

文章编号: 1001-3806(2016)02-0205-04

Nd:YAG 连续激光诱导下硅中钛过饱和掺杂研究

范宝殿¹, 陈蓉¹, 庞爱锁², 陈朝^{1,2*}

(1. 厦门大学 能源学院, 厦门 361005; 2. 厦门大学 物理与机电工程学院, 厦门 361005)

摘要: 为了在硅中掺入过饱和的过渡金属杂质, 采用自行设计的线形大功率 Nd:YAG 激光辐照表面溅射钛的硅片, 对辐照后样品进行了俄歇电子能谱测试, 利用 2 维热力学模型, 对连续激光扫描的过程进行了热力学模拟。结果表明, 硅中的钛掺杂浓度远高于钛在硅中的固溶度, 钛的最高浓度在表面下方一定距离处; 硅片中的最高温度并不在硅的表面, 温度分布导致了钛的分布不在表面; 模拟结果与实验结果吻合得较好。线形连续激光能够通过材料表面扫描辐照的方式进行加工, 实现过饱和掺杂。

关键词: 激光技术; Nd:YAG 激光器; 硅材料; 线形光斑; 钛掺杂; 过饱和

中图分类号: TN248.1⁺3; TN305.3 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.02.011

Study on Si doped with supersaturated Ti induced by continuous wave Nd:YAG laser

FAN Baodian¹, CHEN Rong¹, PANG Aisuo², CHEN Chao^{1,2}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to prepare Si with supersaturated transition metal, a self-designed linear high power Nd:YAG continuous wave laser was used to irradiate a Si wafer sputtered a layer of Ti. Then the sample was measured by Auger electron spectroscopy and the thermal field was simulated based on the 2-D thermodynamic model. The experimental results indicate that the concentration of Ti in Si is much larger than the solid solubility of Ti in Si and the position of the maximum concentration of the Ti is below the surface of the sample. The maximum temperature is not at the top surface of the sample. Temperature distribution directly leads to the maximum temperature of Si wafer below the top surface of the sample. The simulation results are in good agreement with the experiment results. The saturated transition metal can be supersaturated by irradiating and scanning the material surface with a linear continuous wave laser.

Key words: laser technique; Nd:YAG laser; Si material; line shape spot; Ti doping; supersaturation

引言

随着材料加工技术的发展, 材料表面热处理也获得了较大的发展。激光是一种材料表面加工技术, 利用激光加工技术可以对材料进行熔化以实现材料的提纯、晶化、退火、焊接、掺杂等工艺^[1-7]。最近, 本课题组利用 Nd:YAG 线形激光、通过直接熔融的方法对含杂质较高的多晶硅片进行了提纯, 达到了太阳能级^[8]。

通常硅中的少量过渡金属杂质会在禁带内形成深能级非辐射复合中心, 导致硅材料少子寿命的降低。

然而当在硅中掺入过饱和的过渡金属杂质时, 这些杂质能级将形成一个中间能带^[9]。该能带的形成能够抑制非辐射复合, 使材料表现出优异的性能。在半导体的禁带中形成中间能带的材料称为中间带材料。中间带材料通过把从价带到导带的一级跃迁改变为从价带到中间带再从中间带到导带的二级跃迁而使能量小于禁带宽度的光子获得吸收, 产生额外光电流^[10-11]。中间带材料在红外探测器、太阳能电池方面有较大的应用前景。通常硅基杂质中间带材料都是在硅中掺入过饱和的过渡金属杂质实现的^[12-14]。然而过渡金属(例如 Ti, Fe, Co, Ni, V 等)通常在硅中的固溶度都较低, 利用常规的扩散工艺无法使过渡金属在硅中掺杂到较高浓度。

本文中利用自行设计的大功率线形光斑连续 Nd:YAG 激光器, 对硅中钛的过饱和掺杂特点和机理进行了系统研究。

项目基金: 国家自然科学基金资助项目(61076056)

作者简介: 范宝殿(1976-), 男, 博士研究生, 现主要从事第三代太阳能电池的研究。

* 通讯联系人。E-mail: cchen@xmu.edu.cn

收稿日期: 2015-02-04; 收到修改稿日期: 2015-02-13

1 实验原理及实验结果

1.1 实验原理及实验设备

同一种材料对不同波长激光的吸收有明显的差异。激光的波长越长,对材料的透射越强;激光的波长越短,材料对激光的吸收系数越大,吸收深度越浅。本课题组基于对硅片进行熔凝和再结晶的需求,选用波长为1064nm的Nd:YAG固体激光器作为激光光源。为了增加激光扫描宽度和改善激光作用区域的一致性,用圆柱透镜对激光进行整形,使激光的出射光斑整形为线形准均匀光斑(线宽约1mm、线长约15mm)。线形Nd:YAG连续激光设备的光路原理图如图1所示。 M_1 为全反射镜, M_2 为半透明半反射镜,一起构成光学谐振腔。光束经扩束和整形后,经45°反射镜反射到聚焦透镜组进行聚焦成1维线形光斑。

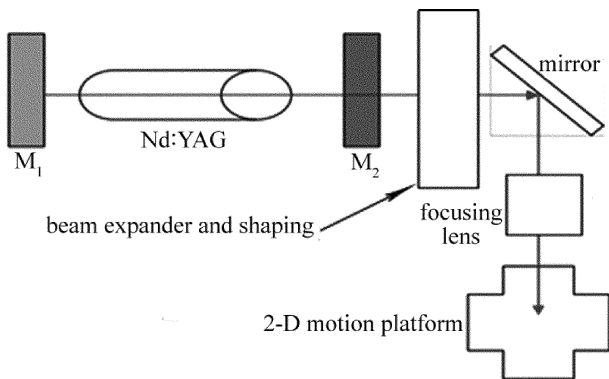


Fig. 1 Optical path diagram of a linear CW Nd:YAG laser device

实验设备实物图如图2所示。整个激光器放到可在竖直方向上连续移动的支架上。通过调节激光器与样品之间的竖直高度可以控制光斑的宽度,具体光斑的宽度取决于样品平面与激光头中透镜组焦平面的距离。该光斑经一系列的透镜组整形聚焦后,可使激光光斑的能量在1维方向上基本均匀。激光最大功率为300W,可使线形光斑附近的最高温度远高于硅片的熔点(约1410℃)。为了减少扫描过程样品中的热应力,激光辐照扫描设备配备了可以精确控温的最高可升温到500℃的加热平台。这样通过提高样品的初始温

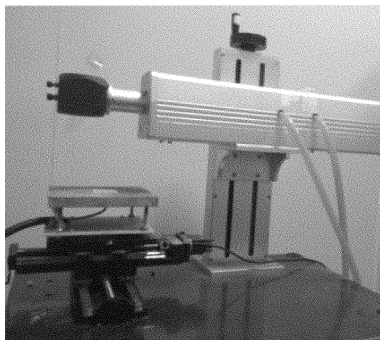


Fig. 2 Photo of the continuous wave laser device

度,一方面可以降低激光的工作电流,延长激光器的使用寿命,另一方面也可以降低样品中的温度梯度,进而降低了样品中的热应力,降低了裂纹、变形甚至破碎的可能性。为了实现对样品的线形扫描,在加热平台下放置了计算机控制的步进2维移动平台,2维平台的控制端通过RS232接口与计算机相连,通过编程可以精确控制2维平台的步进距离、速度大小以及运动方向等参量,控制2维平台的运动,实现全自动扫描。

1.2 实验过程及结果

本课题组利用大功率连续激光熔凝技术,实现了在晶体硅中掺入过饱和杂质^[15]。实验过程中首先是利用磁控溅射的方法沉积一层厚度为50nm的钛薄膜。把溅射后的钛薄膜放到石英片上,连同石英片放到可精确控温的加热平台上,加热平台放到可2维移动的2维平台上。在线形激光辐照样品过程中,随着2维平台的移动,硅片将被激光辐照熔化再结晶,实现钛的过饱和掺杂。一个典型的激光扫描过程示意图如图3所示。激光辐照过程中,通过计算机控制2维平台前后移动进行多次连续扫描,扫描速率为2mm/s,扫描次数为20次。

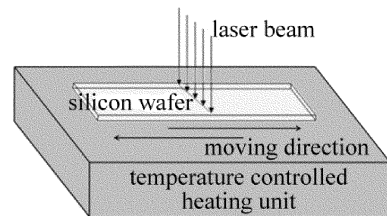


Fig. 3 Schematics of the silicon wafer under continuous wave laser irradiation

扫描后的样品放入体积分数为0.10的HF溶液中超声清洗10min,以去除样品表面多余的钛、氧化钛或者氧化硅,最后用去离子水清洗、干燥,得到所需的样品。利用俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES)型号为PHI 660,对样品中钛的含量随深度的分布进行了测量。样品俄歇电子能谱测量结果如图4所示。从图4可以看出,至少在450nm深度内,钛的含量远高于钛在硅中的固溶度(在温度为1200K时,

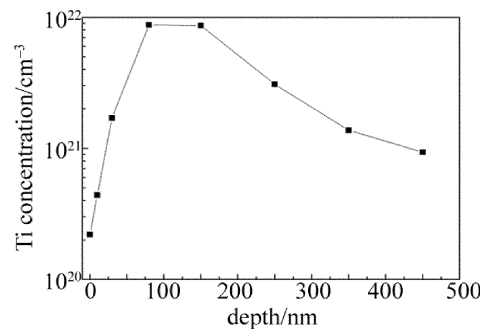


Fig. 4 Relationship between Ti concentration in Si and depth after continuous wave laser irradiation measured with Auger electron spectroscopy

约为 10^{14} cm^{-3} [16-17])。随着深度的增加,钛的浓度先增加、后降低。

2 硅片中温度分布的热力学模拟及实验结果

2.1 激光辐照扫描硅片的 2 维物理模型

为了解释硅片中钛随深度的分布规律,利用 2 维热传导模型对激光辐照扫描及冷却过程不同位置的温度进行了模拟。

假定模拟过程如下:(1)热场在硅片宽度方向 y 上是均匀的,假定硅片的宽度为一个长度单位,模拟过程仅仅在硅片的长度 x 和深度 z 范围内进行;(2)2 维的坐标系统固定在硅片表面,硅片运动方向为 x 方向,并且 $x=0$ 固定在样品的左边界,即激光初始的辐照边界;(3)硅片中的热导率为各向同性,不随温度和方向变化;(4)硅的固液相变潜热为 0,不考虑硅片相变的影响。

时间相关的 2 维热传导方程可以表示为:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) T = Q(x, z, t) \quad (1)$$

式中 ρ 是硅的密度, c_p 是比定压热容, κ 为硅的热导率 [18], $T(x, z, t)$ 是不同位置和时间的温度, Q 为激光辐照热源。该热源为体热源,可表示为:

$$Q = \alpha(1 - R) I \exp\left[-2 \frac{(x - D)^2}{r^2}\right] \exp(-\alpha z) \quad (2)$$

式中 α 是硅片的吸收系数, I 是激光的能量密度, R 是样品对激光的反射率, r 为光斑的宽度, D 是激光相对于硅片边界 ($x=0$) 的位移。光斑相对硅片做来回往复的直线运动,其速率为 v 。任意时刻,激光的位移 D 可表示为:

$$D = x_0 + (-1)^n vt \quad (3)$$

式中 x_0 是激光的初始位置, n 为自然数。用 t_p 表示激光完成一个往复运动所用的时间,则 n 可表示为:

$$n = \begin{cases} 2m + 1 & (mt_p + t_p/2 < t < (m + 1)t_p) \\ 2m & (mt_p \leq t \leq mt_p + t_p/2) \end{cases}, \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

模拟过程中把样品和底部石英片看作一个整体。样品和石英片的初始温度都为 673K。假设石英片底面为绝热,最低温度和初始温度相同。其它各表面一律向四周进行热辐射。样品及石英片的各个和空气接触面都与空气进行自然对流。对样品采用细化非结构化四边形网格,最大的边长不超过 $1.0 \mu\text{m}$ 。对下方的石英片采用常规非结构化三角形网格,最大边长不超过 0.2 mm 。利用 COMSOL 多物理场模拟软件时间相关求解器对热传导方程在一个激光运动周期内进行数值求解,来计算硅片中的温度场分布。计算中用到的

其它参量见表 1。

Table 1 Physical parameters for simulation

reflectivity R	0.3
energy density of the continuous wave laser I	$1.0 \times 10^{17} \text{ W/m}^2$
width of the linear laser spot r	1.0mm
the width of the wafer	20mm
the thickness of the wafer	0.45mm
the width of the quartz-plate	24mm
the thickness of the quartz-plate	3mm
the size of velocity of the continuous wave laser v	2mm/s
period time of the movement of laser t_p	12s

2.2 热力学模拟与实验结果讨论

图 5 中给出了在激光前进和后退过程中 $x=5 \text{ mm}$ 处的温度的深度分布随激光位移变化的模拟结果。图 5a ~ 图 5c 分别表示激光前进过程中,在激光位移 3mm, 5mm 和 10mm 时, $x=5 \text{ mm}$ 处的温度随深度的变化。在激光前进扫描过程,激光位移为 3mm 和 5mm 时, $x=5 \text{ mm}$ 处的最高温度处在样品的表面。当激光位移为 10mm 时,在 $x=5 \text{ mm}$ 处的最高温度不在样品的表面,而是在靠近硅片上表面的一定深度内。说明在激光远离 $x=5 \text{ mm}$ 处,激光扫描过程对 $x=5 \text{ mm}$ 处主要是一个冷却过程。但是样品在表面的冷却速度比样品内部快,这直接导致了冷却过程硅片内部的温度比硅片表面高。图 5d ~ 图 5f 分别表示激光后退过程中,在激光位移 3mm, 5mm 和 10mm 时, $x=5 \text{ mm}$ 处的温度随深度的变化。除了图 5e 中硅片的最高温度在样品的表面外,图 5d 和图 5f 中的最高温度都不在样品的表面,而是在一定深度内,最高温度的位置取决于硅片中热量的散失和吸收的竞争。

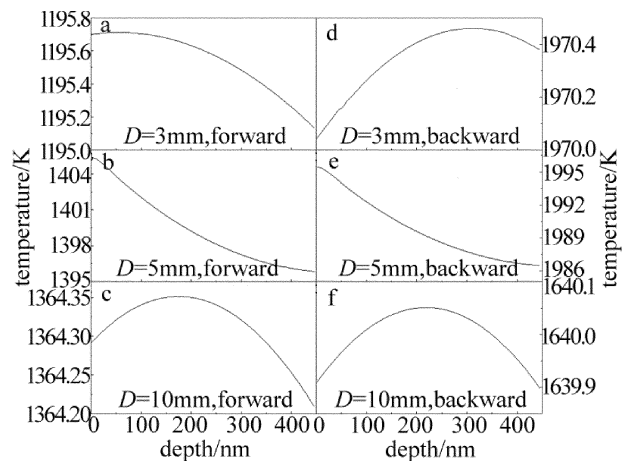


Fig. 5 Temperature varying with depth at sample position $x=5 \text{ mm}$ when the laser moving forwards and backwards 3mm, 5mm, 10mm respectively

a ~ c—laser moving forwards d ~ f—laser moving backwards

当激光辐照扫描硅片时,硅片熔化,钛原子熔入硅中。在激光辐射扫描过程中,固液界面随激光的移动

而移动。随着熔池的凝固,固液界面中的大部分钛原子将运动到液态硅中,这是因为钛元素在硅中的分凝系数(为 2.0×10^{-6} ^[19])远小于1。最终,随着硅的完全凝固,大部分的硅将停留在最后凝固的位置,也就是在降温过程中,最后降温到凝固点的位置。根据COMSOL物理场的模拟结果,最高温度不在表面,随着硅片的凝固,最后降温到凝固点的位置也不在表面,这与俄歇电子能谱测量结果是吻合的。这样就用激光的温度场模拟结果解释了硅片中钛原子随深度的分布。

3 结论

通过应用自行设计的线形光斑连续Nd:YAG激光器对在硅片上溅射钛薄膜的样品进行了辐照扫描实验,并利用COMSOL软件对样品中的温度场进行了模拟。

(1) 线形光斑大功率Nd:YAG连续激光器,能够通过辐射扫描对硅实现过饱和掺杂。硅片中钛的浓度最高的位置并不是在硅片的表面,而是在离表面一定深度内。

(2) 模拟结果表明,硅片中的最高温度位置并不总是在硅片的表面,而是在离表面一定深度内。

(3) 在激光辐照扫描过程中,钛原子随深度的浓度分布取决于温度随深度的分布。

参考文献

- [1] LIU Y D, YAO Zh J. Progress of YAG ceramic laser [J]. Laser Technology, 2013, 27(3): 326-329 (in Chinese).
- [2] BRANDT M, SCOTT D A, EMMS S B. Laser cladding with a pulsed Nd:YAG laser and optical fibers [J]. Journal of Laser Applications, 1997, 9(2): 67-75.
- [3] VILAR R. Laser cladding [J]. Journal of Laser Applications, 1999, 11(2): 64-79.
- [4] DUAN G P, CHEN J L, ZHOU D R, *et al.* Crystallization of amorphous silicon based on excimer laser [J]. Laser Technology, 2013, 37(2): 151-154 (in Chinese).
- [5] WU D J, ZHANG T W, MA G Y, *et al.* Influence of welding parameters on the morphology of Fe-Ni alloy with continuous wave YAG laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(3): 0303003 (in Chinese).
- [6] CAI Zh H, TIAN H T, CHEN Ch, *et al.* Doping of Zn into InP induced by YAG continuous wave laser [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2002, 19(5): 467-470 (in Chinese).
- [7] XUE Zh Q, HUANG Sh R, ZHANG B P, *et al.* Laser-induced Zn doping in GaN based light-emitting diode [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(14): 141101.
- [8] CHEN Ch, PANG A S. A laser of purify method to purify the multi-crystalline: China 201110202745 [P]. 2013-05-08 (in Chinese).
- [9] LUQUE A, MARTÍ A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(26): 5014-5017.
- [10] LUQUE A, MARTÍ A, ANTOLÍN E, *et al.* Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination [J]. Physica, 2006, B382(1/2): 320-327.
- [11] LUQUE A, MARTÍ A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(26): 5014-5017.
- [12] OLEA J, TOLEDANO-LUQUE M, PASTOR D, *et al.* Titanium doped silicon layers with very high concentration [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(1): 016105.
- [13] ZHOU Y R, LIU F Zh, ZHU M F, *et al.* Insulator-to-metal transition in heavily Ti-doped silicon thin film [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(22): 222106.
- [14] RECHT D, SMITH M J, CHARNVANICHBORIKARN S, *et al.* Supersaturating silicon with transition metals by ion implantation and pulsed laser melting [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(12): 124903.
- [15] CHEN Ch, FAN B D, CAI L H. A type of crystalline Si material with a intermediate band doped by titanium doping and its preparation method: China. 201310289506 [P]. 2013-10-02 (in Chinese).
- [16] MATHIOT D, BARBIER D. Solubility enhancement of metallic impurities in silicon by rapid thermal annealing [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(7): 3878.
- [17] HOCINE S, MATHIOT D. Titanium diffusion in silicon [J]. Applied Physics Letters, 1988, 53(14): 1269-1271.
- [18] PRAKASH C. Thermal conductivity variation of silicon with temperature [J]. Microelectronics Reliability, 1978, 18(4): 333-334.
- [19] MORITA K, MIKI T. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining [J]. Intermetallics, 2003, 11(11/12): 1111-1117.