

脉冲激光烧蚀制备纳米 Si 晶粒成核区位置的确定^{*}

褚立志 卢丽芳 王英龙[†] 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2006 年 8 月 9 日收到, 2006 年 11 月 7 日收到修改稿)

为了确定纳米 Si 晶粒气相成核的位置, 采用 XeCl 准分子激光器, 在 10 Pa 氩气环境下, 烧蚀高阻抗单晶 Si 靶, 在距离等离子羽正下方 2.0 cm 处、与其轴线平行放置一系列单晶 Si 或玻璃衬底, 沉积制备了纳米 Si 薄膜. X 射线衍射、Raman 散射、扫描电子显微镜和原子力显微镜结果均显示, 纳米 Si 晶粒只在距靶约 0.5—2.8 cm 平行距离范围内的样品上形成, 在此范围内, 随着离靶平行距离的增大, 所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸逐渐减小, 并且晶粒尺寸的分布也发生变化. 根据成核区起始和终止的突变特征, 结合晶粒形成后的平抛运动规律, 对晶粒气相成核的位置进行了估算.

关键词: 纳米 Si 晶粒, 脉冲激光烧蚀, 成核区

PACC: 6146, 6150J

1. 引 言

包含纳米 Si 晶粒的纳米 Si 薄膜在电子发射、单电子隧穿及 Si 基发光等器件等方面具有巨大的应用潜力^[1]. 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和均匀性问题. 目前, 人们已发展了多种制备纳米晶粒的方法^[2-6]. 在诸多制备方法中^[7], 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^[8]. 而如何得到晶粒尺寸一致、密度分布均匀的高质量薄膜仍是当前面临的阻碍实用化的一大关键. 这与 PLA 动力学过程的理解和认识有很大关系. 利用 PLA 制备纳米 Si 薄膜是一个十分复杂的过程, 目前人们对激光与材料相互作用、等离子体的演化过程、气相成核的机理尚未完全清楚. 在以往的工作中, 我们曾研究了环境气压^[9]、环境气体种类和环境气体混合比例对所制备的纳米 Si 晶粒平均尺寸及其分布的影响, 并提出了“分区”动力学模型予以解释^[10]. 在该模型中, 我们根据 Si 粒子所具有的动能大小将靶衬空间分为三个不同区域, 即激光区、成核区和传输区. 其中, 成核区是纳米晶粒形成的区域, 其范围的宽窄决定了所形成的纳米晶粒的

平均尺寸及其分布. 成核区越窄, Si 原子所发生的最大有效凝聚碰撞次数就越少, 所形成的纳米晶粒的平均尺寸就越小, 尺寸分布就越均匀. 因此, 研究 PLA 的成核机理及其成核区位置, 有利于找到合适工艺参数, 以获得晶粒尺寸分布均匀的薄膜.

本工作采用 XeCl 准分子激光器烧蚀高阻抗单晶 Si 靶, 通过在并排放置于羽辉正下方的衬底上沉积制备纳米 Si 晶粒的方法, 研究靶衬间距对所制备的纳米 Si 晶粒的平均尺寸及其分布的影响. 结合分区动力学模型, 对激光烧蚀产物的空间动力学行为进行理论分析, 从而对 PLA 沉积纳米 Si 晶粒的成核区位置进行估算, 为进一步研究 PLA 沉积纳米 Si 薄膜的动力学过程奠定基础.

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)做光源, 固定激光能量密度为 3 J/cm². 当真空反应室的真空度达到 2×10^{-4} Pa 后, 充入环境气体 Ar. 在 10 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 靶. 为了应用所形成晶粒的重力效应来确定成核区位置, 在距

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

[†] 通讯联系人. E-mail: hdwangyl@mail.hbu.edu.cn

离子羽正下方 2.0 cm 处,平行方向 0.4—3.0 cm 与其轴线平行放置单晶 Si(111)或玻璃衬底,沉积一系列纳米 Si 薄膜. 其中在玻璃衬底上的沉积时间为 4 h,衬底保持为室温. 实验中采用 MKI-2000 型 Raman 谱仪和日本理学公司生产的 Rigaku D/Max 型 X 射线衍射谱仪(XRD 功率为 12 kW,Cu $K\alpha$ 辐射作为激发源, $\lambda = 0.15418$ nm)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 衬底上的沉积时间为 7 min,使用荷兰 FEI 公司生产的 XL30 S-FEG 型场发射枪扫描电子显微镜(SEM)和美国 Instruments 公司生产的 Nanoscope IV 型原子力显微镜(AFM)对所制备的样品进行测量,以研究纳米 Si 晶粒的平均尺寸及其分布.

3. 实验结果及讨论

我们对与靶平行距离分别为 0.4,0.5,1.0,2.0,2.8 和 3.0 cm 处的玻璃衬底样品进行了 XRD 谱和 Raman 谱测量,发现 0.4 和 3.0 cm 处的薄膜没有出现纳米 Si 晶粒的对应峰. 其余样品的 XRD 谱和 Raman 谱测量结果示于图 1(a)和(b)中. 由图 1(a)可以看出,薄膜均有明显的 Si(111)峰出现,且与相应单晶 Si 峰相比均存在展宽现象. 由相应的 Raman 谱可知,峰位均偏离了单晶 Si 峰(520 cm^{-1}). 这表明薄膜中已经形成了纳米 Si 晶粒. 另外,由样品的 Raman 谱的偏离情况可以看出,样品中所形成的纳

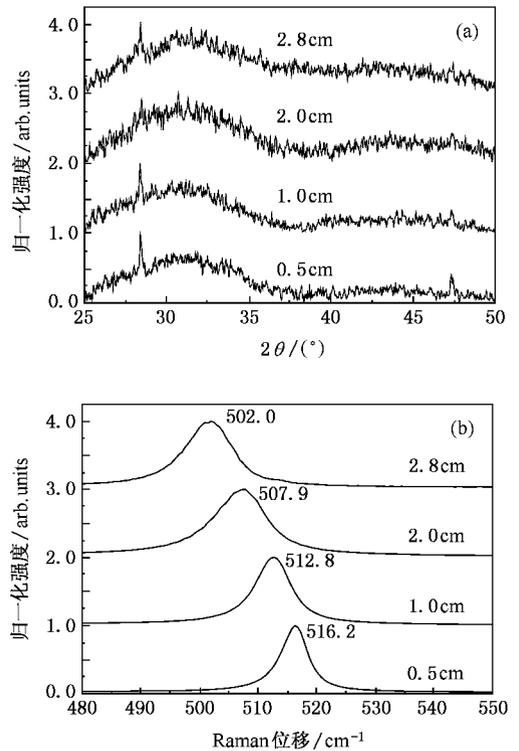


图 1 样品的 XRD 谱(a)和 Raman 谱(b)

米 Si 晶粒随着与靶距离的增大不断减小.

图 2(a)–(f)给出了相同条件下,与靶距离分别为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.8 和 3.0 cm 的单晶 Si 衬底上薄膜的 SEM 图像. 由图 2 可看出,样品(a)–(e)上有明显的纳米 Si 晶粒形成,而样品(f)上没有纳米晶粒形成. 通过对样品的 SEM 图的统计分析得出了平

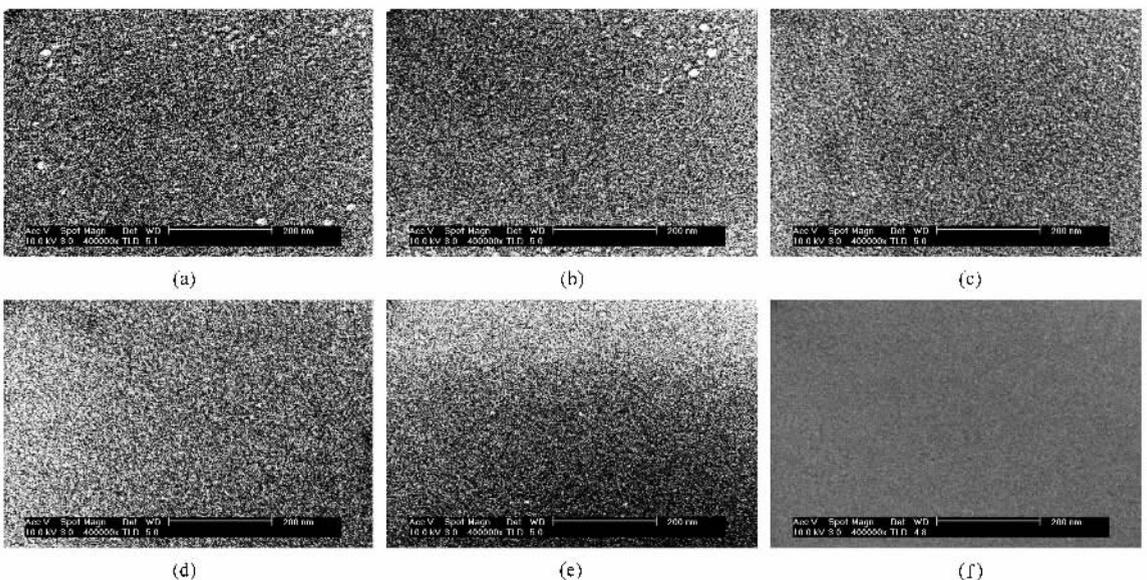


图 2 样品的 SEM 照片 (a)–(f)所测各点的位置距离靶分别为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.8 和 3.0 cm

均晶粒尺寸及其分布随靶距离的变化情况如图 3 所示. 由图 3 可知, 样品(a)–(e)的平均晶粒尺寸分别为 5.67, 5.40, 5.26, 5.06 和 4.89 nm, 即样品上所形成的纳米 Si 晶粒随着与靶距离的增大不断减小.

图 4(a)–(e)给出与靶距离分别为 0.5, 1.0, 2.0, 2.8 和 3.0 cm 处的薄膜的 AFM 图像. 结果进一步验证了 SEM 的测量结果.

以上实验结果均表明, 纳米 Si 晶粒只在距靶约 0.5–2.8 cm 平行距离范围内的样品上形成, 在此范围内, 随着离靶平行距离的增大, 所形成的纳米 Si 晶粒的平均尺寸逐渐减小, 并且晶粒的尺寸分布也

发生变化.

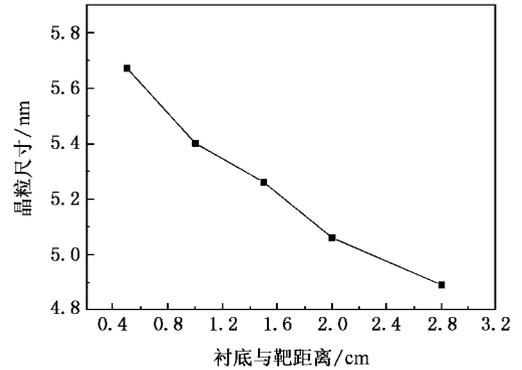


图 3 样品平均晶粒尺寸与靶距离的关系

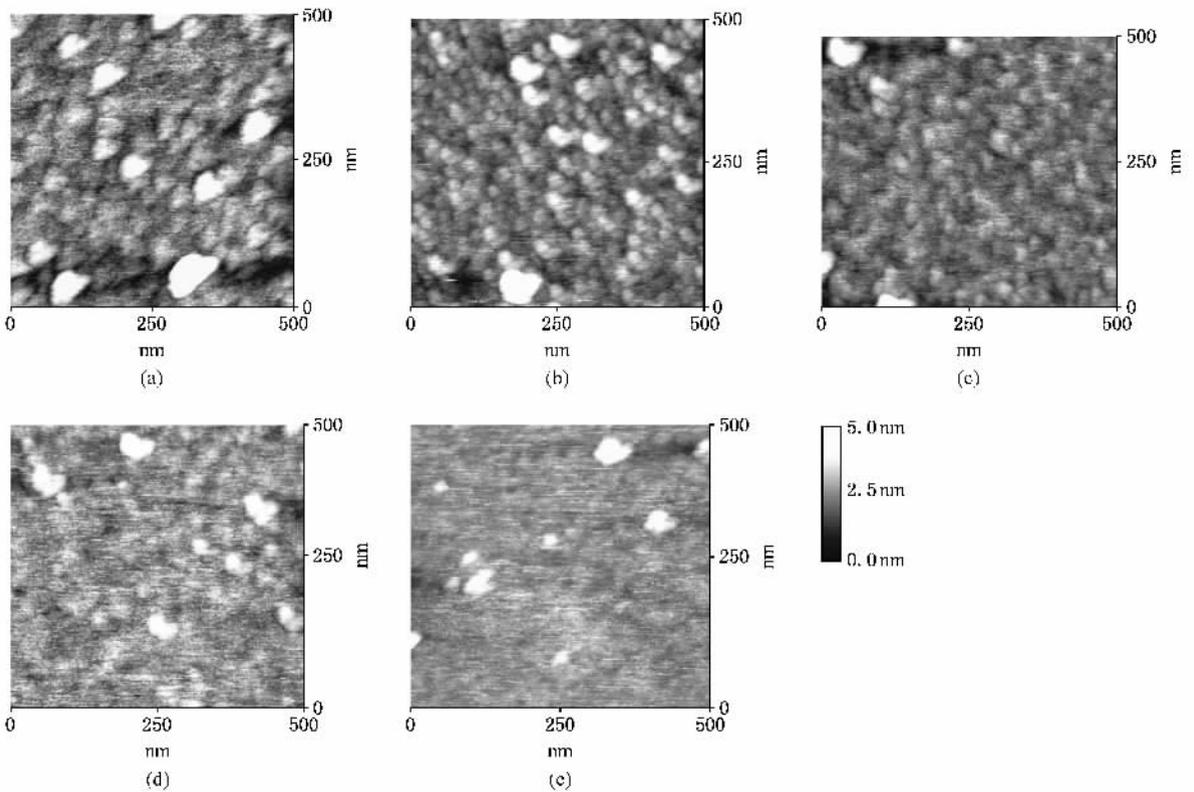


图 4 样品的 AFM 图像. 其中(a)–(e)所测各点的位置距离靶分别为 0.5, 1.0, 2.0, 2.8 和 3.0 cm

4. 理论解释及成核区位置的确定

在实验过程中, 由于衬底没有加温, 故晶粒的形成过程是气相成核为主的. 激光烧蚀单晶 Si 靶, 烧蚀产物自靶面喷射而出并向衬底传输. 在运输过程中, 它们和环境气体原子发生碰撞的同时不断损耗其动能. 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. 由 Fu 等人提出的分区模

型^[10]可知, 温度决定了成核区的位置, Si 原子和所形成的纳米晶粒受到重力的作用, 经平抛运动到达衬底上, 形成纳米 Si 薄膜. 设

$$kT = \frac{1}{2} m_{\text{Si}} \bar{v}_{\text{Si}}^2 = \frac{1}{2} m_{\Delta} \bar{v}_{\Delta}^2 / C^2,$$

且

$$\frac{m_{\text{Si}}}{m_{\Delta}} = \left(\frac{r_{\text{Si}}}{r_{\Delta}} \right)^3,$$

其中, k 为 Boltzman 常数, T 为产生纳米晶粒处的温

度, m_{Si} , r_{Si} 分别为 Si 原子的质量和半径, m_{Δ} 和 r_{Δ} 分别为所形成纳米晶粒的质量和半径, C 为烧蚀粒子与纳米晶粒的能量转化系数. 可以看出, 质量越小(尺寸越小)的纳米晶粒, 将获得更大水平方向的初速度, 最终经平抛运动落到距离靶更远的衬底上. 从平均效果考察, 出现了图 3 所示结果.

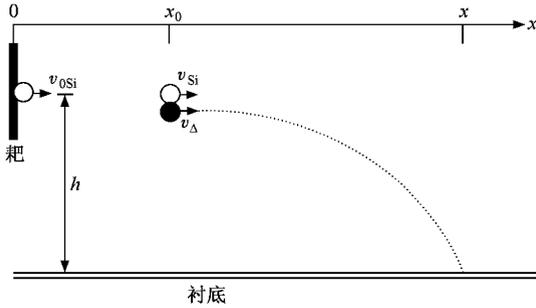


图 5 气相成核位置示意图

令 $v_{\text{Si}} \equiv \sqrt{v_{\text{Si}}^2}$, $v_{\Delta} \equiv \sqrt{v_{\Delta}^2}$, 用 $v_{0\text{Si}}$ 表示烧蚀产物自靶飞出的初始速度, 在 x_0 处形成纳米 Si 晶粒, 以平行速度 v_{Δ} 落到衬底. 气相成核的过程如图 5 所示. 图中空心圆点表示 Si 原子, 而实心圆点代表纳米晶粒. 根据 Yashida 等人^[11]提出的流体模型, $v_{\text{Si}} = v_{0\text{Si}} \exp(-\alpha x/m_{\text{Si}})$, 简单地考虑到纳米晶粒的平抛过程, 给出形成纳米晶粒的初始位置 x_0 的计算公式为

$$x_0 = x - C v_{0\text{Si}} \exp(-\alpha x/m_{\text{Si}}) \sqrt{\frac{2h}{g}} \sqrt{\left(\frac{r_{\text{Si}}}{r_{\Delta}}\right)^3}$$

其中 x 为纳米晶粒下落到衬底上的位置, α 为烧蚀粒子的减速系数, h 为烧蚀点与衬底的距离, g 为重力加速度.

结合以上公式及实验中得出的纳米晶粒尺寸及其分布随衬底与靶间距的变化关系, 取 $\alpha = 6.39 \times 10^{-26} \text{ kg/m}$, $C = 1.25 \times 10^{-3}$ 计算得出了每个样品上的纳米晶粒形成的初始位置, 绘出它与晶粒个数的关系曲线如图 6 所示. 图中由虚线连接的方点、圆点、三角形点、倒三角形点以及菱形点分别代表距靶 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 和 2.8 cm 处薄膜中不同尺寸晶粒的形成位置与个数的对应点. 晶粒形成后做平抛运

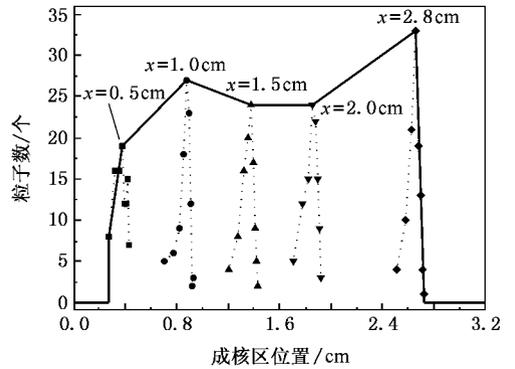


图 6 样品的成核区位置与晶粒个数的关系曲线

动, 致使晶粒成核位置在薄膜中晶粒位置的基础上向靶方向有一平移. 由于样品测量点 x 的不连续性, 造成了形成纳米晶粒的初始位置 x_0 分布的不连续性. 又因为实验中所取的 x 的范围包括衬底上所有纳米晶粒形成的点, 因此根据形成纳米晶粒的初始位置的分布可以确定成核区的位置. 图 6 中的实线表示各衬底样品成核区位置曲线的包络, 显然, 由靶向外, 所形成纳米 Si 晶粒的数密度在 0.2 和 2.7 cm 附近发生突变, 成核区的范围为 0.2—2.7 cm, 宽度约为 2.5 cm.

5. 结 论

将衬底置于羽辉正下方, 实验研究了利用 PLA 技术沉积的纳米 Si 晶粒尺寸及其分布与靶衬间距的关系. 并从烧蚀动力学角度对实验结果进行了理论分析, 由此对成核区的位置进行了估算. 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. 当然, 由于理论模拟中存在一些未知量, 使成核区位置的确定具有一定人为性. 如果在烧蚀过程中引入外力, 有望进行更加深入细致的研究. 通过在垂直于羽辉的方向引入气流来进一步研究成核区位置及其宽度随气流位置的变化情况, 以得到适于获得晶粒尺寸分布均匀的纳米 Si 薄膜的工艺参数, 将是我们下一步的工作.

[1] Yu W, Wang B Z, Yang Y B, Lu W B, Fu G S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2394 (in Chinese) [于威、王保住、杨彦斌、路万兵、傅广生 2005 物理学报 **54** 2394]

[2] Yu W, Liu L H, Hou H H, Ding X C, Han L, Fu G S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 687 (in Chinese) [于威、刘丽辉、侯海虹、丁学成、韩理、傅广生 2003 物理学报 **52** 687]

- [3] Yuan F C , Ran G Z , Chen Y , Zhang B R , Qiao Y P , Fu J S , Qin G G , Ma Z C , Zong W H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2487 (in Chinese) [袁放成、冉广照、陈源、张伯蕊、乔永平、傅济时、秦国刚、马振昌、宗婉华 2001 物理学报 **50** 2487]
- [4] 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]
- [5] Zhang Z 2001 *Chin. Phys.* **10** 111
- [6] Zou H C , Qiao F , Wu L C , Huang X F , Li X , Han P G , Ma Z Y , Li W , Chen K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3646 (in Chinese) [邹和成、乔峰、吴良才、黄信凡、李鑫、韩培高、马忠元、李伟、陈坤基 2005 物理学报 **54** 3646]
- [7] Yu W , Wang B Z , Lu W B , Yang Y B , Han L , Fu G S 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1320
- [8] Werwa E , Serphin A A , Chiu L A , Zhou C , Kolenbrander K D 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1821
- [9] Wang Y L , Zhou Y , Chu L Z , Fu G S , Peng Y C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1683 (in Chinese) [王英龙、周阳、褚立志、傅广生、彭英才 2005 物理学报 **54** 1683]
- [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] Yoshida T , Takeyama S , Yamada Y , Mutoh K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1772

Determination of the region where Si nanoparticles form during pulsed laser ablation *

Chu Li-Zhi Lu Li-Fang Wang Ying-Long[†] Fu Guang-Sheng

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

(Received 9 August 2006 ; revised manuscript received 7 November 2006)

Abstract

To determinate the nucleation region of Si nanoparticles formed in gas phase , the single crystalline Si target with high resistivity was ablated by a XeCl excimer laser in pure Ar gas under the ambient pressure of 10 Pa , and the nanocrystalline Si films were systemically deposited on pieces of glass or single crystalline (111) Si substrates lined up at a distance of 2.0 cm under the plasma . The Raman and X-ray diffraction spectra , scanning electron microscope and atomic force microscope images of the films show that Si nanoparticles were formed on the pieces placed at horizontal distances 0.5 to 2.8 cm from the target , the average size of Si nanoparticles monotonically decreased with the distance increasing . The region that Si nanoparticles form in gas phase was estimated on the basis of the PLA dynamics .

Keywords : Si nanoparticles , pulsed laser ablation , nucleation area

PACC : 6146 , 6150J

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. E2005000129).

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