

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*

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, 保定 071002)

(2011年1月8日收到; 2011年7月18日收到修改稿)

采用脉冲激光烧蚀技术, 在室温、低压 Ar 气条件下通过改变气体压强及靶与衬底间距, 对纳米 Si 晶粒成核的气压阈值进行了研究. 根据扫描电子显微镜图像、拉曼散射谱和 X 射线衍射谱对制备样品的表征结果, 确定了在室温、激光能量密度为 4 J/cm^2 、靶与衬底间距为 3 cm 条件下形成纳米 Si 晶粒的阈值气压为 0.6 Pa. 结合流体力学模型和成核分区模型, 对纳米晶粒的成核动力学过程进行了分析. 通过 Monte Carlo 数值模拟, 表明在气相成核过程中, 烧蚀 Si 原子的温度和过饱和密度共同影响着纳米晶粒的成核.

关键词: 脉冲激光烧蚀, 成核, 气压阈值, Monte Carlo 数值模拟

PACS: 68.55. A -, 82.60. Qr

1. 引言

纳米 Si 晶粒由于具有量子尺寸效应^[1]、光致发光特性和电导输运特性^[2], 在大规模光电集成领域具有广阔的应用前景^[3], 成功制备理想尺寸的纳米晶粒是实现其产业化应用的前提. 目前, 纳米晶粒的成核和生长动力学过程仍不十分清楚, 因此了解并掌握影响晶粒形成的基本参数和成核生长动力学过程, 以期制备理想尺寸的纳米晶粒, 也就成为当前的研究热点之一. 近年来, 在众多纳米 Si 晶粒和薄膜制备以及晶粒成核动力学的研究方法中, 纳秒脉冲激光烧蚀 (PLA) 技术以其具有加热速度快、粒子基团蒸气浓度高和衬底表面玷污小等优点而备受青睐. 由于采用该方法制备得到的晶粒大小和尺寸分布情况在很大程度上受靶与衬底间距^[4]、环境气体种类^[5]、环境气体压强^[6,7]、脉冲激光能量^[8]、频率^[9]等条件影响, 因此可以从不同角度研究探讨纳米晶粒的成核、生长过程及其影响因素. 而这一系列问题的解决, 也将会为进一步优化和有效控制晶粒的形成过程, 制备理想尺寸的纳米晶粒

实现其产业化应用奠定基础.

采用 PLA 技术, 文献[10]提出并解释了纳米 Si 晶粒在惰性环境气体中的成核分区动力学模型, 并利用该模型确定了在 10 Pa 的 Ar 环境下纳米 Si 晶粒的成核区范围^[11], 还从能量的角度研究了一定尺寸纳米 Si 晶粒的成核势垒大小^[12], 但并未针对晶粒成核动力学过程进行深入讨论. 本文采用 PLA 技术, 在室温、低压条件下通过改变环境气体压强及靶与衬底间距, 确定了形成纳米 Si 晶粒的阈值气压. 结合流体力学模型、成核分区模型和 Monte Carlo 数值模拟结果, 对纳米 Si 晶粒的成核动力学过程进行了分析研究.

2. 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 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后, 充入高纯 Ar (纯度为 99.9999%) 作环境气体, 通过流量计控制气体压强 P 的变化范围为 0.1—3 Pa. 靶材为高阻抗单晶 Si (电阻率为 $3000 \text{ } \Omega\text{cm}$), 安装在可匀速

* 国家重点基础研究发展计划前期专项基金 (批准号: 2011CB612305)、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, E2011201134) 和河北省教育厅科研基金 (批准号: 2009308) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hdwangyl@hbu.cn

转动的步进电机上,转速为 8 r/min,烧蚀焦点面积为 2 mm^2 . 衬底采用单晶 Si(111) 和普通玻璃,平行于靶面放置,沉积时间分别为 10 min 和 3 h. 结合低压条件下烧蚀羽辉的尺寸以及前期工作,设置靶与衬底间距 d 在 3—4.5 cm 范围内可调. 实验过程中,激光能量密度为 4 J/cm^2 ,脉冲频率为 3 Hz.

3. 实验结果

单晶 Si 衬底上制备的样品形貌用扫描电子显微镜图像表征,玻璃衬底上制备的样品特性用拉曼

散射谱和 X 射线衍射谱进行表征. 不同条件下制备得到的四种典型样品分别命名为样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D,相应参数如表 1 所列. 在玻璃衬底上制备得到的四种样品分别命名为样品 A'、样品 B'、样品 C'和样品 D'. 实验中所制备的八个典型样品表征结果如图 1—图 3 所示.

表 1 四种样品的参数条件

	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D
环境气体压强 P/Pa	0.5	0.5	0.6	1.0
靶与衬底的距离 d/cm	3.0	4.5	3.0	3.0

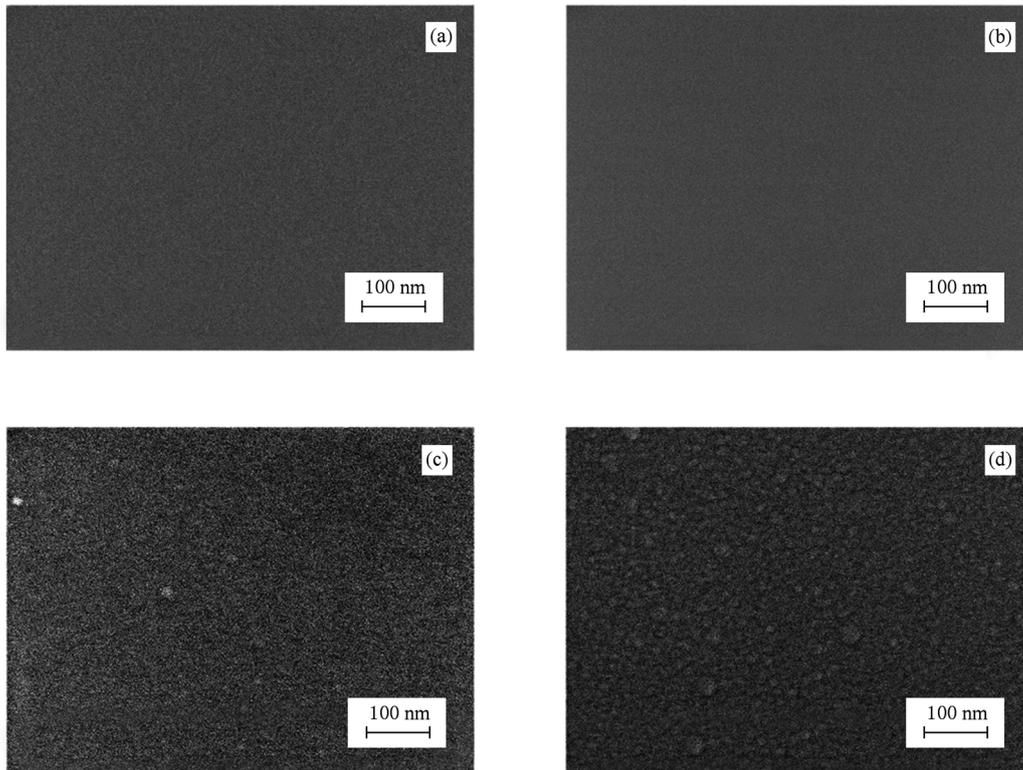


图 1 四种在单晶 Si 衬底上制备得到的样品的扫描电子显微镜图像 (a)样品 A,(b)样品 B,(c)样品 C,(d)样品 D

扫描电子显微镜图像表明,在 $P < 0.6 \text{ Pa}$, d 为 3—4.5 cm 条件下,沉积在单晶 Si 衬底上的样品中始终没有纳米晶粒,如图 1(a), (b)所示;同样,沉积在玻璃衬底上的样品 A'和样品 B'的拉曼散射谱和 X 射线衍射谱也均为非晶 Si 特征谱,如图 2 和图 3 所示,因此在 $P < 0.6 \text{ Pa}$ 条件下制备的样品均为非晶态. 当 $P = 0.6 \text{ Pa}$, $d = 3 \text{ cm}$ 时,扫描电子显微镜图像显示纳米晶粒开始形成,如图 1(c)所示,但数量很少. 图 2 中样品 C'的拉曼散射谱在 518 cm^{-1} 附近有一个比较明显但强度较弱的峰,而该谱线的主峰依然位于 480 cm^{-1} 附近的非晶态特征峰附近,这

表明样品中已经有纳米 Si 晶粒形成,但数量很少,因此晶化度很低^[13]. 同时从图 3 可以看出,样品 C'的 X 射线衍射谱上出现了两个非常明显的峰,分别位于 28° 和 47° 附近,它们分别是晶态 Si (111) 和 Si (220) 特征峰,且比相应单晶 Si 特征峰要宽^[14],这也表明样品中已经有纳米 Si 晶粒形成. 当进一步增加靶与衬底间距 d 至 4.5 cm 时,扫描电子显微镜、拉曼散射谱和 X 射线衍射谱的检测结果表明,衬底上没有纳米晶粒形成. 当 $d = 3 \text{ cm}$, $P = 1 \text{ Pa}$ 时,纳米晶粒数量增多,如图 1(d)所示,样品 D 的晶化度增强. 在进一步升高环境气体压强情况下,样品中

纳米晶粒数量增加,晶化度变大.综合以上所得结果可以得出,在室温环境中、激光能量密度为 4 J/cm^2 、靶与衬底间距 d 为 3 cm 条件下形成纳米 Si 晶粒的阈值气压 P 为 0.6 Pa .

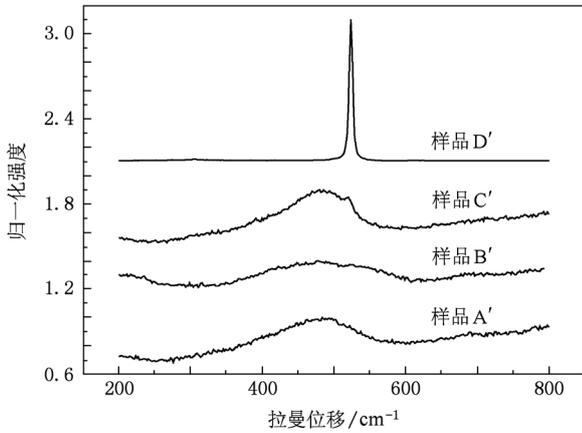


图2 四种在玻璃衬底上制备得到的样品的拉曼散射谱

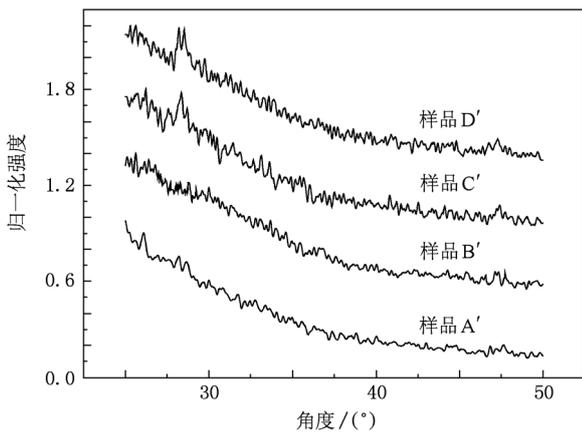


图3 四种在玻璃衬底上制备得到的样品的 X 射线衍射谱

4. 理论分析

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,并不像非晶态转变成晶态那样需要外加能量^[15,16],而是通过烧蚀 Si 原子碰撞使得自身的能量损耗,满足成核条件后结合形成纳米晶粒^[10].Yoshida 等^[6]采用流体模型对 PLA 法制备纳米 Si 晶粒时烧蚀 Si 原子在气相空间做有阻尼的流体运动进行了分析,推导出公式

$$\Delta G \propto \Delta T = \frac{1}{2}mv^2 [1 - \exp(-2\alpha d/m)],$$

该式表明,烧蚀 Si 原子在运动过程中所消耗的动能

正比于它们形成纳米 Si 晶粒所需的内聚能,即在烧蚀 Si 原子运动过程中,当 ΔG 满足成核条件时就可以形成纳米晶粒.

我们认为,烧蚀 Si 原子的成核应同时取决于其温度与过饱和密度,即只有在这两个条件同时满足的情况下,烧蚀 Si 原子才能成核并长大形成纳米晶粒.在过饱和和密度满足的条件下,烧蚀 Si 原子成核并形成纳米晶粒需符合热力学方程 $k_B T = \frac{1}{2}m_{\text{Si}}v_{\text{Si}}^2 = \frac{1}{2C}m_{\text{nc}}v_{\text{nc}}^2$,其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是烧蚀 Si 原子成核温度, m_{Si} 和 v_{Si} 分别是 Si 原子的质量和速度, m_{nc} 和 v_{nc} 分别是纳米 Si 晶粒的质量和速度, C 是 Si 原子和纳米 Si 晶粒之间的能量转换系数.根据成核分区模型理论^[10],成核温度 T 的取值范围为 $T_{\text{min}} < T < T_{\text{max}}$,其中 T_{min} 和 T_{max} 分别是 Si 原子凝聚成核的最低温度和最高温度,且 T_{max} 低于单晶 Si 的熔点.

实验结果表明,在 $P < 0.6 \text{ Pa}$ 的 Ar 气环境中,通过增加靶与衬底间距,均未发现纳米晶粒形成.这是由于气体压强较低,烧蚀 Si 原子与环境气体原子之间的碰撞概率很小,在靶与衬底间距 d 较小的情况下,导致烧蚀 Si 原子在到达衬底的输运过程中所经历的总碰撞次数较少,能量损失很小,所以始终维持在一个较高的温度状态,无法凝聚成核.随着靶与衬底间距 d 的增大,总碰撞次数相应增加,烧蚀 Si 原子的温度会进一步下降,使得成核成为可能,但此时仍未检测到纳米晶粒的存在.原因可以归结为成核的另一个条件,即烧蚀 Si 原子的过饱和和密度未能满足.由于实验中激光能量密度固定不变,单个脉冲烧蚀产生的 Si 原子数也基本不变,靶与衬底间距越大,烧蚀 Si 原子的过饱和和密度就会越小.此时,即使温度符合成核条件,但是由于烧蚀羽辉体积的膨胀,烧蚀 Si 原子过饱和和密度下降而不能满足成核条件时同样无法成核.在 $d = 3 \text{ cm}, P = 0.6 \text{ Pa}$ 的阈值气压条件下,烧蚀 Si 原子与环境气体原子的碰撞概率增大,总碰撞次数相应增加,使得温度下降也相对较快,在传输到达衬底之前温度和过饱和和密度都能满足成核条件,因此烧蚀 Si 原子凝聚成核并长大形成了纳米晶粒.随着气体压强的增加,烧蚀羽辉由于受到环境气体的进一步压缩,使得过饱和和密度增大,碰撞加剧,成核率也相应提高,在实验结果中表现为纳米 Si 晶粒数量的进一步增加.

为了验证上述观点,假设烧蚀羽辉分布在以烧蚀焦点为底面,以靶与衬底间距 d 为高度的柱体内,

采用 Monte Carlo 方法对烧蚀 Si 原子在环境气体中的输运过程进行数值模拟. 结果表明, 当 $P = 0.5$ Pa, d 分别为 3 和 4.5 cm 时, 一个 Si 原子在传输到达衬底的过程中与 Ar 原子和其他 Si 原子在单位距离的碰撞次数分别为 $6.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 而在 $P = 0.6$ Pa, $d = 3$ cm 条件下一个 Si 原子经历单位距离的碰撞次数为 $8.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 均大于压强为 0.5 Pa 条件下不同靶与衬底间距时的结果. 与单位距离内碰撞次数不同, 在 $P = 0.6$ Pa, $d = 3$ cm 条件下一个 Si 原子在运动到靶的过程中, 总的碰撞次数为 24.3×10^5 , 介于 $P = 0.5$ Pa, $d = 3$ cm 条件下的总碰撞次数 20.4×10^5 与 $d = 4.5$ cm 条件下的总碰撞次数 31.5×10^5 之间. 对于具有相同能量的烧蚀 Si 原子, 其到达衬底时的温度 T' 也应介于两者之间, 即 $T'_{(0.5 \text{ Pa}, 4.5 \text{ cm})} < T'_{(0.6 \text{ Pa}, 3 \text{ cm})} < T'_{(0.5 \text{ Pa}, 3 \text{ cm})}$. 在 $P = 0.6$ Pa, $d = 3$ cm 情况下, 烧蚀 Si 原子单位距离内的碰撞次数较大, 使得其温度下降速率较高, 能较快达到成核温度条件. 同时, 在烧蚀 Si 原子的过饱和密度 ρ 也符合成核要求时, 从而成核并长大形成纳米晶粒, 结合 $\rho_{(0.6 \text{ Pa}, 3 \text{ cm})} \approx \rho_{(0.5 \text{ Pa}, 3 \text{ cm})}$, 就印证了以上分析的在 $d = 3$ cm, $P = 0.5$ Pa 的条件下无法成核是由于温度过高所致的观点. 而增大靶与衬底间距可以使烧蚀 Si 原子总的碰撞次数增加, 使得温度进一步下

降, 同时也导致了烧蚀 Si 原子过饱和密度的减小, 无法凝聚成核. 研究表明, 采用纳秒 PLA 单晶 Si 靶, 在室温、真空环境中不能制备出纳米晶粒^[15], 这也表明当过饱和密度不符合条件时烧蚀 Si 原子无法成核. 在 $P = 0.6$ Pa, $d = 4.5$ cm 情况下无纳米晶粒形成, 这可能是两个条件或其中有一个条件不符合成核要求所致. 烧蚀 Si 原子成核须在温度和过饱和密度两个条件同时满足的情况下发生, 这与成核分区模型理论中成核区的观点^[10] (即晶粒是在距靶一定范围内形成) 是一致的.

5. 结 论

在室温、低压 Ar 气环境中, 通过改变环境气体压强及靶与衬底间距制备得到了纳米 Si 晶粒. 通过分析扫描电子显微镜图像、拉曼散射谱和 X 射线衍射谱, 确定了纳米 Si 晶粒形成的阈值气压为 0.6 Pa. 结合 Monte Carlo 数值模拟结果、流体力学模型和成核分区模型, 对纳米晶粒的成核动力学进行了分析讨论, 得出只有在烧蚀 Si 原子温度和过饱和密度都满足的条件下才能凝聚成核, 为进一步深入研究 PLA 过程中纳米 Si 晶粒成核动力学、精确计算不同条件下成核区位置奠定了基础.

- [1] Petrova V, Muschik T 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 943
- [2] Song C, Chen G R, Xu J, Wang T, Sun H C, Liu Y, Li W, Chen K J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7878 (in Chinese) [宋超、陈谷然、徐骏、王涛、孙红程、刘宇、李伟、陈坤基 2009 物理学报 **58** 7878]
- [3] Masini G, Colace L, Assanto G 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **89** 2
- [4] Lowndes D H, Rouleau C M, Thundat T, Duscher G, Kenik E A, Pennycook S J 1998 *Appl. Surf. Sci.* **127** 355
- [5] Wang Y L, Deng Z C, Fu G S, Zhou Y, Chu L Z, Peng Y C 2006 *Thin Solid Films* **515** 1897
- [6] Yoshida T, Takeyama S, Yamada Y, Mutoh K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1772
- [7] Fu G S, Ding X C, Guo R Q, Zhai X L, Chu L Z, Deng Z C, Liang W H, Wang Y L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 018102 (in Chinese) [傅广生、丁学成、郭瑞强、翟小林、褚立志、邓泽超、梁伟华、王英龙 2011 物理学报 **60** 018102]
- [8] Kim J H, Jeon K A, Choi J B, Lee S Y 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **101** 146
- [9] Wang Y L, Xu W, Zhou Y, Chu L Z, Fu G S 2007 *Laser Part. Beams* **25** 9
- [10] Fu G S, Wang Y L, Chu L Z, Zhou Y, Yu W, Han L, Peng Y C 2005 *Europhys. Lett.* **69** 758
- [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] Deng Z C, Luo Q S, Chu L Z, Ding X C, Liang W H, Fu G S, Wang Y L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4802 (in Chinese) [邓泽超、罗青山、褚立志、丁学成、梁伟华、傅广生、王英龙 2010 物理学报 **59** 4802]
- [13] Qiu S H, Chen C Z, Liu C Q, Wu Y D, Li P, Lin X Y, Yu C Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 565 (in Chinese) [邱胜桦、陈城钊、刘翠青、吴燕丹、李平、林璇英、余楚迎 2009 物理学报 **58** 565]
- [14] Ali A M, Inokuma T, Kurata Y, Hasegawa S 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 169
- [15] Wang Y L, Deng Z C, Chu L Z, Fu G S, Peng Y C 2009 *Europhys. Lett.* **86** 15001
- [16] Chen G R, Song C, Xu J, Wang D Q, Xu L, Ma Z Y, Li W, Huang X F, Chen K J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5681 (in Chinese) [陈谷然、宋超、徐骏、王旦清、徐岭、马忠元、李伟、黄信凡、陈坤基 2010 物理学报 **59** 5681]

Pressure threshold and dynamics of nucleation for Si nano-crystal grains prepared by pulsed laser ablation*

Deng Ze-Chao Luo Qing-Shan Ding Xue-Cheng Chu Li-Zhi Liang Wei-Hua

Chen Jin-Zhong 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 071002, China)

(Received 8 January 2011; revised manuscript received 18 July 2011)

Abstract

Si nano-crystal grains are prepared by pulsed laser ablation in low pressure Ar at room temperature through changing the gas pressure and the distance between target and substrate. The morphologies and compositions of samples are characterized by scanning electron microscopy images, Raman scattering spectra and X-ray diffraction spectra. The pressure threshold for Si grain formation is obtained to be 0.6 Pa at a laser fluence of 4 J/cm^2 , distance between target and substrate of 3 cm, and room temperature. Combining the fluid mechanics model and the nucleation division model, the dynamics process of nucleation is analyzed. The Monte Carlo simulation shows that the nucleation of nano-crystal grains is determined jointly by temperature and supersaturated density.

Keywords: pulsed laser ablation, nucleation, pressure threshold, Monte Carlo simulation

PACS: 68.55.A-, 82.60.Qr

* Project supported by the Special Foundation of State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB612305), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774036), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2008000631, E2011201134), and the Scientific Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. 2009308).

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