

文章编号: 1001-3806(2012)03-0322-04

## 激光能量对沉积纳米 Si 薄膜晶粒尺寸的影响

陈俊领 段国平 黄明举\*

(河南大学 物理与电子学院 河南省光电信息材料与器件重点学科开放实验室 开封 475001)

**摘要:** 为了制备纳米硅薄膜,采用脉冲激光沉积系统,保持靶材和衬底间距不变,在不同激光能量条件下,得到一系列纳米 Si 薄膜。利用喇曼散射光谱和 X 射线衍射谱对晶粒尺寸进行了计算和分析,取得了几组数据。结果表明,改变脉冲激光能量时,纳米 Si 晶粒平均尺寸均随能量的增强先增大后减小;在单脉冲能量为 300mJ 时制备的纳米 Si 晶粒平均尺寸最大,为 8.58nm。这一结果对纳米硅薄膜制备的研究有积极意义。

**关键词:** 薄膜; 纳米硅晶粒; 脉冲激光能量密度; Raman 谱; X 射线衍射谱

中图分类号: O782 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.03.009

## Influence of laser energy on average size of Si nanoparticles deposited in thin film

CHEN Jun-ling, DUAN Guo-ping, HUANG Ming-ju

(Open Laboratory of Key Subject of Photoelectric Information Material and Devices of Henan Province, School of Physics and Electron, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**Abstract:** A series of nano-crystalline silicon films were deposited maintaining the same distance between the target and substrate by means of a pulse laser deposition system. The crystalline volume fraction of films and the average grain size were calculated based on Raman scattering and X-ray diffraction spectra. The results show that with the increase of the pulse energy, the average grain size becomes larger at first, and then goes smaller. The largest average grain size is 8.58nm when the pulse laser energy is 300mJ. The results have positive significance to the preparation of nano-crystalline silicon thin film.

**Key words:** thin films; nano-crystalline silicon; pulse laser energy intensity; Raman spectra; X-ray diffraction spectra

### 引言

上世纪 80 年代中期,国外科研机构首先报道了纳米硅薄膜的一些特性。HE 等人于 1990 年开始了国内纳米硅薄膜的研究<sup>[1]</sup>。纳米硅薄膜是一种由纳米量级晶粒构成的新型功能材料,其中晶粒尺寸约为几个纳米,各相邻界面之间构成界面组织,量子尺寸效应明显。此类薄膜的有效带隙接近甚至高于非晶硅的光学带隙,并且薄膜结构更加稳定,有较高的迁移率,无明显光致衰退现象,在硅薄膜太阳能电池和光电器件中具有诱人的应用前景。因此,这种材料的制备一直是近些年备受关注的课题。目前,人们采用多种技术实现了硅纳米晶粒的制备,如射频溅射<sup>[2]</sup>、等离子体化学气相沉积<sup>[3]</sup>、热丝化学气相沉积等技术<sup>[4]</sup>。脉冲激光沉积(pulse laser deposition, PLD)是近年来发展起来

的一种新型薄膜沉积技术<sup>[5-6]</sup>,它具有薄膜沉积速率高、基片衬底温度低、靶消耗量少、无污染、保成分性好等优点。先前已有人研究了环境气压大小<sup>[7]</sup>、保护气体种类<sup>[8]</sup>和靶衬间距<sup>[9]</sup>等因素对纳米晶粒尺寸的影响。作者从脉冲激光能量角度,研究了纳米 Si 晶粒尺寸随能量改变的变化规律,对纳米硅薄膜在太阳能电池及纳米器件应用方面有一定的参考价值。

### 1 试验方法

采用 PLD 系统(见图 1)制备纳米硅薄膜,其中激光器为美国 Coherent 公司生产的 COMPexPro201 型准分子激光器,激光介质为 KrF,输出激光波长为

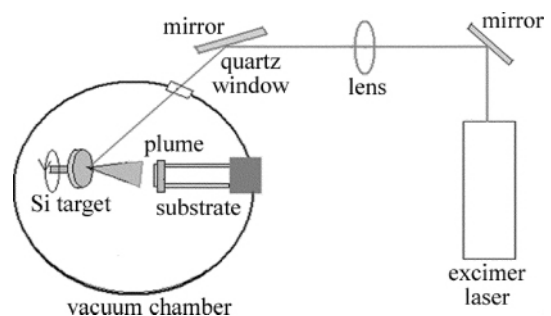


Fig. 1 Schematic diagram of the pulsed laser deposition system

基金项目: 省部共建河南大学科研基金资助项目 (SBCJ090513)

作者简介: 陈俊领(1980-),男,硕士研究生,主要从事硅薄膜方面的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: hmingju@163.com

收稿日期: 2011-07-27; 收到修改稿日期: 2011-09-05

248nm,脉冲宽度 25ns,重复频率为 5Hz。沉积系统为中国科学院沈阳科仪中心生产的 PLD-450 型,靶材为洛阳鸿泰半导体有限公司提供的高纯度单晶硅靶。基片为经过超声清洗的掺杂氟的 SnO<sub>2</sub> 透明导电玻璃(SnO<sub>2</sub>:F,FTO),清洗液为去离子水、丙酮、无水乙醇。

当反应室真空度达到  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 后,充入保护气体 Ar 气至 5Pa。实验过程中改变激光能量范围为 180mJ/pulse ~ 390mJ/pulse,靶衬间距保持为 3cm,沉积时间均为 40min,沉积时衬底未加热。采用中国丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2500 型 X 射线衍射仪和英国雷尼绍公司生产的 RM-4000 型共焦显微激光喇曼光谱仪对薄膜进行分析和表征,以研究薄膜的晶态比和纳米 Si 晶粒的平均尺寸。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 喇曼光谱测试结果

喇曼散射光谱作为一种表征硅材料微结构的有效手段而被广泛应用<sup>[10-12]</sup>。晶体硅的喇曼散射峰的峰位在  $520\text{cm}^{-1}$  处,半峰全宽为  $3\text{cm}^{-1}$  左右,近似为洛伦兹分布。纳米硅由于晶粒的细化而引起量子尺寸效应,使其横光学(transversal optical,TO)模峰位( $510\text{cm}^{-1}$ 左右)红移。非晶硅薄膜的典型的峰位在  $480\text{cm}^{-1}$  处,为类横光学模式(类 TO 模),是薄膜微结构短程序的灵敏量度。

图 2 中给出了不同脉冲激光能量时样品的喇曼散射谱图,从图中可以看出,对应在激光能量较低时制备的样品 1,在  $480\text{cm}^{-1}$  处出现一个弱的非晶硅特征峰,且右侧出现衬底的峰,说明所镀膜为非晶态,且膜较薄。对应样品 2 ~ 样品 7,当脉冲激光能量超过 210mJ 时,喇曼光谱中出现纳米晶体硅特征峰。由于量子尺寸效应使它们相对于晶体硅的 TO 模峰位( $520\text{cm}^{-1}$ )有或多或少的红移,且样品 2、样品 3 和样品 4 在低波数区有较大的展宽,说明样品中存在非晶成分,且晶格不均匀。随脉冲激光能量的增加,低频区“尾巴”收缩,谱峰峰位红移量减小,说明

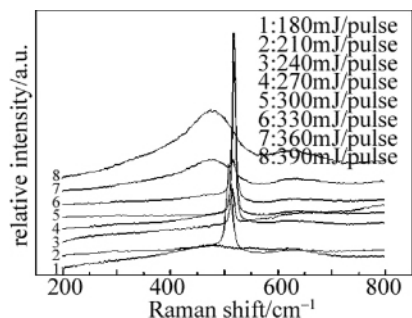


Fig. 2 Raman spectrum of the specimen with different pulse energy

非晶成分减少,晶化率逐步提高,晶格结构趋于均匀,晶粒逐渐增大(见样品 2 ~ 样品 5)。随脉冲激光能量的进一步增大,样品 6 和样品 7 中低频区展宽逐渐增大,说明非晶成分逐渐增多,晶格疾速变得不均匀,晶化率和晶粒尺寸也很快减小。

### 2.2 XRD 测试结果

通常多晶硅薄膜的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱出现(111),(220)和(311)3个面的特征衍射峰,峰的强度反映薄膜结晶度的高低。图 3 为不同脉冲激光能量时,样品的 XRD 衍射谱图。从中可以看出,对应样品 2 ~ 样品 7 分别约在  $28^\circ$ 、 $47^\circ$  和  $56^\circ$  处出现了硅的特征峰,这 3 个特征峰位正好对应了 Si(111), Si(220) 和 Si(311) 3 个晶相,说明这些薄膜样品内晶粒的确存在。

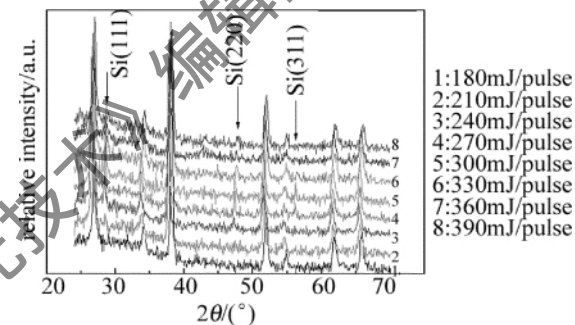


Fig. 3 XRD spectrum of the specimen with different pulse energy

由样品 1 ~ 样品 5 的光谱可知,随着脉冲激光能量的增加,薄膜由非晶逐渐出现晶相,且在样品 5 时,峰最尖锐,强度最大;说明此时结晶性最好。而后随着激光能量的继续增大, Si 的结晶峰逐渐减弱,到样品 8 时,结晶峰消失,已完全变成非晶。这与喇曼图谱显示的结果相符。另外还可看出,在脉冲激光能量为 300mJ/pulse 时(样品 5), Si(111) 和 Si(311) 晶相择优生长;在脉冲激光能量为 270mJ/pulse 时(样品 4), Si(220) 晶相择优生长。

### 2.3 晶粒尺寸和结晶度的计算结果与分析

2.3.1 根据 Raman 谱计算的结果 参考文献[13]中给出由喇曼散射光谱峰相对于晶体硅 TO 的红移量估算纳米硅晶粒平均尺寸的公式为:

$$D = 2\pi(B/\Delta W)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中,  $D$  为晶粒的平均尺寸,  $B$  为常数,对于 Si 采用的数值为  $B \approx 2.24\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ <sup>[14-15]</sup>;  $\Delta W$  为纳米硅的喇曼散射峰相对于晶体硅的喇曼散射峰位(约  $520\text{cm}^{-1}$ )的偏移量的绝对值。由图 2 中不同脉冲激光能量下薄膜的喇曼光谱,计算出纳米晶粒的平均尺寸,结果如表 1 所示。所得出的实验数据与上面图谱分析结果相符。

Table 1 Parameters related to Si films with different pulse laser energy

samples	single pulse energy/mJ	TO peak shift/cm <sup>-1</sup>	average grain size/nm	crystalline fraction/%
1	180	480.00	—	—
2	210	507.81	2.70	81.2
3	240	514.41	3.97	86.4
4	270	516.61	5.10	87.9
5	300	518.81	8.58	89.1
6	330	517.71	6.20	80.3
7	360	516.61	5.10	14.2
8	390	480.00	—	—

在纳米硅薄膜中,晶态物质的相对含量对材料的物化性质有重要的影响。在喇曼光谱中,可通过比较波数 480cm<sup>-1</sup>(非晶硅特征峰)、510cm<sup>-1</sup>(小晶粒散射峰)和 520cm<sup>-1</sup>(晶体硅特征峰) 3 个波峰的强度,采用以下公式:

$$\chi_c = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad (2)$$

来计算硅膜样品的结晶度  $\chi_c$ <sup>[16]</sup>,其中  $I_{520}$ 、 $I_{510}$  和  $I_{480}$  分别指对应样品的喇曼光谱在 520cm<sup>-1</sup>、510cm<sup>-1</sup> 和 480cm<sup>-1</sup> 处进行 Lorentzian 分解后 3 个波峰的相对积分强度。对各脉冲激光能量下薄膜的喇曼光谱进行分峰拟合,采用上公式计算得到各脉冲激光能量下样品的结晶度如表 1 所示。可以看出,随脉冲激光能量的增加,薄膜中晶粒平均尺寸先变大后变小。

2.3.2 根据 XRD 谱计算的结果 由 Debye-Scherrer 公式,可计算出晶粒的平均尺寸,但此公式使用的前提是要求晶体中不存在不均匀应变等晶格缺陷。由于晶粒细化,结晶度情况及晶粒内部结晶不完整都会导致衍射峰宽化,此时并不意味着晶粒度小。所以只能粗略计算晶粒平均尺寸<sup>[17]</sup>。Debye-Scherrer 公式为:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

式中  $\lambda$  为 X 射线的波长  $\beta$  为衍射峰的半峰全宽  $\theta$  为衍射角。根据图 3 中各样品的衍射谱,分别由其 3 个衍射峰计算晶粒大小,求平均值,所得结果与由喇曼谱计算结果稍有出入,但所得的规律一致。

2.3.3 脉冲激光能量对晶粒尺寸和晶化率的影响 在薄膜沉积过程中,脉冲激光能量对薄膜的沉积有重要的影响。

一般把 PLD 过程分为 3 个阶段:即脉冲激光经透镜聚焦照射到靶材表面,光斑处靶材瞬间被气化为高温高浓度等离子体;等离子体继续吸收激光能量,沿靶面法线方向向外作等温(激光作用时)和绝热膨胀(激光中止后),从而形成等离子体羽辉(见图 4);绝热膨胀发射的等离子体与环境气体 Ar 气发生弹性碰撞和非弹性碰撞,使各种 Si 离子和原子的速率减慢逐渐冷

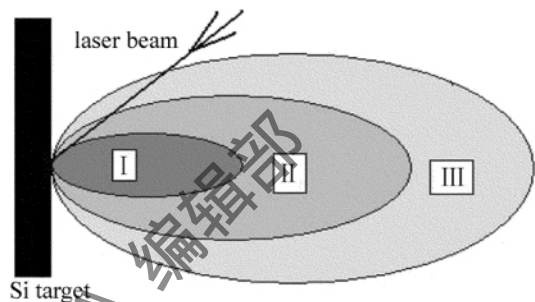


Fig. 4 Schematic diagram of the plasma plume, I—low temperature neutral particles and low temperature plasma area; II—high temperature and high pressure plasma area; III—neutral particle area

却下来,在衬底上沉积成膜。参考文献[18]中对等离子体羽辉进行了细致研究,认为等离子体羽辉内芯(I区)为高温高压等离子体,中层(II区)为复合形成的中性粒子区域,外层(III区)为温度较低的中性粒子和低温等离子体区。中层和外层区域内的等离子体的密度和温度相对于内芯逐渐减小。

在实验中,由于衬底未加热,晶粒以气相成核为主。羽辉中粒子的成核率  $N$  和晶粒的生长速率  $v$  是温度、羽辉密度、环境气体分子密度和羽辉中粒子动能的函数。其中温度为决定性因素,在一定范围内可认为随温度的升高,粒子的成核率和晶粒生长速率会加快<sup>[19]</sup>。因此,当脉冲激光能量较低时,仅 III 区外沿粒子能够到达衬底,由于 III 区的离子浓度和温度较低,不利于薄膜沉积及晶粒的形成,因此此时生长的薄膜较慢较薄,无晶粒出现,如样品 1。随着脉冲激光能量的增加,羽辉逐渐变大,羽辉 I 区内芯及 II 区外沿区域逐次到达衬底。由于由外及内的温度逐渐变大的梯度,有利于晶核的形成及生长,使得晶粒及晶化率在这一过程中逐渐变大,如样品 2~样品 5。随着脉冲激光能量的进一步增加,产生的羽辉进一步变大,羽辉 II 区内部区域及 I 区外沿到达衬底,由于这部分羽辉具有极高的温度和很大的动能,越来越不利于晶核的形成及晶粒的生长,表现为薄膜晶化率的降低,薄膜中的晶粒变小,如样品 6 和样品 7。直至薄膜中无晶粒出现,见样品 8。

### 3 结 论

利用 PLD 系统制备了纳米硅薄膜,利用喇曼光谱、XRD 分析计算了在不同脉冲激光能量下所制备纳米硅薄膜中晶粒的尺寸。发现薄膜中晶粒的平均尺寸和薄膜晶化率随着激光能量的增加先增大后减小,在激光能量为 300mJ/pulse 时,晶粒最大,并发现此时 Si(111) 和 Si(311) 晶相择优生长;在激光能量为 270mJ/pulse 时, Si(220) 晶相择优生长。

#### 参 考 文 献

- [1] HE Y L, SHI Y. Improving characters of silicon devices using by nc-Si:H films [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24( s1) : 192-197( in Chinese) .
- [2] ZHAO Z X, LI M, ZHAN Y, *et al.* Band gap model and the *I-V* characteristic of the nc-Si:H thin films deposited by RF-sputtering [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2009, 15( 3) : 299-302( in Chinese) .
- [3] WEI W S, WANG T M, ZHANG C X, *et al.* Preferred growth of nanocrystalline silicon in boron-doped hydrogenated nanocrystalline silicon films [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2003, 9( 1) : 25-30( in Chinese) .
- [4] ZHANG Q F, ZHU M F, LIU F Z, *et al.* Study of n-type nc-Si:H films and hetero function solar cells by HWCVD [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27( 7) : 691-694( in Chinese) .
- [5] AO Y H, HU S L, LONG H, *et al.* Study on pulsed laser deposition technology [J]. Laser Technology, 2003, 27( 5) : 453-459( in Chinese) .
- [6] CHEN C Z, BAO Q H, YAO S S, *et al.* Pulsed laser deposition and its application [J]. Laser Technology, 2003, 27( 5) : 443-446( in Chinese) .
- [7] TAKEHITO Y, SHIGERU T, YUKA Y, *et al.* Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas [J]. Applied Physics Letter, 1996, 68( 13) : 1772-1774.
- [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]. Europhysics Letter, 2005, 69( 5) : 758-762.
- [9] WANG Y L, CHU L Z, DENG Z C, *et al.* Size-uniform and controllable Si nanoparticles obtained by regulating target-to-substrate distance [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36( 4) : 989-992( in Chinese) .
- [10] ZHANG X D, ZHAO Y, ZHU F, *et al.* Study of vertical non-uniformity of microcrystalline silicon thin film using Raman spectra and AFM [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2004, 33( 6) : 960-964( in Chinese) .
- [11] ZHANG L W, ZHAO J T, YANG G, *et al.* Raman analysis of microstructure of silicon thin films deposited at low temperatures [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2007, 28( 1) : 58-59( in Chinese) .
- [12] QIU S H, CHEN C Z, LIU C Q, *et al.* Raman analysis of crystalline properties of nano-crystalline silicon thin films prepared at low temperature by PECVD technique [J]. Materials Research and Application, 2008, 2( 4) : 428-431( in Chinese) .
- [13] BRODSKY M H, CARDONA M, CUOMO J J. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering [J]. Physics Review, 1977, B16( 8) : 3556-3571.
- [14] ZHU L Y, HUANG X F, WANG L, *et al.* Fabrication of nc-Si array made by pulsed laser assisted constrained interference crystallization [J]. Micronanoelectronic Technology, 2002, 39( 7) : 17-20( in Chinese) .
- [15] YUAN Z J, LOU Q H, ZHOU J, *et al.* Flat-top green laser crystallization of amorphous silicon thin film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36( 1) : 205-209( in Chinese) .
- [16] OSSADNIK C, VEPREK S, REGORA I G. Applicability of Raman scattering for the characterization of microcrystalline silicon [J]. Thin Solid Films, 1999, 337( 1/2) : 148-151.
- [17] LI Q S, ZHANG Z C, SONG L, *et al.* Preparation and properties of nanometer-sized antimony-doped SnO<sub>2</sub> powders [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2002, 28( 2) : 184-224( in Chinese) .
- [18] ZHOU Y H, CHEN X J, QIAO Y, *et al.* Experiment investigation of femtosecond pulse laser deposition [J]. Journal of Jiangnan University( Natural Science Edition), 2007, 35( 4) : 33-36( in Chinese) .
- [19] WANG Y L, ZHANG H S, CHU L Z, *et al.* Influence of ambient gas on average size of Si nanoparticles deposited by pulsed laser ablation [J]. Journal of Materials Engineering, 2008, 10( 61) : 247-250( in Chinese) .
- [20] PAN Y Y, CUI R Zh, CHEN G, *et al.* Beam-shaping technique for laser diode bars with prism group [J]. Laser Technology, 2006, 30( 4) : 371-372( in Chinese) .
- [21] GE L, QIU K, TANG M G. Study of optical antenna for laser space communication [J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 1998, 27( 4) : 367-370( in Chinese) .
- [22] YANG Ch P, WU J, HE Y. Application of laser lidar in space rendezvous and docking [J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 1999, 28( 4) : 447-451( in Chinese) .
- [23] BONORA S. Compact beam-shaping system for high-power semiconductor laser bars [J]. Journal of Optics, 2007, A9( 4) : 380-386.
- [24] ZHAO W Q, TAN J B, MA H W, *et al.* Laser collimation method based on the drift feedback control [J]. Acta Optica Sinica, 2004, 24( 3) : 373-377( in Chinese) .
- [25] MA H, ZENG X D, AN Y Y. Double half-cylindrical lens collimate the beam of laser diode [J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33( 7) : 937-940( in Chinese) .
- [26] LIANG P. Study on collimation property of off-axis parabolic mirror [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26( 6) : 909-913( in Chinese) .
- [27] HUNZIKER W, BOLZ E, MELCHIOR H. Cylindrically lensed polarization maintaining fibers [J]. Electronics Letters, 1992, 28( 17) : 1654-1656.
- [28] FU Y Q, NGOI K A B. A novel one step integration of edge-emitting laser diode with micro-elliptical lens using focused ion beam direct deposition [J]. Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2002, 15( 1) : 155-159.

( 上接第 321 页)