

Ar 环境气压对脉冲激光烧蚀制备纳米 Si 晶粒平均尺寸的影响*

王英龙¹⁾ 周 阳¹⁾ 褚立志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)

(2004 年 6 月 21 日收到, 2004 年 9 月 2 日收到修改稿)

采用 XeCl 脉冲准分子激光器, 烧蚀高阻抗单晶 Si 靶, 在 1—500 Pa 的 Ar 气环境下沉积制备了纳米 Si 薄膜. x 射线衍射谱测量证实, 纳米 Si 晶粒已经形成. 利用扫描电子显微镜观测了所形成纳米 Si 薄膜的表面形貌, 结果表明, 随着环境气压的增加, 所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸增大, 气压为 100 Pa 时达到最大值 20 nm, 而后开始减小. 从晶粒形成动力学角度, 对实验结果进行了定性分析.

关键词: 纳米 Si 晶粒, 脉冲激光烧蚀, 表面形貌

PACC: 6146, 6150J

1. 引 言

我们知道, 纳米 Si 晶粒具有明显的量子尺寸发光效应^[1], 并且发光的波长随着纳米 Si 晶粒的尺寸而变化^[2]. 要实现纳米 Si 晶粒在光电集成上的实际应用, 必须解决晶粒尺寸的可控性问题. 目前, 人们已发展了多种制备纳米晶粒的方法^[3-6], 其中脉冲激光烧蚀(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^[7]. 为了在靶和衬底之间形成纳米晶粒, 通常在制备过程中引入环境气体. 在之前的有关 PLA 沉积纳米 Si 晶粒的工作中, 绝大多数是以 He 作为环境气体的. 相应的实验和理论均指出, 调整 He 气压, 可以改变纳米 Si 晶粒的平均尺寸. Yashida 等^[8]实验得出纳米 Si 晶粒的平均尺寸随环境气压升高而单调增大的结论, 并用流体模型予以理论解释; 但 Lowndes 等^[9]的实验结果表明, 纳米 Si 晶粒的平均尺寸随 He 气压的升高先增大后减小. 在为数很少的采用 Ar 为环境气体的工作^[10]中, 为了与同气压下充 He 的结果相比较, 均在高于 100 Pa 的 Ar 气压下进行 PLA 沉积, 并且没有对所得晶粒的平均尺寸与 Ar 气压的定量关系进行系统研究.

本工作以 Ar 为环境气体, 利用 PLA 方法, 在 1—500 Pa 的 Ar 气环境下沉积制备纳米 Si 薄膜, 对其微结构进行扫描电子显微镜(SEM)分析, 获得了纳米 Si 晶粒的平均尺寸随 Ar 气压的变化关系.

2. 实验方法

使用德国 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 脉冲准分子激光器(波长为 308 nm, 脉冲宽度为 15 ns, 脉冲重复频率为 3 Hz)作光源, 固定激光能量密度为 4.5 J/cm². 当真空反应室的真空度达到 2×10^{-4} Pa 后, 充入所需的惰性气体 Ar. 在 1—500 Pa 的环境气压下, 激光烧蚀电阻率为 3000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯单晶 Si 材料靶, 靶和衬底的间距为 3 cm, 在玻璃或单晶 Si 衬底上沉积纳米 Si 薄膜. 沉积时间均为 10 min, 衬底保持在室温条件下. 实验中采用日本理学公司生产的 Rigaku D/Max 型 x 射线衍射(XRD)仪和荷兰 FEI 公司生产的 XL30 S-FEG 型场发射枪 SEM 对所制备的样品进行分析, 以研究薄膜的晶态成分和纳米 Si 晶粒的平均尺寸.

3. 实验结果及讨论

我们对玻璃衬底上的样品进行了 XRD 谱测量,

* 河北省自然科学基金(批准号 500084, 503125)资助的课题.

所得 XRD 谱上均出现了明显的 (111) (220) 和 (113) 晶态峰, 而且这些峰比单晶 Si 的相应峰要宽, 表明在薄膜中已经形成了纳米 Si 晶粒. 图 1 给出了当环境气压为 10 Pa 时所制备薄膜的 XRD 谱, 通过计算可知, 纳米 Si 晶粒尺寸约为 8 nm.

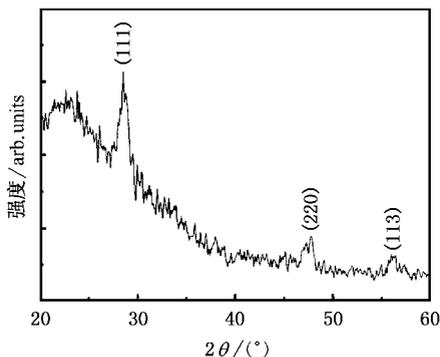


图 1 气压为 10 Pa 的 Ar 环境下制备样品的 XRD 谱

对单晶 Si 衬底上的薄膜样品进行 SEM 分析, 可以得到纳米 Si 晶粒的平均尺寸与 Ar 气压关系曲线如图 2 所示. 图 2 表明, 随着反应室环境气压的增大, 所得纳米 Si 晶粒的平均尺寸先增大后减小, 当环境气压为 100 Pa 时, 纳米 Si 晶粒的平均尺寸达到约 20 nm 的峰值.

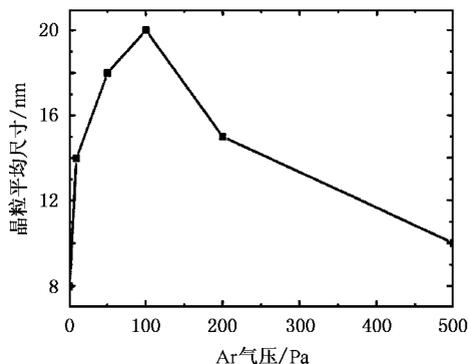


图 2 纳米 Si 晶粒平均尺寸随环境气压的变化

图 3 (a)–(f) 分别给出环境气压为 1, 10, 50, 100, 200 和 500 Pa 时的 SEM 图像. 由图 3 可以看出, 当 Ar 气压低于 50 Pa 时, 所得样品呈现纳米晶粒镶嵌的薄膜结构, 随着 Ar 气压的增大, 薄膜中出现了类网状形貌的区域. 这和 Kabashin 等^[11]以 He 做环境气体的结果类似. 经过计算可以得出, 对应图 3 (a)–(f) 的纳米 Si 晶粒平均尺寸分别为 8, 14, 18, 20, 15 和 10 nm. 我们认为, SEM 图像与 XRD 谱的计算结果出现的差别, 主要是因为两者所取样品区域不同以及样品的氧化程度不同所致.

Yashida 等在以 He 为环境的实验中, 利用 ArF 准分子激光器, 调整激光能量密度为 1 J/cm^2 , 在 333—1330 Pa 间改变 He 气压, 取靶和衬底的间距为 0.7 cm, 得出纳米 Si 晶粒平均尺寸随 He 气压升高而单调增大的结论, 并提出流体模型来解释^[8]. 而 Lowndes 等^[9]取靶和衬底间距为 1.2 以及 4 cm 进行了相应的实验研究, 结果表明, 纳米 Si 晶粒的平均尺寸随 He 气压的升高先增大, 到约 800 Pa 后减小. 本文在 Ar 环境下得到的结果与文献 [9] 在 He 环境下的结果类似.

由于衬底均未加温, 可认为晶粒的形成过程是气相成核为主的. 激光烧蚀单晶 Si 靶, 烧蚀产物喷射而出并向衬底传输. 在输运过程中, 它们和环境气体原子发生碰撞并不断损耗其动能. 过快或过慢的速度均不能使烧蚀产物发生凝聚, 即纳米 Si 晶粒是在靶和衬底之间一定范围内 (成核区) 形成的, 并在形成后通过扩散传输到衬底. 烧蚀产物在成核区损失的动能, 为纳米 Si 晶粒的形成提供内聚能. 假定单位体积纳米晶粒所需要的内聚能不变^[8], 则烧蚀产物在成核区损失的动能越大所形成的纳米晶粒的平均尺寸就越大. 当压强较低时, 随着气压的增大, 成核区的范围基本不变, 而烧蚀产物受到的阻力增大, 在成核区损失的动能增大, 因而所形成的纳米晶粒的平均尺寸增大. 当压强升高到一定程度时, 环境气体密度很高, 烧蚀产物受到很大的阻力, 成核区的范围已不再是常数, 而是随着气压的升高而变窄. 从总体效果上看, 这会使得用于提供纳米晶粒内聚能的烧蚀产物动能损失减小, 因而所得晶粒的平均尺寸减小.

与通常采用的环境气体 He 相比, 更重要的是 Ar 与烧蚀粒子的碰撞能够发生更有效的能量转移, 所形成纳米 Si 晶粒平均尺寸的峰值气压、薄膜中出现类网状形貌区域的气压更小.

纳米 Si 晶粒的平均尺寸随 Ar 气压的变化规律表明, 可以通过调整 Ar 气压来改变所制备纳米 Si 晶粒的平均尺寸. 由于纳米 Si 晶粒的平均尺寸直接影响着其发光峰的波长, 所以这一结果对变波长的 Si 基纳米材料激光器的研制具有重要意义.

要实现纳米 Si 晶粒在光电集成上的实际应用, 除了需要解决晶粒尺寸的可控性问题之外, 还必须考虑到晶粒的密度分布以及晶粒尺寸的均匀性问题. 因为尺寸均匀一致的高密度纳米晶粒, 有利于提高材料的发光强度. 从这一角度看, 10 Pa 是比较理

想的沉积气压.通过调整气体种类,实现尺寸比较均匀一致的纳米晶粒,将是我们的下一步工作.

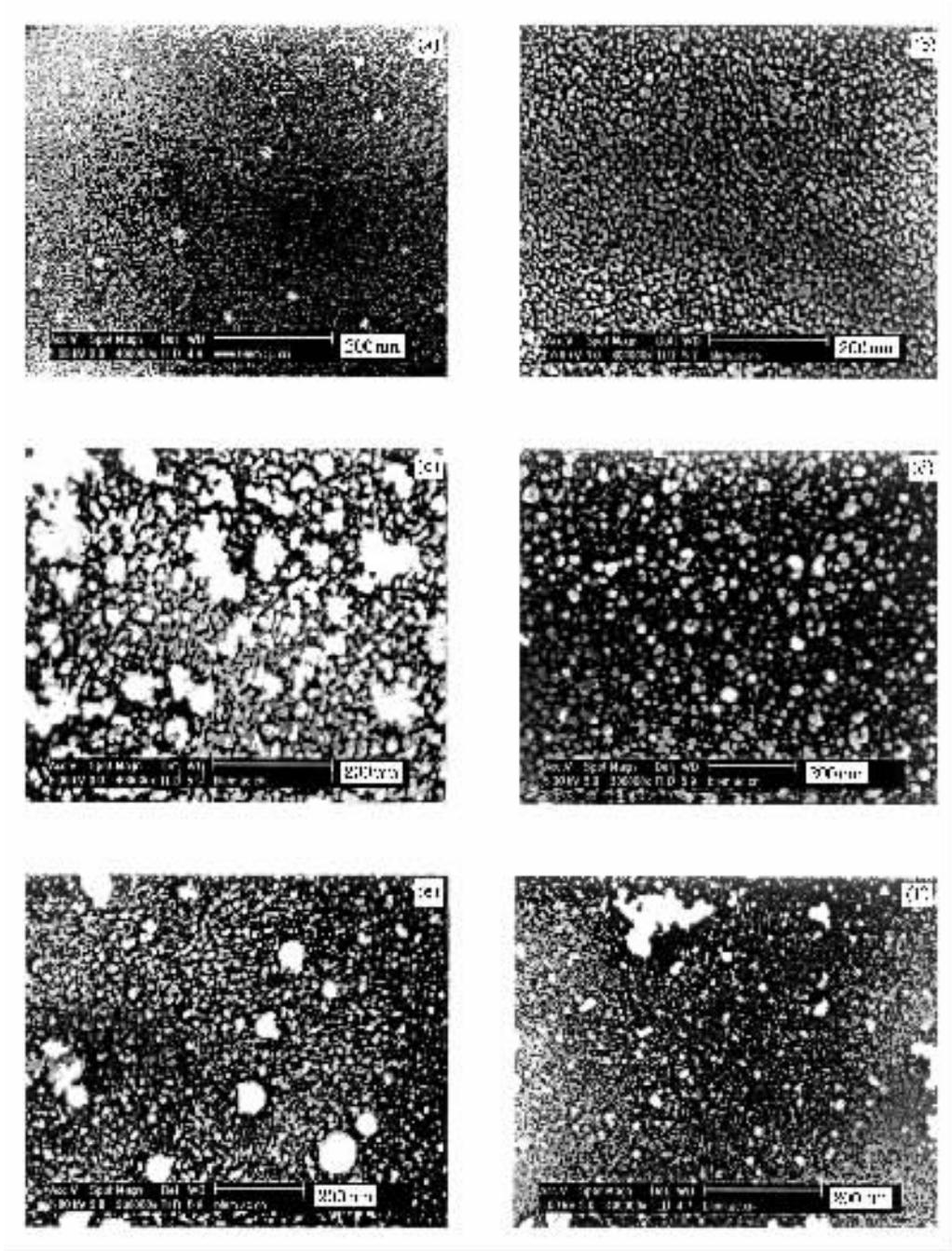


图3 不同 Ar 气压下制备的样品的 SEM 图像 Ar 气压依次为 (a)1 Pa (b)10 Pa (c)50 Pa (d)100 Pa (e)200 Pa (f)500 Pa

4. 结 论

实验研究了在 1—500 Pa 的 Ar 气氛中,PLA 沉积纳米 Si 晶粒平均尺寸与 Ar 气压的关系.结果表明,通过改变 Ar 气压可以控制纳米 Si 晶粒的平均尺寸,所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸随着 Ar 气

压的增加先增大后减小,气压为 100 Pa 时达到最大值 20 nm.从烧蚀动力学角度对实验结果进行了定性分析.所得结果为实现晶粒尺寸可控的纳米 Si 薄膜材料提供了重要依据.

感谢于威教授在实验上给予的帮助和有益的讨论.

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
 [2] Osborne I S 2002 *Science* **296** 2299
 [3] Yu W, Liu L H, Hou H H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 687 (in Chinese) [于 威、刘丽辉、侯海虹等 2003 物理学报 **52** 687]
 [4] Yuan F C *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2487 (in Chinese) [袁放成等 2001 物理学报 **50** 2487]
 [5] 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]
 [6] Zhang Z 2001 *Chin. Phys.* **10** S111
 [7] Werwa E *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1821
 [8] Yoshida T *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1772
 [9] Lowndes D H *et al* 1998 *Appl. Surf. Sci.* **127** 355
 [10] Muramoto J *et al* 1999 *Appl. Phys. A* **69** S239
 [11] Kabashin *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3248

Influence of the ambient pressure of Ar on the average size of Si nanoparticles deposited by pulsed laser ablation *

Wang Ying-Long¹⁾ Zhou Yang¹⁾ Chu Li-Zhi¹⁾ 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 21 June 2004 ; revised manuscript received 2 September 2004)

Abstract

The nanocrystalline silicon films were prepared by pulsed laser ablation at the ambient pressures from 1 to 500 Pa of pure Ar gas. The x-ray diffraction spectrum indicates that the films are nanocrystalline, i. e. they are composed of Si nanoparticles. Scanning electron microscopy shows that with increasing gas pressure, the average size of Si nanoparticles first increases and reaches its maximum (20 nm) at 100 Pa, and then decreases. The dynamics are analysed theoretically to explain the phenomenon. Furthermore, our result is compared with that in He gas.

Keywords : Si nanoparticles, pulsed laser ablation, morphology

PACC : 6146, 6150J

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. 500084, 503125).