

文章编号:1004-4213(2011)11-1657-5

488 nm 连续激光晶化本征非晶硅薄膜的 喇曼光谱研究

段国平, 陈俊领, 韩俊鹤, 黄明举

(河南省光电信息材料与器件重点学科开放实验室; 河南大学 物理与电子学院, 河南 开封 475004)

摘要:利用等离子增强化学气相沉积系统制备了本征非晶硅薄膜, 并选用 488 nm 波长的连续激光进行晶化. 采用喇曼测试技术对本征非晶硅薄膜在不同激光功率密度和扫描时间下的晶化状态进行了表征, 并用 514 nm 波长与 488 nm 波长对样品的晶化效果进行了比较. 测试结果显示: 激光照射时间 60 s, 激光功率密度在 $1.57 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 时, 能实现非晶硅向多晶硅的转变, 在功率密度达到 $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 时, 有非晶开始向单晶转变, 随着激光功率密度的继续增加, 晶化结果仍为单晶; 在功率密度为 $2.362 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 下, 60 s 照射时间晶化效果较好; 在功率密度为 $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 和照射时间为 60 s 的条件下, 用 488 nm 波长比 514 nm 波长的激光晶化本征非晶硅薄膜效果较好, 并均为单晶态.

关键词:喇曼光谱; 单晶硅; 激光晶化; 多晶硅; 本征非晶硅

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114011.1657

0 引言

利用激光退火能快速实现非晶硅薄膜到微晶硅和多晶硅薄膜的转变, 为非晶硅薄膜在平板显示和太阳能电池等领域提供了广阔的应用前景^[1]. 已有文献报道, 利用脉冲激光器和连续激光器对非晶硅薄膜进行了晶化, 在晶化效果和工艺成本上, 连续激光器要优于脉冲激光器, 能满足性能更高的薄膜晶体管的要求^[2-8]. 然而, 在连续激光晶化 (Continuous-wave Laser Crystallization, CLC) 非晶硅薄膜结果中, 也只有微晶硅和多晶硅出现, 很少有单晶硅出现, 并且研究甚少. 原因在于非晶硅薄膜的纯度对晶化效果有一定的影响, 所以本文采用高纯度的本征非晶硅薄膜来进行晶化研究.

喇曼散射技术是用来研究非晶、微晶、多晶甚至单晶物质的微结构和性能的重要手段之一^[9-13]. 利用硅薄膜喇曼光谱的峰位可以测试出硅薄膜是微晶、多晶或者是单晶, 并可以通过公式计算出晶化度^[14]. 本文采用等离子增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 的工艺制备了本征非晶硅薄膜, 用共焦显微喇曼 (Raman) 光谱仪测试了非晶硅薄膜在不同的激光参

量条件下的喇曼光谱. 实验采用的是改变激光功率密度、照射时间和波长 (488 nm 和 514 nm), 从而得出照射后的非晶硅在不同功率密度、照射时间及波长的相变演化规律. 在功率密度从 $1.181 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 到 $4.331 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 的范围, 实现了非晶到多晶的转变和非晶到单晶的转变, 对激光晶化薄膜前后的结构进行了表征和分析, 得出了晶化效果与激光参量之间的关系; 并对 488 nm 和 514 nm 波长的激光晶化效果进行了比较. 为 CLC 在低温环境和廉价衬底上更高性能的应用提供了工艺参量和测试参考.

1 样品的制备及处理过程

1.1 非晶硅薄膜的制备

采用 PECVD 的工艺在玻璃上沉积了本征非晶硅 (a-Si) 薄膜, 沉积衬底温度为 200 °C, 沉积压强在 160 Pa, 射频电源频率为 13.56 MHz, 反应时通入气体流量为 20 sccm, 射频功率为 30 W, 沉积厚度约 2.5 μm. 沉积过程中采用高浓度的氢气稀释硅烷.

1.2 薄膜的激光晶化

利用氩离子激光器作为辐射光源, 最大激光功率为 1.2 W, 选用 488 nm 波长的激光在不同功率密

基金项目: 河南大学省部共建自然科学基金 (No. SBGJ090513) 资助

第一作者: 段国平 (1981—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硅基薄膜太阳能电池硅层的激光晶化. Email: dgp2009@163.com

导师 (通讯作者): 黄明举 (1965—), 男, 教授, 主要研究方向为高密度全息存储技术和硅基薄膜太阳能电池硅层的激光晶化.

Email: hmingju@163.com

收稿日期: 2011-07-11; 修回日期: 2011-08-19

度和照射时间下对非晶硅薄膜进行退火,聚焦后激光光斑直径约为 $25\ \mu\text{m}$. 在室温环境下,采用固定样品照射的方法来研究连续激光晶化的效果,激光束经过一个 $12\ \text{cm}$ 焦距的透镜聚焦照射到样品上,样品距离透镜 $13\ \text{cm}$. 首先,固定照射时间,通过调节激光功率改变照射样品的激光功率密度来研究其对非晶硅晶化效果的影响;然后,固定激光功率密度,改变照射时间,来研究时间对连续激光晶化非晶硅薄膜效果的影响,时间参量分别采用: $5\ \text{s}$ 、 $10\ \text{s}$ 、 $20\ \text{s}$ 、 $30\ \text{s}$ 、 $60\ \text{s}$ 、 $90\ \text{s}$ 、 $120\ \text{s}$ 、 $150\ \text{s}$ 、 $180\ \text{s}$. 采用共焦显微喇曼光谱仪点对点的测量方法对激光照射后的状态进行喇曼光谱测试,根据喇曼光谱中多晶硅或单晶硅特征峰的强弱和峰移,通过数据的处理得到其结晶状况的变化规律. 仪器型号: Renishaw R-1000,所用光源为半导体激光器功率为 $1\ \text{mW}$,波长 $457.5\ \text{nm}$,测量时用 5% 的功率,经计算照射到样品上的功率密度约为 $10^{-4}\ \text{W}/\text{cm}^2$ 数量级,远小于晶化阈值 $1.575 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$,不会产生测试激光热效应影响. 同时为了得到激光波长对薄膜晶化效果的影响规律,本文在相同条件下选用 $514\ \text{nm}$ 波长的激光晶化了非晶硅薄膜并与 $488\ \text{nm}$ 波长的激光晶化的效果进行了比较.

2 结果分析与讨论

对于连续激光晶化非晶硅薄膜,激光功率密度和照射时间都会对晶化效果产生重要影响,而激光功率密度又是首要的因素^[15]. 首先采用固定激光照射时间来研究激光功率密度对样品晶化效果的影响,找到晶化样品的激光功率密度阈值;然后在达到激光功率密度阈值以上,采用改变时间的方法来研究时间对样品晶化效果的影响,在实验中发现照射 $60\ \text{s}$ 时出现较明显的多晶峰,同时样品没有被击穿,表明 $60\ \text{s}$ 是比较理想的晶化时间. 图 1 是固定照射时间为 $60\ \text{s}$,改变激光功率密度对样品晶化的喇曼光谱图. 从图中可以看到,在激光功率密度分别为 $a \sim f$ 时,喇曼散射谱中类横向光学模的峰位 (TO 模) 分别在 $480\ \text{cm}^{-1}$ 附近、 $515.97\ \text{cm}^{-1}$ 、 $518.16\ \text{cm}^{-1}$ 、 $518.16\ \text{cm}^{-1}$ 、 $520.35\ \text{cm}^{-1}$ 、 $518.16\ \text{cm}^{-1}$. 图中很难看出非晶峰,是因为晶化后的峰值太强所致. a 说明没有达到激光晶化样品的功率密度阈值,因为类横向光学模的峰位在 $480\ \text{cm}^{-1}$ 附近并且比较宽泛,为非晶硅的特征峰; b 显示出了多晶硅的特征峰峰位为 $515.97\ \text{cm}^{-1}$,说明 b 的功率密度已经达到了晶化阈值 ($1.575 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$); 随着激光功率密度的增加,多晶硅特征峰逐渐向单晶硅特征峰 ($520.35\ \text{cm}^{-1}$) 移动,而后又回落到多晶硅特征峰,

可能是热回流和重结晶所致^[15].

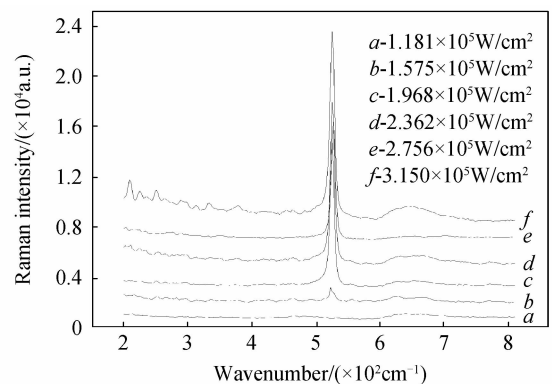


图 1 在功率密度从 $1.181 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 到 $3.150 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 退火样品后的喇曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of laser annealing specimens at the power density from $1.181 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ to $3.150 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$

图 2 是激光功率密度从 $3.150 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 到 $4.331 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 退火样品后的喇曼光谱. 从图 2 可以看出,在激光功率密度继续上升的过程中,回落的多晶硅特征峰位再次达到单晶硅特征峰位,说明样品为准单晶硅^[16];单晶硅峰值变强,半高宽变窄,而后又有所下降,原因可能是晶化后的硅部分被氧化和出现了重结晶所致. 在此过程中也可能伴随着微晶多晶的过渡,但是激光功率密度不能无限制的增加,因为随着激光功率密度的增大,晶化层的深度也在加大,由于本实验是在空气中完成,当达到一定值之后非晶硅薄膜会被大量氧化,也可能被熔融蒸发.

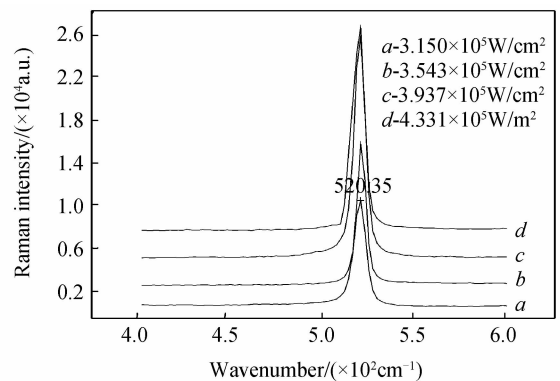


图 2 在激光功率密度从 $3.150 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 到 $4.331 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ 退火样品后的喇曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of laser annealing specimens at the power density from $3.150 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$ to $4.331 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$

图 3 是在激光功率密度为 $2.362 \times 10^5\ \text{W}/\text{cm}^2$, 改变照射时间对非晶硅薄膜晶化后的喇曼光谱. 从图可以看出,在 $5\ \text{s}$ 以内,没有出现结晶峰,图中也很难看出非晶峰,同样是因为晶化后的峰值太强不易看出;从 $10\ \text{s}$ 以后,随着晶化时间的延长,晶化效果越来越好,达到一定时间后也会出现单晶,但随着

时间的继续增加单晶峰值又有所下降,可能是部分硅被氧化和出现了重结晶所致. 并且还可以看到,照射 60 s 时间,晶化效果较好,所以本文采用了固定时间为 60 s,再次重复实验来研究激光功率密度对晶化效果的影响,为晶化非晶硅薄膜找到了最佳的晶化时间和功率密度,也为样品晶化为单晶硅工艺提供了重要的参考价值.

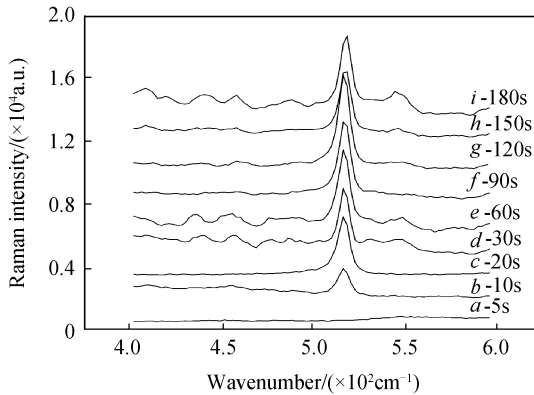


图 3 在相同功率密度不同退火时间下样品的喇曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of laser annealing specimens at different time

图 4 是相对强度(多晶峰强度与半高宽的比值)随激光照射时间变化的规律(由图 3 所得).

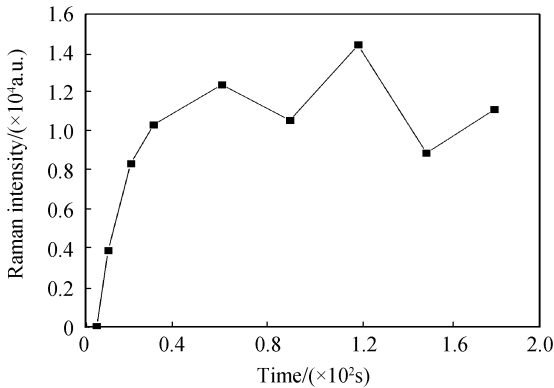


图 4 相对强度随激光照射时间的变化关系
Fig. 4 Relation of relative intensity with laser irradiation time

图 5 是在功率密度为 $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 照射时间为 60s 的条件下,分别用 514 nm 和 488 nm 激光照射非晶硅薄膜后样品的喇曼光谱图. 结果显示,用 514 nm 波长的激光晶化后的峰值有所变弱. 原因是采用更长的波长不利于非晶硅薄膜的吸收,单光子能量也有所下降,短波长激光更有利于非晶硅薄膜的吸收,这点可以从非晶硅薄膜的紫外-可见-近红外吸收光谱(图 6)看出. 样品在 488 nm 处对光的吸收率比在 514 nm 波长处大,所以 488 nm 波长的激光晶化比 514 nm 晶化效果要好.

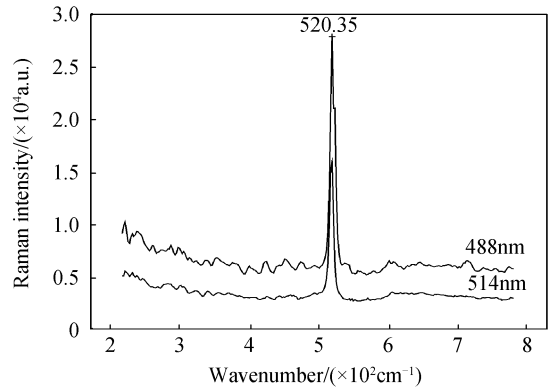


图 5 不同波长的激光退火非晶硅薄膜的喇曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of laser annealing specimens at different wavelength

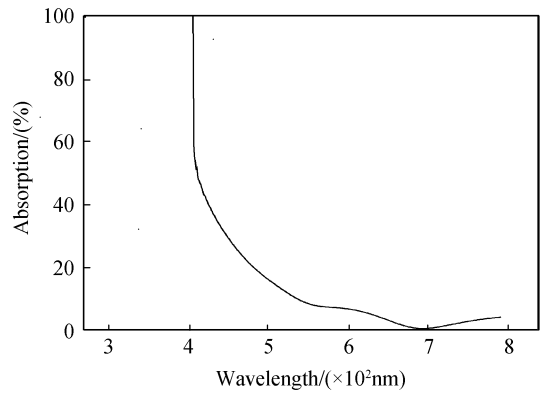


图 6 非晶硅薄膜的吸收光谱
Fig. 6 Absorption spectra of a-Si thin film

在激光晶化后的样品中,随着激光参数的变化晶态物质的相对含量(结晶度)也会发生复杂的变化,这种变化对材料的性能有着重要的影响. 本文采用了,通过比较硅材料的喇曼谱中波数为 480 cm^{-1} (非晶硅特征峰)、 510 cm^{-1} (多晶硅特征峰)和 520 cm^{-1} (单晶硅特征峰)处的波峰相对积分强度,来计算样品晶化后的结晶度^[17]. 采用的公式为

$$X_c = (I_{520} + I_{510}) / (I_{520} + I_{510} + I_{480}) \quad (1)$$

式中 I_{480} 、 I_{510} 、 I_{520} 分别是每个样品的喇曼光谱在 480 cm^{-1} 、 510 cm^{-1} 和 520 cm^{-1} 处进行 Gaussian 拟合的相对积分强度. 通过计算我们得到结晶度随着激光功率的变化呈现出复杂的变化趋势. 计算结果如图 7. 结晶度随着激光功率的增大而增大,直到完全结晶,由于可能会发生重结晶和热回流,结晶度又有所下降,而后又完全结晶. 完全结晶可能是由于样品纯度高所致,也可能给工艺参数的选取有关. 但是由于激光光束为高斯光束,光斑能量不够均匀,加上热传导效应,测试时主要在中间范围测试,每个样品采集多个点测试结果基本相同,喇曼峰为单晶峰说明在测试范围内非晶硅完全结晶,晶化斑点周围可能有非晶成分存在.

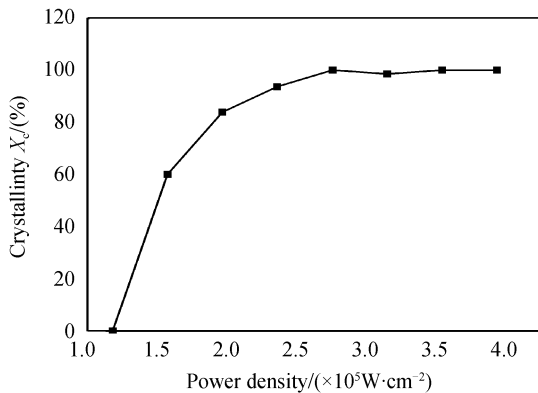


图7 晶化率随激光功率密度变化的关系

Fig. 7 Relation of crystallinity with laser power density

3 结论

本文利用 PECVD 制备了本征非晶硅薄膜,选用 488 nm 波长的连续激光在不同激光功率密度、不同照射时间下晶化样品,并用 514 nm 波长的连续激光晶化与之比较,利用共焦显微喇曼光谱仪研究了晶化后样品的结构特性.结果显示:激光照射时间 60 s,激光功率密度大于 $1.575 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 时,能实现非晶到多晶的转变;在激光功率密度达到 $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ 时,非晶开始向单晶转变.在激光功率密度为 $2.362 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$,改变照射时间,从 5 s 后非晶硅开始向多晶硅转变,随着激光照射时间的延长,喇曼峰也出现了单晶峰值.在功率密度为 $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$,照射时间为 60 s 的条件下,用 488 nm 波长的连续激光比 514 nm 波长的连续激光晶化得到的晶化峰值较强,半高宽较窄,表明晶化效果较好,并且均为单晶峰.但是由于氩离子激光器功率限制,晶化时为了提高晶化功率密度,使用聚焦激光光斑的办法来实现,所以激光晶化的范围只有二十多微米的光斑直径,激光晶化时热传导有回流现象发生,致使结晶状况不均并有不均匀块状晶体出现,如果采用高功率的连续激光器,并对光斑整形,有望实现大面积表面均匀平整非晶硅薄膜的快速激光晶化,也有可能实现非晶到单晶的转变.

致谢:感谢保定天威薄膜光伏有限公司提供的非晶硅薄膜.

参考文献

[1] LIU Chuan-zhen, YANG Bai-liang, LI Mu-ju, *et al.* Study of p-Si film obtained at low temperatures by excimer laser annealing[J]. *Liquid Crystal and Displays*, 2000, **15**(1):46-52.
刘传珍,杨柏梁,李牧菊,等.激光退火法低温制备多晶硅薄膜的研究[J].液晶与显示,2000,**15**(1):46-52.

[2] PARK S J, KU Y M, KIM K H, *et al.* CW laser crystallization of amorphous silicon; dependence of amorphous silicon thickness and pattern width on the grain size[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **511-512**: 243-247.

[3] MAVI H S, PRUSTY S, SHUKLA A K, *et al.* Continuous

wave laser-induced temperature rise in the thin films of silicon nanocrystals using Raman scattering[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**(1-2): 90-96.

[4] SABOUNDJI A, MOHAMMED-BRAHIM T, ANDRA G, *et al.* Thin film transistors on large single crystalline regions of silicon induced by CW laser crystallization[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **338-340**: 758-761.

[5] KARA A, TAKEI M, YOSHINO K, *et al.* Self-aligned top and bottom metal double gate low temperature poly-si TFT fabricated at 550°C on non-alkali glass substrate by using cw laser lateral crystallization method [C]. *Electron Devices Meeting*, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International, 2003;8.6.1-8.6.4.

[6] FALK F, ANDRA G. Laser crystallization-a way to produce crystalline silicon films on glass or on polymer substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, **287**(2): 397-401.

[7] ANDRA G, BERGMANN J, FALK F. laser crystallized multicrystalline silicon thin films on glass [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **487**(1-2): 77-80.

[8] LEE M, MOON S, GRIGOROPOULOS C P. In situ visualization of interface dynamics during the double laser recrystallization of amorphous silicon thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **226**(1): 8-12.

[9] ZHAO Yan, JIANG Yi-jian. Spectroscopy properties of ZnO nanoparticles prepared by pulse laser ablation[J]. *Chinese Journal of Lasers*. 2007, **34**(Suppl.): 206-209.
赵艳,蒋毅坚.激光烧蚀法制备氧化锌纳米颗粒及其光谱特性[J].中国激光,2007,**34**(增刊):206-209.

[10] LIANG Er-jun, LIANG Hui-qin. Study on the properties and phase transition in laser quenching and cladding layers by Raman spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2006,**33**(1):120-123.
梁二军,梁会琴.激光淬火及熔覆层性能与物相变化的喇曼光谱研究[J].中国激光,2006,**33**(1):120-123.

[11] CHEN Ting, SUN Zuo, GUO Ping-sheng, *et al.* Deposition of carbon nanotubes film by LPCVD and related field emission property [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 777-782.
陈婷,孙卓,郭平生,等.LPCVD法制备碳纳米管薄膜及其场发射性能的研究[J].光学学报,2006,**26**(5):777-782.

[12] YANG Jun-yi, MA Hong-liang, LU Bo, *et al.* Raman spectroscopy study of phase transformation of TiO₂ ruffle single crystal induced by infrared femtosecond laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(10): 1909-1912.
杨俊毅,马洪良,鲁波,等.色秒激光诱导二氧化钛金红石单晶相变的喇曼光谱研究[J].光学学报,2007,**27**(10):1909-1912.

[13] SHEN Ze-xiang. Some unique applications of Raman microscopy in Si device characterization[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2003, **15**(4): 268-275.
申泽襄.显微喇曼在硅半导体器件表征中的一些重要应用[J].光散射学报,2003,**15**(4):268-275.

[14] YUAN Zhi-jun, LOU Qi-hong, WANG Zhi-jiang, *et al.* Flat-top green laser crystallization of amorphous silicon thin film[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, **36**(1): 207-208.
袁志军,楼祺洪,王之江,等.平顶绿光晶化制备多晶硅薄膜[J].中国激光,2009,**36**(1):207-208.

[15] XU Er-ming, YUAN Chao, WANG Jun-ping, *et al.* In-situ raman spectroscopic study on the crystallization of amorphous silicon thin films with a 532 a continuous-wave laser [J]. *Chinese Journal of light scattering*, 2009, **20**(3): 259-263.
徐二明,袁超,王俊平,等.532nm连续激光晶化非晶硅薄膜的原位喇曼光谱研究[J].光散射学报,2009,**20**(3):259-260.

- [16] HARA A. An experimental approach to form selective single-crystalline silicon on nonalkaline glass using self-aligned heat reservoirs and continuous-wave green-laser lateral crystallization[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(21): 7350-7353.
- [17] PANG Hong-jie, WANG Cun-shan, ZHANG Kai-shu, *et al.* Analysis of the structure of laser crystallized amorphous silicon thin film[J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(1): 18-21. 庞宏杰,王存山,张凯舒,等. 非晶硅薄膜激光晶化及其结构分析[J]. *应用激光*, 2007, **27**(1): 18-21.

Raman Spectroscopic Study of the Crystallization of Intrinsic Amorphous Silicon Thin Films with a 488 nm Continuous-wave Laser

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

(Open Laboratory of Key Subject of Photo-electronics Information Material and Devices of Henan Province;
School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: Intrinsic amorphous silicon thin films were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition method, and the crystallization of the films by 488 nm and 514 nm continuous-wave laser under different power densities and irradiation time were studied by micro-Raman spectroscopic measurements. It is shown that intrinsic amorphous silicon films are able to be crystallized within 60 s at laser power densities is above $1.575 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$. When the power density reaches to $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, there is transformation from amorphous silicon to single-crystalline silicon. With the increase of the laser power density, it is still single-crystalline silicon. At the laser power density of $2.362 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, 60 s irradiation time crystallized the effect is better; and at the power density of $2.756 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$, the effect of crystallization with 488 nm wavelength is better than that of with 514 nm in 60 s, and they are all single-crystalline silicon.

Key words: Raman spectroscopy; Single-crystalline silicon; Laser crystallization; Polycrystalline silicon; Intrinsic amorphous silicon