

环境气体对激光烧蚀制备纳米 Si 晶粒平均尺寸的影响

Influence of Ambient Gas on Average Size of Si Nanoparticles
Deposited by Pulsed Laser Ablation

王英龙, 张恒生, 褚立志, 丁学成, 傅广生
(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

WANG Ying-long, ZHANG Heng-sheng, CHU Li-zhi, DING Xue-cheng, FU Guang-sheng
(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China)

摘要: 采用脉冲激光烧蚀装置, 在不同环境气体下, 沉积制备了含有纳米 Si 晶粒的薄膜。利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面形貌, 并对晶粒尺寸进行统计分析, 发现不同环境气体下, 纳米 Si 晶粒平均尺寸均随衬底与靶的距离增加有着先增大后减小的规律; 通过分析比较, 同等条件下 Ne 气环境下制备的纳米 Si 晶粒平均尺寸最小。
关键词: 脉冲激光烧蚀; 纳米 Si 晶粒; 平均尺寸; 环境气体

中图分类号: O484.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0247-04

Abstract: The nanocrystalline silicon films containing nanoparticles were prepared by pulsed laser ablation in different ambient gas. Surface morphology of the Si film was observed by scanning electron microscopy (SEM) and was found that the average size of Si nanoparticles prepared in different gas all increased initially and then decreased with distance between the target and the substrate increasing. The average size of Si nanoparticles was the smallest under the condition of Ne ambient gas.

Key words: pulsed laser ablation; Si nanoparticle; average size; ambient gas

包含纳米 Si 晶粒的 Si 薄膜因具有良好的发光效应而在电子发射、单电子隧穿及大规模集成电路等领域有着广阔的应用前景^[1]。目前, 人们已采用多种技术实现了纳米晶粒的制备^[2, 3], 在诸多制备方法中^[4], 脉冲激光烧蚀 (PLA) 技术因具有衬底表面玷污小、制备材料纯度高和生长速率快等优点, 引起人们的广泛关注^[5, 6]。为了得到晶粒尺寸一致、密度分布均匀的高质量薄膜, 通常在制备过程中引入惰性气体, 并得出了可以通过改变 He 气压来控制纳米 Si 晶粒尺寸的结论^[7]。本课题组曾系统地比较过不同种类环境气体下制备的纳米 Si 薄膜, 并提出“成核区”模型予以解释^[8], 在该项研究中, 衬底与靶平行放置, 所制备的薄膜乃成核区不同位置处形成的纳米 Si 晶粒的空间积累, 掩盖了成核区位置和范围的许多动力学信息。

本工作在羽辉正下方并排放置衬底, 在相同气压 He、Ne、Ar 三种惰性气体环境下制备纳米 Si 薄膜, 所得结果对成核区位置的进一步确定具有重要意义。

脉冲准分子激光器 (波长为 308nm, 脉冲宽度为 15ns, 脉冲重复频率为 3Hz, 激光能量密度为 4 J/cm²) 作光源。当真空反应室的真空度达到 2 × 10⁻⁴ Pa 后, 充入不同的惰性气体。在室温 10Pa 的环境气压下, 激光烧蚀电阻率为 3000Ω·cm 的高纯单晶 Si 靶。在距离等离子羽正下方 2.0cm 处, 且与其轴线平行的位置放置一系列单晶 Si 或玻璃衬底, 沉积纳米 Si 薄膜。其中在玻璃衬底上的沉积时间为 3h。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 12kW, Cu K α 辐射作为激发源, $\lambda = 0.15418\text{nm}$) 分析所制备的样品的晶态成分。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 5min, 衬底保持为室温, 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) 对所制备的样品进行测量, 分别给出不同气氛下制备的纳米 Si 薄膜的表面形貌, 以研究其尺寸分布。

1 实验方法

实验采用德国 Lambda Physik 公司生产的 XeCl

2 结果与讨论

对在玻璃衬底上沉积的纳米 Si 薄膜进行了 R α

man 谱和 XRD 谱测量, 其结果均证实薄膜中已经形成了纳米 Si 晶粒。图 1 和图 2 分别给出了在 Ne 气环境中, 距靶 1.2cm 处沉积在玻璃衬底上的样品的 Raman 谱和 XRD 谱。由图 1 可见, 薄膜的 Raman 谱峰位于 508.78 cm^{-1} 附近, 偏离了单晶 Si 峰(520 cm^{-1}), 图 2 的 XRD 谱中, 出现了明显的 Si(111), (220) 和 (113) 峰, 与相应的单晶 Si 峰相比, 存在明显的谱峰展宽现象, 这均表明薄膜中已经形成了纳米 Si 晶粒。

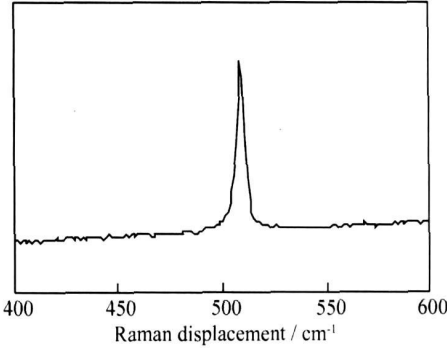


图 1 制备样品薄膜的 Raman 谱
Fig. 1 Raman spectrum of the sample

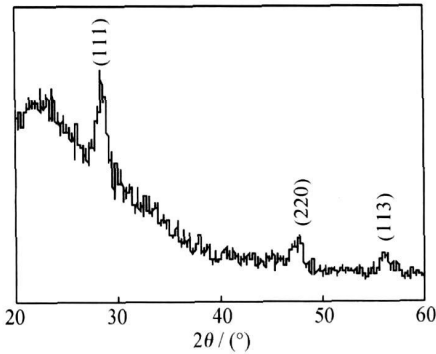


图 2 制备样品薄膜的 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectrum of the sample

同时对沉积在单晶 Si 衬底上的纳米 Si 薄膜进行了 SEM 测量, 发现在 He, Ne 和 Ar 气氛下制备的样品分别在 4.2, 3.7cm 和 3.2cm 以后没有纳米 Si 薄膜形成。图 3 分别给出了 He 气氛下, 所测各点距离靶的位置 $d=0.2, 1.2, 2.2, 3.2, 3.7\text{ cm}$ 和 4.2 cm 处薄膜的 SEM 图像, 图 4 和图 5 给出了 Ne 和 Ar 气氛下的 SEM 图像。为了定量考察所形成纳米晶粒的尺寸分布, 采用 Photoshop 对每张 SEM 图超过 100 个晶粒进行尺寸标定, 得到平均晶粒尺寸与晶粒尺寸分布范围随靶衬间距的变化关系, 如图 6 所示。三种环境气体下制备的纳米 Si 晶粒平均尺寸都是随着与靶距离的增加先增大后减小, 且均在距靶 1.2cm 处出现最大值, 其中 He 气氛下制备的纳米 Si 晶粒平均尺寸的峰值为 15nm, 对应的 Ar 气和 Ne 气环境下的峰值分别为 13.74, 13.62nm, 其中 Ne 气条件下制备的纳米 Si 晶粒尺寸最小。

在实验过程中, 由于衬底没有加温, 故晶粒的形成过程以气相成核为主。烧蚀产物(Si 原子等)自靶面向衬底的传输过程中和环境气体原子发生碰撞并不断损耗动能, 使其满足成核条件。与 He 气和 Ar 气相比, Ne 气的原子量最接近 Si 的原子量, 与 Si 原子碰撞有效能量转移最大, 对应成核区^[8]最窄, 故所形成薄膜中的纳米晶粒平均尺寸最小。同时烧蚀产物在运输过程中受到环境气体的阻力作用, 原子量最大的 Ar 气提供的阻力最大, 因此 Ar 气环境下生长薄膜的范围最小, 只在距靶 0.2~3.2 cm 处有纳米 Si 薄膜生成。另外烧蚀粒子的成核率 N 是温度, 烧蚀产物密度, 环境气体分子密度的函数, 即 $N = N(T, n_{st}, n_{gis})$, 温度是起决定性的因素。同样成核后的晶粒生长速率也可以视为以上三个因素的函数。在一定范围内可认为晶

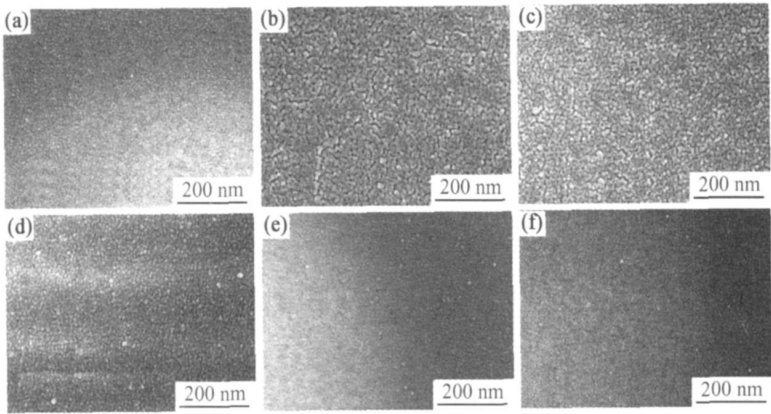


图 3 He 气环境下制备的样品的 SEM 照片
(a) $d=0.2\text{ cm}$; (b) $d=1.2\text{ cm}$; (c) $d=2.2\text{ cm}$; (d) $d=3.2\text{ cm}$; (e) $d=3.7\text{ cm}$; (f) $d=4.2\text{ cm}$
Fig 3 SEM images of the samples deposited in the He ambient gas
(a) $d=0.2\text{ cm}$; (b) $d=1.2\text{ cm}$; (c) $d=2.2\text{ cm}$; (d) $d=3.2\text{ cm}$; (e) $d=3.7\text{ cm}$; (f) $d=4.2\text{ cm}$

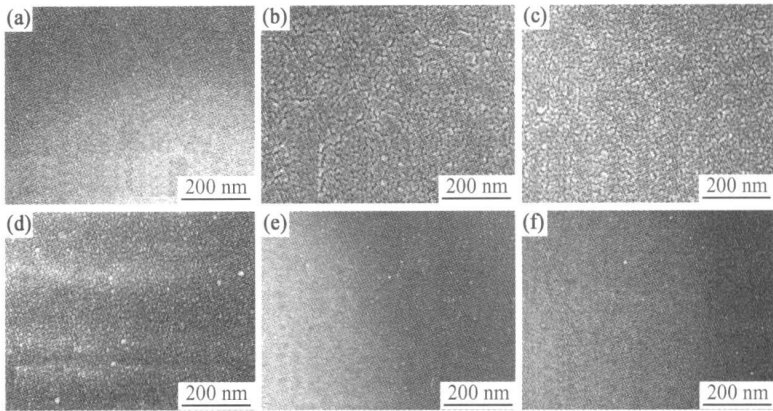


图 4 Ne 气环境下制备的样品的 SEM 照片

(a) $d=0.2\text{ cm}$; (b) $d=1.2\text{ cm}$; (c) $d=2.2\text{ cm}$; (d) $d=2.7\text{ cm}$; (e) $d=3.2\text{ cm}$; (f) $d=3.7\text{ cm}$

Fig. 4 SEM images of the samples deposited in the Ne ambient gas

(a) $d=0.2\text{ cm}$; (b) $d=1.2\text{ cm}$; (c) $d=2.2\text{ cm}$; (d) $d=2.7\text{ cm}$; (e) $d=3.2\text{ cm}$; (f) $d=3.7\text{ cm}$

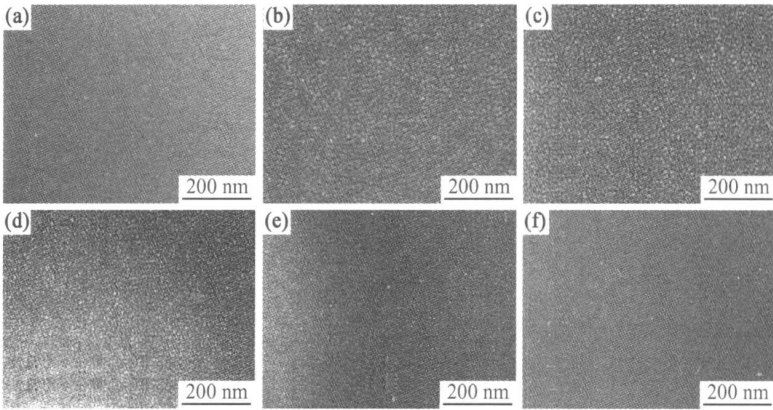


图 5 Ar 气环境下制备的样品的 SEM 照片

(a) $d=0.2\text{ cm}$; (b) $d=1.2\text{ cm}$; (c) $d=1.7\text{ cm}$; (d) $d=2.2\text{ cm}$; (e) $d=2.7\text{ cm}$; (f) $d=3.2\text{ cm}$

Fig. 5 SEM images of the samples in the Ar ambient gas

(a) $d=0.2\text{ cm}$; (b) $d=1.2\text{ cm}$; (c) $d=1.7\text{ cm}$; (d) $d=2.2\text{ cm}$; (e) $d=2.7\text{ cm}$; (f) $d=3.2\text{ cm}$

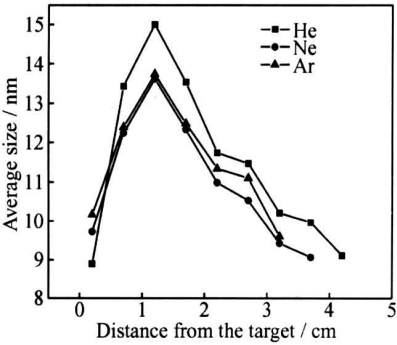


图 6 样品平均尺寸与靶距离的关系

Fig. 6 The relation between the average size and the distance from target

刚刚被烧蚀出的 Si 粒子, 其具有极高的温度和很大的动能, 难以凝聚成核, 此时成核率 N 和生长率 V 可以视为零。随着与靶距离的增大, 温度降低到本征 Si 的熔点以下, Si 粒子开始经碰撞而凝聚成核, 成核后晶粒开始长大, 生长速率 V 不再为零开始增加, 成核的晶粒尺寸也开始变大; 随着与靶的距离越来越大, 温度越来越低, 当达到一个温度值 (T_m) 时, 成核晶粒生长速率不再增加, 此时形成的晶粒尺寸将达到一个极大值 R_{max} ; 此后成核晶粒生长速率 V 开始减小, 形成晶粒尺寸也随着变小; 温度继续降低, 直到不足以提供纳米晶粒的结合能, 此时 Si 粒子的成核现象不再发生。这可以合理地解释实验结果中, 样品上的纳米 Si 晶粒是在距靶一定的范围内形成的, 其晶粒尺寸随距靶距离的增加是先增大后减小的, 且均在距靶 1.2 cm

粒最终半径仅是其从成核到运动到衬底过程中总的碰撞次数的函数。

处晶粒尺寸达到最大值。

3 结论

(1) 在参数相同的情况下, 采用 PLA 技术, 分别在 He、Ne、Ar 三种环境气体下制备了纳米 Si 薄膜。

(2) 采用 Raman, XRD, SEM 技术对所制备的样品的晶态成分以及表面形貌进行了系统的表征, 并对 SEM 图像进行了统计分析。

(3) 三种环境气体下制备的纳米 Si 晶粒的平均尺寸随与靶距离的增加先增大后减小, 且均在距靶 1.2cm 处达到最大值。与 He 气、Ar 气相比, 原子量更接近 Si 原子的 Ne 作环境气体所制备的纳米 Si 晶粒尺寸最小。

(4) 所得结果为实现晶粒尺寸均匀可控的纳米 Si 薄膜材料的制备提供了重要依据。

参考文献

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046– 1048.
- [2] SHIBA K, NAKAGAWA K, IKEDA M, et al. Optical absorption and photoluminescence of self assembled silicon quantum dots [J]. J Appl Phys, 1997, 36: 1279– 1282.
- [3] YU W, WANG B Z, LU W B et al. Growth of nanocrystalline

Silicon films by Helicon wave plasma Chemical vapour deposition [J]. Chin Phys Lett, 2004, 21: 1320– 1322.

- [4] RATTO F, LOCATELLI A, FONTANA S, et al. Diffusion dynamics during the nucleation and growth of Si nanostructures on Si(111)[J]. Phys Rev Lett, 2006, 96: 1031– 1034.
- [5] AMORUSO S, AUSANIO G, BARONE A C, et al. Nanoparticles size modification during femtosecond laser ablation of nickel in vacuum[J]. Appl Surf Sci, 2007, 254: 1012– 1016.
- [6] WANG Y L, XU W, ZHOU Y, et al. Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation[J]. Laser Part Beams, 2007, 25: 9– 13.
- [7] MURAMOTO J, INMARU T, NAKATA Y, et al. Influence of ambient gas on formation process of Si nanoparticles by laser ablation[J]. Appl Phys A, 1999, 69: S239– S241.
- [8] FU G S, WANG Y L, CHU L Z, et al. The size distribution of Si nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in pure He, Ar or Ne gas [J]. Europhys Lett, 2005, 69: 758– 762.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10774036); 河北省自然科学基金资助项目(E2005000129, E2008000631); 河北省教育厅自然科学基金资助项目(Z2007222)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-08-27

作者简介: 王英龙(1965—), 男, 博士, 教授, 从事专业: 光与物质相互作用, 联系地址: 河北保定河北大学物理科学与技术学院(071002)。E-mail: hdwangyl@mail.hbu.edu.cn

(上接第 246 页)

- [12] LIU K, CHIEN C L, SEARSON P C. Finite size effects in bismuth nanowires[J]. Physical Review B, 1998, 58 (22): R14681– R14684.
- [13] WANG X F, ZHANG J, ZANG L D, et al. Fabrication and temperature dependence of the resistance of single crystalline Bi nanowires[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89 (7): 3847– 3851.
- [14] SHIN H C, DONG J, LIU M L. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process [J]. Advanced Materials, 2003, 15 (19): 1610– 1614.
- [15] LI Y, JIA W Z, XIA X H, et al. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19 (23): 5758– 5764.
- [16] WILLIAMS D E, WRIGHT G A. Nucleation and growth of anodic oxide films on bismuth I. Cyclic voltammetry [J]. Electrochimica Acta, 1976, 21 (11): 1009– 1019.

- [17] WILLIAMS D E, WRIGHT G A. Nucleation and growth of anodic oxide films on bismuth II [J]. Electrochimica Acta, 1977, 22 (5): 505– 508.
- [18] PEREZ M A, LINAREZ P, REZ O E, LPEZ TEIJELO M. Cathodic behavior of bismuth. II. Electrochemical and ellipsometric study of the hydrogen insertion into bulk bismuth [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 596 (1): 149– 156.
- [19] SMYTH M R, FRANKLIN SMYTH F. Voltammetric methods for the determination of foreign organic compounds of biological significance [J]. The Analyst, 1978, 103 (1227): 529– 567.

基金项目: 国家自然科学基金 (20673103)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 陈欣(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米电化学, 联系地址: 浙江师范大学物理化学研究所(321004)。E-mail: cx-zs@163.com; lizelin@zjnu.cn