的晶粒尺寸与发光特性之间的关系还未形成统一的认识<sup>[15]</sup>。特别是蓝紫光区的发光,一直是研究讨论的重要区域。

本文采用脉冲激光烧蚀法,利用氩气为缓冲气体,通过改变缓冲气压来制备尺寸均匀、分散的硅纳米颗粒,并研究缓冲气压对硅纳米颗粒的尺寸的影响,观测了硅纳米颗粒的室温光致发光现象。

## 2 实 验

硅纳米颗粒在 PLD-450 脉冲激光熔蚀系统中制备,制备腔室极限真空可达 $10^{-5}$  Pa。靶与步进电机相连,可匀速转动以保证激光对靶的均匀烧蚀。衬底安置在与靶位径向同轴位置,通过双步进电机控制衬底的伸缩与旋转。实验过程中衬底不加热。所用激光器为德国 Complex-Pro-205F 型 KrF 准分子脉冲激光器(波长为 248 nm,频率 1~50 Hz 可调,脉冲宽度 10~25 ns)。脉冲激光束以 45° 入射并聚焦到单晶硅靶(电阻率为 3000  $\Omega/\text{cm}$ )表面,聚焦斑点约为 2 mm<sup>2</sup>。

调整靶与衬底间的距离为 5 cm,激光能量设定为 300 mJ,频率为 1 Hz。以稳定流速为 50 sccm(标准状态下 50 mL/min)注入高纯氩气(纯度为 99.99%),通过调节真空阀,使系统内氩气缓冲气压分别维持在 100, 70 和 50 Pa。在不同的缓冲气压下烧蚀单晶硅靶 1 min,烧蚀产物沉积在 10 mm × 10 mm 的单晶硅衬底上。使用 Hitachi-S4800 型冷场发射枪扫描电镜(SEM)对硅单晶衬底上制备的样品进行观测,以研究硅纳米颗粒的表面形貌和尺寸,并结合 Image-Pro-Plus 粒度统计软件统计硅纳米颗粒的尺寸分布。采用 Fluorolog-Tau-3 型光谱仪(激发波长 280 nm)测量硅纳米颗粒的室温光致发光特征。

## 3 结果与讨论

对不同缓冲压力下制备的样品进行表面形貌观察,结果如图 1 所示。图 1(a)~(c)分别为 50, 70 和 100 Pa 氩气压下制备的硅纳米颗粒 SEM 照片,插入图为对应粒径统计分布。通常情况下,低压下激光烧蚀 Si 靶,最终在衬底上很容易获得致密平整的 Si 薄膜。最低氩压 50 Pa 下制备的纳米 Si 形貌如图 1(a)所示,尺寸较大的 Si 颗粒均匀分散。随着缓冲压力增加,在衬底上获得的纳米 Si 颗粒的面密度显著降低,并且伴随着纳米 Si 颗粒尺寸发生很大变化。图 1(b)和(c)中的 Si 纳米颗粒尺寸明显减小。根据粒度分布图,在 50, 70 和 100 Pa 下制备的硅纳米颗粒的尺寸分布分别为  $18.2 \pm 7.5$ ,  $8.7 \pm 4.0$  和  $7.4 \pm 3.0$  nm。从粒度分布数据也看到氩气压力增加,颗粒尺寸逐渐减小,尺寸分布范围也相应减小。关于激光烧蚀过程的颗粒形成动力学,普遍认为羽辉因膨胀而受到缓冲气体的限制所产生的复杂碰撞过程对于颗粒形成至关重要<sup>[15]</sup>。激光烧蚀硅靶过程中,羽辉粒子之间以及羽辉粒子和气体分子之间

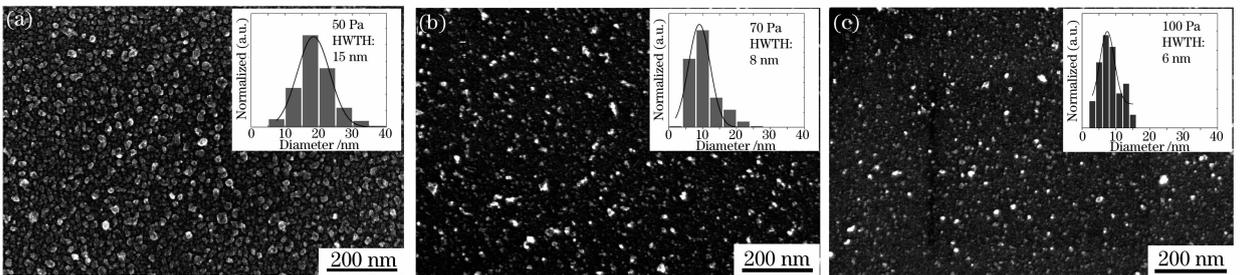


图 1 脉冲激光烧蚀法制备的硅纳米颗粒的 SEM 图和相应粒径统计分布图  
(插入图为对应粒径统计分布图)

Fig. 1 SEM images of the silicon nanoparticles synthesized by PLA

(the inserts in the top right corner of SEM images are their size distribution diagrams)

激烈碰撞,硅粒子逐渐凝聚生长,最后形成硅纳米颗粒。根据牵引模型<sup>[16]</sup>,氩气压力越高,碰撞的几率越大,从而生成的纳米颗粒应相应增大。然而本实验却发现,随着氩气压力的增大颗粒尺寸反而减小。考虑到形成过程中缓冲气体的重要性,将从缓冲气体的黏滞效应角度来分析这一特殊现象。

根据脉冲激光烧蚀过程动力学,生成的纳米颗粒在缓冲气体中受黏滞力的作用继续飞行。随着颗粒团聚长大,颗粒向前运动的速度急剧降低,最终导致纳米颗粒动能减小。实验中靶材和衬底的间距为50 mm,假定不同大小颗粒生长过程中前进的距离相对靶衬距可忽略不计,也就是近似考虑所有纳米颗粒的飞行距离皆为5 cm。将靶材法线设为 $x$ 轴,靶材表面设为原点。因激光能量相同,可近似认为生成颗粒的初始动量 $P_0$ 相等,即 $P_0 = mv_0$ ,且速率 $v = \partial x / \partial t$ 。根据斯托克斯公式,半径为 $R$ ,速率为 $v$ 的颗粒在氩气中受到的黏滞力为 $F = -6\pi\eta Rv$ ,其中 $\eta$ 为所处氩气环境下的黏滞系数。根据黏滞力可以导出速率方程和 $x(t)$ 方程为

$$\begin{cases} v(t) = v_0 \exp(-\beta t), & \beta = 6\pi\eta R/m \\ x(t) = \frac{v_0}{\beta} [1 - \exp(-\beta t)] \end{cases}, \quad (1)$$

式中 $m$ 为纳米颗粒的质量。从 $x(t)$ 可以得到纳米颗粒的最大飞行距离 $x_{\max}$ 为

$$x_{\max} = v_0 / \beta, \quad (2)$$

将(1)式中 $\beta$ 代入到(2)式中得到

$$\eta R = mv_0 / (6\pi \cdot x_{\max}). \quad (3)$$

假设 $x_{\max}$ 恰好等于靶材与衬底之间的距离,令到达衬底而动量刚好为0的纳米颗粒的尺寸为临界尺寸,则尺寸大于临界尺寸的纳米颗粒将到不了衬底,尺寸小于临界尺寸的纳米颗粒都能到达衬底,同时将残余动量消耗在衬底上。对于相同的初动量,由(3)式可得黏滞系数 $\eta$ 和半径 $R$ 成反比。而压力 $P \propto n_{Ar} \propto \eta$ ,则硅纳米颗粒的平均直径 $D$ 有关系式 $D \propto R \propto 1/P$ 。从 $P$ 和 $D$ 的关系可以看出,随着压力增大,能飞行到距离 $x_{\max}$ 的颗粒尺寸越小。以压力和平均直径为横纵坐标做散点图2,坐标轴采用自然对数坐标轴。对散点直线拟合处理,得斜率为-1.3,于是 $D \propto 1/P^{-1.3}$ ,理论分析对实验结果的拟合较好。根据拟合关系式 $D \propto 1/P^{-1.3}$ ,压力越大能飞行到距离 $x_{\max}$ 的颗粒尺寸越小,若考虑颗粒的尺寸是以平均直径 $D$ 为中心的正态分布(如图1的统计分布图中拟合曲线所示),则能够沉积在衬底上的颗粒数量是随着压力的增大而减小。

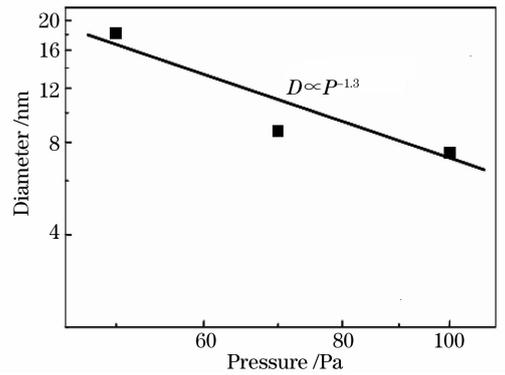


图2 氩气压力和硅纳米颗粒平均直径的关系图

Fig. 2 Diagram of the relationship between the argon gas pressure and the average diameter of silicon nanoparticles

对不同缓冲压力下制备的Si纳米颗粒进行光致发光性能测试。采用280 nm波长激光激发刚制备的硅纳米颗粒,观察不到明显的光致发光;将硅纳米颗粒在空气中放置10天后再测试,所得的室温光致发光谱如图3所示。从图3的PL谱可见,在50 Pa下制备的样品具有双峰结构,分别是位于紫外区的372 nm峰和位于蓝光区的445 nm峰。对在70 Pa和100 Pa制备下的样品,双峰光谱结构消失,仅有紫外区域峰,且峰值从50 Pa下的372 nm移到70 Pa下的379 nm和100 Pa下的393 nm,此峰表现出红移特性。

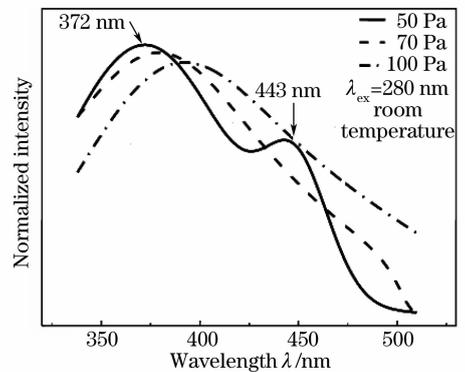


图3 不同氩气压力下制备的硅纳米颗粒的光致发光谱图

Fig. 3 PL spectra of the silicon nanoparticles synthesized at different argon gas pressure

从图1的粒径统计分布图可知,硅纳米颗粒的尺寸在5~18 nm,事实上硅材料需要尺寸小于5 nm才能体现出量子效应。各样品中也存在尺寸满足量子效应的纳米颗粒,然而数量极少。因此,对于刚制备的硅纳米颗粒无法观察到明显的光致发光,一是由于大部分的纳米颗粒尺寸太大以致不能发光;二是虽有满足量子效应所需尺寸的纳米颗粒,

但由于数量太少,产生的 PL 强度太弱难以观测出来。当样品放置空气中 10 天后,硅纳米颗粒表面受到空气中氧气的缓慢氧化,形成一个氧化层包裹纳米硅核的复合结构。氧化使得硅纳米核的尺寸减小,从而硅纳米颗粒的光致发光可能来源于量子尺寸效应。根据硅纳米颗粒的尺寸变化趋势,发光峰位与量子尺寸效应模型的计算并不相符<sup>[17]</sup>,而且随着颗粒尺寸减小,PL 峰却出现红移现象,也与量子限制效应模型结论相反<sup>[2~6]</sup>,因此量子限制效应模型不能解释该 PL 的特征。氧化后的样品才观察到明显的 PL,不难推出表面氧化层参与了发光。事实上,在硅纳米颗粒的表面氧化层中,存在较多的空位缺陷、悬挂键等。根据量子限制发光中心模型<sup>[8]</sup>,这些可统称为发光中心的空位缺陷和悬挂键,处于高能激发态,能够俘获电子或空穴。因此,发光可能来源于纳米硅核与氧化层中发光波长为 372 nm, 445 nm 的发光中心之间的复合受激辐射,但更可能是来源于硅纳米颗粒的表面效应。其激发过程可描述为:首先光激发产生于纳米硅核中,然后电子-空穴对转移到氧化层中或者氧化层与硅核的界面处的发光中心,再复合发出光子。不同的是 372 nm 的发光中心来源于氧空位<sup>[18, 19]</sup>,而 445 nm 归因于纳米颗粒表面氧化层的量子局域缺陷态<sup>[20]</sup>。

从图 3 可推知,445 nm 处的蓝光峰在 70 Pa 和 100 Pa 样品中大大减弱或消失了,另一紫外区域的峰发生红移。前面已经介绍,压力增大使得纳米颗粒尺寸减小,而颗粒尺寸越小,其表面原子张力越大,表面氧化层越容易形成,氧化层结构越容易稳定。稳定的氧化层使得其中的量子缺陷态减少,这可能是 445 nm 峰消失的主要原因。同时稳定的氧化层结构能限制氧空位的活动,使其处于较低的能态,当电子空穴弛豫到该能态上时,复合辐射的光子能量也相应减小,从而峰位发生红移。

## 4 结 论

采用 PLA 方法,通过改变缓冲气体氩气的压力,制备出尺寸均匀的硅纳米颗粒。经 SEM 观察与颗粒尺寸统计,发现硅纳米颗粒尺寸随氩气压力增大而减小,理论分析认为主要是缓冲气体黏滞力的影响使得压力和硅纳米颗粒平均直径近似为反比关系。刚制备的硅纳米颗粒并没观测到明显的光致发光,而在空气中放置 10 天后,发现具有明显的室温光致发光特征。其中 50 Pa 下的样品具有紫外区 372 nm 和蓝光区 445 nm 的双峰结构,至于 70 Pa 和

100 Pa 下的样品,445 nm 峰消失,而紫外区峰从 372 nm 红移到 70 Pa 下的 379 nm 和 100 Pa 下的 393 nm。经分析认为,硅纳米颗粒因平均尺寸较大所以难以观测到明显的 PL 特征,而缓慢氧化后的硅纳米颗粒由于表面氧化层的参与观测到明显的 PL;双峰结构都来源于硅纳米颗粒表面氧化层的发光中心的复合受激辐射。其中 445 nm 峰的消失以及另一峰的红移,可能受尺寸变化引起的氧化层结构变化所致。

**致谢** 感谢美国 Dow-corning 公司对本项目给予的资助。

## 参 考 文 献

- Xia Jianbai. The research of silicon photoluminescence [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, **19**(5):321~326  
夏建白. 硅发光研究[J]. *半导体学报*, 1998, **19**(5):321~326
- L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046~1048
- S. M. Prokes. Light emission in thermally oxidized porous silicon: evidence for oxide-related luminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(25):3244~3246
- Haojie Zhang, Longzhi Lin, Shaoji Jiang. Fabrication of nc-Si/SiO<sub>2</sub> structure by thermal oxidation method and its luminescence characteristics [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(4):332~334
- L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni *et al.*. Optical gain in silicon nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, **408**:440~444
- W. L. Wilson, P. F. Szajowski, L. E. Brus. Quantum confinement in size-selected, surface-oxidized silicon nanocrystals [J]. *Science*, 1993, **262**(5137):1242~1244
- V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux *et al.*. Rapid-thermal-oxidized porous Si—the superior photoluminescent Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(8):943~945
- G. G. Qin, Y. Q. Jia. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon [J]. *Solid State Commun.*, 1993, **86**(9):559~563
- Wang Zhaoyang, Hu Lizhong, Zhao Jie *et al.*. Effect of growth parameters of fabricating ZnO thin films by pulsed laser deposition on light emission characteristics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10):1371~1374  
王兆阳,胡礼中,赵杰等. 脉冲激光沉积方法制备 ZnO 薄膜生长参量对发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(10):1371~1374
- Wang Yanmin, Meng Haiwei, Wang Yan *et al.*. Dielectric and optical properties of Ba<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> TiO<sub>3</sub> 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
- Zhou Yang, Zhu Lizhi, Wang Yinglong *et al.*. Influence of Er-doping on nanocrystalline Si films morphology fabricated by pulsed laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34** (Suppl.):214~217  
周阳,褚立志,王英龙等. 掺铒对激光烧蚀制备纳米硅晶薄膜形貌的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(增刊):214~217
- N. Suzuki, T. Makino, Y. Yamada *et al.*. Structures and optical properties of silicon nanocrystallites prepared by pulsed laser ablation in inert background gas [J]. *Appl. Phys. Lett.*,

- 2000, **76**(11):1389~1391
- 13 Xu Bing, Song Renguo, Tang Puhong *et al.*. Preparation of silver nanoparticles colloid by pulsed laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11):1582~1588  
徐 兵, 宋仁国, 唐普洪 等. 脉冲激光烧蚀法制备 Ag 纳米粒子胶体[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11):1582~1588
- 14 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
- 15 C. Grigoriu, I. Nicolae, V. Ciupinaa *et al.*. Influence of the experimental parameters on silicon nanoparticles produced by laser ablation [J]. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2004, **6**(3): 825~830
- 16 J. Gonzalo, F. Vega, C. N. Afonso. Plasma expansion dynamics in reactive and inert atmospheres during laser ablation of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7-y}$  [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(12): 6588~6593
- 17 A. Zunger, L. W. Wang. Theory of silicon nanostructures [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **102**:350~359
- 18 Lin Jun, Yao Guangqing, Duan Jiaqi *et al.*. Ultraviolet light emission from porous silicon with its peak wavelength around 370 nm [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1995, **16**(12):947~950  
林 军, 姚光庆, 段家祗 等. 多孔硅发光峰位波长为 370 nm 的紫外光发射[J]. *半导体学报*, 1995, **16**(12):947~950
- 19 S. M. Prokes, W. E. Carlos, O. J. Glembocki. Defect-based model for room temperature visible photoluminescence in porous silicon [J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(23):17093~17096
- 20 T. Makino, N. Suzuki, Y. Yamada *et al.*. Mechanisms of visible photoluminescence from size-controlled silicon nanoparticles [C]. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, 737: 265~270