

外加氦气流下脉冲激光沉积制备纳米硅晶粒成核区宽度的计算

邓泽超 罗青山 丁学成 褚立志 梁伟华 陈金忠 傅广生 王英龙*

(河北大学物理科学与技术学院河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002)

摘要 在室温、10 Pa 氦气氛围中,采用脉冲激光沉积(PLD)技术,通过在烧蚀羽辉正上方距靶面不同位置垂直引入一束氦气流,在烧蚀点正下方与烧蚀羽辉轴线平行放置的衬底上沉积了一系列纳米 Si 晶薄膜。扫描电子显微镜(SEM)、拉曼(Raman)散射光谱和 X 射线衍射(XRD)谱检测结果均表明,纳米 Si 晶粒在距靶一定的范围内形成,其尺寸随与靶面距离的增加先增大后减小。在分析衬底上的晶粒尺寸及其位置分布的基础上,结合流体力学模型、成核分区模型、热动力学方程以及晶粒形成后的类平抛运动,计算得出了纳米 Si 晶粒的成核区宽度为 56.2 mm。

关键词 薄膜;纳米 Si 晶粒;成核区宽度;脉冲激光沉积;外加气流;类平抛运动

中图分类号 O 484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1007001

Calculation of Nucleation Region Width of Si Nano-Crystal Grains Prepared by Pulsed Laser Deposition with Extra Helium Gas Flow

Deng Zechao Luo Qingshan Ding Xuecheng Chu Lizhi Liang Weihua
Chen Jinzhong Fu Guangsheng Wang Yinglong

(Key Laboratory of Photo-Electricity Information Materials of Hebei Province,
College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract The crystalline Si films are prepared by pulsed laser deposition (PLD) in 10 Pa helium gas at room temperature. In experiments, substrates are located under ablated spot and paralleled to the axis of plume, at the same time, a vertical extra helium gas flow apart different distance from target surface is introduced above plume. The results of scanning electron microscope (SEM), Raman scattering and X-ray diffraction (XRD) indicate that nano-crystal grains formed in one area apart from target, the sizes first increase and then decrease with the addition distance from target surface. Size and position distribution of grains on substrates are analyzed. Combing with hydrodynamics model, nucleation division model, thermokinetic equation and rule of flat parabolic motion-like after formation of grains, nucleation region width of 56.2 mm is calculated through numerical calculations.

Key words thin films; Si nano-crystal grain; nucleation region width; pulsed laser deposition; extra gas flow; flat parabolic motion-like

OCIS codes 140.2180; 140.3550; 140.6810; 310.1860

1 引言

纳米 Si 晶粒由于具有独特的量子尺寸效应和发光特性^[1,2],在光电集成和微电子器件领域有着广阔的应用前景^[3],制备技术也随着科技的发展日趋成熟^[4~7]。近年来,为了制备理想尺寸的纳米晶

粒,实现其产业化应用,成核动力学逐渐成为研究的热点^[8,9]。在诸多研究方法中,脉冲激光沉积(PLD)技术以其独特的优势而被广泛应用,尤其是纳秒和飞秒脉冲激光,但二者成核机理却截然不同^[10]。采用纳秒激光沉积技术,需在一定压强的环境气体氛

收稿日期: 2011-05-09; **收到修改稿日期**: 2011-06-02

基金项目: 国家 973 计划前期研究专项(2011CB612305)、河北省自然科学基金(E2008000631, E2011201134)和河北省教育厅基金(2009308)资助课题。

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

* **通信联系人**。E-mail: hdwangyl@hbu.cn

围中完成,而在真空或较低压强下,无法直接制备得到纳米晶粒^[11]。飞秒激光则可以直接在真空环境中实现纳米晶粒的制备^[12,13]。采用纳秒激光沉积技术时,晶粒成核与长大过程受到诸如激光能量密度、环境气体种类、环境气体压强等多种人为可控因素影响,更便于人们从不同角度研究其动力学过程,因此多年来一直倍受青睐。1996年,Yoshida等^[14]提出了烧蚀Si原子在氩气中传输凝聚成核的流体力学模型。随后,Geohegan等^[15]通过时间分辨光致发光谱成像的方法证实了纳米晶粒是烧蚀Si原子在输运过程中通过与环境气体碰撞形成的。Makimura等^[16,17]在Geohegan等的研究基础上,通过引入第二束纳秒激光使形成的纳米晶粒分解,通过分析其等离子体辐射和光致发光谱进一步证实了Geohegan等的结论。2005年,Amoruso等^[18]通过飞秒激光沉积技术也进行了相关的研究。但上述研究结果只是证明了纳米晶粒是在空间传输过程中形成的观点,而并未对纳米晶粒在什么条件、什么位置形成、又是如何长大的过程进行深入讨论。2005年,Fu等^[19]首次提出了纳米Si晶粒成核分区模型的观点,认为存在成核区,并且其宽度直接决定着纳米晶粒的尺寸和均匀性。2011年,本课题组在氩气环境中,通过垂直于烧蚀羽辉方向引入外电场,在烧蚀点正下方、平行于羽辉轴线放置衬底的方法,基于不同电场强度下晶粒的传输动力学确定了成核区的范围^[20]。

本文在Yoshida等的流体力学模型和Fu等的成核分区模型基础上,在10 Pa氩气环境下通过引入垂直于烧蚀羽辉的外加气流,在与烧蚀羽辉轴线平行放置的衬底上沉积得到了一系列纳米Si晶薄膜。通过对纳米晶粒尺寸和位置分布进行统计,结合热动力学方程以及晶粒形成后的类平抛运动规律,利用迭代法对晶粒的成核区位置进行计算,得到了晶粒的成核区宽度。

2 实验方法

实验所用激光光源为脉宽15 ns,波长308 nm的XeCl准分子脉冲激光。光束通过透镜和石英窗口聚焦到高阻抗单晶Si(电阻率为3000 Ωcm)靶材表面,焦点为2 mm²。靶材安装在步进电机上,转速为8 r/min。在反应室真空度达到 2×10^{-4} Pa后充入高纯氩气(体积分数为99.9999%),压强始终维持在10 Pa。实验过程中,在烧蚀点正上方2 cm处、垂直于羽辉轴线引入一束同源氩气流,流量为25 ×

10^{-6} ,气流位置距靶面分别为1,2和3 cm。为了减小单晶硅衬底Raman散射谱和X射线衍射(XRD)本征谱线对分析结果的影响,衬底分别采用单晶Si(111)和普通玻璃,在烧蚀点正下方2 cm处、平行于羽辉轴线放置,实验装置如图1所示。实验过程中所有样品的制备都在室温下完成,激光能量密度为4 J/cm²,脉冲频率3 Hz。在单晶硅和玻璃衬底上的沉积时间分别为10 min和3 h,膜厚约为100 nm。

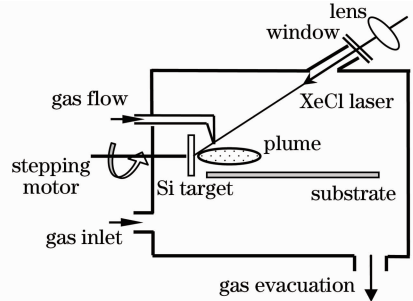


图1 脉冲激光沉积装置

Fig. 1 Schematic setup of pulsed laser deposition

由于实验过程中环境气压恒定不变,因此外加气流的引入并不影响晶粒的成核过程,只是增大了晶粒垂直向下的速度,使其传输到衬底的时间变短,同时影响了晶粒在衬底上的位置分布。

3 实验结果

由于气流的引入不影响纳米晶粒的成核过程,因此,选取距靶2 cm处引入气流的实验结果为例进行说明。其中单晶Si衬底上制备的样品形貌用扫描电镜(SEM)表征,玻璃衬底上制备的样品特性用Raman谱和XRD谱进行表征。结果如图2~4所示。

图2(a)~(h)分别为距靶表面9.8,10,20,30,40,50,61和61.2 mm处样品的SEM图,在(a)和(h)中,SEM图显示没有纳米Si颗粒形成,Raman谱和XRD谱检测结果也表明这两个样品中的薄膜为非晶Si薄膜。而从(b)~(g)的SEM图可以看出,薄膜中形成了尺寸比较均匀的纳米颗粒,并且在距靶一定范围内形成,且晶粒尺寸呈现出先增大后减小的规律,其中图中距靶30 mm处[图2(d)]颗粒尺寸最大。

由图3可以看出,随着与靶面距离的进一步增大,Raman谱的主峰位呈现出了先蓝移,后红移的特点,峰值分别为512.93,513.42,513.91,512.93,510.48和507.53 cm⁻¹。根据晶粒尺寸计算公式 $d=2\pi(B/w)^{1/2}$ 可知^[21],晶粒尺寸越大,谱线峰位越接近于单晶Si特征峰520 cm⁻¹。式中 d 表示晶粒

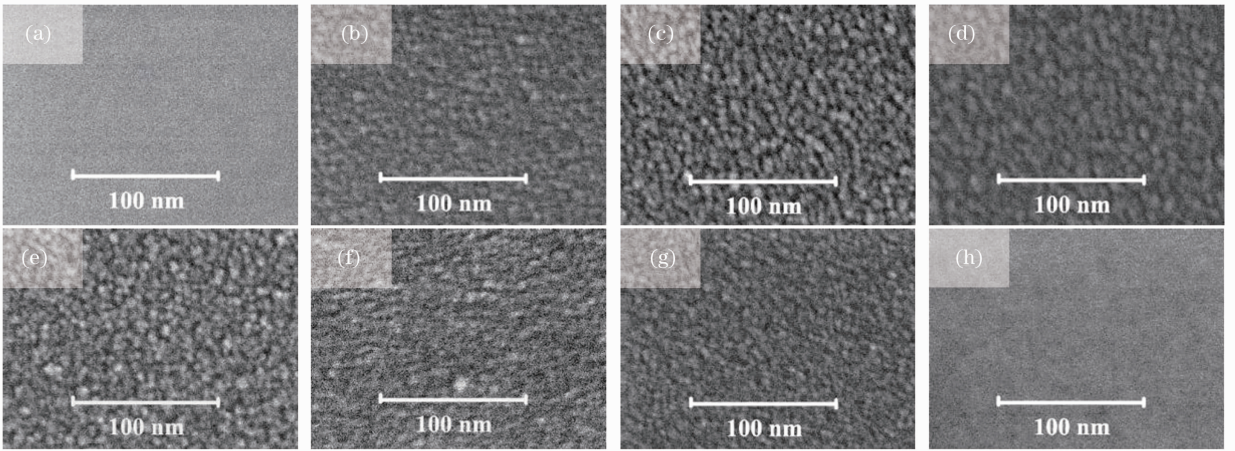


图2 在 2 cm 处引入气流时的 SEM 图

Fig. 2 SEM graphs of samples with extra gas flow at 2 cm to substrate

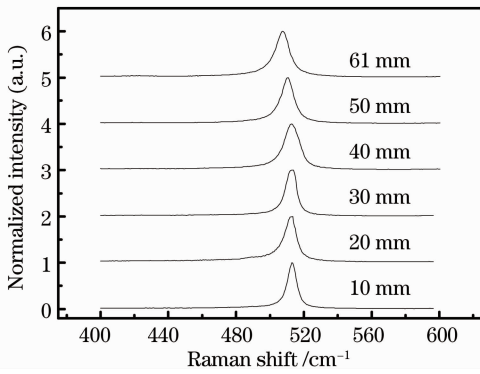


图3 在 2 cm 处引入气流时样品的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of samples with extra gas flow at 2 cm to substrate

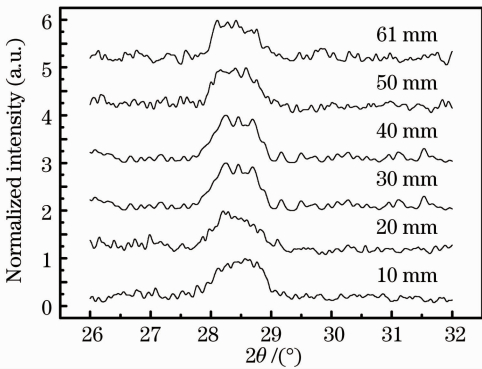


图4 在 2 cm 处引入气流时样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of samples with extra gas flow at 2 cm to substrate

直径, $B = 2 \text{ nm}^2/\text{cm}$ 为一常数, ω 为散射频移。因此,通过 Raman 谱不仅证明了纳米 Si 晶粒的形成,同时也表明随着与靶面距离的增加,晶粒尺寸先增大后减小,与 SEM 图的结果一致。图 4 的 XRD 谱线中,在 28° 附近,出现了一个非常明显的特征峰,

为晶态 Si(111) 的特征峰,且比相应的单晶 Si 特征峰要宽,也进一步证明了纳米晶粒已经形成。并且特征峰的半峰全宽也呈现出了先变窄后展宽的规律,对应 Raman 谱线依次为 0.994° , 0.984° , 0.875° , 0.889° , 0.897° 和 0.906° ,根据 Scherrer 公式 $d = k\lambda / (\beta \cos \theta)$ 可知^[22],晶粒尺寸越大,谱线半峰全宽越窄,同样证明了薄膜中晶粒尺寸随与靶面间距的增加先增大后减小,同时也验证了 SEM 和 Raman 谱的统计结果。式中 k 为常数, λ 为入射 X 射线的波长, β 为晶粒细化引起的衍射峰的宽化。

晶粒尺寸的这种变化规律是由于成核晶粒在空间传输过程中的生长率随与靶面距离的增加先增大后减小所致^[20]。本文认为,在激光能量密度不变的情况下,晶粒生长率受烧蚀粒子温度 T 、密度 n_{Si} 和环境气体密度 n_{He} (压强) 影响,即

$$V_g = V(T, n_{\text{Si}}, n_{\text{He}}),$$

由于环境气体压强不变, n_{He} 不变,烧蚀伊始形成的 Si 粒子,具有极高的温度和很大的动能,难以凝聚成核,此时生长率 V_g 可以视为零。随着烧蚀粒子的传输和与环境气体的碰撞,温度降低到本征 Si 的熔点以下后,开始凝聚成核并逐渐长大, V_g 由零开始增加,晶粒尺寸也相应变大。随着与靶距离增大,粒子温度逐渐降低,当达到某一温度值 (T_m) 时, V_g 不再增加,此时形成的晶粒尺寸将达到一个极大值 R_{max} ,此后随着温度的进一步下降, V_g 开始减小,晶粒尺寸也相应变小。当粒子温度降低至不足以提供纳米晶粒的结合能时,成核现象不再发生。因此晶粒是在距靶一定的范围内形成的,并且尺寸随与靶距离的增加先增大后减小。

4 成核区计算

众所周知,在室温、环境气氛条件下纳米 Si 晶粒的形成属于气相成核。晶粒在形成过程中,烧蚀原子通过碰撞使得自身的能量损耗,满足成核条件后凝聚形成纳米晶粒^[20]。根据 Yoshida 等^[14]建立的流体力学模型,烧蚀 Si 原子在气相空间做有阻尼的流体运动,阻尼系数为

$$a_{\text{Si}} = c s_{\text{Si}} \rho / 2,$$

式中 c 是比例常数, s_{Si} 是硅原子的碰撞截面, ρ 代表环境气体密度。晶粒形成的内聚能符合公式

$$G \propto \Delta T = m v^2 [1 - \exp(-2a_{\text{Si}} d / m)] / 2,$$

式中 G 代表晶粒的内聚能, ΔT 代表烧蚀粒子在环境气体中传输所损耗的能量, v 表示烧蚀粒子与靶距离为 d 时的速度, m 表示烧蚀产生的粒子总质量。根据热力学方程, 设 $kT = m_{\text{Si}} v_{\text{Si}}^2 / 2 = m_{\Delta} v_{\Delta}^2 / (2C)$, $m_{\text{Si}} / m_{\Delta} = (r_{\text{Si}} / r_{\Delta})^3$, 其中 k 是玻尔兹曼常数, m_{Si} , r_{Si} 分别表示 Si 原子的质量和半径, m_{Δ} , r_{Δ} 表示形成的纳米晶粒的质量和半径, C 是凝聚成核的 Si 原子和所形成的纳米晶粒之间的能量转换系数, v_{Si} 和 v_{Δ} 是成核 Si 原子在成核处的速度和成核后晶粒的速度。

令 $v_{\text{Si}} = \sqrt{v_{\text{Si}}^2}$, $v_{\Delta} = \sqrt{v_{\Delta}^2}$, 用 $v_{0\text{Si}}$ ^[23] 表示烧蚀产物自靶飞出的初始速度, 在 x_0 处形成纳米 Si 晶粒。

假设晶粒形成以后速度 v_{Δ} 方向与羽辉轴线平行, 同时在重力和外加气流的作用下做类平抛运动, 最终沉积在衬底上, 如图 5 所示。

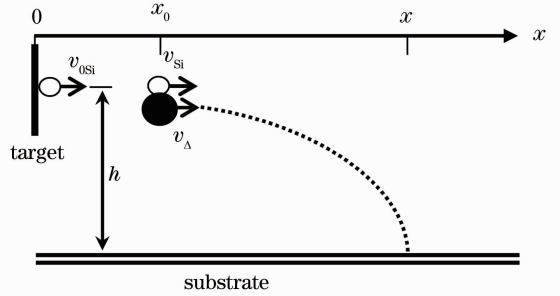


图 5 晶粒成核及运动示意图

Fig. 5 Schematic diagram of vapor nucleation and motion of grain

图 5 中 x 代表衬底上检测到纳米晶粒的实际位置, $h = 2 \text{ cm}$ 是衬底与烧蚀点的垂直距离。根据 Yoshida 等提出的流体模型公式 $v_{\text{Si}} = v_0 \exp(-ax / m_{\text{Si}})$ 和 $a_{\text{Si}} = c s_{\text{Si}} \rho / 2$, 可以推导出纳米晶粒在环境气体中的阻尼系数 $a_{\Delta} = [(r_{\Delta} + r_{\text{He}}) / (r_{\text{He}} + r_{\text{Si}})]^2 a_{\text{Si}}$ 。计算表明, 晶粒所受竖直方向的阻力与重力 ($m_{\Delta} g$) 相比, 可以忽略不计, 因此可以认为无气流作用时纳米晶粒做平抛运动, 可以得出形成纳米晶粒的位置 x_0 的表达式为

$$x_0 = x - C v_{0\text{Si}} \exp \left\{ - \left[1 - \frac{(r_{\text{He}} + r_{\Delta})^2 r_{\text{Si}}^3}{(r_{\text{He}} + r_{\text{Si}})^2 r_{\Delta}^3} \right] a x_0 / m_{\text{Si}} \right\} \sqrt{\frac{2h}{g}} \sqrt{\left(\frac{r_{\text{Si}}}{r_{\Delta}} \right)^3}. \quad (1)$$

引入气流后, 由于晶粒在输运过程中除受到向下的重力外, 还受到外加气流的作用力, 使得晶粒向下速度的大小与气流的速度相同。因此成核位置表达式为

$$x_0 = x - C v_{0\text{Si}} \sqrt{\frac{r_{\text{Si}}^3}{r_{\Delta}^3}} \exp \left[\frac{-(1-A) a_{\text{Si}} x_0}{m_{\text{Si}}} \right] \left\{ \frac{-2(gt + v_{\text{ag}}) / g + \sqrt{[2(gt + v_{\text{ag}}) / g]^2 - 4(t^2 - 2h/g)}}{2} - \frac{(x_0 - x_{\text{ag}})}{v_{0\text{Si}}} \right\}, \quad (2)$$

式中 v_{ag} 为引入气流的速度, x_{ag} 为引入气流的位置, $A = a_{\Delta} m_{\text{Si}} / (a_{\text{Si}} m_{\Delta})$, t 为晶粒成核伊始到运动至衬底所需的时间。由于晶粒的生长过程非常短, 为纳秒量级^[24, 25], 因此, 在本文成核区的计算过程中, 晶粒生长时间相对于其形成后做类平抛运动至衬底所需时间来说, 可以忽略不计。根据气流流量计算得出了外加氦气流速度为 $v_{\text{ag}} = 0.5 \text{ m/s}$ 。根据(2)式, 将三个不同位置引入气流的方程联立方程组, 通过 Matlab 编程, 利用迭代法计算得出了纳米晶粒的成核区宽度为 56.2 mm 。相对于在氩气环境中引入电场计算所得结果, 在氦气环境中成核区范围明显展宽, 这是由于所采用的环境气体种类(原子质量)

不同, 使得烧蚀粒子在传输碰撞过程中能量的损耗和转移效率也不同, 从而导致其成核区范围不同。

5 结 论

在室温条件下, 通过水平放置衬底, 在引入气流的情况下, 采用脉冲激光沉积方法制备得到了纳米 Si 晶粒, 通过对实验结果分析, 表明晶粒只在距靶一定范围内形成, 并且尺寸随着与靶面距离的增加先增大后减小。利用流体力学模型和成核分区模型, 根据热力学方程以及晶粒形成后的类平抛运动规律, 通过数值计算得到了纳米 Si 晶粒的成核区宽度, 为进一步研究纳米晶粒的成核和生长动力学

提供了参考。

参 考 文 献

- 1 I. S. Osborne. Tunable nanocrystalline lasers[J]. *Science*, 2002, **296**(5577): 2299
- 2 Zhang Rongjun, Chen Yiming, Zheng Yuxiang *et al.*. Research and progress of silicon luminescence [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 269~275
张荣君, 陈一鸣, 郑玉祥 等. 硅发光研究与进展[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 269~275
- 3 G. Masini, L. Colace, G. Assanto. Si-based optoelectronics for communications[J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2002, **89**(1-3): 2~9
- 4 H. S. Lee, S. Choi, S. W. Kim. Crystallization of amorphous silicon thin film by using a thermal plasma jet[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(14): 4070~4073
- 5 Zhu Shiwei, Wang Lei, Chen Xing *et al.*. Synthesis and photoluminescence of silicon nanoparticles fabricated by pulse laser ablation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 882~886
朱世伟, 王磊, 陈兴 等. 脉冲激光烧蚀法制备硅纳米颗粒及其光致发光特征[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 882~886
- 6 Wang Yinglong, Chu Lizhi, Deng Zechao *et al.*. Size-uniform and controllable Si nanoparticles obtained by regulating target-to-substrate distance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 989~992
王英龙, 褚立志, 邓泽超 等. 调整靶材间距实现纳米 Si 晶粒尺寸的均匀可控[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 989~992
- 7 I. Umez, Y. Nakayama, A. Sugimura. Formation of core-shell structured silicon nanoparticles during pulsed laser ablation[J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(9): 094318
- 8 S. R. Franklin, R. K. Thareja. Simulation of cluster formation in laser-ablated silicon plumes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(12): 123303
- 9 Deng Zechao, Luo Qingshan, Chu Lizhi *et al.*. Comparison of nucleation energy of nanoparticles Si formation in substrate heated and subsequent thermal anneal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(7): 4802~4806
邓泽超, 罗青山, 褚立志 等. 衬底加温和后续热退火法形成纳米硅晶粒成核势垒的比较 [J]. *物理学报*, 2010, **59**(7): 4802~4806
- 10 Reto Glaus, Ralf Kaegi, Frank Krumeich *et al.*. Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, **65**(9-10): 812~822
- 11 Y. L. Wang, Z. C. Deng, L. Z. Chu *et al.*. The difference of energies of Si atoms with single-crystalline, amorphous, free and nanoparticle configurations[J]. *Europhys. Lett.*, 2009, **86**(1): 15001~15005
- 12 S. Amoroso, R. Bruzzese, X. Wang *et al.*. Propagation of a femtosecond pulsed laser ablation plume into a background atmosphere[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4): 041503
- 13 T. Donnelly, J. G. Lunney, S. Amoroso *et al.*. Dynamics of the plumes produced by ultrafast laser ablation of metals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(4): 043309
- 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 D. B. Geohagan, A. A. Puretzky, G. Duscher *et al.*. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(23): 2987~2989
- 16 T. Makimura, T. Mizuta, K. Murakami. Formation dynamics of silicon nanoparticles after laser ablation studied using plasma emission caused by second-laser decomposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(11): 1401~1403
- 17 J. Muramoto, T. Inmaru, Y. Nakata *et al.*. Spectroscopic imaging of nanoparticles in laser ablation plume by redecomposition and laser-induced fluorescence detection [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(15): 2334~2336
- 18 S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese. Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(3): 033406
- 19 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
- 20 Y. L. Wang, C. Chen, X. C. Ding *et al.*. Nucleation and growth of nanoparticles during pulsed laser deposition in an ambient gas [J]. *Laser and Particle Beams*, 2011, **29**(1): 105~111
- 21 X. Y. Zhang, A. M. Wu, H. Y. Yue *et al.*. Preparation of P-type microcrystal Si:H films by ECR-PECVD [J]. *Materials Science Forum*, 2011, **675-677**: 1287~1290
- 22 A. L. Patterson. The scherrer formula for X-ray particle size determination[J]. *Phys. Rev.*, 1939, **56**(10): 978~982
- 23 Y. L. Wang, Y. L. Li, G. S. Fu. Relation between size-distribution of Si nanoparticles and oscillation-stabilization time of the mixed region produced during laser ablation [J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2006, **252**(2): 245~258
- 24 K. Gouriet, L. V. Zhigilei, T. E. Itina. Molecular dynamics study of nanoparticle evolution in a background gas under laser ablation conditions [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2009, **255**(10): 5116~5119
- 25 W. T. Nichols, G. Malyavanatham, D. E. Henneke *et al.*. Gas and pressure dependence for the mean size of nanoparticles produced by laser ablation of flowing aerosols[J]. *J. Nanopart. Res.*, 2000, **2**(2): 141~145