

具有窄光致发光谱的纳米 Si 晶 薄膜的激光烧蚀制备*

王英龙¹⁾ 卢丽芳¹⁾ 闫常瑜¹⁾ 褚立志¹⁾ 周 阳¹⁾ 傅广生¹⁾ 彭英才²⁾

1) 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2) 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2005 年 1 月 14 日收到, 2005 年 4 月 25 日收到修改稿)

采用 XeCl 脉冲准分子激光器, 在 10 Pa 的 Ar 气环境下, 烧蚀高阻单晶 Si 靶, 分别在距靶 3 cm 的玻璃和单晶 Si 衬底上制备了纳米 Si 薄膜. 相应的 Raman 谱和 x 射线衍射谱均证实了薄膜中纳米 Si 晶粒的形成. 扫描电子显微镜图像显示, 所形成的薄膜呈均匀的纳米 Si 晶粒镶嵌结构. 相应的光致发光峰位出现在 599 nm, 峰值半高宽为 56 nm, 与相同参数下以 He 气为缓冲气体的结果相比, 具有较窄的光致发光谱, 并显示出谱峰蓝移现象.

关键词: 纳米 Si 晶粒, 脉冲激光烧蚀, 薄膜形貌, 光致发光

PACC: 6146, 6150J

1. 引 言

纳米 Si(nc-Si)晶薄膜明显的量子发光效应^[1]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^[2,3]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^[4]. 为了在靶与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. 在先前的有关 PLA 制备纳米 Si 晶粒的工作中, He 是一种普遍采用的环境气体^[5-7], 其光致发光(PL)谱的半高宽大于 200 nm. 由于纳米 Si 晶粒的尺寸均匀性是影响 PL 谱宽度的重要因素, 制备尺寸均匀、PL 谱峰相对较窄的纳米 Si 晶粒是实现 Si 激光器的关键. 在为数不多的以 Ar 为环境气体的工作中, 多集中在对 PLA 中纳米 Si 晶粒的形成和传输动力学过程的研究^[8,9]或减少大颗粒的形成^[10], 且多在高于 100 Pa 的 Ar 气压下进行. 结果表明, 环境气体原子质量对所形成的等离子体羽的限制起着重要作用, 原子质量大的环境气体有利于减少大颗粒, 并能形成均匀稳定的等离子体羽. Chen 等^[11]以 Ar 作为环境气体, 并在 0.13—133 Pa 的条件下实验研究了纳米 Si

薄膜的发光特性. 文献[11]指出, 峰位随气压在 590—689 nm 间的发光由晶粒的量子限制效应支配, 而峰位固定在 480 nm 的发光与 SiO_x/Si 界面态相关. 由于该工作采用 10 Hz 的激光脉冲重复率, 沉积时间为 60 min, 较长的沉积时间导致薄膜中纳米晶粒间发生很明显的团聚现象, 形貌分析中很难分辨其晶粒尺寸的均匀性. 另外, 该实验中靶与衬底间的距离为 6 cm, 所沉积薄膜的由量子限制效应导致的发光峰宽度约为 200 nm.

为了得到尺寸分布较均匀、PL 峰较窄的纳米 Si 晶粒, 本工作调整靶与衬底间的距离以及沉积时间, 在 10 Pa 的 Ar 气环境下制备了纳米 Si 薄膜, 对其晶态成分、微结构以及 PL 特性进行了系统研究, 并与相同参数下以 He 做环境气体的结果进行了比较.

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, 其激射波长为 308 nm, 输出脉冲宽度为 15 ns, 脉冲重复频率为 1 Hz, 激光能量密度为 4 J/cm². 当真空反应室的真空度抽至 2×10^{-4} Pa 后, 充入所需的情性气体 Ar. 在 Ar 环境气氛下, 于玻璃或单晶 Si 衬底上沉积纳米 Si 薄膜, 激光烧蚀电

* 河北省自然科学基金(批准号: E2005000129, 500084)资助的课题.

阻率为 $3000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯单晶 Si 靶,衬底与靶之间的距离保持为 3 cm. 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 (XRD) 谱仪 (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 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 PL 谱仪对制备的样品进行测量,分别给出纳米 Si 晶薄膜的表面形貌和发光特性.

在 1—500 Pa 间改变环境气压,得到了薄膜生长速率^[12]、薄膜形貌以及平均晶粒尺寸^[13]随气压的变化规律. 结果发现,当 Ar 气压低于 50 Pa 时,所制备样品表现为纳米 Si 晶粒镶嵌的薄膜结构. 随着 Ar 气压的增大,出现与 Kabashin 等^[7](以 He 作为环境气体)结果相类似的类网状形貌区域,并且纳米 Si 晶粒的平均尺寸先增大后减小. 为了便于研究薄膜中纳米 Si 晶粒的尺寸分布,实验中我们选取 10 Pa 为典型的环境气压.

3. 实验结果及讨论

对在玻璃衬底上沉积的纳米 Si 膜进行了 Raman 谱和 XRD 谱测量,其结果分别示于图 1 和图 2 中. 由图 1 可见,薄膜的 Raman 谱峰位于 508.78 cm^{-1} 附近,偏离了单晶 Si 峰 (520 cm^{-1}). 在薄膜的 XRD 谱中,出现了明显的 S(111)(220)和(113)峰,与相应单晶 Si 峰相比,存在谱峰展宽现象. 这均表明薄膜中已经形成了纳米 Si 晶粒.

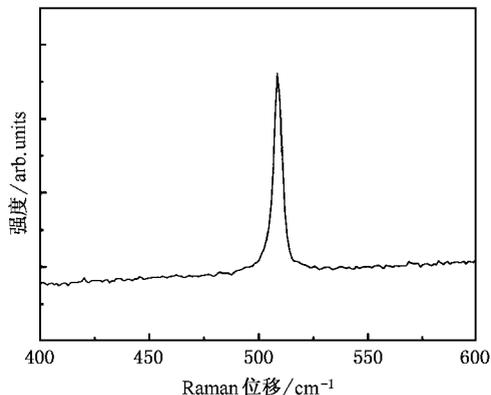


图 1 在 Ar 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 Raman 谱

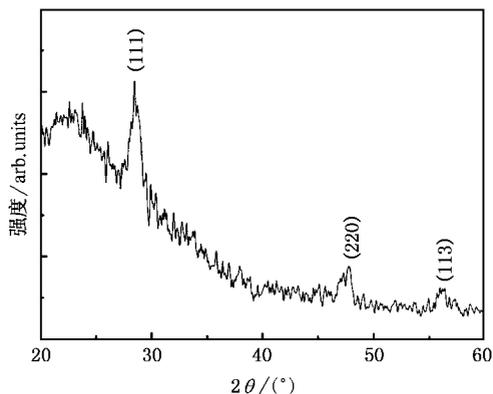


图 2 在 Ar 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 XRD 谱

图 3 给出了单晶 Si 衬底上样品的 SEM 图像. 从图 3 可以看出,所获得的薄膜为纳米晶粒的镶嵌结构. 对图像中超过 100 个晶粒的统计表明,晶粒平均尺寸约为 10.84 nm.

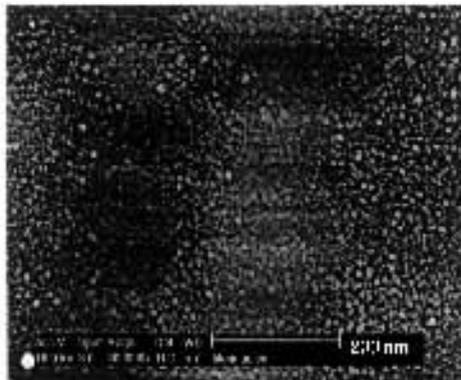


图 3 在 Ar 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 SEM 图像

以波长为 375 nm 的氙灯做激发光源,所测得样品的归一化 PL 谱如图 4 所示. 从图 4 可以看出,发

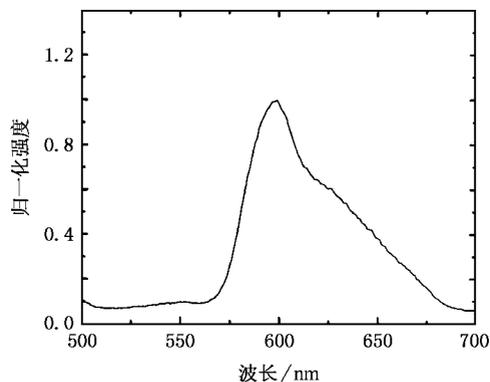


图 4 在 Ar 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 PL 谱

光峰位在 599 nm, 属晶粒的量子限制效应发光范畴, 而其半高宽为 56 nm.

为了便于比较, 我们在其他实验参数不变的情况下, 将环境气体换为 He 气, 制备了纳米 Si 薄膜. 对所得薄膜进行了 Raman 谱、SEM 和 PL 谱测量, 结果分别如图 5、图 6 和图 7 所示. 图 5 显示所得薄膜的 Raman 谱峰位于 515.23 cm^{-1} 处, 比 Ar 为环境气体情况下相应数值要大, 说明与 Ar 为环境气体情况相比, 在 He 气氛下所形成的纳米 Si 晶粒平均尺寸大. 由图 6 可以看出, 晶粒尺寸集中分布在大小两个范围. 将图 6 与图 3 比较可知, 在 Ar 气环境下所制备的 Si 薄膜, 晶粒尺寸分布比 He 气环境下制备的更均匀, 且平均尺寸更小. 我们认为, 图 6 和图 3 的 SEM 图像中应当包含有尺寸更小的纳米 Si 晶粒. 由图 7 所示的 PL 谱可以看出, 发光峰位于 601 nm, 半高宽为 76 nm. 我们还注意到, 在波长为 623 nm 附近, 存在一个“肩峰”. 由于纳米 Si 晶粒的尺寸影响了其光致发光的波长^[14,15], 所以我们认为“肩峰”的出现, 有可能是因为纳米 Si 晶粒尺寸集中分布在两个范围所致. 另外, 与相同参数下在 He 气环境下制备样品的 PL 谱峰位和半高宽相比, 在 Ar 气环境下制备样品的 PL 谱峰位发生了蓝移, 并且 PL 谱峰的宽度变窄. 这进一步证实了 SEM 分析的结果, 即在 Ar 气环境下制备的晶粒尺寸分布更均匀、平均晶粒尺寸更小, 这对 Si 激光器件的研制具有重要意义.

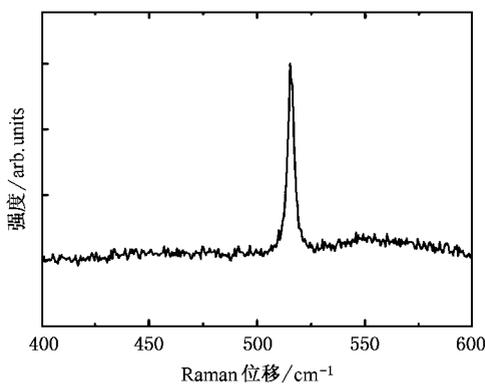


图 5 在 He 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 Raman 谱

曾经有工作对 PLA 动力学过程进行了研究^[8-10], 结果指出, 环境气体原子质量对所形成的等离子体羽的限制起着重要作用, 原子质量大的环境气体有利于减少大颗粒, 有利于形成均匀稳定的等离子体羽. 与 He 原子相比, Ar 原子更重, 与烧蚀产物可以发生更有效的碰撞, 从而在 Ar 气环境下可以

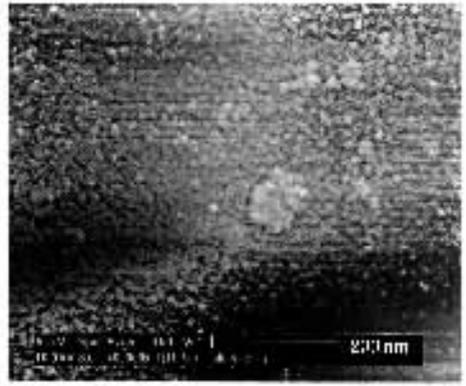


图 6 在 He 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 SEM 图像

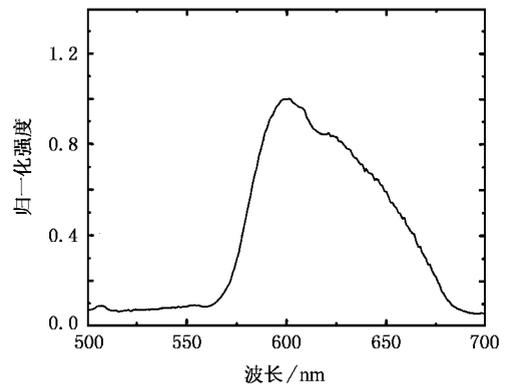


图 7 在 He 环境下制备的纳米 Si 薄膜的 PL 谱

得到比同参数 He 气环境下尺寸分布更均匀、平均尺寸更小的纳米晶粒.

值得说明的是, Chen 等^[11]也曾经在约 13.3 Pa 的 Ar 气环境下制备了纳米 Si 薄膜, 但由于其激光脉冲频率过高、沉积时间过长, 很难由 SEM 图像看出晶粒的尺寸分布. 而且该工作所沉积薄膜的量子尺寸发光峰位于约 630 nm 处, 宽度约为 200 nm, 实验中靶与衬底间的距离为 6 cm. 我们分析, 调整靶与衬底之间的距离, 可以改变所形成薄膜晶粒的尺寸分布. 在上述参数的 Ar 气环境下, 采用 3 cm 的靶与衬底距离, 比 Chen 等采用 6 cm 靶与衬底距离的同样环境气体下的结果要好.

在实验中, 我们曾对单晶 Si 衬底上沉积的样品进行了能量色散 x 射线分析, 结果表明, 在 Ar, He 环境中制备的纳米 Si 晶薄膜中均含有一定量的氧元素, 薄膜中氧的原子百分比分别为 7.48% 和 2.82%. 氧成分的出现可能是由于样品暴露在大气中, 吸附大气中的氧所致. 氧的存在也可能是造成 PL 谱出现“肩峰”的原因之一.

4. 结 论

在 10 Pa 的 Ar 气氛中,采用 PLA 沉积技术,制备了纳米 Si 薄膜,采用 Raman, XRD, SEM 以及 PL 技术对样品的晶态成分、表面形貌以及发光特性进行

了系统表征. 与 He 作环境气体相比,更重的 Ar 作为环境气体,所获得的纳米 Si 晶粒尺寸分布更均匀、平均晶粒尺寸更小. 选取 3 cm 的靶与衬底间距,得到了比 Chen 等^[11]结果更窄的 PL 谱. 所得结果为实现晶粒尺寸均匀可控的纳米 Si 薄膜材料的制备提供了重要依据.

-
- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Peng Y C, Ikeda M, Miyazaki S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3108 (in Chinese)[彭英才、池田弥央、宫崎诚一 2003 物理学报 **52** 3108]
- [3] Yu W, Wang B Z, Lu W B *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1320
- [4] Werwa E, Serphin A A, Chiu L A *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1821
- [5] Yoshida T, Takeyama S, Yamada Y *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1772
- [6] Lowndes D H, Rouleau C M, Thundat T *et al* 1998 *Appl. Surf. Sci.* **127** 355
- [7] Kabashin A V, Sylvestre J P, Patskovsky S *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3248
- [8] Geohagan D B, Puretzky A A, Duscher G *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2987
- [9] Muramoto J, Inmaru T, Nakata Y *et al* 1999 *Appl. Phys. A* **69** S239
- [10] Takeuchi D, Mizuta T, Makimura T *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **197—198** 674
- [11] Chen X Y, Lu Y F, Wu Y H *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6311
- [12] Wang Y L, Fu G S, Peng Y C *et al* 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 201
- [13] Wang Y L, Zhou Y, Chu L Z *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1683 (in Chinese)[王英龙、周 阳、褚立志等 2005 物理学报 **54** 1683]
- [14] Osborne I S 2002 *Science* **296** 2299
- [15] Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y *et al* 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2379

The laser ablated deposition of Si nanocrystalline film with narrow photoluminescence peak^{*}

Wang Ying-Long¹⁾ Lu Li-Fang¹⁾ Yan Chang-Yu¹⁾ Chu Li-Zhi¹⁾
Zhou Yang¹⁾ Fu Guang-Sheng¹⁾ Peng Ying-Cai²⁾

1 *College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*

2 *College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China*

(Received 14 January 2005 ; revised manuscript received 25 April 2005)

Abstract

The single crystalline Si target with high resistivity was ablated by a XeCl excimer laser (laser fluence 4 J/cm^2 , repetition rate 1 Hz) , and at the ambient pressure of 10 Pa of pure Ar gas , the nanocrystalline silicon film was deposited on a glass or single crystalline (111) Si substrate located at a distance of 3 cm from the Si target in 30 and 10 min , respectively. The Raman and x-ray diffraction spectra of the film deposited on the glass substrate indicate the film is nanocrystalline , which means that it is composed of Si nanoparticles. Scanning electron microscopy of the film on the Si substrate shows that the film has the mosaic structure of Si nano-crystallites of uniform size. The photoluminescence peak wavelength is 599 nm with full width at half maximum of 56 nm , which is blue-shifted and narrower than that obtained in He gas.

Keywords : Si nanoparticles , pulsed laser ablation , morphology , photoluminescence

PACC : 6146 , 6150J

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant Nos. E2005000129 , 500084).