

超短脉冲激光半导体材料退火

柏 锋^{1,2} 赵全忠¹¹中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 脉冲激光退火技术从1974年问世以来一直被认为是一种热处理方式。皮秒范围内的超短脉冲退火可以用热模型解释。飞秒或脉宽更短的超短脉冲激光可以直接通过电子激发来实现晶格结构的改变,在低于熔点的情况下完成退火。超短脉冲激光退火属于非热模型退火,是一种新型的退火方式。主要介绍了两种退火模型的基本原理,概括了超短脉冲激光退火发展的历史和现状,并分析了其未来的研究趋势。

关键词 激光技术; 飞秒激光; 皮秒激光; 相变; 退火

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.110001

Ultrafast Laser Annealing of Semiconductors

Bai Feng^{1,2} Zhao Quanzhong¹¹ State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The technique that intense laser pulses is used to anneal the lattice has been established a thermal process since it was discovered in 1974. The thermal model works well for any material that is excited with picosecond or longer-duration laser pulses. For femtosecond and shorter-duration laser pulses, however, the lattice structural changes can be driven directly by electronic excitation. This means that annealing can be completed under melting point. The ultrashort laser pulse annealing is a non-thermal process and it is a new way of annealing. This review focuses on the nature of thermal and non-thermal models. The history, current situation, and the trend of ultrashort laser pulse annealing are also summarized.

Key words laser technique; femtosecond laser; picosecond laser; phase change; annealing

OCIS codes 140.3390; 320.2250; 160.6000; 220.4610

1 引 言

传统退火的一个最主要工艺参数是最高加热温度即退火温度,大部分合金退火温度的选择是基于该合金系的相图。根据零件不同的化学成分和退火工艺,退火可以细分为完全退火、不完全退火、扩散退火、重结晶退火、球化退火、去除应力退火以及稳定化退火等。

传统的退火工艺是将材料正体放入真空或者有保护气体的炉中,加热到某特定温度保持一段较长的时间。需要消耗大量的能量和时间,并且不能对材料进行局部和选择性退火,对退火环境要求较高。激光退火有许多的优势。激光退火的空间范围可控,可以进行选择性退火,耗时短,能量少。激光脉冲退火后,样品的缺陷更少,使其电学性能提高。在半导体集成电路制造中,传统退火在制作高性能PN结方面已经达到了物理

收稿日期: 2016-06-12; 收到修改稿日期: 2016-06-29; 网络出版日期: 2016-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(11374316)

作者简介: 柏 锋(1989—),男,硕士研究生,主要从事超短脉冲激光退火方面的研究。E-mail: fbai@siom.ac.cn

导师简介: 赵全忠(1974—),男,博士,研究员,主要从事超短脉冲激光微纳加工方面的研究。

E-mail: zqz@siom.ac.cn(通信联系人)

极限^[1-2]。相比于传统的退火技术,激光退火可以获得更陡峭、更浅且表面电阻更低的超浅节^[1,3-4],创造高度激活的超浅节有效提高 CMOS 器件^[5]和高效场效应管(MOSFET)^[6-7]。最近几十年激光退火技术得到广泛研究^[8-11],目前在逻辑器件^[11]、MOSFET^[6,12]、CMOS^[7,13]、绝缘栅双极晶体管(IGBT)^[14-15]和低温多晶硅薄膜晶体管(LTPS-TFT)^[14,16]等器件制造中的应用也有大量的研究。本文主要介绍了超短脉冲激光退火发展历史与研究进展,讨论了超短脉冲激光退火的原理,总结了退火的条件和影响因素,展望了该技术未来的发展趋势。

2 激光退火的发展与现状

20 世纪 60 年代后期和 20 世纪 70 年代初期偶尔出现过关于激光退火的报道,但是激光退火直到 1971 年才被发明出来^[17],几年后变得流行起来。许多开创性的工作是由前苏联的工作组^[18]和意大利的工作组^[19]完成的。由于连续激光退火与传统退火相似^[20],所以脉冲激光退火是人们研究的热点,纳秒激光、皮秒激光和飞秒激光尤为引人注目。

纳秒激光退火的原理是材料吸收激光使其温度升高,实现退火即热模型,因此早期就有对激光退火理论的研究^[21]。早期的实验都是间接观测到纳秒激光退火过程中存在液相^[22],直到 1997 年才直接观察到液相的存在^[23]。早在 1983 年就利用纳秒激光实现了非晶硅到晶体硅的转化^[24],1990 年实现了多晶硅到非晶硅的转化^[25]。1991 年利用计算机完成了对纳秒激光退火的数值研究^[26],纳秒激光退火的理论研究已经非常成熟。之后纳秒激光退火研究的热点是制作新一代超浅节 CMOS 器件^[1-4, 27-29]。因纳秒激光退火后可以得到超浅节,表面电阻更低,因此其在集成电路制造中的应用被广泛研究^[30-33]。现阶段研究的热点是制作薄膜晶体管液晶显示器(FFT-LCD)^[16,34-36]。

皮秒激光退火的研究比纳秒激光更早,最早可以追溯到 1979 年 Murakami 等^[37]关于皮秒激光退火原理的研究。同年 Liu 等^[38]研究了晶体硅的不同晶面形成不同形状非晶体(如点状非晶体和环状非晶体)所需要的激光能量阈值、不同入射波长对晶相改变的影响以及形成晶体和非晶体需要满足的条件。2004 年 Siegel 等^[39]利用皮秒激光在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜上实现了晶体与非晶体的自由转换,研究发现 30 ps 激光诱导非晶化所需要的时间小于 1 ns,晶化所需要的时间小于 13 ns。由此证明了如果用于存储的话,数据存储速度大于 5 Gbit/s 并且重写速度大于 11 Mbit/s,向相变存储又迈进了一步。目前皮秒激光退火的研究热点是相变存储和太阳能电池效率的提高。

早期飞秒激光退火的研究主要集中在飞秒激光诱导硅实现相变的实验和理论研究^[40-41],随着实验和理论的不完善逐渐扩展到其他半导体材料,100 mJ/cm^2 的飞秒激光单次照射半导体后引起晶体结构无序化已经在 GaAs^[42-43], InSb^[44], $\text{SiN}_x\text{:H}$ ^[45], $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^[46] 和 $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ ^[47] 中观察到。比较有创新性的是 1999 年 Kwak 等^[48]利用低能飞秒激光多次照射,首次观察到激光仅导致表面相变,而对内部没有损伤。所用激光的能量密度小于单次脉冲引起材料损伤阈值的 1/1000(约 100 μJ),但射击次数大于 10^{10} 。将照射后的样品在 580 $^\circ\text{C}$ 下退火 20 min,样品恢复激光处理前的结构。到目前为止关于飞秒激光退火的原理仍无定论,还有很多现象无法解释。例如,2014 年 Kstsumata 等^[49]利用飞秒激光在 GeTe 薄膜上诱导非晶化自组织形成了晶体与非晶体交替性的周期性结构,发现条纹图案的周期小于入射光的波长,方向平行于入射光的偏振方向。条纹形成是因为干涉引起的,归因于非热结晶化的性能和晶相与非晶相之间的本质光学对比度不同,实验结果如图 1 所示。

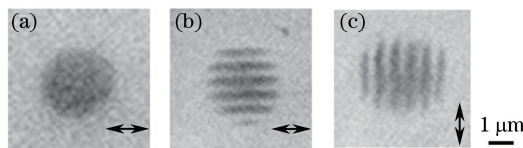


图 1 不同条件下 GeTe 薄膜上形成的非晶体条纹图案的共焦激光扫描显微图像(CLSM)(右下角箭头表示入射光的偏振方向)^[49]。(a) 5.9 mJ/cm^2 的单脉冲激光照射;(b)(c)300 个不同偏振方向 3.9 mJ/cm^2 激光脉冲照射

Fig. 1 CLSM images of amorphous mark in a GeTe film obtained under different irradiation conditions (the arrows indicate the polarization directions of the irradiation pulses)^[49]. (a) Single pulse excitation with a pulse of 5.9 mJ/cm^2 ; (b)(c) 300 pulses of 3.9 mJ/cm^2 with different polarization directions

3 超短脉冲激光退火的优势

激光退火工艺是一种自上而下的加热工艺,激光照射材料表面时,材料表面的温度最高,材料内部具有一定的温度梯度。温度升高所需时间越短,温度梯度越大,材料内部杂质向表面扩散就越慢。相对于超短脉冲激光退火,连续激光和长脉冲激光退火获得较高温度需要相对较长的时间,因此各种机制的热扩散就有足够的时间,从而导致相对较低的温度和平缓的温度梯度,不能有效抑制材料内杂质向表面扩散。超短脉冲激光指的是脉冲宽度在皮秒、飞秒或者更低量级激光。超短脉冲激光退火是利用超短脉冲激光在极短的时间内向材料表面注入大量的能量使其表面温度快速升高和降低,从而使材料内部原子之间的结构发生改变,进而导致材料发生相变;当能量足够大时可以在较低的温度下直接通过电子激发来实现相变。超短脉冲激光在很短的时间内就可以向材料表面注入相同能量,温度上升得更快^[50]。相对于纳秒量级或者更长的脉冲激光,在达到相同温度时,超短脉冲激光所需能量少,热扩散范围小,能够实现空间上的精确退火。超短脉冲激光可以在很短的时间内将材料表面加热至其熔点以上的温度并且可以获得较大的温度梯度,处理时间更短,温度更高。加热过程结束后,降温也很快。纳秒激光加热和冷却的速度可以达到 10^{10} K/s,皮秒脉冲激光加热和冷却速度是纳秒激光的 10^4 倍^[51]。飞秒激光加热速度可以达到 10^{16} K/s,被照射区域的温度梯度可以达到 10^{11} K/m^[52]。对于有衬底的镀膜材料,衬底中的杂质在这一过程中受到的热驱动时间短,杂质扩散距离有限,可以有效抑制衬底中的杂质向表面薄膜扩散;较大的温度梯度也能抑制衬底内部的杂质向表面薄膜扩散。特别是当表面薄膜较厚时,温度梯度的效果更加明显^[53]。超短脉冲激光退火几乎不损伤材料内部,只使表面发生变化。对于较短的飞秒激光而言可以实现低温退火,即温度不超过熔点即可完成退火。这使超短脉冲激光退火具有极好的应用前景,利用超短脉冲激光退火引起了研究人员极大的兴趣^[50,54-62]。

4 超短脉冲激光退火的应用

超短脉冲退火在相变存储中的应用尤为引人注目。2004年 Siegel 等^[39]利用皮秒激光在 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜上实现了晶体与非晶体的转换,实验结果如图 2 所示。30 ps 激光诱导非晶化所需要的时间小于 1 ns,晶化所需要的时间小于 13 ns。如果用于存储,其数据存储速度大于 5 Gbit/s 并且重写速度大于 11 Mbit/s。图 2 所示为连续两次激光照射后样品表面折射率的实时变化。

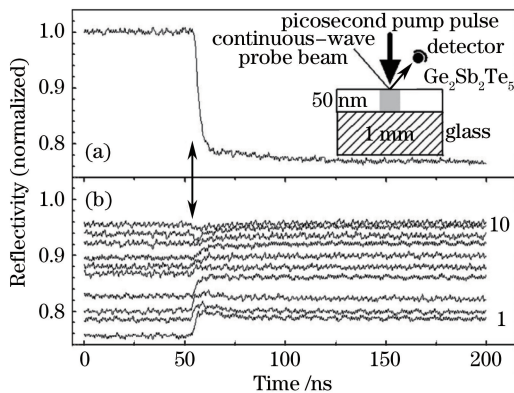


图 2 (a)单个皮秒脉冲入射后样品表面发射率的变化,插图为实验中所用的反射率实时测量系统;

(b)同样的脉冲照射图(a)处理后的样品时表面发射率的变化(1~10表示脉冲的个数)^[39]

Fig. 2 (a) Surface reflectivity evolution during irradiation of single picosecond laser pulse, the inset shows the principle of real-time reflectivity measurement system; (b) reflectivity evolution by repetitive picosecond pulse irradiation of the same spot in Fig. 2 (a) (1-10 are the number of pulses)^[39]

Gawelda 等^[63]利用飞秒激光和纳秒激光实现 GeTe 在晶体和非晶体之间的自由转化。这可以用来实现相变存储装置(PCM),相变存储装置的机理是基于非晶体和晶体之间的转化及其光学^[17]和电学性质^[64]的差异。利用飞秒脉冲的多次辐照取代逆向转变时所需要的较长的激光脉冲,实验结果如图 3 所示。激光诱导 $\text{Ge}_{0.46}\text{Te}_{0.54}$ 薄膜在晶态与非晶态之间转换,所以其反射率在高低值之间循环。

2015年 Li 等^[65]利用飞秒激光成功诱导了掺氮 $\text{Ge}_8\text{Sb}_{92}$ 薄膜相变。 $\text{Ge}_8\text{Sb}_{92}$ 是比 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 性能更为优

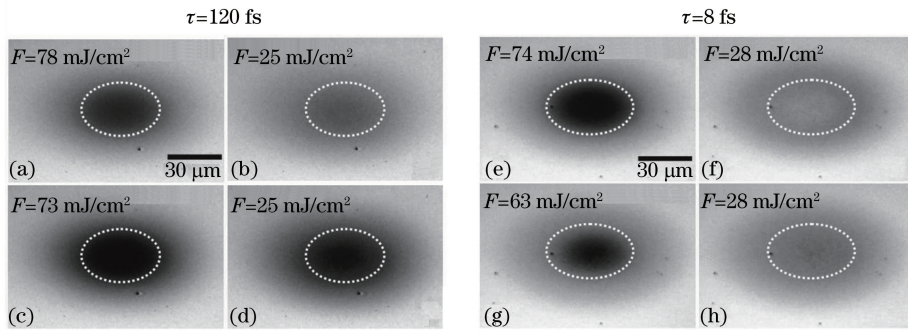


图3 (a)~(d)飞秒激光脉冲和(e)~(h)纳秒脉冲分别照射在 $\text{Ge}_{0.46}\text{Te}_{0.54}$ 薄膜上的效果图(被照射区域的面积为 $120\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$)^[63]。(a)(e) 单次脉冲照射样品表面后表面反射率明显降低;(b)(f) 经过多次脉冲照射后样品表面反射率恢复到较高的水平;(c)(d) 飞秒激光作用下材料表面反射率在较高值和较低值之间循环;

(g)(h) 纳秒激光作用下材料表面反射率在较高值和较低值之间循环

Fig. 3 Images of (a)-(d) femtosecond and (e)-(h) nanosecond laser-irradiated surfaces of $\text{Ge}_{0.46}\text{Te}_{0.54}$ thin films (the field of view in all images is $120\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$)^[63]. (a)(e) The photoinduced reflectivity changes to a low-reflectivity state upon exposure to intense single pulse irradiation; (b)(f) the partial recovery of the initial high-reflectivity state using multiple pulses; (c)(d) the subsequent cycling between both states upon fs laser irradiation; (g)(h) the subsequent cycling between both states upon ns laser irradiation

越的相变存储材料。实验表明其相变发生在激光照射的时间内,因此可用于超快相变存储。

超短脉冲激光退火可用于提高太阳能电池效率。利用超短脉冲激光退火,太阳能电池效率可以提高 12% ^[66]。Heodorakos 工作组利用纳秒和皮秒激光照射 $1\ \mu\text{m}$ 的非晶硅薄膜,形成约 $800\ \text{nm}$ 厚的纳米颗粒状晶体硅,其结构如图4所示。新形成的 $800\ \text{nm}$ 晶体硅与剩余的 $200\ \text{nm}$ 非晶硅形成晶体和非晶体的微叠层结构,这种结构最先由等离子体化学气相沉积(PECVD)法得到。非晶体与晶体的微叠层结构太阳能电池是一种多连接薄膜层的太阳能电池技术,由 Oerlikon Solar 发明^[67],其结构如图4所示。这种 a-Si:H 与 $\mu\text{c-Si}$ 的结合扩展了太阳能电池的吸收光谱并且提高了太阳能电池的转化效率,相对于单层太阳能电池提高了 $8\% \sim 12\%$ ^[68]。

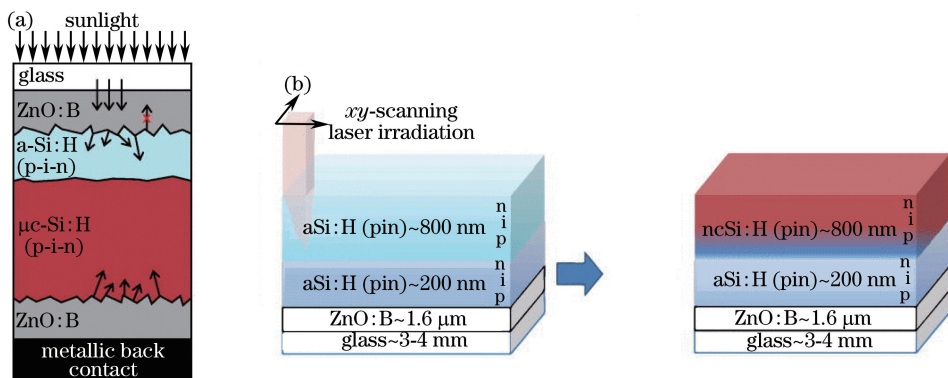


图4 (a)晶体与非晶体微叠层太阳能电池示意图;(b)激光照射前样品的结构与激光照射后形成的晶体与非晶体微叠层结构^[66]

Fig. 4 (a) Schematic of a micromorph solar cell; (b) schematic of micromorph tandem solar cell before and after laser irradiation^[66]

实验结果如图5所示。扫描电子显微镜(SEM)图像表明,纳秒激光在表面产生强烈的热效应[图5(c)]。皮秒激光则是更低温的退火处理,即使脉冲的能量较高,表面的温度也低于熔点。利用皮秒激光得到的晶体非晶体微叠层更接近 PECVD 法得到的晶体非晶体微叠层。2016 年 Li 等^[69]研究了利用飞秒激光退火制作大规模的 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 太阳能电池。

超短脉冲激光退火还可用于研发新材料。2014 年 Emelyanov 等^[70]利用高能量的飞秒激光诱导 a-Si:H 晶体化,以此形成一种非晶硅与晶体硅混合的纳米薄膜结构,如图6所示。这种结构既有非晶硅较高的光学

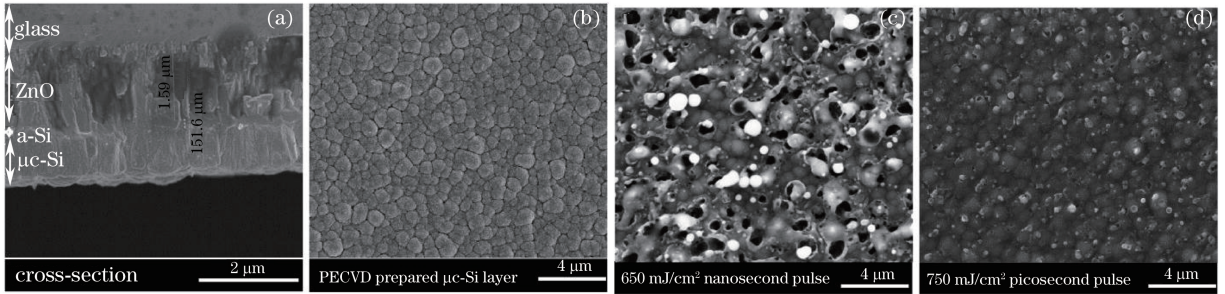


图5 不同方法得到的晶体非晶体微叠层 SEM 图像^[66]。(a) PECVD 法得到的晶体非晶体微叠层结构的侧面图；(b) PECVD 法得到的表面晶体硅的平面图；(c) 纳秒激光照射后得到的晶体硅的平面图；(d) 皮秒激光照射后得到的晶体硅的平面图

Fig. 5 SEM images of micromorph solar cells obtained by different methods^[66]. (a) Cross section of the PECVD prepared samples; (b) planar view of the PECVD prepared $\mu\text{c-Si}$ layer; (c) planar view of the laser annealed area for irradiation with ns pulses; (d) planar view of the laser annealed area for irradiation with ps pulses

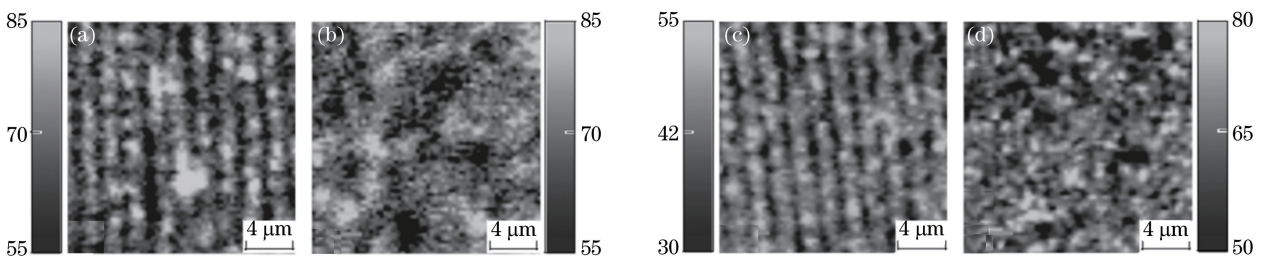


图6 不同温度(T_s)下沉积的氢化非晶硅薄膜经不同能量密度的飞秒激光照射后的拉曼成像^[70]。

(a) 130 mJ/cm^2 ($T_s = 130 \text{ }^\circ\text{C}$); (b) 155 mJ/cm^2 ($T_s = 130 \text{ }^\circ\text{C}$); (c) 130 mJ/cm^2 ($T_s = 240 \text{ }^\circ\text{C}$); (d) 155 mJ/cm^2 ($T_s = 240 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 6 Raman maps of a-Si:H films that deposited at different temperatures (T_s) and irradiated by femtosecond laser pulses with different energy densities^[70]. (a) 130 mJ/cm^2 ($T_s = 130 \text{ }^\circ\text{C}$); (b) 155 mJ/cm^2 ($T_s = 130 \text{ }^\circ\text{C}$); (c) 130 mJ/cm^2 ($T_s = 240 \text{ }^\circ\text{C}$); (d) 155 mJ/cm^2 ($T_s = 240 \text{ }^\circ\text{C}$)

敏感性,又兼具令人满意的稳定的材料性质^[71-74],可以用来提高太阳能电池的性能。图6显微拉曼成像中越亮的地方表明晶态相的体积分数越高,即灰度值表示晶态相的平均体积分数。

5 激光与材料相互作用原理

激光与材料相互作用的经典模型是双温模型,即强激光作用下价带电子被光致电离和碰撞电离等激发到导带。但在超短脉冲作用时间内电子来不及将吸收的能量传递给晶格,因此在激光脉冲结束之前,电子被不断加热,而晶格却维持在冷却状态。受激载流子达到热平衡所需要的时间为几百飞秒^[76]。激光脉冲结束以后,电子通过电子-声子相互作用将吸收的激光能量传递给晶格,电子自身得到冷却,该过程所需的时间在皮秒尺度内^[75-76]。之后,在纳秒时间尺度内,高温焦点区域产生的冲击波向外传播,而温度梯度导致的热扩散则发生在微秒时间尺度^[75]。在激光能量足够高时,这些过程联合作用将导致材料的熔融或非热离子迁移,甚至在激光焦点处留下微爆炸孔洞结构。激光与材料的作用可以分为四个阶段,如图7所示^[75]。1) 载流子激发,将价带(VB)的电子激发到导带(CB)。直接半导体价带电子吸收光子后跃迁到导带;而间接半导体价带电子吸收光子跃迁到导带并发射声子(满足动量守恒)。电子对光子的吸收可以分为单光子吸收和多光子吸收。当入射光子能量大于禁带宽度时单光子吸收占主导作用,而当光子能量小于禁带宽度或者单光子吸收被抑制时,就会存在多光子吸收。吸收光子后电子会被激发,入射的电磁场会和激发电子发生共振导致电子在价带和导带之间来回振动。由于散射会减弱振动,因此电子空穴在价带与导带之间来回振动只能持续 $10 \sim 100 \text{ fs}$ ^[75]。只有共振消除时载流子才能成为自由载流子。电子被过度激发时就会产生碰撞电离。2) 晶体加热,即载流子能量传递给声子,是通过载流子和声子的碰撞来实现的。数皮秒后,载流子和晶格才能达到热平衡。除此之外还存在载流子与载流子之间的碰撞,但是这并不改变载流子的总能量。载流子和

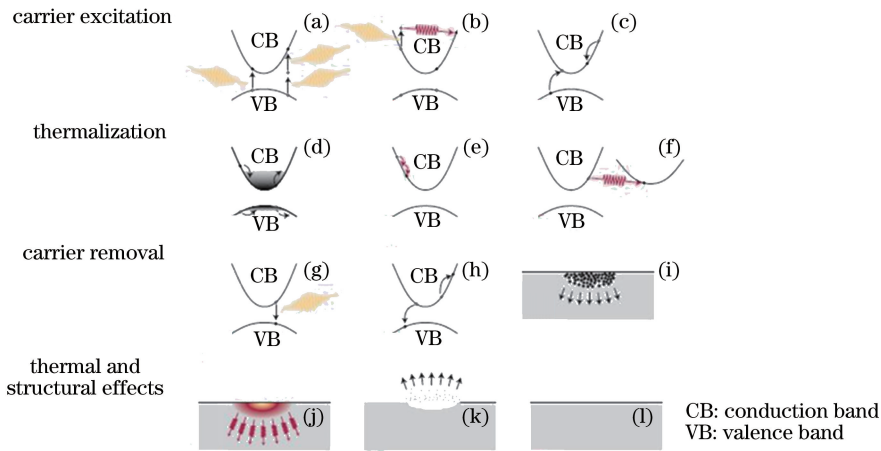


图7 激光激发下半导体中电子和晶格的激发和弛豫^[75]。(a)多光子吸收;(b)自由载流子的吸收;(c)碰撞电离;(d)散射线载流子的分布;(e)载流子与载流子之间的散射;(f)载流子与声子之间的散射;(g)复合发光;(h)俄歇复合;(i)载流子的扩散;(j)热扩散;(k)烧蚀;(l)固化或凝结

Fig. 7 Electron and lattice excitation and relaxation processes in a laser-excited direct gap semiconductor^[75]. (a) multiphoton absorption; (b) free-carrier absorption; (c) impact ionization; (d) carrier distribution before scattering; (e) carrier-carrier scattering; (f) carrier-phonon scattering; (g) radiative recombination; (h) Auger recombination; (i) diffusion of excited carriers; (j) thermal diffusion; (k) ablation; (l) resolidification or condensation

载流子、载流子和声子的碰撞在电子被激发后的几百飞秒内发生。3) 多余载流子的消除,载流子的消除有两种方式,正负载流子发光复合和无辐射复合。无辐射复合又分为俄歇复合、缺陷复合、表面态复合。俄歇复合是正负载流子复合时将附近的一个电子激发到导带的更高处。缺陷复合和表面态复合是正负载流子复合时将剩余能量传递给材料中的缺陷和材料的表面态。载流子复合时间比电子和晶格达到平衡的时间长。4) 热过程和结构的改变。当自由载流子和晶格达到热平衡且多余的载流子被消除,则材料和一般方法加热时相同。如果此时材料的温度大于熔点或沸点,材料发生融化或者蒸发,所需要的时间要大于1 ps。当受激载流子的能量转移到原子上时,单个原子逃逸,发生了非热蒸发。四个阶段中各种过程所需要的时间如图8所示。

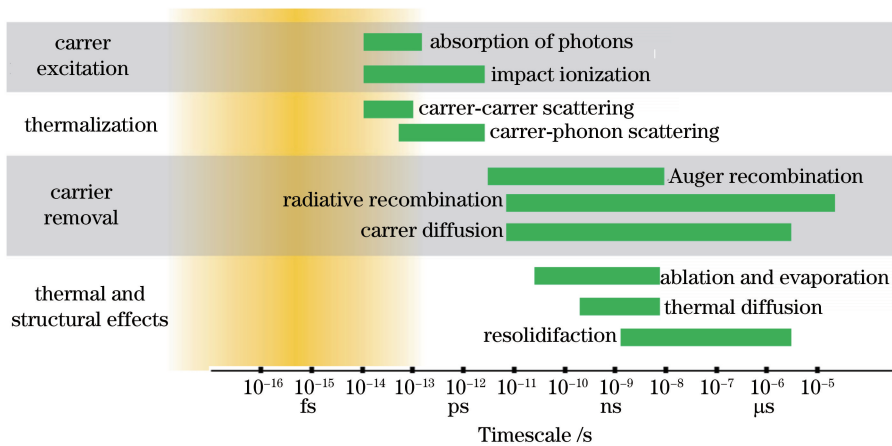


图8 在激光激发固体材料的过程中电子与晶格各种相互作用的时间尺度。绿色条代表了载流子密度为 $10^{17} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 时材料在某一特定过程的时间尺度^[75]

Fig. 8 Timescales of various electron and lattice processes in laser-excited solids. Each green bar represents an approximate range of characteristic time over a range of carrier densities from 10^{17} cm^{-3} to 10^{22} cm^{-3} ^[75]

早期研究倾向于超短脉冲激光退火是热效应引起的即热模型,这个模型得到了许多实验的支持^[37-38]。但是也存在热模型不能解释的实验来支持非热模型^[55-56]。早期几乎所有的实验都支持表面融化,但是具体的融化过程却存在争论。争论主要集中在被照射表面的温度是否超过了熔点。1985年 Boyd等^[8]总结了两种模型。

1) 热模型

激光照射后使材料中的价带电子激发到导带,随后导带电子快速弛豫到价带并将能量传递给晶格;材料由此被加热达到或超过熔点后发生相变。第一次直接证明热模型是在 1978 年, Auston 等^[77]发现用 50 ns 的激光脉冲照射硅的过程中存在与液态硅相同的反射率。利用 X 射线测量得到的样品结构随时间的变化^[78]和低能电子散射实验^[79]都支持热融化模型。

热模型理论的一个基本假设是超短脉冲入射到材料时脉冲瞬间被吸收^[80]。被材料吸收的入射光能量可以由比尔-朗伯定律描述为

$$A = \lg(I_t/I_0) = \lg(1/T) = K \cdot l \cdot c, \quad (16)$$

式中 A 为吸光度; I_0 为入射光的强度; I_t 为透射光的强度; T 为透射比, 或称透光度; K 为吸收系数或摩尔吸收系数; l 为吸收介质的厚度, 一般以 cm 为单位; c 为吸光物质的质量浓度或浓度, 单位为 g/L 或 mol/L。比尔-朗伯定律的物理意义是, 当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时, 其吸光度 A 与吸光物质的浓度 c 及吸收层厚度 l 成正比。当介质中含有多种吸光组分时, 只要各组分间不存在相互作用, 则在某一波长下介质的总吸光度是各组分在该波长下吸光度的加和, 这一规律称为吸光度的加和性。

吸收能量的传递由热梯度和导热系数决定, 通过激发的电子和晶格的振动来进行, 并由此导致材料的温度升高。热扩散的距离非常短, 与激光束的尺寸相比却相当大, 限制了平行于界面方向的热梯度大小, 使其远小于垂直于界面方向热梯度的大小。激光热处理可由基于一维热流方程的热模型描述为^[81-82]

$$\rho(T)c_p(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\kappa(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] = Q(x,t), \quad (17)$$

式中 $\rho(T)$ 为温度为 T 时材料的密度, $c_p(T)$ 为温度为 T 时材料的比热容, $\kappa(T)$ 为温度为 T 时材料的热导率。公式的左边出现了温度与时间空间的函数关系项和材料固有的温度依赖特性。温度随时间的改变由材料的密度和材料的比热容决定。温度随空间的变化则由材料的热导率决定。(17) 式的右边为入射光的能量, 决定了材料以何种方式吸收光能。对于光学各向同性的材料,

$$Q(x,t) = I_L \cdot (1-R) \cdot q(t) \cdot \alpha(T) \cdot \exp[-\alpha(T)x]. \quad (18)$$

式中 I_L 为激光的能量密度, R 为材料在室温下对入射激光波长的反射率, $\alpha(T)$ 是材料对激光的吸收系数, $q(t)$ 为脉冲的时间依赖关系, 为了与实验相符一般考虑为高斯线性。通过求解(17)式或(18)式便得到材料的温度分布随时间的变化。Wood 等^[83-85]对热模型做了系统的整理和研究。

2) 等离子体模型

非热模型即等离子体退火模型^[76,86]。激光照射半导体后, 大量的价带电子被激发到导带导致共价键变弱, 从而引起相变。van Vechten 等^[50,87]提出等离子体模型解释退火过程中存在较高反射率的原因。光入射到材料上时会产生大量的电子和空穴, 从而削弱材料中的化学键, 引起相变。该模型认为 Si 表面反射率的变化归结为电子空穴等离子体浓缩为超流体由此导致高的折射率, 而不是液态 Si。Ho 等^[88]利用拉曼散射研究 5 ns 激光脉冲照射的硅的晶格温度, 发现在激光退火过程中材料的温度只上升到 600 K, 远低于硅的熔点 1685 K, 由此证明了非热模型。

吸收光子后晶格的热化过程仅仅需要几皮秒, 所以热模型适用于皮秒或者比皮秒更长的激光激发的材料^[75,89-91]。然而对于飞秒尺度, Shank 工作组和其他工作组的大量实验表明非热结构改变可以直接由电子激发驱使^[42,76,86,92-96]。根据等离子模型, 晶格序列被电子的激发所扰乱, 然而晶格仍然处在较低温度^[97-99]。价带电子因吸收光子而产生自由的等离子体载流子, 并且当大约 10% 的价带电子被激发到导带时, 晶格内的化学键开始变得不稳定而发生相变^[42,75]。到目前为止关于等离子体模型还没有一个系统的理论解释, 只能给出文字性的说明而没有公式, 因此还需要做进一步的研究。由图 8 可知非热模型退火所需要的时间为皮秒量级, 而热模型退火所需要的时间为微秒量级。

6 超短脉冲激光退火实现条件

热模型理论的基本假设是超短脉冲入射到材料时脉冲瞬间被吸收^[80]。Liu 等通过对晶体 Ge 的实验推测得出, 当厚度为 d 的熔融层快速冷却到 $0.8T_m$ (T_m 为晶体 Ge 的熔点) 以下的时间小于 d/μ (μ 为 Ge 的最

大结晶速度)时,即当熔融层的冷却速度大于某个值时便会发生相变形成非晶体^[38]。非热模型的基本假设是被激发的电子系统发射声子的时间间隔大于脉冲的持续时间,即晶格由于电子-声子耦合而被加热的时间大于激光脉冲持续时间^[75]。其退火条件为材料大约 10% 的价带电子被激发到导带,则材料结构的改变在电子系统和晶格尚未达到平衡之前就可以发生^[42,75]。Zhang 等^[100]的研究发现当飞秒激光的能量密度高于烧蚀阈值时很少发生晶化,当能量密度略低于烧蚀阈值时晶化现象显著。

7 超短脉冲激光退火的影响因素

超短脉冲激光退火的影响因素有激光能量密度、激光作用材料的方式(线扫描和静态打靶)、波长、材料晶面和脉宽长度;而周围气体环境对退火结果几乎没有影响^[38]。

表 1 为相同脉宽下,不同激光能量密度对退火结果的影响。由表 1 可以看出激光能量密度对转化率、晶界所占百分比、晶粒尺寸和晶粒的形状都有很大的影响。Shieh 等^[54]研究了不同因素对非晶硅退火结果的影响,得出形成晶粒的大小随能量密度的变化趋势,如图 9 所示,可以看出晶粒随着能量密度的增加先增大后减小。图 9 还表明脉冲宽度和退火方式(线扫描和静态打靶)对退火结果也有很大影响,静态打靶式形成晶粒的大小与能量密度无关,线扫描式得到的最大晶粒是静态打靶式时的 10 倍并且结晶率也较高。图 10 为两种方式作用于样品后的 SEM 图像,可以明显地看出两者的差别。Shieh 等还发现线扫描式得到的最大非晶硅的尺寸为 800 nm,与入射光的波长接近。在准分子激光连续脉冲的退火实验中也有同样的结果^[101]。这说明波长对退火后形成晶粒的大小也有影响。Liu 等^[38]研究了样品不同晶面对退火结果的影响,发现硅(100)面的相变阈值为 8 GW/cm²,而(111)面相变阈值为 3.5 GW/cm²。(100)面的阈值更大,原因是(100)面的结晶速度最大,难以形成非晶硅。脉宽对退火的影响显而易见,从纳秒、皮秒、飞秒激光的退火结果可以看出。晶体到非晶体的转化要求快速融化和淬火,皮秒或者更短的飞秒激光脉冲比纳秒激光脉冲更具有优势,因为能够提供更快的冷却速度。逆向转变即非晶硅转化为晶体硅,因为晶体成核和生长的最短时间较长,则需要较长的激光脉冲^[102]。

表 1 不同能量密度下利用 8 ps 激光进行退火得到的纳米晶体硅的尺寸、形状及晶体硅、晶界、非晶硅的体积分数^[80]

Table 1 Calculated zone's ratios, sizes, and shapes of nano-crystallites from the annealed samples irradiated with 8 ps pulses at various energy densities^[80]

Energy density / (mJ/cm ²)	nc-Si / %	Grain Boundaries / %	a-Si / %	Maximum nc-Si size / nm	nc-Si shape
900	61	13	26	14	Column
750	55	17	28	13	Column
650	36	17	47	10	Film
550	19	0	81	10	Film
PECVD-nc-Si	55	23	22	9	Sphere

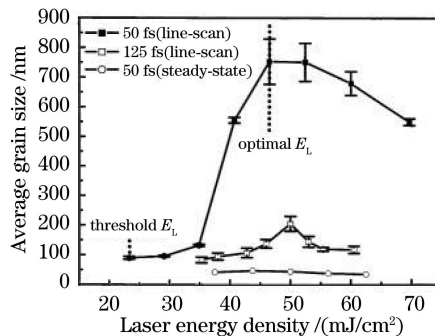


图 9 飞秒激光退火形成的多晶硅薄膜的平均晶粒大小与能量密度的关系^[54]

Fig. 9 Average grain sizes of femtosecond laser annealing pc-Si films, irradiated with pulses of different densities^[54]

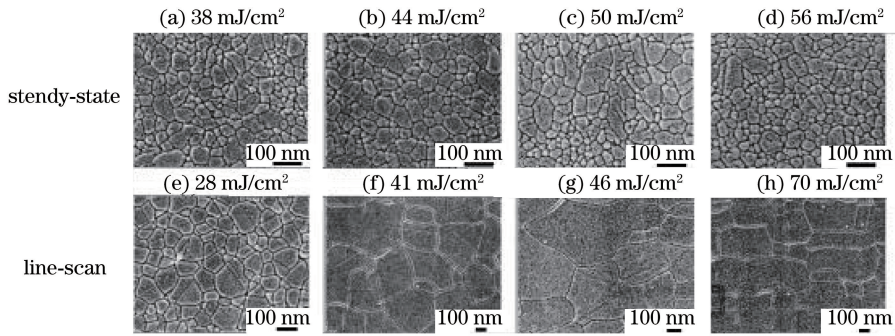


图 10 (a)~(d)激光静态打靶退火后的样品 SEM 图像;(e)~(h)激光线扫描退火后的样品 SEM 图像^[54]

Fig. 10 (a)-(d) SEM images of steady-state femtosecond laser annealed pc-Si samples;
(e)-(h) SEM images of line-scanned femtosecond laser annealed samples^[54]

8 结束语

早期关于超短脉冲激光退火的研究主要集中在超短脉冲激光退火的原理和在不同材料上实现超短脉冲退火;现阶段研究的热点主要集中在如何利用超短脉冲激光退火。纵观激光退火的发展历史,超短脉冲激光退火的优势已经得到越来越多的认可。其在提高半导体器件的性能以及新型半导体材料的研发方面是未来研究的热点。皮秒激光退火获得较高温度的同时热影响较小,属于传统的退火范畴,与现有的工艺能够很好地对接。因此有极大的工业化潜力。飞秒激光在相同单脉冲能量下,峰值功率更高(是皮秒激光的 1000 倍),在没有达到特定的高温前已经通过电子激发使材料结构发生变化,是一种新型的退火方式。飞秒激光退火在研发新材料方面有着不可替代的优势,但是对飞秒激光退火的研究只停留在文字性的描述,飞秒激光退火的原理还有待深入研究。

参 考 文 献

- 1 Venturini J, Hernandez M, Kerrien G, *et al.* Excimer laser thermal processing of ultra-shallow junction: laser pulse duration[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 453: 145-149.
- 2 Hernandez M, Venturini J, Berard D, *et al.* Laser thermal processing using an optical coating for ultra shallow junction formation[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 114: 105-108.
- 3 Fortunato G, Mariucci L, Stanizzi M, *et al.* Ultra-shallow junction formation by excimer laser annealing and low energy (<1 keV) B implantation: A two-dimensional analysis[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*: 2002, 186(1): 401-408.
- 4 Torregrosa F, Laviron C, Milesi F, *et al.* Ultra shallow P+/N junctions using plasma immersion ion implantation and laser annealing for sub 0.1 μm CMOS devices[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2005, 237(1): 18-24.
- 5 Shima A, Hiraiwa A. Ultra-shallow junction formation by non-melt laser spike annealing and its application to complementary metal oxide semiconductor devices in 65-nm node[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45(7): 5708-5715.
- 6 Yamamoto T, Kubo T, Sukegawa T, *et al.* Advantages of a new scheme of junction profile engineering with laser spike annealing and its integration into a 45-nm node high performance CMOS technology[C]. *IEEE Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 2007: 122-123.
- 7 Hoffmann T, Noda T, Felch S, *et al.* Laser annealed junctions: process integration sequence optimization for advanced CMOS technologies[C]. *2007 International Workshop on Junction Technology*, 2007: 137-140
- 8 Boyd I W, Moss S C. Semiconductor technology: Kinetics of pulsed laser annealing[J]. *Nature*, 1985, 313: 100.
- 9 Boyd I W, Wilson J I B. Laser processing of silicon[J]. *Nature*, 1983, 303: 481-486.
- 10 Galvin G J, Thompson M O, Mayer J M, *et al.* Measurement of the velocity of the crystal-liquid interface in pulsed laser annealing of Si[J]. *Physical Review Letters*, 1982, 48(1-4): 33-36.

- 11 Pankratov E L. Redistribution of dopant during microwave annealing of a multilayer structure for production p-n junction [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103: 064320.
- 12 Adachi K, Ohuchi K, Aoki N, *et al.* Issues and optimization of millisecond anneal process for 45 nm node and beyond [C]. *IEEE Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers*, 2005: 142-143.
- 13 Venturini J, Hernandez M, Huet K, *et al.* Integration of a long pulse laser thermal process for ultra shallow junction formation of CMOS devices [C]. 12th *IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, 2004: 73-78.
- 14 Kudo T J. Double-pulsed laser annealing technologies and related applications[C]. 14th *IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, 2006: 21-29.
- 15 Gutt T, Schulze H. Deep melt activation using laser thermal annealing for IGBT thin wafer technology [C]. 22nd *International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC's*, 2010: 29-32.
- 16 Uchikoga S, Ibaraki N. Low temperature poly-Si TFT-LCD by excimer laser anneal[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 383(1-2): 19-24.
- 17 Feinleib J, deNeufville J, Moss S C, *et al.* Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 18(6): 254-257.
- 18 Khaibullin I B, Shtyrkov E I, Zaripov M M, *et al.* Some features of laser annealing of implanted silicon layers[J]. *Radiation Effects*, 1978, 36(3-4): 225-233.
- 19 Foti G, Rimini E, Vitali G, *et al.* Amorphous-polycrystal transition induced by laser pulse in self-ion implanted silicon [J]. *Applied Physics*, 1977, 14(2): 189-191.
- 20 Boyd I W, Wilson J I B. Laser annealing for semiconductor devices[J]. *Nature*, 1980, 287: 278.
- 21 Zhvavyi S P, Sadvovskaya O L. Nanosecond laser annealing of implanted silicon - simulation of dynamics [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 1989, 112(1): K19-K22.
- 22 von der Linde D, Wartmann G. Raman scattering with nanosecond resolution during pulsed laser annealing of silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 1982, 41(8): 700-702.
- 23 Hsieh D M, Wang J Y, Fuh A Y G. Direct observation of the moving liquid/solid interface during nanosecond pulsed laser annealing of silicon[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36(4B): L455-L458.
- 24 Lee M C, Lo H W, Aydinli A, *et al.* Nanosecond optical transmission studies of laser annealing in ion-implanted silicon-on-sapphire[J]. *Solid State Communications*, 1983, 46(9): 677-680.
- 25 Sameshima T, Hara M, Usui S. Pulsed laser-induced amorphization of polycrystalline silicon film[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(4): L548-L551.
- 26 Zhvavyi S P, Sadvovskaya O L. Computer modeling of the dynamics of nanosecond laser annealing of amorphous thin silicon layers[C]. *SPIE*, 1991, 1440: 8-15.
- 27 Hernandez M, Venturini J, Zahorski D, *et al.* Laser thermal processing for ultra shallow junction formation: numerical simulation and comparison with experiments[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 208: 345-351.
- 28 Florakis A, Papadimitriou A, Chatzipanagiotis N, *et al.* Formation of silicon ultra shallow junction by non-melt excimer laser treatment[J]. *Solid-State Electronics*, 2010, 54(9): 903-908.
- 29 Juang M H, Lu C N, Jang S L, *et al.* Study of ultra-shallow p+n junctions formed by excimer laser annealing [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(1): 260-263.
- 30 Magna A L, Alippi P, Mannino G, *et al.* Computational methods for the simulation of the excimer laser annealing in MOS technology[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 114: 100-104.
- 31 Monakhov E V, Svensson B G, Linnarsson M K, *et al.* Excimer laser annealing of shallow As and B doped layers[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 114: 352-357.
- 32 Burtsev A, Schut H, Nanver L K, *et al.* Surface morphologies of excimer-laser annealed BF₂+ implanted Si diodes[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 114-115: 109-113.
- 33 Nguyen N D, Rosseel E, Takeuchi S, *et al.* Use of p- and n-type vapor phase doping and sub-melt laser anneal for extension junctions in sub-32 nm CMOS technology[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(6): S48-S52.
- 34 Sameshima T, Usui S, Sekiya M. XeCl excimer laser annealing used in the fabrication of poly-Si TFT's [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1986, 7(5): 276-278.

- 35 Sera K, Okumura F, Uchida H, *et al.* High-performance TFTs fabricated by XeCl excimer laser annealing of hydrogenated amorphous-silicon film[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1989, 36(12): 2868-2872.
- 36 Sameshima T, Hara M, Usui S. XeCl excimer laser annealing used to fabricate poly-Si TFT's[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1989, 28(10): 1789-1793.
- 37 Murakami K, Gamo K, Kawabe M, *et al.* Dynamic behavior of 30-ps pulsed-laser annealing in ion-implanted Si[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1979, 18(12): 2311-2312.
- 38 Liu P L, Yen R, Bloembergen N, *et al.* Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si[J]. Applied Physics Letters, 1979, 34(12): 864-866.
- 39 Siegel J, Schropp A, Solis J, *et al.* Rewritable phase-change optical recording in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films induced by picosecond laser pulses[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(13): 2250-2252.
- 40 Shank C V, Yen R, Hirlimann C. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon[J]. Physics Review Letters, 1983, 50(6): 454-457.
- 41 Tom H W K, Aumiller G D, Brito-Cruz C H. Time-resolved study of laser-induced disorder of Si surfaces[J]. Physics Review Letters, 1988, 60(14): 1438-1441.
- 42 Saeta P, Wang J, Siegal Y, *et al.* Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of GaAs [J]. Physical Review Letters, 1991, 67(8): 1023-1026.
- 43 Govorkov S V, Shumay I L, Rudolph W, *et al.* Time-resolved second-harmonic study of femtosecond laser-induced disordering of GaAs surfaces[J]. Optics Letters, 1991, 16(13): 1013-1015.
- 44 Shumay I L, Höfer U. Phase transformations of an InSb surface induced by strong femtosecond laser pulses[J]. Physical Review B, 1996, 53(23): 15878-15884.
- 45 Korchagina T T, Volodin V A, Chichkov B N. Formation and crystallization of silicon nanoclusters in SiN_x : H films using femtosecond pulsed laser annealings[J]. Semiconductors, 2010, 44(12): 1611-1616.
- 46 Da Silva J L F, Walsh A, Wei S H, *et al.* Atomistic origins of the phase transition mechanism in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(11): 113509.
- 47 Konishi M, Santo H, Hongo Y, *et al.* Ultrafast amorphization in $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ thin film induced by single femtosecond laser pulse[J]. Applied Optics, 2010, 49(18): 3470-3473.
- 48 Kwak H, Chou K, Guo J, *et al.* Femtosecond laser-induced disorder of the (1×1) -relaxed GaAs (110) surface[J]. Physical Review Letters, 1999, 83(18): 3745-3748.
- 49 Katsumata Y, Morita T, Morimoto Y, *et al.* Self-organization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(3): 031907.
- 50 Robinson A L. Femtosecond laser annealing of silicon[J]. Science, 1984, 226(4672): 329-330.
- 51 Dutta N K, Olsson N A, Heritage J P, *et al.* Temperature dependence of threshold current of injection lasers for short pulse excitation[J]. Applied Physics Letters, 1984, 44(10): 943-944.
- 52 Xu X A, Cheng C R, Chowdhury I H. Molecular dynamics study of phase change mechanisms during femtosecond laser ablation[J]. Journal of Heat Transfer, 2004, 126: 727-734.
- 53 Oane M, Scarlat F, Tsao S L, *et al.* Thermal fields in laser-multi-layer structures interaction[J]. Optics and Laser Technology, 2007, 39(4): 796-799.
- 54 Shieh J M, Chen Z H, Dai B T, *et al.* Near-infrared femtosecond laser-induced crystallization of amorphous silicon[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(7): 1232-1234.
- 55 Kanemitsu Y, Nakada I, Kuroda H. Picosecond laser-induced anomalous crystallization in amorphous-silicon [J]. Applied Physics Letters, 1985, 47(9): 939-941.
- 56 Rozgonyi G A, Baumgart H, Phillip F, *et al.* Picosecond laser annealing of silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128(6): C237-C238.
- 57 Kachurin G A, Nidaev E V, Danyushkina N V. Annealing of defects by nanosecond laser-pulses after implantation of small ion doses[J]. Soviet Physics Semiconductors-Ussr, 1980, 14(4): 386-388.
- 58 Theodorakos I, Raptis Y S, Vamvakas V, *et al.* Laser annealing and simulation of amorphous silicon thin films for solar cell applications[C]. SPIE, 2014, 8967: 89670T.

- 59 Brand A A, Knorz A, Zeidler R, *et al.* Nanosecond laser annealing to decrease the damage of picosecond laser ablation of anti-reflection layers on textured silicon surfaces[C]. SPIE, 2012, 8473: 84730D.
- 60 Summonte C, Rizzoli R, Servidori M, *et al.* Laser induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(7): 3998-4005.
- 61 Bonse J, Brzezinka K W, Meixner A J. Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy[J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1-4): 215-230.
- 62 Tsai M G, Tung H T, Chen I G, *et al.* Annealing effect on the properties of Cu (In_{0.7}Ga_{0.3}) Se₂ thin films grown by femtosecond pulsed laser deposition[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(8): 2419-2423.
- 63 Gawelda W, Siegel J, Afonso C N, *et al.* Dynamics of laser-induced phase switching in GeTe films [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(12): 123102.
- 64 Ovshinsky S R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures[J]. Physical Review Letters, 1968, 21(20): 1450-1453.
- 65 Li Z, Hu Y, Wen T, *et al.* Femtosecond laser-induced crystallization of amorphous N-doped Ge₈Sb₉₂ films and in situ characterization by coherent phonon spectroscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(13): 135703.
- 66 Theodorakos I, Zergioti I, Vamvakas V, *et al.* Picosecond and nanosecond laser annealing and simulation of amorphous silicon thin films for solar cell applications[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(4): 043108.
- 67 Meier J, Kroll U, Benagli S, *et al.* From R & D to mass production of micromorph thin film silicon PV[J]. Energy Procedia, 2012, 15: 179-188.
- 68 Shah A, Meier J, Buechel A, *et al.* Towards very low-cost mass production of thin-film silicon photovoltaic (PV) solar modules on glass[J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1-2): 292-299.
- 69 Li J X, She N Z, Chen S C, *et al.* Improving crystalline quality of non-vacuum processed Cu (In, Ga) Se₂ thin films by femtosecond laser annealing[C]. Conference on Lasers and Electro-Optics, 2016: JTh2A.22.
- 70 Emelyanov A V, Kazanskii A G, Kashkarov P K, *et al.* Modification of the structure and hydrogen content of amorphous hydrogenated silicon films under conditions of femtosecond laser-induced crystallization[J]. Technical Physics Letters, 2014, 40(2): 141-144.
- 71 Guha S, Yang J, Williamson D L, *et al.* Structural, defect, and device behavior of hydrogenated amorphous Si near and above the onset of microcrystallinity[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(13): 1860-1862.
- 72 Ahn J Y, Jun K H, Lim K S, *et al.* Stable protocrystalline silicon and unstable microcrystalline silicon at the onset of a microcrystalline regime[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(11): 1718-1720.
- 73 Kazanskii A G, Terukov E I, Forsh P A, *et al.* Photoconductivity of two-phase hydrogenated silicon films [J]. Semiconductors, 2010, 44(4): 494-497.
- 74 Kazanskii A G, Mell H, Terukov E I, *et al.* Effect of boron dopant on the photoconductivity of microcrystalline hydrogenated silicon films[J]. Semiconductors, 2002, 36(1): 38-40.
- 75 Sundaram S K, Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses [J]. Nature Materials, 2002, 1(4): 217-224.
- 76 Siegal Y, Glezer E N, Huang L, *et al.* Laser-induced phase transitions in semiconductors[J]. Annual Review Materials Science, 1995, 25(1): 223-247.
- 77 Auston D H, Surko C M, Venkatesan T N C, *et al.* Time-resolved reflectivity of ion-implanted silicon during laser annealing[J]. Applied Physics Letters, 1978, 33(5): 437-440.
- 78 Larson B C, White C W, Noggle T S, *et al.* Time-resolved X-ray-diffraction measurement of the temperature and temperature-gradients in silicon during pulsed laser annealing[J]. Applied Physics Letters, 1983, 42(3): 282-284.
- 79 Becker R S, Higashi G S, Golovchenko J A. Low-energy electron-diffraction during pulsed laser annealing — a time-resolved surface structural study[J]. Physical Review Letters, 1984, 52(4): 307-310.
- 80 Theodorakos I, Zergioti I, Vamvakas V, *et al.* Picosecond and nanosecond laser annealing and simulation of amorphous silicon thin films for solar cell applications[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(4): 043108.
- 81 Palani I A, Vasa N J, Singaperumal M. Crystallization and ablation in annealing of amorphous-Si thin film on glass and crystalline-Si substrates irradiated by third harmonics of Nd³⁺:YAG laser [J]. Materials Science in Semiconductor

- Processing, 2008, 11(4): 107-116.
- 82 Brown M S, Arnold C B. Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification [M]. Sugioka K, Meunier M, Piqué A. Laser Precision Microfabrication. Cham: Springer, 2010: 91-120.
- 83 Wood R F, Kirkpatrick J R, Giles G E. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I . Thermal transport and melting [J]. Physical Review B, 1981, 23(6): 2923-2942.
- 84 Wood R F, Kirkpatrick J R, Giles G E. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. II . Dopant diffusion and segregation[J]. Physical Review B, 1981, 23(10): 5555-5569.
- 85 Wood R F. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. III . Nonequilibrium segregation effects[J]. Physical Review B, 1982, 25(4): 2786-2811.
- 86 Siegal Y, Glezer EN, Mazur E. Dielectric-constant of Gaas during a subpicosecond laser-induced phase-transition [J]. Physical Review B, 1994, 49(23): 16403-16406.
- 87 van Vechten J A, Tsu R, Saris F W. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing[J]. Physics Letters A, 1979, 74(6): 422-426.
- 88 Lo H W, Compaan A. Raman measurement of lattice temperature during pulsed laser-heating of silicon[J]. Physical Review Letters, 1980, 44(24): 1604-1607.
- 89 Yajima T, Yoshihara K, Harris C B, *et al.* Ultrafast phenomena VI[J]. Applied Optics, 1989, 28(12): 2262.
- 90 Taylor R. Photonics: Nonlinear optics and ultrafast phenomena[M]. New York: Nova Science Publishers, 1991.
- 91 Wang J K. Femtosecond nonlinear optics in gases and solids[D]. Cambridge: Harvard University, 1992.
- 92 Shank C V, Yen R, Hirlimann C. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse induced phase-transitions in silicon[J]. Physical Review Letters, 1983, 50(6): 454-457.
- 93 Malvezzi A M. Energy beam-solid interactions and transient thermal processing [M]. Chester A N, Letokhov V S, Martellucci S, New York: Plenum Press, 1988: 155-175.
- 94 Downer M C, Shank CV Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses [J]. Physical Review Letters, 1986, 56(7): 761-764.
- 95 Grassano, U. M. Excited-State Spectroscopy in Solids[M]. Amsterdam: North-Holland, 1987: 335-354.
- 96 Preston J S, van Driel H M , Sipe J E. Order-disorder transitions in the melt morphology of laser-irradiated silicon[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(1): 69-72.
- 97 van Vechten J A, Tsu R, Saris F W, *et al.* Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting[J]. Physics Letters A, 1979, 74(6): 417-421.
- 98 van Vechten J A, Tsu R, Saris F W. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing[J]. Physics Letters A, 1979, 74(6): 422-426.
- 99 Levenson M D, *et al.* Resonances-a volume in honor of the 70th birthday of nicolaas bloembergen[M]. Singapore: World Scientific, 1990: 337-347.
- 100 Zhang Y, Liu L, Zou G, *et al.* Femtosecond laser-induced phase transformations in amorphous $\text{Cu}_{77}\text{Ni}_6\text{Sn}_{10}\text{P}_7$ alloy[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(2): 023109.
- 101 Horita S, Nakata Y, Shimoyama A. Alignment of grain boundary in a Si film crystallized by a linearly polarized laser beam on a glass substrate[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(15): 2250-2252.
- 102 Chen M, Rubin K A, Barton R W. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage[J]. Applied Physics Letters, 1986, 49(9): 502-504.