

355 nm YAG 皮秒脉冲激光晶化非晶硅薄膜的研究*

赖键均, 段春艳, 艾斌, 曾学然, 邓幼俊, 刘超, 沈辉
(中山大学光电材料与技术国家重点实验室太阳能系统研究所, 广东 广州 510006)

摘要: 使用 355 nm YAG 皮秒脉冲激光对 250 nm 厚的非晶硅薄膜进行激光晶化的研究, 并利用金相显微镜、拉曼光谱和 X 射线能谱 (EDS: energy dispersive spectrometer) 等对晶化样品进行了分析。结果表明: 随着激光脉冲能量的增加, 完全熔区和部分熔区的宽度均明显增大。在所研究的脉冲能量范围内 (15 μJ —860 μJ), 所有样品的完全熔区的拉曼光谱均无非晶硅或晶体硅的特征峰, 而位于完全熔区边缘的部分熔区的拉曼光谱却显示出晶体硅的特征峰, 这可能是因为完全熔区接受到的激光能流密度过大, 造成区内绝大部分非晶硅薄膜气化蒸发。这个推测进一步得到了 X 射线能谱分析结果的证实。X 射线能谱分析结果表明, 完全熔区的成份主要是玻璃与硅反应生成的硅化物, 其表面被二氧化硅层所覆盖。

关键词: YAG 激光; 非晶硅薄膜; 激光晶化; 多晶硅薄膜

中图分类号: O782; TB34 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2012) 03-0013-05

Study on the Laser Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films with a 355 nm YAG Picosecond Pulsed Laser

LAI Jianjun, DUAN Chunyan, AI Bin, ZENG Xueran, DENG Youjun, LIU Chao, SHEN Hui
(Institute for Solar Energy Systems, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: 250 nm amorphous silicon thin films were crystallized by a 355 nm YAG picosecond pulsed laser, then the crystallized samples were investigated by metallurgical microscope, Raman spectrometer and X-ray spectrometer. The results show that with increasing laser energy the width of completely molten zone and partially molten zone increases remarkably. In the energy range from 15 μJ to 860 μJ , neither characteristic peak of amorphous silicon nor characteristic peak of crystalline silicon appears in Raman spectra of the completely molten zones in all samples, while Raman spectra of the partially molten zone exhibit the sharp characteristic peak of crystalline silicon, it might be because that the energy flux density received by completely molten zone was so big that the most of the amorphous silicon in this region was evaporated. This assumption was further reconfirmed by EDS (energy dispersive spectrometer) analysis results, which shows that the composition of the completely molten zone are mainly silicide produced by reaction between glass and silicon, and its surface are covered by silicon dioxide layer.

Key words: YAG laser; amorphous silicon thin films; laser crystallization; polycrystalline silicon thin films

多晶硅薄膜太阳能电池兼有晶体硅电池 (高效、成本低) 的优点, 是最有可能取代传统体硅电池、长寿命、性能稳定) 和薄膜电池 (材料消耗少, 实现廉价高效太阳能电池目标的薄膜电池技术之一,

* 收稿日期: 2011-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50802118)

作者简介: 赖键均 (1988 年生), 男, 硕士研究生, 通讯作者: 艾斌; E-mail: stsab@mail.sysu.edu.cn

现已成为光伏领域的研究热点^[1-3]。通过权衡光吸收和材料用量,人们优化出的多晶硅薄膜电池活性层的厚度在 35 μm 左右^[4]。因此,如何在廉价衬底上制备出具有优异光电性能的、厚约 35 μm 、大晶粒多晶硅活性层是多晶硅薄膜电池产业化亟需解决的重大课题。

在各种制备多晶硅薄膜电池活性层的技术中,采用籽晶层结合外延生长的技术具有很好的发展前景。而对于多晶硅籽晶层的制备,以非晶硅为前驱物的低温晶化技术如选区激光晶化和金属诱导晶化是非常有潜力的低成本晶化技术,同时也是研发和生产多晶硅薄膜电池的最佳选择。金属诱导晶化具有价格低廉、易实现大面积均匀制备多晶硅的优点,但由残余金属和其它原因造成的晶体缺陷较多,所以晶粒尺寸通常小于激光晶化法制备的^[5-6]。激光晶化具有独特的优点,主要表现在:激光晶化属于硅熔体的再结晶,所获得的多晶硅薄膜的结晶质量较好^[7-8];晶化时间短,对衬底的热冲击小,可以使用玻璃或塑料等廉价衬底^[9];能耗低,可在室温、空气中进行;灵活性大,可以在样品表面选择任意区域进行晶化。因此,可以利用激光选区晶化非晶硅薄膜制备籽晶层,然后用其它低成本技术如 APCVD 或 HWCVD 在籽晶层上生长多晶硅薄膜电池的活性层。由于使用了非均匀成核的生长机理,该技术路线有望在廉价衬底上获得大晶粒多晶硅薄膜。

本文使用不同能量的 355 nm YAG 皮秒激光脉冲扫描磁控溅射沉积在玻璃衬底上的非晶硅薄膜,然后利用金相显微镜、拉曼光谱仪和 X 射线能谱仪对激光晶化区进行分析,从而对激光晶化过程条件进行优化,为下一步开展激光选区晶化非晶硅薄膜制备多晶硅籽晶层的研究打下基础。

1 实验测试

采用中频磁控溅射系统(电源频率为 20 kHz)沉积非晶硅薄膜。选取载玻片为衬底,高纯硅(纯度为 99.999 9%)为溅射靶材,高纯氩气(纯度为 99.999 9%)为工作气体,溅射时腔内气压 0.5 Pa,衬底温度 200 $^{\circ}\text{C}$,溅射时间 15 min,所制备的非晶硅薄膜平均厚度为 250 nm。溅射前,先用洗洁精对载玻片进行擦洗,再先后放入丙酮和乙醇中超声清洗 10 min,最后经纯水冲洗干净后用 N_2 吹干。

采用 EKSPLA 四倍频 Nd:YAG 皮秒激光器输出的 355 nm 的脉冲激光在空气中对非晶硅薄膜进

行晶化。图 1 为激光晶化装置及光路。样品放置在普爱(PI)纳米位移技术有限公司生产的 $x-y$ 二维平移台上,其中平移台在 y 方向的移动由电脑控制,在 x 方向的移动则手动控制。激光经 50 倍的凸透镜聚焦后照射样品,通过调节平移台的运动速度,可以对样品上激光晶化区的交叠程度进行控制。激光器工作频率设定为 10 Hz,平移台在 y 方向的移动速度恒为 0.3 mm/s。单个激光脉冲的能量在 15 ~ 860 μJ 之间,共使用了 14 种不同能量的激光脉冲对样品进行晶化实验。

晶化区的形貌用 LEICA DM2500M 金相显微镜观察,晶化情况采用 Renishaw H34650 微区拉曼光谱仪确定,激光频率 50 Hz,激发波长 514.5 nm,激光离焦 50%,光斑直径 18 μm 。晶化区成份由配备 X 射线能谱仪的 JEOL JSM-6380 LA 型扫描电镜测定。

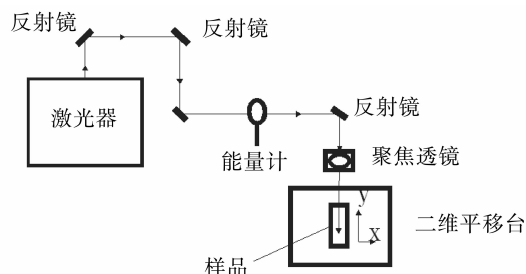


图 1 激光晶化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the laser crystallization system

2 结果与讨论

2.1 金相显微镜分析

图 2 (a) 和 (b) 分别给出了单脉冲能量为 15 μJ 和 68 μJ 的激光扫描后薄膜表面的金相显微镜照片。由图可知,非晶硅薄膜表面较平整,经过激光扫描后,薄膜表面的粗糙度明显增大。随着激光能量的增加,整个熔区和完全熔区的宽度均明显增大,而且完全熔区在整个熔区所占的百分比也随之增大。

2.2 拉曼光谱分析

首先对 14 个样品的完全熔区(金相显微镜照片中的黑色区域)进行拉曼光谱测试,结果均没有显现出单晶硅(拉曼位移 520 cm^{-1} , TO 模)或非晶硅(拉曼位移 480 cm^{-1})的特征峰^[10]。

部分熔区位于完全熔区边缘,如图 2 所示。这些区域的表面比较粗糙,且略呈红色。图 3 给出了激光晶化样品的部分熔区的拉曼光谱。为了清楚起

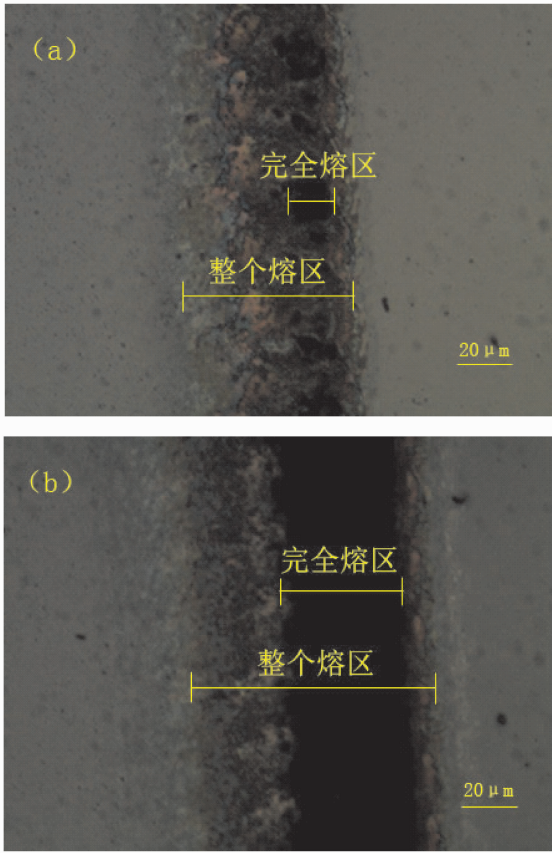


图 2 不同能量激光扫描后样品表面的金相显微镜照片
(a) 15 μJ, (b) 68 μJ

Fig. 2 The optical micrographs of surfaces of the samples scanned by the laser pulses with different energies

见, 图 3 只给出了单脉冲能量为 15 μJ、68 μJ、245 μJ、550 μJ 和 860 μJ 所对应的结果。由图可知, 非晶硅的拉曼光谱为 410 – 530 cm⁻¹之间的一宽化的包络, 而部分熔区的拉曼光谱均在 520 cm⁻¹附近显现出明显的特征峰, 这表明晶化后部分熔区由非晶相转变为晶相。此外, 晶体硅特征峰的强度随着激光能量的增加先增强后减弱。当激光能量上升到 245 μJ 时, 特征峰的强度达到最大, 峰位与标准峰位的偏差也最小。进一步增加激光能量, 特征峰的强度会逐渐减弱, 峰位的偏移也逐渐增大。

根据晶化样品的特征峰位与标准峰位的偏移量, 采用文献 [11] 给出的如下公式对晶粒尺寸进行粗略的估计:

$$\Delta d = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega_{10}}} \quad (1)$$

式中 $\Delta\omega_{10}$ 为样品的特征峰位与标准峰位的偏移量, 可从拉曼光谱图得到; B 为常数, 取值 2.14 nm²/cm。计算结果表明, 随着激光能量的增加, 部分熔区的

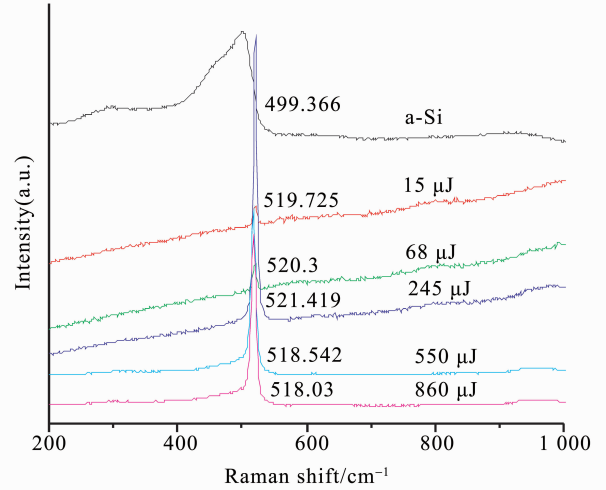


图 3 不同能量激光脉冲扫描后的样品的部分熔区的拉曼光谱

Fig. 3 The Raman spectra of the partially molten zones of the samples scanned by the laser pulses with different energies

晶粒尺寸先增加后减小。当激光能量为 245 μJ 时, 晶粒尺寸达到最大, 约为 14.2 nm。当激光能量从 550 μJ 增加到 860 μJ 时, 晶粒尺寸则由 5.86 nm 减小到 5.33 nm。

对此实验结果的解释如下: 随着脉冲能量增加, 更厚、更大面积的非晶硅被晶化, 因而结晶质量随激光能量的增加而提高。当激光能量增至 245 μJ 时, 非晶硅薄膜接近完全熔化。此时, 玻璃与非晶硅薄膜界面处的尚未熔化的硅岛将充当成核点, 使熔硅以它们为晶核向上生长形成晶粒并相互接触。在此过程中, 大晶粒吞并了小晶粒, 因而晶粒尺寸急剧增加。随着激光能量继续增加, 整个非晶硅薄膜甚至一部分玻璃衬底也被熔化。此时, 晶粒以液相中形成的过冷区作为晶核, 向周围温度较高的熔融区生长^[12]。由于固-液界面上各点的成核特性都大体相当, 造成各点均匀成核、大量晶核在固液界面形成, 从而使晶粒尺寸迅速减小, 结晶质量变差。

拉曼光谱测试表明, 完全熔区内没有晶体硅或非晶硅存在, 作为比较, 部分熔区有晶体硅生成。我们认为, 晶化 250 nm 厚的非晶硅薄膜应有一个确定的激光能量区间与之对应, 即从使非晶硅熔化的最低能量阈值取到使硅薄膜气化蒸发的最低能量阈值。在本实验中, 激光作用于非晶硅薄膜的时间非常短 (激光脉冲的脉宽在皮秒量级), 经过透镜聚焦后, 完全熔区表面在瞬间接受到的激光能量远远超出了使硅薄膜气化蒸发的能量阈值, 造成绝大

部分非晶硅薄膜被气化蒸发, 因此完全熔区的拉曼光谱没有显现出非晶硅或晶体硅的信号。作为比较, 部分熔区接受到的激光能量恰好在晶化所对应的激光能量区间, 因此, 部分熔区内有晶体硅生成。

2.3 X 射线能谱 (EDS) 分析

采用 X 射线能谱 (EDS) 仪对完全熔区的化学成份进行了分析。由于晶化实验在空气中进行, 样品表面难免会受到氧化。为了比较表面氧化层去除与否对成份测量结果的影响, 用体积比为 5% 的氢氟酸对完全熔区的一部分进行腐蚀以去除氧化层。然后, 分别对腐蚀前后的完全熔区做 EDS 分析。

图 4 给出了 300 μJ 脉冲能量的激光所晶化的样品的完全熔区腐蚀前后的 X 射线能谱图。如图所示, 完全熔区内腐蚀前后都检测出 O、Na、Mg、Al、Si、Ca 等元素。考虑到玻璃的主要成份为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, 并有添加物如 MgO 和 Al_2O_3 等, 我们认为所检测出的这些元素来自于玻璃衬底。表 1 进一步列出了完全熔区腐蚀前后各元素所占的百分比。由表 1 可知, O 和 Si 的质量百分比

分别从腐蚀前的 26.24% 和 54.85% 下降到腐蚀后的 20.85% 和 53.91%, 与之相反, 腐蚀后 Na、Mg、Al、Ca 等元素的质量百分比相对于腐蚀前都有所提高, 这说明样品表面在激光晶化过程中确实发生了氧化。由于氢氟酸腐蚀掉了表面的二氧化硅层, 所以 O 和 Si 的质量百分比在腐蚀后降低, 而腐蚀对 Na、Mg、Al、Ca 等元素没有影响, 所以它们的质量百分比反而有所提高。此外, 腐蚀后 Si 的质量百分比为 53.91%, 高于 Si 在玻璃中所占的质量百分比 (35.15%), 这意味着在激光晶化过程中完全熔区内的硅薄膜与玻璃衬底发生了化合反应, 生成了硅化物。据此可以推断, 完全熔区的成份主要是玻璃与硅反应生成的硅化物, 而且其表面被二氧化硅层所覆盖。综上所述, X 射线能谱分析结果与拉曼分析结果吻合得非常好。

表 1 完全熔区腐蚀前后各元素所占的百分比

Table 1 Percentage of various elements in the completely molten zones before and after HF solution etching

	元素	能量 /keV	质量百分比 /%	误差 /%	原子数 百分比/%
B (腐蚀前)	O	0.525	26.24	3.68	38.21
A (腐蚀后)	O	0.525	20.85	4.72	31.49
B (腐蚀前)	Na	1.041	8.21	2.00	8.32
A (腐蚀后)	Na	1.041	10.13	2.30	10.65
B (腐蚀前)	Mg	1.253	3.44	1.94	3.29
A (腐蚀后)	Mg	1.253	4.74	2.30	4.71
B (腐蚀前)	Al	1.486	1.64	1.73	1.42
A (腐蚀后)	Al	1.486	1.82	2.07	1.63
B (腐蚀前)	Si	1.739	54.85	1.96	45.50
A (腐蚀后)	Si	1.739	53.91	2.34	46.37
B (腐蚀前)	Ca	3.690	5.62	3.81	3.27
A (腐蚀后)	Ca	3.690	8.55	4.49	5.15

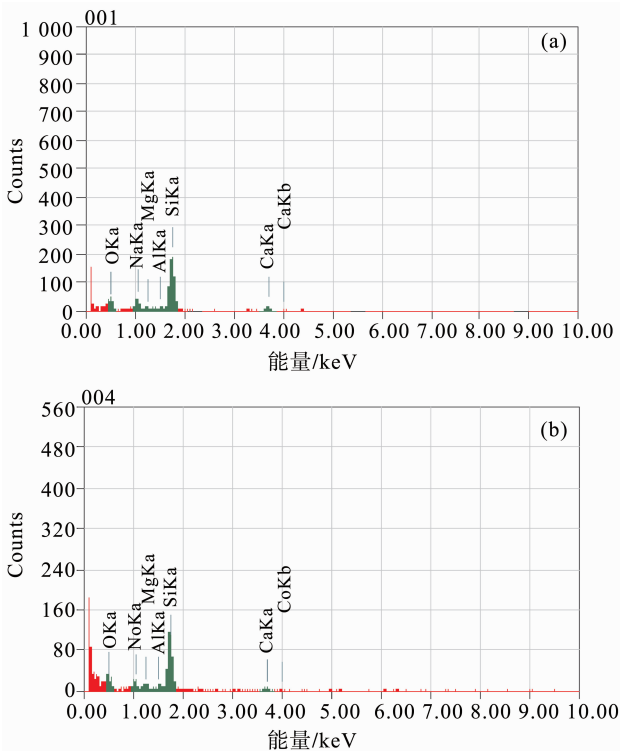


图 4 300 μJ 激光脉冲晶化样品的完全熔区腐蚀前、后的 X 射线能谱图 (a) 腐蚀前, (b) 腐蚀后

Fig. 4 The EDS spectra of the completely molten zones of the samples scanned by 300 μJ laser pulses before (a) and after (b) HF solution etching

3 结论

使用不同能量的 355 nm YAG 皮秒脉冲激光晶化磁控溅射沉积在玻璃衬底上的 250 nm 非晶硅薄膜, 并通过金相显微镜、拉曼光谱仪和 X 射线能谱 (EDS) 仪对晶化情况进行了分析。结果表明, 激光扫描过的区域可分为完全熔区和部分熔区, 而且它们的宽度都随着激光能量的增加而增大。在拉曼光谱仪的检测极限范围内, 完全熔区无非晶硅或晶体硅存在, 而部分熔区有晶体硅生成。该拉曼光谱测量结果进一步得到了 X 射线能谱分析结果的证实。以上实验结果说明, 非晶硅薄膜的激光晶化对应着一个最佳的激光能量区间, 过大或过小都不

利于晶化。

参考文献:

- [1] GALL S, BECKER C, CONRAD E. Polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(6/7): 1004 – 1008.
- [2] FOCSA A, GORDON I, AUGER J M. Thin film polycrystalline silicon solar cells on mullite ceramics [J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(2): 267 – 272.
- [3] 艾斌, 沈辉, 班群, 等. 外延晶体硅薄膜太阳能电池的量子效率和特性研究 [J]. *中国科学: E 辑*, 2004, 34(11): 1300 – 1312.
- [4] FALLER F R. Epitaxial silicon thin-film solar cells [M]. Freiburg: Ph. D. Thesis of Albert-ludwigs University, Germany, 1998: 12 – 14.
- [5] OH C H, MATSUMURA M. A proposed single grain-boundary thin-film transistor [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2001, 22(1): 20 – 22.
- [6] CROWDER M A, CAREY P G, SMITH P M, et al. Low temperature single crystal Si TFTs fabricated on Si films processed via sequential lateral solidification [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1998, 19(8): 306 – 308.
- [7] IM J S, KIM H J, THOMPSON M O. Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films [J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 63(14): 1969 – 1971.
- [8] ANGELIS C T, DIMITRIADISA C A. Effect of excimer laser annealing on the structural and electrical properties of polycrystalline silicon thin film transistors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(8): 4600 – 4606.
- [9] 言益军, 戴永兵, 王俊, 等. 准分子激光晶化制备 TFT 多晶硅薄膜的研究进展 [J]. *微电子学*, 2006, 36(1): 71 – 74.
- [10] 张世斌. 氢化非晶/纳米晶相变硅薄膜的研制和特性分析 [D]. 北京: 中国科学院半导体研究所, 2002: 35 – 40.
- [11] 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): 21 – 24.
- [12] GOGOTSI Y, BAEK C, KIRSCHT F. Raman microspectroscopy study of processing-induced phase transformations and residual stress in silicon [J]. *Semiconductor Science Technology*, 1999, 14(10): 936 – 944.
-
- [20] ANGLOHER G, BAUER M, BAVYKINA I, et al. CRESST-II collaboration. Results from 730 kg days of the CRESST-II dark matter search [J/OL]. arXiv: 1109.0702 [astro-ph. CO]. 2011 – 09 – 04 [2012 – 04 – 18]. <http://arxiv.org/abs/arXiv:1109.0702>.
- [21] BERNABEI R, BELLI P, CAPPELLA F, et al. DAMA collaboration. First results from DAMA/LIBRA and the combined results with DAMA/NaI [J]. *The European Physical Journal C*, 2008, 56: 333 – 355 [arXiv:0804.2741 [astro-ph]].
- [22] SAVAGE C, GELMINI G, GONDOLO P, et al. Compatibility of DAMA/LIBRA dark matter detection with other searches [J]. *Journal of Cosmology and Astroparticle Physics*, 2009, 0904: 010 [arXiv:0808.3607 [astro-ph]].
- [23] ANGLE J, APRILE E, ARNEODO F, et al. XENON10 collaboration. Limits on spin-dependent WIMP-nucleon cross-sections from the XENON10 experiment [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 091301 [arXiv:0805.2939 [astro-ph]].
- [24] ARCHAMBAULT S, AUBIN F, AUGER M, et al. PICASSO collaboration. Dark matter spin-dependent limits for WIMP interactions on F – 19 by PICASSO [J]. *Physics Letters B*, 2009, 682: 185 – 192 [arXiv:0907.0307 [hep-ex]].
- [25] BEHNKE E, BEHNKE J, BRICE S J, et al. COUPP collaboration. Improved limits on spin-dependent WIMP-proton interactions from a two liter CF₃I bubble chamber [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 021303 [arXiv:1008.3518 [astro-ph. CO]].
- [26] GIRARD T A, MORLAT T A, FELIZARDO M, et al. SIMPLE collaboration. New limits on WIMP interactions from the SIMPLE dark matter search [C]. *Proceedings of Science (IDM2010)*, 2011, 055 [arXiv:1101.1885 [astro-ph. CO]].
- [27] AKERIB D S, ARMEL-FUNKHOUSER M S, ATTISHA M J, et al. CDMS collaboration. Limits on spin-dependent wimp-nucleon interactions from the cryogenic dark matter search [J]. *Physical Review D*, 2006, 73: 011102 [astro-ph/0509269].
- [28] AHMED Z, AKERIB D S, ARRENERG S, et al. CDMS collaboration. Search for weakly interacting massive particles with the first five-tower data from the cryogenic dark matter search at the soudan underground laboratory [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 011301 [arXiv:0802.3530 [astro-ph]].

(上接第 6 页)