

# 低压下气流对激光沉积纳米硅晶化及尺寸的影响\*

王英龙<sup>†</sup> 高建聪 褚立志 邓泽超 丁学成 梁伟华 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2012年7月11日收到; 2012年8月27日收到修改稿)

纳米硅具有明显的光致发光效应和量子尺寸效应, 广泛的应用在现代电子工业和太阳能光伏工业中. 尺寸影响着纳米硅的实际用途, 因此制备尺寸可控的纳米硅晶粒具有很重要的实际意义. 本文采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术, 在烧蚀点水平方向、距靶 2 cm 处引入一束流量为 5 sccm 的氩 (Ar) 气流, 在 0.01—0.5 Pa 的 Ar 气压下烧蚀高阻抗单晶硅 (Si) 靶. 在管口正下方 1 cm 处水平放置衬底来沉积纳米 Si 薄膜; 并用同一装置, 在 0.08 Pa 的 Ar 气压下分别引入流量为 0, 2.5, 5, 7.5, 10 sccm 的 Ar 气流沉积纳米 Si 薄膜. 利用原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射 (XRD)、Raman 散射对样品表面形貌和微观结构进行分析表征. 结果表明: 不引入气流时出现纳米 Si 晶粒的阈值气压是 0.1 Pa, 引入气流后出现纳米 Si 晶粒的阈值气压为 0.05 Pa. 晶粒尺寸随着气流流量的增大而减小.

**关键词:** 脉冲激光烧蚀, 纳米 Si 颗粒, 尺寸, 气流

**PACS:** 52.38.Mf, 61.46.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.62.025204

## 1 引言

纳米 Si 晶粒由于具有量子尺寸效应<sup>[1]</sup>、光致发光特性和电导输运特性<sup>[2]</sup>, 在大规模光电集成领域具有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>, 制备技术也随着科技的发展日趋成熟<sup>[4]</sup>. 在众多制备方法中<sup>[5,6]</sup>, 脉冲激光烧蚀 (PLD) 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<sup>[7,8]</sup>. 采用 PLD 法制备薄膜的过程中, 诸多工艺参数都会影响薄膜生长的质量. 譬如, 环境气体种类和环境气压会影响薄膜的结晶质量和纳米颗粒的大小<sup>[9]</sup>. 2000 年, Wu 等在氦气环境中加入一束 Ar 气流, 在不同位置沉积制备了尺寸不一的纳米 Si 颗粒, 得出纳米 Si 颗粒尺寸随着偏离羽辉轴向的夹角的增大而减小<sup>[10]</sup>. 本课题组曾提出了成核区模型<sup>[11]</sup>, 并在 10 Pa 的氦气中引入一束氦气流的情况下确定了成核区的位置<sup>[12]</sup>. 然而此工作忽略了气流在烧蚀粒子形成纳米 Si 晶粒中成核与生长的影响. 众所周知, 采用纳秒激光沉积技术需在一定压强的环境气体氛围中

完成, 而在真空或较低压强下无法直接制备得到纳米晶粒<sup>[13]</sup>. Wang 等在 10 Pa 的 Ar 气下不同位置引入一束 30 sccm 的 Ar 气流<sup>[14]</sup>, 得出了气流对纳米 Si 晶粒的尺寸有影响, 但由于环境气压较高无法分辨气流和环境气体对纳米 Si 晶粒尺寸的影响. 本文将在不同气压下引入一束 5 sccm 的 Ar 气流, 并在 0.08 Pa 下引入不同流量的 Ar 气流沉积纳米 Si 薄膜, 与不引入气流做对比, 研究环境气压与气流流量对纳米 Si 成核与生长的影响.

## 2 实验方法

脉冲激光烧蚀装置如图 1 所示, 由激光光源和真空系统等构成. 激光光源使用德国 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), 固定激光能量密度为 3 J/cm<sup>2</sup>, 脉冲频率为 3 Hz. 真空反应室的真空度达到 2 × 10<sup>-4</sup> Pa 后, 在烧蚀点右方 2 cm 的位置处向下引入一束 Ar 气流 (管口直径为 2 mm), 在管口下方 1 cm 的位置上放置单晶 Si(111) 或玻璃衬底.

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB612305)、河北省高等学校科学研究项目 (批准号: Q2012084) 和河北省自然科学基金 (批准号: E2011201134, E2012201035) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: hdwangyl@hbu.edu.cn

首先控制气流流量为 5 sccm 的 Ar 气, 在环境气压为 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.5 Pa 的 Ar 气压下激光烧蚀电阻率为  $3000 \Omega \cdot \text{cm}$  的高纯度单晶 Si 靶, 沉积一系列纳米 Si 薄膜. 然后适当降低气压, 同时确保改变流量不影响气压大小, 因此选择在 0.08 Pa, 气流流量分别为 0, 2.5, 5, 7.5, 10 sccm 的条件下沉积纳米 Si 薄膜. 其中在单晶 Si 衬底上沉积时间为 3 min, 在玻璃衬底上的沉积时间为 4 h, 衬底保持为室温. 使用美国 Instruments 公司生产的 Nanoscope IV 型原子力显微镜 (AFM) 测量样品的表面形貌, 以研究单晶 Si 衬底上沉积的纳米 Si 晶粒的平均尺寸; 采用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,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 和 MKI-2000 型 Raman 谱仪对玻璃衬底上的样品进行分析, 以研究薄膜的晶态成分.

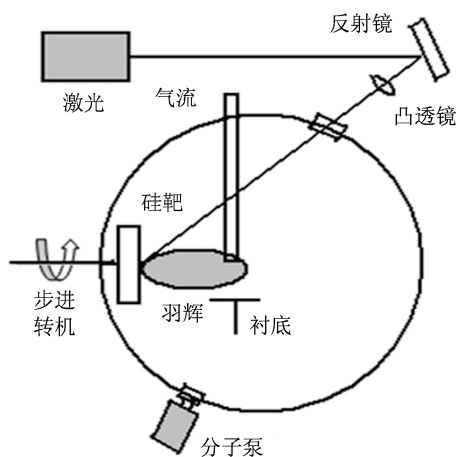


图1 激光烧蚀沉积装置图

### 3 实验结果及讨论

图2是在不同气压下沉积纳米 Si 薄膜的 XRD 谱, 从图中可以看出不引入气流时, 在 0.1 Pa 才出现纳米 Si 晶粒对应的特征峰, 引入一束 5 sccm 的 Ar 气流后, 在 0.05 Pa 时出现了纳米 Si 晶粒对应的特征峰. 结果表明不引入气流时出现纳米 Si 晶粒的阈值气压是 0.1 Pa, 引入气流后出现纳米 Si 晶粒的阈值气压是 0.05 Pa, 因此气流的引入能够在激光烧蚀过程中环境气压相对较低的情况下形成纳米 Si 晶粒.

图3是在 0.08 Pa 下引入不同流量的 Ar 气的 AFM 图, (a)—(e) 对应的流量分别为 0, 2.5, 5, 7.5, 10 sccm 制备的样品的 AFM 图. 经过统计得到 2.5, 5, 7.5, 10 sccm 的 Ar 气流对应的颗粒尺寸分别是

24.9, 23.6, 21.8, 20.0 nm. 由此可以得出随着气流流量的增大, 晶粒的尺寸逐渐减小.

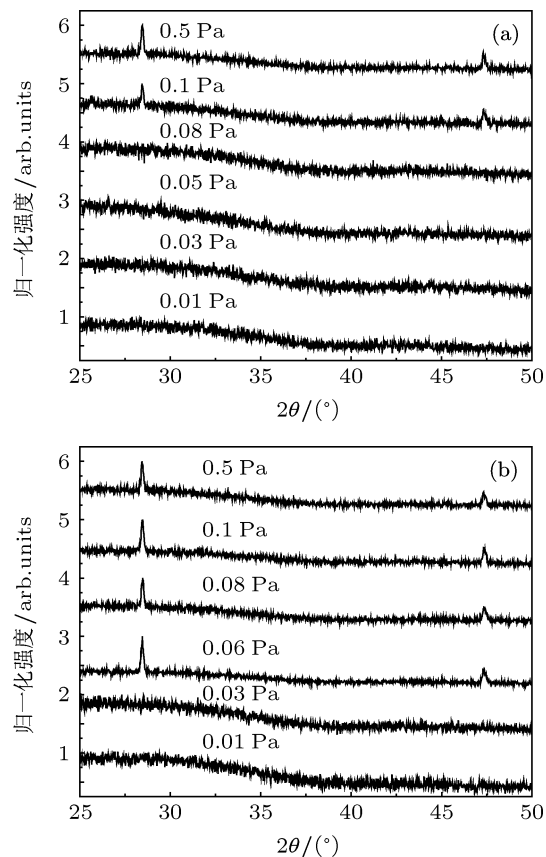


图2 不同气压下样品的 XRD 谱 (a) 不引入气流下样品的 XRD 谱; (b) 引入气流下样品的 XRD 谱

对与 AFM 中相应的在玻璃衬底上沉积的样品进行 Raman 和 XRD 测量, 结果如图 4. 从图中可以看出不加气流时 Raman 谱峰位于  $480 \text{ cm}^{-1}$  附近; 引入 2.5, 5, 7.5, 10 sccm 的 Ar 气流时 Raman 谱峰分别位于  $518.47, 518.00, 516.95, 516.45 \text{ cm}^{-1}$ . 均偏离了单晶 Si 的特征峰 ( $520 \text{ cm}^{-1}$ ). 且随着气流的增大偏离的程度增大 (见图 4(a) 插图). 根据晶粒尺寸计算公式  $d = 2\pi(B/w)^{1/2}$  可知偏离单晶 Si 峰越大, 晶粒尺寸越小. 其中  $d$  是晶粒尺寸,  $B$  为一常数  $2 \text{ nm}^2/\text{cm}$ ,  $w$  为散射频移. 在 XRD 谱线中, 不引入气流时在  $28.5^\circ$  附近没有 Si(111) 特征峰, 引入 2.5, 5, 7.5, 10 sccm 的 Ar 气流时均出现了 Si(111) 特征峰, 证明形成了纳米 Si 晶粒. 且随着气流流量的增大, 谱线衍射峰的半高宽逐渐增大, 根据谢乐公式  $d = k\lambda/(\beta \cos \theta)$  可知, 晶粒的尺寸逐渐减小, 式中  $k$  为一常数,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\beta$  为衍射峰的宽化. Raman 和 XRD 谱均表明了引入气流时形成了纳米 Si 晶粒, 同时也证明了纳米 Si 晶粒的尺寸随着引入气流流量的增大而减小.

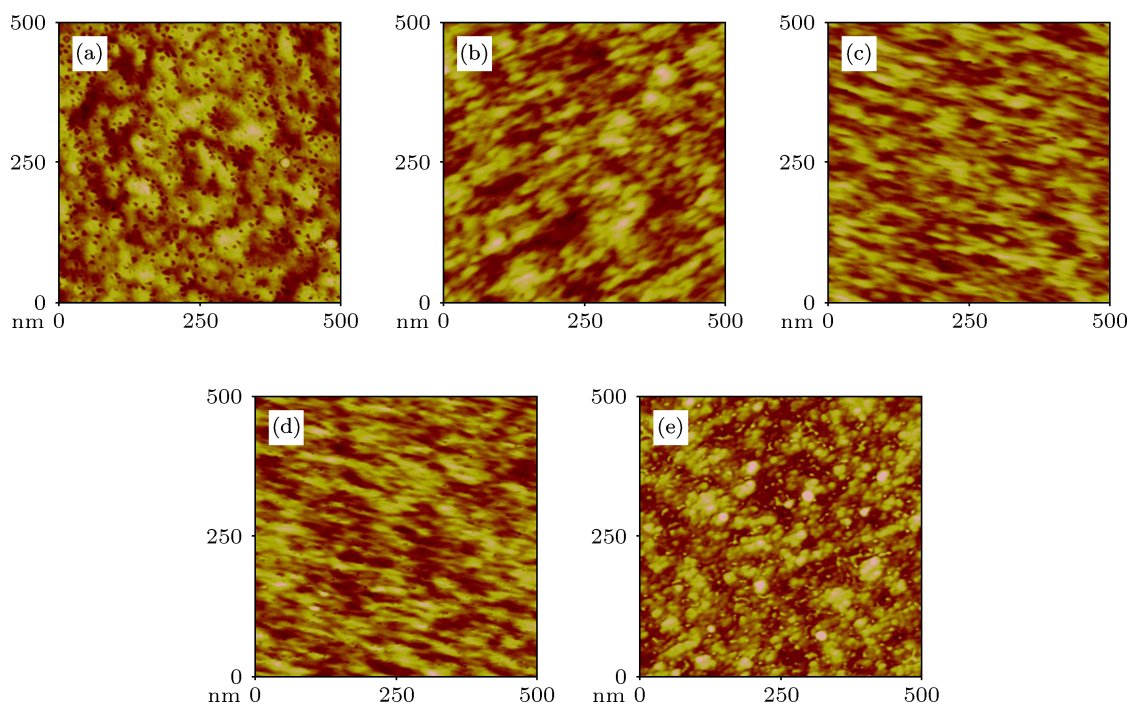


图3 不同流量下的 AFM 图 (a)—(e) 对应的流量分别为 0, 2.5, 5, 7.5, 10 sccm

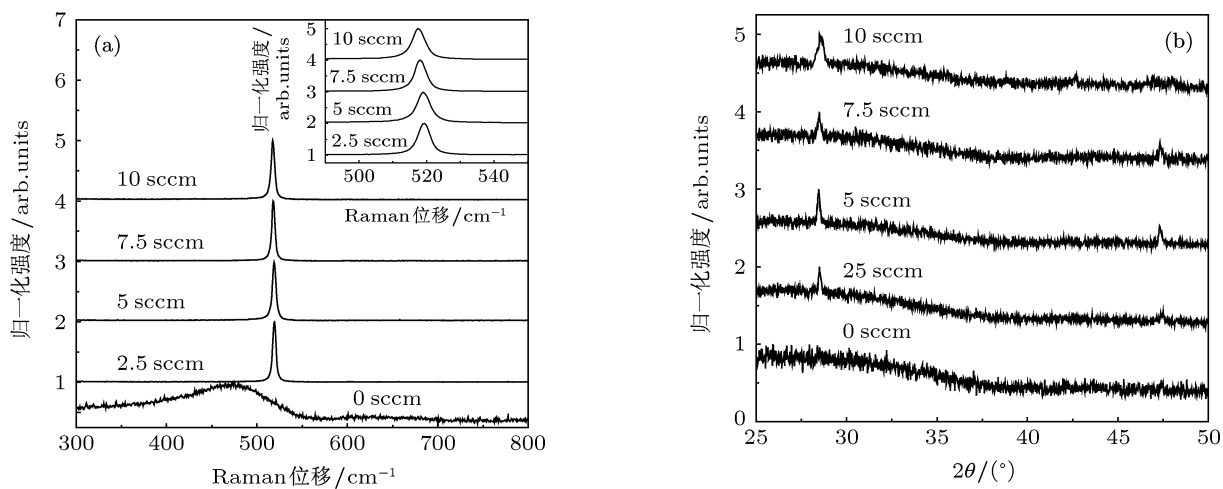


图4 (a), (b) 分别是不同流量下样品的 Raman 和 XRD 谱

不引入气流时, 在低压环境中, 烧蚀粒子在向衬底传输的过程中与环境气体发生有效碰撞的次数较少, 烧蚀粒子在到达衬底之前一直维持着较高的温度, 难以凝聚成核. 所以在低于 0.1 Pa 下制备的样品呈非晶态. 当环境气压增大到一定值, 环境气体和烧蚀粒子之间发生有效碰撞次数增多, 烧蚀粒子温度降低, 从而凝聚成核.

在引入一束竖直向下的气流的情况下, 由于气流的密度远大于环境气体的密度, 使得烧蚀粒子到达气流所在位置时会受到气流中气体分子的碰撞

加剧, 使得温度能够很快降低到成核所需要的温度, 从而凝聚成核, 所以引入一束 Ar 气流后能在环境气压更低的情况下形成纳米 Si 晶粒.

在 0.08 Pa 下引入不同流量的气流后, 样品都出现了纳米 Si 晶粒的对应峰. 且晶粒尺寸随着气流的增大而减小. 气流的引入提高了纳米 Si 晶粒的成核率和生长率. 而晶粒最终尺寸由成核率、生长率和生长时间决定. 在竖直方向烧蚀粒子的初速度很小, 烧蚀粒子与速度大的 Ar 原子碰撞后获得的速度大, 即烧蚀粒子在气流流量大的情况下获得

的向下的速度大. 速度大的烧蚀粒子到达衬底所需的时间较短, 即生长时间较短. 所以, 虽然晶粒的成核率和生长率随着气流的增大而增大, 但晶粒的生长时间随着气流的增大而减小, 因此晶粒尺寸会随着气流的增大而减小.

## 4 结论

采用脉冲激光烧蚀技术, 研究了在低压环境中

气流对制备纳米 Si 晶粒成核及生长的作用. 得出不引入气流时出现晶粒的阈值气压是 0.1 Pa, 引入一束 5 sccm 的 Ar 气后出现晶粒的阈值气压是 0.05 Pa. 在 0.08 Pa 的 Ar 气环境中, 不引入气流时样品呈非晶态, 引入 Ar 气后呈晶体, 且晶粒尺寸随着气流流量的增大而减小. 从脉冲激光烧蚀动力学进行了解释. 为制备尺寸可控的纳米 Si 晶粒提供了一种新方法.

- 
- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Zhu S W, Wang L, Chen X, Tu H L, Du J 2010 *Chinese J. Lasers* **37** 882 (in Chinese) [朱世伟, 王磊, 陈兴, 屠海令, 杜军 2010 中国激光 **37** 882]
- [3] 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]
- [4] Liu Y S, Chen K, Qiao F, Huang X F, Han P G, Qian B, Ma Z Y, Li W, Xu J, Chen K J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5404 (in Chinese) [刘艳松, 陈铠, 乔峰, 黄信凡, 韩培高, 钱波, 马忠元, 李伟, 徐骏, 陈坤基 2006 物理学报 **55** 5404]
- [5] Ratto F, Locatelli A, Fontana S, Kharrazi S, Kulkarni S K, Heun S, Rosei F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 1031
- [6] Gao H, Liao L Z, Zhang Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0427 (in Chinese) [高皓, 廖龙忠, 张朝晖 2009 物理学报 **58** 0427]
- [7] Nichols W T, Malyavanatham G, Hennke D E, Brock J R, Becker M F, Keto J W, Glicksman H D 2000 *J. Nanopart Res.* **2** 141
- [8] Nakata Y, Muramoto J, Okada T, Maeda M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1640
- [9] Wang Y L, Zhang H S, Chu L Z, Ding X C, Fu G S 2008 *J. Mater. Eng.* **10** 0248
- [10] Wu H P, Okano A, Takayanagi K 2000 *Appl. Phys. A* **71** 643
- [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, Ding X C, Chu L Z, Liang W H, Chen J Z, Fu G S, Wang Y L 2011 *Chinese J. Lasers* **38** 145 (in Chinese) [邓泽超, 罗青山, 丁学成, 褚立志, 梁伟华, 陈金忠, 傅广生 2011 中国激光 **38** 145]
- [13] Wang Y L, Deng Z C, Chu L Z, Fu G S, Peng Y C 2009 *Euro. Phys. Lett.* **86** 15001
- [14] Wang Y L, Luo Q S, Deng Z C, Chu L Z, Ding X C, Liang W H, Chen C, Fu G S 2010 *High Power Laser and Particle Beams* **22** 2199 (in Chinese) [王英龙, 罗青山, 邓泽超, 褚立志, 丁学成, 梁伟华, 陈超, 傅广生 2010 强激光与粒子束 **22** 2199]

# Influence of gas flow on the size and crystal of silicon nanoparticle produced by laser deposition in low pressure\*

Wang Ying-Long<sup>†</sup> Gao Jian-Cong Chu Li-Zhi Deng Ze-Chao  
Ding Xue-Cheng Liang Wei-Hua Fu Guang-Sheng

(College of Physics Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information & Materials, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

(Received 11 July 2012; revised manuscript received 27 August 2012)

## Abstract

The nanocrystal silicon films were prepared by using a pulsed laser to ablate a high-resistivity single crystalline Si target in an ambient pressure range of 0.01–0.5 Pa of pure argon gas. An argon gas flow is introduced in the horizontal direction of the ablation point in an axial range of 2 cm. Nanocrystal Si films are deposited on glass or single crystalline (111) Si substrates placed at a distance of 1 cm below the nozzle. Then the same device is used to prepare the nanocrystal Si films at a pressure of 0.08 Pa with gas flow being, respectively, 0, 2.5, 5, 7.5, 10 sccm. The morphologies and microstructures of the samples are characterized by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering. The results show that the Si nanocrystal threshold pressure is 0.1 Pa without gasflow, and 0.05 Pa with gasflow. The size of Si nanocrystal decreases as the gasflow increases.

**Keywords:** pulsed laser ablation, Si nanocrystal, size, gas flow

**PACS:** 52.38.Mf, 61.46.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.62.025204

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No: 2011CB612305), the Research Project of Colleges and University of Hebei Province (Grant No. Q2012084), and the Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant Nos: E2011201134, E2012201035).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: hawangyl@hbu.edu.cn