

脉冲激光沉积纳米硅晶粒流体模型的推广*

傅广生 丁学成 郭瑞强 翟小林 褚立志 邓泽超 梁伟华 王英龙†

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2010年1月28日收到; 2010年4月23日收到修改稿)

Yoshida 等人提出的惯性流体模型只能解释脉冲激光烧蚀制备纳米硅晶粒平均尺寸随环境气压的变化规律. 在此模型基础上, 考虑到烧蚀粒子的初始速度分布 (Maxwell 分布), 得到了纳米硅晶粒尺寸分布的解析表达式, 数值模拟结果与 Yoshida 等人在不同环境氦气压下制备样品的晶粒尺寸分布的实验统计数据基本相符. 还利用修正后的模型对不同环境气体种类 (氦、氩、氙) 中制备的纳米 Si 晶粒尺寸分布进行了模拟, 模拟结果与实验数据相符. 结论可为实现纳米硅晶粒尺寸的均匀可控提供理论依据.

关键词: 纳米硅晶粒, 脉冲激光烧蚀, 惯性流体模型, 尺寸分布

PACS: 81.15.Fg

1. 引言

由于纳米硅 (Si) 晶粒具有明显的量子尺寸效应和强室温可见光发射特性, 包含纳米 Si 晶粒的 Si 薄膜制备及其特性研究受到人们广泛关注^[1-5]. 目前, 有许多制备纳米 Si 晶薄膜的方法, 其中脉冲激光沉积技术^[6-9]具有工艺简单、加热速度快、离子基团蒸发浓度高、衬底表面污染小、所制备材料纯度高、高保成分性好等优点而备受青睐. 调整工艺参量^[10-14] (如环境气压、环境气体种类、激光脉冲重复率、混合环境气体配比、靶衬间距等) 可以实现纳米 Si 晶粒尺寸 (粒度) 的均匀可控, 这与晶粒的成核动力学机理有着密切关系. 多年来, 人们采用各种手段, 对脉冲激光烧蚀沉积纳米 Si 晶粒的动力学过程进行了深入研究. Yoshida 等人^[15]利用 ArF 准分子激光烧蚀单晶 Si 靶, 在环境气体氦 (He) 中沉积了纳米 Si 晶粒, 得到晶粒平均尺寸随环境气压增加而增大的结论. Yoshida 等人为了解释实验结果, 提出了惯性流体模型, 理论结果与实验数据基本相符. 基于气-液-固 (VLS) 机理, 在 Yoshida 等人的基础上, Zhang 等人^[16]研究了 Si 纳米线的直径与气压的关系, 得到 Si 纳米线的直径与环境气压的 0.4 次方成

正比的结论, 与 Yoshida 等人的结果很接近. 然而, Yoshida 等人的模型并没有考虑到烧蚀粒子的初始速度分布, 因而不能有效地讨论晶粒的尺寸分布这一重要问题.

本工作在流体模型基础上, 考虑到烧蚀粒子的初速度满足 Maxwell 分布^[17,18], 对惯性流体模型进行了修正, 得到了新模型, 分别对不同环境气压和不同环境气体种类下制备的纳米 Si 晶粒粒度分布进行了模拟, 并与实验结果相比较.

2. 惯性流体模型推广

为了研究环境气压对所制备的纳米 Si 晶粒平均尺寸的影响, Yoshida 等人采用能量密度为 1 J/cm^2 的脉冲激光烧蚀单晶 Si 靶, 在 333—1330 Pa 之间改变环境 He 气压, 距靶 7 mm 的衬底上沉积了一系列含纳米 Si 晶粒的 Si 晶薄膜^[15]. 得到了纳米 Si 晶粒平均尺寸与环境气压的 $1/3$ 次方成正比的结论. Yoshida 等人提出惯性流体模型^[15]对其进行定量解释, 该模型可以概括为两点:

1) 脉冲激光烧蚀单晶 Si 靶产生的烧蚀粒子, 在环境气体中所受阻力与其速率的平方成正比, 即 $f = -\alpha v^2$, 从而烧蚀粒子的速度与到靶的距离的关系

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774036), 河北省自然科学基金 (批准号: E2008000631), 河北省教育厅 (批准号: Z2007222), 河北省光电材料重点实验室和河北大学自然科学基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hdwangyl@hbu.cn

为 $v = v_0 e^{-\alpha x/m}$, 其中 x 为到靶的距离, m 为烧蚀粒子的质量, v_0 是烧蚀粒子的初始速度, $\alpha = CS\rho/2$ 为减速系数, ρ 为环境气体密度, S 为碰撞截面, C 是比例系数^[15].

2) 烧蚀粒子在沉积过程中与环境气体原子碰撞而损耗动能, 进而形成纳米晶粒. 形成纳米晶粒所释放的结晶能 ΔG 与烧蚀粒子损耗的动能 ΔT 成正比, 即 $\Delta G = K\Delta T$.

烧蚀粒子在整个沉积过程损耗的动能为 $\Delta T = \frac{mv_0^2}{2}(1 - e^{-2\alpha d/m})$, 其中 d 为靶衬间距. 在环境气体密度比较低的情况下, 损耗动能近似为 $\Delta T \approx v_0^2\alpha d = v_0^2CS\rho d/2$. 假定单位体积的结晶能 ΔG_v 为常数, 则形成一个半径为 r 的球形晶粒所需的结晶能 $\Delta G = 4\pi r^3 \Delta G_v/3$ ^[15]. 把环境气体视为理想气体, 则可以得到, 在气压为 p 的环境气体中, 初速度为 v_0 的烧蚀产物在衬底形成的晶粒半径 $r = \left(\frac{3KCSdM}{8\pi\Delta G_v RT}\right)^{1/3} p^{1/3} v_0^{2/3}$, 式中 M 为环境气体的摩尔质量, R 为气体普适常数, T 为环境气体的温度. 为简单起见, 令 $q = \left(\frac{3KCSdM}{8\pi\Delta G_v RT}\right)^{1/3}$, 则

$$r = qP^{1/3} v_0^{2/3}. \quad (1)$$

流体模型成功解释了有关晶粒平均尺寸随环境气压变化的实验结果, 但对晶粒的尺寸分布问题无能为力. 考虑到烧蚀粒子的初始速度 v_0 服从 Maxwell 速度分布

$$f_m(v_0) = 4\pi\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v_0^2} v_0^2, \quad (2)$$

其中 $\beta = \frac{m}{2kT_{\text{target}}}$, k 为玻尔兹曼常数, T_{target} 为靶面温度, 那么衬底处所形成的纳米 Si 晶粒的半径满足如下分布:

$$f_r(r) = 6\pi\left(\frac{\eta\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\eta^3 r^{7/2}}, \quad (3)$$

其中, $\eta^{1/2} = \frac{1}{q^{3/2}P^{1/2}}$. 可以得到衬底上晶粒平均尺寸值为

$$\bar{r} = \int_0^\infty r f_r(r) dr = \frac{5\Gamma}{3} \frac{5}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\eta\beta}\right)^{1/3}, \quad (4)$$

与环境气压的 $1/3$ 次方成正比, 从而说明 Yoshida 等人提出的惯性流体模型中晶粒尺寸实际上是平均尺寸.

3. 结果与讨论

根据(4)式, 并假定靶面温度为 9400 K, 对 Yoshida 等人统计得到的纳米 Si 晶粒平均尺寸与环境气压的关系图中数据进行拟合^[15], 得到减速系数中的比例系数 $C = 0.0045$. 对环境气压分别为 333, 432 和 665 Pa 下制备的纳米 Si 晶粒的 SEM 图片进行了统计, 统计结果如图 1 中的柱状图所示, 并根据(3)式, 对晶粒的尺寸分布进行了数值模拟, 模拟结果如图 1 中的曲线所示. 从图 1 可以看出, 理论模拟结果与实验统计数据符合得很好, 同时发现随着环境气压增大, 纳米 Si 晶粒的粒度分布范围变宽.

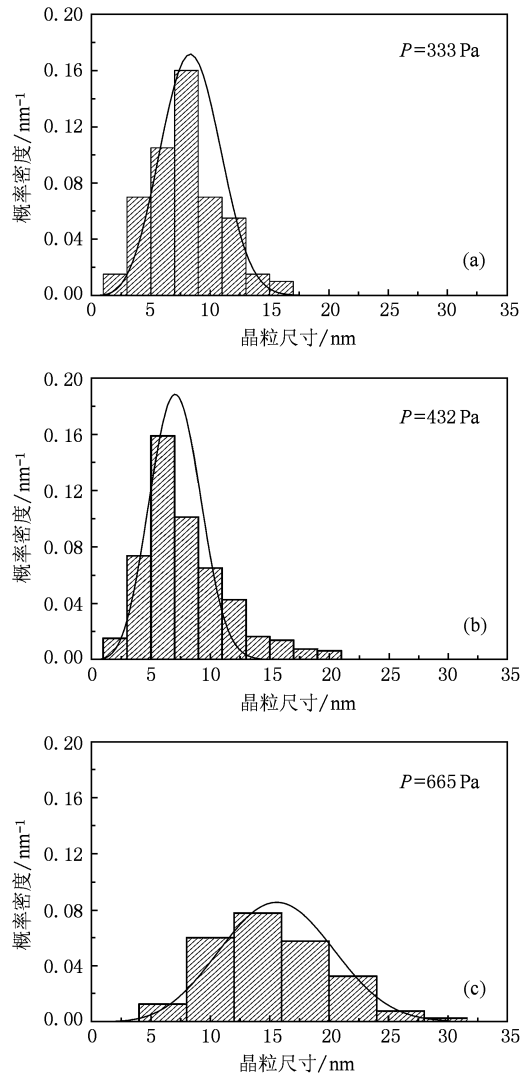


图 1 不同环境 He 气压下制备样品的晶粒尺寸分布图

为了研究环境气体种类对纳米 Si 晶粒粒度分布的影响, 对我们采用 XeCl 准分子脉冲激光器(波

长为 308 nm, 脉冲宽度为 15 ns, 脉冲重复频率为 3 Hz, 激光能量密度为 4 J/cm^2 作光源^[19], 压强为 10 Pa, 靶衬间距为 3 cm, 环境气体分别为氦(He)、氩(Ar)、氖(Ne)沉积的纳米 Si 晶薄膜的晶粒尺寸分布进行了统计, 统计结果如图 2 中的柱状图所示; 并根据(3)式, 分别对三种不同环境气体下制备的纳米 Si 晶粒尺寸分布进行了理论模拟, 如图 2 中的曲线所示. 从图 2 可以看出, 在三种不同环境气体(He, Ar, Ne)下, 根据推广后的流体模型所得到的纳米 Si 晶粒粒度分布与实验统计结果基本一致. 环境气体种类不同, 比例系数 C 与碰撞截面 S 均不同, 根据实验统计得到的晶粒平均尺寸和(4)式, 得到 He, Ne, Ar 三种环境气体中的比例系数 C 分别为 0.0754, 0.011, 0.004. 比例系数 C 与环境气体压强

无关, 但与环境气体种类和实验条件(烧蚀粒子初始参量)有关, 由于我们的实验条件与 Yoshida 等人的实验条件不同, 故两种条件下得到的同种环境气体的比例系数 C 不同.

图 3 给出了在三种环境气体中制备的样品的 SEM 图. 从图 3 可以很明显地看出, Ar 和 Ne 环境下制备的 Si 纳米晶粒分布比在 He 环境下制备的 Si 纳米晶粒分布要均匀, 且 Ar 和 Ne 环境下制备的 Si 纳米晶粒的尺寸要比在 He 环境下制备的 Si 纳米的晶粒尺寸小. 为了进一步比较模拟结果的区别, 我们将图 2 中的三条模拟曲线放在同一张图中, 如图 4 所示. 从图 4 可看出, 在三种环境气体下制备的纳米晶粒粒度分布曲线峰值按 Ne, Ar 和 He 的顺序右移, 即三种环境气体下制备的纳米 Si 晶粒最可几晶

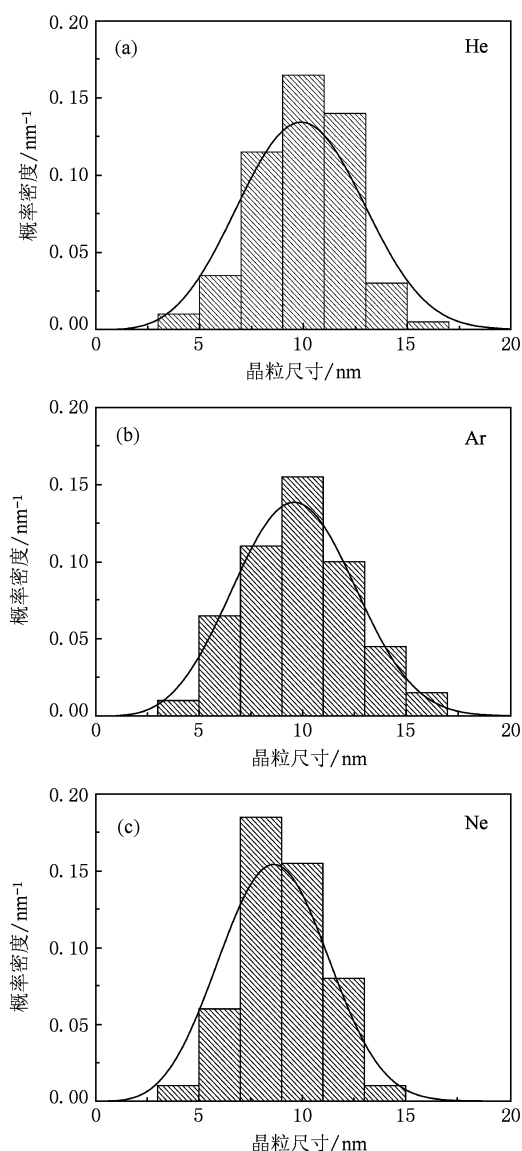


图 2 不同环境气体时实验统计结果与理论模拟曲线

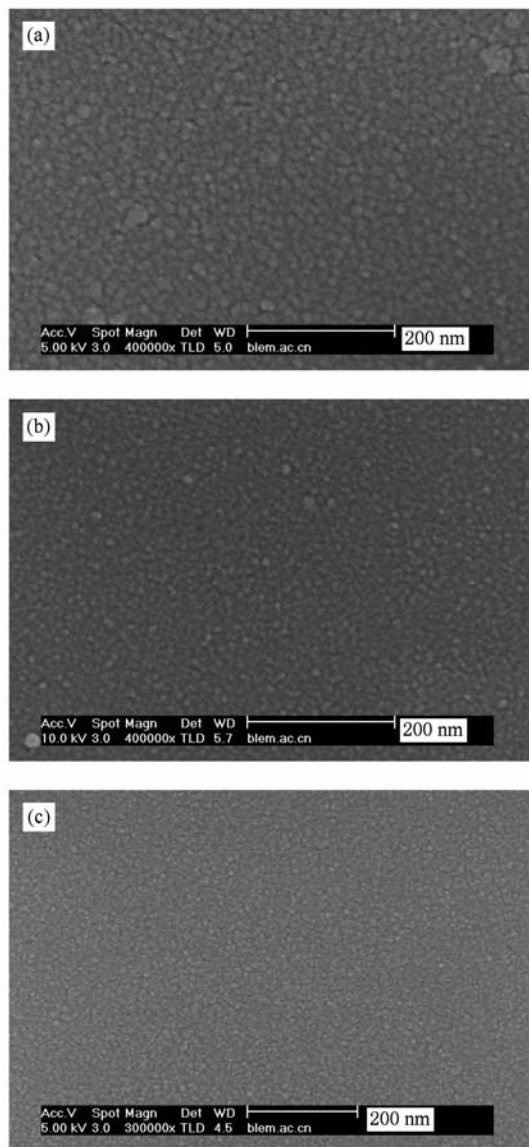


图 3 不同环境气体时的 SEM 图 (a)He; (b)Ar; (c)Ne

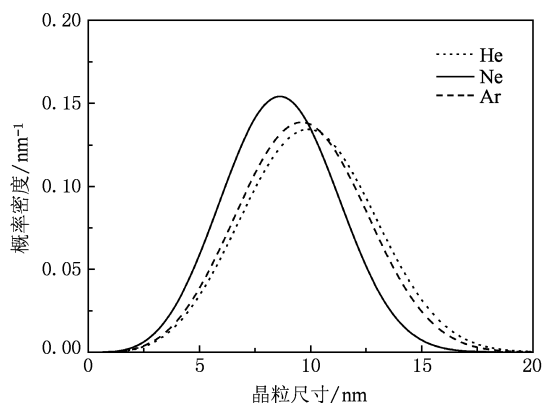


图4 纳米 Si 晶粒的粒度分布图

粒半径依次增大. 并且 Ne 气环境下纳米 Si 晶粒的粒度分布范围最窄, 晶粒尺寸最小. 当环境气体的原子量越接近 Si 的原子量, 纳米 Si 晶粒分布范围越窄, 当环境气体的原子量与 Si 的原子量相差越大时, 粒度分布范围也就越宽. 当环境气体的原子量越接近 Si 的原子量, 曲线峰值对应的最可几半径就越小, 曲线的高峰移向晶粒尺寸小的一方, 但由于曲线下的总面积恒为 1, 所以当环境气体的原子量与 Si 的原子量相差越大时, 曲线就越平坦, 粒子分布范围也就越宽.

对应于三种环境气体 (He, Ne, Ar) 的减速系数

α 分别为 $4.321 \times 10^{-19} \text{ kg/m}$, $4.857 \times 10^{-19} \text{ kg/m}$ 和 $4.681 \times 10^{-19} \text{ kg/m}$. 烧蚀粒子在 He 环境气体中运输时的减速系数最小, 表明烧蚀粒子在 He 环境气体中能量损失最小, 所能到达的距靶的距离最大, 满足成核条件的范围 (成核区) 最宽; 而在 Ne 环境气体中能量损失最大, 所能到达的距靶的距离最小, 成核区最窄. 由于在 Ne 环境气体中烧蚀粒子所受阻力最大, 能量损失最快, 成核和长大时间最短, 故纳米晶粒的平均尺寸最小, 并且最均匀; 而 He 环境气体中烧蚀粒子所受阻力最小, 能量损失最慢, 成核和长大时间最长, 故纳米晶粒的平均尺寸最大, 并且最不均匀.

4. 结 论

对 Yoshida 等人提出的流体模型进行了推广, 分别研究了不同环境气压和不同环境气体种类对纳米 Si 晶粒的粒度分布的影响. 结果表明, 在不同的环境气压和不同的环境气体种类下, 脉冲激光烧蚀制备的纳米 Si 晶粒的粒度分布与环境气体压强和环境气体种类的关系符合推广后的流体模型, 从而证实了推广后流体模型的正确性, 同时也为更好的实现纳米 Si 晶粒尺寸的均匀可控提供了理论基础.

- [1] Wang X C, Zheng H Y, Tan C W, Wang F, Yu H Y, Pey K L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **96** 084101
- [2] Choi J, Tung S H, Wang N S, Reipa V 2008 *Nanotechnology* **19** 085715
- [3] Tian F, Sun J, Hu L S 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 096102
- [4] Chen G F, Yan W B, Chen H J, Li X H, Li Y X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 293
- [5] Zhou J, Wei D Y, Xu J, Li W, Song F L, Jian J G, Xu L, Ma Z Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3674 (in Chinese) [周江、韦德远、徐骏、李伟、宋凤麟、万建国、徐岭、马忠元 2008 物理学报 **57** 3674]
- [6] Hirasawa M, Orii T, Seto T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093119
- [7] Du X W, Qin W J, Lu Y W, Han X, Fu Y S 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013518
- [8] Zhang D M, Li L, Li Z H, Guan L, Hou S P, Tan X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1283 (in Chinese) [张端明、李莉、李智华、关丽、侯思普、谭新玉 2005 物理学报 **54** 1283]
- [9] Schierning G, Theissmann R, Wiggers H, Sudfeld D, Ebberts A, Franke D, Witusiewicz V T, Apel M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084305
- [10] Zhang D M, Guan L, Li Z H, Pan G J, Sun H Z, Tan X Y, Li L 2006 *Appl. Surf. Coat. Technol.* **200** 4027
- [11] Chu L Z, Lu L F, Wang Y L, Fu G S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3374 (in Chinese) [褚立志、卢丽芳、王英龙、傅广生 2007 物理学报 **56** 3374]
- [12] Wang X, Pun A F, Xin Y, Zheng J P 2006 *Thin Solid Films* **510** 82
- [13] Wang Y L, Xu W, Zhou Y, Chu L Z, Fu G S 2007 *Laser and Particle Beams* **25** 9
- [14] Wang Y L, Zhou Y, Chu L Z, Fu G S, Peng Y C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1686 (in Chinese) [王英龙、周阳、褚立志、傅广生、彭英才 2005 物理学报 **54** 1686]
- [15] Yoshida T, Takeyama S, Yshida Y, Katsuhika M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1772
- [16] Zhang H Z, Yu D P, Ding Y, Bai Z G, Hang Q L, Feng S Q 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3396
- [17] Leonid V Z, Barbara J G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 551
- [18] Leonid V Z, Barbara J G 1998 *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12** 1273
- [19] Fu G S, Wang Y L, Chu L Z, Zhou Y, Yu W, Han L, Peng Y C 2005 *Europhys. Lett.* **69** 758

The extended inertia fluid model to interpret the size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation*

Fu Guang-Sheng Ding Xue-Cheng Guo Rui-Qiang Zhai Xiao-Lin Chu Li-Zhi

Deng Ze-Chao Liang Wei-Hua Wang Ying-Long[†]

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 28 January 2010; revised manuscript received 23 April 2010)

Abstract

The inertia fluid model proposed by Yoshida *et al.* can only interpret the influence of ambient pressure on the average size of nanoparticles prepared by pulsed laser ablation. Basing on the model, the Maxwell velocity distribution of the initial ablated particles is considered, a new analytic expression of the size-distribution of nanoparticles is obtained. The simulation results are consistent with the statistic data from Yoshida's experiments under different He pressures. Additionally, the size-distribution of nanoparticles is simulated using the modified model under different ambient gases (He, Ne and Ar), the simulation results coincide with experimental data. The conclusions may serve as the basis for realizing the uniformity and controllability of Si nanoparticles.

Keywords: Si nanoparticles, pulsed-laser ablation, inertia fluid model, size-distribution

PACS: 81.15.Fg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774036), the Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant No. E2008000631), the Foundation from the Education Bureau of Hebei Province (Grant No. Z2007222), the Key laboratory of Light and Electricity of Hebei Province and the National Science Foundation of Hebei University.

[†] Corresponding author. E-mail: hdwangyl@hbu.cn