

脉冲激光辐照下半导体薄膜中 温度场的计算*

高 翔 黄信凡 陈坤基

(南京大学物理系固体微结构物理实验室 南京 210008)

提要 利用理论模型求得了脉冲激光辐照半导体薄膜材料的温度场解析解。结合 KrF 准分子脉冲激光对淀积在熔凝石英衬底上的 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 薄膜以及 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ 多量子阱结构材料的热退火处理, 分析了膜厚、激光能量密度以及 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ 多量子阱结构材料中的子层厚度比对温度场性质及 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 薄膜的晶化效果的影响。

关键词 激光辐照, 温度场, 晶化, 非晶硅, 多量子阱

1 引 言

氢化非晶硅($a\text{-Si}\cdot\text{H}$)薄膜的晶化, 在 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 太阳能电池、平板液晶显示的薄膜晶体管等器件应用中有着重要的应用价值, 得到了较为深入的研究。准分子脉冲激光具有能量密度高、光斑面积大、作用时间短等优点, 为 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 薄膜的晶化提供了新手段, 从而引起了广泛注意。 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 薄膜的脉冲激光晶化, 一般认为有好几种机制^[1], 脉冲激光能量密度、衬底温度与晶粒尺寸、晶粒的空间分布不存在简单关系; 另外我们小组在从事纳米硅晶粒的研究中, 发现嵌于 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ 多量子阱(Multi-Quantum Well, 简称 MQW) 结构材料中的 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 层的复杂晶化现象^[2,3]。因此为了从根本上理解这些现象, 需要准确了解温度分布及其演变情况。本文先对脉冲激光作用于透明衬底上的单层半导体薄膜中产生的温度场求出解析解, 然后将结果分别应用在薄膜材料 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 以及 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ MQW 结构材料的晶化过程中, 并加以讨论。

2 理论模型和解析求解

激光热处理的方法可分为两类, 一类是连续激光扫描辐照, 另一类是脉冲激光辐照。对于连续激光扫描过程的解析求解, 已经有许多理论工作者进行了较为详尽的研究^[4-7]。扫描光束的解析解极为复杂, 对于多层薄膜材料更是如此^[7]。脉冲激光的能量密度大, 光斑半径远大于薄膜厚度, 因而可以简化为一维情况来处理, 所以其解析解相对简单。

首先介绍一下脉冲激光辐照单层薄膜材料(见图 1)的求解方法。材料的厚度、密度、比热、热导和热扩散系数等参量表示在图中。假设薄膜材料吸收入射激光的能量, 而衬底不吸收。在

* 国家自然科学基金资助课题。

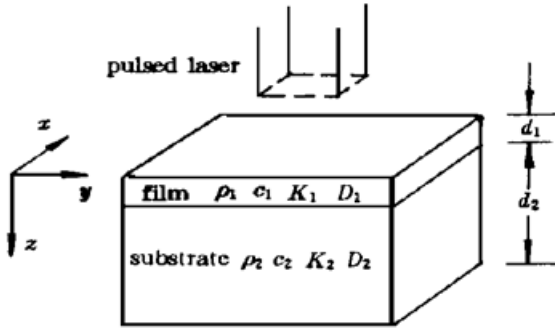


图 1 脉冲激光辐照薄膜的示意图

$\rho_1, c_1, K_1, D_1; \rho_2, c_2, K_2, D_2$ 分别为膜及衬底的密度、单位质量比热、热导和热扩散系数; d_1 为膜厚; d_2 为衬底厚度。脉冲激光沿 z 方向垂直入射样品表面

Fig. 1 The scheme of the pulsed laser irradiation on the thin film

$\rho_1, c_1, K_1, \text{ and } D_1; \rho_2, c_2, K_2, \text{ and } D_2$ are the density, specific heat per unit mass, thermal conductivity and diffusivity of the film and substrate, respectively; d_1 is the film thickness; d_2 is the thickness of the substrate.

The pulsed laser is along the z -axis

脉冲激光辐照过程中, 薄膜升温的同时伴随着热传导。脉冲结束的瞬间, 表面温度达到最大值。激光辐照结束一段时间后, 温度又恢复为室温。

由于衬底厚度 d_2 比热扩散长度 l_2 (可用 $2(D_2t)^{1/2}$ 描述) 大得多 (在以后的计算中, 可以看到 $t = 300 \text{ ns}$ 时温度已经基本上降至室温, 此时 $l_2 = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$, 而 d_2 为 0.1 cm), 故而可以认为衬底厚度为 ∞ 。而且脉冲激光束斑半径 ($0.5 \sim 1.0 \text{ cm}$) 远大于膜厚 d_1 ($\approx 1 \times 10^{-4} \text{ cm}$) 和 l_2 ($\approx 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$), 所以可以简化为一维扩散问题来处理。热方程可写为^[7]

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{Q}{K} \quad (1)$$

其中, T 为温度 ($^{\circ}\text{C}$), Q 为单位时间内单位体积薄膜材料吸收的热量 ($\text{J}/\text{cm}^3\text{s}$), D 为热扩散系数 (cm^2/s), K 为热导 ($\text{W}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$)。设薄膜材料对激光的吸收系数为 α_1 , 衬底为 α_2 。熔融石英衬底不吸收波长为 248 nm 的 KrF 脉冲激光, 这样 $\alpha_2 = 0$, 则^[5]

$$Q = (1 - \gamma) P \alpha_1 e^{-\alpha_1 z} \quad (0 \leq t \leq \tau, 0 \leq z \leq d_1) \quad (2)$$

式中 P 为激光能量密度 (mJ/cm^2), γ 为表面反射率, τ 为脉冲宽度。 $t < 0$ 或 $t > \tau$ 时 $Q = 0$ 。

采用格林函数方法求解 (1) 式。设薄膜内 $r' = r'(x', y', z', t')$ 处有一点热源, 膜内格林函数为 G_1 , 衬底为 G_2 , 则热扩散方程为^[7]

$$\frac{\partial^2 G_1}{\partial z^2} - \frac{1}{D_1} \frac{\partial G_1}{\partial t} = - \delta(z - z') \delta(t - t') \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 G_2}{\partial z^2} - \frac{1}{D_2} \frac{\partial G_2}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

G_1, G_2 满足边界条件^[7]

$$\left. \frac{\partial G_1}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5)$$

$$K_1 \left. \frac{\partial G_1}{\partial z} \right|_{z=d_1} = K_2 \left. \frac{\partial G_2}{\partial z} \right|_{z=d_1} \quad (6)$$

$$G_1|_{z=d_1} = G_2|_{z=d_1} \quad (7)$$

$$G_2 = 0, \quad |r - r'| = \infty \quad (8)$$

(5) 式假设膜顶上不存在与周围介质的热量交换, 这符合于辐照时样品放在真空腔里的实际情况。初始条件为^[7]

$$G_1 = 0 \quad t = t', r \neq r' \quad (9)$$

$$G_2 = 0 \quad t = t' \quad (10)$$

通过解(3),(4)并利用(5~8),(9~10)可得到 G_1, G_2 。则薄膜内的温度 T_1 , 衬底内的温度 T_2 , 可由 G_1, G_2 积分得到

$$T_1 = \frac{(1-\gamma)Pd_1}{c_1\rho_1D_1\tau} \int_0^\infty \left[\frac{\frac{K_1}{K_2} - \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}}{\pi \left[\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \right]} e^{i\xi(2-z)} + \frac{1}{\pi} e^{i\xi z} \right] \frac{e^{\frac{\xi^2 D_1}{d_1^2}(t-\tau)} - e^{\frac{\xi^2 D_1}{d_1^2}t}}{\xi^2(\xi^2 + A^2)} \times A [(\xi \sin \xi - A \cos \xi) e^{-A} + A] d\xi \quad (11)$$

$$T_2 = \frac{(1-\gamma)Pd_1}{c_1\rho_1D_1\tau} \int_0^\infty \left[\frac{2\frac{K_1}{K_2}}{\pi \left[\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \right]} e^{i\xi[1 + \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}(z-1)]} \right] \frac{e^{\frac{\xi^2 D_1}{d_1^2}(t-\tau)} - e^{\frac{\xi^2 D_1}{d_1^2}t}}{\xi^2(\xi^2 + A^2)} \times A [(\xi \sin \xi - A \cos \xi) e^{-A} + A] d\xi \quad (12)$$

(11),(12)积分式中 $Z = z/d_1, A = \alpha_1 d_1$ 为无量纲数。至此,我们求得脉冲激光辐照下薄膜内和衬底内的温度 T_1 和 T_2 的表达式,下面我们将进一步代入数据进行计算。

3 计算结果与讨论

利用(11)和(12)式并选择薄膜材料为 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 与 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ MQW 结构两种情况计算温度场。 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 层厚度取在5~2000 nm 范围内, $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x$ MQW 结构厚度在100~2000 nm 范围内,其子层厚度 L_S 和 L_N 可变。衬底均为熔融石英玻璃。采用KrF 脉冲准分子激光辐照,脉冲宽度 $\tau = 30$ ns,能量密度在100~1000 mJ/cm²。 γ 取为0.3。表1给出计算中所用到的一些参数值。表中, $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ MQW 薄膜的热学参数是根据 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 及 $a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ 估算得到的; L_S, L_N 分别为 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 及 $a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ 的厚度,单位为nm。由于 L_S, L_N 均为几个纳米大小,我们将 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ MQW 阱薄膜当作一层合金薄膜来处理。

表1 计算中所用到的有关薄膜及衬底材料的数据

Table 1 Parameters of films and substrate used for the calculation

Material	$a\text{-Si}\cdot\text{H}^{[8]}$	$a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}^{[9]}$	$a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ HQW			Fused quartz ^[8]
			$L_S \cdot L_N = 5 \cdot 5$	$L_S \cdot L_N = 4 \cdot 6$	$L_S \cdot L_N = 3 \cdot 7$	
absorption coefficient α (cm ⁻¹)	1.5×10^6	1.0×10^3	0.75×10^6	0.6×10^6	0.45×10^6	-
thermal conductivity K (W/cm ² °C)	0.47	0.079	0.135	0.118	0.105	0.049
density ρ (g/cm ³)	2.29	2.38	2.335	2.344	2.353	2.76
specific heat c (J/g°C)	1.025	0.882	0.952	0.938	0.924	0.272
diffusivity $D = K/\rho c$ (cm ² /s)	0.2002	0.0376	0.0607	0.0537	0.0338	0.0386

3.1 薄膜厚度对温度场的影响

薄膜是吸热层,同时与衬底一样都传导热量,而且由于与衬底的热扩散系数不同,所以薄膜的厚度会对温度分布有影响。以 $a\text{-Si}\cdot\text{H}/$ 石英结构为例,对于KrF 激光辐照,当 $d_1 \approx \alpha^{-1}$ (7 nm)时,薄膜厚度直接决定吸收能量的多少,所以在 $d_1 \approx 7$ nm 情况下膜厚显著影响最大升温值(见图2)。 $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ 在脉冲结束时($t = 30$ ns)热扩散长度 l_1 约为1500 nm,而衬底石英的热

扩散长度 l_2 约为 680 nm, 因此随着膜厚 d_1 的增加 ($\gg \alpha^{-1}$), 在脉冲结束时, 热量被薄膜吸收的份额增加, 所以膜顶温度会降低, 而膜底温度由于膜底与热源距离增加而降低。当 $d_1 > l_1$ (1500 nm) 时, 由于热量在脉冲结束时 ($t = 30$ ns) 主要散失在薄膜内部, 衬底的影响几乎消失, 这时膜顶温度不再降低而接近于体材料情况, 此时膜底升温值接近于 0。

在脉冲结束后的过程中热量传输受到衬底的阻碍较大(因为 $D_1 > D_2$), 而薄膜材料给予的阻碍较小, 所以在后期的降温过程中, 薄膜厚度影响不大。计算表明, 在 $d_1 = 15 \sim 700$ nm 很大范围内, 在 $P = 200$ mJ/cm², $T = T_c$ (700°C, 为 a-Si·H 的固相晶化温度) 时的降温速率只是在 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{10}$ °C/s 内缓慢变化, 而且在脉冲结束后 70 ns 时, 不同膜厚的膜顶温度基本相同, 约为 400 ± 20 °C。

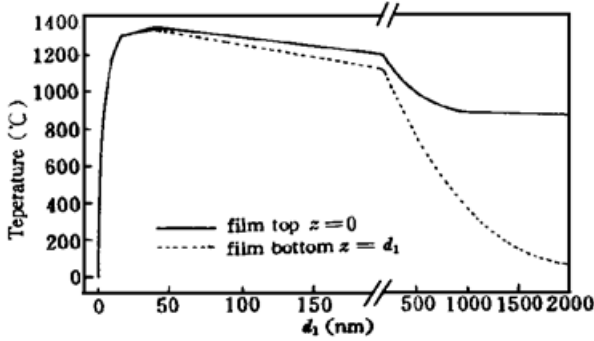


图 2 在能量密度为 200 mJ/cm² 的 KrF 脉冲激光辐照下, a-Si 薄膜在脉冲结束的瞬间 ($t = 30$ ns) 膜顶膜底升温值与膜厚的关系。注意此图有两个比例

Fig. 2 The temperature rise of the film top and bottom versus the film thickness just before the irradiation ended ($t = 30$ ns), the irradiating KrF pulsed laser energy density is 200 mJ/cm². Note there are two scales in this figure

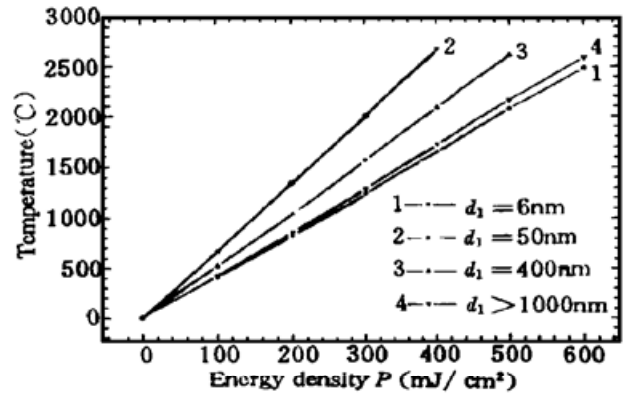


图 3 不同膜厚 d_1 时 a-Si·H 的膜顶最大升温与脉冲激光能量密度的关系

Fig. 3 The maximum temperature rise on the film top as a function of energy density of the pulsed laser for different film thicknesses

3.2 激光能量密度对温度场的影响

从(11), (12)式可以看出 T 正比于 P 。图 3 给出了 a-Si·H 不同膜厚时膜顶最大升温值与激光能量密度的关系。可以看出在一般实验条件下 (100 mJ/cm² < P < 1000 mJ/cm²) 可以将薄膜加热到极高的温度, 薄膜可被熔化甚至气化。在我们实验过程中发现当 $P > 600$ mJ/cm² 时, 薄膜受到了较大的损伤, 同时衬底材料也受到了一定损伤。a-Si·H 的晶化有两种途径: $T_c < T < T_m$ 时为固相生长, $T > T_m$ 时可以是固液相变生长 ($T_c \approx 700$ °C, $T_m \approx 1180$ °C 为 a-Si·H 熔点, P_c, P_m 是相应的阈值能量密度)。对于 a-Si·H/石英结构我们给出了不同生长途径的激光能量密度范围: 如在膜厚为 1000 nm 时, $P_c = 130$ mJ/cm², $P_m = 220$ mJ/cm²。随着 P 的增加 ($P_c < P < P_m$), 膜层加热深度增加, 经历的孕育时间较长, 而且降温速率也会有所降低, 这时晶粒尺寸逐渐增大。在 $P = P_m$ 时发生液相晶化, 所以得到了大的晶粒尺寸。继续增大 P ($P > P_m$), 这时温度梯度较小, 固液界面不明显, 晶粒尺寸又会显著减小。这里我们对比 H. J. Kim^[1] 的结果, 两者吻合得较好。

3.3 a-Si·H/a-SiN_x·H 多量子阱结构的子层厚度比对温度场的影响

对于 a-Si·H/a-SiN_x·H 多量子阱薄膜的一些热学参数, 我们是从 a-Si·H 及 a-SiN_x·H 的热学参数计算得到的, 列在表 1 中。由于 a-SiN_x·H 的 K 及 D 都较低, 所以 a-Si·H/a-SiN_x·H 多量子阱的 K, D 也随着 a-SiN_x·H 成份的增加而降低, 从而组分对温度产生影响。图 4 和图 5 是相同条件下, a-Si·H/石英与 a-Si·H/a-SiN_x·H/石英两种结构中的温度场演变情况。对比图 4 与图 5 可以看到由于 a-Si·H/a-SiN_x·H 层的导热能力比 a-Si·H 层弱, 所以膜顶温度较高, 温度梯度较大, 降温速率降低 (T_c 处约为 $0.5 \times 10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$)。随着 $L_s \cdot L_n$ 的减小, 这些效果更加明显。因此从温度场性质讲, a-Si·H/a-SiN_x·H/石英结构比 a-Si·H/石英结构更有利于硅晶粒产生和生长, 所以在 a-Si·H/a-SiN_x·H 周期结构中在 a-SiN_x·H 子层的限制下, 得到了尺寸均匀, 成晶率高的纳米硅晶粒^[2,3]。

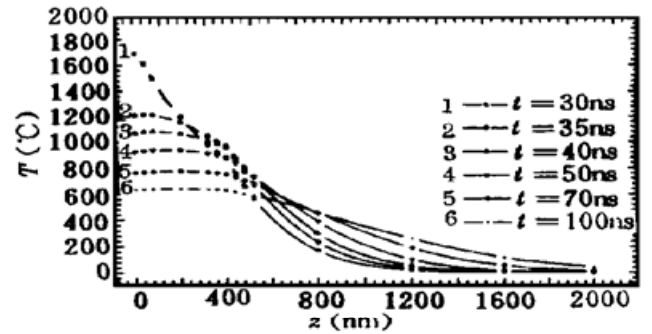
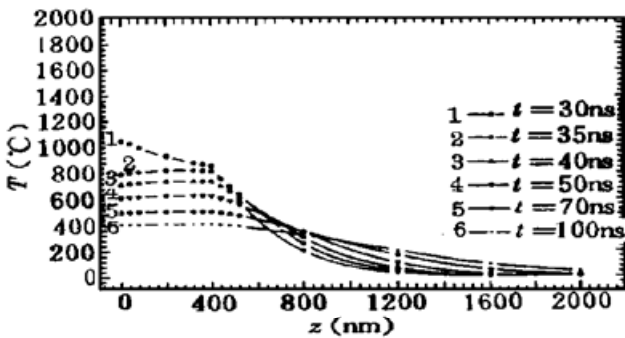


图 4 400 nm 厚的 a-Si·H 单层膜在 200 mJ/cm^2 的 KrF 脉冲激光辐照后的温度场演变情况(在脉冲开始时 $t = 0 \text{ ns}$, 脉冲结束时 $t = 30 \text{ ns}$)

图 5 400 nm 厚的 a-Si·H/a-SiN_x·H 多量子阱薄膜 ($L_s \cdot L_n = 5 \cdot 5$) 在 200 mJ/cm^2 的 KrF 脉冲激光辐照后的温度场演变情况(在脉冲开始时 $t = 0$, 脉冲结束时 $t = 30 \text{ ns}$)

Fig. 4 The temperature distribution change of a single a-Si·H layer with the thickness of 400 nm after being irradiated by the KrF pulsed laser with an energy density of 200 mJ/cm^2

Fig. 5 The temperature distribution change of a-Si·H/a-SiN_x·H MQW structure ($L_s \cdot L_n = 5 \cdot 5$) after being irradiated by the KrF pulsed laser with an laser energy density of 400 mJ/cm^2

4 未来的工作

在脉冲激光作用过程中, 薄膜内温度变化很大, 而热导系数 K , 热扩散系数 D , 比热 c 都与温度相关。在本文中我们为了方便推导认为 K, D, c 都为常数, 并选取它们在较高温度的值进行了计算。下一步的工作将采用数值计算方法计入 K, D, c 随温度的变化, 并考虑激光能量随时间的变化规律(本文中假设为方波形状)以及相变潜热等因素, 从而更精确地计算温度场。

参 考 文 献

- 1 H. J. Kim, James S. Im, Michael O. Thompson. Excimer laser induced crystallization of the amorphous Si films on SiO₂: implications of crystallized microstructures for phase transformation mechanisms. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1993, **233** : 703
- 2 K. J. Chen, X. F. Huang, J. Xu *et al.*. Visible photoluminescence in crystallized amorphous a-Si·H/SiN_x·H multiquantum-well structures. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(17) : 2069
- 3 Z. F. Li, X. F. Huang, W. Wu *et al.*. Microstructures and visible photoluminescence of excimer laser

- crystallized $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ multi-quantum wells. In: Proceedings of 4th ICSSICT Beijing, 1995, 185
- 4 M. Lax. Temperature rise induced by a laser beam. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(9) : 3919
- 5 I. D. Calder, R. Sue Emad-Eldin A. A. Aly. Modelling of cw laser annealing of multilayer structures. Laser and Electron-beam Interactions with Solids. In: Proceedings of Materials Research Society, Boston, 1982, 489
- 6 Y. I. Nissim, A. Lietoila, R. B. Gold *et al.*. Temperature distributions produced in semiconductors by a scanning elliptical or circular CW laser beam. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(1) : 274
- 7 M. L. Burgener, R. E. Reedy. Temperature distributions produced in a two-layer structure by a scanning CW laser or electron beam. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(6) : 4357
- 8 H. Kuriyama, S. Kiyama, S. Noguchi *et al.*. Enlargement of poly-Si film grain size by excimer laser annealing and its application to high-performance poly-Si thin film transistor. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(12B) : 3700
- 9 Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho *et al.*. Thermophysical properties of matter. New York : Plenum Publishing Corporation, 1970, **2** : 662

Calculation of the Temperature Distribution inside Semiconductor Films Irradiated by a Pulsed Laser

Gao Xiang Huang Xinfan Chen Kunji

(Department of Physics and Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract Temperature distributions induced by laser pulses in an absorptive semiconductor film deposited on a non-absorptive substrate have been calculated. For cases of $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ film and $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ multi-quantum well structure on the quartz substrates irradiated by the KrF pulsed excimer laser, we analyzed the effect of film thickness, laser energy density and the ratio of sublayers' thicknesses of $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ MQW structure on the temperature distribution and crystallization of $a\text{-Si}\cdot\text{H}$ and $a\text{-Si}\cdot\text{H}/a\text{-SiN}_x\cdot\text{H}$ MQW structure.

Key words laser irradiation, temperature distribution, crystallization, amorphous silicon, multi-quantum well