

06:09

## **Изменение структуры пленок аморфного гидрогенизированного кремния и концентрации водорода в них при фемтосекундной лазерной кристаллизации**

© А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров, О.И. Коньков,  
Н.П. Кутузов, В.Л. Лясковский, П.А. Форш, М.В. Хенкин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва  
Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
ВНИИ оптико-физических измерений (ВНИИОФИ), Москва  
E-mail: av.emelyanov@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2013 г.

Исследованы спектры рамановского рассеяния пленок аморфного гидрогенизированного кремния, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению. Плотность энергии лазерных импульсов изменялась от 30 до 155 мДж/см<sup>2</sup>. Впервые получено распределение объемной доли кристаллической фазы по поверхности исследованных пленок и установлена корреляция между изменением объемной доли кристаллической фазы и изменением концентрации водорода в пленках аморфного гидрогенизированного кремния при их кристаллизации фемтосекундным лазерным излучением.

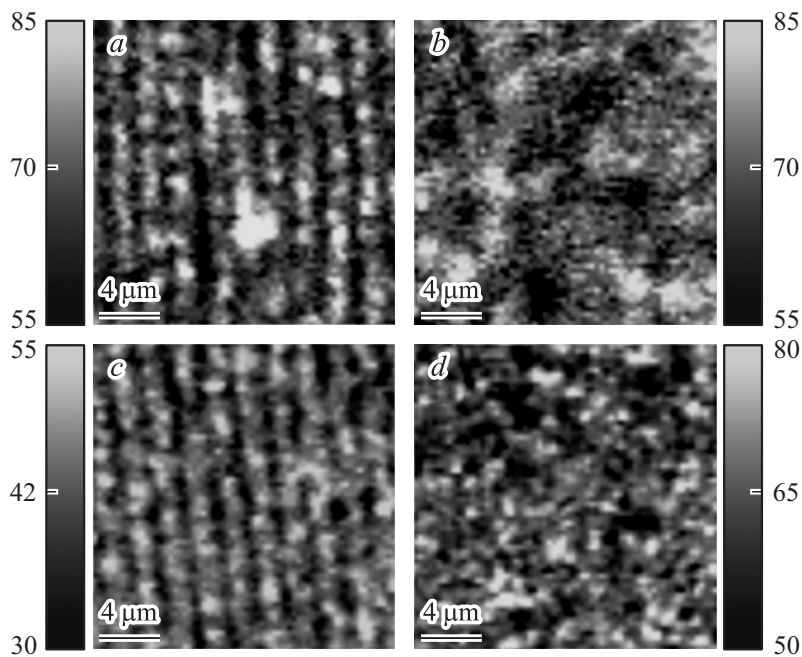
В последнее время внимание исследователей привлекают пленки наномодифицированного аморфного кремния, состоящие из аморфной кремниевой матрицы с внедренными в нее нанокристаллами кремния. Высокая фоточувствительность данных пленок, характерная для аморф-

ного гидрогенизированного кремния, сочетается в них с удовлетворительной стабильностью параметров при световых воздействиях [1–4]. Это позволяет рассматривать пленки наномодифицированного аморфного кремния в качестве материала, перспективного для использования в солнечных элементах [5–7]. Одним из способов получения наномодифицированного аморфного кремния, позволяющим оптимизировать технологический процесс создания тонкопленочных транзисторов и солнечных элементов на его основе, является лазерная кристаллизация аморфного гидрогенизированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ). В большинстве работ, посвященных лазерной кристаллизации  $a\text{-Si:H}$ , использовались пикосекундные и наносекундные лазерные импульсы [8,9]. Главной проблемой при такой кристаллизации пленок  $a\text{-Si:H}$  является процесс их дегидрогенизации, негативно влияющий на фотоэлектрические характеристики облученных пленок [8]. Относительно недавно появились работы, в которых для кристаллизации  $a\text{-Si:H}$  используется мощное фемтосекундное лазерное излучение. Значительный интерес к использованию фемтосекундных импульсов связан с фундаментальным отличием процессов поглощения излучения и механизмов изменения структуры материала по сравнению с режимами облучения в нано- и пикосекундном диапазонах длительностей импульса. Данное отличие состоит в том, что многофотонное нелинейное оптическое поглощение в этом случае приводит к возникновению в полупроводнике чрезвычайно неравновесного состояния электронной подсистемы [10]. Проведенные эксперименты указывают на то, что возбуждение более 10% валентных электронов вызывает „нетермическое размягчение“ структуры без изменения температуры решетки [11]. При этом возможна нетермическая модификация структуры материала, если время эмиссии фононов возбужденной электронной подсистемой больше длительности лазерного импульса, что справедливо для фемтосекундных импульсов. Соответственно можно ожидать, что при использовании определенного режима лазерной модификации пленок  $a\text{-Si:H}$  возможна их кристаллизация без существенного процесса дегидрогенизации. Однако до настоящего времени детальных исследований по дегидрогенизации пленок  $a\text{-Si:H}$  в процессе их модификации фемтосекундными лазерными импульсами не проводилось. Поэтому целью данной работы было исследование влияния процесса кристаллизации фемтосекундными лазерными импульсами пленок  $a\text{-Si:H}$  на концентрацию водорода в них.

Пленки  $a\text{-Si:H}$  толщиной 300 nm получались методом плазмохимического осаждения из смеси газов моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и аргона

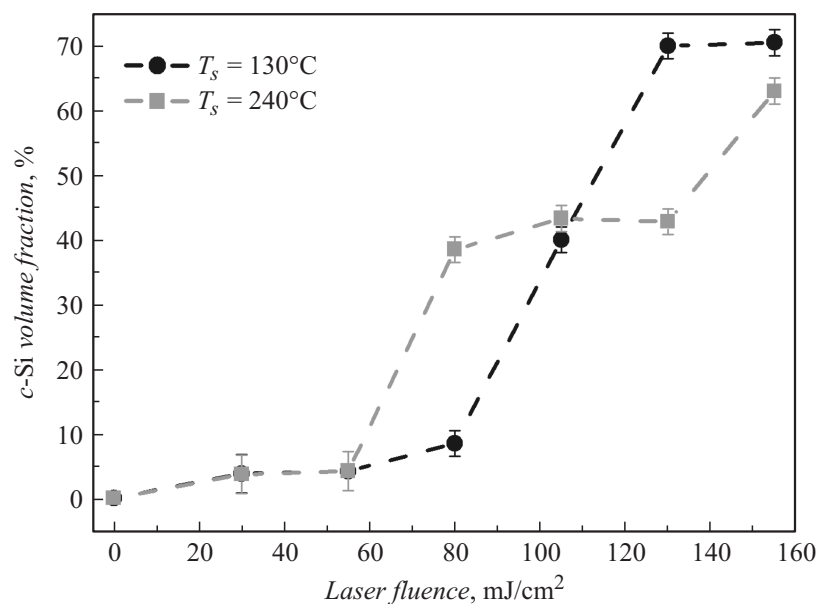
(Ar). В процессе осаждения пленок использовались две различные температуры подложки ( $T_s = 130$  и  $240^\circ\text{C}$ ), что позволило получить пленки с различной концентрацией водорода. Для облучения пленок фемтосекундными лазерными импульсами использовался комплекс на основе Yb:KGW лазера (длина волны излучения 1030 nm и длительность импульсов 300 fs). Плотность энергии лазерных импульсов изменялась от 30 до 155 mJ/cm<sup>2</sup>. Изменение структуры пленки проводилось в результате сканирования лазерного луча по поверхности пленки. Излучение фокусировалось на поверхность пленки в пятно диаметром 20  $\mu\text{m}$ , при этом шаг сканирования составлял 2  $\mu\text{m}$ . Подробное описание методики облучения можно найти в работе [12]. Карты спектров рамановского рассеяния регистрировались с помощью ближнепольного микроскопа Witec alpha 300 в конфокальном режиме с измерением рамановских спектров при возбуждении образцов излучением с длиной волны 530 nm с разрешением 332 nm. В то же время усредненная объемная доля кристаллической фазы и относительная концентрация содержания водорода в пленке определялись из анализа спектров рамановского рассеяния света, измеренных с помощью Horiba Jobin Yvon HR800 микроРаман-спектрометра при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 nm в геометрии обратного рассеяния при фокусировке луча в область поверхности образца порядка 10  $\mu\text{m}^2$ .

На рис. 1 представлены карты распределения по поверхности исследованных пленок объемной доли кристаллической фазы после их облучения лазерным излучением. Данные карты были получены путем вычисления в каждой точке поверхности отношения интегральной интенсивности рамановского сигнала в интервале частот от 500 до 530  $\text{cm}^{-1}$  к интегральной интенсивности в интервале частот от 460 до 530  $\text{cm}^{-1}$ . Видно, что в результате облучения *a*-Si:H лазерными импульсами с плотностью энергии 130 mJ/cm<sup>2</sup> (изображения *a* и *c*) распределение объемной доли кристаллической фазы отражает перемещение лазерного луча: она максимальна в областях, в которые непосредственно попадал центр пятна лазерного излучения при сканировании, и уменьшается при переходе от одной линии сканирования к другой. Для пленок, полученных после облучения *a*-Si:H лазерными импульсами с плотностью энергии 155 mJ/cm<sup>2</sup> (изображения *b* и *d*), также наблюдается неоднородное распределение объемной доли кристаллической фазы по поверхности пленки, однако в этом случае отсутствует упорядочивание в расположении областей с высокими и низкими значениями кристаллической фазы.



**Рис. 1.** Карта распределения объемной доли кристаллической фазы по поверхности пленок  $a\text{-Si:H}$ , облученных с плотностью энергии лазерных импульсов: 1 —  $130 \text{ mJ/cm}^2$  ( $T_s = 130^\circ\text{C}$ ), 2 —  $155 \text{ mJ/cm}^2$  ( $T_s = 130^\circ\text{C}$ ), 3 —  $130 \text{ mJ/cm}^2$  ( $T_s = 240^\circ\text{C}$ ), 4 —  $155 \text{ mJ/cm}^2$  ( $T_s = 240^\circ\text{C}$ ). На шкалах серого цвета приведены значения объемной доли кристаллической фазы.

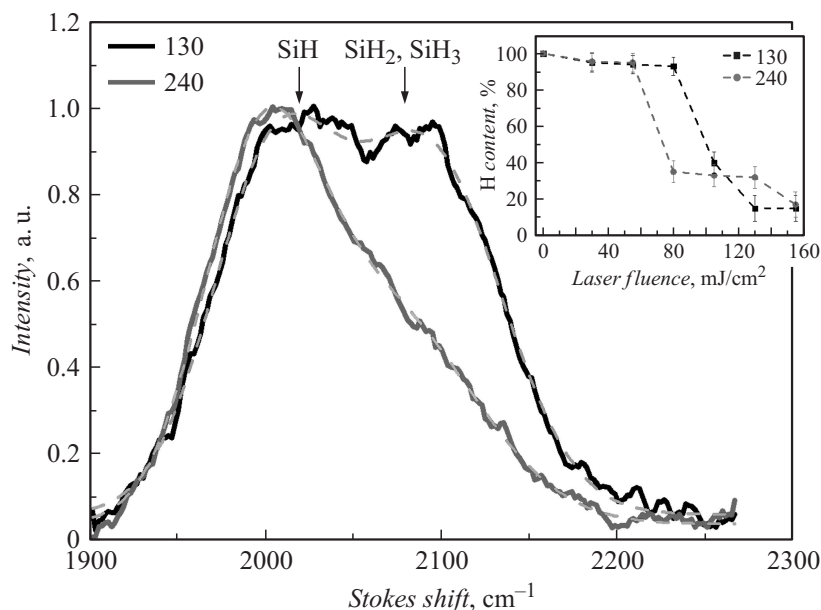
Усредненные по площади  $10 \mu\text{m}^2$  спектры рамановского рассеяния света облученных пленок  $a\text{-Si:H}$  имели вид, характерный для пленок смешанного фазового состава, а именно: широкий максимум вблизи частоты  $\omega_A = 480 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий поперечной оптической (ТО) фоновой моде в аморфной структуре кремния; максимум вблизи частоты  $\omega_C = 520 \text{ cm}^{-1}$ , отвечающий ТО-фононам кристаллического кремния; и максимум вблизи частоты  $\omega_I = 500 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий ТО фоновой моде в промежуточной фазе, возникающей на границе раздела аморфного и кристаллического кремния. С помощью процедуры аппроксимации указанных максимумов, описанной в работах [13,14],



**Рис. 2.** Зависимость усредненной объемной доли кристаллической фазы, возникшей в пленках  $a\text{-Si:H}$ , от плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов.

была произведена оценка объемной доли кристаллической фазы в исследованных пленках.

На рис. 2 представлена зависимость усредненной объемной доли кристаллической фазы, возникшей в результате облучения исследованных пленок, от плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов. Как видно из рисунка, процесс кристаллизации пленки, полученной при температуре подложки  $T_s = 240^\circ\text{C}$ , начинается при меньших плотностях энергии лазерных импульсов по сравнению с пленкой, полученной при  $T_s = 130^\circ\text{C}$ . В то же время кристаллизация пленки, полученной при  $T_s = 130^\circ\text{C}$ , происходит более скачкообразно, и объемная доля кристаллической фазы в ней достигает больших значений по сравнению с пленкой, полученной при  $T_s = 240^\circ\text{C}$ . Такие различия в процессах кристаллизации, по-видимому, связаны с различным содержанием водорода в пленках. Известно, что чем ниже температура



**Рис. 3.** Область рамановского спектра, соответствующая колебательным модам связей Si–H для исходных пленок *a*-Si:H, полученных при  $T_s = 130$  и  $240^\circ\text{C}$ . На вставке показано изменение относительной концентрации водорода в пленках при увеличении плотности энергии используемых лазерных импульсов.

осаждения пленки *a*-Si:H, тем выше концентрация содержащегося в ней водорода. При этом увеличение концентрации водорода в пленке *a*-Si:H приводит к увеличению ширины ее оптической запрещенной зоны. Таким образом, процессы поглощения лазерного излучения пленками *a*-Si:H, изготовленными при разных температурах подложки, должны различаться, что может приводить к отличию в „скоростях“ их кристаллизации.

С целью определения концентрации водорода в исследованных пленках *a*-Si:H и ее изменения в результате лазерного воздействия были проанализированы рамановские спектры в области частот, соответствующих колебательным модам связей Si–H. В качестве примера на рис. 3 представлены рамановские спектры в данной области частот, полученные для исследованных пленок *a*-Si:H до их обработки

лазерным излучением. Штриховыми кривыми на рисунке изображены аппроксимации данных спектров с использованием двух линий гауссовой формы с максимумами вблизи частот  $\omega_{s1} = 2000 \text{ cm}^{-1}$  и  $\omega_{s2} = 2090 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующих колебательным модам связей SiH и SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> соответственно [15]. Из рис. 3 видно, что пленка *a*-Si:H, полученная при более низкой температуре ( $T_s = 130^\circ\text{C}$ ), содержит в равной степени как моногидраты, так и ди- и тригидраты кремния, в то время как пленка, полученная при более высокой температуре ( $T_s = 240^\circ\text{C}$ ), содержит преимущественно моногидраты. Можно предположить, что помимо отличия в оптической ширине запрещенной зоны наличие различных форм водородных связей в исследованных пленках должно привести к различию в динамике их кристаллизации. Известно, что температура разложения моногидратов отличается от температуры разложения ди- и тригидратов кремния [16]. Различие в температурах „разрыва“ водородных связей, по-видимому, влияет на процесс кристаллизации пленок. На вставке к рис. 3 показана зависимость относительной доли содержания водорода в пленке от плотности энергии лазерных импульсов. Видна хорошая корреляция между объемной долей кристаллической фазы и содержанием водорода в пленке (рис. 2,3). Таким образом, можно заключить, что процесс увеличения доли кристаллической фазы в облученной пленке *a*-Si:H сопровождается уменьшением концентрации водорода в ней.

Следует отметить, что наблюдаемые структурные изменения *a*-Si:H под действием фемтосекундного лазерного облучения должны приводить к изменению его электрических и оптических свойств. В частности, неоднородное распределение кристаллической фазы по поверхности пленки может привести к существенной анизотропии латеральной электропроводности, а уменьшение водорода — к увеличению ширины щели подвижности.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 8018 от 16 июля 2012 года) с использованием оборудования ЦКП „ВНИИОФИ“ и гранта РФФИ № 12-02-33033.

Авторы выражают благодарность М. Beresna, М. Gecevicius и проф. Р. Kazansky (Optoelectronics Research Centre, University of Southampton) за предоставленные образцы и С.В. Заботнову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за плодотворные обсуждения.

## Список литературы

- [1] *Guha S., Yang J., Williamson D.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 1860–1862.*
- [2] *Ahn J.Y., Jun K.H., Lim K.S., Konagai M. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1718–1720.*
- [3] *Казанский А.Г., Теруков Е.И., Форш П.А., Kleider J.P. // ФТП. 2010. Т. 44. С. 513–516.*
- [4] *Казанский А.Г., Мелл Х., Теруков Е.И., Форш П.А. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 41–44.*
- [5] *Wronski C.R., Collins R.W. // Solar Energy. 2004. V. 77. P. 877–885.*
- [6] *Adikaari A.A.D.T., Mudugamuwa N.K., Silva S.R.P. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. V. 92. P. 634–638.*
- [7] *Хенкин М.В., Емельянов А.В., Казанский А.Г. и др. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 9. С. 1283–1287.*
- [8] *Adikaari A.A.D.T., Silva S.R.P. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 114 305 (1–7).*
- [9] *Chen S., Hsieh I.C. // Sol. St. Technol. 1996. V. 1. P. 113.*
- [10] *Sundaram S.K., Mazur E. // Nature Materials. 2002. V. 1. P. 217–224.*
- [11] *Saeta P., Wang J.-K., Siegal Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1023–1026.*
- [12] *Emelyanov A.V., Kazanskii A.G., Khenkin M.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 081 902 (1–3).*
- [13] *Емельянов А.В., Константинова Е.А., Форш П.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. В. 8. С. 536–540.*
- [14] *Емельянов А.В., Казанский А.Г., Кашикарров П.К. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 769–774.*
- [15] *Brodsky M.H., Cardona M., Suoto J.J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. P. 3556–3571.*
- [16] *Gontag F., Vonde J.C., Filonovich S. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 147–151.*