

# 氧化锌薄膜的准分子激光退火热效应模拟分析

邵景珍<sup>1</sup>, 王 玺<sup>2</sup>, 胡红涛<sup>1</sup>, 方晓东<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>电子工程学院脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037

**摘要** 基于热传导方程建立了 ZnO 薄膜的准分子激光辐照理论模型, 模拟分析了 KrF 准分子激光辐照 ZnO 薄膜的热效应。计算了薄膜的温度场分布和热流分布, 讨论了激光作用过程中的温度随时间的变化关系, 分析了激光能量密度对薄膜温度场的影响。模拟结果表明, ZnO 薄膜的准分子激光退火具有急热骤冷特性, ZnO 薄膜表面温度与激光能量密度呈线性增长关系, 表面热熔融阈值为 261 mJ/cm<sup>2</sup>。

**关键词** 激光技术; 薄膜; 准分子激光退火; 有限元分析; ZnO; 热效应

**中图分类号** TN249 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.061401

## Thermal Effect Simulation Analysis on Excimer Laser Annealing of Zinc Oxide Thin Films

Shao Jingzhen<sup>1</sup>, Wang Xi<sup>2</sup>, Hu Hongtao<sup>1</sup>, Fang Xiaodong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Anhui Province Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Engineering Institute, Hefei, Anhui 230037, China

**Abstract** Based on the heat conduction equation, a theoretical model related to the excimer laser irradiation of ZnO thin films is built. The thermal effect in the KrF excimer laser irradiation of ZnO thin films is simulated and analyzed. The distributions of temperature field and thermal flux of the films are calculated. The variation relationship between temperature and time during the laser action process is discussed. The influence of the laser energy density on the temperature field of the films is analyzed. The simulation results show that the excimer laser annealing process of ZnO thin films has the heat quench characteristic, the surface temperature of ZnO thin films increases linearly with the laser energy density, and the thermal melting threshold of film surfaces is 261 mJ/cm<sup>2</sup>.

**Key words** laser technique; thin films; excimer laser annealing; finite element analysis; ZnO; heat effect

**OCIS codes** 140.3390; 140.2180; 160.6000

## 1 引言

在太阳能电池、平板显示、有机发光器件等领域中,透明电极是关键部件之一。器件的可穿戴性使透明电极的低温处理显得尤为重要,准分子激光辐照技术的引入,为高质量透明电极的低温制备提供了一种可能。在准分子激光对透明电极薄膜材料的辐照过程中,激光束使薄膜快速熔融并重结晶,从而提高了薄膜的光电特性<sup>[1-5]</sup>。作为一种常见的透明电极材料,氧化锌(ZnO)基透明导电薄膜的准分子激光退火已得到广泛研究<sup>[6-9]</sup>。经过激光辐照,ZnO 薄膜的霍尔迁移率和结晶度得到极大增加,薄膜电阻率迅速减小;同时,由于激光辐照,薄膜内部载流子浓度降低,近红外波段的光学透过率明显增加,即增强了光电器件对近红外光谱

**收稿日期:** 2017-01-17; **收到修改稿日期:** 2017-01-23

**基金项目:** 脉冲功率激光技术国家重点实验室开放研究基金项目(SKL2014KF03)

**作者简介:** 邵景珍(1979—),女,博士,副研究员,主要从事紫外激光与材料相互作用方面的研究。

E-mail: jzshao@aiofm.ac.cn

\* **通信联系人.** E-mail: xdfang@aiofm.ac.cn

的吸收<sup>[10]</sup>。目前,主要的研究工作集中在准分子激光退火对 ZnO 薄膜的光电性能影响规律的实验方面,如果能够深入分析 ZnO 薄膜对准分子激光的吸收特性,以及激光与薄膜之间的相互作用机制,则可以更加有效地指导 ZnO 薄膜的激光退火实验。

ZnO 材料对紫外波段激光的本征吸收很高,对紫外激光而言是一种不透明的材料。因此,当激光辐照到材料表面时,激光脉冲能量快速沉积,薄膜材料温度上升,发生熔融、气化现象,甚至电离产生激光等离子体,从而形成热效应。本文以傅里叶热传导方程为基础,建立了 KrF 准分子激光对 ZnO 薄膜的激光辐照理论模型,采用有限元法对 ZnO 薄膜中的温度场分布进行了数值分析,并模拟分析了 KrF 准分子激光辐照 ZnO 薄膜的热效应。

## 2 数值模拟方法

### 2.1 理论模型

数值模拟过程采用如下假定:

- 1) 忽略传热过程中的热辐射和热对流,只考虑材料内部的热传导,即模型的各个边界是绝热的;
- 2) 不考虑相变对材料热效应的影响;
- 3) 由于 KrF 准分子激光的输出光斑能量呈近平顶分布,因此设定激光光强在光斑范围内分布均匀。

当准分子脉冲激光辐照到 ZnO 薄膜上时,激光能量以热的形式被吸收,从而导致样品温度升高。由于脉冲激光照射在均匀材料表面,且入射光口径远大于材料的热扩散长度,因此样品内部的温度场可以作一维处理,其一维热传导方程可表示为<sup>[11-14]</sup>

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t}(z, t) = K \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z, t) + Q(z, t), \quad (1)$$

初始条件为

$$T(z, 0) = T_0, \quad (2)$$

边界条件为

$$-K \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} = 0, z = 0, \quad (3)$$

$$T(z, t) = T_0, z \rightarrow \infty, \quad (4)$$

式中  $\rho$ 、 $C$  和  $K$  分别为密度、比热容和热导率;  $T$  为温度;  $Q(z, t)$  代表激光束深层吸收的体热源,可以表示为

$$Q(z, t) = (1 - R)\alpha I_0(t) \exp(-\alpha z), \quad (5)$$

式中  $\alpha$  为吸收系数,  $R$  为表面反射率,  $I_0$  为  $x=0$  处入射激光束的光强。由(5)式可以得出体热源在材料内部的分布情况,如图 1 所示。由于 ZnO 薄膜对波长为 248 nm 的激光具有很强的吸收,因此材料对热源的吸收随着深度的增加迅速减少,激光的热作用仅发生在材料表面较薄的一层,其厚度小于 150 nm。

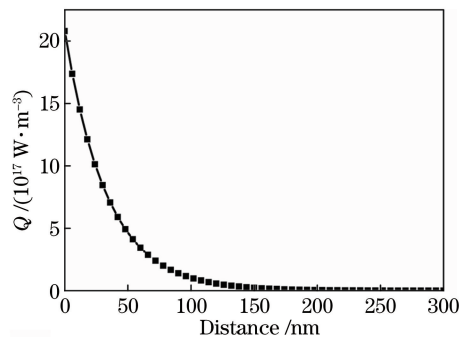


图 1 激光能量密度为 150 mJ/cm<sup>2</sup> 时体热源在材料内部的分布

Fig. 1 Distribution of body heat source within material when laser energy density is 150 mJ/cm<sup>2</sup>

### 2.2 计算参数

计算过程中令 KrF 准分子激光的脉宽为 20 ns, ZnO 薄膜材料厚度为 500 nm, 沉积在 K9 玻璃基底上,

材料初始温度  $T_0 = 300$  K, 假定材料热物性参数为定值, ZnO 和 K9 玻璃在 248 nm 激光作用下的热物性参数见表 1<sup>[15-17]</sup>。

表 1 材料的热物性参数

Table 1 Thermal physical parameters of materials

Material	Specific heat capacity / ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	Thermal conductivity / ( $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Density / ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	Melting point / K	Reflectivity	Absorption coefficient / $\text{m}^{-1}$
ZnO	498	54	5678	2242	0.076	$3 \times 10^7$
K9	868	1.5	2500	1673	0.164	$6.8 \times 10^5$

### 3 模拟结果与分析

#### 3.1 瞬态温度场分布

当激光能量密度为  $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、作用时间为 20 ns 时, 模型的温度分布云图如图 2 所示, 可以看出此时 ZnO 薄膜表面温度达到 1417 K, 沿轴线方向温度呈梯度下降趋势。此时轴线方向的温度分布曲线如图 3(a) 所示, ZnO 薄膜与 K9 玻璃基底材料属性的不同导致在薄膜与基底界面出现温度拐点, 玻璃基底内部的温度呈现迅速下降的趋势。图 3(b) 给出了薄膜表面中心点的热效应随时间的变化特性, 可以看出激光作用过程中材料表面温度骤升, 在 20 ns 时温度达到最高, 激光停止作用后材料表面温度迅速下降, 表现出准分子激光作用的急热骤冷特性。

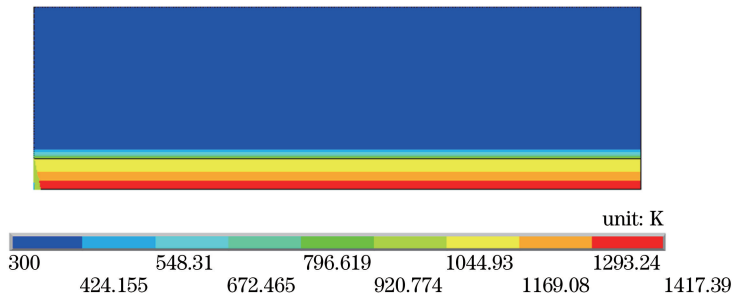


图 2 ZnO 薄膜中的温度场分布云图

Fig. 2 Cloud picture of temperature field distribution within ZnO films

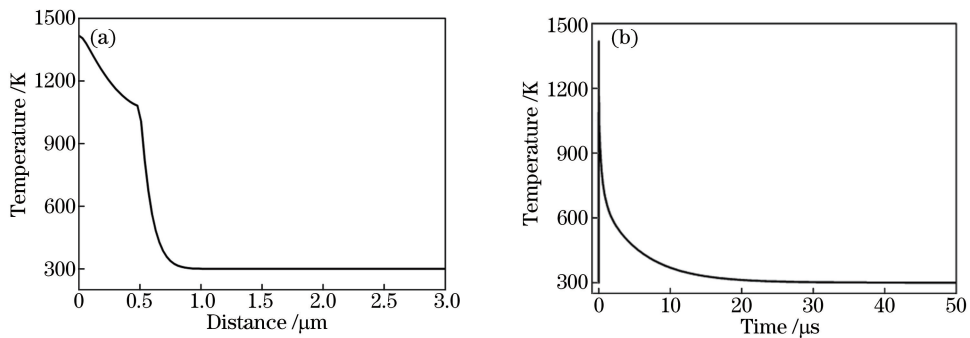


图 3 (a) 薄膜轴线方向的温度分布; (b) 薄膜表面中心处温度随时间变化

Fig. 3 (a) Temperature distribution along axial direction of films; (b) temperature at center of film surface versus time

图 4 为作用时间为 20 ns 时薄膜与基底内不同轴向位置处的瞬态温度场分布, 由于薄膜厚度为 500 nm, 因此, 600 nm 处代表玻璃基底所处的位置。可以看出, 对于相同的轴向深度间隔, 薄膜内部的温度场变化较小, 而到达基底后温度迅速下降。图 5 为激光作用不同时刻对应的轴向温度场分布情况, 结果显示激光作用过程中薄膜表面温度明显高于内部温度, 当激光停止辐照后, 随着时间的推移, 热量发生转移, 薄膜表面与内部温度趋于平衡, 而玻璃基底内部的温度始终呈现迅速下降的趋势, 可见准分子激光退火产生的温度场对基底影响较小。

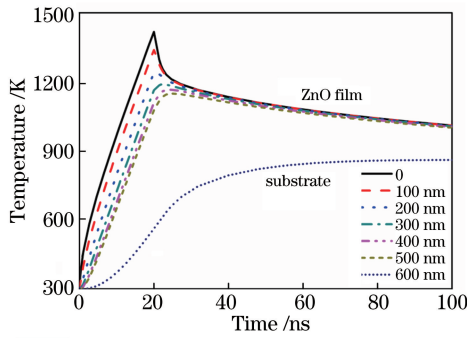


图4 薄膜和基底内温度随时间的变化

Fig. 4 Temperatures of film and substrate versus time

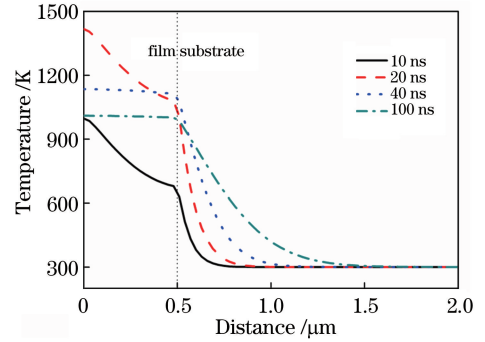


图5 不同时刻对应的轴向温度场分布

Fig. 5 Temperature field distributions along axial direction at different moments

### 3.2 瞬态热流分布

当激光能量密度为  $150 \text{ mJ/cm}^2$ 、作用时间为  $20 \text{ ns}$  时,模型沿轴线方向的热流密度分布曲线如图 6(a)所示,图 6(b)所示为热流密度分布云图。由图可以看出,由于热传导作用, $20 \text{ ns}$  时热流密度最大值出现在 ZnO 薄膜内部深度约为  $100 \text{ nm}$  处,此处热流密度高达  $5.6 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ ,沿轴线方向热流密度呈现先急剧增大后迅速减小的趋势。图 7 给出了 ZnO 薄膜内不同轴向位置处的热流密度随时间的变化曲线,在薄膜表面,热流呈近平顶分布,这与激光能量分布相吻合;随着轴线方向深度的增加,由于热传递的延时性,薄膜内部热流密度分布曲线逐渐演变成近指数分布。

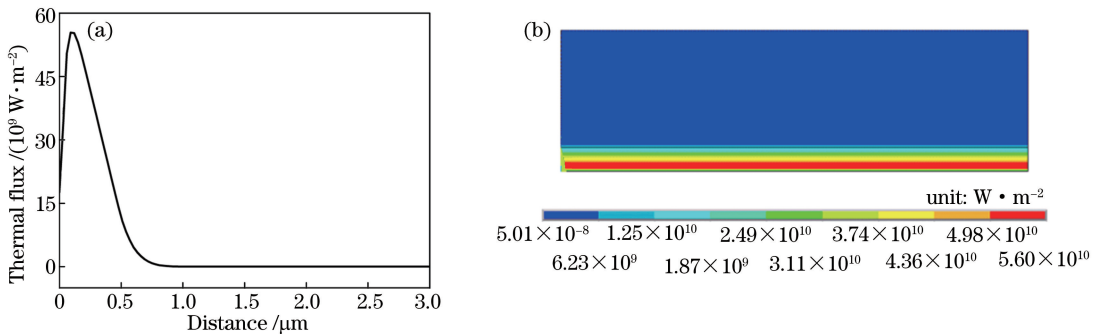


图6 (a)薄膜轴线方向热流密度分布;(b)热流密度分布云图

Fig. 6 (a) Thermal flux distribution along axial direction; (b) cloud picture of thermal flux distribution

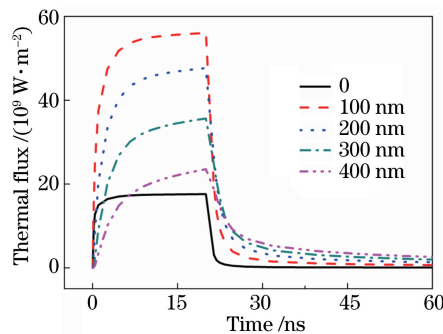


图7 薄膜内不同轴向位置处热流密度随时间的变化

Fig. 7 Thermal flux versus time at different axial positions within films

### 3.3 薄膜的熔融阈值和熔融深度

合适的激光参数可以增加薄膜的结晶度,提高薄膜的载流子迁移率,改善薄膜的光电特性,而激光能量密度是其中一个重要参数。图 8 给出了不同激光能量密度下 ZnO 薄膜表面和底部的温度场分布,可以看出,激光能量密度与薄膜表面和底部的温度呈线性增长关系,经过线性拟合得出薄膜表面和底部的温度增长

斜率分别为 7.45 和 5.18, 由此可以获得薄膜表面和底部的热熔融阈值, 分别为  $261 \text{ mJ/cm}^2$  和  $375 \text{ mJ/cm}^2$ 。不同激光能量密度下薄膜的熔融深度如图 9 所示, 对于  $500 \text{ nm}$  厚的  $\text{ZnO}$  薄膜, 在能量密度为  $375 \text{ mJ/cm}^2$  的  $248 \text{ nm}$  准分子激光辐照下, 可以出现近完全熔融状态。

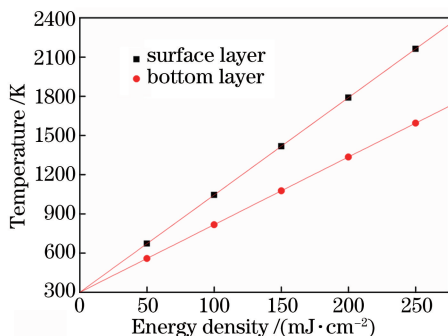


图 8 温度随激光能量密度的变化

Fig. 8 Temperature versus laser energy density

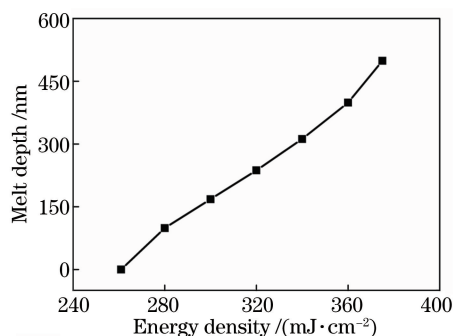


图 9 薄膜熔融深度随激光能量密度的变化

Fig. 9 Melt depth of films versus laser energy density

## 4 结 论

利用有限元法模拟了  $\text{KrF}$  准分子激光辐照  $\text{ZnO}$  薄膜的热效应。模拟结果表明, 在能量密度为  $150 \text{ mJ/cm}^2$  的单脉冲激光辐照下, 薄膜表面温度最高可达  $1417 \text{ K}$ , 激光停止作用后薄膜表面温度迅速下降, 表现出准分子激光作用的急热骤冷特性。激光辐照过程中薄膜表面温度明显高于内部温度, 而当激光停止辐照后, 热量发生转移, 薄膜表面与内部温度趋于平衡。给出了  $\text{ZnO}$  薄膜的热流密度随时间的变化曲线, 结果显示,  $20 \text{ ns}$  时热流密度最大值出现在  $\text{ZnO}$  薄膜内部深度约为  $100 \text{ nm}$  处, 此处热流密度高达  $5.6 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$ 。最后计算了薄膜的熔融阈值和熔融深度, 由线性拟合获得薄膜表面和底部的热熔融阈值分别为  $261 \text{ mJ/cm}^2$  和  $375 \text{ mJ/cm}^2$ 。本文的计算和分析结果为  $\text{ZnO}$  薄膜材料的准分子激光退火过程提供了指导, 对透明电极的制备具有一定的参考意义。

## 参 考 文 献

- [1] Nakajima T, Shinoda K, Tsuchiya T. UV-assisted nucleation and growth of oxide films from chemical solutions[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(7): 2027-2041.
- [2] Noh M, Seo I, Park J, *et al.* Spectroscopic ellipsometry investigation on the excimer laser annealed indium thin oxide sol-gel films[J]. Current Applied Physics, 2016, 16(2): 145-149.
- [3] Shinoda K, Nakajima T, Tsuchiya T. *In situ* monitoring of excimer laser annealing of tin-doped indium oxide films for the development of a low-temperature fabrication process[J]. Applied Surface Science, 2014, 292 (15): 1052-1058.
- [4] Huang Lijing, Ren Naifei, Li Baojia, *et al.* Effects of laser irradiation on the photoelectric properties of thermal-annealed metal/fluorine-doped tin oxide transparent conductive films[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(3): 034211. 黄立静, 任乃飞, 李保家, 等. 激光辐照对热退火金属/掺氟二氧化锡透明导电薄膜光电性能的影响[J]. 物理学报, 2015, 64(3): 034211.
- [5] Charpentier C, Boukhicha R, Prod'homme P, *et al.* Evolution in morphological, optical, and electronic properties of  $\text{ZnO}:\text{Al}$  thin films undergoing a laser annealing and etching process[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 125(4): 223-232.
- [6] Shao J Z, Fang X D, Wang X. Excimer laser annealing of  $\text{ZnO}$  films prepared by sputtering process[C]. SPIE, 2015, 9621: 96210E.
- [7] Zeng Yong, Zhao Yan, Jiang Yijian. Effect of excimer laser irradiation for  $\text{ZnO}$  thin films under different atmospheres [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(2): 0207001. 曾 勇, 赵 艳, 蒋毅坚. 不同气氛下  $\text{ZnO}$  薄膜的准分子激光辐照效应[J]. 中国激光, 2014, 41(2): 0207001.
- [8] Johnson E V, Prod'homme P, Boniface C, *et al.* Excimer laser annealing and chemical texturing of  $\text{ZnO}:\text{Al}$  sputtered at room temperature for photovoltaic applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(10): 2823-

2830.

- [9] Huang L J, Li B J, Ren N F. Enhancing optical and electrical properties of Al-doped ZnO coated polyethylene terephthalate substrates by laser annealing using overlap rate controlling strategy[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 7246-7252.
- [10] Nian Q, Zhang M Y, Schwartz B D, *et al.* Ultraviolet laser crystallized ZnO:Al films on sapphire with high Hall mobility for simultaneous enhancement of conductivity and transparency[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(20): 201907.
- [11] Wood R F, Giles G E. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I. Thermal transport and melting[J]. *Physical Review B*, 1981, 23(6): 2923-2942.
- [12] Duley W W. UV laser: Effects and applications in materials science[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1996: 100-101.
- [13] Marla D, Barde V, Joshi S S. Analytical model to predict temperature distribution and ablation depth in excimer laser micromachining[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2013, 14(1): 29-36.
- [14] Hua Liang, Tian Wei, Liao Wenhe, *et al.* Study of thermal-mechanical coupling behavior in laser cladding[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(9): 091401.  
华亮, 田威, 廖文和, 等. 激光熔覆热影响区及残余应力分布特性研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(9): 091401.
- [15] Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004: 66-70.
- [16] Craciun V, Elders J, Gardeniers J G E, *et al.* Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(23): 2963-2965.
- [17] Wang X, Shao J Z, Li H, *et al.* Analysis of damage threshold of K9 glass irradiated by 248-nm KrF excimer laser[J]. *Optical Engineering*, 2016, 55(2): 027102.