

硅的等离子体形成及相变微微秒 时间分辨的探测

马海明 刘一先 李富铭

(复旦大学物理系, 上海)

1986年12月6日收到

本文利用微微秒时间分辨的反射率与透射率的变化研究 $0.53\mu\text{m}$ 约 30ps 脉冲激光激发的硅的电子-空穴等离子体形成及相变中的动态性质。实验结果证实了光能可以在小于 30ps 的时间内转移给晶格, 晶格加热、相变可以在激光作用期间完成。实验指出, Auger 复合可以限制等离子体浓度的增加。从实验结果中还推导了高激光下等离子体的一些参数。

主题词: 硅, 固液相变, 时间分辨激发, 探测技术, 能量转移

一、引言

硅的脉冲激光退火机理的研究近年来受到人们高度的重视^[1]。它的中心问题是能量转移的问题。关于这一问题目前还有争论^[2]。但绝大多数实验结果都与热熔模型相一致。

J. M. Liu 等^[2]曾做过 SOS (silicon on sapphire) 样品在 20ps 的 $0.53\mu\text{m}$ 脉冲激光激发下, $1.06\mu\text{m}$ 激光探测的微微秒时间分辨的反射与透射的探测, 并获取了大量信息。但他们没给出具体的分析方法。本文中, 我们用一般的单晶硅片进行了类似的实验, 并建立了一个简单的模型, 用 Drude 公式与热熔理论分析实验结果, 得到了许多结果与 J. M. Liu 等的相一致。同时, 我们也获得了一些新的信息。

二、理论背景

按照热熔理论, 硅的脉冲激光退火的机理简要如下: 硅吸收激光的能量产生稠密的热自由载流子。这些热自由载流子通过与晶格的作用发射声子, 很快地将其剩余能传递给晶格 (在 $0.53\mu\text{m}$ 激光的激发下, 剩余能的弛豫时间约 1ps)。晶格温度随之上升至 1685K , 使晶格迅速熔化。最后熔融状态的硅冷却并外延固化。

在激光激发过程中, 硅的等离子体浓度主要由激发、扩散与 Auger 复合三个因素^[3]决定。即:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \alpha_L \frac{I(1 - R)}{E_{\text{phot}}} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial N}{\partial x} \right) - \frac{N - N_0}{\tau_a}. \quad (1)$$

其中: α_L —本征吸收系数, D_s —双极扩散系数, N_0 —硅在平衡状态下的载流子浓度, τ_p —自由载流子的复合时间, 主要由 Auger 复合决定, $\tau_p = \frac{1}{C_s N^2}$, C_s —Auger 复合系数^[4]. I —入射光的强度.

同时, 我们可以把被吸收的激光能量转移成晶格能量的转换效率(在不计扩散时)用下式表示:

$$\eta = \frac{(N_{\text{phot}} - N)E_{\text{phot}} + N(E_{\text{phot}} - E_i - 2 \cdot \frac{3}{2} kT)}{N_{\text{phot}}E_{\text{phot}}}. \quad (2)$$

其中, N_{phot} —被吸收的总光子数密度, E_{phot} —光子能量, T —等离子体与晶格的平衡温度、热能项前面的 2 是计及电子与空穴的贡献之和.

在 ps 范围内, 硅处于绝热加温时晶格温度的升高近似为:

$$\Delta T = \frac{\eta E_i (1 - R)}{\alpha^{-1} C_p \rho}. \quad (3)$$

其中, E_i —入射光的能量, R —激发光的反射率, α^{-1} 吸收长度 ($1.25 \mu\text{m}$), C_p —比热, ρ —密度.

同时, 硅的反射率可由费涅耳公式表示(在正入射时)

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (4)$$

硅的折射率 ($n + ik$) 与等离子体浓度的关系由 Drude 公式近似描述^[5].

$$n^2 - k^2 = n_i^2 - k_i^2 - \frac{4\pi N_e^2}{\omega^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right). \quad (5)$$

$$2nk = 2n_L k_L + \frac{4\pi Ne^2}{\omega^3} \left(\frac{1}{m_e^* \langle \tau_e \rangle} + \frac{1}{m_h^* \langle \tau_h \rangle} \right). \quad (6)$$

其中, ω —探测光频率, $n_L + ik_L$ —硅的本征折射率, m_e^*, m_h^* —电子、空穴的有效光学质量, $\langle \tau_e \rangle, \langle \tau_h \rangle$ —电子、空穴在它们的 Boltzmann 分布上平均后的散射时间.

以上是硅的光学性质、等离子体以及能量转移率之间的一些简单关系.

三、实验方法

我们用一束强光 (Quantel 锁模 YAG 激光器的 $0.53 \mu\text{m}$ 的倍频光) 激发单晶硅表面, 用另一束相对强光有一定时间延迟的弱光 (YAG 激光器 $1.06 \mu\text{m}$ 的基波光) 去探测被激硅片的反射率与透射率. 逐点改变激发光与探测光之间的延迟, 我们就能记录受激前后的反射率与透射率的变化曲线. 图 1 为实验光路的示意图, 其中 PD 表示光电二极管, ω 为基波光的圆频率.

我们使用的激光器输出的基波光脉冲的脉宽为 35 ps , 倍频光脉宽约 30 ps . 激光光斑强度分布为高斯型. 我们把 $0.53 \mu\text{m}$ 与 $1.06 \mu\text{m}$ 激光分别聚成 $(\frac{1}{e})$ 直径为 $300 \pm 20 \mu\text{m}$ 与 $45 \mu\text{m}$ 的光斑共线以约 3° 入射角投射至样品表面. 两束光之间的等光程用一块 KDP

晶体和频的方法测定。两束光之间的时间延迟用数字步进马达控制。四个经能量计仔细校正的光电二极管用于探测信号，并输入数字记录系统记录。

我们使用的样品是(111)取向、n型高阻双面抛光硅片。样品每测量一点后都平行移至一个新的区域测量下一点。

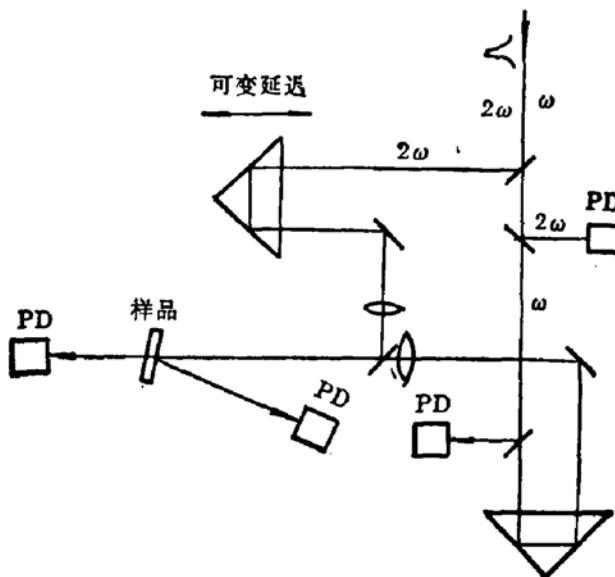


图1 实验光路示意图

四、结果与讨论

图2所示的是固定延迟 $140 \pm 20\text{ps}$ 下的 $1.06\mu\text{m}$ 探测光的反射率随 $0.53\mu\text{m}$ 激发光强度的变化曲线。随着激发光强度增加至相变阈值 $0.24 \pm 0.05\text{J/cm}^2$ 时，硅的反射率出现一阶跃，从 0.32 ± 0.01 上升到 0.75 ± 0.03 。这个高反射率便是熔融硅的反射率^[6]。此时硅处于熔融状态。当激光强度继续增强时，熔融层被过加热而汽化，致使反射率下降。

图3是入射光强度为 $0.14 \pm 0.04\text{J/cm}^2$ (低于相变阈值)时硅的反射率、透射率随不同延迟时间的变化曲线。

从图可见，反射率在 $\Delta t = 0$ 附近约 100ps 范围内有一个小凹陷。反射率从原来的 0.32 ± 0.01 降至 0.26 ± 0.02 ，随后又回升到 0.32 。这里的透射曲线是一条归一化的曲线，它的变化较大，从1下降到0.22，然后回升。

为了用Drude公式与热熔模型对上述结果作深入讨论，我们对这一激光与硅的作用过程作一简化模型。

1. 硅对 $0.53\mu\text{m}$ 激光的吸收局限在 α^{-1} ($0.53\mu\text{m}$ 的吸收长度为 $1.25\mu\text{m}$)范围内。
2. 由于在强激发下，等离子体密度的变化主要由Auger复合决定^[7]，故在我们的分析中忽略了在 65ps 内吸收层内的等离子体扩散到吸收层外所带来的影响。

3. $0.53\mu\text{m}$ 激发光的脉冲形状为宽度 30ps 的矩形脉冲。

有了这三条假定，我们可以对实验结果作以下分析。

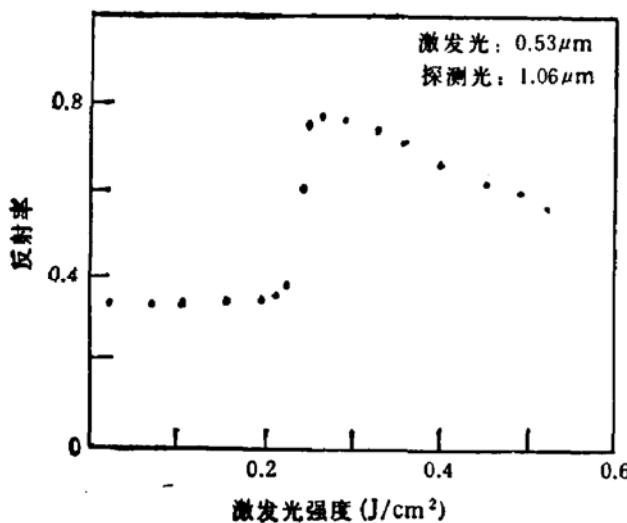


图 2 固定延迟 140ps 下, 硅的反射率随激发光强度的变化曲线

激发光: 0.53μm 探测光: 1.06μm

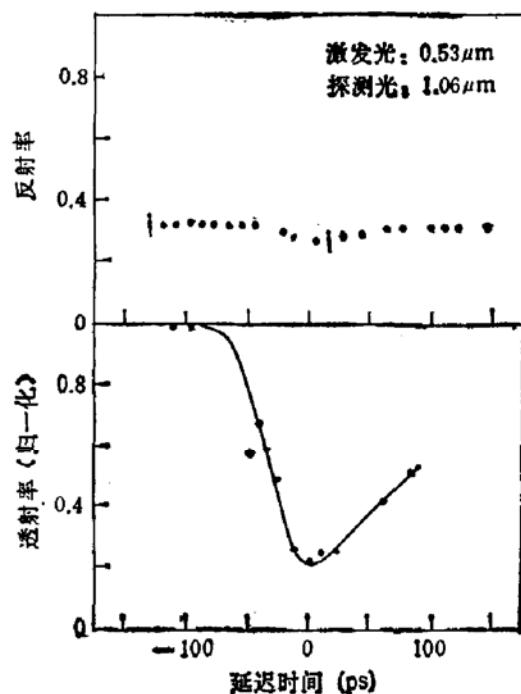


图 3 激发光强度 0.14J/cm² 下硅的反射率和透射率随延迟时间的变化曲线

激发光: 0.53μm 探测光: 1.06μm

1. Auger 复合限制了自由载流子浓度的增加。

由公式(1)可得, 最高的等离子体浓度为 $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 而硅所吸收的光子数密度达 $1.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. 由此可见, 激光激发的大多数自由载流子在激光作用期间都已经复合掉了。

2. 在激光作用期间 (30ps) 内被硅吸收的入射光能量转移给晶格能量的转移率可由(2)、(3)式得到为 85%.

3. 在激光作用期间硅表面的晶格温度上升到 630K 之上。

由公式(2)与(3), 我们可以得到激发光作用的 30ps 后硅表面的晶格温度可上升到 630K. (注: 比热取平均值 $0.8 \text{ J/g}\cdot\text{K}$)

由于单晶硅对 $0.53 \mu\text{m}$ 的吸收系数是晶格温度的函数 ($\alpha = \alpha_0 e^{T/T_0}$) 在室温下与 630K 下的吸收系数之比为 1:2, 即吸收层薄了一倍. 所以硅表面的实际温度要比我们上述的估计还要来得高.

严格地求解硅表面的晶格温度随时间的变化关系, 需联列 [3] 中的一组偏微分方程, 并对有关参量有一确切的了解.

为了探讨激光诱发的等离子体的性质以及它与光学参量之间的关系. 我们再引入一个假定: 硅吸收层内的本征折射率在激发后的 45ps 内在实验误差范围内不变.

硅受激后的透射率与受激前的透射率之比为:

$$T_{\text{rel}} = \frac{1 - R'}{1 - R_0} e^{-\frac{4\pi}{\lambda} kl}. \quad (7)$$

其中, R' ——激发后的反射率, R_0 ——激发前的反射率, l ——吸收层厚度, λ ——探测

光的波长。

同时我们把(5)式、(6)式改写成如下形式：

$$n^2 - k^2 = n_L^2 - k_L^2 - \frac{4\pi Ne^2}{\omega^2 m^*} \quad (8)$$

$$2nk = 2n_L k_L + \frac{4\pi Ne^2}{\omega^2 m^* \langle \tau \rangle} \quad (9)$$

其中 m^* 是电子-空穴对的有效约化光学质量， $\langle \tau \rangle$ 是相应的约化平均散射时间。

我们可以通过(4)式和(7)式求得硅在 $\Delta t = 0$ 与 $\Delta t = 60\text{ps}$ 两个状态折射率分别为 $3.1 + i0.11$ 与 $3.5 + i0.063$ 。

这样我们继续从实验结果来推导以下事实。

4. 等离子体的电子-空穴约化光学质量可由(8)式求得为 $0.15m_e$ 。

这一约化质量与等离子体和晶格热平衡时的值一致^[9]。这说明被激的自由载流子在远小于激光脉宽的时间内已弛豫到导带底。

5. 电子-空穴的平均约化散射时间由(9)式得为 6×10^{-15} 秒。

这一散射时间与理论计算的相一致^[9]，即自由载流子之间的热平衡发生在 10^{-14} 秒量级的时间之内。

6. 图3中的硅反射率变化主要是等离子体的贡献。透射率变化是由晶格（吸收系数 α_L ）与等离子体（吸收系数 α_p ）的共同贡献。从(8)、(9)两式可推得：

$\Delta t = 0$ 时， $\alpha_L : \alpha_p \approx 1$ 而 $\Delta t = 60\text{ps}$ 时， $\alpha_L : \alpha_p \approx 3$ 。

7. 硅对 $0.53\mu\text{m}$ 激光的吸收主要是本征吸收。

激发前 $\alpha_L(0.53\mu\text{m}) = 8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ，这一数值远大于激发后 $1.06\mu\text{m}$ 激光的 α_p ($\alpha_p = 10^3 \text{ cm}^{-1}$)。所以，波长越长，自由载流子的吸收越强，本征吸收则越弱。

图4是激发光强度为 $0.36 \pm 0.07\text{J/cm}^2$ (大于相变阈值)时硅的反射率随不同延迟时间的变化曲线。

从图上可见，反射率随延迟的增加从 0.32 ± 0.01 逐步上升到 0.72 左右。同时，透射率急剧下降，直至很弱，湮灭在背景光噪声之中。这说明熔融层对探测光有强吸收。

由图4知，相变在激发光作用的时间内已完成， $0.53\mu\text{m}$ 微微秒激光对硅的加热速率高于 $5 \times 10^{13}\text{K/s}$ 。熔融最初发生在远小于 $1.25\mu\text{m}$ 的表面薄层内。熔融层的高本征反射率抑制了等离子体对反射率的负的贡献，呈现出与图3完全不同的光学性质。

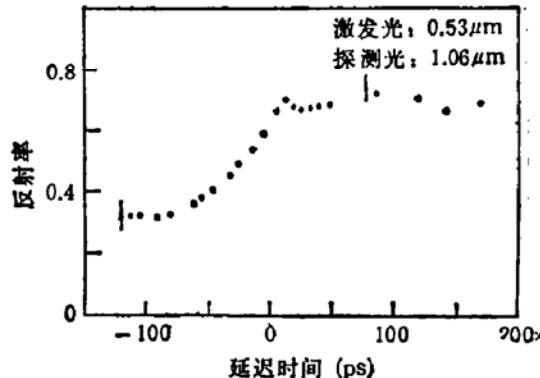


图4 激发光强度 0.36J/cm^2 下硅的反射率随延迟时间的变化曲线
激发光: $0.53\mu\text{m}$ 探测光 $1.06\mu\text{m}$

五、结 论

本文研究了 $0.53\mu\text{m}$ ，约 30ps 激光激发的单晶硅电子-空穴等离子体与相变在 ps 范

国内的动态性质。在激发光强度 0.14J/cm^2 时, Auger 复合限制了等离子体浓度的上升, 等离子体性质可由热熔模型描述。硅相变阈值为 0.24J/cm^2 左右。硅晶格的加热以至相变可以在 30ps 内完成。

在本文完成期间, 钱佑华、郑家骥、陆栋与盛虞琴等四位教授给了作者富有意义的帮助。上海冶炼厂九车间技术科提供了样品的毛坯。在此, 谨向他们表示衷心的谢意。

参 考 文 献

- [1] W. L. Brown, *Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processing*; (North-Holland, New York, Amsterdam, Oxford, 1984), 9.
- [2] J. M. Liu and Bloembergen, *Appl. Phys. Lett.*, 41(7), 643(1982).
- [3] A. Lietoila and J. F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 624(1982).
- [4] J. Dziewior and W. Schmid, *Appl. Phys. Lett.*, 31, 346(1977).
- [5] H. Kurz, L. A. Lompré and J. M. Liu, *Laser-Solid Interactions and Transient Thermal Processing of Materials*; (Strasbourg, France, 1983), p. C5—23.
- [6] K. M. Sharev, B. A. Baum, and P. V. Gel'd, *Sov. Phys. Solid State*, 18, 2111(1975).
- [7] A. R. Beattie, P. T. Landsberg, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 249, 16(1959).
- [8] G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.*, 41, 180(1982).
- [9] Ellen J. Yoffa, *Phys. Rev.*, B, 21, 2415(1979).

Picosecond Time-Resolved Detection of Plasma Formation and Phase Transitions in Silicon

Ma Haiming, Liu Yixian and Li Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

Abstract

Picosecond time-resolved reflectivity and transmission changes have been measured to study the electron-hole plasma formation and phase transitions in silicon, induced by $0.53 \mu\text{m}$, about 30 ps laser pulses. The experimental results provide evidence of ultrafast energy transfer from the laser pulse to the lattice and of lattice heating and phase transition within a time less than 30ps. It has been pointed out that Auger recombination can limit the increment of electron-hole plasma density. Some electron-hole plasma parameters under high excitation are also deduced from the experimental data.

KEY WORDS: Silicon, Solid-liquid phase transition, Time-resolved excitation, Probing technique, Energy transfer