

· 激光应用 ·

一种激光诱导灼蚀制备纳米硅的新方法<sup>\* \*</sup>林华传<sup>1</sup>, 陈松岩<sup>1\*</sup>, 谢可<sup>1</sup>, 张芹<sup>2</sup>, 黄传敬<sup>2</sup>

(1. 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用高强度激光灼蚀沉积 (PLD) 的方式, 在流动 N<sub>2</sub> 做为保护气体的情况下, 成功制备出 Si 纳米结构, 并利用扫描电镜 (SEM)、光致发光 (PL) 进行表征。结果表明, 该方法制备的纳米 Si 尺寸在几 nm 到几 10 nm 之间, 同时它具有较强的发光, 发光强度比同等测量条件下的多孔 Si (PS) 样品高 10 倍以上, 而且方法比较简单。

**关键词:** 激光诱导 (PLD); 纳米 Si (n Si); 光致发光 (PL)

中图分类号: TN249 文献标识码: A 文章编号: 1005-0086(2005)06-0730-05

## New Method of Nanosilicon Preparation by Pulsed-laser Deposition

LIN Hua-chuan<sup>1</sup>, CHEN Song-yan<sup>1\*</sup>, XIE Ke<sup>1</sup>, ZHANG Qin<sup>2</sup>, HUANG Chuan-jing<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The photoluminescence of Si-based material is one of the most interesting and difficult subjects in research field. Nano-silicon will be a useful way to realize silicon based photoluminescence. A new pulsed-laser-deposition (PLD) method to produce nano silicon is reported then according to SEM and photo-luminescence (PL) it's characters are expressed. The results show that nSi produced by the new pulsed-laser deposition (PLD) style has a great PL intensity. For the simpleness of new PLD style, it will be of some reference value for silicon-based PL research.

**Key words:** pulsed laser deposition (PLD); nano silicon; photoluminescence (PL)

## 1 引言

长期以来, 实现 Si 基的光电子集成一直是人们不懈追求的目标。由于 Si 体材料间接带隙的特性, 导致发光效率极低, 不能用来制备发光器件。几十年来, 人们尝试了掺深能级杂质、掺稀土离子、多孔 Si (PS) 以及纳米 Si 等多种方法来实现 Si 基发光<sup>[1-3]</sup>。几年, Holmes J. D. 等人<sup>[4]</sup>使用分散于溶剂中的 Au 纳米晶来引导 Si 纳米丝生长, 制作了分离的直径为 4~5 nm 的 Si 丝, 纳米丝直径的分布范围

很窄, 它能发蓝光; Prevesi L. 等人<sup>[5]</sup>把 Si 负离子注入到超纯的石英衬底或 Si 衬底经热氧化形成的 SiO<sub>2</sub> 层中, 接着进行高温退火 (1000 °C, 1 h), 得到了嵌在 SiO<sub>2</sub> 点阵中直径为 3 nm 左右的纳米, 它在激光激发下发红光。

纳米 Si 材料的制备还有许多途径<sup>[6-9]</sup>。我们在多次实验基础上, 提出一种使用流动的 N<sub>2</sub> 作为保护气体的 PLD 新方法, 在不同的气体流量下制备出了纳米样品, 通过 PL、扫描电镜 (SEM) 测试研究其发光现象; 与传统的阳极腐蚀法制备的 PS 样品进行

\* 收稿日期: 2004-10-21 修订日期: 2005-01-23

\* 基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目 (60336010)

\* \* E-mail: sychen@jingxian.xmu.edu.cn

PL 测试对比, 结果表明, 用我们提出的方法制备的纳米, 发光强度比传统阳极腐蚀法制备的 PS 高很多。

## 2 样品的制备与测试

实验所用 Si 晶体表面取向(100), 单面进行精细抛光, 室温下进行 PLD。实验装置如图 1 示。激光器采用美国光谱物理公司(Spectra Physics)的 DCR-11 型 Nd:YAG 激光器, 波长为 532 nm, 脉宽为 7 ns。激光束通过长焦距透镜的聚焦, 作用在样品表面的平均功率密度为  $107 \sim 108 \text{ W/cm}^2$ , Si 靶放置在特殊设计的玻璃管中, 激光辐射时间为 2~3 min。

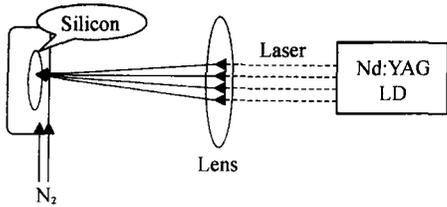


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experiment equipment of nano silicon preparation by PLD

样品的 PL 谱测量在室温下进行, 采用  $\text{Ar}^+$  激光器做激发光源, 激发波长为 514.5 nm。样品发光经双光栅单色仪分光后, 信号经光电倍增管放大后直接由计算机联机收集记录。同时, 通过 SEM 观察样品的表面形态, 估算纳米粒子的尺寸。

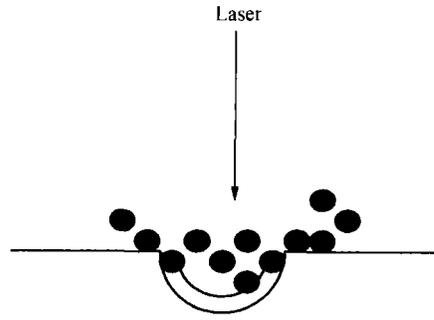
样品制备示意如图 2 示。在 PLD 系统中, 由于采用的是非密封的系统, 使得空气中的  $\text{O}_2$  在一定的条件下会在 PLD 点参与反应从而形成  $\text{SiO}_2$ 。为了避免产生的纳米粒子迅速被氧化, 引入了  $\text{N}_2$  作为反应的保护气体。因此, 选择适当的气体流量以及合适的激光轰击功率是影响最终制备效果的 2 个重要条件。为了研究  $\text{N}_2$  流量对样品发光特性的影响, 通过改变  $\text{N}_2$  流量制备了一系列样品。

表 1 为不同气体流量下制备的样品 PL 情况。从表可以看出, 当激光功率密度为  $107 \text{ W/cm}^2$ 、 $\text{N}_2$  流量高于  $5 \text{ L/min}$  时, 样品表现出很强的 PL 现象。显微镜观察可以发现, 气体流量低于  $5 \text{ L/min}$  时, 样品

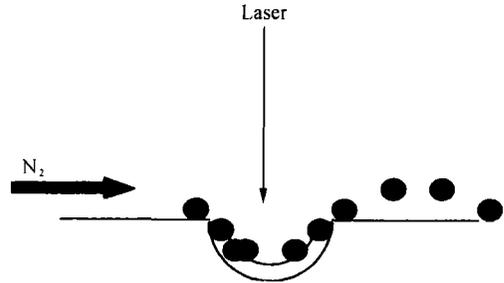
表 1 不同气体流量下制备的样品 PL 情况

Tab. 1 The PL of samples in different gas flux

Number of samples	1	2	3	4	5	6
Gas flux / ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	1	3	5	7	9	11
Luminescence or not	No PL	No PL	Strong PL	Strong PL	Strong PL	Strong PL



(a) Plasma case of PLD point



(b) Case of PLD point after adding disturbed gas

图 2 PLD 制备纳米 Si 示意图

Fig. 2 Nano Si preparation by PLD

表面灼烧区域颜色较浅, 呈淡黄色; 气体流量为  $5 \text{ L/min}$  时, 表面多孔区域颜色较深, 呈暗黑色; 当流量高于  $5 \text{ L/min}$  时, 样品的表面形态基本不发生改变。

## 3 实验结果分析与讨论

Si 表面受到强激光灼蚀以后, 在灼烧点周围会形成 nm 量级的 Si 微粒。如图 3 示, 将 PLD 后的样品分为 A、B 和 C(C1、C2) 3 个区, A 区是激光直接灼烧区, B 区是  $\text{Si}$  沉积形成的多孔区, C 区是 Si 团簇区。在 A 区, 通过 SEM 可以观察到, 由于高能量激光聚集该区域, 在灼蚀点形成高温, 使 Si 成融化状态, 激光灼蚀停止后, 同于温度迅速降低, 融化状态的 Si 瞬间完全晶化成晶体 Si, 如图 4 所示。PL 测试表明, A 区域不发光。

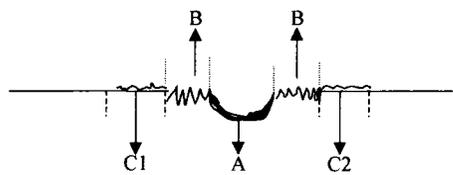


图 3 实际 PLD 结果示意图

Fig. 3 The actually sketch map of PLD

在实验中发现, 在 PLD 点的边缘, 即 A、B 区的

交界处,有用肉眼可直接观察到的黑色圈状区域。通过 SEM 测试可以看出,该区域为柱状结构,如图 5

所示。对该区域进行 PL 谱测量,测试结果如图 6 示。

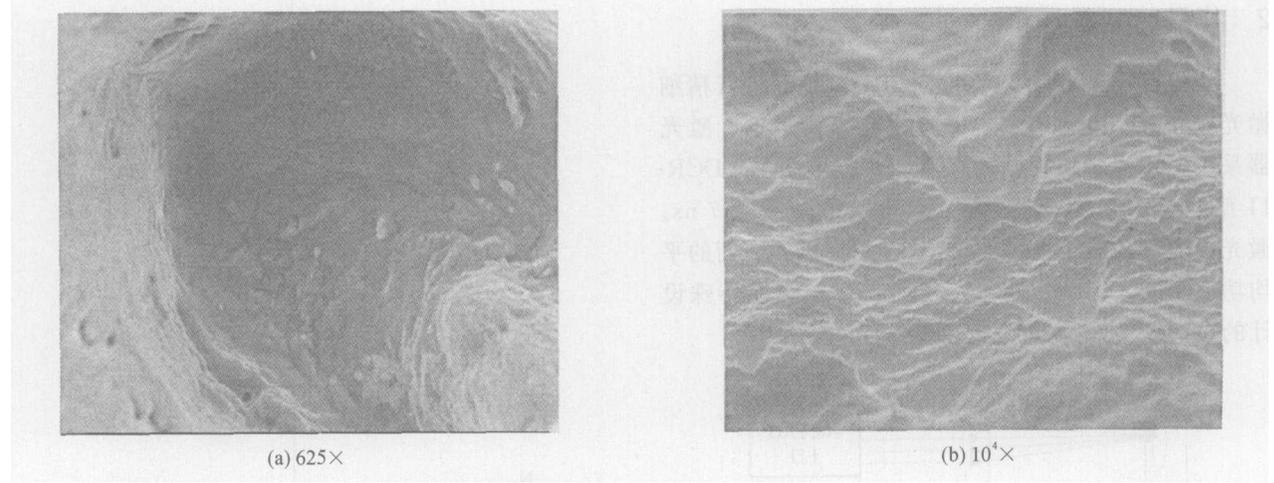


图 4 PLD 后,晶体 Si 的形成

Fig. 4 Crystal silicon formed after PLD

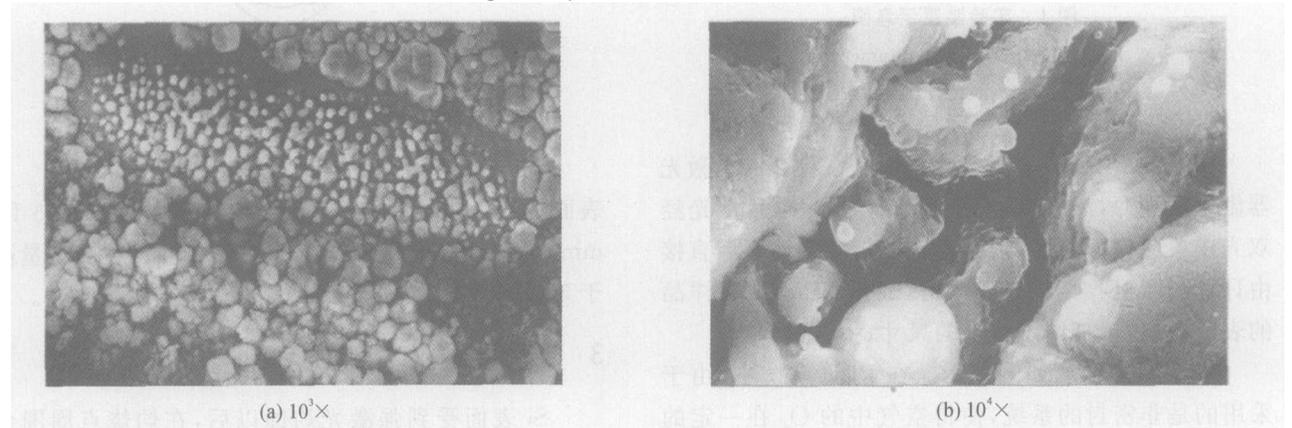


图 5 PLD 后,A、B 区之间环状区域的形成

Fig. 5 Formation of ring area after PLD between area A and B

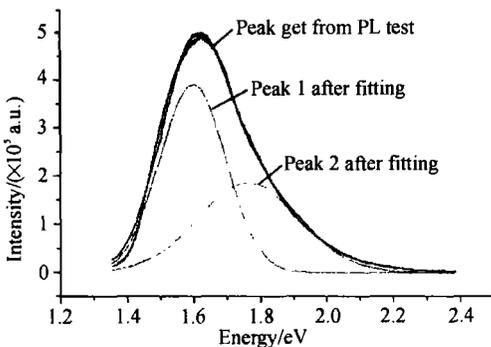


图 6 环状区域 PL 测试图

Fig. 6 PL spectrum taken in the ring area

将 PL 测试所得谱图进行高斯拟合,分峰 1 峰位为 1.598 eV,半高宽为 0.198 eV;分峰 2 的峰位为 1.764 eV,半高宽为 0.306 eV。这 2 个峰均来自于

纳米 Si 的发光。由于纳米粒子大小的不同,导致峰位不同<sup>[7]</sup>。我们认为,采用脉冲的 Nd:YAG 激光器,在 Si 表面激光照射点产生强烈的轰击,被轰击区域在强脉冲激光照射下在表面形成 Si 的等离子体,在 N<sub>2</sub> 的保护下,形成 nm 量级的纳米 Si,该环状区域位于 A 区与 B 区之间,强激光轰击 A 区后,溅射出来的纳米微小粒子瞬间动能极大,一部分向外溅出,另一部分黏附在该环状区域内。经 SEM 测试可以看出,该环状区域成多孔柱状结构,黏附在内部柱状表面的微小粒子就是产生强发光的纳米 Si 微粒,如图 7 示。

在同样条件测试条件下测试了 PS 和纳米 Si 的 PL 谱,并将其进行了对比,如图 8 示。PS 的制备条件为:电解液配置,HF:乙醇=1:2(体积比);阳极化腐蚀 5 min,恒流 30 mA。

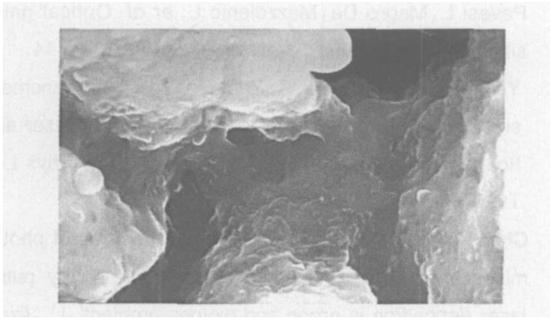


图 7 纳米微粒附着在 AB 区之间多孔环状区域  
Fig. 7 Nano particle attach to the ring area between area A and B

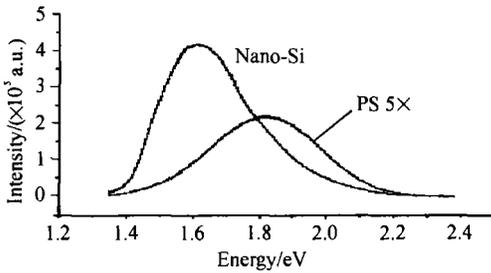


图 8 同等测试条件下, 纳米 Si 与 PS 的 PL 对比图  
Fig. 8 The PL comparison between nano Si and under the same test condition

图 8 中, PS 的发光强度放大 5 倍后与纳米 Si 发光进行对比, 可以看出, 在同样的激发条件下, 纳米 Si 样品的 PL 强度远大于 PS, 纳米 Si 样品发光强度是 PS 的 10 倍以上。

在 B 区, 由于偏离中心轰击点较远, 激光未能很好聚焦, 各点受激光程度并不完全相同, 形成类似于 PS 的明显的 Si 柱多孔结构, 如图 9 示。通过 SEM 观测, Si 柱的大小在  $几 \times 10^2$  nm 间。

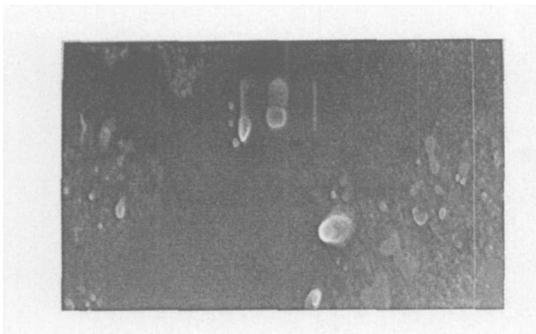


图 9 样品表面 B 区的形成  
Fig. 9 Formation of area B in the surface of sample

对该区域进行常温下的 PL 测试, 可以观察到 1.7 eV 左右的发光, 如图 10 示。

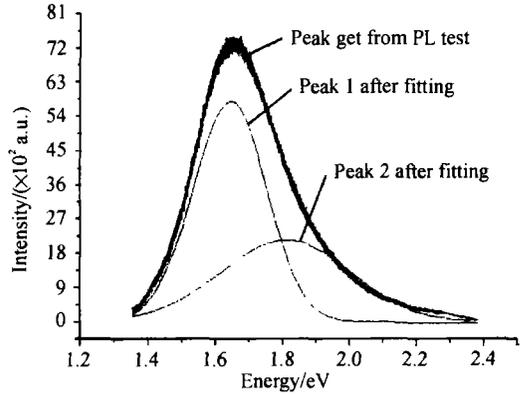


图 10 B 区 PL 谱测试图  
Fig. 10 Test picture of PL for area B

将 PL 测试所得谱图进行高斯拟合, 拟合后分峰 1 的峰位为 1.640 eV, 半高宽为 0.219 eV; 分峰 2 的峰位为 1.810 eV, 半高宽为 0.386 eV。B 区相对于 A、B 间环状区域, 它的 PL 强度不高。这是由于 B 区的纳米颗粒相对较大造成的。

C 区为沉积区, 包括 C1、C2 区, 主要由 Si 团簇构成。C 区距离激光轰击中心最远, 所以到达 C 区的纳米 Si 粒子都是极其微小的。这些粒子, 在 C 区 Si 表面相互吸附形成团簇, 如图 11 示。由于落在该区域的纳米粒子相当小, 暴露在空气中后将迅速被氧化成  $SiO_2$ 。PL 测试表明, 这些棉絮状物质不发光。

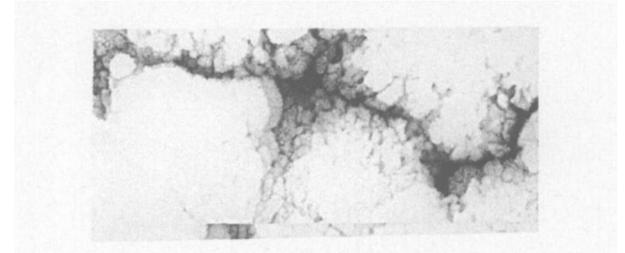


图 11 表面形成的 Si 的团簇

Fig. 11 Formation of Si cluster in the surface of sample

#### 4 结 论

采用了流动  $N_2$  构成样品制备过程中的保护气氛, 按照 PLD 的物理机制, 当脉冲激光器所产生的高功率激光束聚焦于 Si 表面, 其表面产生高温熔蚀, 进而产生等离子气体, 并定向局域膨胀、沉积, 防止形成的纳米 Si 高温时被氧化, 又可以在烧蚀处形成干扰气流, 从而起到筛选纳米 Si 微粒的作用。PLD 制备纳米 Si 是一种简单、高效的制备方法, 测量由此制备得到的纳米 Si PL 光谱, 观察到发光峰位在 1.7 eV 附近发光强度很大。与同样条件测量的 PS 比较, 发光强度高 10 倍甚至更多, 这对进行 Si 基发光研究具

有一定的参考价值。

#### 参考文献:

- [ 1 ] ZHAO Yi, XIA Ming zhe, YANG De ren, et al. Optical and Electrical Properties of the Composites of Porous Silicon and Organic Luminescent Materials[ J]. Optoelectronics • Laser(光电子·激光), 2003, 14(9): 950-953. (in Chinese)
- [ 2 ] CAI Bei ni, CHEN Song yan, ZENG Ming gang, et al. Effect on Photoluminescence Intensity of Porous Silicon Processing by a Wet Oxidized Technology[ J]. J of Optoelectronics • Laser(光电子·激光), 2004: 15(8): 951-954. (in Chinese)
- [ 3 ] CAO Xiao long, LI Qing shan, ZHANG Shu fang. Investigation of Photoluminescence Spectra of Silicon Nanoparticles and Silicon[ J]. J of Optoelectronics • Laser(光电子·激光), 2004, 15(9): 1113-1117. (in Chinese)
- [ 4 ] Holmes J D, Johnston K P, Doty R C, et al. Control of thickness and orientation of solution grown silicon narrow nano wires[ J]. Science, 2000, 287: 1471-1473.
- [ 5 ] Pavese L, Megro Da, Mazzolenic L. et al. Optical gain in silicon nano crystal[ J]. Nature, 2000, TP8: 4TP-444.
- [ 6 ] Yoshida T, Takeyama S, Yamada Y, et al. Nanometer sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas[ J]. Appl Phys Lett, 1996, 68: 1772-1774.
- [ 7 ] Chen X Y, Lu Y F, Wu Y H, et al. Mechanisms of photoluminescence from silicon nanocrystals formed by pulsed laser deposition in argon and oxygen ambient[ J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93: 10-15.
- [ 8 ] Hu S F, Wong W Z, Liu S S, et al. Room temperature two terminal characteristics in silicon nanowires[ J]. Solid State Communication, 2003, 351-354.
- [ 9 ] Kabashin A V, Meunier M. Visible photoluminescence from nanostructured Si based layers produced by air optical breakdown on silicon[ J]. Applied Physics Letters, 2003, 82: 1619-1621.

#### 作者简介:

林华传 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事硅纳米材料的制备及掺铟硅的发光研究。