

doi:10.3788/gzxb20144312.1214004

电场条件下脉冲激光烧蚀制备纳米硅晶粒成核生长动力学研究

邓泽超, 胡自强, 丁学成, 褚立志, 秦爱丽, 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 氩气环境氛围中, 引入垂直于烧蚀羽辉轴线的外加直流电场, 采用脉冲激光烧蚀技术制备了一系列纳米硅晶薄膜, 衬底分布于以烧蚀点为圆心的弧形支架上. 扫描电子显微镜、喇曼散射谱和 X 射线衍射谱检测结果表明: 晶粒平均尺寸随着电压的增加逐渐变大, 且靠近接地极板处的晶粒尺寸比与之对称角度处的略大; 薄膜中晶粒面密度随着电压的增加先减小后增大而后再减小.

关键词:纳米晶粒; 成核生长动力学; 脉冲激光烧蚀; 外加电场

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)12-1214004-4

Dynamics of Growth and Nucleation for Si Nano-crystal Grains Prepared by Pulsed Laser Ablation in Electric Field

DENG Ze-chao, HU Zi-qiang, DING Xue-cheng, CHU Li-zhi, QIN Ai-li,
FU Guang-sheng, WANG Ying-long

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

Abstract: Si nano-crystal films were prepared by pulsed laser ablation in extra direct current electric field that vertical to plume axis in Ar gas of 10 Pa at room temperature. Substrates were fixed on the arc bracket with the ablation spot as the circular center. The morphology and composition of films were characterized by scanning electron microscopy graphs, Raman scattering spectra and x-ray diffraction spectra. It drew that the average size of grains increasing with the addition of voltage, and the size of grains near negative board bigger than those near positive board. The area density of grains decrease at first and then increase and decrease finally, furthermore, the distribution character changed from negative board to positive board.

Key words: Nano-crystal grain; Dynamics of nucleation and growth; Pulsed laser ablation; Extra electric field

OCIS Codes: 140.3538; 040.6040; 160.4236

0 引言

近年来,随着纳米技术的飞速发展,纳米硅晶粒和纳米硅晶薄膜在微电子技术^[1]、太阳能电池^[2]和生物医学^[3]等领域的应用也越来越广泛.与此同时,相关器件的性能改善和效率提高对晶粒尺寸以及薄膜面密度提出了更高要求,但由于晶粒成核生长动力学过程本质尚不是很清楚,较难实现理想尺寸纳米晶粒和均匀

面密度薄膜的制备.因此,深入了解和掌握这一动力学过程,成为当前推动纳米硅技术发展应用的关键问题.在诸多研究方法中,纳秒脉冲激光烧蚀(Pulsed Laser Ablation, PLA)技术以其具有加热速度快、蒸汽浓度高、样品表面玷污小和保真性好等优点而被广泛采用.由于采用该方法在真空环境中无法制备得到纳米晶粒^[4],因此需要环境气体或外力等条件的引入,而诸如环境气体种类^[5]、配比^[6]、压强^[7]、衬底温度^[8]、外加电

基金项目:国家重点基础研究发展计划前期专项基金(No. 2011CB612305)、河北省自然科学基金(No. E2012201035、A2015201217)和河北省高等学校科学研究项目(No. Q2012084)资助

第一作者:邓泽超(1978—),男,讲师,硕士,主要研究方向为纳米材料. Email: dengzechao@hbu.cn

收稿日期:2014-05-09; **录用日期:**2014-06-20

<http://www.photon.ac.cn>

压^[9]等条件的改变则直接影响着纳米晶粒的成核和生长过程,掌握这些参量条件变化所产生的影响,将有助于深入研究晶粒的成核生长动力学过程,为制备理想尺寸纳米晶粒和均匀面密度薄膜提供参考。

本文采用PLA技术,在室温、10 Pa氩气条件下,引入垂直于烧蚀羽辉轴线的外加直流电场,通过改变电压和衬底与烧蚀点的角度制备得到一系列纳米硅晶薄膜,结合薄膜中晶粒尺寸和面密度分布情况,对电场条件下纳米晶粒成核生长动力学过程进行了分析。

1 实验方法

实验所用激光光源是波长为308 nm、脉冲宽度为15 ns的XeCl准分子脉冲激光。环境保持为室温,在反应室真空度低于 2×10^{-4} Pa后,充入高纯Ar(纯度为99.999%)作环境气体,压强保持为10 Pa。靶材为高阻抗单晶硅(电阻率为 $3\,000 \Omega \cdot \text{cm}$),安装在可匀速转动的步进电机上,转速为6 r/min,聚焦后的激光烧蚀焦点面积为 2 mm^2 。为了减小单晶硅衬底喇曼和X射线衍射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,置于以烧蚀点为圆心、半径为2.5 cm的弧形支架上,实验过程中支架和衬底位置固定不变。设羽辉轴线处为 0° ,位于轴线上方的衬底与轴

线的夹角为正、下面的夹角为负,角度为 $-50^\circ \sim 50^\circ$ 。电极板平行于烧蚀羽辉轴线放置,上下极板间距与弧形支架直径相等,电压为 $0 \sim 125 \text{ V}$,上极板接电源正极,下极板接地。实验装置如图1。实验过程中,激光能量密度为 4 J/cm^2 ,脉冲频率为3 Hz。

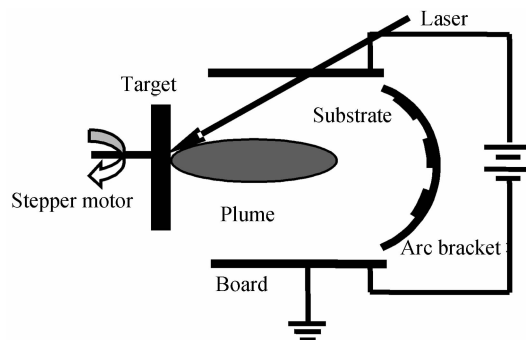


图1 脉冲激光烧蚀装置

Fig. 1 The schematic diagram of pulsed laser ablation

2 实验结果

单晶硅衬底上制备的样品形貌用扫描电子显微镜表征,玻璃衬底上制备的样品特性用喇曼散射谱和X射线衍射谱进行表征,实验结果以外加50 V电压为例进行分析说明,如图2~图4。

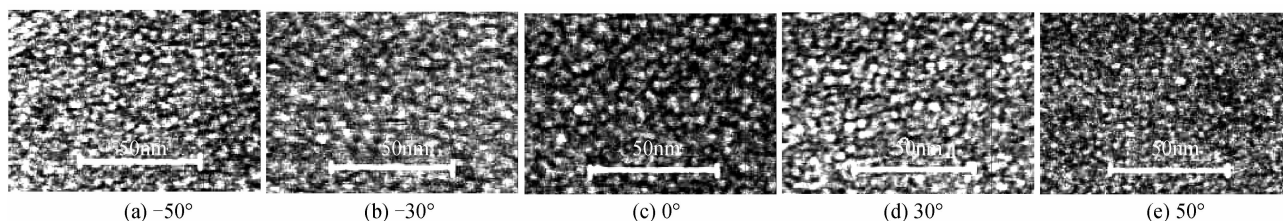


图2 50 V下不同角度样品扫描电子显微镜图

Fig. 2 SEM graphs of samples with different angles under 50 V

图2(a)~(e)分别为衬底位于 -50° 、 -30° 、 0° 、 30° 和 50° 时所沉积样品的扫描电子显微镜图像,由图可以明显看出,薄膜中形成了尺寸比较均匀的纳米颗粒。颗粒平均尺寸依次为5.4、5.8、6.2、5.6和5.1 nm,并

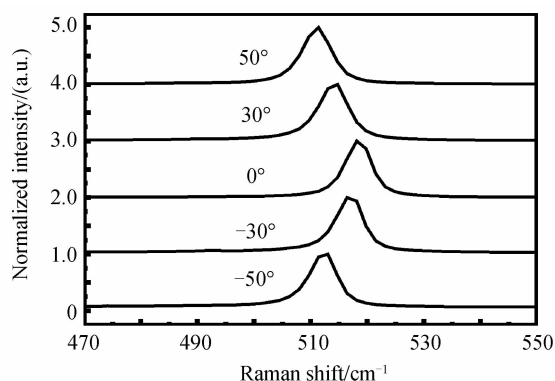


图3 50 V下不同角度样品的喇曼散射谱

Fig. 3 Raman spectra of samples with different angles under 50 V

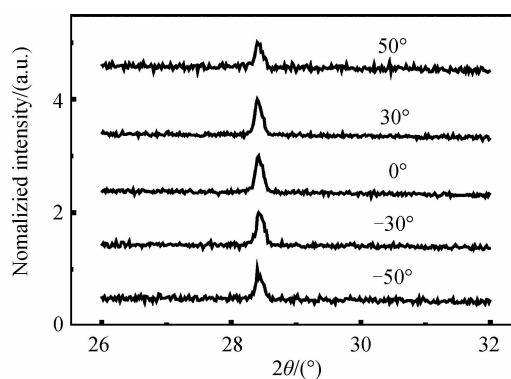


图4 50 V下不同角度样品的X射线衍射谱

Fig. 4 XRD spectra of samples with different angles under 50 V

且基本上以羽辉轴线为轴呈对称分布,且位于 0° 位置颗粒尺寸最大。

对沉积在玻璃衬底上的样品进行喇曼散射谱和X射线衍射谱表征结果如图3、图4。对应于衬底角度为

-50° 、 -30° 、 0° 、 30° 和 50° 时,相应的喇曼谱线峰位分别位于 513.06 、 516.45 、 518.14 、 514.76 和 511.37 cm^{-1} ,均接近单晶硅的特征峰 520 cm^{-1} ,这表明样品中的纳米颗粒为晶态.同时,从峰位的偏移情况可以得出,随着角度的变化,谱线峰位先右移,在 0° 时达到最大,然后左移.根据晶粒尺寸计算公式 $d=2\pi(B/\omega)^{1/2}$ ^[10]可知,晶粒尺寸越大,谱线峰位越接近于单晶硅特征峰.即样品中形成的纳米晶粒平均尺寸随着与羽辉轴夹角绝对值的增大而减小,在羽辉的轴线位置平均尺寸达到最大值,这与扫描电子显微镜图像的统计结果一致.上述公式中的 d 表示晶粒直径, $B=2\text{ cm}^{-1}\cdot\text{nm}^2$ 为一常量, ω 为散射频移.

样品的X射线衍射谱中,在 28.4° 附近出现了一个明显的特征峰,这是Si(111)晶态峰.谱线半高全宽随着角度变化先减小后增大.根据Scherrer公式 $d=k\lambda/\beta\cos\theta$ ^[11]可知,晶粒尺寸越大,谱线半高全宽越窄,也验证了喇曼散射谱和扫描电子显微镜的统计结果.公式中的 k 为常量, 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.

对不同角度、不同电压下晶粒尺寸和面密度的统计结果如图5、图6.根据结果分析可知,电场的引入并

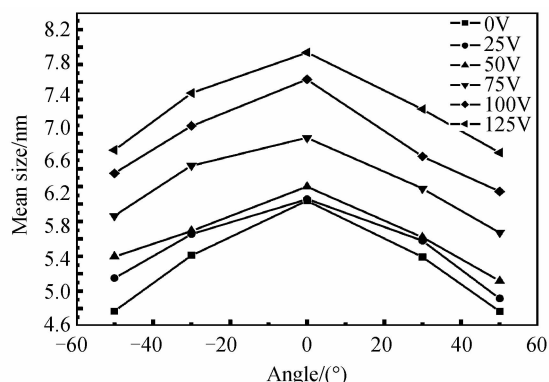


图5 不同角度、不同电压下晶粒尺寸分布

Fig. 5 Size distribution of grains with different angles and voltages

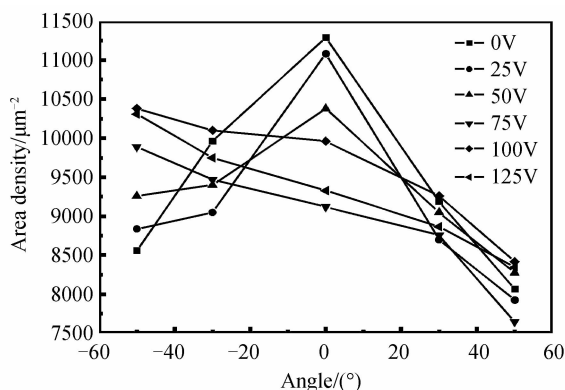


图6 不同角度、不同电压下薄膜面密度分布

Fig. 6 Area density distribution of grains with different angles and voltages

未改变晶粒尺寸基本对称分布的规律,随着电压的增加,相同角度衬底上晶粒平均尺寸逐渐增大,并且随着电压的增加变化越来越明显,而且在负角度位置形成的纳米晶粒尺寸都比与之对称的正角度处晶粒尺寸略大,统计结果如图5.在电压较低时,薄膜中晶粒面密度也基本以羽辉轴线为轴对称分布,其中轴线位置最大.当电压继续增大时,不再呈对称分布,相对于正极板位置,位于接地极板处面密度迅速变大,并呈现出先增大后减小的特点,统计结果如图6.

3 实验结果分析

采用纳秒脉冲激光烧蚀技术,当激光烧蚀硅靶后,喷射而出的烧蚀粒子具有很高的速度和能量,烧蚀粒子此时无法凝聚成核.根据成核分区模型理论^[12],烧蚀粒子需在传输过程中通过与环境气体原子及其他粒子碰撞损耗能量,当热运动温度低于单晶硅熔点后,才能成核并长大形成纳米晶粒,成核过程符合热动力学方程 $k_B T = m_{\text{Si}} v_{\text{Si}}^2 / 2 = m_{\text{nc}} v_{\text{nc}}^2 / 2C^2$.其中 k_B 是波尔兹曼常量, m_{Si} 表示硅的原子质量, m_{nc} 表示形成的纳米晶粒的质量, C 是凝聚成核的硅粒子和所形成的纳米晶粒之间的能量转换系数, v_{Si} 和 v_{nc} 是硅粒子的成核速度和所形成晶粒的速度.根据Yoshida模型理论^[6],晶粒尺寸与烧蚀粒子能量的损耗成正比,也就是说粒子能量损耗越大,形成的晶粒尺寸也越大,用公式表示为 $G \propto \Delta E = mv^2/2 [1 - \exp(-2\alpha_{\text{Si}}d/m)]$,其中 G 代表晶粒的内聚能, ΔE 代表烧蚀粒子在碰撞过程中所损耗的能量, v 表示烧蚀粒子与靶面距离为 d 时的速度, α_{Si} 表示烧蚀硅粒子在环境气体中的阻尼系数, m 表示单个脉冲烧蚀产生的粒子总质量.由上述理论可知,只有初始热运动温度高于单晶硅熔点的烧蚀粒子,才可能通过碰撞积聚内聚能而成核形成纳米晶粒,但由于烧蚀粒子的速度呈麦克斯韦分布^[13],因此并不是所有的粒子热运动温度都高于成核温度 T ,也就是说,不是所有的烧蚀粒子都能成核.

引入外加电场以后,晶粒尺寸和面密度分布随电压变化是由烧蚀羽辉中粒子种类和荷电特性所导致.由实验得知,烧蚀羽辉并不是由单一种类的粒子组成,而是由硅原子和带正电的硅离子、以及带负电的电子组合而成^[9](由于电子质量远小于硅原子和离子质量,碰撞过程中不予考虑).在电场力的加速作用下,离子沿着电场强度的方向具有一定的速度.电场强度越大,加速度和速度也越大,导致其在传输过程中与环境气体和其他烧蚀粒子碰撞加剧,能量损耗增加,晶粒尺寸变大.实验结果同时表明,电场的引入并未改变晶粒尺寸基本对称分布的规律,这是由于烧蚀羽辉形状类似椭球^[14],在轴线位置,无论是烧蚀粒子的速度还是密度,都比其他角度处的大,尽管荷电离子会在电场作用

下沿电场方向运动,但还有大量的原子存在,它们的运动不受电场力影响,使得在轴线位置的粒子数量仍较其他位置处多,根据 Yoshida 成核理论公式可知,在轴线处的粒子碰撞更剧烈、成核率更高,粒子能量损耗更大,因此晶粒尺寸相对较大.晶粒尺寸在接地极板附近比与之对称的正极板附近略大,是由于荷电离子在电场作用下,向接地极板加速运动,使得其在接地极板附近的碰撞程度加剧所致.由于电场力远大于重力,重力作用忽略不计.

对于初始速度较小的荷电离子,当外加电压较小时,离子所受的电场力也很小,速度变化不大,根据 $k_B T = m_{Si} v_{Si}^2 / 2 = m_{nc} v_{nc}^2 / 2C^2$ 可知,粒子的热运动温度 T 变化也不大,此时只有一小部分初始热运动温度接近单晶硅熔点的离子会在电场力作用下满足成核条件,形成纳米晶粒.但仍有许多初始速度更小的粒子热运动温度 T 不能达到成核条件,同时较小的电场对荷电晶粒运动的影响也很小.所以外加电压比较小时,对面密度分布影响不大,与未引入电场时分布类似;但由于晶粒尺寸随电压的增加逐渐增大,因此,在参与成核粒子数量变化不大的情况下,面密度略有下降.继续增大电压,使得原来不能成核的一些荷电离子加速度和速度进一步变大,使其热运动温度达到了成核条件,从而使得参与成核的粒子数量越来越多,碰撞也更加剧烈,导致晶粒尺寸继续变大,与此同时,成核长大的荷电晶粒在强电场的作用下,会加速向接地极板方向运动,使得接地极板附近衬底上晶粒面密度增加,且整体不再呈对称分布,从而出现了结果中晶粒尺寸增大的同时,面密度反而变大的情况.但由于单脉冲烧蚀产物总量一定,随着电压的增加,参与成核的离子数量会达到一个饱和状态,在晶粒尺寸持续增大的情况下,面密度则相应减小.从图 6 可以看出,在正极板附近衬底上的晶粒面密度变化并不明显,主要是由于烧蚀粒子中还存在许多硅原子,使得一部分成核晶粒不带电,不受电场影响所致.

4 结论

在室温、10 Pa 氩气环境氛围中,采用脉冲激光烧蚀技术,通过引入外加直流电场,在改变衬底与烧蚀点夹角的情况下,沉积制备了一系列纳米硅晶薄膜,通过薄膜中晶粒尺寸和面密度空间分布的规律,从晶粒成核生长动力学的角度对实验结果进行了分析研究.实验结果表明,引入外加电场以后,可以通过改变电压,在空间不同位置沉积不同尺寸、不同面密度的纳米晶粒,同时,电场的引入也有效提高了晶粒的成核率.这将有助于深入研究纳米晶粒成核生长动力学过程,为制备理想尺寸的纳米晶粒和均匀面密度薄膜提供

参考.

参考文献

- [1] KIM K, PARK J H, DOO S G, *et al.* Generation of size and structure controlled Si nanoparticles using pulse plasma for energy devices[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(14): 4184-4187.
- [2] MASINI G, COLACE L, ASSANTO G. Si-based optoelectronics for communications[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2002, **89**(1-3): 2-9.
- [3] OUYANG Z, PILLAI S, BECK F, *et al.* Effective light trapping in polycrystalline silicon thin-film solar cells by means of rear localized surface plasmons [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(26): 261109-1-3.
- [4] WANG Ying-long, DENG Ze-chao, CHU Li-zhi, *et al.* The difference of energies of Si atoms with single-crystalline, amorphous, free and nanoparticle configurations [J]. *Europhysics Letters*, 2009, **86**(1): 15001-15005.
- [5] WANG Ying-long, DENG Ze-chao, FU Guang-sheng, *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.
- [6] YOSHIDA T, TAKEYAMA S, YAMADA Y, *et al.* Nanometer sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, **68**(13): 1772-1774.
- [7] DENG Ze-chao, LUO Qing-shan, DING Xue-cheng, *et al.* Pressure threshold and dynamics of nucleation for Si nano-crystal grains prepared by pulsed laser ablation [J]. *Acta Physics Sinica*, 2011, **60**(12): 126801-126805.
邓泽超,罗青山,丁学成,等. 脉冲激光烧蚀制备纳米 Si 晶粒成核气压阈值及动力学研究[J]. *物理学报*, 2011, **60**(12): 126801-126805.
- [8] DENG Ze-chao, LUO Qing-shan, DING Xue-cheng, *et al.* Calculation of nucleation region width of Si nano-crystal grains prepared by pulsed laser deposition with extra helium gas flow [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(10): 1007001-1-5.
邓泽超,罗青山,丁学成,等. 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[J]. *中国激光*, 2011, **38**(10): 1007001-1-5.
- [9] JUNICHI M, IPPEI S, YOSHIKI N, *et al.* Influence of electric field on the behavior of Si nanoparticles generated by laser ablation[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(6): 751-753.
- [10] ZHANG Xue-yu, WU Ai-min, YUE Hong-yun, *et al.* Preparation of P-type microcrystal Si: H films by ECR-PECVD[J]. *Materials Science Forum*, 2011, **675-677**: 1287-1290.
- [11] PATTERSON A L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination[J]. *Physics Review*, 1939, **56**(10): 978-982.
- [12] FU Guang-sheng, WANG Ying-long, CHU Li-zhi, *et al.* The size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation in pure He, Ar or Ne gas [J]. *Europhysics Letters*, 2005, **69**(5): 758-762.
- [13] LEONID V Z, BARBARA J G. Velocity distribution of molecules ejected in laser ablation [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**(4): 551-553.
- [14] HARILAL S S, BINDHU C V, TILLACK M S, *et al.* Internal structure and expansion dynamics of laser ablation plumes into ambient gases[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(5): 2380-2388.