

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова



Физический факультет

*На правах рукописи*

Хенкин Марк Вадимович

**Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства  
двухфазных пленок гидрогенизированного кремния**

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Казанский А.Г.

Москва 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	<b>14</b>
1.1 Аморфный гидрогенизированный кремний	14
1.1.1 Способы получения и структура пленок a-Si:H	15
1.1.2 Плотность состояний в пленках a-Si:H	16
1.1.3. Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H	17
1.2 Двухфазные пленки гидрогенизированного кремния	20
1.2.1 Нанокристаллический гидрогенизированный кремний	22
1.2.1.1 Получение нанокристаллического гидрогенизированного кремния (nc-Si:H)	22
1.2.1.2 Структура пленок nc-Si:H	23
1.2.1.3 Оптические, электрические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H	26
1.2.2 Протокристаллический гидрогенизированный кремний.	29
1.2.2.1 Получение и структура pc-Si:H	29
1.2.2.2 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства pc-Si:H	30
1.2.3 Полиморфный гидрогенизированный кремний	33
1.2.3.1 Особенности получения пленок pm-Si:H	33
1.2.3.2 Структура пленок pm-Si:H	35
1.2.3.3 Оптические и фотоэлектрические свойства пленок pm-Si:H	36
1.3 Лазерная кристаллизация пленок a-Si:H	38
1.3.1 Механизмы модификации пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами	40
1.3.2 Структура пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами	43
1.3.3 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами	48
Выводы из литературного обзора и постановка задачи	53
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ</b>	<b>54</b>
2.1 Метод постоянного фототока для измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения	56

2.2 Анализ спектров комбинационного рассеяния двухфазных пленок гидрогенизированного кремния	58
--	----

### **ГЛАВА 3. ПРОТОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ 61**

3.1 Исследованные образцы	61
3.2 Структура пленок pc-Si:H	61
3.3 Электрические и фотоэлектрические свойства пленок pc-Si:H	63
3.3 Влияние атмосферы воздуха на электрические свойства пленок pc-Si:H	71
3.4 Фотолюминесценция пленок pc-Si:H	74
Выводы	76

### **ГЛАВА 4. ПОЛИМОРФНЫЙ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ 77**

4.1 Исследованные образцы	77
4.2 Общие особенности исследованных пленок pm-Si:H	79
4.3 Влияние технологических параметров на электрические, оптические и фотоэлектрические свойства пленок pm-Si:H	84
4.3.1 Влияние давления газов в реакционной камере на свойства пленок pm-Si:H	84
4.3.2 Влияние температуры подложки на свойства пленок pm-Si:H	87
4.3.3 Влияние тетрафторида кремния (SiF <sub>4</sub> ) в смеси газов-прекурсоров на свойства пленок pm-Si:H	90
4.3.4 Влияние толщины пленок pm-Si:H на их электрофизические и фотоэлектрические параметры	93
Выводы	94

### **ГЛАВА 5. МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК a-Si:H ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ 96**

5.1 Исследованные образцы	98
5.2 Структура пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением	99
5.2.1 Кристаллизация пленок a-Si:H фемтосекундным лазерным излучением	99
5.2.2. Спалляция пленок a-Si:H под действием фемтосекундного лазерного излучения	105

5.2.3. Периодические структуры на поверхности пленок a-Si:H, сформированные под действием фемтосекундного лазерного излучения	108
5.2.4 Оксидация пленок a-Si:H под действием фемтосекундного лазерного излучения	109
5.3 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами	114
5.3.1 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H, кристаллизованных фемтосекундными лазерными импульсами	114
5.3.1.1 Исследование изменения концентрации водорода в пленках a-Si:H под действием фемтосекундной лазерной обработки	121
5.3.1.2 Влияние концентрации водорода в исходных пленках a-Si:H на фотоэлектрические свойства лазерно-модифицированных пленок	126
5.3.1.3 Пост-гидрогенизация пленок a-Si:H, кристаллизованных фемтосекундными лазерными импульсами	130
5.4 Фотоэлектрические и оптические свойства лазерно-модифицированных пленок a-Si:H, содержащих периодические поверхностные структуры	136
5.5 Оптические свойства пленок a-Si:H, оксидированных в процессе фемтосекундной лазерной обработки	138
Выводы	139
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ</b>	<b>141</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>144</b>

# Введение

**Актуальность темы.** В последние десятилетия во всем мире наблюдается интенсивное развитие тонкопленочной солнечной энергетики. Одним из основных материалов, используемых в тонкопленочных солнечных элементах (СЭ) и обеспечивших существенное снижение стоимости ватта выработанной мощности, является аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H). Интерес к пленкам a-Si:H связан в первую очередь с низкой стоимостью материала, высоким значением коэффициента поглощения в видимой области и совместимостью технологии получения этого материала с технологиями создания приборов больших площадей. Наиболее существенным недостатком a-Si:H является деградация его фотоэлектрических параметров под действием длительного освещения (эффект Стеблера-Вронского).

Нанокристаллический гидрогенизированный кремний (nc-Si:H), представляющий собой двухфазный материал, состоящий из матрицы аморфного кремния с включениями кристаллического кремния нанометрового размера, так же является широко используемым материалом в тонкопленочной солнечной энергетике и электронике. По сравнению с a-Si:H, пленки nc-Si:H обладают высокой подвижностью носителей заряда и стабильностью параметров при световом воздействии. В тоже время, nc-Si:H характеризуется низким коэффициентом поглощения в области видимого света по сравнению с аморфным кремнием. Однако использование тандемных структур на основе a-Si:H и nc-Si:H в качестве активных слоев солнечного элемента позволяет существенно расширить его спектр поглощения. Этим определяется высокое значение КПД таких СЭ, получивших название «микроморфных», по сравнению с КПД СЭ на основе a-Si:H или nc-Si:H.

На данный момент, основные работы в области тонкопленочной фотовольтаики ведутся в направлении поисков новых двухфазных материалов и формировании новых структур, перспективных для создания дешевых и эффективных тонкопленочных солнечных элементов. В частности, идет поиск материалов, близких по характеристикам к a-Si:H, однако отличающихся более высокой стабильностью по отношению к длительному освещению. К таким материалам относятся протокристаллический (pc-Si:H) и полиморфный (pm-Si:H) гидрогенизированный кремний.

Основным методом получения пленок a-Si:H и nc-Si:H является разложение смеси силана и водорода в плазме тлеющего разряда. При отсутствии или малых концентрациях

водорода в газовой смеси полученная пленка имеет аморфную структуру. Увеличение концентрации водорода в смеси ведет к увеличению объемной доли кристаллической фазы в пленке. Материал, соответствующий переходным от  $a\text{-Si:H}$  к  $nc\text{-Si:H}$  условиям осаждения, получил название протокристаллического кремния. В его структуре присутствует малая доля кремниевых нанокристаллов, расположенных вблизи поверхности пленки. Замена слоев  $a\text{-Si:H}$  на  $pc\text{-Si:H}$  в солнечных элементах позволяет добиться увеличения стабильности параметров прибора при длительном освещении. Поэтому изучение фотоэлектрических характеристик пленок  $pc\text{-Si:H}$ , а так же влияние на них освещения, представляет большой интерес. Кроме того, важной задачей является поиск простых и неразрушающих методов детектирования наличия малой доли кристаллических включений в структуре  $a\text{-Si:H}$ .

Помимо  $pc\text{-Si:H}$  в последние годы внимание исследователей привлекает к себе, так называемый, полиморфный гидрогенизированный кремния ( $pm\text{-Si:H}$ ).  $pm\text{-Si:H}$ , так же как и  $pc\text{-Si:H}$ , состоит из матрицы аморфного кремния с включением малой доли нанокристаллов кремния. Однако в пленках  $pm\text{-Si:H}$  нанокристаллы размером 1-5 нм распределены равномерно по всему объему пленки. Это достигается благодаря подбору параметров осаждения пленок, при которых образование кристаллитов/кластеров кремния происходит в газовой среде в реакционной камере, а не на поверхности растущей пленки. Пленки  $pm\text{-Si:H}$  обладают повышенной стабильностью при световых воздействиях и лучшими электронными свойствами по сравнению с  $a\text{-Si:H}$ . Причины данного улучшения свойств пленок гидрогенизированного кремния на данный момент остаются неясными. Этим определяется необходимость исследования пленок  $pm\text{-Si:H}$ , в частности их фотоэлектрических свойств. Кроме того представляется важным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения исследование влияния параметров осаждения этого нового материала на его структуру и электрические, фотоэлектрические и оптические свойства.

Среди различных методик формирования слоев двухфазного кремния в качестве одного из наиболее технологичных методов рассматривается лазерный отжиг пленок аморфного кремния. Было показано, что при лазерном отжиге происходит не только кристаллизация материала, но также изменяется морфология поверхности пленки. Это приводит к существенному увеличению поглощения падающего на поверхность пленки света. Помимо этого технология лазерной модификации  $a\text{-Si:H}$  позволяет контролируемым образом формировать структуры на поверхности пленки, что также может приводить к увеличению поглощения падающего на пленку света. Отмеченные особенности лазерной кристаллизации

позволяют использовать данный метод для увеличения КПД тонкопленочных солнечных элементов.

В последние годы появились работы, в которых для кристаллизации a-Si:H используется интенсивное фемтосекундное лазерное излучение. Значительный интерес к использованию фемтосекундных лазерных импульсов связан с фундаментальным отличием в данном случае процессов поглощения излучения и механизмов изменения структуры материала по сравнению с соответствующими процессами в случае режимов облучения в нано- и пикосекундном диапазонах длительностей импульса. Отличие состоит в том, что многофотонное нелинейное оптическое поглощение в этом случае приводит к возникновению в полупроводнике чрезвычайно неравновесного состояния электронной подсистемы. Проведенные расчеты указывают на то, что возбуждение более 10% валентных электронов должно вызывать «нетермическое размягчение» структуры без изменения температуры решетки. При этом возможна нетермическая модификация структуры материала, если время эмиссии фононов возбужденной электронной подсистемой больше длительности лазерного импульса, что справедливо для фемтосекундных импульсов. В большинстве работ, посвященных фемтосекундной лазерной кристаллизации, изучалось изменение структуры пленок аморфного гидрогенизированного кремния, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению. Однако в настоящее время практически отсутствуют данные об особенностях изменения электрических и фотоэлектрических свойств пленок гидрогенизированного аморфного кремния, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением, а также процессах, определяющих в них эти свойства. При этом помимо чисто научного интереса, данные параметры определяют эффективность использования материала для фотопреобразования.

Таким образом, представленная диссертационная работа посвящена исследованию новых тонкопленочных материалов на основе двухфазного гидрогенизированного кремния: протокристаллического кремния, полиморфного кремния и нанокристаллического кремния, полученного фемтосекундной лазерной кристаллизацией пленок a-Si:H. Основное внимание в работе уделено изучению электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок и их корреляции со структурой материала.

**Цель настоящей диссертационной работы** состоит в установлении электронных процессов, определяющих оптические, электрические и фотоэлектрические свойства

двухфазных пленок гидрогенизированного кремния, а так же в выявлении влияния особенностей структуры пленок на данные процессы.

**Основные научные задачи работы:**

1. Проведение систематических исследований спектральных зависимостей коэффициента оптического поглощения, проводимости и фотопроводимости пленок a-Si:H, содержащих малую долю кристаллических включений. Определение влияния на данные характеристики изменения структуры материала путем варьирования условий его получения.
2. Изучение влияния предварительного длительного освещения на проводимость, фотопроводимость и поглощение пленок протокристаллического и полиморфного гидрогенизированного кремния.
3. Определение влияния нанокристаллических кремниевых включений в аморфной кремниевой матрице на механизмы генерации, переноса и рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках двухфазного гидрогенизированного кремния.
4. Исследование механизмов модификации структуры пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами. Определение влияния условий лазерной обработки пленок на объемную долю кристаллической фазы в их структуре и изменение морфологии их поверхности.
5. Исследование влияния структурных изменений, вызванных фемтосекундной лазерной обработкой пленок a-Si:H, на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированных пленок.
6. Установление влияния процедуры пост-гидрогенизации пленок a-Si:H, кристаллизованных лазерными импульсами, на концентрацию водорода в пленках и их фотоэлектрические характеристики.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач использовались методы структурного анализа (атомно-силовая, электронная и оптическая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), оптические методы (спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектры фотолюминесценции), электрические и фотоэлектрические методы (измерение темновой и фотопроводимости, их температурных зависимостей; измерение спектральных зависимостей коэффициента поглощения методом постоянного фототока).



**Научная новизна.** В результате проведенных в диссертационной работе исследований получен ряд новых научных результатов по структурным, электрическим, фотоэлектрическим и оптическим свойствам пленок двухфазного гидрогенизированного кремния:

1. Обнаружен эффект температурного гашения фотопроводимости при освещении пленок  $pc-Si:H$  излучением с энергией кванта, меньшей ширины щели подвижности  $a-Si:H$ . Обнаружено уменьшение коэффициента поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области энергий квантов 1.2 - 1.5 эВ после освещения пленок  $pc-Si:H$  монохроматическим светом.
2. Показано, что пленки  $pm-Si:H$  содержат кремниевые нанокристаллы, концентрация которых в аморфной матрице зависит от условий получения  $pm-Si:H$ . Обнаружено, что наличие и увеличение малой доли нанокристаллических включений в пленках  $pm-Si:H$ , влияет на фотоэлектрические свойства пленок, в частности, вызывает увеличение коэффициента поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области  $h\nu = 1,2-1,5$  эВ.
3. Обнаружено, что увеличение температуры подложки при получении  $pm-Si:H$  приводит к уменьшению эффекта фотоиндуцированного изменения электрических и фотоэлектрических параметров пленок и, соответственно, к увеличению стабильности их характеристик.
4. Показано, что облучение пленок  $a-Si:H$  фемтосекундными лазерными импульсами позволяет контролируемым образом проводить кристаллизацию пленок. Выбор условий лазерной обработки позволяет изменять объемную долю кристаллических включений и их распределение по толщине пленки.
5. Показано влияние условий фемтосекундного лазерного облучения на морфологию текстурированной поверхности, возникающей при лазерной кристаллизации  $a-Si:H$ . Продемонстрирована возможность формирования периодических поверхностных наноструктур путем облучения  $a-Si:H$  импульсами с длительностью 300 фс и длиной волны в области прозрачности материала.
6. Показано, что кристаллизация пленок  $a-Si:H$  фемтосекундными лазерными импульсами приводит к существенному увеличению их темновой проводимости и слабому немонотонному изменению фотопроводимости. Показано, что малый вклад в фотопроводимость модифицированных пленок сформированных нанокристаллов связан с

их дегидрогенизацией в процессе модификации структуры материала. Продемонстрирована возможность частичного восстановления концентрации водорода в облученных пленках путем их пост-гидрогенизации.

**Основные положения, выносимые на защиту.** В рамках проведенных исследований получены следующие основные результаты, выносимые на защиту:

1. Для пленок гидрогенизированного кремния с протокристаллической структурой наблюдается эффект температурного гашения фотопроводимости при возбуждении пленок излучением с энергией кванта, меньшей ширины щели подвижности  $a\text{-Si:H}$ . Для данных пленок так же характерно уменьшение поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области энергий квантов 1.2-1.5 эВ после предварительного освещения межзонным монохроматическим светом. Оба эффекта связаны с вкладом нанокристаллов кремния в полную фотопроводимость двухфазного материала.
2. Наличие малой доли нанокристаллических включений в пленках  $pm\text{-Si:H}$ , не приводящее к существенному изменению спектров комбинационного рассеяния света, вызывает увеличение коэффициента поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области  $h\nu = 1.2-1.5$  эВ.
3. Увеличение температуры подложки при получении  $pm\text{-Si:H}$  приводит к уменьшению эффекта фотоиндуцированной деградации параметров сформированных пленок. Этот результат обусловлен уменьшением концентрации атомов водорода в структуре пленок, полученных при более высокой температуре.
4. Облучение пленок  $a\text{-Si:H}$  фемтосекундными лазерными импульсами позволяет контролируемым образом проводить кристаллизацию пленок. Объемная доля кристаллической фазы полученного материала, а так же ее распределение по толщине пленок, контролируется параметрами получения и обработки пленок, в частности длиной волны и плотностью энергии лазерного облучения.
5. Лазерная кристаллизация пленок  $a\text{-Si:H}$  сопровождается текстурированием их поверхности, морфология которой определяется условиями облучения пленок. В частности, облучение пленок может приводить к формированию периодических поверхностных структур, приводящих к высокой поляризационной чувствительности пленок.
6. Кристаллизация пленок  $a\text{-Si:H}$  фемтосекундными лазерными импульсами приводит к изменению величины темновой проводимости на 3-5 порядков, изменения

фотопроводимости существенно менее выраженные. Малый вклад возникших нанокристаллов в фотопроводимость модифицированных пленок связан с их дегидрогенизацией в процессе модификации структуры материала.

**Практическая ценность работы.** Полученные в работе данные об электрических и фотоэлектрических параметрах пленок протокристаллического и полиморфного кремния, их корреляции со структурой пленок, а так же данные об их изменении под действием длительного освещения, могут быть использованы для создания тонкопленочных оптоэлектронных приборов, в частности, активных слоев солнечных элементов. Полученные данные о влиянии условий получения материалов на их фотоэлектрические характеристики позволяют определить оптимальные условия осаждения пленок для формирования эффективных оптоэлектронных структур. Отмеченные в работе особенности фотопроводимости пленок  $pm\text{-Si:H}$  и  $pc\text{-Si:H}$ , связанные с присутствием нанокристаллических включений в структуре этих материалов, могут быть использованы для детектирования наличия малой доли нанокристаллов в пленках.

Полученные в работе данные об изменении структуры, проводимости, фотопроводимости и оптического поглощения пленок  $a\text{-Si:H}$  в результате его облучения фемтосекундными лазерными импульсами могут быть использованы при создании тонкопленочных полупроводниковых приборов на основе аморфного и нанокристаллического кремния и увеличения эффективности их работы. Обнаруженная поляризационная чувствительность пленок с периодическими поверхностными структурами, сформированными в результате лазерной обработки пленок  $a\text{-Si:H}$ , может быть использована для записи информации в данных полупроводниковых материалах.

**Обоснованность и достоверность** полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов и согласованностью данных, полученных различными методами. Результаты исследований обсуждались на семинарах и докладывались на профильных конференциях по проблемам, связанным с тематикой диссертационной работы.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях, в том числе: 3 Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (Рязань, Россия), VIII и IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2012, 2014), VII и VIII школа молодых ученых и специалистов

«Кремний-2011» и «Кремний-2012» (Москва, Россия), IX и X Курчатовская молодежная научная школа (Москва, Россия, 2011, 2012), Научная конференция «Ломоносовские чтения - 2012» (Москва, Россия), Week of doctoral students (Прага, Чехия, 2013), International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and International conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2013, Москва, Россия), XI Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург, Россия, 2014), SPIE Photonics Europe 2014 (Брюссель, Бельгия), International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors 2015 (Аахен, Германия).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 38 работ (в том числе 15 статей в списке изданий, рекомендованных ВАК).

**Личный вклад автора.** В основу диссертации легли результаты исследований, проведенные автором в период 2010 – 2015 г.г. на кафедре полупроводников физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Автор внес определяющий личный вклад в выполненную работу: участвовал в формировании задач исследований, интерпретации и обсуждении полученных результатов; выполнил комплекс работ по исследованию структуры, электрических, фотоэлектрических и оптических свойств двухфазных пленок гидрогенизированного кремния.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, иллюстрирована 81 рисунком, содержит 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 178 ссылок. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, содержащего основные результаты и выводы, и списка литературы.

**Содержание диссертации.** В первой главе представлены литературные данные о способах получения, структуре, электрических, фотоэлектрических и оптических свойствах пленок a-Si:H и двухфазных пленок гидрогенизированного кремния. Под двухфазными пленками понимаются пленки гидрогенизированного кремния, состоящие из аморфной матрицы, содержащей нанокристаллы кремния. Имеющиеся литературные данные для пленок двухфазного гидрогенизированного кремния в первой главе рассматриваются по отдельности в зависимости от объемной доли кристаллических включений ( $f_c$ ): нанокристаллический кремний ( $f_c > 10\%$ ), протокристаллический и полиморфный кремний ( $f_c < 10\%$ ). Так же в этой главе приводятся литературные данные о механизмах кристаллизации пленок a-Si:H лазерными импульсами нано- и фемтосекундной длительности и свойствах полученного лазерно-модифицированного материала.

Основные методики, использованные в работе для исследования структуры, электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок двухфазного кремния, описаны во второй главе.

Основные результаты работы и их обсуждение изложены в третьей, четвертой и пятой главах. 3 глава посвящена исследованию структуры и свойств пленок протокристаллического гидрогенизированного кремния. Структура пленок исследовалась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Анализ температурных зависимостей темновой и фотопроводимости, спектральных зависимостей коэффициента поглощения, измеренного методом постоянного фототока, и фотолюминесцентных свойств пленок позволил определить влияние наличия малой доли нанокристаллических включений в аморфной матрице на свойства пленок протокристаллического кремния.

В главе 4 описаны проведенные исследования структуры и свойств полиморфного гидрогенизированного кремния (pm-Si:H). Спектроскопия КРС и просвечивающая электронная микроскопия использовались для идентификации структуры пленок pm-Si:H. ЭПР спектроскопия использовалась для изучения парамагнитных центров в структуре пленок. Варьирование условий получения пленок pm-Si:H позволило определить влияние температуры подложки, толщины пленок, а так же давления и состава газовой смеси при их получении на структуру и фотоэлектрические свойства пленок, в том числе на стабильность параметров pm-Si:H под действием длительного освещения.

Глава 5 посвящена изучению пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Спектроскопия КРС, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оптическая, атомно-силовая и растровая электронная микроскопия были использованы для характеристики структуры облученных пленок. Это позволило исследовать процессы кристаллизации, спалляции и оксидации пленок под действием лазерного облучения, а так же проследить изменение морфологии поверхности образцов. Измерения температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости исследованных пленок, а так же спектральных зависимостей коэффициента поглощения позволило охарактеризовать фотоэлектрические свойства двухфазного материала, полученного в ходе лазерной обработки. Последняя часть главы посвящена исследованию изменения концентрации водорода в пленках a-Si:H под действием лазерного облучения.

В заключении сформулированы основные результаты работы и выводы.

# Глава 1. Литературный обзор

Данная глава диссертационной работы посвящена обзору литературных данных о пленках гидрогенизированного кремния.

В первой части обзора описаны основные особенности неупорядоченных полупроводниковых материалов, в частности, аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H).

Вторая часть литературного обзора посвящена двухфазным пленкам, состоящим из матрицы a-Si:H и нанокристаллов кремния. Здесь будет рассказано о структуре и свойствах материалов, исследованию которых посвящена основная часть диссертационной работы, а так же о связанных с данными материалами нерешенных проблемах. Эта часть поделена на три раздела. Первый из них посвящен нанокристаллическому кремнию (nc-Si:H), доля кристаллической фазы в структуре которого превышает 10%. Во втором и третьем разделах будет рассказано об известных на данный момент свойствах протокристаллического (pc-Si:H) и полиморфного (pm-Si:H) кремния. Оба материала представляют собой аморфную кремниевую матрицу с включением малой доли нанокристаллов кремния. Оба материала обладают улучшенными электронными свойствами и более высокой стабильностью характеристик по сравнению с пленками аморфного кремния. В заключительной части литературного обзора приведены данные о пленках двухфазного нанокристаллического кремния, полученных при помощи фемтосекундной лазерной кристаллизации a-Si:H.

## 1.1 Аморфный гидрогенизированный кремний

В 70х годах двадцатого века работы У. Спира и П. Ле Комбера положили начало широкому исследованию аморфных тетраэдрических полупроводников [1,2]. В 1973 г. ученые обнаружили, что пленки аморфного кремния, получаемые путем разложения моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) в плазме тлеющего разряда, обладают электронными свойствами, нехарактерными для негидрогенизированного аморфного кремния. В 1975 г. они отметили, что свойства пленок a-Si:H можно изменять в широких пределах путем контролируемого введения в газовую фазу небольших добавок диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  или фосфина  $\text{PH}_3$ . Уже в 1976 г. Д. Карлсоном и К. Вронски были впервые созданы солнечные элементы (СЭ) на основе a-Si:H. Их КПД составлял только 2,4%, однако с их создания началось активное развитие в области аморфных полупроводников [3–8]. Впервые солнечный элемент на основе a-Si:H,

имевший конструкцию *p-i-n*-структуры, был изготовлен в 1980 г. группой ученых под руководством Й. Хамакавы. В том же году фирма «Sanyo» впервые использовала СЭ на основе а-Si:H в коммерческих целях для питания ручных калькуляторов.

Ключевыми достоинствами а-Si:H являются более высокие поглощение и фоточувствительность в области солнечного спектра по сравнению монокристаллическим кремнием. Это позволяет использовать тонкие фоточувствительные слои для создания солнечных элементов, что существенно снижает их конечную стоимость. Кроме того тонкие пленки а-Si:H могут быть получены практически на любых подложках, в том числе гибких, и позволяют создавать устройства больших площадей. Дополнительным плюсом является радиационная устойчивость материала, обеспечивающая стабильную работу приборов в условиях воздействия жесткого ионизирующего излучения.

### 1.1.1 Способы получения и структура пленок а-Si:H

Аморфный гидрогенизированный кремний представляет собой цепочку ковалентных связей Si-Si и Si-H. Однако, в отличие от кристаллического кремния, в расположении атомов материала отсутствует дальний порядок.

Основным способом получения нелегированных пленок а-Si:H является плазмохимическое разложение силана (SiH<sub>4</sub>) или его смеси с инертными газами (plasma enhanced chemical vapor deposition — PECVD) в тлеющем разряде. В настоящий момент существует большое количество технологий получения пленок аморфного гидрогенизированного кремния, а именно: радио-частотное (13,56 МГц) и высокочастотное плазмохимическое разложение силана (RF- и VHF-PECVD) [9,10], микроволновое химическое осаждение (MWCVD) [11], химическое осаждение с использованием электронного циклотронного резонанса (ECRCVD) [12], химическое осаждение, использующее высокотемпературное разложение моносилана (hot wire CVD – HWCVD) [13] и другие. Несмотря на большое количество отличий в процессах осаждения, свойства материалов, полученных указанными методами, очень похожи. Это связано с низкими температурами осаждения и присутствием атомов водорода в пленках, полученных всеми указанными методами.

Аморфная природа материала приводит к наличию пор и оборванных связей в структуре а-Si:H. Типичная концентрация дефектов в пленках а-Si:H приборного качества составляет  $10^{15}$ - $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. [14]. Для сравнения в негидрогенизированном аморфном кремнии,

полученном при распылении кремниевой мишени, плотность дефектов составляет  $10^{19}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, то есть примерно на 4 порядка выше. Значительное уменьшение концентрации дефектов в a-Si:H связано с введением в кремниевую структуру атомов водорода, которые пассивируют оборванные связи. Это оказывает значительный эффект на оптоэлектрические свойства пленок, так как электронные состояния, связанные с оборванными связями, являются основными рекомбинационными центрами в a-Si:H. Содержание водорода в пленках a-Si:H варьируется от 4 до 40 ат. % в зависимости от условий осаждения пленок.

### 1.1.2 Плотность состояний в пленках a-Si:H

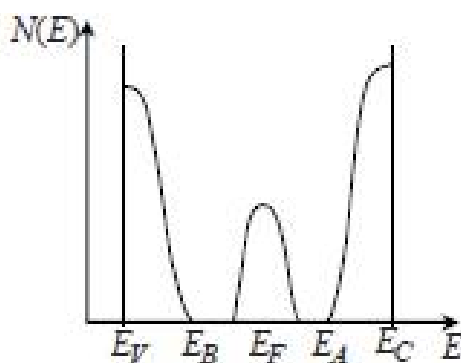
Несмотря на отсутствие в настоящий момент времени единой теории некристаллических материалов, многие их оптические и фотоэлектрические свойства могут быть объяснены, исходя из представлений о зонном распределении энергетических состояний в аморфных полупроводниках [3]–[8], [15]. Однако отсутствие дальнего порядка в аморфных материалах делает невозможным применение зонной теории, разработанной для кристаллов. В начале 50-х годов А.Ф. Иоффе сформулировал эмпирическое правило, из которого следует, что за полупроводниковые свойства в материалах отвечает ближний порядок. Сохранение ближнего порядка в неупорядоченных полупроводниках объясняет зонный характер распределения в них энергетических состояний.

Аморфные материалы, так же как кристаллические полупроводники, имеют делокализованные состояния, благодаря которым электроны и дырки могут свободно перемещаться. Однако отсутствие дальнего порядка приводит к тому, что длина свободного пробега носителей заряда в аморфном материале значительно меньше, чем в кристаллическом. Когда длина свободного пробега, зависящая от энергии, становится сравнимой с межатомным расстоянием, носители заряда локализуются.

Конкретные расчеты и оценки реальных неупорядоченных систем были проведены в работах Мотта [4,6,8,16]. Согласно идеям Мотта, в неупорядоченных полупроводниках должны существовать хвосты локализованных состояний на краях валентной зоны и зоны проводимости, а также граничные энергии, разделяющие локализованные состояния от делокализованных [16]. На основе этих исследований было разработано несколько моделей структуры энергетических зон в неупорядоченных полупроводниках. Согласно Мотту и Дэвису, хвосты локализованных состояний довольно узкие и распространяются в запрещенную зону на несколько десятых долей электронвольта (рис. 1). Уровень Ферми



закрепляется в узкой зоне уровней, расположенных вблизи середины запрещенной зоны и обязанных своим происхождением дефектам случайной сетки атомов, т. е. оборванным связям, вакансиям и т. д. Наличие хвостов зон обусловлено разупорядочением структуры, с повышением степени разупорядочения аморфного полупроводника плотность состояний в хвостах зон увеличивается. Плотность состояний в хвостах зон в модели Мотта–Дэвиса имеет экспоненциальное распределение; пик глубоких состояний, соответствующих дефектам, описывается гауссовым распределением.



*Рис. 1 Распределение плотности состояний в запрещенной зоне аморфного полупроводника, согласно модели Мотта–Дэвиса:  $E_B$ – $E_V$  – ширина хвоста валентной зоны,  $E_C$ – $E_A$  – ширина хвоста зоны проводимости.*

### 1.1.3. Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H

Пленки a-Si:H проявляют полупроводниковые свойства, и имеют оптическую ширину запрещенной зоны около 1.8 эВ (при содержании водорода в 20%). Материал демонстрирует хорошую фоточувствительность, и может быть легирован фосфором и бором [17].

Наличие локализованных состояний в запрещенной зоне аморфных полупроводников приводит к низким значениям подвижности носителей заряда. Подвижность электронов в a-Si:H составляет  $\sim 10$  см<sup>2</sup>/В·с и примерно на два порядка превышает дырочную подвижность (см. например [18]). Электроны и дырки могут перемещаться по локализованным состояниям только в том случае, если они получают дополнительную энергию. В результате отношение подвижностей носителей заряда по делокализованным и локализованным состояниям превышает три порядка. Поэтому диапазон энергий от  $E_V$  до  $E_C$  называется в аморфных полупроводниках щелью подвижности. Именно этот аналог запрещенной зоны, энергетической щели в кристаллических полупроводниках, и обеспечивает наличие

полупроводниковых свойств у аморфных материалов. В кристалле оптическая и электрическая энергетические зоны близки друг другу. В аморфном материале электронные свойства определяются щелью подвижности, а оптические свойства связаны с оптической щелью, которая обычно меньше щели подвижности приблизительно на 50–100 мэВ [16].

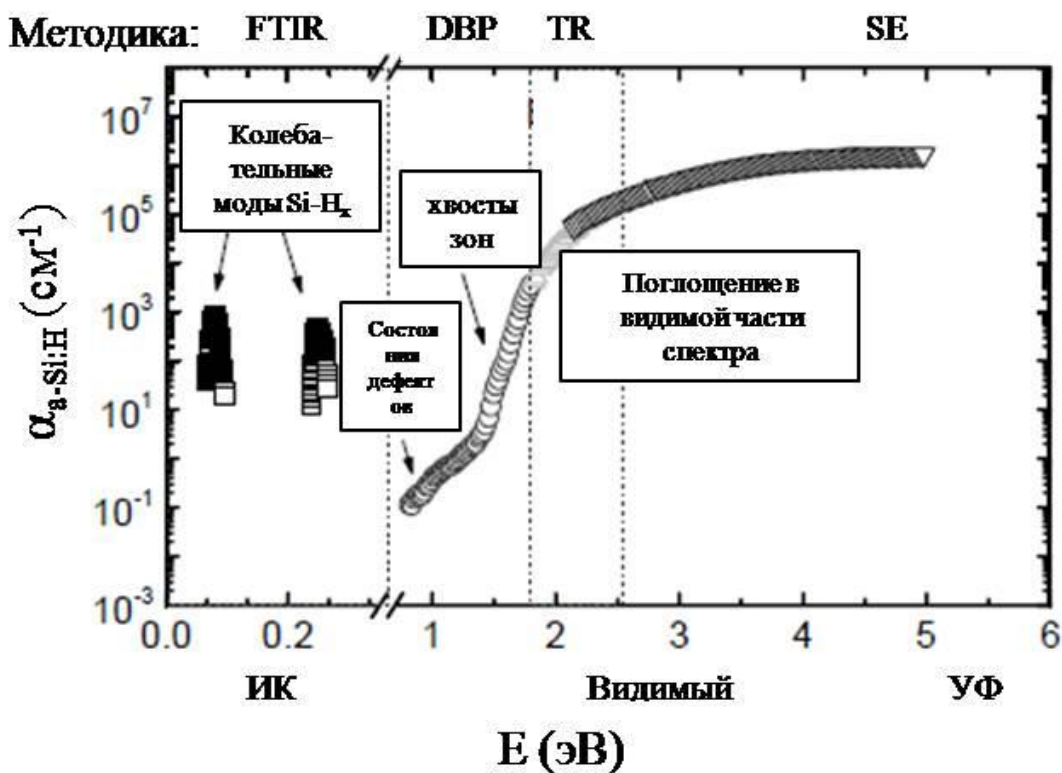


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок *a-Si:H*, полученная различными оптическими и фотоэлектрическими методами, такими как ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием (FTIR), измерение фотопроводимости с двойной подсветкой (DBP), измерение оптического поглощения и пропускания (TR) и спектроскопической эллипсометрии (SE). [19]

На рисунке 2 показано изменение коэффициента поглощения в *a-Si:H* в широком спектральном диапазоне [19]. На спектре можно видеть характерное поглощение, связанное с колебаниями Si-H связей, объемными дефектами, щелью подвижности и хвостами зон. Из-за разупорядочения структуры и наличия в ней водорода аморфный гидрогенизированный кремний существенно отличается по оптическим свойствам [3]–[8], [20] от кристаллического кремния (см. пункт. 1.2.1.3).

Собственное поглощение имеет большое значение для характеристики аморфных полупроводников, поскольку оно определяет фотоэлектрические свойства материала в видимой области спектра, а значит, эффективность солнечных элементов и чувствительность

фотоприемников на их основе. В отличие от c-Si край поглощения в аморфных полупроводниках не имеет резкой границы. В случае аморфного гидрогенизированного кремния в области края поглощения наблюдается экспоненциальный рост коэффициента поглощения  $\alpha$ , для которого выполняется эмпирическое соотношение:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_0) \quad (1)$$

где  $\alpha_0$  — предэкспоненциальный фактор;  $h\nu$  — энергия фотона;  $E_0$  — энергия Урбаха, характеризующая хвосты зон. Вблизи края поглощения преобладают оптические переходы с участием экспоненциально распределенных состояний хвостов зон. При этом величина энергии Урбаха в a-Si:H, как правило, определяется хвостом валентной зоны, плотность состояний в котором значительно выше, чем в хвосте зоны проводимости [21]. Нелегированные пленки a-Si:H, полученные при оптимальных условиях осаждения, характеризуются минимальными значениями параметра Урбаха  $E_0$  (около 50 мэВ).

В настоящее время установлено, что оборванные связи в a-Si:H влияют на процессы захвата и рекомбинации носителей заряда. При этом показано, что оборванные связи в нелегированном a-Si:H находятся в незаряженном состоянии. Для аморфного кремния была получена корреляция между распределением плотности состояний в щели подвижности и спектральной зависимостью коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  в области энергий, меньших ширины щели подвижности. В частности, было получено линейное соотношение между плотностью состояний дефектов типа оборванных связей и величиной поглощения в «дефектной» области спектра ( $h\nu < 1.2$  эВ). Таким образом, измерение коэффициента оптического поглощения a-Si:H в данной области спектра позволяет определять качество рассматриваемого материала.

Одним из основных недостатков a-Si:H является фотоиндуцированная деградация параметров пленок под действием межзонного освещения (Staebler-Wronski effect - SWE) [22]. Длительное освещение a-Si:H приводит к возникновению метастабильных дефектов типа оборванных связей в структуре пленок, которые могут быть «отожжены» при нагреве пленок примерно до 160-180 °С. Несмотря на большое количество моделей, предложенных для объяснения SWE, до настоящего момента механизм эффекта остается неясен [14,23,24]. Можно отметить, что многие исследователи сходятся во мнении, что движение атомов водорода играет ключевую роль в образовании метастабильных оборванных связей [24]. Насыщение эффекта SWE при длительном освещении солнечных элементов на основе a-Si:H

приводит к уменьшению их КПД до 30% от исходного значения. Поэтому поиск способов уменьшить влияния эффекта SWE на свойства материала остается важной задачей.

## 1.2 Двухфазные пленки гидрогенизированного кремния

Одним из перспективных материалов тонкопленочной оптоэлектроники является нанокристаллический гидрогенизированный кремний (nc-Si:H). nc-Si:H — двухфазный материал, состоящий из матрицы аморфного кремния и нанокристаллов кремния. Высокий интерес к изучению физических свойств nc-Si:H связан с перспективами использования материала для создания солнечных элементов и активных слоев матриц тонкопленочных транзисторов для управления жидкокристаллическими дисплеями. В значительной степени это определяется тем, что в отличие от пленок a-Si:H, в пленках nc-Si:H не наблюдается фотоиндуцированное изменение электрических и фотоэлектрических параметров. Подвижность носителей заряда в nc-Si:H существенно выше, чем в a-Si:H, однако поглощение и фоточувствительность в области видимого света в nc-Si:H значительно ниже.

Впервые пленки nc-Si:H были получены в 1975 году методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Выше уже отмечалось, что этот метод широко используется так же для получения пленок a-Si:H. Совместимость технологий получения пленок nc-Si:H и a-Si:H делает возможным создание тандемных структур на основе этих материалов. Данная технология СЭ с двумя активными слоями получила название «микроморфных» солнечных модулей. Использование двух поглощающих слоев позволяет существенно расширить спектр поглощаемого солнечного излучения, а следовательно, и увеличить КПД солнечного элемента.

Оптические и электрофизические свойства nc-Si:H существенно отличаются от свойств монокристаллического и аморфного гидрогенизированного кремния. Это связано со спецификой структуры nc-Si:H, который состоит из нанокристаллов Si, размерами от единиц до десятков нанометров, расположенных в аморфной матрице. Изменение технологических параметров получения nc-Si:H позволяет изменять как размеры нанокристаллов, так относительное соотношение аморфной и кристаллической фаз. Это, в свою очередь, позволяет изменять в широких пределах оптические и электрические свойства данного материала. Структурные, электрические и оптические свойства nc-Si:H с высокой объемной долей кристаллической фазы (> 10%) относительно хорошо исследованы. Основные сведения о свойствах данных пленок будут приведены в первой части текущего раздела литературного

обзора.

В последние годы высокий интерес вызывают двухфазные пленки гидрогенизированного кремния, объемная доля кристаллической фазы в которых не превышает несколько процентов. Такие пленки получили название протокристаллического кремния (pc-Si:H). Пленки pc-Si:H получают в технологических условиях, соответствующий границе фазового перехода от a-Si:H к nc-Si:H.

На данный момент нелегированный протокристаллический кремний считается наиболее перспективным кремниевым материалом для тонкопленочной солнечной энергетики [25, 26]. При низких температурах осаждения ( $T_S < 100^\circ\text{C}$ ) использование pc-Si:H в качестве поглощающего слоя принципиально для получения СЭ с приемлемой эффективностью [27]. Низкие температуры осаждения необходимы при использовании нетугоплавких материалов в качестве подложек для солнечных элементов. В случае высоких температур осаждения ( $T_S > 200^\circ\text{C}$ ) замена a-Si:H на pc-Si:H так же приводит к увеличению КПД солнечного элемента, однако это увеличение более плавное по сравнению с предыдущим случаем [28].

Основным фактором, определяющим преимущества pc-Si:H перед a-Si:H, является стабильность характеристик материала под действием межзонного освещения. В протокристаллическом кремнии наблюдается эффект Стеблера-Вронского, описанный выше для a-Si:H, однако, деградация параметров происходит быстрее, а стабилизированное (после деградации) значение эффективности СЭ отличается от исходного не более, чем на 10% [29].

Для эффективного применения полупроводникового материала в промышленности важным фактором является возможность создавать пленки при высокой скорости осаждения. Известно, что для повышения скорости осаждения пленок при плазмохимическом разложении моносилана и водорода (PECVD метод) необходимо увеличивать давление газов в реакционной камере и мощность разряда. Лимитирующим фактором на этом пути является образование кремниевого «порошка» в плазме в реакционной камере, который осаждается на подложку. В тоже время, группой P. Rosa i Cabarcos было показано [30], что в условиях, близких к условиям начала образования «порошка», формируется новый двухфазный материал, который назвали полиморфным гидрогенизированным кремнием (pm-Si:H).

Полиморфный гидрогенизированный кремний, как и описанный выше pc-Si:H, состоит из аморфной кремниевой матрицы с включением малой доли нанокристаллов и/или кластеров кремния. Однако в случае pm-Si:H, нанокристаллы формируются не на поверхности растущей пленки, а в газовой фазе и, вследствие этого, равномерно распределяются по толщине пленки

[31].

Согласно [32,33],  $\mu\text{-Si:H}$  обладает существенно меньшей плотностью состояний в щели подвижности и улучшенными параметрами, характеризующими перенос носителей заряда, по сравнению с  $\text{a-Si:H}$ . При этом была отмечена возможность получения  $\mu\text{-Si:H}$  при больших (до 20 А/с) скоростях осаждения. Такие пленки обладают фотоэлектрическими свойствами сравнимыми или превосходящими свойства  $\text{a-Si:H}$  как сразу после их получения, так и после фотоиндуцированной деградации обоих материалов в течение длительного времени [34].

Несмотря на большие перспективы применения в солнечной энергетике, электрические и фотоэлектрические свойства двухфазных пленок гидрогенизированного кремния с малой долей кристаллической фазы ( $\mu\text{-Si:H}$  и  $\text{pc-Si:H}$ ) исследованы в значительно меньшей степени, чем  $\text{a-Si:H}$  и  $\text{nc-Si:H}$ . Литературным данным о свойствах данных пленок посвящены второй и третий разделы данного раздела литературного обзора.

## 1.2.1 Нанокристаллический гидрогенизированный кремний

### 1.2.1.1 Получение нанокристаллического гидрогенизированного кремния ( $\text{nc-Si:H}$ )

В настоящее время для получения пленок  $\text{nc-Si:H}$ , в основном, используются методы плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), химическое осаждение, использующее высокотемпературное разложение моносилана (hot wire CVD/catalytic CVD), лазерная или термическая кристаллизация аморфного кремния [35-38]. Среди указанных технологий наиболее широко используется метод PECVD, поскольку данный метод позволяет получать пленки больших площадей и совместим с технологией осаждения пленок  $\text{a-Si:H}$  [35,36,38,39]. В отличие от техники осаждения пленок  $\text{a-Si:H}$ , где в качестве газа-прекурсора служит чистый моносилан ( $\text{SiH}_4$ ), для получения  $\text{nc-Si:H}$  используется моносилан, сильно разбавленный водородом ( $R_{\text{H}}=[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] > 10$ ). Считается [36], что разбавление моносилана большим количеством водорода уменьшает скорость роста пленки и приводит к увеличению подвижности атомов кремния на ее поверхности. Это одновременно увеличивает вероятность формирования микрокристаллов и повышает однородность и плотность материала [38,40,41].

В стандартных методиках PECVD реакции, происходящие в плазме тлеющего разряда, происходят одновременно с процессами, происходящими на поверхности растущей пленки. Для того, чтобы разделить эти процессы, был предложен метод послойного осаждения (layer-

by-layer) пленок nc-Si:H. В этом методе процесс разложения силана и водорода в плазме тлеющего разряда чередуется с процессом отжига растущей пленки в водородной плазме.

Метод термического разложения (hot wire CVD) смеси газов  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  для получения пленок nc-Si:H имеет ряд преимуществ, по сравнению с PECVD методом. В частности, используя данный метод, можно плавно увеличивать долю нанокристаллической фазы в пленке путем увеличения объемной доли  $\text{H}_2$  в газовой смеси от 60 до 90 %. В случае PECVD метода при содержании 95-97% водорода в газовой смеси происходит резкий переход от формирования a-Si:H к формированию nc-Si:H с большой долей кристаллической фазы [38].

Таким образом, одним из наиболее важных параметров, определяющих структуру и свойства пленок nc-Si:H, является состав газовой смеси в реакционной камере. Однако множество других технологических параметров так же может оказывать существенное влияние на структуру и свойства материала. Основными из них являются температура ( $T_s$ ) и материал подложки в процессе осаждения пленки, частота и мощность тлеющего разряда, давление газов, толщина пленок и другие. В частности, было показано, что размеры нанокристаллов растут с увеличением температуры подложки. Доля микрокристаллической фазы меняется немонотонно с ростом  $T_s$  и достигает максимума при некоторой температуре подложки (для нелегированных пленок nc-Si:H при температурах 350-400 °C). С повышением частоты тлеющего разряда, увеличивается скорость роста пленки. На скорость роста пленки влияет и мощность разряда: скорость сначала увеличивается, затем выходит на насыщение, после чего уменьшается [42]. Исследования влияния технологических параметров в методе PECVD на свойства пленок способствовали совершенствованию имеющихся представлений о механизме роста пленок и позволили оптимизировать параметры материала для применений в оптоэлектронике.

### **1.2.1.2 Структура пленок nc-Si:H**

Для получения информации о структуре пленок nc-Si:H на макро- и микроскопическом уровне используются различные методики: дифракция рентгеновских лучей, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), эллипсометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасная спектроскопия и измерение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

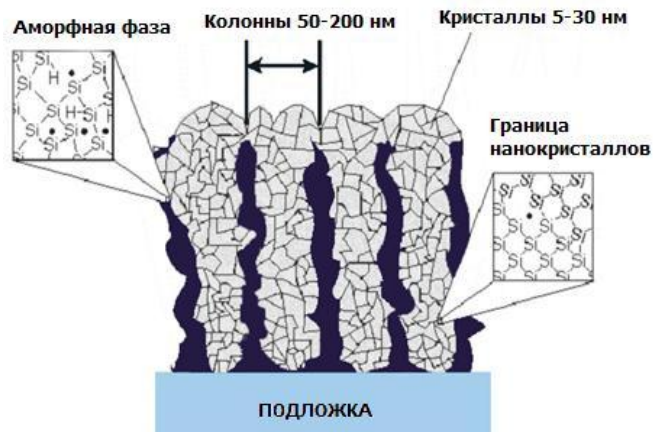


Рис. 3. Схематическое изображение структуры пленок nc-Si:H.

Проведенные структурные исследования показали, что пленки nc-Si:H имеют неоднородную структуру и состоят из кремниевых кристаллитов, имеющих размер 5-30 нм, аморфной кремниевой матрицы и пор [43]. Схематическое изображение структуры пленки nc-Si:H показано на рис. 3. Нанокристаллы в пленках nc-Si:H формируют колоннообразные кластеры с диаметром 50-200 нм, расположенные перпендикулярно поверхности подложки [44]. Такая структура стала причиной существования двух различных терминов для обозначения данного материала: микрокристаллический  $\mu\text{-Si:H}$  (по размеру колонн) или нанокристаллический (по размеру кристаллитов) гидргенизированный кремний nc-Si:H. Оба названия встречаются в литературе. В данной работе для всех пленок с объемной долей кристаллической фазы  $10\% < f_c < 100\%$  используется термин «нанокристаллический гидрогенизированный кремний».

Эксперименты, проведенные с помощью ПЭМ, СТМ, рамановской спектроскопии и эллипсометрические измерения показали, что пленки nc-Si:H имеют неоднородную структуру в направлении их роста (от подложки к поверхности пленки). В настоящее время общепринята трехслойная модель пленок nc-Si:H. Ближайший к подложке слой толщиной несколько нанометров, имеет аморфную структуру, независимо от используемой подложки и газовой смеси при осаждении пленки [45]. Переходный слой от аморфной фазы к основной нанокристаллической фазе составляет несколько десятков нанометров, и его толщина зависит от подложки, на которой формируется пленка nc-Si:H, и от метода изготовления пленки [46]. Между границами колонн находится a-Si:H.



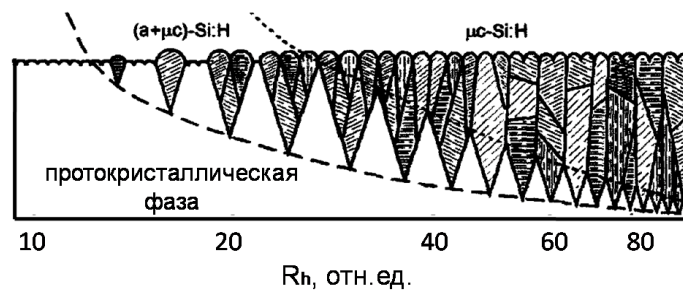


Рис. 4. Структура нанокристаллического гидрогенизированного кремния в зависимости от соотношения газов в реакционной камере  $R_H$  при осаждении пленок.

Один из распространенных методов исследования структуры тонких пленок гидрогенизированного кремния — спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). Этот метод позволяет увидеть моды, соответствующие колебаниям атомов в аморфной и кристаллической фазах, оценить по соответствующим пикам объемное соотношение фаз, средний размер нанокристаллов и сделать выводы о порядке в структуре пленки.

Исследования, проведенные с помощью дифракции рентгеновских лучей, спектроскопии КРС и эллипсометрии показали, что  $f_c$  — объемная доля нанокристаллов в пленке — может изменяться от нескольких процентов до величины близкой к 100%, как в результате изменения технологических параметров в процессе роста пленок, так и в результате кристаллизации пленок a-Si:H. В частности,  $f_c$  существенно зависит от соотношения  $R_H = [H_2]/[SiH_4]$  концентраций водорода и моносилана в газовой смеси при получении пленки nc-Si:H методом PECVD (см. рис. 4). Считается, что при содержании кристаллической фазы около 16% образуется перколяционная цепочка из соприкасающихся нанокристаллов кремния, появление которой резко изменяет электрические характеристики материала по сравнению с a-Si:H [47].

Исследования спектров инфракрасного поглощения в пленках nc-Si:H показали, что, в зависимости от условий получения, концентрация водорода может изменяться от нескольких атомных процентов до 15 атомных процентов, причем атомы водорода связаны с атомами кремния, в основном, в дигидридной конфигурации ( $SiH_2$ ). Анализ корреляции размеров нанокристаллов и, соответственно, размеров их поверхности и концентрации водорода в пленках указывает на то, что водород не содержится внутри нанокристаллов, а расположен, в основном, на их поверхности, пассивируя оборванные связи, а также в аморфной матрице. Результаты измерений электронного парамагнитного резонанса в пленках nc-Si:H указывают на то, что дефекты типа оборванных связей так же расположены, в основном, на поверхности

колонн. Методы, основанные на емкостных измерениях, показали, что состояния, соответствующие данным дефектам, распределены равномерно по энергии в запрещенной зоне nc-Si [48].

### 1.2.1.3 Оптические, электрические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H

Сложная двухфазная структура нанокристаллического кремния определяет сложную форму спектральной зависимости коэффициента поглощения ( $\alpha$ ). На рис. 5 приведен вид такой зависимости в сравнении со спектрами аморфного и кристаллического кремния [20]. Значения  $\alpha$  в nc-Si:H в области энергий квантов  $h\nu > 1,8$  эВ меньше, чем в пленках a-Si:H. Это связано с тем, что кристаллический кремний является непрямозонным полупроводником. В тоже время, поглощение в nc-Si:H несколько выше поглощения для c-Si в области  $h\nu > 1.8$  эВ. Это связывают с вкладом в поглощение nc-Si:H аморфной фазы, входящей в структуру пленок [43].

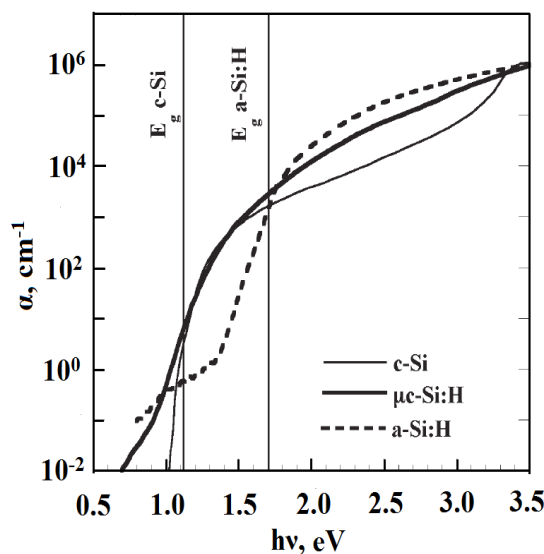


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения для пленок аморфного, нанокристаллического и кристаллического кремния [20].

В области энергий квантов 1,2-1,6 эВ коэффициент поглощения в пленках nc-Si:H превышает значения  $\alpha$  для пленок a-Si:H и зависит от доли нанокристаллической фазы в пленке [49]. Для пленок со значением  $f_c$  близким к 100%, спектральная зависимость  $\alpha(h\nu)$  в данной области энергий квантов близка к корневой зависимости, которая характерна для непрямых оптических переходов с участием фононов в кристаллическом кремнии. Экстраполяция зависимости  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  от энергии кванта к нулю дает значение, близкое к ширине запрещенной зоны c-Si (1,08 эВ) [50].

Наконец, в области энергий квантов, меньших 1,1 эВ, в спектральных зависимостях  $\alpha$  для пленок nc-Si:H наблюдается «хвост» поглощения. Величина поглощения в данной области  $h\nu$  зависит от условий получения пленок и возрастает после их дегидрирования в результате термического отжига. Кроме того, поглощение в этой области возрастает после облучения пленок электронным пучком электронов [51]. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что поглощение в области  $h\nu < 1,1$  эВ определяется дефектами в пленках, основную часть которых составляют оборванные связи [52-56].

В nc-Si:H существует хорошая корреляция между плотностью состояний в запрещенной зоне и концентрацией оборванных связей в ней, что вполне успешно применяется при изготовлении соответствующих материалов и приборов. Были проведены исследования коэффициента оптического поглощения и в пленках nc-Si:H, которые показали, что в нанокристаллическом кремнии оптическое поглощение линейно соотносится с плотностью состояний в запрещенной зоне с коэффициентом пропорциональности  $A=3.6(5)*10^{16}\text{см}^{-1}$  при энергии кванта 0.7 эВ. Этот результат был получен в работе [43] при анализе спектральной зависимости коэффициента поглощения пленок nc-Si:H методом фотоотклоняющей спектроскопии (photodeflection spectroscopy - PDS) и плотности состояний в запрещенной зоне методом электронного парамагнитного резонанса.

Нелегированный нанокристаллический кремний является полупроводниковым материалом n-типа и обладает высокой (по сравнению с пленками a-Si:H) проводимостью [57]. Величина проводимости зависит от метода получения пленки, и в случае получения методом PECVD составляет  $10^{-4}-10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> [58]. По мнению авторов [57,58], n-тип проводимости связан с наличием неконтролируемой примеси кислорода, входящего в структуру пленок в процессе их осаждения.

В настоящее время отсутствует единая точка зрения о механизме переноса носителей заряда в nc-Si:H. Согласно одной точки зрения, перенос носителей заряда происходит по нанокристаллической фазе, а проводимость определяется потенциальными барьерами на границах нанокристаллов [59] или колонн из нанокристаллов [44]. Данный вывод был сделан при изучении пленок с высокой долей кристаллической фазы. Для пленок с промежуточной и малой долей кристаллической фазы, считается, что в переносе носителей заряда участвуют как аморфная, так и нанокристаллическая фазы. При этом подвижность определяется потенциальными барьерами на границах аморфной и кристаллической фаз.

В работах [55,60] было проведено исследование проводимости пленок нелегированного

нанокристаллического кремния при изменении концентрации оборванных связей на границах колонн ( $N_{db}$ ), которая измерялась при помощи ЭПР спектроскопии. Было обнаружено, что при концентрации оборванных связей ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , темновая проводимость пленок не изменяется. Однако, при  $N_{db} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , проводимость пленок уменьшается на 5 порядков. Авторы [60] считают, что эти результаты могут быть объяснены изменением высоты и формы потенциальных барьеров на границах колонн нанокристаллов при изменении концентрации оборванных связей на границах колонн. С другой стороны, авторы [55,60] считают, что есть другое объяснение наблюдаемым результатам. По их мнению, при  $N_{db} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , существует траектория (перколяционный путь), по которой носители заряда могут следовать через весь образец, не попадая при этом в области с оборванными связями. При повышении концентрации оборванных связей, такой путь пропадает, что обуславливает смену механизма переноса заряда на прыжковый (по состояниям оборванных связей) и, как следствие, уменьшение проводимости пленок.

В работах [61, 62] исследовались температурные зависимости фотопроводимости ( $\sigma_{ph}$ )  $nc\text{-Si:H}$  в области температур, ниже комнатной. Было получено, что при температурах  $T < 40 \text{ K}$ ,  $\sigma_{ph}$  не изменяется, при  $T > 40 \text{ K}$   $\sigma_{ph}$  возрастает с температурой. Авторы так же отмечают изменение показателя степени люкс-амперной зависимости от 0,5 к 0,9 при охлаждении ниже 100 K. По мнению авторов, эти результаты указывают на зависимость процессов рекомбинации от температуры, однако конкретные механизмы рекомбинации в работах не обсуждаются.

Температурная зависимость времени фотоответа нелегированного  $nc\text{-Si:H}$ , соответствующего спаду фотопроводимости в  $e$  раз, была исследована в работе [63]. Для пленок с кристаллическостью 60 % и 40 % было получено, что время фотоответа практически постоянно при температурах, меньших 200 K, и незначительно уменьшается при  $T > 200 \text{ K}$ . Причем время фотоответа в пленках  $nc\text{-Si:H}$  оказалось выше, чем в  $a\text{-Si:H}$ . Для объяснения большой длительности фотоответа в  $nc\text{-Si:H}$  авторы [63] предположили, что при  $h\nu = 1,95 \text{ эВ}$  (использованном в работе для освещения пленок), носители заряда генерируются, в основном, в аморфной матрице. При этом фотопроводимость может осуществляться за счет: 1) туннелирования электронов через граничную область в  $c\text{-Si}$ ; 2) захвата электрона на состояния хвоста зоны проводимости  $a\text{-Si:H}$  и затем его прыжкового переноса по этим состояниям с последующим туннелированием через граничную область в  $c\text{-Si}$ ; 3) захвата электрона на глубокий уровень, находящийся в граничной области, и его теплового выброса в

зону проводимости  $c$ -Si. Вследствие малой вероятности теплового выброса электрона с локализованных состояний в зону проводимости во 2ом и 3ем случаях, время фотоответа  $nc$ -Si:H может быть относительно большим (около  $10^3$  мкс и  $10^1$ - $10^2$  мкс для пленок с долей кристаллической фазы 60 и 40% соответственно).

## 1.2.2 Протокристаллический гидрогенизированный кремний

### 1.2.2.1 Получение и структура $pc$ -Si:H

Пленки протокристаллического гидрогенизированного кремния ( $pc$ -Si:H) получают PECVD или HW-CVD методами при определенном подборе параметров осаждения, которые должны соответствовать переходу от осаждения  $a$ -Si:H к осаждению  $nc$ -Si:H, т.е. началу формирования кристаллической фазы в пленках. Основным параметром в обеих технологиях является концентрация водорода в смеси газов-прекурсоров в реакционной камере  $R_H$  (см. рис. 4). При этом в соответствии с описанными ранее этапами роста пленок гидрогенизированного кремния, кристаллическая фаза в  $pc$ -Si:H будет находиться на поверхности пленки.

Объемная доля кристаллической фазы в пленках  $pc$ -Si:H по определению не превосходит нескольких единиц процентов. Малое количество нанокристаллов существенно затрудняет их детектирование. В частности, на спектрах комбинационного рассеяния света  $pc$ -Si:H не наблюдается характерных пиков, связанных с колебаниями в кристаллическом кремнии. Тем не менее, авторы работ [64,65] отмечают, что для корректной аппроксимации спектров КРС таких пленок необходим учет дополнительного максимума с центром около  $490 \text{ см}^{-1}$ . Природа этого пика до сих пор находится на стадии обсуждения. Так, авторы [64,65] связывают его появление с формированием линейных областей с «промежуточным порядком» в аморфной матрице. Авторы [66] относят данный максимум к упорядоченным кластерам размерами менее 10 нм. Наконец, по мнению авторов [67] появление данной полосы на спектрах КРС связано с образованием промежуточной фазы на границе раздела нанокристаллов и аморфной матрицы.

Однозначно подтвердить наличие малой доли нанокристаллов в структуре пленок  $pc$ -Si:H позволяют прямые методы, такие как просвечивающая электронная спектроскопия (ПЭМ). Такие исследования были проведены, например, в работах [68,69]. Однако процедура подобных исследований разрушает исследуемые образцы, а так же требует специальной

подготовки пленок и сложного экспериментального оборудования. Поэтому вопрос о поиске неразрушающей методики экспресс анализа структуры пленок a-Si:H с малой долей кристаллических включений остается актуальным.

Содержание водорода в пленках pc-Si:H немного выше, чем в a-Si:H [70]. На границах нанокристаллов в pc-Si:H образуются области с высокой концентрацией водорода [71, 72]. Это приводит к формированию около нанокристаллов плотного, хорошо пассивированного материала. Такая конфигурация выгодна не только с точки зрения уменьшения концентрации дефектов, но также позволяет предотвратить оксидацию пленки после ее осаждения.

Поверхность пленок, полученных в условиях начала формирования кристаллической фазы, характеризуется высокой шероховатостью, по сравнению с a-Si:H [73]. Шероховатость поверхности существенно снижается, когда конические структуры из нанокристаллов кремния начинают соприкасаться на поверхности пленки. Расчеты показывают, что это произойдет при доле кристаллической фазы в пленках, превышающей 16% [47].

Многие авторы отмечают, что образованию кристаллической фазы предшествует формирование частично упорядоченной структуры. Так, при помощи спектроскопии КРС было показано, что разброс в углах между связями pc-Si:H составляет  $6,4^\circ$ , что значительно меньше соответствующего показателя в a-Si:H. В работе [74] постепенное упорядочение структуры пленок при увеличении  $R_H$  было продемонстрировано при помощи дифракции рентгеновских лучей. Авторы [75] отмечают, что увеличение упорядоченности структуры пленок приводит к уменьшению плотности состояний в щели подвижности, что в свою очередь может объяснить лучшие, по сравнению с a-Si:H, фотоэлектрические параметры материала.

### **1.2.2.2 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства pc-Si:H**

Ключевым фактором, определяющим интерес исследователей к пленкам pc-Si:H, является относительная стабильность (по сравнению с пленками a-Si:H) к фотоиндуцированной деградации параметров как самого материала [29,68,76], так и солнечных элементов на его основе [77,78]. Согласно [29] влияние эффекта Стеблера-Вронского (SWE) на изменение характеристик pc-Si:H не превосходит 10%. Для образования оборванных связей, возникающих в результате SWE, необходима энергия, выделяющаяся при безызлучательной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в a-Si:H. Согласно [29,76], часть актов рекомбинации в pc-Si:H происходит в кремниевых нанокристаллах или на

их границах, что существенно уменьшает выделяющуюся энергию, и следовательно, подавляет эффект SWE.

Заметим, что авторы [78] предлагают другое объяснение уменьшения эффекта SWE в пленках  $\text{pc-Si:H}$ . Они обращают внимание, что увеличение стабильности характеристик материала может быть вызвано уменьшением концентрации атомов водорода в структуре пленок, что наблюдалось для  $\text{a-Si:H}$ , полученного  $\text{HW-CVD}$  методом [79]. Концентрация водорода в пленках  $\text{pc-Si:H}$  выше, чем в  $\text{a-Si:H}$ , однако атомы водорода в  $\text{pc-Si:H}$  концентрируются около кремниевых нанокристаллов, при этом содержание водорода в остальной аморфной матрице может быть достаточно низким. Кроме того, многие авторы отмечают, что насыщение эффекта Стеблера-Вронского в пленках  $\text{pc-Si:H}$  происходит существенно быстрее, чем в  $\text{a-Si:H}$  [80].

В работах [76, 81] исследовалась концентрация спинов, связанных с дефектными состояниями типа оборванных связей в кремниевых пленках. Авторы этих работ отмечают, что присутствие кремниевых нанокристаллов уменьшает концентрацию оборванных связей в пленках. По их мнению, более низкая концентрация дефектов в пленках  $\text{pc-Si:H}$  может быть связана с уменьшением структурного беспорядка.

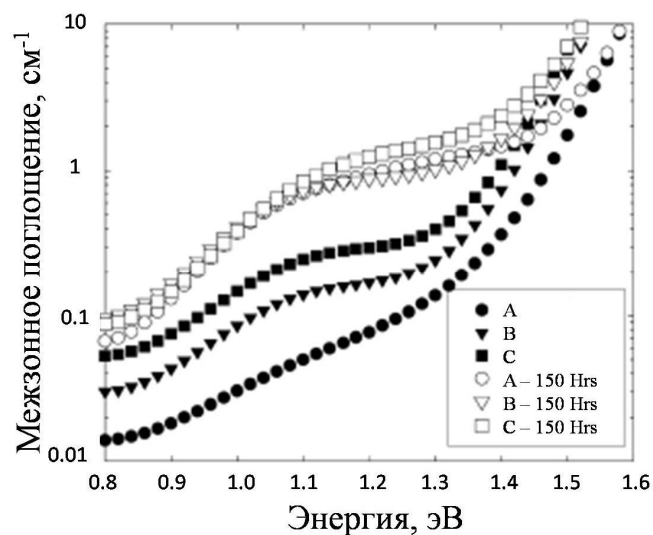


Рис. 6. Спектры межзонного поглощения, для образцов  $\text{pc-Si:H}$  (A),  $\text{a-Si:H}$  (B),  $\text{a-Si:H}$ , осажденный при высокой скорости (C) до (заполненные символы) и после (пустые символы) их длительного освещения.

На рисунке 6 приведены спектры поглощения в области края поглощения, полученные авторами [77] из спектров фотопроводимости в условиях «собственной» подсветки. Как

видно из рисунка, поглощение в пленке  $\mu\text{-Si:H}$  не только существенно меньше, чем в  $\text{a-Si:H}$ , в данной области спектра, но также отличается по форме спектральной зависимости. В спектре  $\mu\text{-Si:H}$  не проявляется явно «плечо» поглощения, характерное для  $\text{a-Si:H}$ . Авторы [77] связывают это с наличием двух различных типов дефектных электронных состояний, расположенных около 1,2 эВ и 1 эВ ниже зоны проводимости, причем концентрация дефектов первого типа существенно уменьшена в пленках  $\mu\text{-Si:H}$ . Улучшенная стабильность протокристаллического кремния авторы [77] связывают с уменьшением плотности дефектных состояний с энергией на 1.2 эВ ниже зоны проводимости.

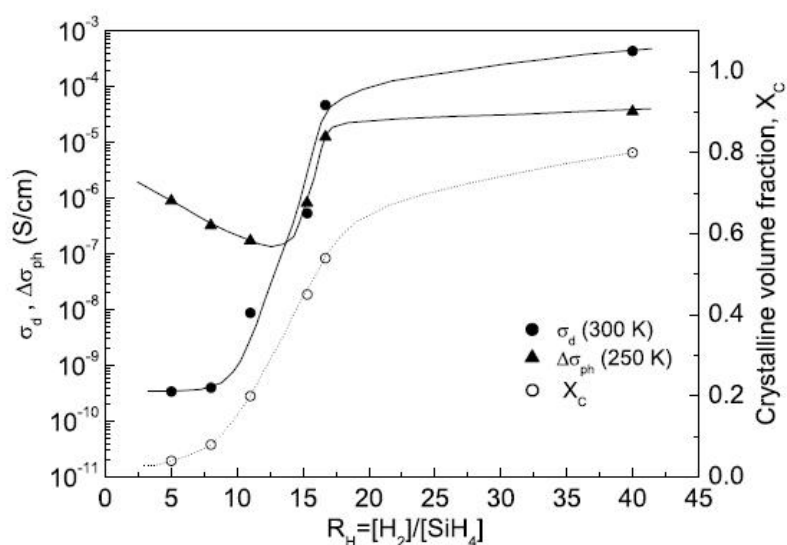


Рис. 7. Зависимость объемной доли кристаллической фазы ( $X_c$ ), темновой ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимости ( $\Delta\sigma_{ph}$ ) пленок гидрогенизированного кремния от соотношения газов силана и водорода в реакционной камере  $R_H$  при получении пленок [82].

Основные электрические и фотоэлектрические параметры протокристаллического кремния в сравнении с параметрами двухфазных пленок, содержащих большую долю нанокристаллической фазы, хорошо иллюстрируют данные полученные в работе [82]. Авторы [82] исследовали фотоэлектрические свойства кремниевых пленок, полученных при различных разбавлениях  $R_H$  (см. рис. 7). Согласно их результатам темновая проводимость резко увеличивается в диапазоне  $R_H$  от 11 до 16, когда формируется нанокристаллический кремний. Далее темновая проводимость растет плавно. В тоже время фотопроводимость пленок изменяется немонотонно, при этом минимум фотопроводимости приходится как раз на пленки с протокристаллической природой, соответствующих переходным от  $\text{a-Si:H}$  к  $\mu\text{-Si:H}$  условиям осаждения. По мнению авторов, это связано с возникновением новых



рекомбинационных центров в  $\rho\text{-Si:H}$  на границах внедренных в аморфную матрицу нанокристаллов.

Авторы [83] применяли времяпролетную методику для определения подвижности носителей заряда в протокристаллическом материале. Согласно их результатам, дырочная подвижность в таких пленках больше, а электронная, наоборот, меньше, по сравнению с подвижностью носителей заряда в  $\text{a-Si:H}$ . Для объяснения полученных результатов авторы [83] рассматривают нанокристаллы как «примесь», изменяющую плотность состояний в щели подвижности  $\text{a-Si:H}$ . При этом по мнению авторов, энергетический уровень, соответствующий транспорту электронов, попадает в запрещенную зону  $\text{a-Si:H}$  и служит ловушкой для носителей заряда, движущихся по аморфной матрице, тем самым уменьшая подвижность электронов. Энергетический уровень, соответствующий транспорту дырок, по мнению авторов, может попадать в валентную зону  $\text{a-Si:H}$ , увеличивая подвижность дырок.

-----

Из представленного выше следует, что пленки со структурой, соответствующей началу формирования нанокристаллических включений в аморфной матрице, представляют большой интерес. Согласно литературным данным, введение нанокристаллов неаддитивным образом изменяет свойства материала. В тоже время электронные процессы, определяющие фотоэлектрические характеристики материала, недостаточно изучены. Поэтому представляет интерес изучение электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок протокристаллического кремния, а так же их связи со структурой и условиями получения материала.

### 1.2.3 Полиморфный гидрогенизированный кремний

#### 1.2.3.1 Особенности получения пленок $\rho\text{-Si:H}$

Для осаждения пленок аморфного кремния с низкой концентрацией дефектов, как правило, используются низкие давления газов и мощность разряда, и высокие температуры подложек ( $180\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при получении пленок PECVD методом. При таких условиях, рост пленок происходит за счет осаждения  $\text{SiH}_x$  радикалов (где  $x = 1\text{-}3$ ) на поверхность материала с последующими реакциями их сшивания в зоне роста [84]. При этом наименьшее число дефектов в структуре пленок получается, если основной вклад в их рост вносят  $\text{SiH}_3$ -радикалы.

Как отмечено выше, для увеличения скорости роста пленок необходимо поддерживать

высокие давление в реакционной камере и мощность разряда. В этом случае существенный вклад в процесс осаждения будут вносить вторичные реакции в газовой фазе в реакционной камере, которые приводят к образованию кластеров, агломератов атомов кремния или даже порошка, состоящего из нанокристаллов кремния [84-86] (см. рис. 8). Как было сказано во введении к разделу, в конце 1990х Р. Roca i Cabarrocas et al. показали, что при поддержании условий близких к образованию порошка в плазме, образуется новый материал – полиморфный кремний (pm-Si:H), – в процессе роста которого основную роль играют нанокристаллы и/или кластеры кремния размерами в 1-3 нм [30].

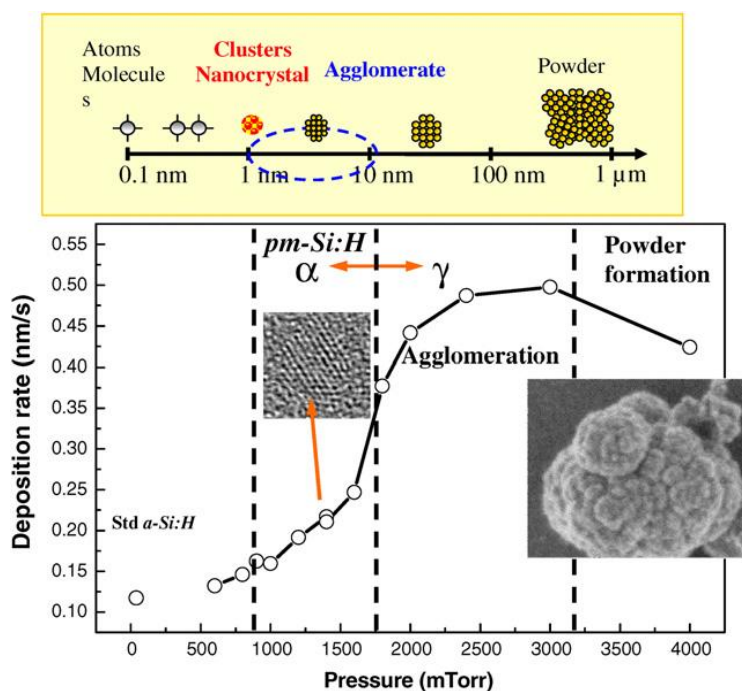


Рис. 8. Скорость осаждения пленок гидрогенизированного кремния, представленная как функция от давления газов в реакционной камере. Остальные условия осаждения описаны в работе [85].

Переход от «плазмы радикалов» к плазме, содержащей кремниевые кластеры, может производиться не только путем увеличения давления газов и мощности разряда, но также за счет уменьшения температуры подложки и изменения других технологических параметров. Была продемонстрирована возможность получения pm-Si:H со схожими свойствами при кардинально отличающихся условиях осаждения: 1) чистый моносилан при низком давлении, низкой мощности разряда и температуре подложки около 50 °С; 2) в тех же условиях, но при большом разбавлении моносилана водородом и температуре подложки около 100 °С; 3) большое разбавление моносилана водородом, наряду с большими давлениями, мощностью разряда и температурой подложки около 200 °С [86]. Схожие свойства пленок, полученных в

столь различных условиях, и их специфические черты по отношению к a-Si:H объясняются вкладом нанокристаллов и кластеров кремния, присутствующих в плазме, в процесс осаждения пленок кремния.

### 1.2.3.2 Структура пленок pm-Si:H

Как отмечалось выше, структура пленок полиморфного кремния представляет собой матрицу a-Si:H с малой долей нанокристаллических включений, равномерно распределенных в ее объеме. Как и в случае с пленками pc-Si:H, исследование структуры пленок pm-Si:H представляет определенные трудности. На спектрах КРС, так же как и в случае с pc-Si:H, наблюдается характерный максимум с центром около  $490\text{-}500\text{ см}^{-1}$ , но не наблюдается пик с центром около  $520\text{ см}^{-1}$ , характерный для кристаллического кремния.

Результаты исследования образцов pm-Si:H при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) подтвердили наличие в нем небольшой доли кремниевых нанокристаллов размером 2-4 нм [85, 87, 88]. Оценки, сделанные на основании ПЭМ снимков, показали, что концентрация кристаллитов, в предположении среднего размера равного 3 нм, составляет  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ , что примерно соответствует 2% объемной доли кристаллической фазы в структуре пленок. Однако отметим, что присутствие нанокристаллов, детектируемых прямыми методами (такими как ПЭМ и электронная дифракция), по мнению авторов [84], следует понимать, как небольшую часть от общего числа кластеров кремния меньшего размера, дающих существенный вклад в процесс осаждения пленок. Их малый размер делает практически невозможным выделение их из аморфной фазы.

Как отмечалось выше, содержание водорода в пленках гидрогенизированного кремния в существенной мере определяют свойства материала. Содержание водорода в пленках полиморфного кремния можно оценить из спектров поглощения в инфракрасном диапазоне. Такие спектры показаны на рисунке 9. На спектрах pm-Si:H наблюдается три пика с максимумами около 640, 875 и  $2000\text{ см}^{-1}$ . Из анализа интенсивностей пиков можно определить полную концентрацию водорода в структуре пленки. Она составляет ~ 16-20 % [34]. Так же можно выделить две отличительные особенности pm-Si:H, которые не характерны a-Si:H: а) вместо двух пиков с максимумами около  $840\text{ см}^{-1}$  и  $890\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям  $\text{SiH}_2$  и  $(\text{SiH}_2)_n$ -цепочек соответственно, наблюдается только один пик с максимумом около  $875\text{ см}^{-1}$ ; б) колебаниям сжатия-растяжения соответствуют не два пика, как в a-Si:H ( $2000$  и  $2090\text{ см}^{-1}$ ), а три ( $2000$ ,  $2030$  и  $2090\text{ см}^{-1}$ ), причем

дополнительный пик связывают с наличием упорядоченных областей малых размеров (нанокристаллитами/ кластерами кремния) или наличием промежуточного порядка в структуре  $\text{pm-Si:H}$ .

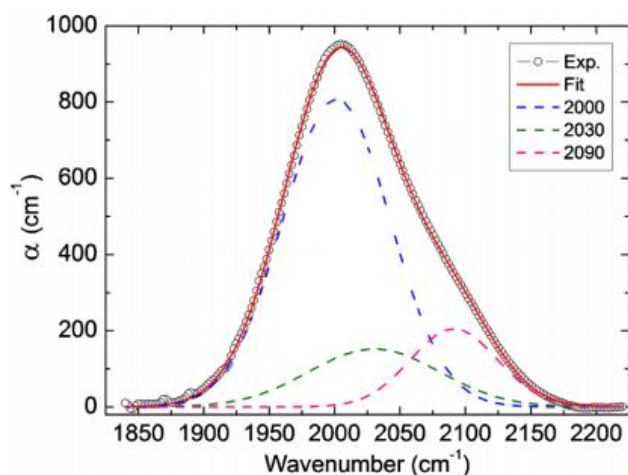


Рис. 9. Мода растяжения-сжатия в  $\text{pm-Si:H}$  на спектрах ИК спектроскопии, и разложение данной моды на три пика (пунктирные линии).

### 1.2.3.3 Оптические и фотоэлектрические свойства пленок $\text{pm-Si:H}$

В работе [31] проведены сравнительные исследования свойств аморфного, полиморфного, протокристаллического и нанокристаллического гидрогенизированного кремния. На рисунке 10 показаны спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции для данных материалов. Как видно из рисунка, зависимости для  $\text{a-Si:H}$  и  $\text{pc-Si:H}$  очень близки, в то время как спектры пленки с 90% кристаллической фазы существенно от них отличается. Наконец спектры  $\text{pm-Si:H}$  находятся между спектрами  $\text{a-Si:H}$  и  $\text{pc-Si:H}$ , несмотря на практически недетектируемое количество нанокристаллов. Это особенно проявляется в области, отмеченной кругом на рис.10. Полученный результат подтверждает, что  $\text{pm-Si:H}$  и  $\text{pc-Si:H}$  представляют собой отличающиеся по оптическим свойствам материалы.

Согласно [30, 33], образцы  $\text{pm-Si:H}$ , полученные при скоростях осаждения  $\sim 1$  А/с, обладают улучшенными свойствами с точки зрения переноса носителей заряда по сравнению с  $\text{a-Si:H}$ . Измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения, проведенные при помощи метода постоянного фототока (constant photocurrent method — СРМ) и фототермической отклоняющей спектроскопии, показали, что поглощение в области энергий

квантов ( $h\nu < 1.2$  эВ), отвечающее за переходы с состояний соответствующих дефектам типа оборванных связей, для образцов pm-Si:H примерно на порядок меньше, чем для пленок a-Si:H. Это говорит о малой плотности состояний внутри щели подвижности по сравнению со «стандартным» a-Si:H, что также подтверждено другими методиками. Плотность состояний вблизи уровня Ферми для pm-Si:H, вычисленная из измерений токов, ограниченных пространственным зарядом, и измерения емкости диодов Шоттки, сформированных на pm-Si:H, составляет  $7\text{-}8 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> эВ<sup>-1</sup> [89]. Для сравнения, в a-Si:H эта величина составляет примерно  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> эВ<sup>-1</sup>. Причем аналогичные результаты были получены как для стандартных образцов pm-Si:H, так и для образцов, полученных при больших скоростях осаждения (high deposition rate – HDR pm-Si:H). Моделирование плотности состояний внутри щели подвижности pm-Si:H при помощи численных методов показало, что для хорошего соответствия модели и эксперимента, необходимо предположить наличие двух узких пиков вблизи середины щели подвижности, что так же является отличительной чертой pm-Si:H [87].

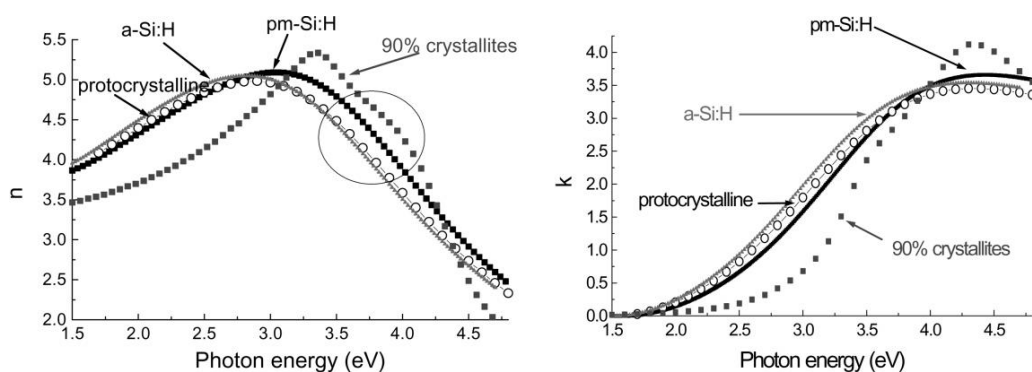


Рис. 10. Спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции аморфного, полиморфного, протокристаллического и нанокристаллического гидрогенизированного кремния.

Низкая плотность состояний в щели подвижности обуславливает большое время жизни носителей заряда в pm-Si:H. Произведение квантового выхода, подвижности и времени жизни электронов ( $\eta\mu\tau$ ) для pm-Si:H в отожженном состоянии в  $10^3$  раз превышает эту величину для «стандартного» a-Si:H [90]. Для образцов, полученных при высоких скоростях осаждения (10-20 А/сек),  $\eta\mu\tau$  оказывается одного порядка с данной величиной для аморфного кремния, осажденного при стандартных условиях получения. Подвижность неосновных носителей заряда — дырок, в образцах pm-Si:H так же выше в 2-3 раза, по сравнению с их подвижностью в a-Si:H. В тоже время коэффициент их захвата на рекомбинационные центры почти в три раза меньше [32].

Выше был описан эффект Стеблера-Вронского, который приводит к увеличению

концентрации оборванных связей в a-Si:H под действием межзонного освещения, и как следствие, к уменьшению времени жизни носителей заряда и фотопроводимости [22]. В образцах nc-Si:H наблюдается большая деградационная стойкость свойств. Пленки pm-Si:H под действием освещения ведут себя как аморфные, однако, кинетика генерации и отжига дефектов быстрее, чем для a-Si:H [30]. Так же, согласно [91], в отличие от a-Si:H, в pm-Si:H наблюдаются некоторые необратимые изменения после нескольких первых циклов отжиг-деградация. Из исследований ЭПР-сигналов при последовательных циклах отжиг-деградация сделан вывод, что часть атомов водорода находится в нестабильных позициях вблизи нанокристаллитов, что приводит к необратимым изменениям при многократном отжиге. Иными словами, термический отжиг приводит к упорядочению a-Si матрицы на границе нанокристаллов / кластеров кремния.

-----

Таким образом, из изложенного выше следует, что пленки полиморфного гидрогенизированного кремния обладают большей стабильностью параметров и улучшенными фотоэлектрическими характеристиками, по сравнению с a-Si:H. Однако неравновесные электронные процессы, определяющие свойства материала, и их связь с особенностями структуры пленок на данный момент далеки от понимания.

### **1.3 Лазерная кристаллизация пленок a-Si:H**

Одной из перспективных технологий, позволяющих получать пленки гидрогенизированного кремния с двухфазной структурой, является лазерная кристаллизация. Выше уже отмечались большие перспективы в области солнечной энергетики “микроморфных” солнечных элементов, которые представляют собой тандемные структуры из последовательно сформированных слоев a-Si:H и nc-Si:H. Использование подобных структур позволяет существенно увеличить область спектральной чувствительности солнечного элемента. Формирование слоев a-Si:H и nc-Si:H возможно в процессе последовательного плазмохимического осаждения указанных кремниевых пленок. В тоже время, в последние годы в качестве одного из перспективных методов формирования слоя нанокристаллического кремния рассматривается лазерный отжиг пленок аморфного кремния. При этом показано, что при лазерном отжиге происходит не только кристаллизация материала, но также существенно изменяется морфология поверхности пленки, что приводит к существенному увеличению поглощения падающего на поверхность пленки солнечного

света. Помимо этого технология лазерного отжига позволяет контролируемым образом формировать упорядоченные структуры на поверхности пленки, что также может приводить к увеличению поглощения падающего на пленку солнечного света.

Лазерная кристаллизация  $a\text{-Si:H}$  является так же перспективной техникой получения пленок поликристаллического кремния для формирования полевых транзисторов. Эта технология открывает большие возможности для тонкопленочной электроники, поскольку в процессе получения пленок подложка практически не разогревается. Это позволяет использовать нетугоплавкие, в том числе гибкие, подложки. Кроме того кристаллизация под действием лазерных импульсов происходит быстрее, чем при традиционном нагреве в печи, и требует меньших температур [92].

Лазерная обработка полупроводниковых материалов в последние два десятилетия получила новый импульс в развитии в связи с распространением коммерчески доступных лазерных установок, использующих сверхбыстрые лазерные импульсы. Длительность таких импульсов, лежащая в пико- и фемтосекундном диапазоне, не превосходит время электрон-фононного взаимодействия, что обуславливает существенные отличия в механизмах модификации вещества, по сравнению с обработками импульсами большей длительности. Помимо научной новизны исследования процессов, происходящих при воздействии на материал фемтосекундных лазерных импульсов, данные импульсы имеют большие перспективы в области микрообработки материалов, благодаря высокой локальности производимых модификаций материала. Малая длительность и высокая пиковая интенсивность таких импульсов приводят к значительному уменьшению зоны теплового воздействия (*heat-affected-zone*). Это в свою очередь, увеличивает локальность модификации и контролируемость процесса [93].

Авторы [94] отмечают преимущество технологии фемтосекундной лазерной кристаллизации перед наносекундной для производства “микроморфных” солнечных элементов. Относительно низкий коэффициент поглощения  $nc\text{-Si:H}$  обуславливает большую толщину активного слоя, необходимую для создания солнечных элементов с высокой эффективностью (1-3 мкм). Кристаллизация подобного толстого слоя аморфного кремния предполагает использование длинноволнового лазерного излучения, которое характеризуется высокой глубиной проникновения. Для кристаллизации пленки длинноволновыми импульсами необходимы высокие пиковые интенсивности лазерной обработки. Этим

объясняется необходимостью использования фемтосекундных лазерных импульсов, которые позволяют достигать высоких пиковых значений интенсивности без перегрева подложки.

Ниже будут рассмотрены литературные данные о механизмах кристаллизации пленок a-Si:H импульсами в фемто- и наносекундном диапазонах, а так же о структуре и свойствах полученных пленок.

### 1.3.1 Механизмы модификации пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами

В настоящее время считается общепринятым, что основным механизмом модификации структуры пленок a-Si:H при их облучении наносекундными лазерными импульсами является взрывная кристаллизация [95-97]. На рис. 11 схематически показан процесс взрывной кристаллизации пленок a-Si:H. При поглощении лазерного излучения материалом происходит разогрев и плавление верхнего слоя a-Si:H. При последующем остывании пленки происходит рекристаллизация вещества с выделением скрытой теплоты фазового перехода. Выделившаяся теплота служит причиной кристаллизации объема пленки a-Si:H [98,99]. Другими словами, фронт взрывной кристаллизации может представлять собой узкую зону расплавленного вещества. Возможность существования жидкой прослойки на фронте взрывной кристаллизации пленок a-Si:H подтверждается рядом экспериментов, представленным в работах [95,97,100]. Взрывная кристаллизация аморфного кремния может проходить также и в твердой фазе при условии оптимально подобранных параметров сканирующего лазера [101].

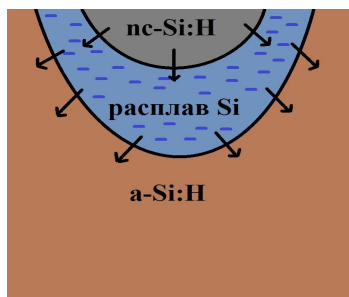


Рис. 11. Схематическое изображение процесса взрывной кристаллизации a-Si:H.

Известно, что присутствие водорода в пленках гидрогенизированного аморфного кремния оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации [102]. В частности, водород замедляет взрывную кристаллизацию, так как большая плотность лазерной энергии требуется для кристаллизации заданного объема гидрированного материала [103].



В последние годы, как отмечено выше, появились работы, в которых для структурной модификации пленок a-Si:H используется мощное лазерное излучение с длительностью импульсов в фемтосекундном диапазоне. Интерес к использованию фемтосекундных импульсов связан с фундаментальным отличием процессов поглощения излучения и механизмов изменения структуры материала по сравнению с режимами облучения в наносекундном диапазоне длительности импульсов.

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие в полупроводниковом материале после поглощения им сверхбыстрого лазерного импульса. Можно выделить четыре последовательные стадии изменений в материале: возбуждение носителей заряда, их термализация в зонах полупроводника, рекомбинация и диффузия носителей заряда, термические и структурные явления [104]. Все эти процессы схематически показаны на рис. 12 с указанием характерных временных масштабов.

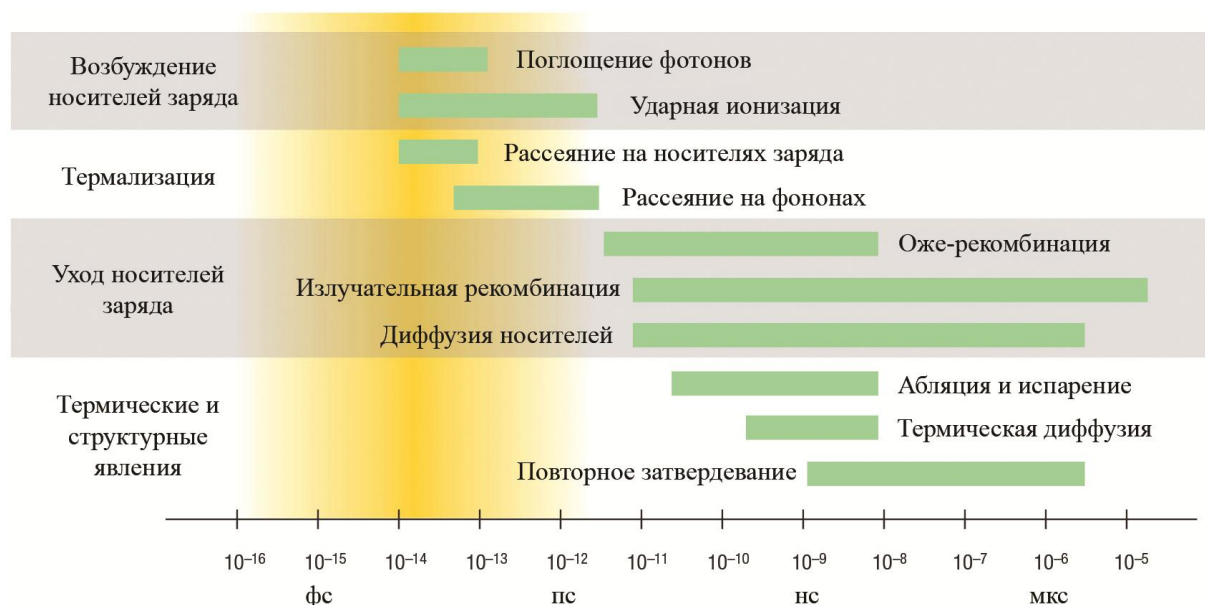


Рис. 12. Процессы, происходящие в полупроводнике после его возбуждения фемтосекундными лазерными импульсами [105].

На первой стадии происходит поглощение фотонов света в полупроводнике. Если энергия фотонов лазерного излучения превышает ширину запрещенной зоны материала, то происходит однофотонное поглощение света. Если же ширина запрещенной зоны больше энергии фотонов лазерного пучка, либо полупроводник является непрямозонным, и необходимо участие фононов, то преимущественно будет происходить нелинейное многофотонное поглощение при больших интенсивностях падающего света [105]. Другим возможным способом возбуждения носителей является ударная ионизация. Свободные

электроны и дырки могут поглощать лазерное излучение, увеличивая при этом свою кинетическую энергию. Если свободные носители обладают кинетической энергией большей, чем ширина запрещённой зоны материала, при столкновении с валентными электронами они могут создать новую электронно-дырочную пару («выбивать валентный электрон»).

Основное отличие фемтосекундного лазерного отжига от лазерного отжига в наносекундном диапазоне состоит в том, что многофотонное нелинейное оптическое поглощение в этом случае может привести к возникновению в полупроводнике чрезвычайно неравновесного состояния электронной подсистемы [105]. При облучении a-Si:H мощными фемтосекундными лазерными импульсами возможно одновременное возбуждение в зону проводимости до 10-15% валентных электронов. В результате происходит ослабление валентных связей между атомами кремния, что приводит к, так называемому, «холодному плавлению» структуры без существенного разогрева атомной структуры [106]. «Ослабление» связей между соседними атомами, позволяет кремниевой матрице релаксировать к равновесному кристаллическому состоянию. Важно отметить, что эффект «холодного плавления» может наблюдаться только в случае длительности импульса, меньшей характерного времени электрон-фононного взаимодействия, которое составляет несколько пикосекунд для a-Si:H.

Наличие фазы нетермического плавления a-Si:H на временном масштабе меньше 2 пс после воздействия фемтосекундного лазерного импульса было экспериментально продемонстрировано в работе [107], при помощи спектроскопии высокого временного разрешения. Важно отметить, что, согласно [107], через 500 пс после прихода лазерного импульса на поверхность пленки происходит плавление приповерхностного слоя и кристаллизация вещества по взрывному механизму.

Возбужденные лазерным импульсом, свободные носители заряда участвуют в процессах рассеяния на других электронах и дырках и на фононах (см. рис. 12). Рассеяние на других носителях заряда не изменяет их числа и энергии (упругое рассеяние). Рассеяние на фононах является неупругим, то есть приводит к потере носителем части энергии, которая идет на испускание фононов. Иными словами происходит термализация носителей в разрешенных зонах полупроводника, сопровождающаяся нагревом материала. Такой процесс может длиться несколько пикосекунд, прежде чем решетка атомов и электронная подсистема придут в тепловое равновесие.

После термализации в зонах остаются избыточные носители заряда. Эти носители рекомбинируют излучательно или безызлучательно или диффундируют из возбужденной области. Когда свободные носители приходят к равновесной температуре с атомным остовом, а избыточные носители удалены из области возбуждения, материал приходит в то же состояние, как если бы нагревался другими методами (например, при отжиге в печи). Вещество, облученное сверхкороткими лазерными импульсами, приходит к равновесной температуре всего за несколько пикосекунд, но уход неравновесных носителей из области возбуждения (за счет диффузии и рекомбинации) занимает гораздо большее время. Если температура материала, достигнутая в результате лазерной обработки, превысит температуру кипения кремния, то начинает происходить испарение материала, приводящее к его удалению с подложки. Если температура достигла точки плавления облучаемого образца, но не достигла точки кипения, то материал плавится. За счет теплообмена с необработанными областями плёнки облученная область охлаждается и затвердевает (жидкофазная кристаллизация). При этом структура, в конечном итоге, может отличаться от первоначальной [108, 109]. Если же не происходит никаких фазовых переходов, то температура облученной области сравнивается с температурой всего материала за несколько микросекунд.

### 1.3.2 Структура пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами

Эффективным методом характеристики структуры объема пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами, является просвечивающая электронная микроскопия. В работах [110, 111] методом ПЭМ показано образование кремниевых кристаллитов нанометрового размера при облучении пленок a-Si:H наносекундными лазерными импульсами.

В работе [112] были определены пороговые значения плотности энергии лазерных импульсов, необходимые для кристаллизации аморфного кремния. На рисунке 13 представлена зависимость пороговой плотности лазерных импульсов от толщины облучаемой пленки. Под пороговой плотностью энергии лазерных импульсов авторы понимали значение плотности энергии, необходимое для достижения значения подвижности носителей заряда  $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Данное высокое значение характерно для nc-Si:H. Отметим, что подвижность в работе определялась по методу эффекта поля. Как видно из рисунка, пороговая плотность энергии линейно зависит от толщины пленки. На рис. 13 также представлена зависимость глубины плавления пленки от плотности энергии лазерных

импульсов, полученная с помощью метода ПЭМ. Из рисунка следует, что при увеличении плотности энергии лазерных импульсов глубина плавления увеличивается.

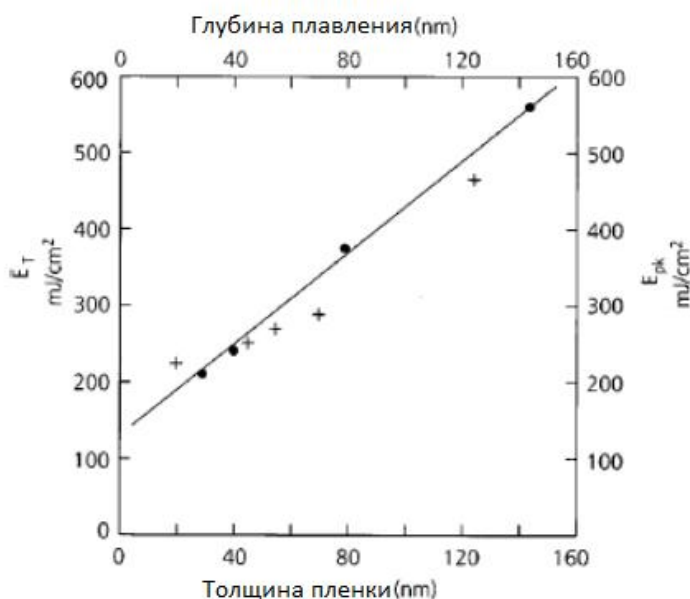


Рис. 13. Зависимость пороговой плотности лазерных импульсов  $E_T$  от толщины пленок a-Si:H (черные круги). Крестами изображена зависимость глубины плавления пленки (верхняя шкала) от плотности энергии лазерных импульсов (правая шкала). Облучение проводилось KrF лазером с длиной волны 248 нм [112].

Для определения структуры облученных лазерными импульсами пленок a-Si:H может быть использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света [96, 113, 114]. На рисунке 14 представлены спектры КРС для пленок a-Si:H толщиной 500 нм, облученных при различных плотностях энергии наносекундных лазерных импульсов. Как видно из рисунка, на спектрах всех образцов присутствует характерный максимум вблизи  $480\text{ см}^{-1}$ , соответствующий поперечной фононной моде в структуре аморфного кремния [115, 116]. После облучения пленок импульсами с плотностью энергии более  $100\text{ мДж/см}^2$  на спектрах появляется ярко выраженный максимум вблизи частоты  $520\text{ см}^{-1}$ , соответствующий поперечной фононной моде в структуре кристаллического кремния [117]. При этом, как можно видеть из рис. 14, при увеличении плотности энергии лазерных импульсов объемная доля кристаллической фазы в облученной пленке a-Si:H увеличивается.

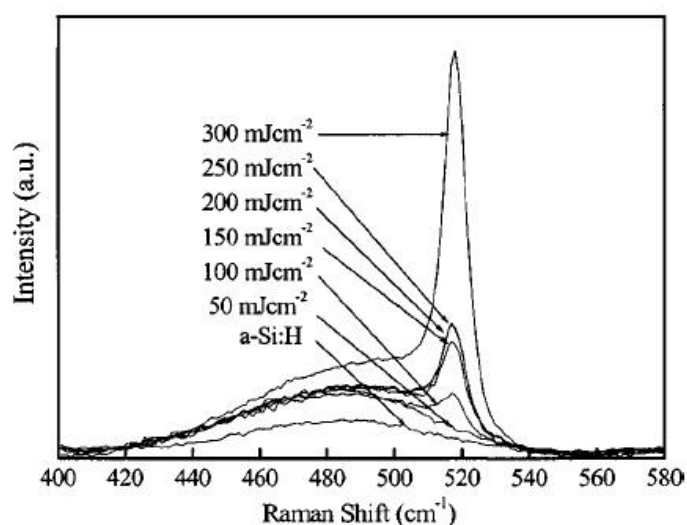


Рис. 14. Спектр комбинационного рассеяния света для пленки a-Si:H толщиной 500 нм, обработанной лазерными импульсами с различной плотностью энергии [96].

При облучении пленок a-Si:H наносекундными лазерными импульсами было обнаружено, что процесс кристаллизации пленок сопровождается эффузией водорода из пленки [118]. Этот процесс, называемый дегидрогенизацией, является результатом разрыва Si-H связей (энергия связи 3.4 эВ [119]) при поглощении фотона лазерного излучения с энергией порядка 5 эВ. На рисунке 15 представлена зависимость содержания водорода в пленках a-Si:H от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для облучения пленок. Отметим, что представленные зависимости содержания водорода в пленках толщиной 300 нм и 500 нм относятся не ко всей толщине пленок, а только к области, где произошла модификация структуры в результате наносекундного лазерного облучения. Авторами [96] установлено, что дегидрогенизация пленок толщиной 300 и 500 нм происходит не по всему объему, а только в приповерхностной области, толщиной от 80 до 130 нм. Это может быть связано с тем, что при указанных плотностях энергии разогрев пленок происходит неравномерно по их толщине. В работе [120] это было подтверждено на основании численного моделирования.

Исследования показали, что в результате лазерной кристаллизации происходит изменение структуры поверхности пленок. Заметим, что текстурирование поверхности является одним из способов увеличения эффективности солнечных элементов для более полного захвата солнечного света. Для текстурирования поверхности используются реактивное ионное травление, химическое травление или лазерная обработка. По сравнению с остальными методиками лазерная обработка приводит к большему поглощению света. К

тому же лазерное текстурирование поверхности дешевле, чем ионное травление, и может широко применяться как для аморфных, так и для кристаллических материалов.

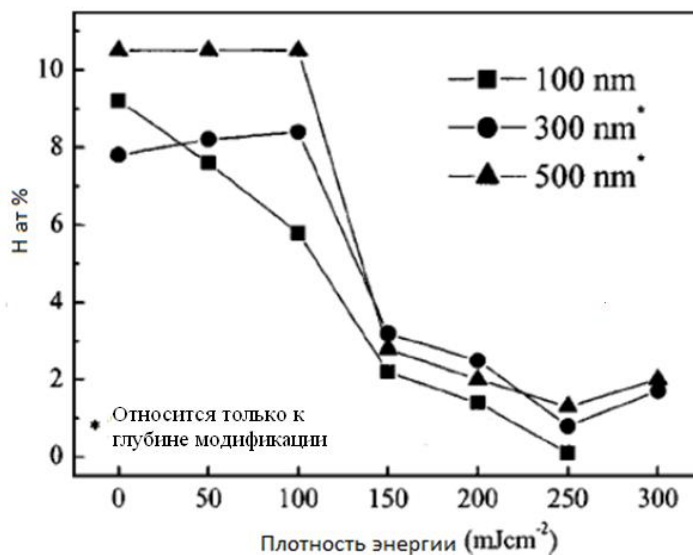


Рис. 15. Содержание водорода в пленках  $a\text{-Si:H}$  толщиной 100, 300 и 500 нм в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для облучения пленок [96].

В случае обработки кристаллического кремния лазерная методика позволяет создавать V-образные канавки и микро-шпицы, в отличие от химического травления поверхности. На рисунке 16 представлен снимок поверхности кристаллического кремния, облученного фемтосекундными лазерными импульсами, и схематическое изображение многократного отражения на боковых поверхностях «шпиков» падающего света [122]. Из-за малой доли отраженного света от модифицированной поверхности такой материал получил название «чёрный кремний».

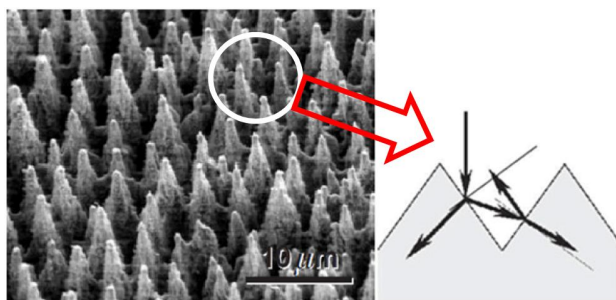


Рис. 16. Морфология поверхности «чёрного кремния» и схематическое изображение многократного отражения света на «шпиках» [121].

При фемтосекундной лазерной обработке образование текстуры на поверхности полупроводникового материала происходит в два этапа [122]. На первом этапе после двух импульсов появляется периодическая структура на поверхности плёнок. Такая структура

называется светоиндуцированной периодической поверхностной структурой (light-induced periodic surface structure – LIPSS). После облучения пятью импульсами картина LIPSS значительно размывается, и вдоль периодических структур образуются «бусинки» («beads») размером больше, чем длина волны. После 10 импульсов «бусинки» образуют более выраженную периодическую структуру. Взаимное расположение и размеры «бусинок» зависят от капиллярных волн на поверхности расплавленного слоя и поверхностного натяжения, которые, в свою очередь, определяются толщиной расплавленного слоя, наличием примесей в плёнке и температурой. На втором этапе образовавшиеся микроструктуры приводят к концентрации излучения в долины, расположенные между ними, за счет отражения света от боковых поверхностей микроструктур. Концентрация света в долинах приводит к тому, что скорость абляции выше в долинах, чем на кончиках шариков. И после сотни лазерных импульсов шарики становятся похожими на высокие острые шипы. Преимущественно такие структуры создаются по причине абляции, а не роста микроструктур на поверхности плёнок [121].

Наносекундные лазеры способны создавать наноконусы/нанокolonны (шипов) на поверхности полупроводников после нескольких сотен или тысяч импульсов. Как и в случае фемтосекундных импульсов, образование шипов может быть разделено на два шага: зарождение шипов и их рост. Основной причиной появления наношероховатостей на поверхности пленок является возникновение капиллярных волн, вследствие разницы плотности кремния в твердой и жидкой фазах [123]. Действительно, кремний в жидкой фазе значительно плотнее, чем в твердой, поэтому при рекристаллизации после плавления область твердой фазы стремится расшириться, образуя так называемые «хребты» и «холмы», на границе раздела [124]. Дальнейшее формирование шипов объясняется переосаждением материала. Обогащенный кремнием пар, находящийся между шипами, преимущественно переосаждается на расплавленных вершинах микроколонн [125]. Боковые поверхности колонн не подвержены плавлению или абляции, потому что свет падает на них под большим углом, при котором увеличивается отражение. В отличие от образцов, облучённых фемтосекундными лазерными импульсами, верхушки шипов, полученные в результате обработки наносекундными лазерами, значительно выше первоначальной поверхности. Этот факт подтверждает, что рост микроструктур на поверхности плёнок преобладает над абляцией в данном случае.

В работе [126] было показано, что шероховатость поверхности a-Si:H, вызванная одним наносекундным импульсом, почти на два порядка больше, чем шероховатость поверхности облученного негидрогенизированного a-Si. Это связано с движением пузырьков газа H<sub>2</sub>. Поэтому механизм образования шипов на поверхности a-Si:H является комбинацией текстурирования поверхности кремния и эффекта движения пузырьков водорода. Однако, эффект движения пузырьков водорода наблюдается только при облучении наносекундными лазерными импульсами из-за большей глубины расплавленного слоя и высокого температурного градиента. Фемтосекундное лазерное излучение оказывает меньшее влияние на движение пузырьков водорода, так как преимущественно происходит абляция, а не рост.

Образованные наноструктуры могут выступать в качестве дифракционных решеток для падающего лазерного излучения [127]. Также отмечается, что при увеличении перекрытия соседних лазерных пучков при сканировании материала, частоты повторения импульсов и плотности энергии лазерного излучения диаметр и высота шероховатостей увеличиваются [113,128]. При этом атмосфера, в которой проводится лазерный отжиг, так же существенно влияет на модификацию поверхности. Она может увеличить скорость остывания лазерно-индуцированного расплава, приводя к более высоким скоростям затвердевания [128]. Также было обнаружено, что при лазерном облучении пленок a-Si:H в бескислородной среде на поверхности пленок образуются более гладкие структуры [129]. То есть наличие кислорода в среде, в которой происходит облучение пленок, существенным образом влияет на шероховатость поверхности пленок.

### 1.3.3 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами

Основной особенностью пленок a-Si:H, прошедших обработку лазерными импульсами, является существенное увеличение их коэффициента поглощения [130]. Как отмечалось выше, это связано с множественными отражениями падающего света от границ нанощероховатостей, формирующихся на поверхности пленок (см. рис. 16). На рисунке 17 показаны полученные в работе [130] спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок a-Si:H, обработанных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 1.2 Дж/см<sup>2</sup> (50 импульсов), 1.4 Дж/см<sup>2</sup> (20 импульсов) и 0,5 Дж/см<sup>2</sup> (при сканировании со скоростью 2,2 см/с). Установлено, что на поглощение модифицированных лазерным облучением пленок a-Si:H сильное влияние оказывает плотность шероховатостей и



структура поверхности [131]. При этом изменение доли кристаллической фазы для данных образцов незначительны, так как при выбранных условиях обработки пленки остаются преимущественно аморфными. После лазерной обработки наиболее высокий коэффициент поглощения на длине волны 1600 нм имеет образец, облученный с плотностью энергии лазерных импульсов  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ , затем  $1.4 \text{ Дж/см}^2$  и  $1.2 \text{ Дж/см}^2$ . Это означает, что коэффициент поглощения обратно пропорционален высоте шероховатостей. Известно, что поглощение в a-Si:H квантов света с энергиями меньше 1.4 эВ в основном зависит от концентрации дефектов и примесей в a-Si:H, а также от многократного отражения на текстурированной поверхности. Обработанные лазерными импульсами образцы имеют схожую поверхностную геометрию. При этом образец, обработанный с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ , имеет наименее высокие шероховатости и представляет собой наименее толстую пленку a-Si:H. Тем не менее, его поглощение максимально за счет сочетания текстуры поверхности и кристаллизации. В результате получается, что при увеличении доли кристаллической фазы, а также при уменьшении высоты шероховатостей на поверхности увеличивается коэффициент поглощения пленок a-Si:H, подвергшихся фемтосекундной лазерной обработке.

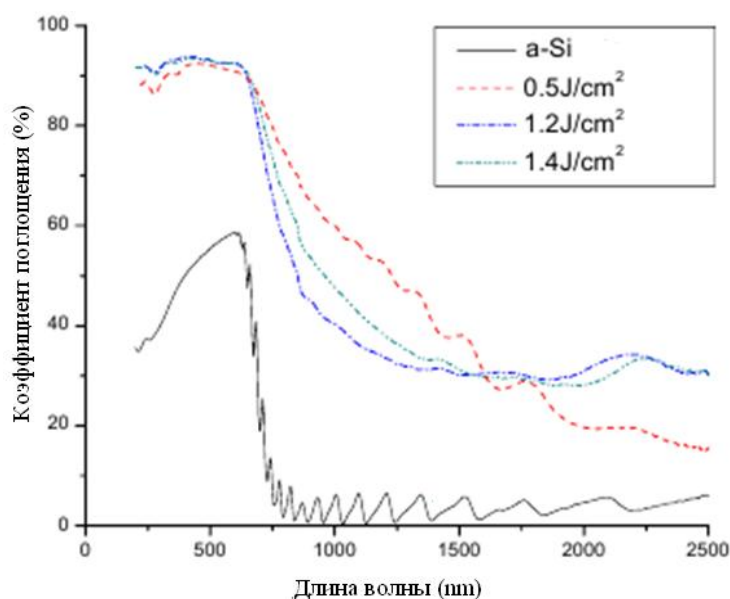


Рис. 17. Спектры поглощения исходной пленки a-Si:H, а также пленок, подвергнутых фемтосекундной лазерной обработке в различных условиях (см. в тексте) [130].

Облучение лазерными импульсами пленок a-Si:H приводит к изменению оптической ширины запрещенной зоны материала. Теоретические расчеты для пленок двухфазного кремния предполагают монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением доли кристаллической фазы в пленках [132]. В работе [96] было показано, что данная

тенденция хорошо наблюдается для пленок с толщиной 500 нм. Для более тонких пленок наблюдалась обратная зависимость в некотором диапазоне плотности энергии облучения. Это может быть связано с различным содержанием водорода в пленках. Действительно похожая зависимость для оптической ширины запрещенной зоны от концентрации водорода в пленке была получена в работе [119].

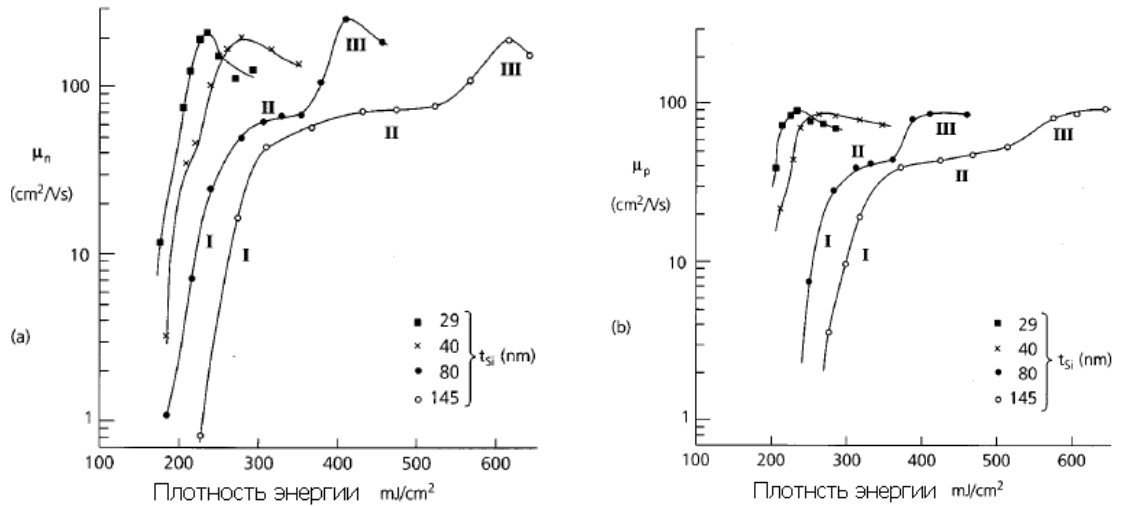


Рис. 18. Зависимость подвижности электронов (слева) и дырок (справа) в облученных пленках  $a\text{-Si:H}$  от плотности энергии лазерных импульсов. Зависимости представлены для четырех толщин пленок: 29 нм (квадраты), 40 нм (кресты), 80 нм (полные круги) и 145 нм (открытые круги) [112].

Электрические и фотоэлектрические свойства облученных лазерными импульсами пленок  $a\text{-Si:H}$  исследованы в значительно меньшей степени по сравнению с их структурными характеристиками.

Подвижность носителей заряда в пленках  $a\text{-Si:H}$ , облученных наносекундными лазерными импульсами, была исследована в работе [112]. На рисунке 18 представлены зависимости подвижности электронов и дырок в облученных пленках  $a\text{-Si:H}$  от плотности энергии лазерных импульсов, полученные авторами [112]. Как видно из рисунка, представленные зависимости для подвижностей электронов и дырок имеют схожий характер. Для двух наиболее толстых образцов (толщиной 80 и 145 нм) можно выделить три характерные области (обозначенных на рисунке римскими цифрами I, II, III). Полученные результаты авторы связывают с изменением структуры пленок. С помощью просвечивающей электронной микроскопии авторы установили, что область I соответствует кристаллизации пленок. Причем в пленке образуются нанокристаллы размером менее 50 нм. Из рис. 18

следует, что режим I не зависит от толщины исходной пленки. Область II соответствует режиму насыщения. В этом случае, по-видимому, доля кристаллической фазы в пленке не изменяется, но происходит незначительный рост поперечных размеров нанокристаллов. В случае области III происходит резкий рост размеров нанокристаллов. Было установлено, что средний размер нанокристаллов равен приблизительно 300 нм, что больше толщины исследованных пленок.

Многие авторы отмечают резкий рост (более чем на 5 порядков величины) темновой проводимости пленок a-Si:H после их облучения наносекундными лазерными импульсами [96, 133-135]. Этот рост связывают с кристаллизацией пленок. Подобная тенденция проявляется и в случае легированных исходных пленок a-Si:H. Причем для легированных фосфором пленок отмечается, что при уменьшении степени легирования пленок от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  молярной доли фосфора порог кристаллизации (сопровождающийся резким увеличением проводимости) увеличивается с 85 до 135 мДж/см<sup>2</sup> [134].

Авторы [135] наблюдали немонотонное изменение темновой проводимости пленок a-Si:H, облученных наносекундными лазерными импульсами, при увеличении числа импульсов. При использовании для облучения пленок одиночных импульсов с плотностью энергии  $\geq 110$  мДж/см<sup>2</sup> проводимость пленок возрастает приблизительно до  $10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Однако проводимость таких пленок падает до  $10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> при увеличении числа импульсов. Авторы работы [135] предполагают, что при облучении пленки a-Si:H одиночным лазерным импульсом в ней создается дополнительное число дефектов, причем структура пленки остается аморфной. Увеличение числа дефектов увеличивает проводимость, за счет прыжкового переноса носителей заряда через состояния дефектов. Увеличение числа импульсов при облучении пленок a-Si:H приводит к их кристаллизации. При этом значения проводимости падают до  $10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, типичного для nc-Si:H, содержащего большую объемную долю нанокристаллов в своей структуре.

Температурные зависимости фотопроводимости и темновой проводимости пленок a-Si:H, осажденных при разных температурах и облученных лазерными импульсами с длительностью 1 мс и плотностью энергии 12 Дж/см<sup>2</sup>, представлены на рисунке 19 в полулогарифмическом масштабе [136]. Из рисунка видно, что при высоких температурах зависимость темновой проводимости имеет линейный характер, который изменяется при понижении температуры. Такое изменение предполагает наличие более чем одного механизма проводимости в пленках. Линейная часть зависимости, по мнению авторов [136],

соответствует проводимости по делокализованным состояниям. Энергия активации уменьшается с увеличением температуры осаждения пленок, что связано с уменьшением содержания водорода в пленках, а значит, ширины щели подвижности a-Si:H. При низких температурах имеет место прыжковый механизм переноса носителей заряда.

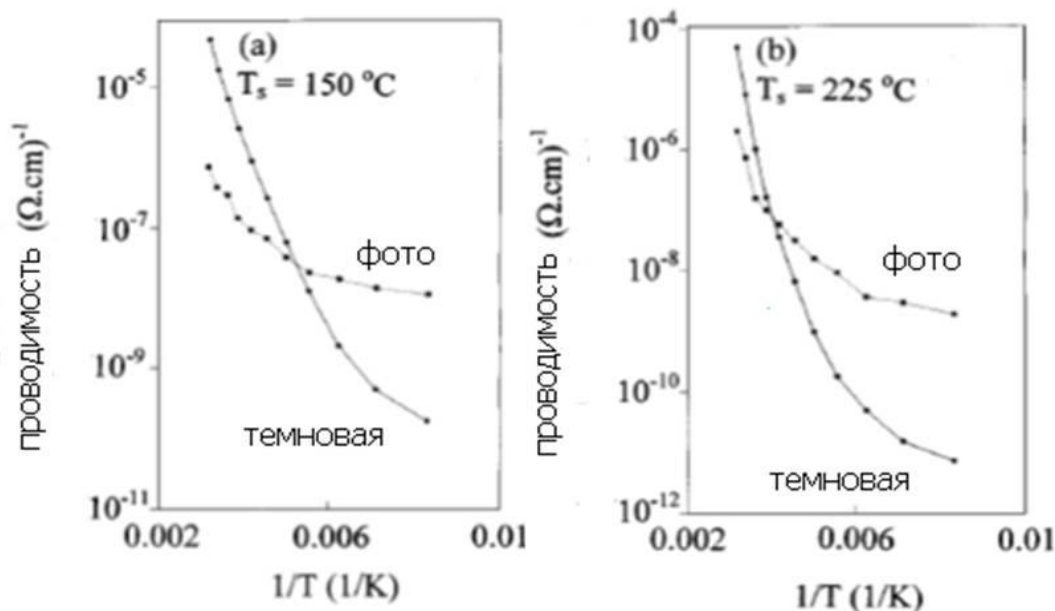


Рис. 19. Температурные зависимости фотопроводимости и темновой проводимости пленок a-Si:H, подвергнутых наносекундной лазерной кристаллизации с плотностью энергии лазерных импульсов 12 Дж/см<sup>2</sup>. Исходные (до лазерной кристаллизации) пленки a-Si:H были получены при температурах подложки 150 °C (a) и 225 °C (b) [136].

Таким образом, кристаллизация пленок a-Si:H сверхбыстрыми лазерными импульсами является важной как с научной, так и с практической точек зрения технологией. В то время как исследование структуры лазерно-модифицированных пленок a-Si:H широко представлены в литературе, данные об электрических, фотоэлектрических и оптических свойствах подобных пленок практически отсутствуют. Поэтому изучение влияния структурных модификаций, вызванных фемтосекундной лазерной обработкой a-Si:H, на электронные процессы, определяющие генерацию, рекомбинацию и транспорт носителей заряда в материале, является важной задачей.

## **Выводы из литературного обзора и постановка задачи**

Анализ представленных в литературе данных, посвященных двухфазным пленкам гидрогенизированного кремния, показывает, что особенности двухфазной структуры приводят к существенным изменениям физических свойств материалов. В настоящее время внимание исследователей привлекают новые материалы на основе тонких кремниевых пленок, таких как пленки  $a\text{-Si:H}$ , кристаллизованные фемтосекундными лазерными импульсами, и пленки  $a\text{-Si:H}$ , в структуре которых присутствует небольшая доля кремниевых нанокристаллов. Несмотря на отмеченные в литературном обзоре перспективы применения данных материалов, корреляции между структурой пленок и их физическими свойствами изучены мало и фрагментарно. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача установления электронных процессов, определяющих оптические, электрические и фотоэлектрические свойства двухфазных пленок гидрогенизированного кремния и выявление влияния особенностей структуры пленок на данные процессы.

## Глава 2. Методика измерений

Информация о структуре пленок гидрогенизированного кремния получалась из анализа спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС), измеренных микро-Рамановским спектрометром Horiba Jobin Yvon HR800 при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния. 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 нм с разрешением 332 нм.

Для анализа морфологии поверхности исследованных пленок использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ) (FemtoScan, кантилевер CSG 11) и сканирующая электронная микроскопия (РЕМ) (Zeiss Evo50). Для получения АСМ снимков сканирование проводилось в контакте с поверхностью в режиме топографии при скорости сканирования 1,5 Гц.

Для подтверждения наличия нанокристаллов малых размеров в пленках  $\text{pH-Si:H}$  использовалась просвечивающая электронная спектроскопия (ПЭМ), реализованная на базе электронного микроскопа Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Структура парамагнитных центров изучалась при помощи ЭПР спектроскопии, реализованной на базе ЭПР-спектрометра Bruker ELEXSYS-500 с рабочей частотой 9,5 ГГц и чувствительностью  $5 \cdot 10^{10}$  спин/Гс. Для расчета концентрации парамагнитных центров использовался эталон  $\text{CuCl}_2 \cdot (2\text{H}_2\text{O})$ .

Спектры фотолюминесценции образцов, облученных лазерными импульсами высокой интенсивности, снимались при возбуждении излучением Ar-лазера ( $\lambda = 364$  нм, мощность 60 мВт). Химический состав этих пленок анализировался при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на базе спектрометра PHI 5500 ESCA (Physical Electronics). Фотоэлектронная эмиссия возбуждалась  $K\alpha$  линией Mg ( $h\nu = 1253.6$  eV) мощностью 330 Вт. Диаметр анализируемой области составлял от 0.6 до 1.1 мм. Контролируемое травление поверхностных слоев проводилось с помощью ионов аргона (Ar).

Для проведения электрических измерений исследуемые образцы помещались в оптический криостат, позволяющий проводить измерения в интервале температур 100 – 480 К. Проводимость, фотопроводимость и спектральные зависимости коэффициента поглощения измерялись в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па после отжига плёнок при температуре  $170$  °С в течение 5 минут (в работе отмечены отдельно исследования, в которых

указанная процедура не проводилась). Фотопроводимость измерялась при освещении светом с длиной волны 692 нм и интенсивностью 2 мВт/см<sup>2</sup>.

Темновая проводимость ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимость ( $\sigma_{ph}$ ) вычислялись по формулам

$$\sigma_d = (I_d \cdot L) / (S \cdot U); \Delta\sigma_{ph} = (I_{ph} \cdot L) / (S \cdot U) - (I_d \cdot L) / (S \cdot U), \quad (2)$$

где  $U$  - напряжение на образце,  $I_{ph}$ ,  $I_d$  - ток через образец с освещением и без него, соответственно,  $L$  - расстояние между контактами,  $S$  - площадь поперечного сечения контактов.

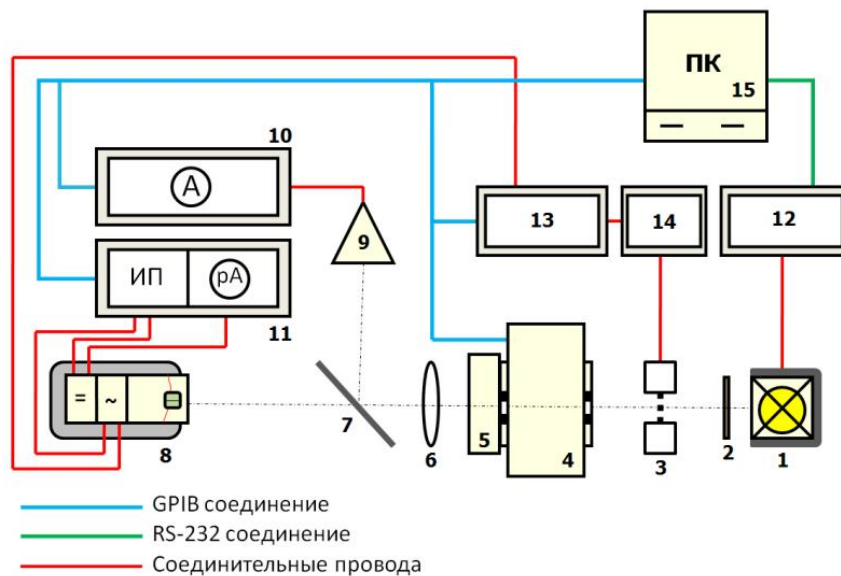


Рис. 20. Блок-схема установки для измерения электрических и фотоэлектрических свойств неупорядоченных полупроводников: 1) лампа накаливания; 2) светофильтр; 3) модулятор света; 4) монохроматор; 5) набор фильтров; 6) фокусирующая линза; 7) полупрозрачное зеркало; 8) криостат с образцом; 9) фотоприемник; 10) цифровой амперметр; 11) цифровой пикоамперметр со встроенным источником питания; 12) блок управления питанием лампы; 13) синхронизирующий усилитель переменного сигнала (Lock-In Amplifier); 14) блок управления модулятором; 15) персональный компьютер.

Для измерения проводимости, фотопроводимости и спектральных зависимостей коэффициента поглощения методом постоянного фототока использовалась автоматизированная установка, блок-схема которой показана на рисунке 20. Свет от источника излучения 1, в качестве которого используется галогеновая лампа, проходя через светофильтр 2 и модулятор света 3 (THORNLABS model MC 1000 optical chopper), попадает на входную щель монохроматора 4 (Lot Oriel 1/8 m Monochromator model 74000). Светофильтр 2 (ПС 13) используется для уменьшения интенсивности света в области энергий квантов, больших 1.7 эВ. Дифракционная решетка монохроматора позволяет выделять монохроматическое излучение. Свет из выходной щели монохроматора, пройдя через блок

фильтров 5, попадает на фокусирующую линзу 6 и затем на полупрозрачное зеркало 7, установленное под углом  $45^\circ$  к оптической оси. Луч, прошедший через зеркало, попадает на образец, размещенный в криостате 8. Отраженный от зеркала луч попадает на фотоприемник 9 (Hamamatsu K1713-09), который контролирует интенсивность света, падающего на образец. Ток фотоприемника регистрируется мультиметром 10 (TTI 1906 Computing Multimeter). Управляемый источник питания 12 (Lot Oriel ARC Lamp Power Supply model 69931) позволяет изменять ток лампы накаливания и, соответственно, интенсивность падающего на входную щель монохроматора света лампы накаливания.

Ниже будут подробно описаны метод постоянного фототока и метод анализа спектров КРС, с указанием их преимуществ и ограничений. Внимание к данным техникам связано с их важной ролью в данной работе для анализа фотоэлектрических свойств двухфазных кремниевых пленок и характеристики их структуры, соответственно.

## **2.1 Метод постоянного фототока для измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения**

Как правило, для измерения коэффициента поглощения света  $\alpha$  используют оптические методы измерения, позволяющие на основе измерений коэффициента отражения  $R$  и коэффициента пропускания  $T$  вычислить коэффициент поглощения материала. Однако, в случае тонких пленок (толщина  $< 1$  мкм) прямые оптические измерения позволяют измерить только коэффициент поглощения величиной, превышающей  $10^2$  см<sup>-1</sup>. Поэтому для исследования поглощения, связанного с оптическими переходами, в которых участвуют состояния в щели подвижности, используются косвенные методы. Одним из таких методов является метод постоянного фототока [137] (constant photocurrent method - CPM), который позволяет измерять коэффициент поглощения тонких пленок a-Si:H в диапазоне  $\alpha = 10^{-1} - 10^3$  см<sup>-1</sup>.

Поскольку метод CPM является одним из основных методов в данной работе, кратко изложим его основную идею. Выражение для стационарного фототока  $I_\phi$  в материале с одним типом носителей заряда имеет вид:

$$I_\phi = eN(1-R)(1-\exp(-\alpha d))\eta\mu\tau F, \quad (3)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $N$  – плотность потока фотонов;  $R$  – коэффициент отражения;  $\alpha$  – коэффициент поглощения;  $d$  – толщина образца;  $\eta$ ,  $\mu$ ,  $\tau$  – квантовый выход фотогенерации, подвижность и время жизни свободных носителей заряда, соответственно;  $F$  - приложенное



электрическое поле. Заметим, что выражение  $N(1-R)(1-\exp(-\alpha d))$  дает число поглощенных фотонов в единицу времени.

В области энергий квантов света  $h\nu \leq E_g$  для тонких пленок a-Si:H/nc-Si:H выполняется условие слабого поглощения  $\alpha d \ll 1$ . Тогда выражение для стационарного фототока можно упростить до вида:

$$I_{\phi} = eN(1-R)\alpha d \eta \mu \tau F. \quad (4)$$

Коэффициент отражения  $R$  слабо зависит от  $h\nu$ . Подвижность носителей заряда  $\mu$  определяется преобладающим механизмом переноса. Если предположить, что во всем спектральном диапазоне механизм переноса неравновесных носителей заряда не изменяется, то  $\mu = \text{const}$ . В большинстве случаев в области комнатных температур для пленок гидрогенизированного кремния это предположение выполняется. Величину  $\eta$  также можно считать постоянной, поскольку было экспериментально установлено, что в области  $h\nu < E_g$   $\eta$  изменяется не больше, чем в 2 раза, в то время, как  $\alpha$  изменяется в указанном диапазоне энергий на 2 - 4 порядка.

Для получения информации о спектральной зависимости коэффициента поглощения из спектров фотопроводимости необходимо контролировать время жизни  $\tau$  в процессе измерений. Чтобы удовлетворить условию  $\tau(h\nu) = \text{const}$ , необходимо поддерживать постоянное заполнение центров рекомбинации в запрещенной зоне материала во всем спектральном диапазоне. Это условие эквивалентно постоянству квазиуровней Ферми электронов и дырок ( $E_{Fn}$  и  $E_{Fp}$ ), которые определяют концентрации носителей в зонах при освещении. Если  $E_{Fn}$  (или  $E_{Fp}$ ) сместится при изменении интенсивности падающего света, длины волны или температуры, то изменяется и число глубоких заполненных состояний, а вместе с ним и время жизни  $\tau$ . В случае, если имеется один тип носителей и один тип центров рекомбинации, квазиуровни Ферми стабилизируются, если поддерживать фототок постоянным. При этом время жизни определяется одним и тем же набором центров рекомбинации при различных энергиях кванта, и, таким образом,  $\tau(h\nu) = \text{const}$ . Тогда на основании соотношения (4),

$$\alpha_{CPM}(h\nu) = \frac{const}{N(h\nu)|_{I_{\phi} = const}}, \quad (5)$$

где  $N(h\nu)$  - поток фотонов, необходимый для поддержания фототока на постоянном уровне при энергии  $h\nu$ .

При этом необходимо иметь в виду, что метод постоянного фототока регистрирует только то поглощение, которое приводит к возникновению фототока в образце.

## 2.2 Анализ спектров комбинационного рассеяния двухфазных пленок гидрогенизированного кремния

Анализ спектров КРС является основным методом для получения информации о структуре материалов. В данной работе он был использован для получения информации о структуре пленок гидрогенизированного кремния.

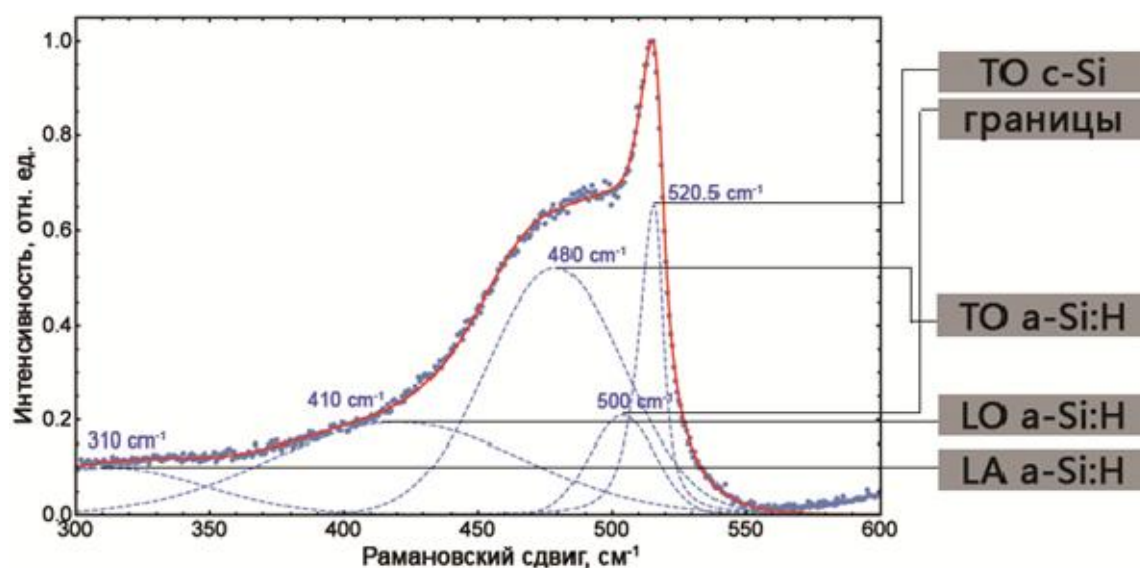


Рис. 21. Характерный спектр КРС двухфазной пленки гидрогенизированного кремния и его разложение на составляющие фоновые моды.

В данной работе исследованы пленки гидрогенизированного кремния с двухфазной структурой. Для оценки доли кристаллической фазы в исследованных образцах производилось разложение спектров КРС на составляющие фоновые моды. Характерный для двухфазных пленок гидрогенизированного кремния спектр КРС приведен на рисунке 21. Точками на рисунке отображены экспериментальные значения, синими пунктирными линиями – моды колебаний, красным - суммарная интенсивность от всех представленных мод. Максимумы вблизи частот  $\omega_{LA} = 310 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{LO} = 410 \text{ см}^{-1}$  соответствуют продольной акустической (LA) и продольной оптической (LO) фоновым модам в a-Si:H [138]. Широкий максимум вблизи частоты  $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$  соответствует TO фоновой моде в аморфной структуре кремния, а максимум при частоте  $\omega_C = 520 \text{ см}^{-1}$  отвечает TO фононам кристаллического кремния. Максимум вблизи частоты  $\omega_I = 500 \text{ см}^{-1}$  называется «промежуточным», так как он расположен между максимумами, соответствующими

аморфной и кристаллической структурам. В литературном обзоре отмечалось, что интерпретация данной полосы до сих пор находится на стадии обсуждения. Так, в работе [66] промежуточный максимум связывается с наличием кремниевых кластеров размерами менее 10 нм. В то же время в работе [67] возникновение данного максимума приписывается промежуточной фазе, возникающей на границе раздела аморфного и кристаллического вещества. Однако во всех работах отмечается, что появление данного максимума в спектре комбинационного рассеяния света кремниевых пленок, подобных исследуемым, обусловлено наличием в структуре материала кристаллической фазы нанометрового масштаба.

За исключением максимума около  $\omega_C$  остальные максимумы при частотах  $\omega_{LA}$ ,  $\omega_{LO}$  и  $\omega_A$ , соответствующие фоновым модам в аморфной структуре кремния, а также максимум вблизи  $\omega_I$ , характеризующий промежуточную фазу, были аппроксимированы линиями гауссовой формы [139]:

$$I_{LA,LO,A,I}(\omega) = B_{LA,LO,A,I} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_{LA,LO,A,I})^2}{2\delta_{LA,LO,A,I}^2}\right], \quad \delta_{LA,LO,A,I} = \frac{\Gamma_{LA,LO,A,I}}{2\sqrt{2 \ln 2}}, \quad (6)$$

где  $B_{LA,LO,A,I}$  – интенсивность (в относительных единицах),  $\omega_{LA,LO,A,I}$  и  $\Gamma_{LA,LO,A,I}$  – положение максимума спектров и их ширина на полувысоте, соответственно. Эти параметры варьировались для достижения наилучшей аппроксимации экспериментальных спектров.

Максимум при  $\omega_C$  был аппроксимирован в рамках модели сильного пространственного конфинмента оптических фононов, имеющего место в нанокристаллах кремния [140]. Согласно данной работе, вклад в спектр КРС от кристаллической фазы нанокристаллов кремния  $I_C$  описывается выражением:

$$I_C(\omega) = B_C \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4) 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_C / 2)^2}, \quad (7)$$

где  $B_C$  – интенсивность,  $L = d_{nc-Si} / a_0$ ,  $d_{nc-Si}$  – диаметр нанокристаллов в нм,  $a_0 = 0.543$  нм – постоянная решетки кристаллического кремния,  $\Gamma_C$  – ширина линии КРС в c-Si,  $q$  – волновой вектор фонона, выраженный в единицах  $2\pi / a_0$ ,  $\omega(q)$  – закон дисперсии оптических фононов, который определяется зависимостью  $\omega(q) = \omega_C(1 - 0.18q^2)$  [141],  $\omega_C$  – частота оптических фононов c-Si. При аппроксимации спектров КРС варьировались параметры  $B_C$ ,  $\Gamma_C$  и  $\omega_C$ .

Чтобы оценить объемную долю кристаллической фазы  $f_c$  в исследованных пленках, вычислялись интегральные интенсивности  $\bar{I}_A$ ,  $\bar{I}_I$  и  $\bar{I}_C$  ТО фоновых мод с максимумами вблизи частот  $\omega_A$ ,  $\omega_I$  и  $\omega_C$ , соответственно. Значение  $f_c$  определяется из выражения

$$f_c = \frac{\bar{I}_C + \bar{I}_I}{\sigma_0 \bar{I}_A + \bar{I}_C + \bar{I}_I}, \quad (8)$$

где  $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d_{nc-Si}/25)$  – эмпирическое соотношение для отношения интегральных сечений комбинационного рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах кремния [141], а  $d_{nc-Si}$  – средний диаметр нанокристаллов кремния в нм.

Заметим, что для оценки среднего диаметра нанокристаллов в пленках аморфного кремния, модифицированного фемтосекундными лазерными импульсами, можно использовать модель пространственного конфайнмента ТО фононов при уменьшении размера нанокристаллов кремния. Положение максимума ТО моды в спектре КРС для объемного кристаллического кремния соответствует  $520.5 \text{ см}^{-1}$ . При уменьшении размера нанокристаллов кремния положение максимума сдвигается в область меньших частот. Данный сдвиг согласно [142,143] описывается формулой:

$$\Delta\omega = \omega(d_{nc-Si}) - \omega_C = -A(a_0 / d_{nc-Si})^\gamma, \quad (9)$$

откуда для определения среднего размера нанокристаллов получаем выражение:

$$d_{nc-Si} = a_0 \left( \frac{A}{\omega_C - \omega(d_{nc-Si})} \right)^{1/\gamma}, \quad (10)$$

где  $\omega(d_{nc-Si})$  – частота ТО фононов в нанокристалле кремния размером  $d_{nc-Si}$ ,  $A$  и  $\gamma$  – параметры, описывающие конфайнмент фононов при уменьшении размера нанокристаллов. Для оценок средних размеров нанокристаллов кремния в исследованных образцах были использованы параметры  $A = 47.41 \text{ см}^{-1}$  и  $\gamma = 1.44$ , полученные в работе [142] для кремниевых сфер. Стоит отметить, что расчеты для кремниевых колонн несущественным образом отличаются от расчетов для кремниевых сфер при сдвигах  $\Delta\omega$  не менее  $5 \text{ см}^{-1}$  (размер нанокристаллов более 2 нм) [142].

## Глава 3. Протокристаллический гидрогенизированный кремний

Как отмечалось в литературном обзоре, пленки a-Si:H с включением малой доли кремниевых нанокристаллов (так называемый протокристаллический гидрогенизированный кремний — pc-Si:H) имеют большие перспективы применения в солнечной энергетике. Согласно литературным данным, они обладают большей стабильностью параметров при длительном освещении по сравнению с a-Si:H. В тоже время следует отметить, что исследование и работа с пленками pc-Si:H существенно затруднены из-за сложности детектирования малой доли нанокристаллов кремния в a-Si:H (менее 10%) и узким диапазоном условий осаждения, приводящим к формированию пленок с протокристаллической природой. Данная глава посвящена исследованию электрических, оптических и фотоэлектрических свойств пленок pc-Si:H, а так же поиску характерных особенностей пленок pc-Si:H, которые могут позволить определять наличие малого количества кристаллических включений.

### 3.1 Исследованные образцы

Нами были исследованы образцы, полученные методом разложения газовой смеси силана и водорода в плазме высокочастотного (60 МГц) тлеющего разряда в технологических условиях, близких к началу формирования кристаллической фазы.  $R_H$ , изменяющихся от 3 до 16. В литературном обзоре было показано, что данный интервал значений  $R_H$  должен соответствовать началу формирования кристаллической фазы в пленках. Мощность разряда и давление газов в реакционной камере составляли соответственно 6 Вт и 133 Па. Температура кварцевых подложек составляла 170 °С, толщина осажденных пленок - около 1 мкм.

Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленок напылялись контакты из алюминия. На время измерений образцы помещались в вакуумный криостат (при остаточном давлении  $10^{-3}$  Па). Предварительный отжиг пленок в вакууме при температуре 170 °С позволял избавиться от метастабильных фотоиндуцированных дефектов и влияния атмосферы воздуха.

### 3.2 Структура пленок pc-Si:H

Анализ структуры полученных пленок проводился при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры КРС, полученные для образцов серии с  $R_H < 11$ ,

имели схожую форму, характерную для a-Si:H. В качестве примера на рисунке 22 приведены спектры, полученные для образцов Rh\_3 и Rh\_10 (здесь и далее в данном разделе образцы обозначаются в соответствии со значением  $R_H$ , использованном при их получении). Как видно из рисунка, для данных образцов на спектрах КРС отсутствует пик на  $520 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий появлению кристаллической фазы. По мнению авторов [85] это означает, что доля нанокристаллов составляет не более нескольких процентов (или же отсутствуют вовсе). В литературе, для таких пленок так же используется термин «аморфные, с точки зрения спектроскопии рамановского рассеяния света» («Raman amorphous»). Увеличение  $R_H$  выше 10 приводит к резкому росту объемной доли кристаллических включений (около 30 % для  $R_H = 11$ ) в структуре пленок. Поскольку данный раздел посвящен протокристаллическому кремнию, свойства пленок с  $R_H > 10$  далее рассматриваться не будут.

Можно заметить, что увеличение величины  $R_H$  от 3 до 10 приводит к некоторому смещению ТО максимума в область высоких частот (примерно на  $5 \text{ см}^{-1}$ ). Авторы [64] связывали наблюдаемый ими аналогичный сдвиг с возникновением в образцах областей нанометровых размеров, сформированных из нанокристаллов кремния, малая доля которых не приводит к появлению заметного пика на  $520 \text{ см}^{-1}$ . Так же стоит отметить, что, как видно из рис. 22, отношение интенсивности максимума, соответствующего «аморфной» ТА моде, к интенсивности максимума, соответствующего ТО моде, для пленки Rh\_10 меньше, чем для пленки Rh\_3. По мнению авторов [144] подобное изменение отношения интенсивностей фоновых мод свидетельствует об уменьшении степени беспорядка в структуре пленки.

Таким образом, варьирование  $R_H$  в области от 3 до 10 не привело к существенному изменению структуры пленок, однако наблюдалось небольшое изменение спектров КРС, которое может быть вызвано появлением нанокристаллов кремния, то есть связано с формированием протокристаллического кремния.

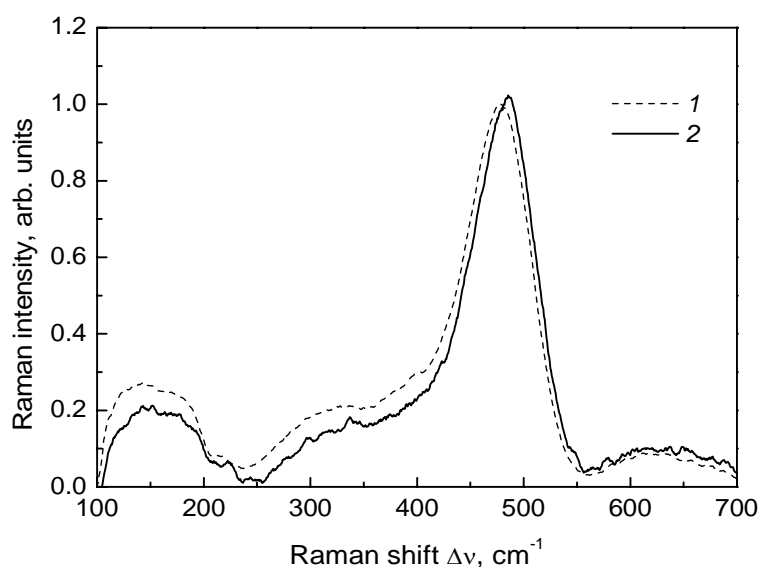


Рис. 22 Спектры комбинационного рассеяния света для пленок Rh\_3 (1) и Rh\_10 (2).

### 3.3 Электрические и фотоэлектрические свойства пленок pс-Si:H

Рассмотрим влияние изменения  $R_H$  на фотоэлектрические характеристики материала. На рис. 23 представлены температурные зависимости темновой ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимости ( $\sigma_{ph}$ ) для пленок Rh\_3 и Rh\_10. При комнатной температуре исследованные пленки имели значения темновой проводимости  $\sigma_d$  в области  $(3.5 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-10})$  См/см. Характер температурных зависимостей  $\sigma_d$  в области комнатной температуры был близок к экспоненциальному с энергией активации  $E_a=0.86-0.90$  эВ (черные линии на рис. 23). Подобные значения энергий активации свидетельствуют о положении уровня Ферми вблизи середины щели подвижности a-Si:H.

Проведенные измерения показали, что характер температурных зависимостей фотопроводимости исследованных пленок при их освещении зависел от энергии возбуждающего кванта света. В качестве примера на рис. 23 представлены результаты, полученные для образцов Rh\_3 и Rh\_10 при их возбуждении квантами света с энергией  $h\nu=1.0$  эВ, 1.3 эВ и 1.8 эВ. Измерения проводились при интенсивностях света, обеспечивающих для данных образцов в области низких температур близкие значения  $\sigma_{ph}$  и, соответственно, близкие положения квазиуровня Ферми при разных значениях  $h\nu$ . Как видно из рисунка, при  $h\nu=1.0$  эВ и 1.8 эВ фотопроводимость исследованных образцов возрастает с увеличением температуры. В тоже время при  $h\nu=1.3$  эВ наблюдается температурное гашение

фотопроводимости (ТГФ), то есть уменьшение фотопроводимости с ростом температуры. Наиболее заметно эффект ТГФ проявляется в образце Rh\_10, в котором, согласно приведенным выше результатам КРС, возможно присутствие нанокристаллических кремниевых включений. Заметим, что энергия кванта, при которой наблюдается эффект ТГФ, больше ширины запрещенной зоны кристаллического кремния и меньше ширины щели подвижности a-Si:H. Эффект температурного гашения фотопроводимости при энергии кванта падающего света 1.3 эВ проявляется меньше при уменьшении значения  $R_H$ .

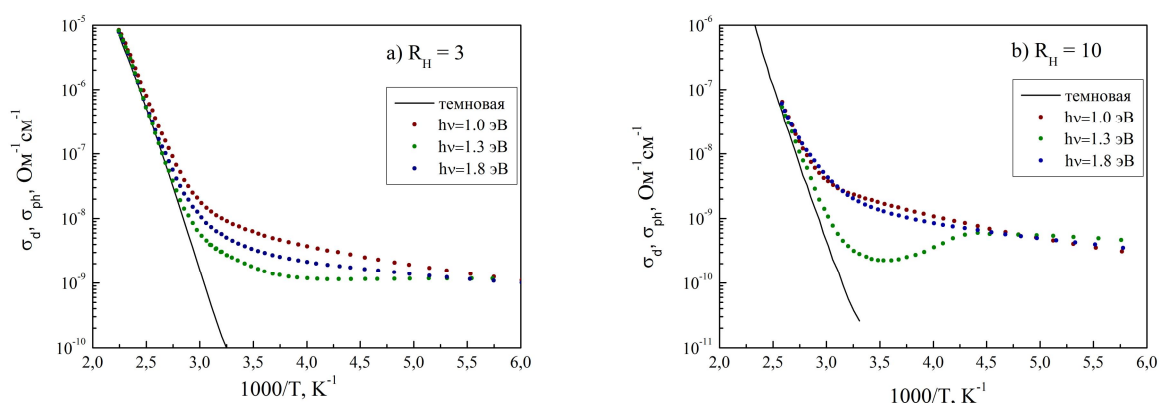


Рис. 23. Температурные зависимости темновой проводимости  $\sigma_d$  и проводимости пленок при их освещении излучением с разными энергиями квантов  $\sigma_{ph}$  для пленок Rh\_3 (a) и Rh\_10 (b).

Эффект ТГФ хорошо известен для пленок a-Si:H [145]. Он наблюдается в пленках a-Si:H в области низких температур при их возбуждении квантами света, превышающими ширину щели подвижности (1.8 эВ). При уменьшении энергии кванта эффект ТГФ в a-Si:H исчезает. Более подробно этот эффект будет рассмотрен в главе, посвященной пленкам полиморфного гидрогенизированного кремния. Однако, описанный выше эффект ТГФ, наблюдаемый нами для пленок pc-Si:H, существенно отличается от «классического» эффекта ТГФ как по значениям температуры максимума фотопроводимости, так и по поведению при изменении энергии кванта падающего света. Это не позволяет использовать для его объяснения интерпретацию, предложенную для «классического» эффекта ТГФ.

По нашему мнению, присутствие кремниевых нанокристаллов в исследованных пленках может объяснить наблюдаемое температурное гашение фотопроводимости при возбуждении пленок излучением с энергией квантов 1.3 эВ. Так как для энергии кванта 1.3 эВ коэффициент поглощения в c-Si примерно на два порядка превосходит коэффициент поглощения в a-Si:H, то даже 1% нанокристаллических включений в структуре пленки может оказать существенное влияние на фотопроводимость материала.



Согласно результатам исследований границы раздела c-Si/a-Si:H, проведенных в работе [146], для данной гетероструктуры разрывы зоны проводимости  $\Delta E_C$  и валентной зоны  $\Delta E_V$  составляют соответственно  $\Delta E_C = 0.14 \pm 0.10$  эВ и  $\Delta E_V = 0.46 \pm 0.05$  эВ, то есть запрещенная зона c-Si смещена вверх по энергии относительно середины щели подвижности a-Si:H. На рисунке 24 представлено схематическое изображение гетероперехода между a-Si:H и c-Si. Рассмотрим процессы, происходящие с фотогенерированными в нанокристалле электроном и дыркой при различных температурах. Считается общепринятым, что рекомбинация неравновесных носителей заряда в a-Si:H происходит через состояния оборванных связей, расположенных в середине щели подвижности. В большинстве случаев предполагается, что основными носителями заряда в нелегированном a-Si:H являются электроны из-за их большей подвижности по сравнению с подвижностью дырок. Можно предположить, что большое значение  $\Delta E_V$  приводит к тому, что дырки, возбужденные в нанокристаллах светом с  $h\nu = 1.3$  эВ, при низкой температуре оказываются «запертыми» внутри нанокристаллов. Т.е. дырки не могут перейти в валентную зону a-Si:H и принять участие в процессах рекомбинации. С ростом температуры вероятность термического выброса в валентную зону a-Si:H фотогенерированных в нанокристаллах дырок должна возрастать. В этом случае они могут принимать участие в процессе рекомбинации с электронами через состояния оборванных связей и, соответственно, уменьшать время жизни основных носителей заряда и измеряемую фотопроводимость. По нашему мнению, температура начала эффекта ТГФ соответствует началу эффективного термического возбуждения дырок из валентной зоны c-Si в валентную зону аморфной матрицы.

Метод постоянного фототока (СРМ) позволяет измерять спектральные зависимости коэффициента поглощения ( $\alpha_{СРМ}$ ) в области края поглощения материала. Поскольку метод СРМ основан на измерениях фотопроводимости, исследование спектров СРМ может пролить свет на особенности фотоэлектрических характеристик и плотности состояний в середине щели подвижности p-Si:H.

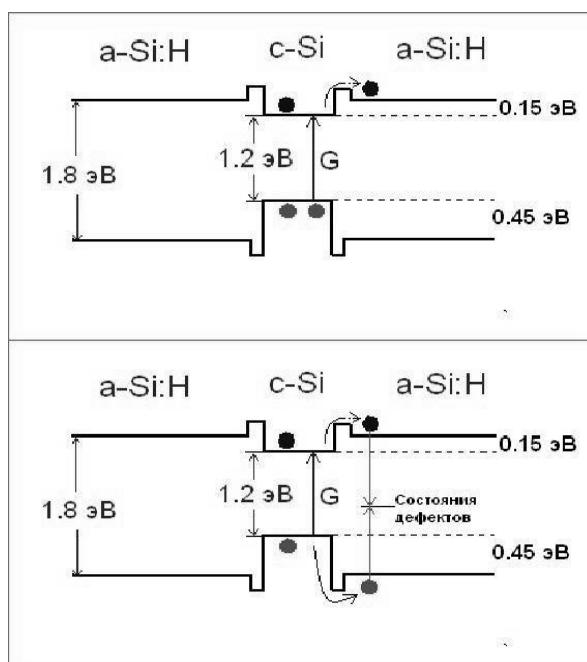


Рис. 24. Схематическое изображение гетероперехода между a-Si:H и pc-Si:H и электронных процессов при высоких (снизу) и низких (сверху) температурах.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренного методом СРМ, были близки у всех образцов исследованной серии pc-Si:H со значениями  $R_H < 11$ . В качестве примера на рисунке 25 представлены спектральные зависимости  $\alpha_{СРМ}$ , нормированные на поглощение при  $h\nu=1.8$  эВ, для образцов Rh\_5 и Rh\_10. Полученная форма спектральных зависимостей  $\alpha_{СРМ}$  характерна для спектральных зависимостей  $\alpha_{СРМ}$ , наблюдаемых для a-Si:H. На рис. 25 так же показаны спектральные зависимости  $\alpha_{СРМ}$  в некоторых из исследованных пленок после их освещения при комнатной температуре в течение 1 часа монохроматическим излучением с энергией кванта 1.8 эВ и интенсивностью  $2 \text{ мВт/см}^2$ . Длительное освещение использовалось для создания в пленках фотоиндуцированных метастабильных оборванных связей (то есть для проявления эффекта Стеблера-Вронского). Как видно из рис. 25, в исследованных пленках длительное освещение приводит к некоторому уменьшению  $\alpha_{СРМ}$  в области энергий квантов 1.2-1.5 эВ и увеличению  $\alpha_{СРМ}$  в области  $h\nu < 1.2$  эВ. Последний из отмеченных эффектов связан с ростом концентрации оборванных связей под действием длительного освещения. Уменьшение  $\alpha_{СРМ}$  после длительного освещения пленок в области 1.2-1.5 эВ не характерно для пленок a-Si:H, то есть является уникальной особенностью пленок pc-Si:H. Отметим, что эффект возрастает с увеличением  $R_H$  до 10. Отжиг при температуре  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  восстанавливает исходные спектральные зависимости.

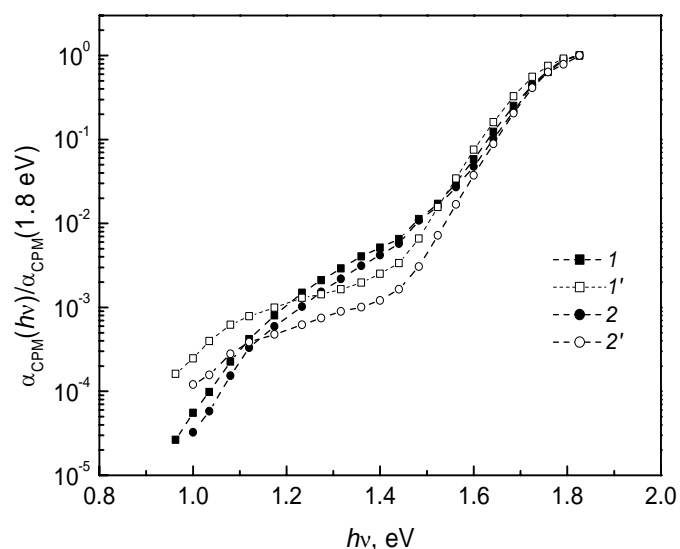
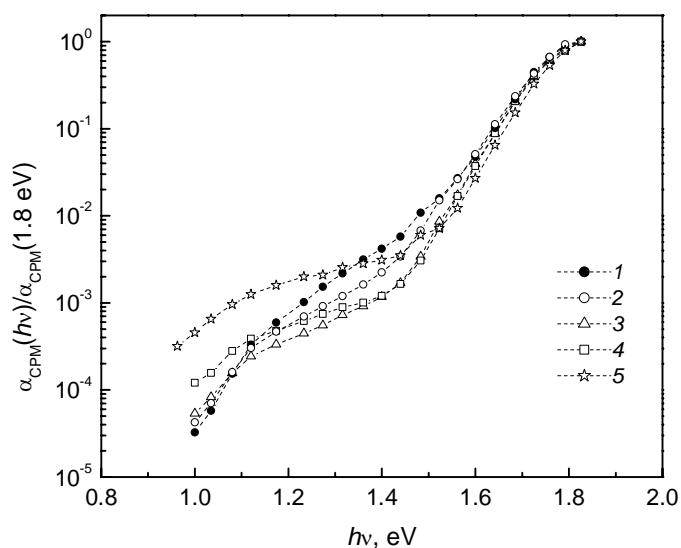


Рис. 25. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах  $\alpha_{\text{CPM}}(h\nu)/\alpha_{\text{CPM}}(1.8 \text{ эВ})$  для пленок Rh\_5 (1, 1') и Rh\_10 (2, 2') в отожженном состоянии (1, 2) и после их освещения в течение 60 минут светом с энергией кванта 1.8 эВ и интенсивностью  $2 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  (1', 2').

Влияние различного времени и интенсивности освещения на спектральную зависимость  $\alpha_{\text{CPM}}$  пленки Rh\_10 представлено на рисунке 26. Кратковременное освещение (в течение 5 минут) приводит к уменьшению относительного поглощения, измеренного методом СРМ, в области энергий квантов 1.2-1.5 эВ. При дальнейшем освещении поглощение начинает возрастать. Подобное поведение было получено для всех образцов серии и более ярко выражено для образцов с большим  $R_{\text{H}}$ . Отметим также, что крутизна экспоненциального участка изменения  $\alpha_{\text{CPM}}(h\nu)$  возрастает после освещения пленки.



*Рис. 26 Спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах  $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)/\alpha_{\text{СРМ}}(1.8 \text{ эВ})$  для пленки Rh\_10 в отождженном состоянии (1) и после освещения излучением с  $h\nu=1.8 \text{ эВ}$  и интенсивностью  $2 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  в течение 1 мин. (2), 5 мин. (3) или 60 мин. (4); а так же после освещения белым светом лампы накаливания с интенсивностью  $40 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$  в течение 80 минут (5).*

Проанализируем полученные результаты. Наблюдаемое в исследованных образцах фотоиндуцированное уменьшение относительного поглощения в области 1.2-1.5 эВ может быть вызвано следующими причинами: а) уменьшением плотности электронных состояний в щели подвижности, определяющих поглощение в данной области спектра в исследованных пленках p-Si:H, б) уменьшением заполнения данных состояний, в) уменьшением вклада оптических переходов с данных состояний в фотопроводимость и, соответственно, в поглощение, регистрируемое методом СРМ. В последнем пункте речь идет о том, что метод СРМ регистрирует только поглощение, приводящее к появлению неравновесных носителей заряда, которые дают вклад в фотопроводимость.

Наиболее важным для объяснения результатов представляется идентификация состояний, который дают вклад в поглощение при  $h\nu = 1.2-1.4 \text{ эВ}$  в исследованных образцах. В большинстве работ, посвященных измерению спектральных зависимостей коэффициента поглощения в пленках a-Si:H, считается, что основной вклад в поглощение в данной области энергий квантов дают состояния оборванных связей. В тоже время, по нашему мнению, наблюдаемое уменьшение относительного поглощения в области 1.2-1.5 эВ в исследованных пленках p-Si:H не связано с изменением (уменьшением) плотности электронных состояний, соответствующих дефектам типа оборванных связей. Информация об изменении плотности электронных состояний, соответствующих дефектам типа оборванных связей, может быть получена из кинетики изменения фотопроводимости от времени освещения, поскольку данные дефекты являются основными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда в a-Si:H. На рисунке 27 показана кинетика фотоиндуцированного изменения фотопроводимости в относительных единицах для исследованных образцов. Как видно, наблюдается монотонное уменьшение фотопроводимости со временем освещения. Это указывает на монотонное увеличение концентрации оборванных связей со временем освещения и соответствующих им состояний в щели подвижности. Следовательно, изменение плотности состояний, соответствующих оборванным связям, не может отвечать за фотоиндуцированное уменьшения  $\alpha_{\text{СРМ}}$  в области  $h\nu = 1.2-1.4 \text{ эВ}$ .

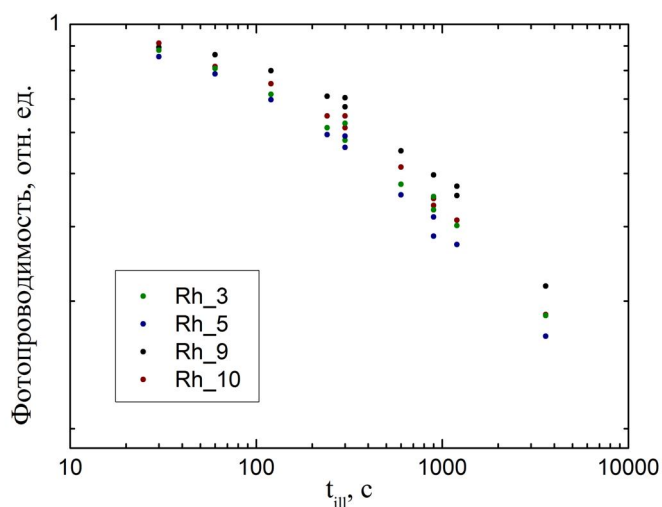


Рис. 27. Зависимости относительного изменения фотопроводимости исследованных пленок  $\Delta\sigma_{ph}$  при комнатной температуре от времени их освещения  $t_{ill}$ .

В работах [148,149] высказывалось предположение, что вклад в спектральную зависимость  $\alpha_{CPM}$  в пленках a-Si:H в области энергий квантов 1.2-1.5 эВ могут давать оптические переходы электронов из валентной зоны на состояния, расположенные выше уровня Ферми в щели подвижности данного материала, с последующей их термической генерацией в зону проводимости. В тоже время в ряде работ (см. например [150]) предполагается, что поглощение в данных пленках при  $h\nu > 1.2$  эВ связано с поглощением в кремниевых нанокристаллах, присутствующих в данных пленках. Действительно, выше уже упоминалось, что в области энергий 1.2-1.4 эВ коэффициент поглощения в кристаллическом кремнии более чем на два порядка превосходит коэффициент поглощения в a-Si:H.

Оптические переходы в нанокристаллах, присутствующих в a-Si:H, могут быть зарегистрированы методом CPM, если они приведут к возникновению неравновесных носителей заряда. Как уже отмечалось выше, разрыв на границе c-Si/a-Si:H для зоны проводимости больше чем для валентной зоны (рис. 24). Если данное соотношение выполняется на границе кремниевого нанокристалла с аморфной матрицей, то при  $h\nu > 1.2$  эВ возможно оптическое возбуждение электронов в кремниевых нанокристаллах с их последующим переходом в зону проводимости a-Si:H и вкладом в фотопроводимость. Если предположить, что в исследованной пленке Rh\_10 в отожженном состоянии вклад в поглощение, измеренное методом CPM, в области  $h\nu = (1.2 - 1.5)$  эВ дают нанокристаллы кремния, то уменьшение этого поглощения после длительного освещения пленки может быть связано с уменьшением вероятности перехода возбужденных в нанокристаллах электронов в

зону проводимости a-Si:H и их вклада в поглощение, измеряемое методом СРМ. Это уменьшение может быть вызвано как увеличением  $\Delta E_C$ , так и увеличением энергетического барьера на границе раздела нанокристаллов с аморфной матрицей в результате фотоиндуцированного увеличения концентрации дефектов типа оборванных связей на границе нанокристаллов с аморфной матрицей. Таким образом, предложенная интерпретация предполагает, что в результате освещения уменьшается вклад поглощения в нанокристаллах в измеряемый спектр СРМ в области энергий кантов 1.2-1.5 эВ.

Для проверки данного предположения построим спектральную зависимость величины  $(\alpha_{\text{СРМ}}(A) - \alpha_{\text{СРМ}}(B))^{1/2}$ , где  $\alpha_{\text{СРМ}}(A)$  и  $\alpha_{\text{СРМ}}(B)$  – спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученные для образца Rh\_10, соответственно, до и после его освещения в течение 5 минут светом с энергией кванта 1.8 эВ и интенсивностью  $\sim 2 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ . Известно, что коэффициент поглощения в нанокристаллическом кремнии описывается формулой

$$\alpha = (h\nu - E_g)^2 \quad (11)$$

Поэтому экстраполяция зависимости  $(\alpha_{\text{СРМ}}(A) - \alpha_{\text{СРМ}}(B))^{1/2}$  к нулю должна показывать значение энергии, близкое к ширине запрещенной зоны материала, отвечающего за разницу в поглощении пленки до и после деградации. Описанная спектральная зависимость показана на рисунке 28. Её экстраполяция к нулю дает значение близкое к 1.2 эВ, что хорошо согласуется с величиной для запрещенной зоны кристаллов кремния.

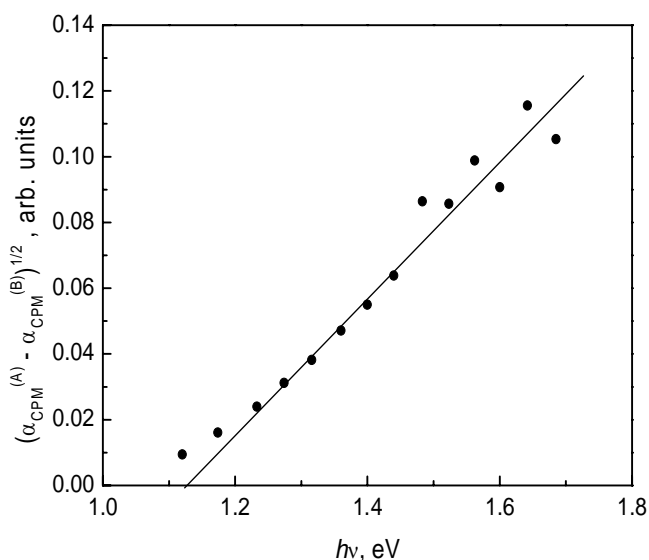


Рис. 28. Спектральная зависимость  $(\alpha_{\text{СРМ}}(A) - \alpha_{\text{СРМ}}(B))^{1/2}$ , полученная для образца Rh\_10 в случае его освещения в течение 5 минут светом с энергией кванта 1.8 эВ и интенсивностью  $2 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Таким образом, мы предполагаем, что уменьшение поглощения, измеренного методом СРМ, в области энергий падающего света 1.2-1.5 эВ связано с уменьшением вклада в фотопроводимость пленок от нанокристаллов, содержащихся в их структуре. Рост поглощения в области 1-1,5 эВ при увеличении длительности освещения связан с ростом концентрации дефектов типа оборванных связей в аморфной матрице.

### 3.3 Влияние атмосферы воздуха на электрические свойства пленок $\mu\text{c-Si:H}$

При описании методики измерения электрических и фотоэлектрических характеристик пленок указывалось, что перед проведением экспериментов все образцы отжигались при 170 °С, в частности, для устранения влияния воздуха на измеренные свойства. Однако в данном разделе мы рассмотрим изменение при нагреве темновой проводимости пленок, взятых до их отжига (то есть подвергнутых влиянию атмосферы и солнечного света). Это важно, так как было обнаружено, что влияние воздуха определяется структурой материала и, в частности, динамика изменения темновой проводимости имеет характерные особенности для пленок с протокристаллической природой.

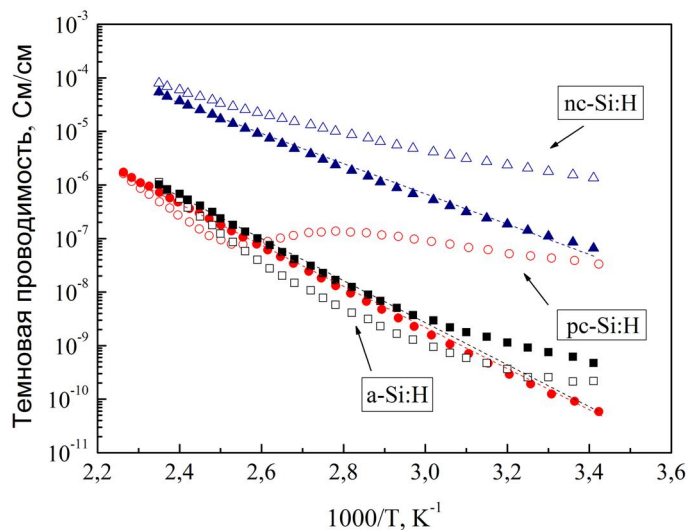


Рис. 29. Температурные зависимости темновой проводимости пленок гидрогенизированного кремния с различной долей кристаллической фазы, полученных лазерным облучением  $a\text{-Si:H}$ . Заполненные символы относятся к пленкам в отожженном состоянии; пустые символы — в неотожженном.

На рисунке 29 показаны температурные зависимости темновой проводимости для пленок  $a\text{-Si:H}$ ,  $\text{nc-Si:H}$  и  $\text{pc-Si:H}$ . На данном графике  $\text{nc-Si:H}$  и  $\text{pc-Si:H}$  - пленки, полученные лазерной кристаллизацией аморфного кремния, которая будет подробно описана в главе 5. На

данный момент важно знать только, что кристаллиты, созданные в данных пленках, расположены вблизи поверхности. Согласно анализу спектров КРС, доля кристаллической фазы в пленке nc-Si:H составляет ~ 75%; в пленке pc-Si:H кристаллического пика на спектрах КРС не наблюдалось, но условия облучения пленки соответствуют началу образования кристаллической фазы. Как видно из рисунка, в отожженном состоянии все температурные зависимости  $\sigma_d$  имеют активационный характер. По мере увеличения кристалличности пленок наблюдается уменьшение энергии активации (от 0,78 эВ для a-Si:H и pc-Si:H до 0,66 эВ для nc-Si:H). При комнатной температуре соотношение проводимости пленки до и после ее отжига зависит от структуры пленки. До отжига в вакууме проводимость пленки a-Si:H меньше ее значения, которое наблюдаются после отжига пленки. В тоже время для nc-Si:H наблюдается противоположный эффект. В работе [150] показано, что адсорбция пленками a-Si:H различных компонентов воздушной среды может как увеличивать, так и уменьшать темновую проводимость пленок в зависимости от типа адсорбента. В частности, к уменьшению  $\sigma_d$  может приводить кислород, захваченный из воздуха на поверхность пленки и проявляющий себя в качестве акцептора. Увеличение же темновой проводимости после выдержки на воздухе пленок нанокристаллического кремния наблюдали ранее авторы работы [151]. Они связывают этот эффект с адсорбцией на поверхность пленок молекул воды из атмосферы.

Особый интерес представляет характер температурных зависимостей проводимости, полученный при повышении температуры для образца с малой долей нанокристаллов кремния, расположенных на поверхности пленки, выдержанного в атмосфере воздуха. Температурная зависимость проводимости имеет немонотонный характер, в области температур 65-85 °С наблюдается уменьшение проводимости с ростом температуры. Данная форма температурных зависимостей указывает на возможность наличия двух факторов, влияющих на их проводимость на воздухе в неотожженном состоянии, первый из которых приводит к увеличению проводимости пленки, а второй — к уменьшению. Немонотонность зависимости  $\sigma_d(10^3/T)$  может быть связана с различной температурой отжига изменений, определяемых этими факторами. С повышением температуры происходит сначала отжиг изменений, определяемых первым фактором, а затем отжиг изменений, определяемых вторым фактором.

По аналогии с результатами, полученными для пленок nc-Si:H, можно предположить, что в случае pc-Si:H первым фактором является адсорбция молекул воды, содержащихся в



воздушной атмосфере, на поверхность нанокристаллов, что приводит к увеличению проводимости исследованных пленок. При этом, поскольку проводимость в пленках  $\rho\text{-Si:H}$ , по-видимому, определяется аморфной фазой, то роль нанокристаллов с адсорбированными молекулами воды состоит в их влиянии на положение уровня Ферми в аморфной матрице двухфазного материала и, соответственно, на проводимость пленки. Смещение уровня Ферми к зоне делокализованных состояний аморфной фазы при адсорбции нанокристаллами молекул воды может привести к увеличению проводимости пленки. Соответственно десорбция молекул воды при температуре 65-130 °C восстанавливает исходное значение проводимости.

В качестве второго фактора, приводящего к уменьшению проводимости пленок  $\rho\text{-Si:H}$ , выдержанных в атмосфере воздуха, может выступать кислород, адсорбированный в аморфной фазе пленок  $\rho\text{-Si:H}$  и приводящий к уменьшению их проводимости. Соответственно, десорбция кислорода при  $T > 150$  °C должна восстанавливать исходное значение проводимости. Заметим, что в качестве второго фактора может также выступать фотоиндуцированное уменьшение проводимости аморфной составляющей  $\rho\text{-Si:H}$  (эффект Стеблера-Вронского) [152]. Уменьшение проводимости, вызванное эффектом Стеблера-Вронского, также должно исчезать после отжига пленок  $\rho\text{-Si:H}$  при  $T=160-180$  °C.

Важно, что пленки, полученные PECVD методом, демонстрируют особенности, аналогичные показанным выше для пленок, полученным лазерной кристаллизацией  $a\text{-Si:H}$ . Для примера на рисунке 30 показаны температурные зависимости для пленок протокристаллического кремния, полученных этими двумя методами. Как видно, для обеих пленок наблюдается схожее немонокотное изменение проводимости в ходе отжига пленки, по сравнению с отожженным образцом. Это подтверждает, что данная черта является характерной особенностью пленок, на поверхности которых сформировано малое количество нанокристаллов, независимо от метода получения таких пленок. Напомним, что в PECVD методе (как и при кристаллизации межзонным излучением) нанокристаллы формируются на поверхности пленки. Интересно отметить, что для пленок, так же содержащих малое количество нанокристаллов, но распределенных равномерно по объему материала, немонокотности изменения темновой проводимости не наблюдалось, а все изменения качественно совпадали с изменениями в пленках  $a\text{-Si:H}$  (см. рис. 29). Такой структурой обладают пленки  $\rho\text{-Si:H}$  (их свойства будут разобраны в главе 4) и пленки, полученные

лазерной кристаллизацией a-Si:H при использовании длины волны области прозрачности материала.

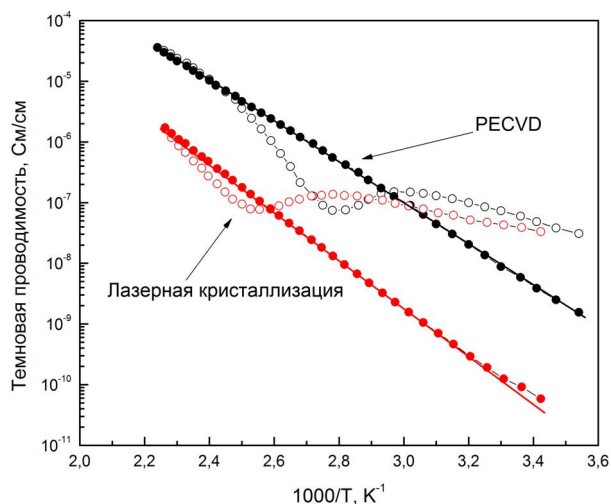


Рис. 30. Температурная зависимость темновой проводимости пленок протокристаллического кремния, полученных лазерным облучением a-Si:H и PECVD методом, в отожженном (заполненные символы) и неотожженном (пустые символы) состоянии.

В дальнейшем все представленные в работе измерения проводимости, фотопроводимости и спектры поглощения, измеренные методом СРМ, будут представлены для отожженных пленок.

### 3.4 Фотолюминесценция пленок pc-Si:H

Для поиска отличительных особенностей пленок гидрогенизированного кремния с протокристаллической структурой мы исследовали фотолюминесценцию (ФЛ) пленок при низкой температуре (17 К). Полученные спектры фотолюминесценции представлены на рисунке 31. Представленные спектры ФЛ хорошо аппроксимируются двумя гауссовыми линиями с центрами около 1,35 и 1,52 эВ (зеленые линии на рис. 31).

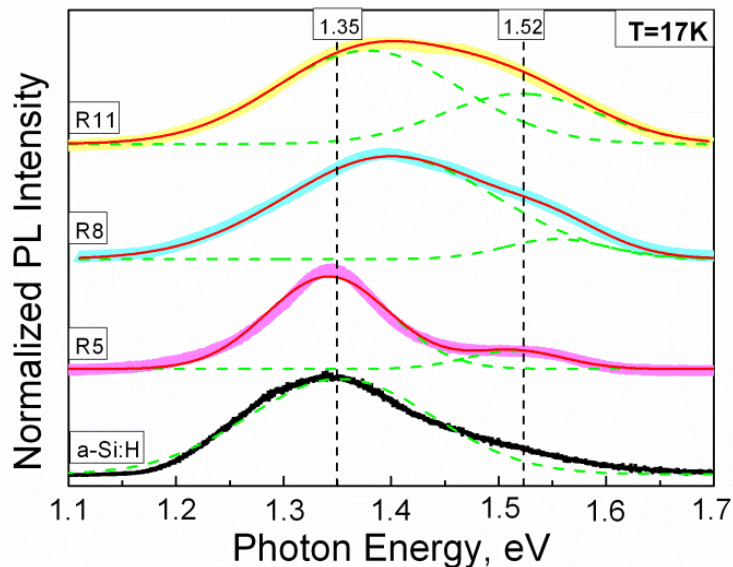


Рис. 31. Спектры ФЛ исследованных образцов, полученные при температуре 17 К. Широкие линии представляют экспериментальные данные, пунктирные зеленые линии – аппроксимацию пиками около 1,35 и 1,52 эВ, красные линии – сумма двух зеленых. ФЛ образца Rh\_16 практически не заметна.

Как видно из рисунка, спектр пленки a-Si:H представлен одной линией с центром около 1,35 эВ и шириной на полувысоте 0,3 эВ. Эту линию ФЛ принято связывать с излучательной рекомбинацией электронов и дырок, захваченных на локализованные состояния в хвостах зон в a-Si:H [153]. Напомним, что эти локализованные состояния являются следствием неупорядоченности матрицы a-Si:H. Для других образцов исследованной серии этот максимум так же наблюдается, однако его положение немного смещается в область больших энергий квантов для образцов Rh\_8 и Rh\_11, что может свидетельствовать об уменьшении степени беспорядка в расположении атомов аморфной матрицы. В тоже время для образцов Rh\_5, Rh\_8 и Rh\_11 наблюдается дополнительный максимум с центром около 1,52 эВ, интенсивность которого возрастает с увеличением  $R_H$  (или с предполагаемым увеличением доли кристаллической фазы в образцах). Важно отметить, что данный максимум ФЛ исчезает при увеличении температуры от 17 до 150 К. По нашему предположению, наблюдаемая люминесценция связана с присутствием нанокристаллов кремния в пленках. В работе [154] рассмотрена теоретическая модель излучательной рекомбинации в нанокристаллах кремния, внедренных в аморфную кремниевую матрицу. Согласно этой работе, чтобы максимум ФЛ, связанной с квантовым ограничением («конфайнментом») в нанокристаллах, находился на 1,52 эВ, размер

кремниевых нанокристаллов должен составлять  $\sim 3$  нм. В разделе, посвященном методике анализа спектров КРС, упоминалось о возможности определения среднего размера нанокристаллов в пленках. Для наших пленок средний диаметр нанокристаллов составляет 5,5 нм (для пленки R\_11). Различие между результатами по ФЛ и спектрам КРС можно объяснить двумя способами. Первый основан на различной чувствительности методов. Предполагается, что в размерах нанокристаллов в пленках присутствует некоторый разброс. При этом большие нанокристаллы будут давать больший вклад в сигнал рамановского рассеяния, в то время как фотолюминесценция более чувствительна к кристаллитам малых размеров. Другое объяснение наблюдаемых результатов может быть дано в предположении, что за ФЛ около 1,52 эВ ответственна рекомбинация носителей заряда не в самих нанокристаллах, но через состояния дефектов на границе между нанокристаллом и аморфной матрицей.

При дальнейшем увеличении  $R_H$  фотолюминесценция практически полностью исчезает, что, по-видимому, связано с возникновением каналов безызлучательной рекомбинации, как результат образования связанного перколяционного пути для всех кремниевых нанокристаллов.

## Выводы

В результате систематических исследований пленок протокристаллического кремния были продемонстрированы следующие эффекты:

- 1) смещение пика, соответствующего фононным колебаниям в аморфной фазе, на спектрах комбинационного рассеяния света;
- 2) появление эффекта температурного гашения фотопроводимости при освещении пленок излучением с энергией кванта, меньшей ширины щели подвижности  $\alpha$ -Si:H;
- 3) уменьшение поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области энергий квантов 1.2 - 1.5 эВ после освещения пленок межзонным монохроматическим светом;
- 4) возникновение максимума фотолюминесценции при  $h\nu=1,52$  эВ.

Наблюдаемые эффекты объяснены в работе наличием нанокристаллических включений в аморфной кремниевой матрице.

## Глава 4. Полиморфный гидрогенизированный кремний

Еще одним новым материалом, на основе аморфного гидрогенизированного кремния с включением малой доли кремниевых нанокристаллов, является, так называемый, полиморфный кремний (pm-Si:H). Как отмечено в литературном обзоре, в отличие от pc-Si:H, свойства которого описаны в предыдущей главе, предполагается, что нанокристаллы в полиморфном кремнии распределены однородно по всему объему пленки, так как формируются в газовой фазе при осаждении материала, а не на поверхности растущей пленки. Из анализа литературы следует, что pm-Si:H обладает улучшенными стабильностью и фотоэлектрическими характеристиками, по сравнению с a-Si:H. Однако, свойства материала и их связь с особенностями структуры пленок на данный момент далеки от понимания. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о некоторых фотоэлектрических измерениях, например, о температурных зависимостях фотопроводимости пленок. Поэтому в данной главе было проведено комплексное изучение оптических и фотоэлектрических свойств полиморфного кремния и их связи со структурой пленок и условиями их осаждения.

### 4.1 Исследованные образцы

Пленки, толщиной 0.2-1,27 мкм, осаждались в Ecole Polytechnique (Франция) методом разложения смеси моносилана и водорода в плазме высокочастотного тлеющего разряда (PECVD метод). Параметры осаждения и условные обозначения, которые будут в дальнейшем использованы в данном разделе для обозначения исследованных образцов, представлены в таблице 1. Как следует из таблицы, нами исследовались серии образцов, полученных при различном давлении газов в реакционной камере, различной температуре кварцевых подложек, толщине пленок, а так же серии образцов, полученные при постепенном изменении состава газовой смеси. В графе TMB указана концентрация бор-содержащего газа в реакционной камере. В последнем столбце («серия») для удобства указан параметр, влияние которого изучалось на данных пленках; сам параметр выделен в таблице жирным шрифтом. Образец 'best' осаждался в условиях, которые, по мнению технологов из Ecole Polytechnique, являются оптимальными для фотоэлектрических приложений. Все представленные в таблице и исследованные нами образцы были получены в технологических условиях, соответствующих осаждению полиморфного кремния (то есть формированию

нанокристаллов/кластеров кремния в газовой фазе), поэтому в дальнейшем будут обозначаться  $\text{pm-Si:H}$ . Так же для сравнения, нами был исследован образец, полученный в той же лаборатории, что и пленки  $\text{pm-Si:H}$ , но в условиях соответствующих осаждению «стандартного»  $\text{a-Si:H}$ .

Условное обозначение	Толщина, нм	Скорость осаждения, А/с	$\text{H}_2$	$\text{SiH}_4$	TMB	$\text{SiF}_4$	Давление, мТорр	RF	$T_s$ , °C	серия
SiF <sub>4</sub> _5	465	17,2	<b>95</b>	<b>45</b>		<b>5</b>	2000	80	240	SiF <sub>4</sub>
SiF <sub>4</sub> _15	360	13,4	<b>95</b>	<b>35</b>		<b>15</b>	2000	80	240	
SiF <sub>4</sub> _1.5	530	17,6	<b>95</b>	<b>48.5</b>		<b>1.5</b>	2000	80	240	
Ts_210	215	6,4	200	40			3350	30	<b>210</b>	Температура подложки
Ts_175	215	6,2	200	40			3350	30	<b>175</b>	
Ts_240	215	5,1	200	40			3350	30	<b>240</b>	
Ts_275	215	5,7	200	40			3350	30	<b>275</b>	
Pr_3824	215	7	200	40			<b>3824</b>	30	210	Давление газовой смеси
Pr_2899	215	4,9	200	40			<b>2899</b>	30	210	
Pr_1940	210	3,7	200	40			<b>1940</b>	30	210	
Pr_5232	210	6,5	200	40			<b>5232</b>	30	210	
Th_340	<b>340</b>	11,3	100	50	0,5		2000	30	200	Толщина пленок
Th_530	<b>530</b>	9,8	100	50	0,5		2000	30	200	
Th_800	<b>800</b>	10,2	100	50	0,5		2000	30	220	
Th_1140	<b>1140</b>	9,5	100	50	0,5		2000	30	200	
Th_1270	<b>1270</b>	10,6	100	50	0,5		2000	30	220	

best	215	10,7	150	40	0.5		5000	30	275	
a-Si:H	565	0,7		50			45	1	175	

Таблица 1. Параметры получения и условные обозначения исследованных образцов.

## 4.2 Общие особенности исследованных пленок pm-Si:H

В данном разделе будут описаны свойства, характерные для всех исследованных образцов pm-Si:H. В последующих разделах будет показано влияние варьирования определенных технологических параметров на структуру и свойства материала.

В первую очередь охарактеризуем структуру материала при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Для всех образцов спектры КРС имели схожую форму, характерную для a-Si:H. В качестве примера на рисунке 32 представлен спектр образца 'best'. Как видно из рисунка, в спектре КРС pm-Si:H пика с максимумом около  $520\text{ см}^{-1}$ , соответствующего кристаллической фазе, не наблюдалось. Однако, как было отмечено в предыдущей главе, этот результат не следует интерпретировать, как свидетельство отсутствия нанокристаллов в структуре пленки, так как указанный пик проявляется только при объемной доле кристаллической фазы порядка нескольких процентов. Так же отсутствие заметного кристаллического пика на рамановских спектрах pm-Si:H может объясняться малым размером кристаллитов (1-3 нм). Отдельно отметим, что для корректной аппроксимации измеренных спектров КРС необходимо ввести пик с максимумом около  $500\text{ см}^{-1}$  в дополнение к широкому пику с максимумом около  $480\text{ см}^{-1}$ , соответствующему ТО фононной моде в a-Si:H (хотя он и не выделяются в явном виде на измеренных спектрах). Как отмечалось в литературном обзоре, подобные спектры характерны для pm-Si:H и могут объясняться наличием кристаллитов малого размера или «промежуточным» порядком в структуре образцов.

Таким образом, исходя из спектров комбинационного рассеяния света, нельзя определенно подтвердить или опровергнуть присутствие малой доли нанокристаллов в аморфной матрице исследованных пленок. В тоже время, наличие нанокристаллов может наблюдаться на снимках, полученных при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). ПЭМ снимки, полученные для образцов pr\_1940 и Ts\_175, представлены на рисунке 33. Как видно из рисунка, в структуре образца pr\_1940 присутствуют нанокристаллы размером 2-5 нм, в то время как для большинства других исследованных образцов pm-Si:H нанокристаллы не проявляются на ПЭМ снимках (как,

например, для образца Ts\_175 на рис. 33). Этот результат, однако, не свидетельствует однозначно об отсутствии кристаллитов в остальных пленках, но может быть связан с их малым размером. Авторы работы [84] отмечают, что нанокристаллические включения, которые проявляются на ПЭМ снимках  $\text{pm-Si:H}$ , являются небольшой частью от общего объема более мелких упорядоченных включений.

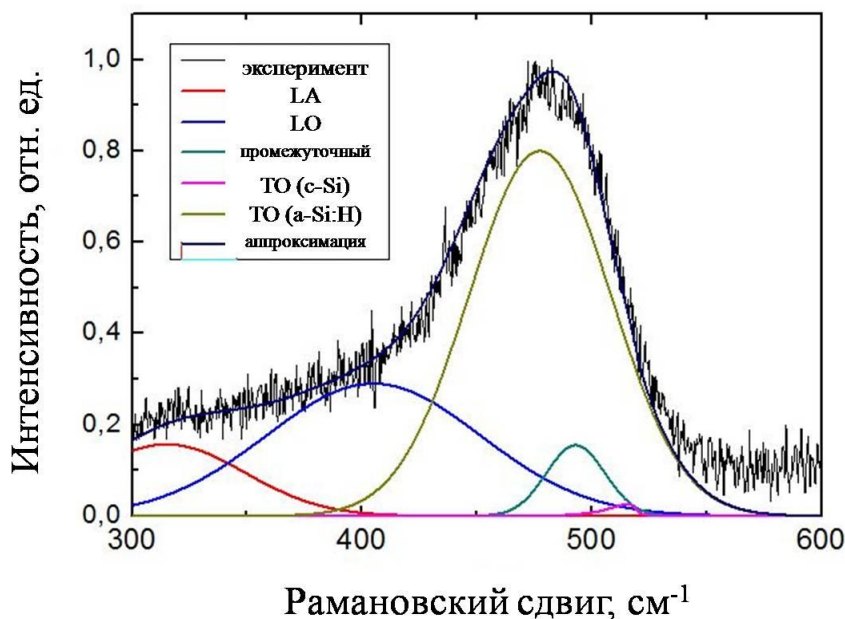


Рис. 32. Спектр комбинационного рассеяния света, полученный для образца “best” и его разложение на фононные моды.

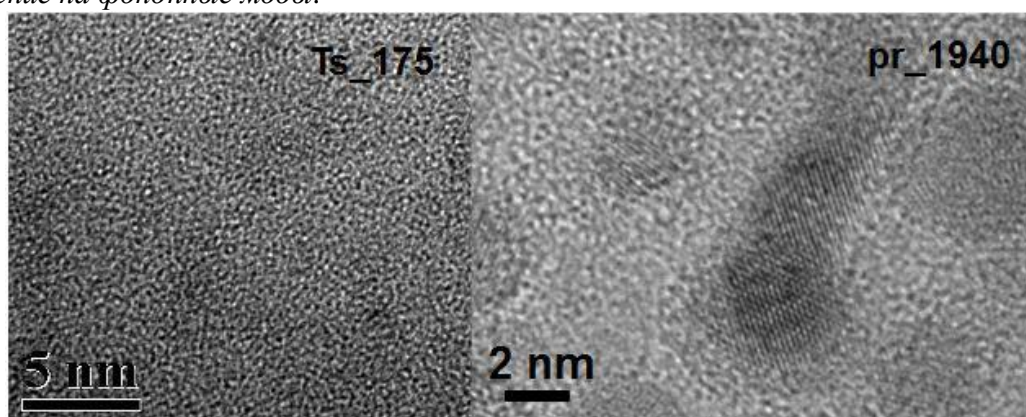


Рис. 33. Снимки образцов Ts\_175 (слева) и Pr\_1940 (справа), полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

Рассмотрим спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{СРМ}}$ , полученные методом СРМ для исследованных пленок  $\text{pm-Si:H}$ . За исключением нескольких образцов, о которых будет сказано позже, все спектральные зависимости  $\alpha_{\text{СРМ}}$  имели форму, характерную для  $\text{a-Si:H}$ . В качестве примера на рис. 34 представлена спектральная зависимость



коэффициента поглощения, нормированная на значение при  $h\nu=1.8$  эВ, для образца 'best'. На этом же рисунке для сравнения представлена спектральная зависимость, полученная для образца a-Si:H. Наблюдаемые на спектрах локальные максимумы и минимумы возникают благодаря интерференции света в тонких пленках, поэтому их положение связано с толщиной пленки, но не с ее структурой. Как видно из рисунка 34,  $\alpha_{\text{СРМ}}$  для образца 'best', полученного при большой скорости осаждения, близок по значениям к  $\alpha_{\text{СРМ}}$  аморфного кремния, полученного в той же лаборатории, что и пленки pm-Si:H, при обычных условиях. По соотношению  $\alpha_{\text{СРМ}}$  в «дефектной» области ( $h\nu=1.2$  эВ) к  $\alpha_{\text{СРМ}}$  при межзонных переходах ( $h\nu=1.8$  эВ) можно судить о концентрации дефектов в структуре пленки. Как видно из рисунка 34, для образца 'best', это соотношение имеет значение в диапазоне  $10^{-4}$ - $10^{-3}$ . Аналогичные данные были получены для остальных исследованных пленок pm-Si:H. Полученные значения свидетельствует о низкой плотности состояний внутри щели подвижности, а следовательно, и низкой концентрации дефектов типа оборванных связей. Заметим, что среди всех исследованных в рамках данной диссертационной работы пленок, образцы pm-Si:H показали наилучшее качество с точки зрения концентрации дефектов и фоточувствительности.

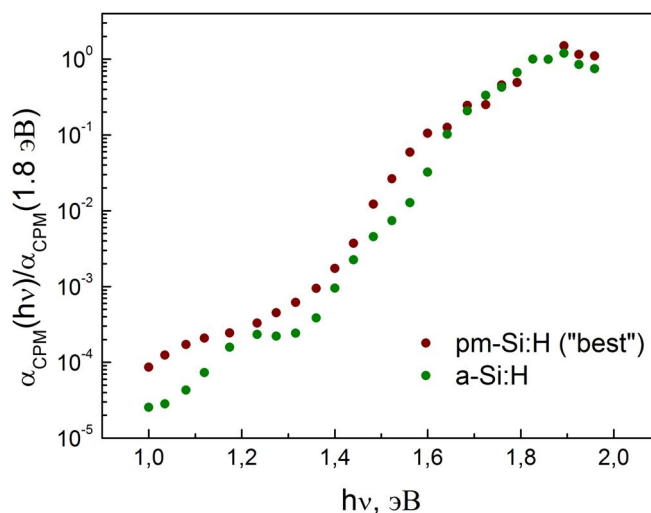


Рис. 34. Спектральная зависимость коэффициента поглощения, измеренная методом СРМ, для образцов a-Si:H и pm-Si:H („best“).

Информация о дефектах в пленках гидрогенизированного кремния может быть также получена из измерений спектров ЭПР. В качестве примера на рисунке 35 представлен спектр ЭПР для образца SiF4\_1.5 (для остальных образцов pm-Si:H спектры аналогичны). В полученных нами спектрах ЭПР полиморфных образцов наблюдалось два сигнала с g-

факторами 2,0055 и 1,998. Сигнал ЭПР с  $g=2,0055$  соответствует оборванным связям в материале. Согласно измеренным нами спектрам ЭПР, концентрация дефектов типа оборванных связей в исследованных образцах  $pm-Si:H$  составляет около  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

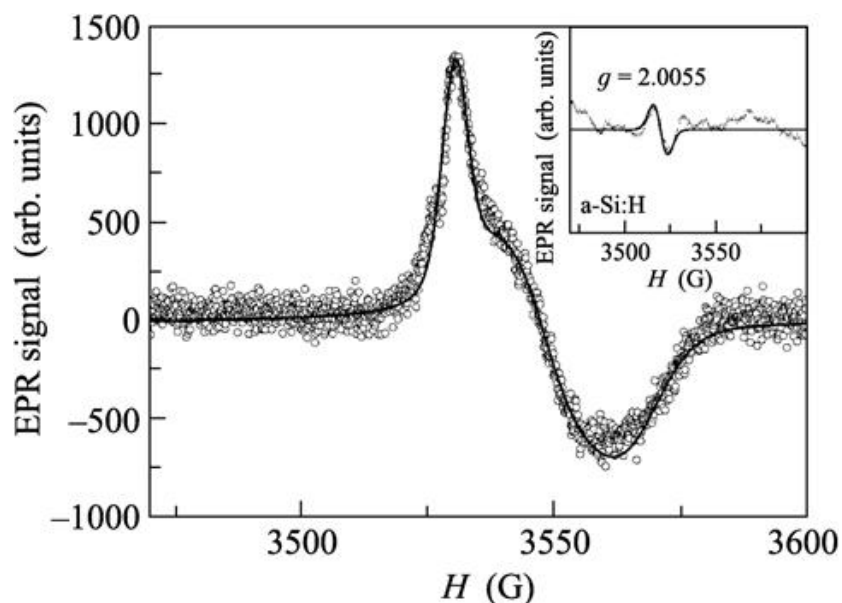


Рис. 35. ЭПР спектр, измеренный на образце  $pm-Si:H$ . На врезке показан ЭПР спектр  $a-Si:H$ .

Однако, в ЭПР спектрах полиморфных образцов доминирует сигнал с  $g$ -фактором равным 1,998. Концентрация парамагнитных центров, дающих вклад в данный сигнал, составляет примерно  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что существенно превышает концентрацию оборванных связей в пленках. Этот сигнал не характерен для аморфного кремния, однако наблюдался ранее другими группами в образцах  $pc-Si:H$  [50, 155]. По мнению авторов [50], этот сигнал связан с электронами, захваченными на состояния в хвосте зоны проводимости. С другой стороны, авторы [155] считают, что происхождение сигнала с  $g$ -фактором 1,998 связано с электронами, захваченными на состояния на границах нанокристаллов. Для сравнения был так же получен спектр ЭПР образца  $a-Si:H$ , осажденного в той же лаборатории, что и исследованные пленки  $pm-Si:H$  (он показан на врезке к рис. 35). Основной сигнал в данном случае имеет  $g$ -фактор 2,0055, связанный с присутствием в пленке оборванных связей в концентрации  $6,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, природа ЭПР сигнала с  $g$ -фактором 1,998 на данный момент до конца не ясна, однако, по-видимому, связана с наличием нанокристаллов в структуре материала.

Во введении к главе указывалось на сложность детектирования малой доли нанокристаллических включений в структуру пленок. Обнаруженная особенность ЭПР

спектров пленок  $\text{am-Si:H}$ , делает ЭПР спектроскопию удобным методом идентификации пленок с полиморфной структурой.

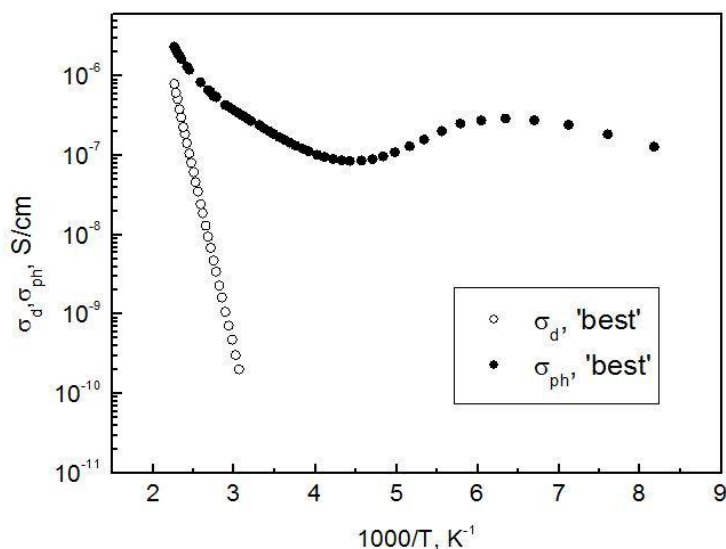


Рис.36. Температурные зависимости темновой и фотопроводимости образца „best”.

Температурные зависимости фото- и темновых проводимостей для всех образцов  $\text{am-Si:H}$  ( $\sigma_{\text{ph}}$ ,  $\sigma_{\text{d}}$ ) так же имели общие особенности. В качестве примера на рис. 36 представлены температурные зависимости  $\sigma_{\text{ph}}$  и  $\sigma_{\text{d}}$  для образца 'best' в отожженном состоянии. Температурные зависимости темновой проводимости имели активационный характер. Энергии активации исследованных образцов  $\text{am-Si:H}$  составляли 0.9-1.1 эВ, что свидетельствует о положении уровня Ферми вблизи середины щели подвижности.

По значениям фотопроводимости под действием освещения монохроматическим светом (с энергией кванта 1,8 эВ и мощностью 2 мВт/см<sup>2</sup>) образцы  $\text{am-Si:H}$  были близки к «стандартному»  $\text{a-Si:H}$ . На температурных зависимостях фотопроводимости для всех исследованных пленок  $\text{am-Si:H}$  наблюдался эффект температурного гашения фотопроводимости (ТГФ) в области низких температур (см. рис. 36) [156]. Данный эффект связан с изменением основного канала рекомбинации при изменении температуры пленки. При высоких температурах (в нашем случае, выше 165 К) основными рекомбинационными центрами являются оборванные связи. При понижении температуры, рекомбинация носителей заряда главным образом происходит через состояния в хвосте валентной зоны  $\text{a-Si:H}$  матрицы. Данные состояния имеют существенно меньшее сечение захвата свободных носителей по сравнению с оборванными связями, поэтому смена основного канала рекомбинации приводит к уменьшению фотопроводимости (см. рис. 36).

## 4.3 Влияние технологических параметров на электрические, оптические и фотоэлектрические свойства пленок pm-Si:H

### 4.3.1 Влияние давления газов в реакционной камере на свойства пленок pm-Si:H

Одним из основных параметров, позволяющих переключить режим получения пленок гидрогенизированного кремния от «плазмы радикалов» на плазму, содержащую нанокристаллы и кластеры кремния, является давление газов в реакционной камере. Поэтому представляет интерес изучение изменений структуры и свойств пленок, полученных при изменении давления в реакционной камере.

Нами была исследована серия из 4 образцов (см. табл. 1), полученных при повышении давления в камере от 1940 до 5232 мТорр. Согласно литературным данным [32], даже для образца Pr\_1940, полученного при минимальном из использованных нами давлений, величина давления газовой смеси достаточна для образования полиморфного гидрогенизированного кремния, с другой стороны даже при получении образца с максимальным давлением в камере Pr\_5232, в плазме не должно образовываться кремниевого порошка. Таким образом, условия получения всех образцов исследуемой серии соответствуют условиям получения pm-Si:H.

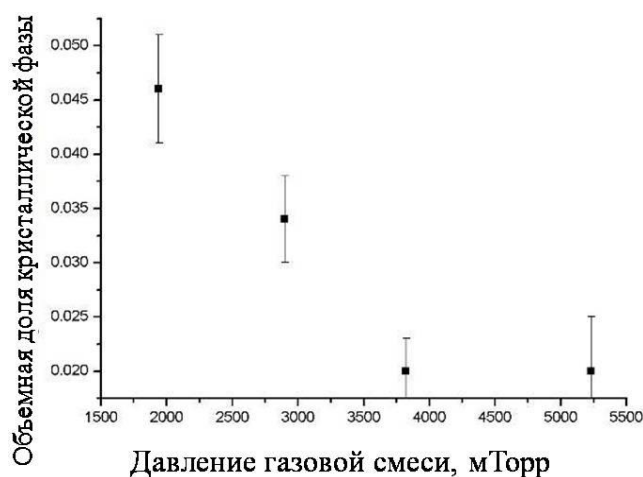


Рис. 37. Объемная доля кристаллической фазы в образцах серии с изменением давления, вычисленная из анализа спектров комбинационного рассеяния света.

Как было отмечено выше, для получения информации о структуре пленок использовались спектры комбинационного рассеяния света. Как и для остальных образцов

pm-Si:H, на образцах серии с изменением давления в камере не наблюдалось ярко выраженного кристаллического пика в спектрах КРС. Для вычисления доли кристаллической фазы в структуре пленок, спектры КРС аппроксимировались тремя пиками с максимумами около 480, 500, 520  $\text{cm}^{-1}$ . На рисунке 37 представлена доля кристаллической фазы, полученная из анализа интенсивности указанных пиков для образцов исследуемой серии. Как видно из рисунка, увеличение давления газов в реакционной камере (после выхода на режим получения pm-Si:H) приводит к уменьшению доли кристаллической фазы в структуре пленок. Напомним, что присутствие в образце Pr\_1940 нанокристаллитов размером 2-5 нм наблюдалось на снимках просвечивающей электронной микроскопии (см. рис. 33). Вычисленные значения объемной доли кристаллической фазы в пленках находятся на уровне, близком к погрешности методики. Однако полученные другими методами результаты согласуются со значениями, вычисленными из анализа спектров КРС.

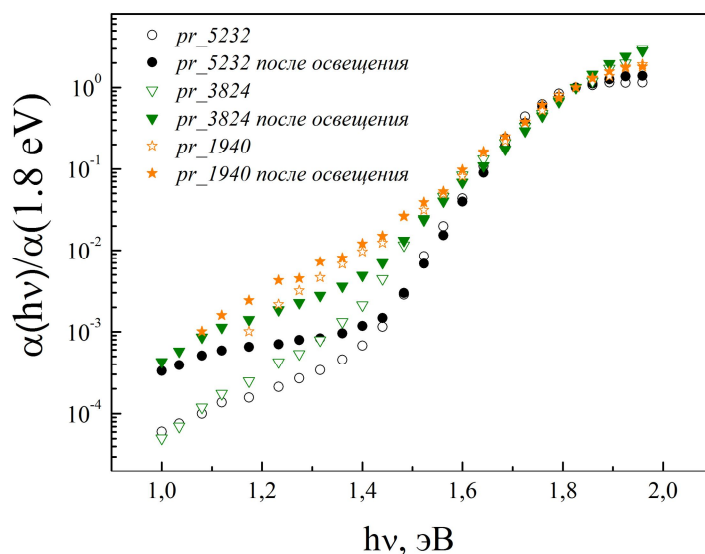


Рис. 38. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом СРМ в отожженном состоянии и после освещения белым светом в течение двух часов, для пленок pm-Si:H, полученных при различных давлениях газовой смеси.

Для исследования плотности состояний в щели подвижности pm-Si:H и особенностей механизма фотопроводимости материала были измерены спектральные зависимости коэффициента поглощения и температурные зависимости проводимости при освещении пленок. Спектры СРМ образцов исследованной серии в отожженном состоянии и после их длительного освещения представлены на рисунке 38. Как видно из рисунка, форма спектров в области энергий квантов  $1.4 \text{ эВ} < h\nu < 1.8 \text{ эВ}$  отличается для различных образцов серии.

Наблюдается увеличение поглощения в указанной области при уменьшении давления газовой смеси в процессе осаждения пленок. Так как в данном спектральном диапазоне поглощение в кристаллическом кремнии существенно выше, чем в аморфной матрице, то наблюдаемое увеличение поглощения может быть связано с увеличением доли кристаллической фазы в структуре исследуемых пленок [157].

Рассмотрим теперь температурные зависимости фотопроводимости пленок исследуемой серии. Форма кривых для образцов pr\_2899, pr\_3824 и pr\_5232 и абсолютные значения фотопроводимости близки друг к другу. В то же время поведение температурной зависимости фотопроводимости образца pr\_1940, в котором с помощью ТЕМ наблюдались нанокристаллические включения, отличается от них как по абсолютным значениям фотопроводимости, так и по значению энергии активации. На рисунке 39 для наглядности приведены зависимости только для образцов pr\_1940 и pr\_5232. Выяснение причин, вызывающих отличия температурных зависимостей, требует дальнейших исследований.

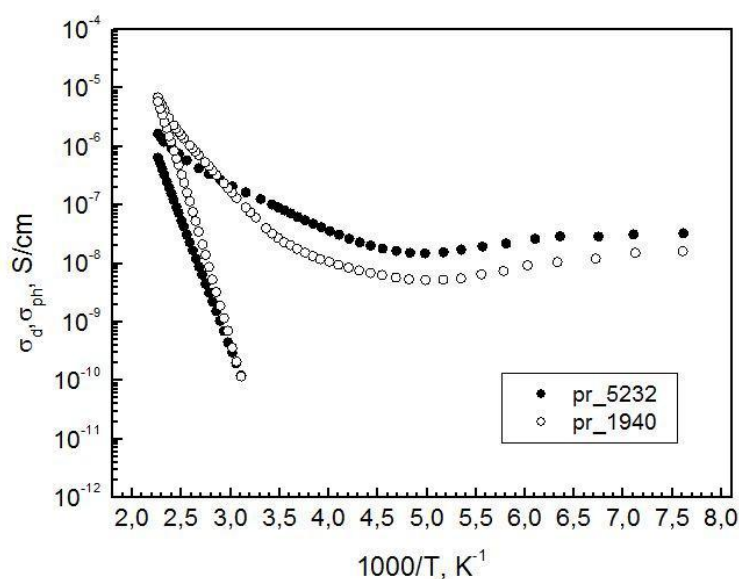


Рис. 39. Температурные зависимости темновой и фотопроводимости в отожженном состоянии образцов серии с изменением давления.

После длительного освещения белым светом лампы накаливания для всех образцов исследуемой серии наблюдалось стандартное увеличение поглощения в «дефектной» области энергий квантов ( $h\nu < 1.4$  эВ) на спектрах СРМ, соответствующее увеличению концентрации дефектов типа оборванных связей в структуре пленок (эффект Стеблера-Вронского) (см. рис. 38). Фотопроводимость исследуемых пленок уменьшалась после их освещения, что так же связано с увеличением плотности состояний в середине щели подвижность a-Si:H, соответствующих оборванным связям. Эти состояния являются основными центрами

рекомбинации в a-Si:H [22], следовательно, увеличение их концентрации приводит к уменьшению времени жизни носителей заряда и фотопроводимости. Эти рассуждения, по-видимому, справедливы для образцов pm-Si:H, так же как для a-Si:H.

Такими образом, давление газов в реакционной камере является важным технологическим параметром, позволяющим изменять структуру и свойства растущих пленок pm-Si:H. В частности, уменьшение давления газов в реакционной камере приводит к увеличению доли нанокристаллов в структуре пленок и росту межзонного поглощения.

#### 4.3.2 Влияние температуры подложки на свойства пленок pm-Si:H

Температура осаждения как пленок a-Si:H, так и pm-Si:H, является ключевым фактором, определяющим концентрацию атомов водорода, входящих в структуру пленки. Водород пассивирует оборванные связи в аморфной кремниевой матрице, а так же играет важную роль в механизмах фотоиндуцированной деградации материала (см., например, [78]). Нами была исследована серия из 4 образцов, осажденных при различных температурах подложки (от 175 до 275 °C). Остальные технологические параметры осаждения исследуемых пленок совпадали (см. табл. 1).

Наиболее интересным результатом для данной серии, с нашей точки зрения, является влияние температуры осаждения на эволюция параметров пленок под действием длительного освещения. Как отмечалось выше, для образцов pm-Si:H, так же как для a-Si:H, наблюдается эффект Стеблера-Вронского, который приводит к увеличению концентрации дефектов типа оборванных связей в структуре пленок и спаду их фотопроводимости. На рисунке 40 показаны спектры СРМ двух пленок серии, в отожженном и деградированном состоянии (после их длительного освещения). Как видно из рисунка, поглощение в «дефектной» области энергий квантов падающего света ( $h\nu < 1.2$  эВ) увеличивается под действием освещения. Причем это поглощение, связанное с концентрацией дефектов типа оборванных связей, увеличивается тем сильнее, чем меньше температура подложки, использованная при получении пленки (на рис. 40 для наглядности приведены только спектры для пленок Ts\_210 и Ts\_275).

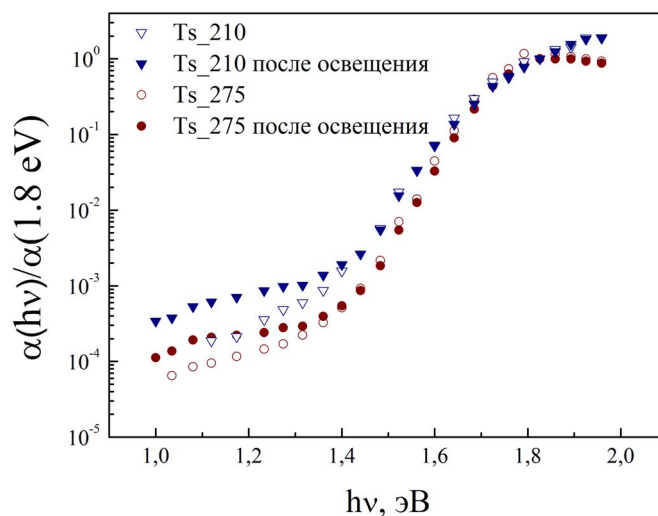


Рис. 40. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом СРМ в отожженном состоянии и после освещения белым светом в течение двух часов, для образцов серии с изменением температуры подложки.

На рисунке 41 представлена кинетика спада фотопроводимости исследуемых пленок при комнатной температуре в зависимости от времени их облучения белым светом лампы накаливания (с интенсивностью  $40 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Как видно из рисунка, наиболее быстрый спад наблюдается у образцов, полученных при низких температурах подложки, что свидетельствует об их большей подверженности деградационным эффектам.

Для изучения процессов рекомбинации в пленках  $\text{p}\text{-Si:H}$  и влияния на них длительного освещения, были рассмотрены температурные зависимости фотопроводимости в широком диапазоне температур. На рисунке 42 показаны температурные зависимости фотопроводимости для пленок серии в отожженном состоянии и после их длительного освещения. В отожженном состоянии зависимости  $\sigma_{\text{ph}}(10^3/\text{T})$ , полученные для разных образцов серии имели сходную форму, демонстрируя ТГФ, и близкие абсолютные значения. Поэтому на рисунке 42 показана только зависимость для одного образца — Ts\_275 (сплошная оранжевая линия). Как видно из рисунка, уменьшение фотопроводимости под действием освещения проявляется во всем интервале исследованных температур, причем это уменьшение тем сильнее, чем ниже температура подложки при осаждении образца. Этот результат вновь подтверждает увеличение деградационной стабильности пленок с ростом температуры осаждения пленок. Полученные результаты могут быть связаны с различной концентрацией водорода в исследованных пленках. Считается общепринятым отводить большую роль в процессах, определяющих эффект Стеблера-Вронского, движению атомов



водорода, присутствующих в аморфной кремниевой матрице. При этом в литературе отмечается, что уменьшение концентрации водорода в структуре пленок a-Si:H ведет к увеличению деградационной стойкости материала [159]. Как известно, увеличение температуры подложки приводит к уменьшению концентрации водорода в осажденной пленке. Поэтому представленные в данном разделе результаты могут быть связаны с уменьшением концентрации водорода в пленке, полученной при большей температуре.

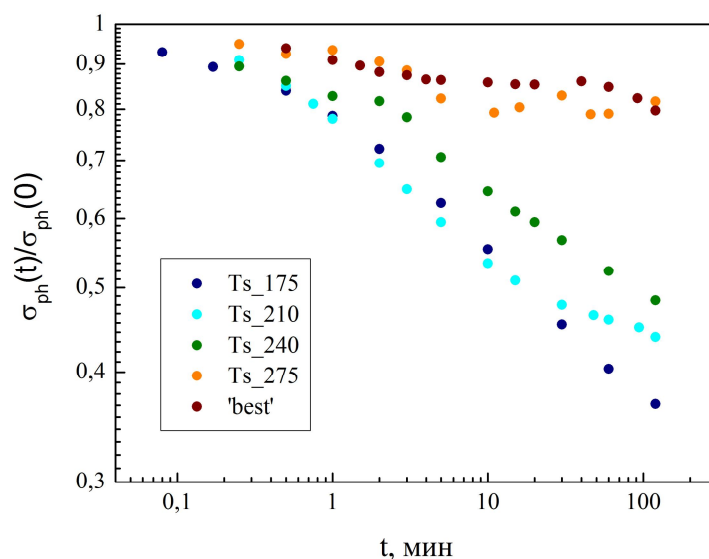


Рис. 41. Кинетика спада фотопроводимости под действием освещения белым светом лампы накаливания для образцов серии с изменением температуры подложки.

Рассмотрим влияние предварительного освещения на температурные зависимости фотопроводимости образцов, полученных при различных температурах подложки. Как видно из рис. 42, фотопроводимость образца Ts\_275 практически не изменяется в результате предварительного освещения в области температур выше комнатной. Это свидетельствует о малом изменении концентрации оборванных связей, являющимися основными центрами рекомбинации в данном диапазоне температур. В тоже время для данной пленки наблюдается фотоиндуцированное уменьшение фотопроводимости в области ТГФ ( $T < -35$  °C) после предварительного освещения пленки. Выше, при описании механизмов ТГФ, была указана определяющая роль для данного эффекта состояний ловушек для дырок в хвосте валентной зоны a-Si:H. В работе Sakata et al. [159] авторы наблюдали фотоиндуцированное уменьшение концентрации данных состояний при длительном освещении пленок. Это может быть причиной уменьшения эффекта ТГФ в наших пленках после их длительного освещения.

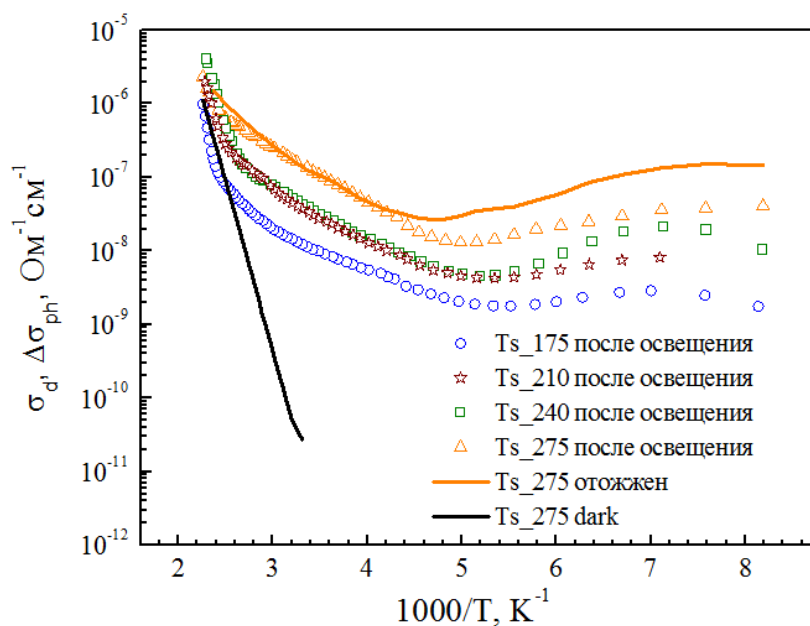


Рис. 42. Температурные зависимости темновой проводимости (черная сплошная линия) и фотопроводимости исследованных пленок в отожженном (оранжевая сплошная линия) состоянии и после их длительного освещения (точки).

Отметим так же, что температурные зависимости  $\sigma_{ph}$  образца 'best', полученного при температуре подложки 275 °С, практически полностью повторяют зависимости, представленные на рис. 42 для образца Ts\_275. Это указывает на определяющее влияние температуры осаждения пленки на ее фотопроводимость.

#### 4.3.3 Влияние тетрафторида кремния (SiF<sub>4</sub>) в смеси газопрекурсоров на свойства пленок pm-Si:H

Одной из основных технологических проблем при получении a-Si:H методом PECVD является неконтролируемое присутствие кислорода в реакционной камере и его влияние на свойства растущих пленок. Некоторые исследователи предполагают, что наличие фтора в плазме должно нейтрализовать или существенно снизить нежелательное влияние кислорода на свойства осаждаемых пленок [160]. Кроме того, из литературы известно, что эффект фотоиндуцированной деградации в пленках a-Si:H (а значит, возможно, и в пленках pm-Si:H) уменьшается при наличии фтора в реакционной камере [161]. Поэтому нами были проведены исследования серии образцов pm-Si:H, при осаждении которых в реакционной камере помимо силана и водорода присутствовал фторид кремния SiF<sub>4</sub> в различной концентрации (см. таблицу 1). Насколько нам известно, в литературе практически не представлены данные о влиянии присутствия фтора в реакционной камере на свойства pm-Si:H.

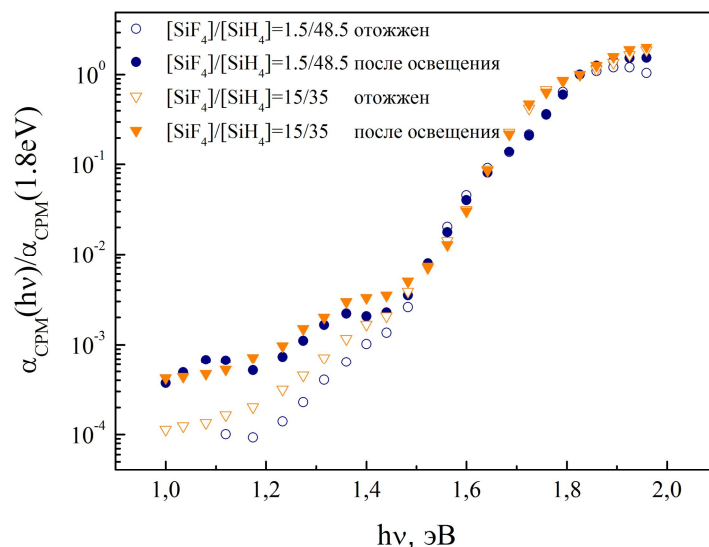


Рис. 43. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом СРМ в отожженном состоянии и после освещения белым светом в течение двух часов, для образцов серии с изменением концентрации  $\text{SiF}_4$ .

Как и для предыдущих серий образцов, структура исследованных пленок и концентрация состояний, соответствующих дефектам типа оборванных связей, оценивались из спектральных зависимостей коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{СРМ}}$ . На рисунке 43 представлены спектральные зависимости для пленок с максимальной и минимальной использованной концентрацией  $\text{SiF}_4$  в реакционной камере в отожженном состоянии и после освещения белым светом. Форма спектров СРМ совпадает для всех образцов серии. Однако, концентрация дефектов в отожженном состоянии меньше у образцов с небольшим добавлением  $\text{SiF}_4$ . Это приводит к тому, что фотопроводимость таких пленок выше, чем для образцов, полученного при большей концентрации фтора в реакционной камере (на рисунках 43 и 44 показаны результаты измерений на двух пленках). На температурных зависимостях фотопроводимости, представленных на рисунке 44, видно, что разница в фотопроводимости исследованных образцов проявляется во всем интервале исследованных температур.

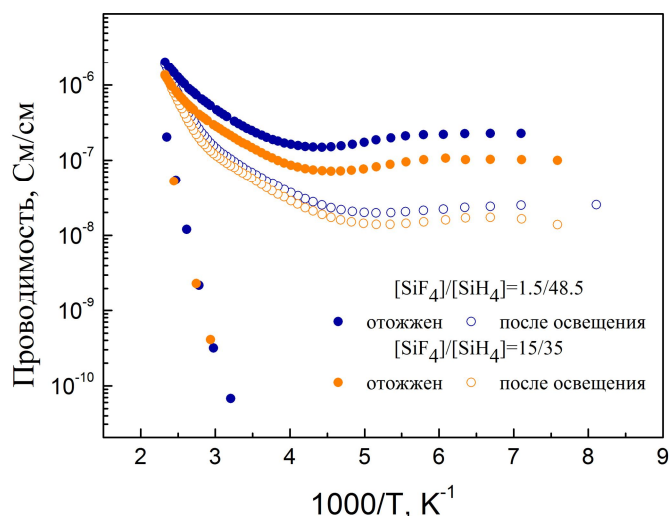


Рис. 44. Температурные зависимости темновой проводимости и фотопроводимости пленок серии с изменением концентрации  $\text{SiF}_4$  в отожженном состоянии и после их длительного освещения.

После освещения образцов исследуемой серии белым светом лампы накаливания в течение двух часов, поглощение в «дефектной» области энергий квантов возрастает таким образом, что становится близким для всех исследованных образцов (см. рис. 43). Это свидетельствует о том, что концентрация дефектов в пленках после их освещения так же имеет близкие значения для исследованных образцов. Это полностью согласуется с измерениями температурных зависимостей фотопроводимости после освещения образцов. Как видно из рисунка 44,  $\sigma_{ph}$  исследованных пленок после освещения близки во всем интервале температур. Таким образом, увеличение концентрации фтора в реакционной камере приводит с одной стороны к уменьшению фотопроводимости пленок в отожженном состоянии, и в то же время уменьшает эффект фотоиндуцированной деградации.

В заключение этого раздела отметим, что пленки a-Si:H и близкие к ним материалы, как правило проходят обработку мощным светом в течение длительного времени (около 100 часов), прежде чем применяться для создания приборов. Полученный материал называют аморфным кремнием «приборного» качества («device grade a-Si:H»). Это объясняется требованиями к стабильности работы устройств. Таким образом, важным для применения параметром является концентрация дефектов и другие характеристики материала после насыщения эффекта Стеблера-Вронского. С точки зрения такого подхода, введения фтора не улучшает, - но и не ухудшает, - качества пленок полиморфного кремния.

#### 4.3.4 Влияние толщины пленок $\mu\text{m-Si:H}$ на их электрофизические и фотоэлектрические параметры

В литературном обзоре отмечалось, что одним из важных отличий полиморфного кремния от протокристаллического кремния является равномерность распределения малой доли кремниевых нанокристаллов по объему пленок  $\mu\text{m-Si:H}$ . Это утверждение основано на самой технологии получения пленок полиморфного кремния, при которой нанокристаллы формируются в газовой фазе при осаждении материала. Если сформулированный вывод справедлив, то структура не должна зависеть от расстояния до подложки, а свойства пленки должны быть независимы от их толщины. Нами была проведена экспериментальная проверка высказанного выше утверждения.

На рисунке 44(a) показана микрофотография профиля образца Th\_340, полученная при помощи просвечивающей электронной микроскопии. На фотографии видно, что структура пленки представляет собой аморфную матрицу с нанокристаллическими включениями. Средний размер нанокристаллов составляет  $\sim 4$  нм. Кристаллическая природа включений подтверждается электронной дифрактограммой, представленной на рисунке 44(b). Важным результатом для данного раздела является относительная однородность распределения нанокристаллов по объему пленки. В тоже время в слое вблизи подложки пленки наблюдается некоторое увеличение концентрации нанокристаллов. Причины возникновения данной флуктуации на настоящий момент не ясны.

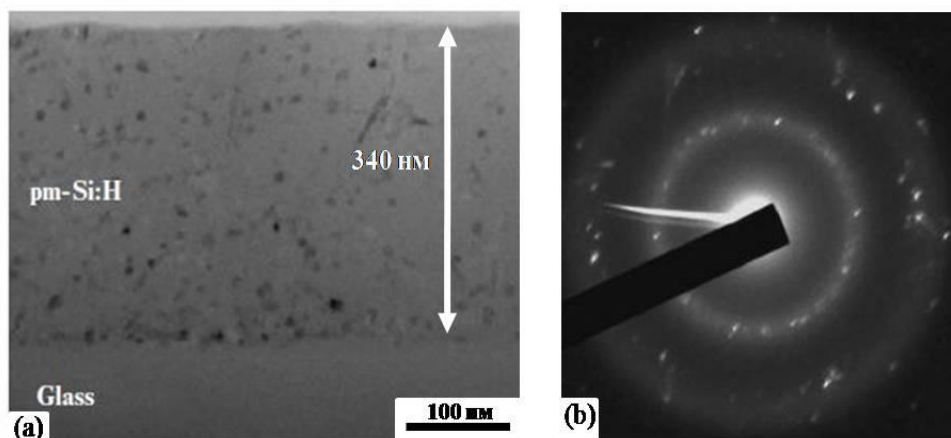


Рис. 44. Микрофотография ПЭМ и электронная дифрактограмма пленки Th\_340.

Электрические и фотоэлектрические характеристики серии пленок с различной толщиной представлены на рисунке 45. Детали температурных зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости, спектров поглощения, измеренных методом постоянного

фототока до и после их длительного освещения белым светом, обсуждались подробно в предыдущих разделах. Исходя из представленных на рис. 45 результатов можно утверждать, что толщина пленок  $\text{pm-Si:H}$  не влияет на положение уровня Ферми, величину темновой проводимости и фотопроводимости, концентрацию дефектов в пленках и деградационную стабильность их параметров, по крайней мере в интервале толщин 300-1270 нм.

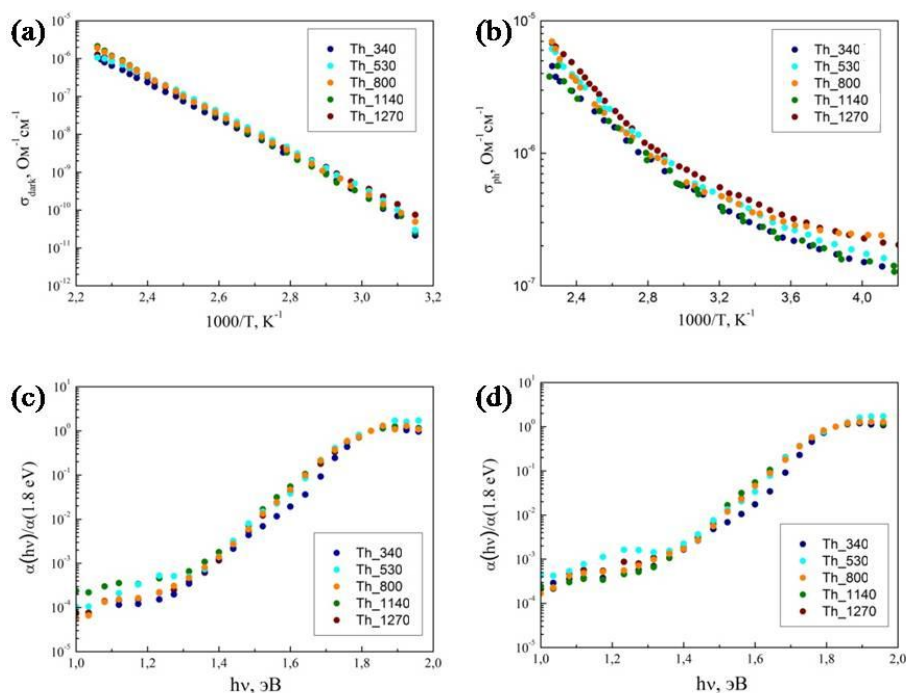


Рис. 45. Температурные зависимости темновой (a) и фотопроводимости (b) и спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом СРМ в отожженном состоянии (c) и после длительного освещения (d), для пленок сери с различной толщиной.

## Выводы

В результате систематических исследований пленок полиморфного кремния было показано, что:

- 1) Пленки  $\text{pm-Si:H}$  содержат кремниевые нанокристаллы, концентрация которых в аморфной матрице зависит от условий получения  $\text{pm-Si:H}$ , в частности, давления газов в реакционной камере.
- 2) Изменение толщины пленок  $\text{pm-Si:H}$  в пределах от 300 до 1270 нм не влияет на их электрические и фотоэлектрические характеристики, что свидетельствует об однородной по толщине структуре пленок  $\text{pm-Si:H}$ .

- 3) На спектрах ЭПР исследованных пленок  $\mu\text{-Si:H}$  обнаружен сигнал с  $g$ -фактором 1,998. Данный сигнал может быть связан с электронами, захваченными на состояниях на границе нанокристаллов, находящихся в аморфной матрице.
- 4) Появление малой доли нанокристаллических включений в аморфной матрице  $\mu\text{-Si:H}$ , не приводящее к существенному изменению рамановского спектра, вызывает увеличение коэффициента поглощения, измеренного методом СРМ, вблизи  $h\nu = 1,4$  эВ.
- 5) Пленки  $\mu\text{-Si:H}$ , полученные при высоких скоростях роста, обладают малой концентрацией дефектов и высокой фоточувствительностью, сравнимыми с аналогичными параметрами «стандартного»  $\text{a-Si:H}$ .
- 6) Увеличение температуры подложки при получении  $\mu\text{-Si:H}$  приводило к уменьшению эффекта фотоиндуцированной деградации формируемых пленок. Этот результат может быть связан с уменьшением концентрации атомов водорода в структуре пленок, полученных при более высокой температуре.

## Глава 5. Модификация пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами

Как отмечалось в литературном обзоре, фемтосекундная лазерная кристаллизация пленок a-Si:H является перспективной технологией создания нанокристаллического гидрогенизированного кремния, интересной как с научной, так и с практической точки зрения. В большинстве работ, посвященных фемтосекундному лазерному отжигу пленок a-Si:H, изучаются структурные модификации материала. В тоже время, оптические и фотоэлектрические свойства материала изучены в существенно меньшей степени. Эти свойства, однако, представляют большой интерес в связи с перспективой использования технологии фемтосекундной лазерной кристаллизации для создания оптоэлектронных приборов, в том числе солнечных элементов.

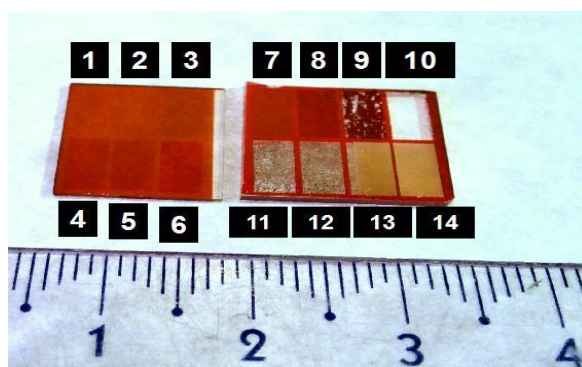


Рис. 46. Фотография пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Цифрами 1-14 обозначены области с различной интенсивностью обработки. Шкала на фотографии в сантиметрах.

Изучению свойств пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундным лазерным облучением посвящена данная глава диссертационной работы. Наши исследования показали, что варьирование условий получения и обработки пленок a-Si:H лазерными импульсами позволяют получать материалы с принципиально различной структурой. Изменение структуры проявляется на изменении внешнего вида пленок, обработанных лазерным облучением. На рисунке 46 в качестве примера представлена фотография пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами различной интенсивности в одном из наших экспериментов (длина волны лазерного излучения 515 нм, мощность лазерного пучка 0-600 мВт, скорость сканирования 1 мм/с). Номерами 1-14 на рисунке отмечены области, обработанные с различной мощностью лазерных импульсов, которая увеличивается с ростом



номера области. Размеры облученных областей прямоугольной формы составляли 5,5 мм×3 мм, что позволяло напылять на поверхность пленок алюминиевые электроды для последующих электрических и фотоэлектрических измерений. Светло-коричневые области (область номер 1 и промежутки между обработанными участками) представляют собой необлученную (исходную) пленку a-Si:H. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) было обнаружено, что области 2-8 имеют двухфазную структуру, то есть состоят из аморфного и нанокристаллического кремния с различной объемной долей кристаллической фазы. Появление nc-Si:H связано с частичной кристаллизацией пленок. Такие пленки, с нашей точки зрения, обладают большой перспективой для применения в солнечных элементах. Как будет показано ниже, наблюдаемое изменение цвета пленок может быть вызвано тремя факторами: i) частичной кристаллизацией; ii) дегидрогенизацией (выходом из материала атомов водорода); iii) текстурированием поверхности пленок. При дальнейшем увеличении интенсивности лазерной обработки наблюдается частичное (области 8-9) или полное (область 10) отслаивание и удаление материала пленки с подложки. В литературе этот эффект получил название спалляция [162]. Так как лазерная обработка пленок производилась в атмосфере воздуха, использование высоких интенсивностей лазерного излучения приводило к оксидации пленок (области 13-14). При этом пленки становятся более шероховатыми и полупрозрачными на вид. По-видимому, эффект оксидации пленки происходит, когда лазерные импульсы расплавляют материал. Коэффициент диффузии кислорода в жидком кремнии на несколько порядков выше, по сравнению с коэффициентом диффузии кислорода в твердом состоянии, что обуславливает высокую эффективность оксидации расплавленного кремния. В случае длины волны излучения, лежащей в области прозрачности материала (1030 нм в наших экспериментах), и высоких (но недостаточных для оксидации) энергий лазерного пучка, наблюдалось формирование периодических поверхностных структур, которые приводили к высокой поляризационной чувствительности полученного материала.

В следующих разделах будут подробно рассмотрены структура и свойства материалов, образующихся при обработке пленок a-Si:H лазерными импульсами с различной плотностью энергии. Для простоты изложения, в работе сохранен порядок рассмотрения структур, предложенный выше: 1) кристаллизация/выход водорода; 2) спалляция; 3) периодические поверхностные структуры, чувствительные к поляризации падающего света; 4) оксидация. Отметим, что строгое разделение границ значений плотности лазерной энергии, необходимой

для достижения определенного типа структурной модификации, затруднено, вследствие большого количества параметров, характеризующих исходные пленки и условия их лазерной обработки. Однако все наблюдаемые эффекты являются воспроизводимыми, и все изложенные ниже свойства являются строгими, по крайней мере, с качественной точки зрения.

Особенное внимание в работе уделено пленкам с двухфазной структурой a-Si:H/nc-Si:H (обработанных в области промежуточных плотностей энергии лазерных импульсов), для которых не наблюдалось разрушение или оксидация материала. Такие пленки фоточувствительны и имеют большие перспективы применения в оптоэлектронике. Наши исследования показали, что существенное влияние на электрические и фотоэлектрические свойства данных пленок оказывает изменение концентрации водорода в материале под действием лазерной обработки. Исследованию данного вопроса посвящен последний раздел главы. В этом разделе так же будут описаны экспериментальные процедуры, потенциально способные увеличить концентрацию водорода и, следовательно, улучшить качество материала для оптоэлектронных приложений.

## 5.1 Исследованные образцы

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 300 нм были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при разложении смеси моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и аргона (Ar) в плазме высокочастотного тлеющего разряда (PECVD) со скоростью 2 Å/с, при температуре кварцевой подложки 120-250 °C. Объемное соотношение газов в реакционной камере составляло 25%  $\text{SiH}_4$  + 75% Ar. Для получения легированных бором пленок a-Si:H в газовую смесь добавлялся диборан в объемном соотношении с моносиланом  $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]=10^{-4}$ .

Обработка пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами осуществлялась излучением лазерной системы Yb:KGW с частотой повторения импульсов 100-200 кГц, и длиной волны излучения 515, 640 или 1030 нм. Длительность импульса для различных пленок составляла от 60 фс до 1 пс. Диаметр лазерного пучка в сечении пленки менялся от 15 до 100 мкм в зависимости от использованной фокусировки и интенсивности лазерного излучения. Нами использовался сканирующий метод обработки поверхности a-Si:H. Скорость сканирования составляла 1-5 мм/с. Расстояние между центрами соседних полос сканирования варьировалось таким образом, что перекрытие между пучками составляло от 0 до 90 %. Подбор величины перекрытия важен для повышения однородности производимой

излучением структурной модификации. Для получения различных типов модификации структуры плотность энергии лазерных импульсов варьировалась в широких пределах. В некоторых случаях для увеличения скорости обработки был использован пространственный модулятор света, позволяющий разделить лазерный пучок на 10 параллельных неперекрывающихся пучков, при сканировании которыми проводилась обработка исследуемой пленки a-Si:H.

## **5.2 Структура пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением**

### **5.2.1 Кристаллизация пленок a-Si:H фемтосекундным лазерным излучением**

Структура пленок гидрогенизированного кремния исследовалась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света. Проведенные исследования показали, что в аморфной кремниевой матрице под действием лазерной обработки формируются нанокристаллы кремния, объемная доля которых растет по мере увеличения плотности энергии лазерных импульсов. Для примера на рисунке 47 показана эволюция спектров КРС лазерно-модифицированных пленок при увеличении плотности энергии лазерных импульсов. Для наглядности спектры на графике разнесены по интенсивности. Нижний спектр соответствует структуре исходной пленки a-Si:H, с характерным широким ТО фоннным пиком с центром около  $480 \text{ см}^{-1}$ . Появление пика около  $520 \text{ см}^{-1}$  для спектров пленок, облученных с интенсивностями выше  $50 \text{ мДж/см}^2$ , связано с частичной кристаллизацией пленок a-Si:H. Порог кристаллизации (т.е. значение плотности энергии лазерных импульсов, необходимое для начала кристаллизации пленки) зависел от таких характеристик исходных пленок и процедуры лазерной обработки, как толщина пленок, концентрация водорода в них, длина волны и другие параметры используемого излучения.

Доля нанокристаллических включений, образующихся в результате лазерной обработки, оценивалась при помощи процедуры, описанной в разделе «методики измерений». Результаты показали, что кристалличность облученных пленок определяется, в основном, плотностью лазерной энергии и длиной волны лазерных импульсов. Данные по влиянию этих параметров на долю нанокристаллической фазы в модифицированной пленке представлены на рисунке 48. Порог кристаллизации пленок существенно увеличивается при увеличении длины волны модифицирующего излучения. Как видно из рис. 48, для длин волн 515, 640 и

1030 нм он находится в диапазонах 3,5-4; 8,5-11,5 и 50-80 мДж/см<sup>2</sup>. Резкое смещение пороговой плотности энергии в случае  $\lambda=1030$  нм, по-видимому, связано со слабым поглощением в аморфном кремнии на этой длине волны. Отметим, что соответствующая энергия кванта падающего света составляет примерно 1,2 эВ, что меньше ширины запрещенной зоны a-Si:H (~1.8 эВ).

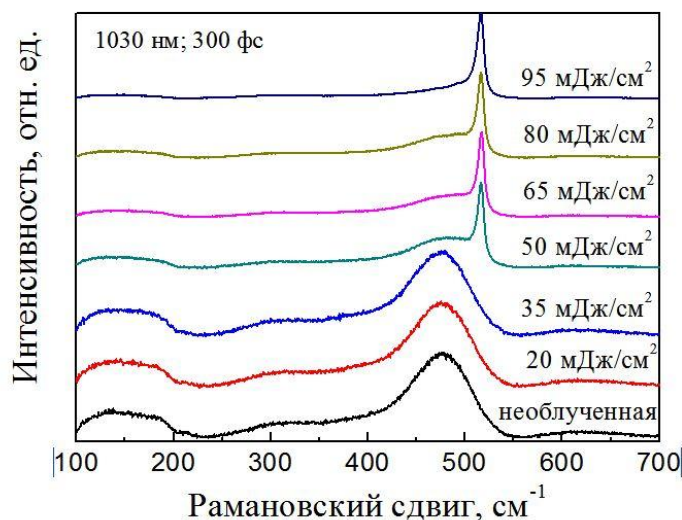
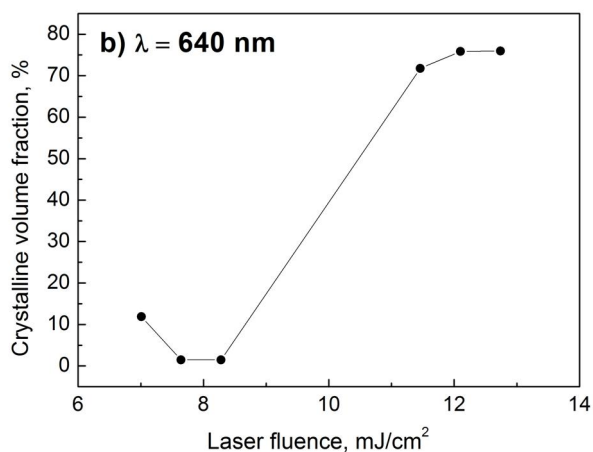
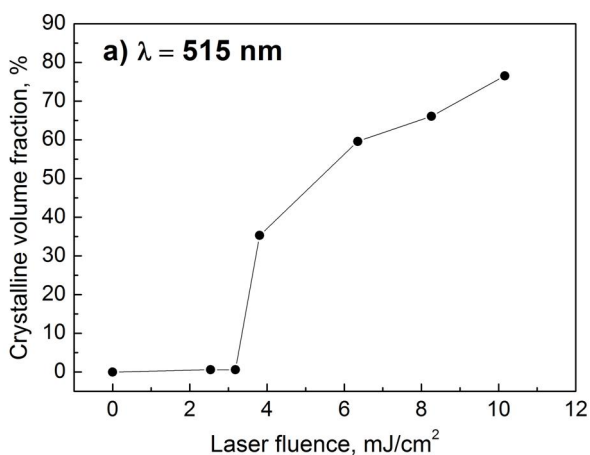


Рис. 47. Спектры КРС пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм и плотностями энергии, указанными на рисунке.



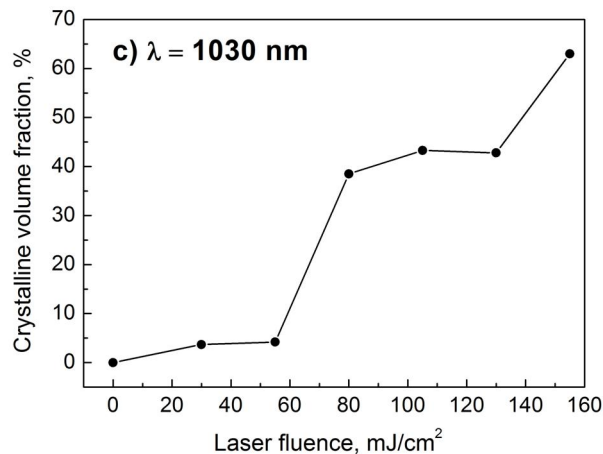


Рис. 48. Зависимость доли кристаллической фазы в пленках  $a\text{-Si:H}$ , облученных лазерными импульсами с длиной волны 515 (а), 640 (b) и 1030 нм (с), от плотности энергии в лазерном пучке.

Отметим, что длина волны лазера, использованного для измерения КРС спектров описанных выше, составляла 488 нм. Такое излучение хорошо поглощается в аморфном кремнии и, следовательно, проникает только на небольшую глубину (около 50 нм от облучаемой поверхности). Это позволяет провести исследование распределения кристаллитов по толщине пленки. Для этого были проведены измерения КРС спектров, снятых на длине волны 488 нм как со стороны подложки, так и со стороны поверхности пленок. Измеренные спектры представлены на рис. 49 для пленок, облученных излучением с  $\lambda=515$  и 1030 нм. Анализ полученных спектров позволяет оценить структуру материала в слое толщиной  $\sim 50$  нм, расположенном вблизи подложки или вблизи поверхности, соответственно. Как видно из рис. 49, поверхность пленки, облученной с  $\lambda=515$  нм, кристаллизована (пик около  $520 \text{ см}^{-1}$  связывают с присутствием в структуре пленки кристаллической фазы), в то время как вблизи кварцевой подложки пленка остается в исходном (аморфном) состоянии. С другой стороны при облучении пленок ИК излучением ( $\lambda=1030$  нм), спектры КРС, снятые с разных сторон пленки практически совпадают при любой доле кристаллических включений (на рис. 49 показаны спектры с минимальным хорошо различимым пиком около  $520 \text{ см}^{-1}$ ). Это свидетельствует о том, что образующиеся кристаллиты распределены равномерно по объему пленки. Полученный результат связан с различием в коэффициенте поглощения излучения с длиной волны 515 и 1030 нм. В последнем случае, поглощение, приводящее к кристаллизации пленок, определяется двухфотонными переходами, вероятность которых относительно невелика. Слабо поглощающееся ИК излучение проникает на всю глубину аморфной пленки, вызывая однородную по толщине пленки модификацию материала.

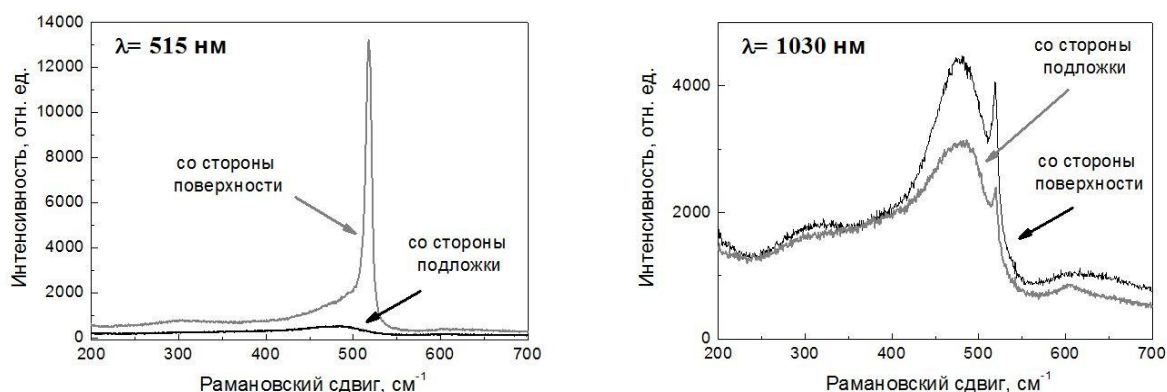


Рис. 49. Спектры КРС пленок  $a\text{-Si:H}$ , облученных лазерными импульсами с длиной волны 515 (слева) и 1030 нм (справа). Спектры снимались со стороны пленки и со стороны подложки.

Процесс кристаллизации пленок  $a\text{-Si:H}$  сопровождается модификацией их поверхностей. Морфология поверхности пленок исследовалась при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). На облученных поверхностях появляются наноструктуры размером порядка нескольких десятков нанометров (см. рис. 50).

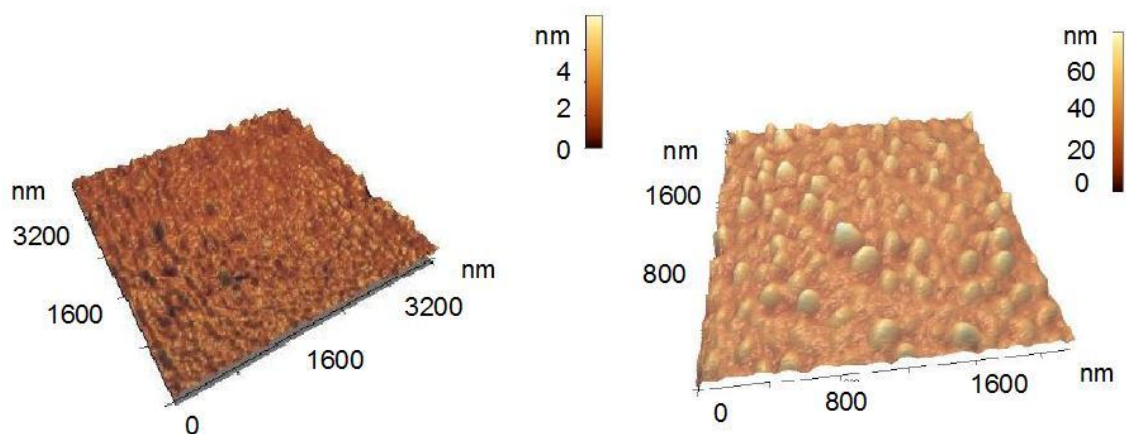


Рис 50. Морфология поверхности пленки  $a\text{-Si:H}$ , измеренная при помощи АСМ, до (слева) и после (справа) ее облучения фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и плотностью энергии 8,26 мДж/см<sup>2</sup>.

Средний размер и плотность расположения наноструктур, сформированных на поверхности пленок, зависели от длины волны и плотности энергии в лазерном импульсе. Результаты измерений суммированы на рисунке 51. Как видно из рисунка, на поверхности пленок, в которых начался процесс кристаллизации (подтвержденный данными КРС), появляются шарообразные структуры размером в несколько десятков нанометров. Увеличение длины волны и интенсивности облучения приводят к увеличению размеров

сформированных наноструктур. Предполагается, что процесс лазерного текстурирования протекает в две стадии [129]. На первой стадии образуются шарообразные структуры, процесс формирования которых зависит от атмосферы, окружающей пленку во время лазерной обработки [129]. Затем лазерная энергия начинает концентрироваться в долины между этими шарообразными структурами, за счет отражения света их границами. Это приводит к образованию остроконечных «шипов» (spikes), размером до сотен нанометров. На рисунке 51, однако, не наблюдается высоких остроконечных структур, что, по-видимому, свидетельствует о том, что мы остановились на первой из описанных стадии модификации поверхности.

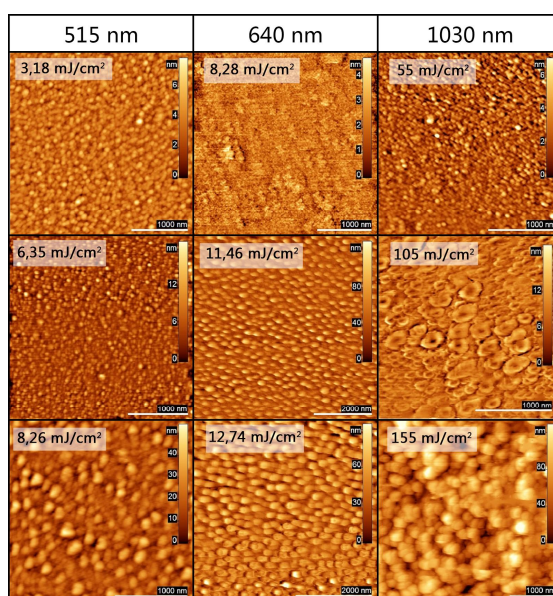
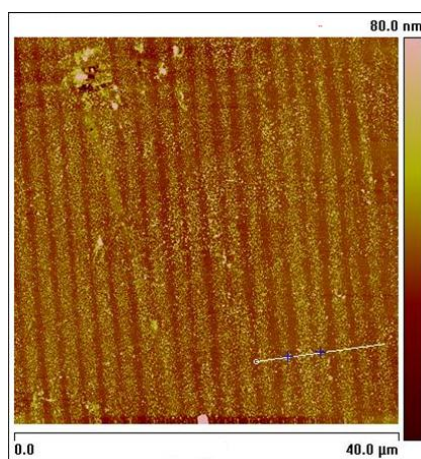


Рис. 51. Снимки АСМ пленок  $a\text{-Si:H}$ , облученных фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны  $\lambda = 515$  (слева); 640 (в центре) и 1030 нм (справа). Плотность энергии лазерных импульсов, использованных для обработки пленок, указана на рисунке.

Заметим, что поверхностные структуры, сформированные нами в результате фемтосекундного лазерного облучения, имели эллиптическую форму, что особенно проявилось при длине волны облучения 640 нм (см. рис. 51). Длинная ось эллиптических структур перпендикулярна к направлению поляризации лазерного пучка. Согласно работе Т.-Н. Нег at al. [161], это является следствием более сильного поглощения р-поляризованного света, по сравнению с s-поляризованным светом. Большее поглощение приводит к большей абляции (удалению вещества пленки) вдоль р-поляризованного падающего света.

В большинстве проведенных нами экспериментов по лазерной обработке пленок  $a\text{-Si:H}$ , несмотря на перекрытие между соседними полосами сканирования, нам не удавалось добиться однородности в модификации структуры. В качестве примера на рис. 52

представлен снимок АСМ поверхности пленки a-Si:H, обработанной лазерным пучком с диаметром 15 мкм и шагом сканирования 2 мкм (перекрытие около 85 %). Как видно из рисунка, текстурирование происходит, в основном, только в тех областях пленки, где при обработке проходил центр лазерного пятна. Это привело к появлению периодической, с периодом 2 мкм, модификации поверхности материала. По нашему мнению, это связано с гауссовым распределением энергии в лазерном пучке и пороговым характером процессов, определяющих текстурирование поверхности.



*Рис. 52. Микрофотографии АСМ поверхности пленки a-Si:H, облученной лазерными импульсами с плотностью энергии 90 мДж/см<sup>2</sup> и длиной волны 1030 нм. Условия сканирования описаны в тексте.*

Отметим, однако, что наблюдаемая периодичность в распределении поверхностных структур не обязательно означает, что распределение кристаллической фазы в лазерномодифицированных пленках следует подобному распределению. При помощи рамановской спектроскопии нами было исследовано изменение структуры вдоль поверхности пленки. На рис. 53 представлены карты распределения объемной доли кристаллической фазы по поверхности пленок a-Si:H после их облучения лазерным излучением ( $\lambda=1030$  нм, диаметр пятна 15 мкм, шаг сканирования 2 мкм, плотность лазерной энергии 130 и 155 мДж/см<sup>2</sup>). Данные карты были получены путем вычисления в каждой точке поверхности отношения интегральной интенсивности рамановского сигнала в интервале частот от 500 до 530 см<sup>-1</sup> к интегральной интенсивности в интервале частот от 460 до 530 см<sup>-1</sup>. Видно, что в результате облучения a-Si:H лазерными импульсами с плотностью энергии 130 мДж/см<sup>2</sup> (показано слева на рис. 53) 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 мДж/см<sup>2</sup> (изображение 2 на рис. 53), 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.

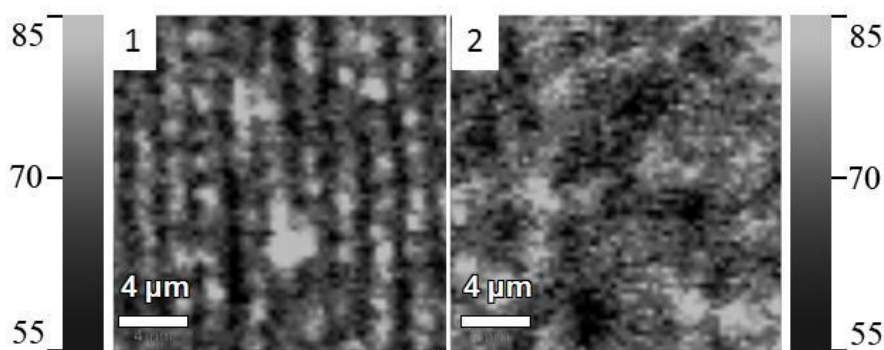


Рис. 53. Карты распределения объемной доли кристаллической фазы в пленках a-Si:H, облученных с плотностями лазерной энергии 130 мДж/см<sup>2</sup> (1) и 155 мДж/см<sup>2</sup> (2).

Таким образом, текстурирование поверхности происходит одновременно с кристаллизацией пленок и пространственное распределение кристаллизованных областей и участков наноструктурированной поверхности пленки совпадают.

### 5.2.2. Спалляция пленок a-Si:H под действием фемтосекундного лазерного излучения

Для некоторых пленок a-Si:H, обработанных фемтосекундными лазерными импульсами, наблюдался эффект частичного откола/отслаивания и последующего удаления участков пленки от кварцевой подложки (см. области 9-10 на рис. 46). В литературе процесс локального разрушения твердых тел под действием импульсных нагрузок получил название спалляции (spallation). Этот эффект является результатом напряжений на границе различных структур, образованных под действием градиента температур вглубь пленки. Характерная температура этого эффекта для аморфного кремния зависит от параметров пленки, в работе [162] наблюдалось удаление вещества пленки при температуре 1350 К, что ниже точки плавления a-Si:H.

Рассмотрим структурные изменения, происходящие в пленке при протекании процесса спалляции. На рисунке 54 показана микрофотография пленки a-Si:H, облученной лазерными импульсами ( $\lambda=1030$  нм, плотность энергии  $W=135$  мДж/см<sup>2</sup>), для которой наблюдается эффект спалляции. На микрофотографии можно выделить 4 типа областей: а) небольшие темные области (размером до 3 мкм), б) большие темные области (размером до 15 мкм); в)

области, в которых пленка прозрачна (на рисунке представлен снимок в отраженном свете, где эти области, соответственно, самые темные) и г) области между пятнами. Темные области, по-видимому, представляют собой участки отслоившейся пленки. Данные области нагреваются быстрее, чем окружающий кремниевый материал, вследствие отсутствия прямого теплового контакта с подложкой.

Чтобы уточнить структуру различных областей, наблюдаемых на микрофотографии, были проведены исследования поверхности пленки при помощи микроРамановского спектрометра (смотри верхнюю часть рисунка 54). Темные на отражение (и соответственно, прозрачные на пропускание) области имеют спектр КРС, нехарактерный для аморфного или нанокристаллического кремния. Сигнал КРС в данном случае приходит от кварцевой подложки. Следовательно, в этих областях произошла абляция всего материала пленки. Области «больших» и «маленьких» пятен представляют собой частично кристаллизованную пленку гидрогенизированного кремния. Причем размер отслоившегося участка пленки растет одновременно с долей кристаллической фазы в нем. Области пленки между всеми отмеченными включениями так же представляют собой nc-Si:H, но со значительно меньшей долей кристаллической фазы, по сравнению с отслоившимися участками.

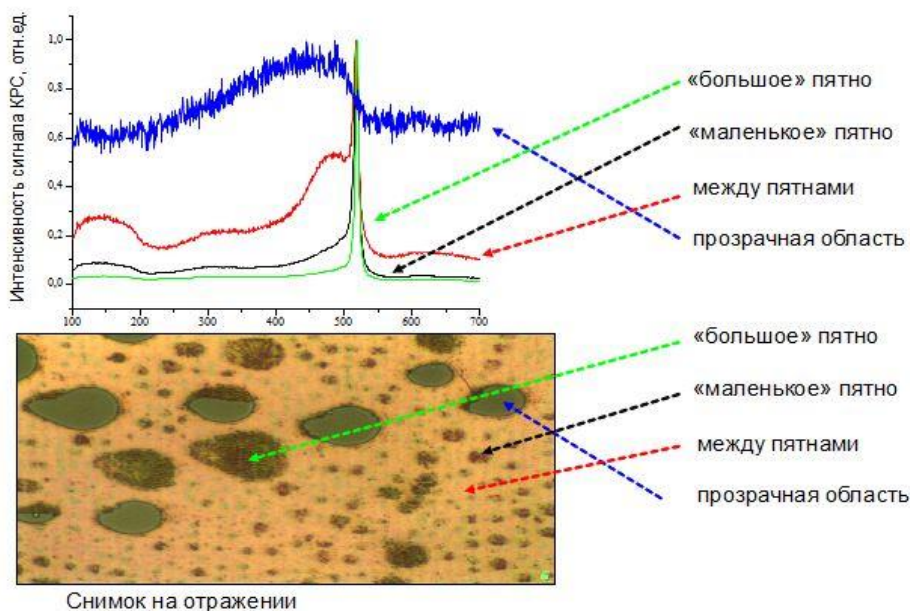


Рис. 54. Изображение, полученное с помощью оптического микроскопа в режиме отражения, поверхности пленки лазерно-модифицированного  $a\text{-Si:H}$ , для которой наблюдается эффект спалляции (снизу). А так же спектры КРС (сверху) для различных областей пленки, указанных на рисунке.

Напомним, что процесс обработки пленок проводился в сканирующем режиме с большим перекрытием соседних полос. По-видимому, «зародившаяся» в некоторой точке область отслоившегося материала разогревается лазерными импульсами при последующих проходах лазерного пучка, что приводит к её расширению и, как итог, формированию структур, вытянутых в направлении, перпендикулярном к направлению сканирования. На рис. 55 приведены примеры таких структур, при горизонтальном направлении сканирования (относительно рисунка) и смещении лазерного пучка снизу вверх при переходе на новую полосу сканирования.

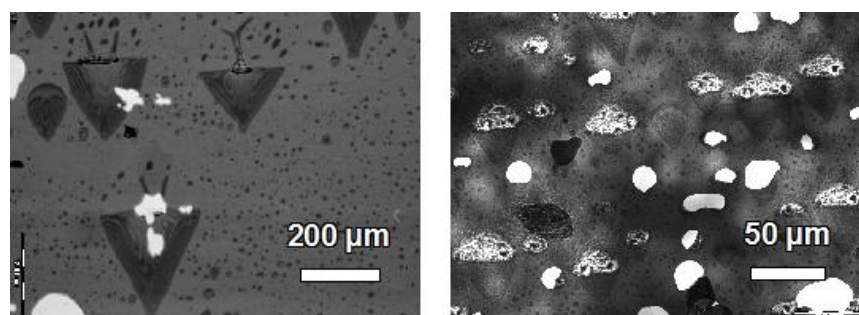


Рис. 55. Микрофотографии лазерно-модифицированных пленок  $a\text{-Si:H}$ , снятые на пропускание. Условия облучения пленок: а)  $\lambda=1030$  нм,  $W=105$  мДж/см<sup>2</sup>, скорость сканирования 5 мм/с; б)  $\lambda=1030$  нм,  $W=80$  мДж/см<sup>2</sup>, скорость сканирования 3 мм/с.

Представляется затруднительным сделать общие выводы об условиях получения и обработки пленок  $a\text{-Si:H}$ , позволяющих избежать спалляции. Однако при исследовании большого количества экспериментальных образцов удалось выделить следующие факторы, увеличивающие вероятность отслаивания и удаления с подложки материала пленки: а) уменьшение температуры подложки ( $T_s$ ) при осаждении исходных пленок; б) наличие в них примеси бора; в) обработка пленок излучением с длиной волны, лежащей в области прозрачности материала (1030 нм в нашем случае). Заметим, что «взрывной» выход водорода считается одной из возможных причин наблюдаемого эффекта спалляции. Принимая во внимание, что уменьшение  $T_s$  приводит к увеличению содержания водорода в пленках исходного  $a\text{-Si:H}$ , можно объяснить результат, сформулированный в пункте (а), изменением концентрации водорода. По-видимому, вероятность образования области «зарождения» отслоения существенно выше вблизи неоднородностей в пленке, концентрация которых растет при введении примесей, в частности, бора. Что касается влияния длины волны лазерной обработки, то отсутствие спалляции в случае малых длин волн может быть связано с тем, что разогрев материала вблизи подложки незначителен.

Возникновение областей отслоения пленок является нежелательным при лазерной микрообработке. Поэтому изучение механизмов спалляции a-Si:H при импульсном лазерном облучении и поиск экспериментальных условий, позволяющих избежать появления данного эффекта, являются важными прикладными задачами. В тоже время, контролируемое удаление материала может использоваться для разделения элементов микроэлектроники.

### 5.2.3. Периодические структуры на поверхности пленок a-Si:H, сформированные под действием фемтосекундного лазерного излучения

При увеличении плотности энергии лазерной обработки мы наблюдали формирование периодических структур на поверхности облученных пленок a-Si:H, при условии использования длины волны, лежащей в области прозрачности материала (1030 нм). В англоязычной литературе они получили название laser induced periodic surface structures (LIPSS). Наиболее вероятной причиной их образования считается интерференция падающего лазерного излучения и поверхностного плазмона [164]. В литературе описаны два типа экспериментально наблюдавшихся LIPSS — с малым (порядка длины волны излучения лазера) и большим периодом (низкой частотой), формирующихся на поверхности полупроводниковых материалов, облученных сверхбыстрыми лазерными импульсами с длиной волны лежащей в области прозрачности материала [165].

Поверхности исследованных нами пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с различной энергией и поляризацией, показаны на рисунке 55. В верхней строке рисунка 55 показаны LIPSS “первого типа”. Нанокристаллы кремния в данном случае формируют кластеры, вытянутые вдоль направления поляризации лазера. Эти структуры образуют линии с периодом около  $\lambda/10$ . На всех снимках сканирующего электронного микроскопа, представленных на рисунке 55, красная и синяя стрелки указывают направление поляризации лазерного излучения, а черная стрелка указывает направление сканирования лазерным пучком. Нижняя строка рис. 55 демонстрирует структуру поверхности пленок при увеличении энергии модифицирующего лазерного импульса до 0,125 мкДж (плотность лазерной энергии 240 мДж/см<sup>2</sup>). Как видно из рисунка, в данном случае между кремниевыми доменами образуются периодически расположенные полости. Период сформированных структур «второго типа» составляет примерно  $\lambda/3$ , а направление образованных полостей перпендикулярно к поляризации лазерного пучка. На снимках представлена только одна полоса сканирования. Можно заметить неоднородность индуцированных лазерным

излучением структурных модификаций, связанную с гауссовым распределением энергии в лазерном пучке. Так, на СЭМ снимках средней строки рис. 55 можно видеть изменения «первого типа» на периферии пучка и изменения «второго типа» в его центральной (более интенсивной) части.

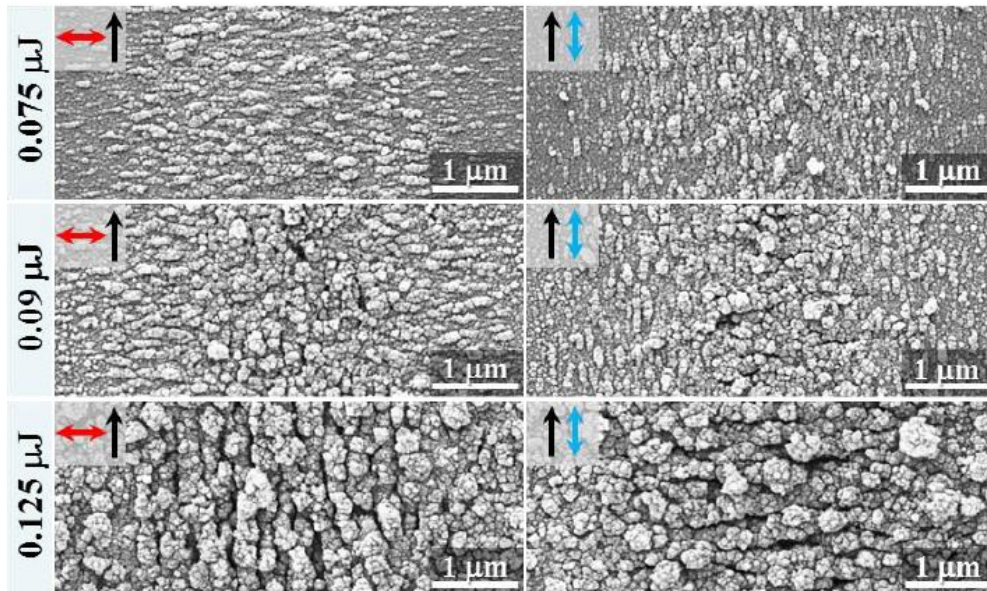


Рис. 55. Морфология поверхности пленок  $a\text{-Si:H}$ , модифицированных лазерными импульсами с энергиями 0,075; 0,09 и 0,125 мДж ( $\lambda = 1030$  нм;  $\tau = 360$  фс; частота повторения 100 кГц, соседние полосы сканирования не пересекались и не показаны на рисунке). Черные стрелки указывают направление сканирования, синие и красные — направление поляризации лазерного излучения.

#### 5.2.4 Оксидация пленок $a\text{-Si:H}$ под действием фемтосекундного лазерного излучения

При облучении пленок гидрогенизированного аморфного кремния фемтосекундными лазерными импульсами с  $W \geq 260$  мДж/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 1030$  нм, перекрытие соседних полос при сканировании 85 %; скорость сканирования 5 мм/с) формируется новый тип структурных изменений. В качестве примера на рис. 56 представлено изображение в отраженном свете поверхности исходной пленки  $a\text{-Si:H}$  (вверху справа) и её участков облученных с  $W = 110$  мДж/см<sup>2</sup> и  $W = 360$  мДж/см<sup>2</sup> и микрофотографии этих участков, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Из рисунка видно, что отражение от участка пленки, облученного фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии более 260 мДж/см<sup>2</sup>, резко падает по сравнению с отражением от исходной пленки  $a\text{-Si:H}$  или участка пленки, облученного с  $W = 110$  мДж/см<sup>2</sup>. Такие пленки выглядят более светлыми “на глаз”, что, в частности, может быть вызвано и началом абляции материала в результате

испарения кремния. Из рис. 56 следует, что морфология поверхности пленок a-Si:H существенно изменяется при фемтосекундном лазерном облучении различной интенсивности. Отметим, что для пленок, облученных с  $W \geq 260$  мДж/см<sup>2</sup>, шероховатость поверхности резко возрастает, а сформированные поверхностные структуры теряют симметрию лазерного сканирования. Как будет показано далее, данные факты связаны с началом процесса окисления пленки в результате ее сильного нагрева и плавления под воздействием лазерных импульсов с  $W \geq 260$  мДж/см<sup>2</sup> на воздухе.

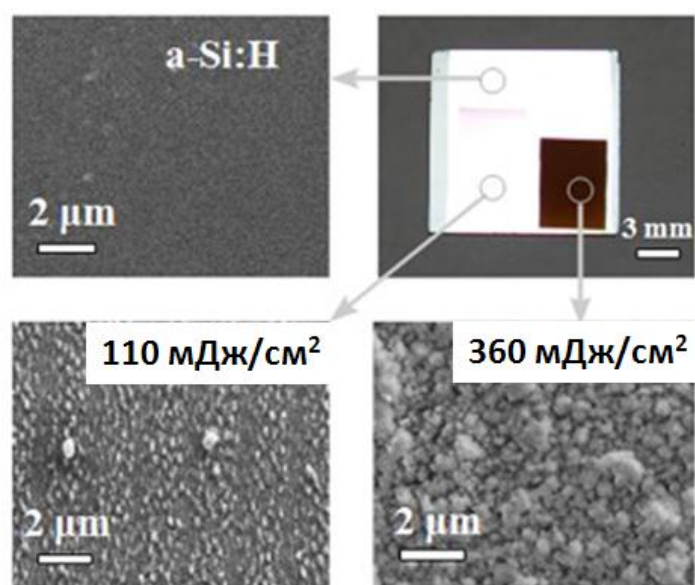


Рис. 56. Изображения РЭМ исходной пленки a-Si:H (слева сверху) и облученных пленок при двух различных плотностях энергии лазерных импульсов 110 мДж/см<sup>2</sup> (слева внизу) и 360 мДж/см<sup>2</sup> (справа внизу). Справа сверху изображение пленки в отраженном свете.

Для определения размеров поверхностных структур, сформированных под действием лазерного облучения, нами использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ). Профили поверхности облученных пленок представлены на рис. 57. Отметим, что приведенные профили поверхностей представлены непосредственно с прибора. То есть по оси ординат представлены не приведенные к «0» значения. Поэтому для того, чтобы получить корректные значения высоты образовавшихся на поверхности пленок шероховатостей, вычиталась «базовая линия», изображенная на рисунке пунктирной линией.

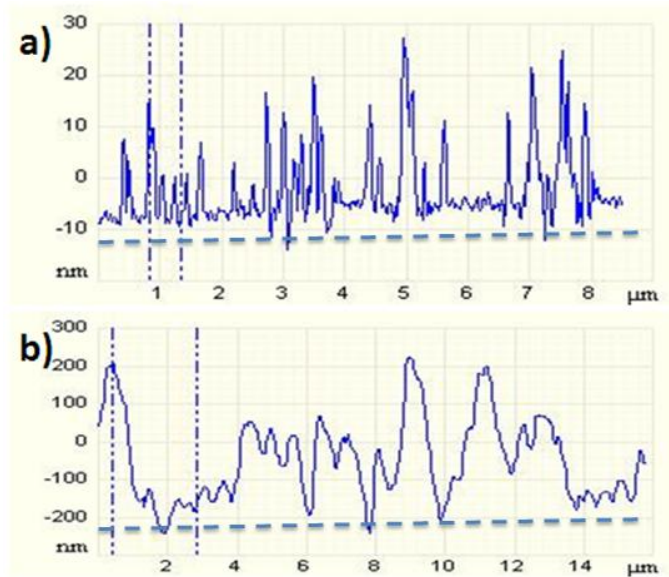


Рис. 57. Полученные с помощью АСМ профили поверхностей пленок  $a\text{-Si:H}$ , облученных с плотностью энергии лазерных импульсов а)  $90 \text{ мДж/см}^2$  и б)  $360 \text{ мДж/см}^2$ .

Из анализа профилей поверхностей исследованных образцов было установлено, что при облучении пленок импульсами с  $W$  от  $40$  до  $135 \text{ мДж/см}^2$  высота образующихся шероховатостей составляет  $20 - 40 \text{ нм}$ , в то время как размеры шероховатостей, образующихся на поверхности пленок при облучении с  $W \geq 260 \text{ мДж/см}^2$ , резко возрастают по высоте и изменяются от  $200$  до  $400 \text{ нм}$ .

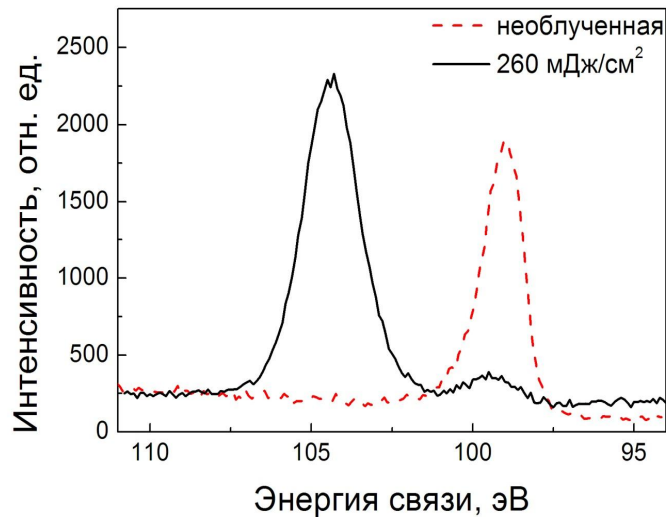


Рис. 58. Часть спектра РФЭС, соответствующая  $\text{Si } 2p$  орбиталиам необлученной пленки аморфного кремния (штриховая линия) и пленки, облученной с  $W = 260 \text{ мДж/см}^2$ .

Как было отмечено выше при облучении исследованных пленок на воздухе лазерным излучением с большой плотностью энергии возможно их окисление. Поэтому для выяснения химического состава пленок гидрогенизированного аморфного кремния, модифицированного фемтосекундными лазерными импульсами с  $W > 260$  мДж/см<sup>2</sup>, отражение которых существенно снижено (практически прозрачные), был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

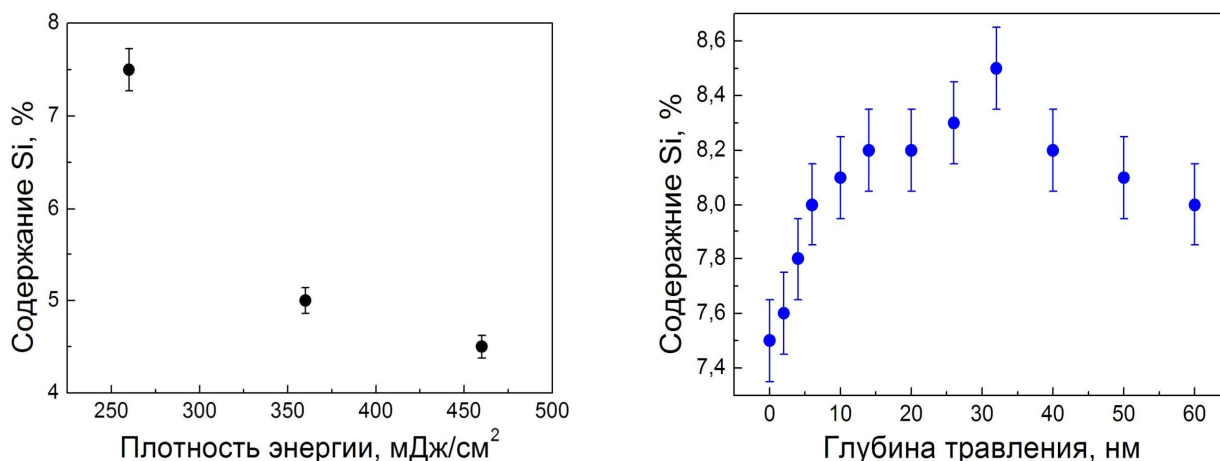


Рис. 59. Зависимость процентного состава неокисленных атомов кремния в пленке от плотности энергии лазерных импульсов (слева) и от глубины травления для пленки, облученной с  $W = 260$  мДж/см<sup>2</sup>.

На рис. 58 представлены спектры РФЭС для необлученной пленки a-Si:H и пленки, облученной с  $W = 260$  мДж/см<sup>2</sup>. Как видно из рисунка на спектре необлученной пленки наблюдается один пик с центральной энергией 99,5 эВ (штриховая линия на рис. 58). Для лазерно-модифицированной пленки интенсивность этого пика значительно падает, в тоже время появляется второй максимум с центральной энергией 104 эВ (сплошная линия на рис. 58). Из литературных данных известно, что энергия связи Si 2p электронов в объемном кристаллическом кремнии равна 99.5 эВ, а энергия связи Si 2p электронов в матрице SiO<sub>2</sub> приблизительно составляет 104 эВ [166]. Чтобы избежать в исследованиях учета естественного оксидного слоя, с поверхности необлученной пленки a-Si:H ионами Ar был стравлен слой толщиной в 4 нм. После этого анализ спектра РФЭС необлученной пленки показал, что она состоит только из кремния. В то же время, содержание SiO<sub>2</sub> в пленке резко возрастает при ее облучении с  $W \geq 260$  мДж/см<sup>2</sup>.

Анализ спектров РФЭС для пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами  $W \geq 260$  мДж/см<sup>2</sup>, показал, что более 90 % атомов кремния окисляются при воздействии на них лазерными импульсами на воздухе. На рис. 59 представлена полученная



из анализа спектров РФЭС зависимость процентного состава неокисленных атомов кремния в пленках от плотности энергии лазерных импульсов. Представленные данные хорошо согласуются с обнаруженным резким изменением морфологии поверхности исследованных образцов.

Дополнительное ионное травление облученных пленок a-Si:H показало, что процентный состав SiO<sub>2</sub> практически не изменяется по крайней мере до глубины в 50 нм. На правой части рис. 59 представлена зависимость процентного содержания неокисленного кремния в облученной пленке a-Si:H от глубины травления. Как видно из рисунка, в приповерхностной области процентное содержание кремния на 0.5 – 1 % меньше, чем на глубине 30 – 60 нм. Такое различие, по-видимому, связано с наличием на поверхности неконтролируемого органического загрязнения, процентное содержание которого не превышало 1 %.

Таким образом, более светлые пленки, сформированные в результате фемтосекундного лазерного облучения пленок a-Si:H с интенсивностью выше 260 мДж/см<sup>2</sup>, являются результатом не абляции (удаления) кремния, а окисления материала.

Причина окисления пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами на воздухе, по-видимому, связана с плавлением материала. При этом процесс диффузии кислорода вглубь образца ускоряется благодаря тому, что коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе кремния на 6 порядков выше, чем в кристаллической [167]. Помимо этого при образовании субмикронных шероховатостей существенно возрастает площадь поверхности пленки.

При плотности энергии лазерных импульсов  $W$  около 500 мДж/см<sup>2</sup> начинается процесс абляции пленки a-Si:H за счет испарения материала. По-видимому, в этой точке температура разогретой лазерными импульсами пленки достигла температуры кипения кремния.

Подводя итог всего раздела, напомним, что были продемонстрированы различные структурные модификации пленок a-Si:H, подвергнутых обработке фемтосекундными лазерными импульсами. А именно, была показана возможность кристаллизации пленок при одновременном текстурировании их поверхностей. Объемная доля кристаллических включений и их распределение по толщине пленок контролируются длиной волны и плотностью энергии лазерных импульсов. Морфология поверхности пленок определяется теми же параметрами, а так же, в некоторых случаях, состоянием поляризации лазерного

пучка. Был продемонстрирован эффект отслоения и удаления участков пленок a-Si:H при их облучении; дальнейшие исследования проводились на образцах, в которых данного эффекта не наблюдалось. Так же при высоких плотностях лазерной энергии, облучение a-Si:H приводило к формированию структур, состоящих из SiO<sub>2</sub> матрицы с включением кремниевых кластеров. В следующем разделе будут разобраны электрические, фотоэлектрические и оптические свойства данных структур, при этом акцент в работе сделан на двухфазных пленках a-Si:H/nc-Si:H, имеющих большие перспективы в области создания солнечных элементов.

### **5.3 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами**

#### **5.3.1 Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок a-Si:H, кристаллизованных фемтосекундными лазерными импульсами**

Вызванные фемтосекундной лазерной обработкой структурные изменения в пленках a-Si:H существенным образом определяют изменение свойств полученного модифицированного материала. В данном разделе будут проанализированы фотоэлектрические, электрические и оптические свойства пленок с двухфазной структурой a-Si:H/nc-Si:H, полученных с помощью лазерной кристаллизации, для которых не наблюдалось эффектов спалляции и оксидации.

Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленок напылялись контакты из алюминия. Контакты располагались параллельно к полосам сканирования лазерного пучка. Перед измерениями образцы помещались в вакуумный криостат с остаточным давлением паров 10<sup>-3</sup> Па и отжигались при температуре 170 °С в течение 5 минут. Отжиг образцов позволял избавиться от влияния атмосферы воздуха и метастабильных оборванных связей (эффекта Стеблера-Вронского [22]).

Рост объемной доли кристаллической фазы в структуре пленок, определенный при помощи спектроскопии КРС, приводил к резкому росту темновой проводимости пленок  $\sigma_d$ . На рисунке 60 приведены значения темновой проводимости пленок в зависимости от доли кристаллической фазы в их структуре. Различными цветами показаны серии пленок, модифицированных в различных условиях, в каждой серии варьировалась только плотность энергии лазерных импульсов. На представленном графике хорошо видно, что независимо от

условий обработки, величина порогового значения  $f_c$ , при которой наблюдался резкий рост  $\sigma_d$ , лежит в диапазоне 18-35 %. Рост темновой проводимости связан с появлением между электродами связанного пути для электронов и дырок, образованного соприкасающимися нанокристаллами кремния. Хорошо известно, что подвижность носителей заряда в нанокристаллическом кремнии существенно выше, чем в  $a\text{-Si:H}$  [168]. Отметим, что расчеты, проведенные при помощи теории перколяции, предсказывают образование перколяционного пути при доле кристаллической фазы превышающей 16% для нанокристаллов кремния, случайно распределенных в аморфной матрице.

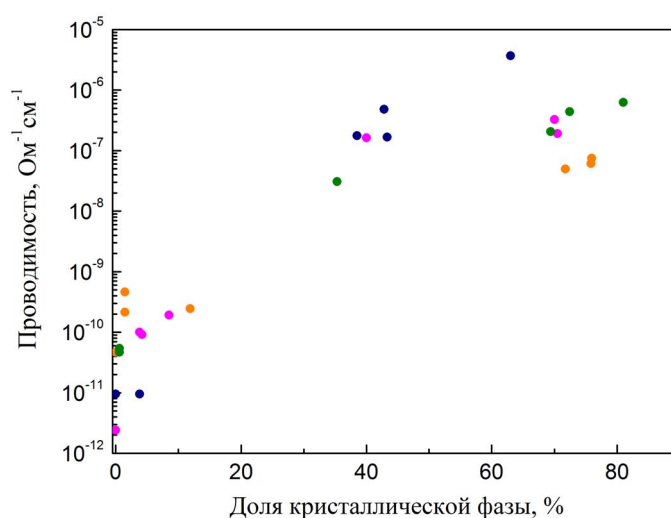


Рис. 60. Зависимость темновой проводимости нелегированных пленок  $a\text{-Si:H}$ , облученных лазерными импульсами, от доли содержащихся в них кристаллической фазы. Различными цветами показаны серии пленок, отличающиеся по условиям получения.

На рисунке 61 показано влияние плотности энергии лазерных импульсов на температурные зависимости темновой проводимости исследованных пленок. В качестве примера приведены кривые для пленок, облученных лазерным излучением с  $\lambda = 640$  нм. Как видно из рисунка, все зависимости имеют активационный характер. Энергия активации изменяется от 0,8 эВ (для пленок, облученных с низкой плотностью лазерной энергии) до 0,6 эВ (в случае, когда плотность энергии превышает порог кристаллизации). Энергия активации темновой проводимости указывает на положение уровня Ферми относительно края ближайшей зоны. Уменьшение величины энергии активации, так же как и резкое увеличение величины темновой проводимости, могут быть объяснены образованием перколяционного пути между контактами, образованного нанокристаллами кремния. Температурные зависимости  $\sigma_d$  пленок, облученных с другими длинами волн, имеют характер, аналогичный

показанному на рис. 61. Следует отметить, что для вычисления проводимости нами использовалось полное значение толщины пленок, что может приводить к ошибкам в определении абсолютной величины проводимости пленок с двухслойной структурой.

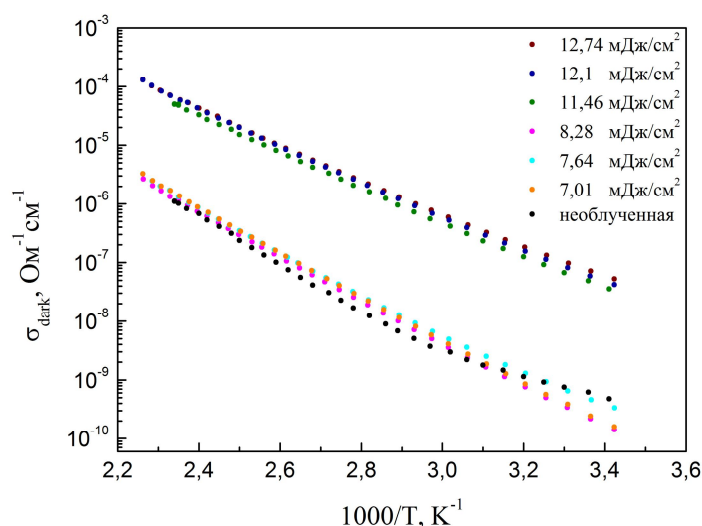


Рис. 61. Температурные зависимости темновой проводимости пленок *a*-Si:H, облученных лазерными импульсами с различной плотностью энергии и длиной волны 640 нм.

Помимо собственных пленок *a*-Si:H нами так же исследовалось влияние лазерной кристаллизации фемтосекундными лазерными импульсами пленок *a*-Si:H, легированных бором. Соотношение концентраций бор-содержащего газа (диборана) и моносилана в реакционной камере при получении пленок составляло  $[B_2H_6]/[SiH_4] = 10^{-4}$ . Для модификации пленок использовались лазерные импульсы с длиной волны 515 нм, длительностью 300 фс и плотностью энергии 16-64 Дж/см<sup>2</sup>.

Введение легирующей примеси привело к смещению уровня Ферми и изменению проводимости пленок. На рисунке 62 показаны температурные зависимости темновой проводимости для серии лазерно-модифицированных пленок *a*-Si:H, легированных бором. На правой части рисунка приведена зависимость величины (при комнатной температуре) и энергии активации темновой проводимости от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для обработки пленок. Так же как и для нелегированных пленок, наблюдается резкое изменение указанных характеристик, при образовании кристаллического канала между контактами. Представляет интерес наблюдаемое значительное уменьшение энергии активации  $E_A$  легированных пленок после их облучения. Значение энергии активации температурной зависимости проводимости для необработанной пленки *a*-Si:H, легированной бором, составляло  $E_A = 0,5$  эВ (напомним, что у нелегированного материала

$E_A = 0,8$  эВ). В тоже время для легированных кристаллизованных пленок, с долей кристаллической фазы 45 и 65%, значения энергии активации не превосходят 0,1 эВ (использовались плотности энергии 48 и 64 мДж/см<sup>2</sup>, соответственно). Полученное малое значение  $E_A$  свидетельствует о высокой степени легирования кристаллического материала. Результаты можно объяснить, принимая во внимание различие в эффективности легирования аморфного и нанокристаллического кремния атомами бора. Известно, что для a-Si:H только около 1% внедренных атомов примеси являются электрически активными, в то время как для nc-Si:H эта величина близка к 100%. Увеличение эффективности легирования ранее наблюдали авторы [169] при облучении фемтосекундными лазерными импульсами пленок a-Si:H, легированных фосфором. Интересно отметить, что поскольку для данной серии использовалась длина волны 515 нм, то в результате лазерной модификации слаболегированного бором a-Si:H формировалась структура из сильнолегированного nc-Si:H, на поверхности слаболегированного a-Si:H. Заметим, что при соответствующем подборе уровня легирования бором пленки a-Si:H, на основе таких структур может быть создан гетеропереход, эффективно разделяющий носители заряда.

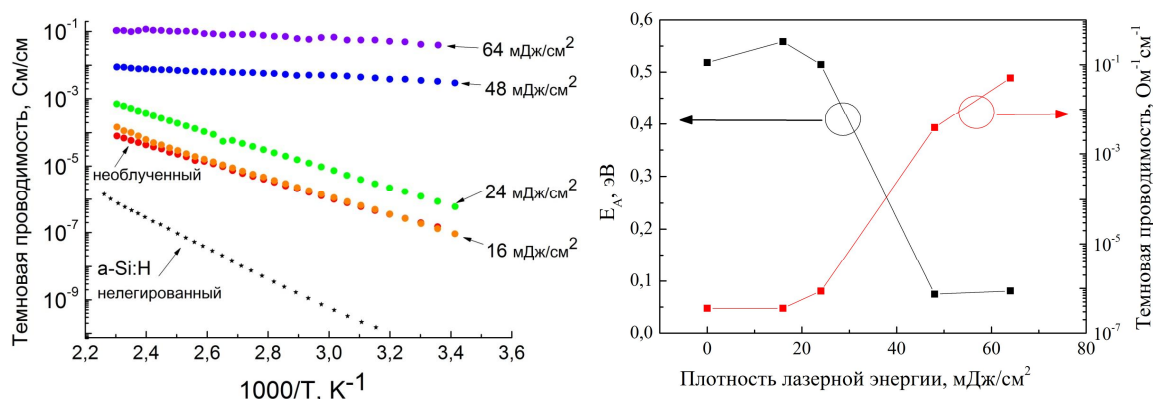


Рис. 62. Температурные зависимости темновой проводимости пленок a-Si:H, легированных бором и облученных фс лазерными импульсами (слева). Зависимость энергии активации и величины  $\sigma_d$  при комнатной температуре от плотности энергии лазерных импульсов (справа).

Приведенные на рис. 60 данные не отражают ожидаемого различия пороговых плотностей энергий лазерного облучения, необходимых для формирования материала с высокой темновой проводимостью. Поэтому были проведены измерения темновой проводимости  $\sigma_d$  и фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}$  при комнатной температуре для пленок, облученных лазерными импульсами различных длин волн. Полученные результаты представлены на рисунке 63. На этом рисунке видно, что рост темновой проводимости

проявляется при тем меньших интенсивностях облучения, чем ниже длина волны использованного облучения. Представленные кривые хорошо коррелируют со структурными данными, представленными на рис. 48.

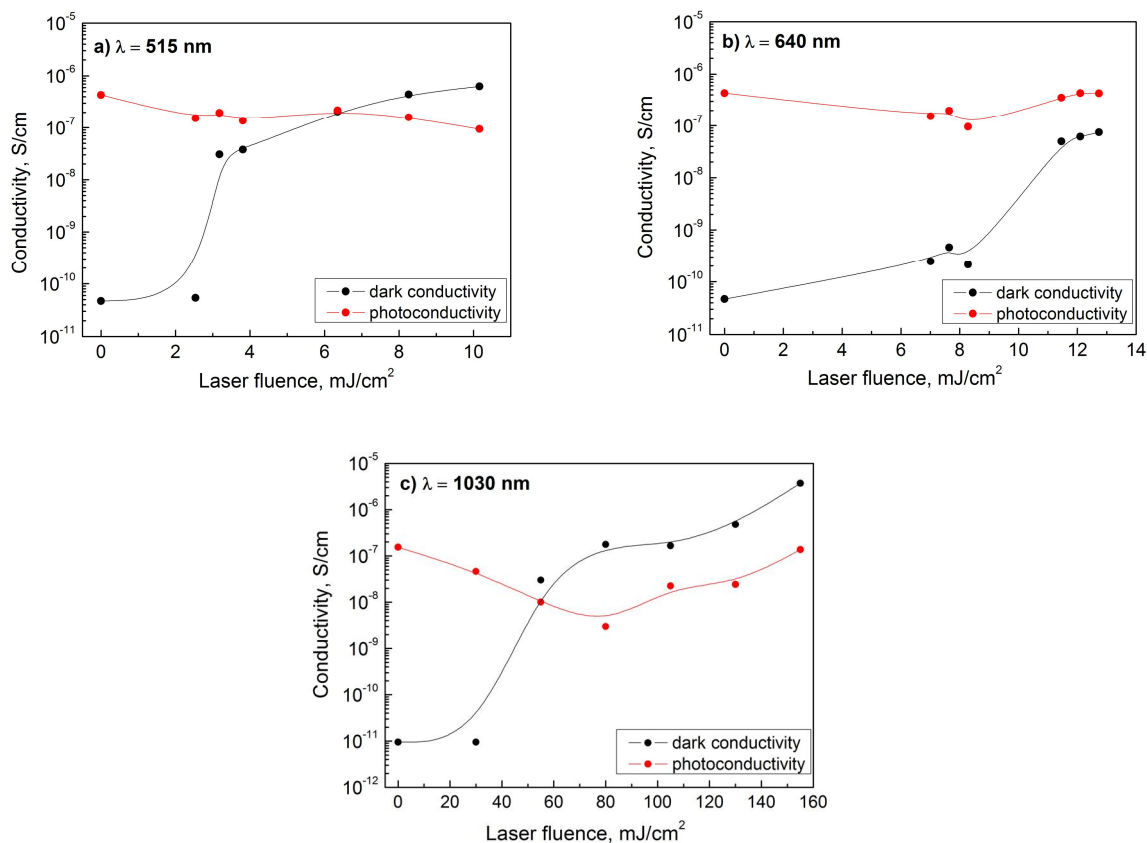


Рис. 63. Зависимости темновой проводимости и фотопроводимости пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с длиной волны 515 (a), 640 (b) и 1030 нм (c), от плотности энергии в лазерном пучке.

Под фотопроводимостью  $\Delta\sigma_{ph}$ , как и в предыдущих главах, понимается разница между проводимостью при освещении пленки слабым монохроматическим светом ( $1.8 \text{ эВ}$ ,  $2 \text{ мВт/см}^2$ ) и в темноте. Как видно из рис. 63, фотопроводимость пленок изменяется в результате лазерной модификации не так существенно, как  $\sigma_d$ . Тем не менее, для всех исследованных длин волн можно заметить тенденцию к уменьшению фотопроводимости в области малых плотностей энергий лазерных импульсов (до «скачка» темновой проводимости). По нашему мнению, это может быть связано с увеличением концентрации дефектов в пленках a-Si:H под действием лазерной обработки. В частности, при нагреве пленок гидrogenизированного кремния в результате лазерного облучения может происходить эффузия водорода (выход атомов водорода из структуры пленок), что приведет к увеличению концентрации оборванных связей, неpassивированных водородом. Увеличение концентрации

дефектов приводит к росту темпа рекомбинации носителей заряда, а, следовательно, к уменьшению их времени жизни и уменьшению фотопроводимости материала.

При увеличении плотности энергии лазерных импульсов, в случае облучения ИК импульсами, наблюдается рост фотопроводимости, возможно, связанный с вкладом нанокристаллов кремния (см. рис. 63). В тоже время для пленок, облученных с длиной волны 515 нм, с ростом энергии лазерных импульсов продолжается тенденция к медленному спаду фотопроводимости. Отметим, что в последнем случае сформированная кристаллическая фаза не распределена равномерно по толщине пленки, но находится в приповерхностном слое. По-видимому, фотопроводимость таких пленок определяется аморфной фазой, а уменьшение  $\Delta\sigma_{ph}$  по мере увеличения интенсивности обработки следует отнести к росту концентрации дефектов в аморфной матрице и уменьшению толщины аморфного слоя за счет кристаллизации поверхностного слоя пленки.

Для выяснения природы фотопроводимости в исследованных пленках были проведены измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения в области края поглощения, проведенные при помощи метода постоянного фототока (СРМ). Измеренные спектры СРМ показаны на рисунке 64 для пленок, облученных лазерными импульсами с различными плотностями энергии и длиной волны. Как видно из рисунка, спектры СРМ исследованных пленок имели форму, характерную для a-Si:H, независимо от длины волны и плотности энергии лазерных импульсов. Подобная форма линий для двухфазных пленок с высокой долей кристаллической фазы указывает на то, что нанокристаллы кремния, сформированные под действием фемтосекундной лазерной обработки, не вносят существенного вклада в общую фотопроводимость пленок (а, следовательно, в поглощение, измеренное методом СРМ). Единственное исключение к этому правилу составляет пленка, обработанная с плотностью лазерной энергии  $155 \text{ мДж/см}^2$  и  $\lambda=1030 \text{ нм}$ . Для этой пленки наблюдается увеличение поглощения в области 1,2-1,7 эВ, что свидетельствует о высоком вкладе кристаллической фазы в фотопроводимость образца. Отметим, что кристаллическость этой пленки даже ниже, чем достигнутая в сериях с  $\lambda= 515 \text{ нм}$  и  $640 \text{ нм}$ , однако нанокристаллы расположены во всем объеме пленки, а не только в приповерхностном слое.

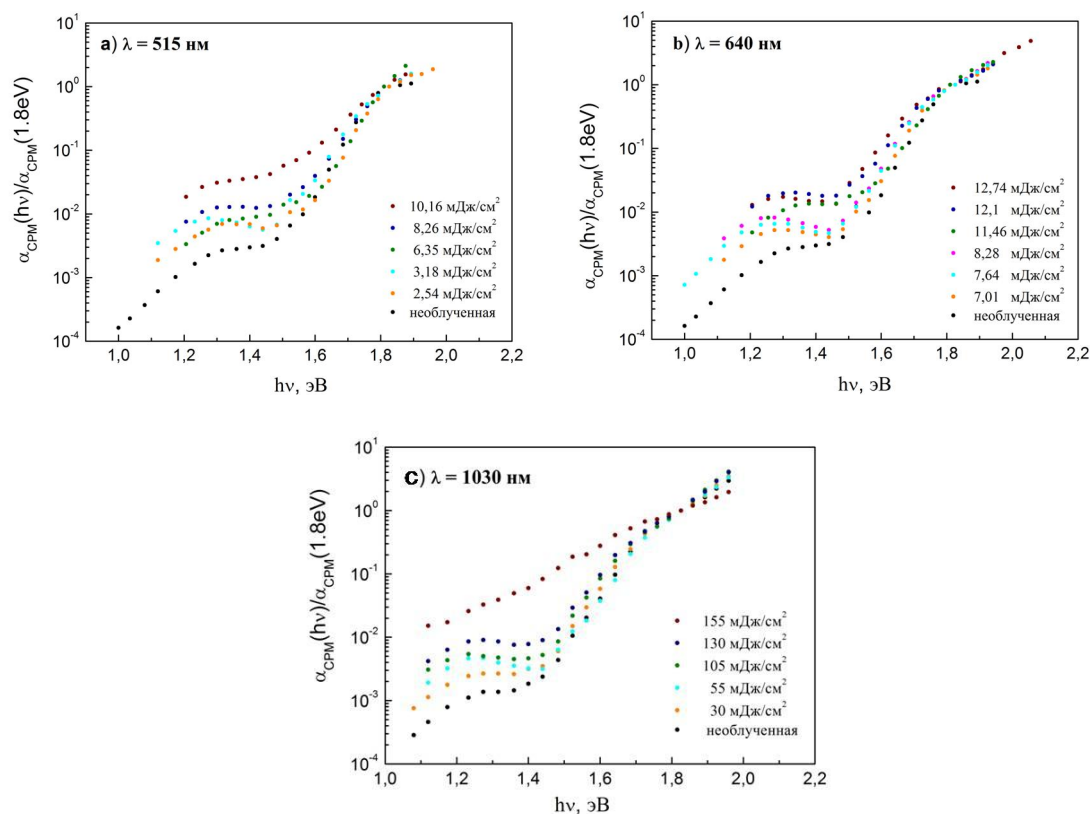


Рис. 64. Спектральные зависимости коэффициента поглощения исследованных пленок, измеренные методом СРМ. Плотность энергии и длина волны лазерных импульсов, использованных для модификации пленок, указаны на рисунке.

Важно отметить, что «дефектное плечо» на спектрах СРМ пленок растет с увеличением плотности энергии лазерных импульсов, использованных для модификации материала, во всех исследованных сериях. Это указывает на образование дополнительных дефектов при лазерной обработке a-Si:H. Увеличение концентрации дефектов может быть причиной наблюдаемого уменьшения фотопроводимости в области малых интенсивностей обработки. Заметим, что этот эффект менее выражен в случае малых длин волн лазерных импульсов, поскольку существенная часть аморфного материала вблизи подложки остается незатронутой воздействием лазерного излучения.

Таким образом, кристаллизация пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами приводит к росту их темновой проводимости на несколько порядков величины. Изменение фотопроводимости менее ярко выражено, однако наблюдается тенденция к спаду фотопроводимости при малых интенсивностях лазерной обработки. Спектры СРМ исследованных пленок указывают на малость вклада кристаллизованной части пленок в их полную фотопроводимость и рост концентрации дефектов в пленках после лазерной обработки. Полученные результаты могут объясняться лазерно-индуцированным выходом



атомов водорода из структуры гидрогенизированных пленок. Проверке данного предположения посвящен следующий раздел диссертационной работы.

### **5.3.1.1 Исследование изменения концентрации водорода в пленках a-Si:H под действием фемтосекундной лазерной обработки**

Данный подраздел посвящен изучению влияния фемтосекундного лазерного облучения пленок a-Si:H на концентрацию водорода в материале. Напомним, что присутствие некоторой концентрации водорода в пленках гидрогенизированного кремния является необходимым условием для создания материалов приборного качества. Это связано с тем, что водород пассивирует оборванные связи (ОС), которые присутствуют в аморфной матрице и на границах нанокристаллов и являются электрически активными дефектами. Энергетические уровни, связанные с ОС, расположены около середины щели подвижности a-Si:H, и представляют наиболее эффективный канал для рекомбинации свободных носителей в материале в диапазоне комнатных температур. В работе [170] было показано, что гидрогенизация пленок аморфного кремния позволяет уменьшить концентрацию оборванных связей. Поэтому значительный интерес представляют исследования влияния фемтосекундного лазерного облучения на концентрацию водорода, содержащегося в модифицированном материале.

В настоящее время существуют прямые методы измерения концентрации водорода в пленках гидрогенизированного кремния [171]: анализ ядерных реакций, масс-спектроскопия вторичных ионов, рассеяние  $\alpha$ -частиц, а так же эксперименты по эффузии водорода с контролируемым давлением. Все эти методы требуют сложной экспериментальной техники и приводят к разрушению исследуемого образца. В отличие от них, широко распространенные оптические методы позволяют проводить экспресс-анализ без повреждения материала. Однако они так же не лишены недостатков. Один из оптических методов исследования концентрации водорода в пленках a-Si:H основан на измерении оптической ширины щели подвижности ( $E_g$ ). Этот метод позволяет анализировать наличие водорода в пленках, сформированных на стеклянных подложках. Известно, что  $E_g$  приблизительно линейно зависит от концентрации водорода в пленках [171]. Однако вычисление значения  $E_g$  по спектрам поглощения a-Si:H приводит к большим неточностям в следствие сложной плотности состояний в середине щели подвижности a-Si:H. Отметим, что использование этого метода ограничивает выбор подложек условием прозрачности в видимом диапазоне, а

так же не допускает использование слишком тонких пленок, которые не приводят к появлению значительного поглощения в области края поглощения.

Наиболее используемым на данный момент способом определения концентрации водорода в пленках гидрогенизированного кремния является анализ спектров поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне [172]. Этот метод позволяет измерять концентрацию водорода с относительной погрешностью около 10% при учете влияния интерференционных эффектов [172]. Существенным недостатком этого метода для наших исследований является необходимость использования прозрачных в ИК диапазоне подложек. Это, в частности, означает, что данный метод не может быть использован определения концентрации водорода в пленках гидрогенизированного кремния, осажденных на кварцевые стекла, которые использовались для измерения электрических и фотоэлектрических свойств лазерно-модифицированных пленок a-Si:H. Поэтому в качестве основного метода исследований концентрации водорода в пленках использовалась спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния света в геометрии обратного рассеяния. Эта методика применима к любым типам подложек и обеспечивает приемлемый уровень сигнала в области рассеяния на колебаниях Si-H связей [173].

На рисунке 65 показан типичный спектр КРС пленки аморфного кремния с указанием колебательных мод, в том числе связанных с колебаниями Si-H связей [138]. Как видно из рисунка такие колебания проявляются в области частот около  $625\text{ см}^{-1}$  и  $1900\text{-}2100\text{ см}^{-1}$ . Изменения интегральной интенсивности рамановского сигнала в этих двух диапазонах позволяют оценить изменение концентрации водорода в пленках. Важно отметить, что проведенные нами исследования показали одинаковые качественные результаты, независимо от того в какой из двух указанных спектральных областей проводились исследования. Из рис. 65 видно, в пик около  $625\text{ см}^{-1}$  на спектре КРС вносит вклад как колебательная мода Si-H связей, так и мода с удвоенной частотой продольных акустических фононов. Поэтому более корректно проводить оценку концентрации водорода в структуре гидрогенизированных двухфазных кремниевых пленок можно из анализа интенсивности пиков около  $1900\text{-}2200\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям Si-H (с центром около  $2000\text{ см}^{-1}$ ), Si-H<sub>2</sub> и Si-H<sub>3</sub> связей (с центром около  $2100\text{ см}^{-1}$ ). Поэтому, в тех случаях, когда важным представлялось определение конфигурации вхождения атомов водорода в состав пленки и количественное определение концентрации водорода, спектры КРС снимались в широком диапазоне

волновых чисел (до  $2200\text{ см}^{-1}$ ). В тоже время, если задача состояла только в оценке изменения концентрации водорода, спектры КРС снимались в диапазоне смещений до  $700\text{ см}^{-1}$ .

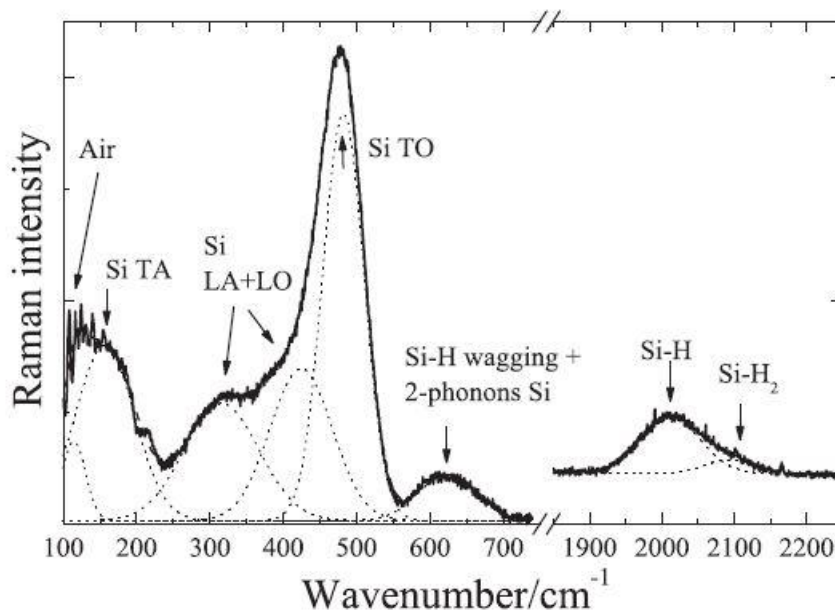


Рис. 65. Спектр комбинационного рассеяния пленки  $a\text{-Si:H}$  с указанием характерных колебательных мод.[138]

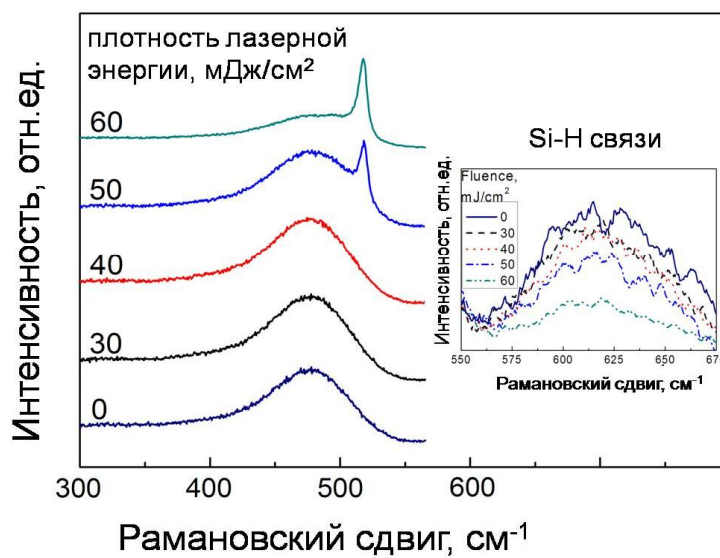


Рис. 66. Спектр КРС пленок  $a\text{-Si:H}$ , обработанных лазерными импульсами ( $\lambda=1030\text{ нм}$ ;  $\tau=500\text{ фс}$ ) с различной плотностью лазерной энергии, указанной на рисунке. Правая часть рисунка показывает участок спектра, соответствующий колебаниям Si-H связей.

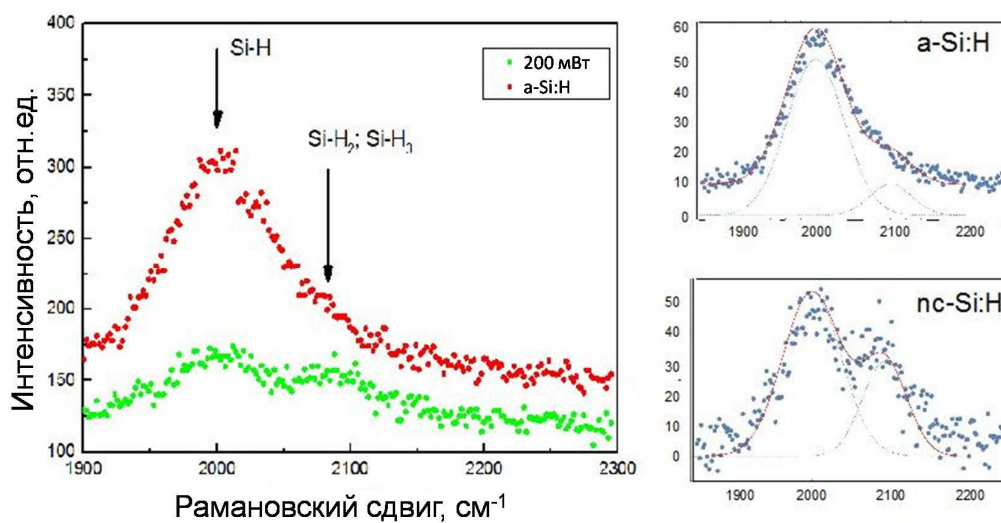


Рис. 67. Часть спектра КРС, соответствующая колебаниям Si-H и Si-H<sub>2</sub> и Si-H<sub>3</sub> связей, снятая для исходной пленки a-Si:H и пленки a-Si:H, облученной лазерными импульсами со средней мощностью 200 мВт. На правой части рисунка показаны аппроксимации спектров двумя максимумами, описанными в тексте.

Оценка интегральной интенсивности пика около 625 см<sup>-1</sup> позволила установить относительное изменение концентрации водорода в пленках a-Si:H, облученных лазерными импульсами с плотностью лазерной энергии 30-60 мДж/см<sup>2</sup>. На рисунке 65 показаны участки спектров КРС с пиками около 625 см<sup>-1</sup> и 400-550 см<sup>-1</sup> для пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с плотностью лазерной энергии 30-60 мДж/см<sup>2</sup>. Как видно из рисунка, по мере увеличения интенсивности лазерных импульсов одновременно с кристаллизацией пленок (рост пика около 520 см<sup>-1</sup>) происходит выход водорода из их структуры (уменьшение интенсивности пика около 625 см<sup>-1</sup>).

На рисунке 66 показаны спектры КРС в области 1900-2300 см<sup>-1</sup> для пленки a-Si:H до и после ее обработки фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и средней мощностью 200 мВт. На левой части рисунка видно, что интенсивность сигнала в области спектра, соответствующей колебаниям связей кремний-водород, существенно уменьшается после облучения пленки. На правой части рис. 66 показано разложение исследованных спектров на соответствующие колебательные моды. Для количественной оценки содержания водорода в пленках a-Si:H, облученных лазерными импульсами, мы использовали методику, развитую в работе [173]. Для пленок, участки спектров КРС которых представлены на рис. 66, анализ показал, что в исходной аморфной пленке содержалось 24,3% атомов водорода, в то время как в кристаллизованной лазерными импульсами пленке осталось только 3,3%. Кроме того, как видно из рис. 66, изменяется форма спектров КРС в

указанной спектральной области, что указывает на изменение конфигурации вхождения атомов водорода в пленку. Содержание моногидратов (Si-H) в исследованном образце уменьшилось примерно в 11,5 раз после его лазерной обработки, в то время как содержание три- и дигидратов (Si-H<sub>3</sub> и Si-H<sub>2</sub>) уменьшается только в 3,5 раза. Это свидетельствует о том, что Si-H связи разрушаются при меньших интенсивностях обработки. Это, по-видимому, связано с низкой энергией связи между кремнием и водородом в конфигурации Si-H.

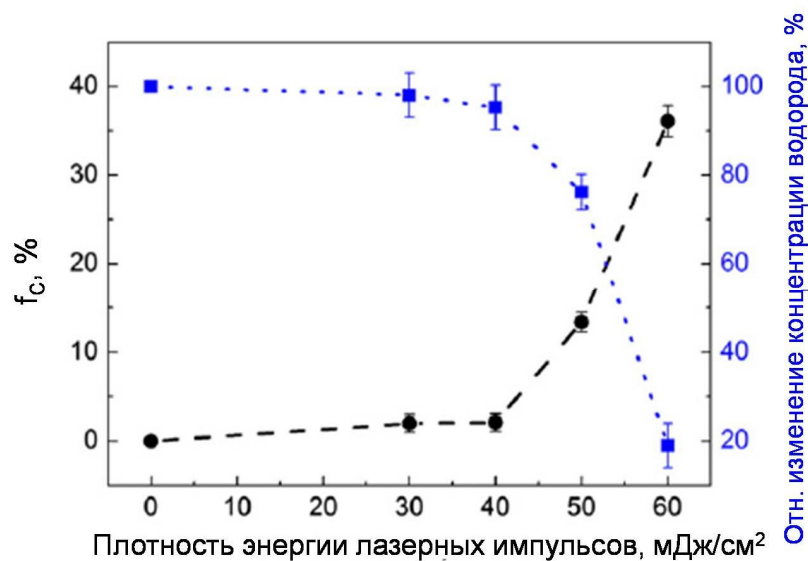


Рис. 68. Полученные при обработке спектров КРС зависимости доли кристаллической фазы и относительного содержания водорода в пленках *a*-Si:H от плотности энергии лазерных импульсов.

На рисунке 68 показана динамика изменения доли кристаллической фазы и относительной концентрации водорода в пленках двухфазного гидрогенизированного кремния при увеличении плотности энергии лазерных импульсов, использованных для обработки пленок (в данной серии экспериментов использовались импульсы с длиной волны 1030 нм, длительностью 500 фс и частотой повторения 200 кГц). Из рисунка видно, что процессы кристаллизации и эффузии водорода происходят одновременно.

Таким образом, подтверждено предположение, сделанное в ходе анализа фотоэлектрических свойств пленок, об уменьшении концентрации водорода в их структуре. В то же время можно отметить, что для пленки с содержанием кристаллической фазы на уровне 35% еще сохраняется около 20 % атомов водорода (от концентрации водорода в исходной пленке *a*-Si:H). Поскольку концентрация водорода является одним из ключевых факторов, определяющих фотоэлектрические свойства материала, изучение способов восстановления содержания водорода в пленках является важной практической задачей.

Нами было исследовано три возможных способа увеличения концентрации водорода в лазерно-модифицированных кремниевых пленках: 1) увеличение концентрации водорода в исходных пленках a-Si:H; 2) проведение процедуры пост-гидрогенизации при выдерживании облученных пленок в плазме водорода; 3) проведение процедуры пост-гидрогенизации при помещении облученных пленок в атмосферу водорода высокого давления.

### **5.3.1.2 Влияние концентрации водорода в исходных пленках a-Si:H на фотоэлектрические свойства лазерно-модифицированных пленок**

Для получения исходных пленок a-Si:H с различной концентрацией в них водорода изменялась температура подложки  $T_S$  в PECVD процессе (процессе плазмохимического осаждения пленок a-Si:H из газовой фазы). Известно, что увеличение температуры подложки приводит к уменьшению концентрации водорода в растущей пленке аморфного кремния [174]. Нами были исследованы пленки, полученные при температурах 130 и 240 °C. Все остальные параметры осаждения и последующей лазерной обработки сохранялись. Облучение проводилось на длине волны 1030 нм, при длительности импульсов 300 фс. Сканирование проводилось лазерным пучком с диаметром 20 мкм, перекрытие между соседними полосами сканирования составляло 90%.

На рис. 69 представлена зависимость объемной доли кристаллической фазы, возникшей в результате облучения исследованных пленок, от плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов (подразумевается усредненная по поверхности пленок кристалличность, без учета неравномерного характера ее распределения (см. например, рис. 52)). Как видно из рисунка 69, процесс кристаллизации пленки, полученной при температуре подложки  $T_S = 240$  °C, начинается при меньших плотностях энергии лазерных импульсов по сравнению с пленкой, полученной при  $T_S = 130$  °C. В то же время кристаллизация пленки, полученной при  $T_S = 130$  °C, происходит более «скачкообразно», и объемная доля кристаллической фазы в ней достигает больших значений по сравнению с пленкой, полученной при  $T_S = 240$  °C. Такие различия в процессах кристаллизации, могут быть связаны с различным содержанием водорода в пленках. Увеличение концентрации водорода в пленке a-Si:H приводит к увеличению ширины ее оптической запрещенной зоны [171]. Таким образом, процессы поглощения лазерного излучения пленками a-Si:H, изготовленными при разных температурах подложки, должны различаться, что может приводить к отличию в динамике и пороге их кристаллизации.

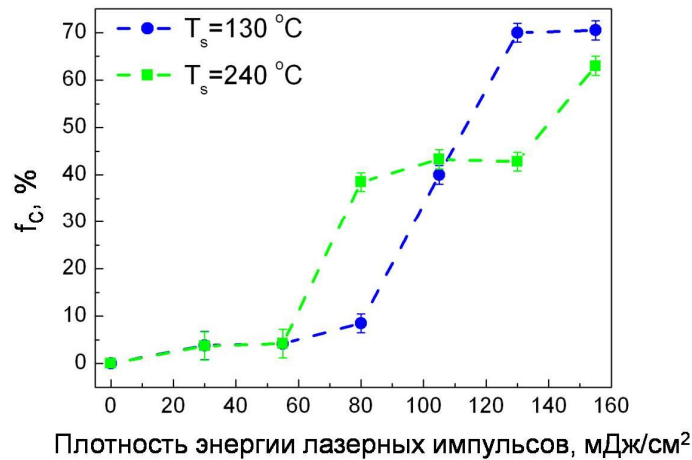


Рис. 69. Зависимость усредненной объемной доли кристаллической фазы, возникшей в пленках *a*-Si:H, от плотности энергии фемтосекундных лазерных импульсов.

Концентрация водорода в полученных пленках *a*-Si:H и ее изменение в результате лазерного воздействия исследовались при помощи рамановской спектроскопии в области частот, соответствующих колебательным модам Si-H, Si-H<sub>2</sub> и Si-H<sub>3</sub> связей. На рис. 70 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 2000 см<sup>-1</sup> и 2090 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебательным модам связей Si-H и Si-H<sub>2</sub>, Si-H<sub>3</sub> соответственно. Из рис. 70 видно, что пленка *a*-Si:H, полученная при более низкой температуре (T<sub>s</sub>= 130 °C), содержит в равной степени как моногидраты, так и ди- и тригидраты кремния, в то время как пленка, полученная при более высокой температуре (T<sub>s</sub>= 240 °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 [175]. Различие в температурах "разрыва" водородных связей, по-видимому, влияет на процесс кристаллизации пленок. На вставке к рис. 70 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 (см. рис. 69). Отметим, что изменение относительной концентрации водорода происходит практически независимо от его исходного содержания в пленке.

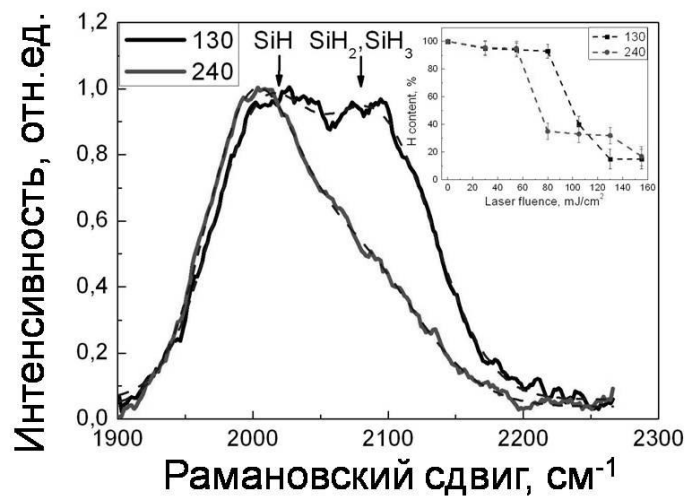


Рис. 70. Область спектра КРС, соответствующая колебательным модам Si–H связей для исходных пленок a-Si:H, полученных при  $T_S = 130$  и  $240$  °С. На вставке показано изменение относительной концентрации водорода в пленках при увеличении плотности энергии используемых лазерных импульсов.

Структурные изменения, вызванные обработкой пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами, привели к изменению оптических и фотоэлектрических свойств пленок. На рис. 71 показано изменение темновой и фотопроводимости пленок при комнатной температуре при увеличении плотности энергии лазерных импульсов, использованных для облучения образцов. Как видно из рисунка,  $\sigma_d$  пленок, полученных как при низких, так и при высоких температурах подложки, увеличивается примерно на три порядка, при этом резкий рост темновой проводимости, описанный ранее, происходит при меньших интенсивностях обработки для пленки, осажденной при  $T_S = 240$  °С. Это коррелирует с более ранним ростом доли кристаллической фазы в пленке.

Изменение фотопроводимости пленок после лазерной обработки демонстрируют черты, аналогичные описанным в разделе о фотоэлектрических свойствах лазерномодифицированных пленок: в частности, спад фотопроводимости, связанный с ростом концентрации дефектов в области малых интенсивностей обработки. Важно отметить здесь, что рост концентрации водорода в исходном материале не приводит к увеличению фотопроводимости пленки после ее лазерной обработки. Наоборот, можно заметить более низкие значения фотопроводимости пленки, осажденной при  $T_S = 130$  °С, при всех использованных плотностях лазерной энергии.



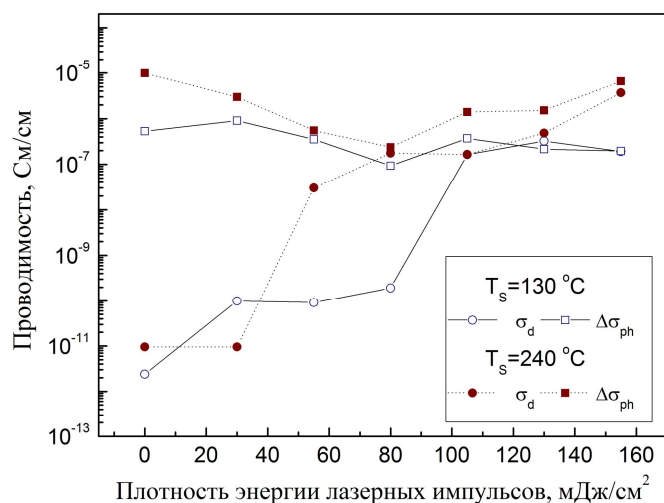


Рис. 71. Темновая проводимость и фотопроводимость в пленках, осажденных при температурах подложки 130 и 240 °С, как функции от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для обработки пленок.

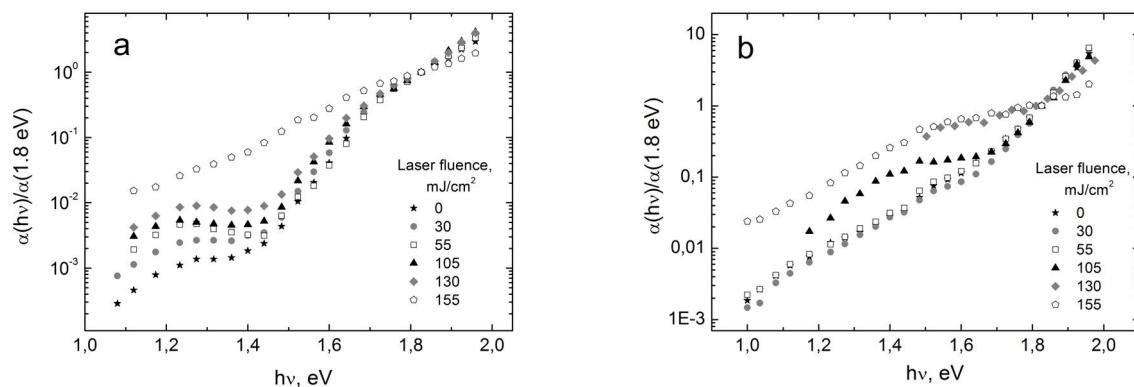


Рис. 72. Нормированные спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом СРМ, для пленок, осажденных при температурах  $T_s = 240$  °С (а) и  $T_s = 130$  °С (б) и облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Плотность энергии лазерных импульсов, использованных для обработки пленок, указана на рисунке.

Выше отмечалось, что измерение спектральных зависимостей коэффициента поглощения методом постоянного фототока может позволить прояснить природу фотоэлектрических свойств двухфазных пленок. На рис. 72 представлены спектры СРМ, нормированные на значение поглощения при энергии кванта падающего света  $h\nu = 1.8$  эВ, для пленок, осажденных при температурах  $T_s = 240$  °С и  $T_s = 130$  °С и обработанных лазерным излучением с различной плотностью энергии. У пленок, полученных при низкой температуре, форма спектра существенно отличается даже для исходной пленки. Отношение  $\alpha_{\text{СРМ}}$  при энергии кванта 1.2 эВ к  $\alpha_{\text{СРМ}}$  при энергии кванта 1.8 эВ характеризует

концентрацию дефектов в образце. Из сравнения левой и правой частей рис. 72 видно, что поглощение в «дефектной» области почти на порядок выше в случае низкой  $T_S$ . Таким образом понижение температуры подложки приводит не только к росту концентрации водорода, но и к росту концентрации дефектов. По-видимому, последний отмеченный фактор более существенно сказывается на фотопроводимости пленок, приводя к ее уменьшению (см. рис. 71). Наконец отметим, что лазерная кристаллизация не изменяет вида СРМ спектров пленок, полученных при низких температурах, пока доля кристаллической фазы в них не достигает 70%. Этот результат качественно совпадает с результатом, полученным для пленок, осажденных при  $T_S = 240$  °С. Это означает, что увеличение содержания водорода в исходных пленках а-Si:H не позволяет удержать в лазерно-модифицированных пленках концентрацию водорода на уровне, необходимом для получения пленок nc-Si:H приборного качества.

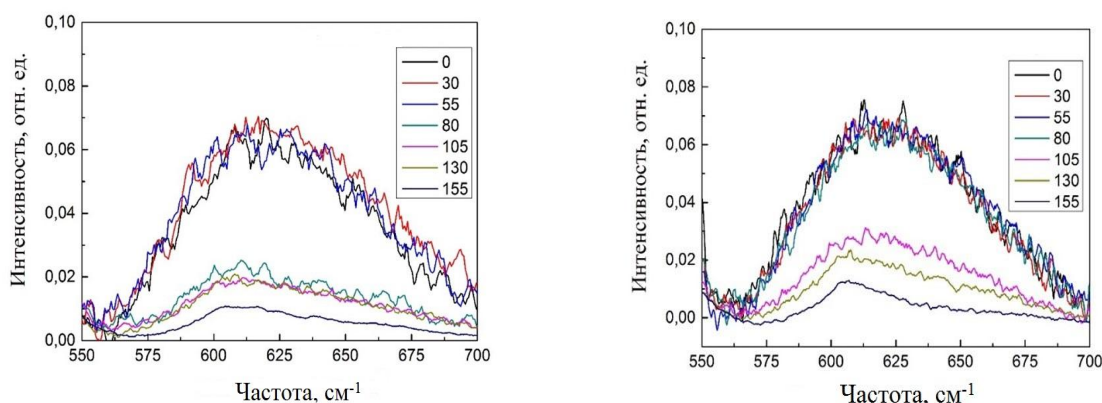
Подводя итог разделу, напомним, что концентрация водорода в исходных пленках аморфного гидрогенизированного кремния влияет на динамику процесса фемтосекундной лазерной кристаллизации и свойства полученного материала. Однако повышение концентрации водорода в исходных пленках не позволяет добиться существенного увеличения содержания водорода в пленках, прошедших процесс лазерной обработки.

### **5.3.1.3 Пост-гидрогенизация пленок а-Si:H, кристаллизованных фемтосекундными лазерными импульсами**

В данном разделе будут рассмотрены свойства пленок аморфного кремния, прошедших обработку лазерными импульсами и процедуру пост-гидрогенизации в водородной плазме. Целью данной работы, так же как и в предыдущем пункте, был поиск процедуры, которая позволит восстановить содержание водорода в лазерно-модифицированных пленках и, как следствие, снизить концентрацию дефектов в пленках и увеличить их фоточувствительность.

В качестве контрольной серии здесь будет использоваться пленка, полученная при температуре 240 °С, которая была описана в предыдущем пункте. В тех же условия была изготовлена серия пленок, которые после лазерной обработки помещались в водородную плазму на 1 час при температуре 240 °С.

На рисунке 73 представлена эволюция пика около  $625 \text{ см}^{-1}$  на спектре КРС, соответствующего колебаниям Si-H связей, при увеличении интенсивности лазерной обработки. Как видно из рисунка, концентрация водорода в обеих исследованных сериях уменьшается с ростом плотности энергии лазерных импульсов. Однако процедура пост-водородизации позволяет существенно замедлить динамику выхода водорода из пленок. Напомним, что приведенная процедура оценки содержания водорода в пленках дает только качественный анализ картины.



*Рис. 73. Часть спектров КРС, соответствующая колебаниям Si-H связей, в пленках a-Si:H, обработанных фс лазерными импульсами с указанными на рисунке плотностями энергии. Левая часть рисунка соответствует контрольной серии образцов (до водородизации), правая – серии, прошедшей пост-водородизацию.*

Рассмотрим влияние частичного восстановления концентрации водорода в пленках на их фотоэлектрические свойства. На рисунке 74 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  в исследованных пленках, измеренные методом постоянного фототока. Как видно из рисунка, рост интенсивности лазерной обработки по-разному сказывается на форме спектральных зависимостей в контрольной и водородизированной сериях. В контрольной серии рост поглощения в области  $1.2 \text{ эВ} < h\nu < 1.6 \text{ эВ}$  (связанный, по нашему мнению, с вкладом кристаллической фазы в фотопроводимость материала) наблюдается только для пленки, обработанной с плотностью энергии  $155 \text{ мДж/см}^2$ , которая содержит около 60% кристаллической фазы.

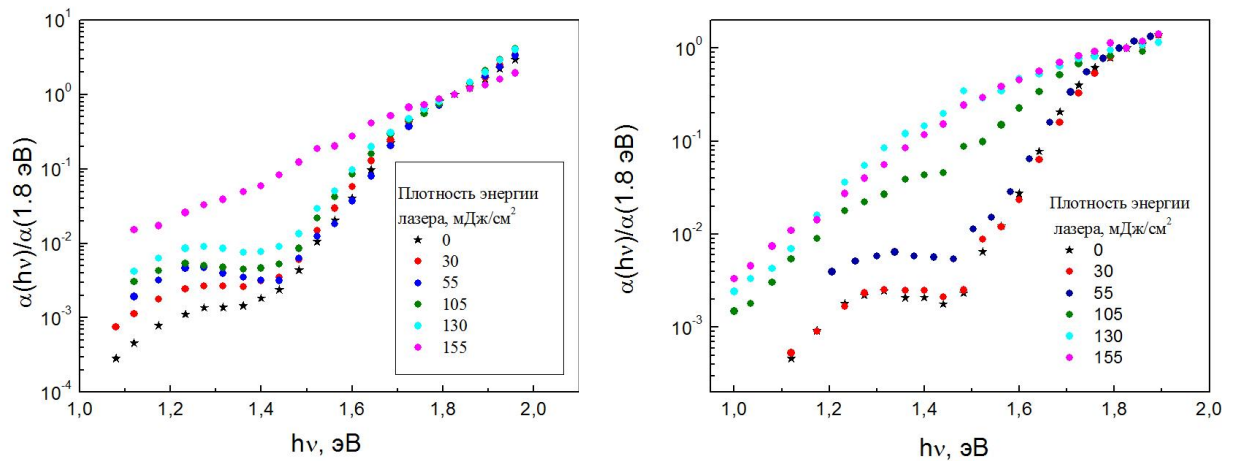


Рис. 74. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока, для пленок контрольной (слева) и гидрогенизированной (справа) серий.

На правой части рисунка 74 видно, что процедура пост-гидрогенизации приводит к изменению спектров СРМ кристаллизованных пленок при существенно меньших плотностях энергии лазерных импульсов. Уже для пленки, обработанной с плотностью энергии 105 мДж/см<sup>2</sup> наблюдается существенное увеличение поглощения в области 1.2 эВ < hν < 1.6 эВ. Это указывает на эффективность предложенной процедуры пост-гидрогенизации лазерно-модифицированных пленок a-Si:H в плазме водорода для увеличения фоточувствительности кристаллической части образцов. С нашей точки зрения, причина заключается в водородной пассивации дефектов на границах нанокристаллов, что в свою очередь уменьшает скорость рекомбинации свободных носителей, и, следовательно, увеличивает их время жизни. Этот результат может быть важен для применения фемтосекундной лазерной кристаллизации для производства оптоэлектронных приборов.

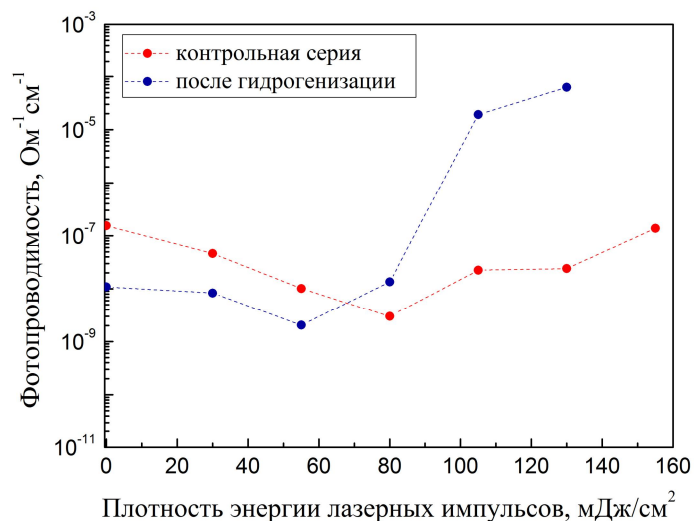


Рис. 75. Фотопроводимость исследованных лазерно-модифицированных пленок контрольной и пост-гидрогенизированной серий, как функция от плотности энергии лазерных импульсов.

Фотопроводимость пленок контрольной и гидрогенизированной серий показаны на рисунке 75, как функция от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для обработки пленок. Как видно, на обеих сериях наблюдается спад фотопроводимости в области малых интенсивностей обработки, что, по-видимому, связано с образованием дефектов в пленках при выходе из их структуры атомов водорода. Пост-гидрогенизация пленок позволяет частично подавить этот эффект. В области высоких интенсивностей обработки наблюдается увеличение фотопроводимости пост-гидрогенизированной серии по сравнению с контрольной серией. Это может быть вызвано увеличением вклада кристаллической фазы в общую фотопроводимость образца (исходя из спектров СРМ). Этот результат представляется важным, поскольку он свидетельствует об успешности примененной процедуры пост-гидрогенизации для улучшения фотоэлектрических характеристик материала.

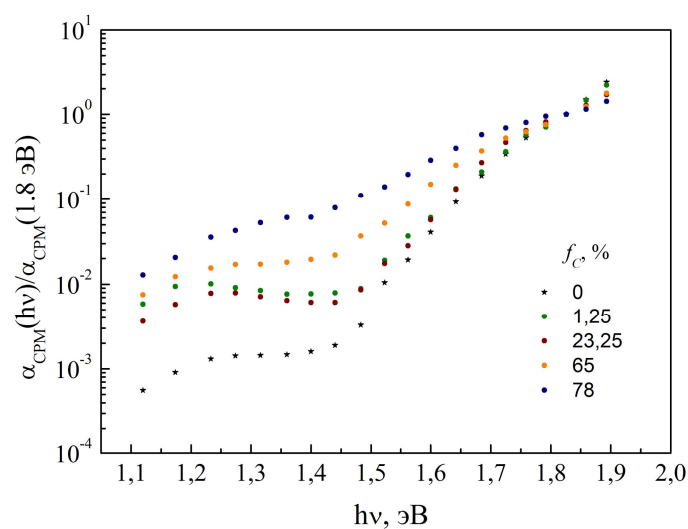


Рис. 76. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока, для пленок a-Si:H, обработанных импульсами с длиной волны 515 нм и прошедших пост-гидрогенизацию в плазме водорода. На легенде к рисунку показана доля кристаллической фазы в пленках.

Нами так же исследовалось влияние пост-гидрогенизации в водородной плазме на свойства лазерно-модифицированных пленок a-Si:H с двухслойной структурой, сформированной под действием импульсов с длиной волны 515 нм. Спектры СРМ пленок показаны на рисунке 76 с указанием доли кристаллической фазы в пленках. Как видно из рисунка, в данном случае, так же как и для однородных пленок, наблюдается постепенное

изменение формы спектров, однако полного перехода к спектрам СРМ «нанокристаллического» типа не происходит. Это по нашему мнению связано с высоким вкладом слоя  $a\text{-Si:H}$ , не модифицированного лазерным излучением, в полную фотопроводимость пленок.

Помимо выдерживания в водородной плазме, для пост-гидрогенизации лазерно-модифицированных пленок  $a\text{-Si:H}$  нами так же использовался метод выдерживания пленок в атмосфере водорода высокого давления. Для проведения данной процедуры образцы помещались на 48 часов в камеру с водородом при давлении 135 атм. (при этом температура подложек составляла  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ).

На рисунке 77 приведены СРМ спектры серии пленок, прошедших пост-гидрогенизацию в атмосфере водорода высокого давления. Модификация пленок проводилась лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и средней мощностью лазерного излучения 40-160 мВт. Как видно из рисунка форма представленных спектров соответствует форме, характерной для  $a\text{-Si:H}$ , даже в случае высоких долей кристаллической фазы. Следовательно, данная процедура пост-гидрогенизации, в отличие от пост-гидрогенизации в водородной плазме, не приводит к существенному росту фоточувствительности кристаллической фазы пленок.

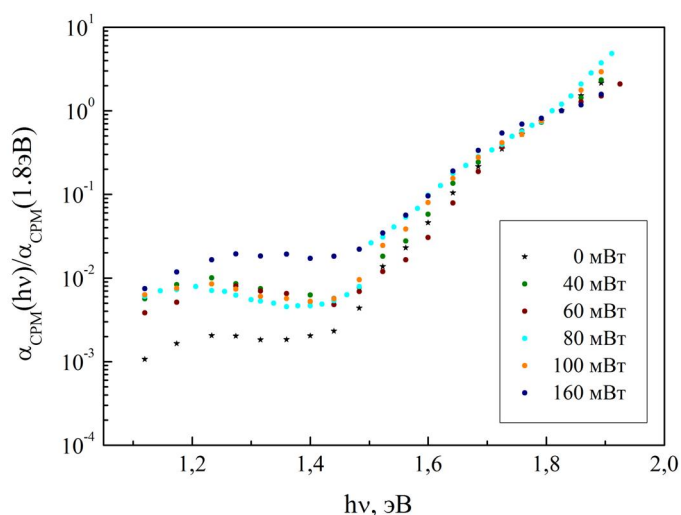
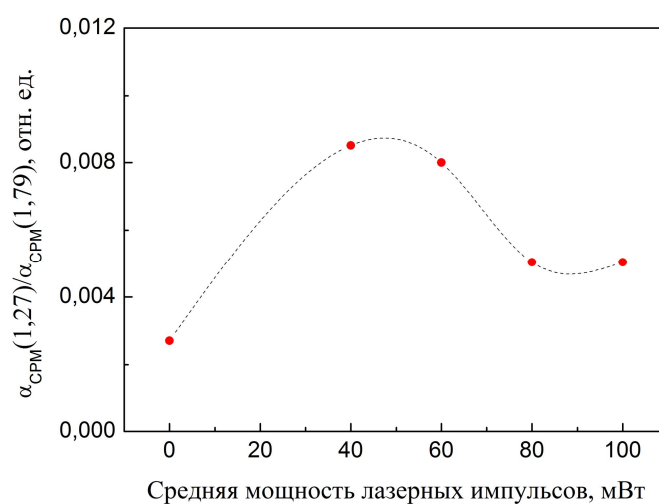


Рис. 77. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока, для пленок  $a\text{-Si:H}$ , обработанных импульсами с длиной волны 515 нм и прошедших пост-гидрогенизацию в атмосфере водорода высокого давления.

В тоже время можно отметить необычный немонотонный характер изменения поглощения пленок в области «дефектного» поглощения ( $h\nu < 1,4$  эВ). Напомним, что в

экспериментах с негидрогенизированными пленками a-Si:H, подвергнутыми лазерному облучению, наблюдался монотонный рост поглощения в данной области, связанный с монотонным ростом концентрации оборванных связей в структуре пленок. В качестве меры концентрации дефектов можно использовать соотношение  $\alpha(1.2-1.4 \text{ эВ}) / \alpha(1.8 \text{ эВ})$ . Эта зависимость для пленок, прошедших пост-гидрогенизацию в атмосфере водорода высокого давления, представлена на рисунке 78. Причина наблюдаемого снижения «дефектного» поглощения, по-видимому, связана с образованием перколяционной цепочки из кремниевых нанокристаллов. Известно, что запрещенная зона кремниевых нанокристаллов меньше ширины щели подвижности окружающей их аморфной матрицы (1,2 эВ и 1,8 эВ, соответственно). Это приводит к образованию разрывов зоны проводимости (0,15 эВ) и валентной зоны (0,45 эВ) на границе нанокристалла и аморфной матрицы [146]. Таким образом, носители заряда, сгенерированные в аморфной матрице вблизи нанокристаллов, могут быть захвачены в них. Если нанокристаллы не соприкасаются между собой, то подобный захват приведет к уменьшению наблюдаемого фототока. Если же в пленке создана перколяционная цепочка из нанокристаллов, то захваченные в них носители будут давать вклад в фототок, причем двигаясь с подвижностью выше, чем в a-Si:H. Поскольку представленные спектры СРМ нормированы на поглощение при энергии кванта 1,8 эВ, величина дефектного плеча может отражать изменение фотопроводимости материала при межзонной генерации в a-Si:H. В негидрогенизированных пленках на границе нанокристаллов присутствуют дополнительные барьеры, связанные с высокой концентрацией оборванных связей, и препятствующие захвату носителей заряда из аморфной матрицы в нанокристалл.



*Рис. 78. Зависимость отношения  $\alpha(1.27 \text{ эВ})/\alpha(1.79 \text{ эВ})$  от средней мощности лазерных импульсов, использованных для обработки пленок, гидрогенизированных в атмосфере водорода высокого давления.*

Таким образом, были предложены две процедуры пост-гидрогенизации пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением. Показана эффективность гидрогенизации пленок в водородной плазме для увеличения фотопроводимости nc-Si:H, сформированного при помощи лазерных импульсов. Гидрогенизация в атмосфере водорода высокого давления так же приводит к изменениям фотоэлектрических свойств пленок, однако (в использованных нами условиях) эти изменения менее ярко выражены, по сравнению с пленками, гидрогенизированными в водородной плазме. При этом гидрогенизация в атмосфере водорода высокого давления не позволяет существенно увеличить вклад кристаллизованной части пленок в их фотопроводимость.

## **5.4 Фотоэлектрические и оптические свойства лазерно-модифицированных пленок a-Si:H, содержащих периодические поверхностные структуры**

При разборе различных структур, формирующихся при фемтосекундной лазерной обработке пленок a-Si:H, проведенном в начале данной главы, были описаны пленки с периодическими поверхностными структурами (LIPSS) и кремниевые пленки, окисленные в результате их облучения на воздухе. Свойствам данных лазерно-модифицированных материалов посвящены два последних раздела главы.

Напомним, что в определенном интервале плотностей энергий лазерных импульсов при использовании длины волны лазера, лежащей в области прозрачности материала (в наших экспериментах использовалась  $\lambda=1030 \text{ нм}$ ) на поверхности пленок формируются периодические структуры, состоящие из чередующихся полос нанокристаллов кремний и полостей. Снимок СЭМ данных структур показан на рисунке 55 (пленки «второго типа», изображенные в нижней строке рисунка). Направление данных структур определяется направлением поляризации модифицирующего лазерного пучка, период составляет примерно  $\lambda/3$ .

Пленки с периодическими поверхностными структурами «второго типа» проявляют высокую чувствительность к поляризации падающего на них света. Коэффициент пропускания таких пленок при их освещении светом, поляризованным параллельно поверхностным структурам, существенно отличается от коэффициента пропускания света, поляризованного перпендикулярно поверхностным структурам. Данное свойство называется



дихроизмом. Зависимость отношения коэффициентов пропускания в двух направлениях, выраженного в относительных единицах, от длины волны падающего света показана на рисунке 79. В описанных пленках («второго типа») наблюдается эффект двулучепреломления. Различие в показателях преломления обыкновенного и необыкновенного лучей составляет  $\Delta n = -0,5 \text{---} 0,6$  (на длине волны 546 нм). Это очень высокое значение для лазерно-модифицированных оптических материалов, для сравнения, характерные значения внесенного лазерной обработкой двулучепреломления в кварцевых стеклах составляет  $2 \cdot 10^{-3} \text{---} 5 \cdot 10^{-3}$  [176]. На рисунке 79 так же представлена спектральная зависимость фазовой задержки, вычисленная как произведение  $\Delta n(\lambda) \cdot d$ , где  $d$  – толщина пленки.

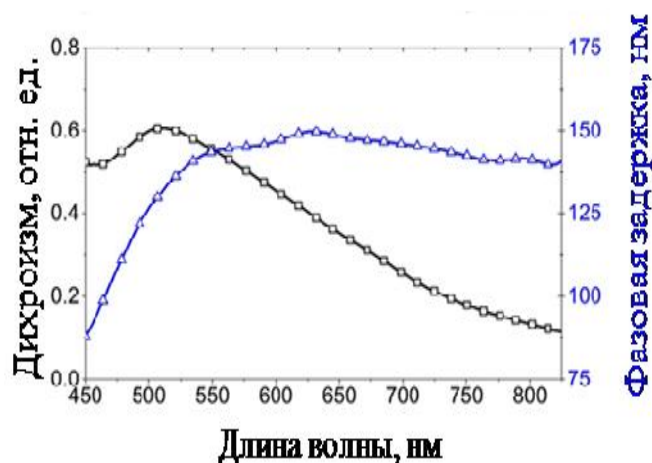


Рис. 79. Спектральные зависимости дихроизма и фазовой задержки, наблюдаемых в лазерно-модифицированных пленках  $\alpha\text{-Si:H}$  с периодическими поверхностными структурами «второго типа».

Исследования, проведенные при помощи спектроскопии КРС подтвердили, что показанные на СЭМ снимках (Рис. 55) структуры состоят из кристаллического кремния. Проведенные нами исследования электрических и фотоэлектрических свойств данных структур показали, что полученный материал является проводящим, однако демонстрирует очень низкую фоточувствительность. На рисунке 80 показаны спектры фотопроводимости такой пленки, нормированные на число падающих квантов света, и снятые в двух перпендикулярных направлениях поляризации падающего света. Неожиданно, наблюдающаяся фотопроводимость таких пленок не зависит от поляризации падающего света. По-видимому, за фоточувствительность материала отвечают сохранившиеся области некристаллизованного аморфного кремния. Об этом свидетельствуют спектральные

зависимости фотопроводимости, в то время как поляризационную чувствительность обеспечивает периодически модулированные области nc-Si:H.

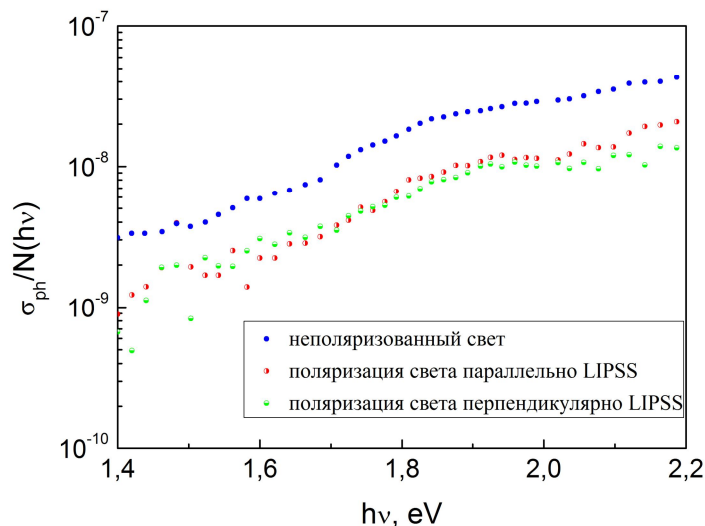


Рис. 80. Спектральные зависимости фотопроводимости лазерно-модифицированных пленок *a-Si:H* с периодическими поверхностными структурами «второго типа», нормированные на число падающих квантов света.

## 5.5 Оптические свойства пленок *a-Si:H*, окисленных в процессе фемтосекундной лазерной обработки

Как было показано в первом разделе 5 главы, облучение пленок *a-Si:H* фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии  $W \geq 260$  мДж/см<sup>2</sup> приводит к началу процесса окисления кремниевых пленок. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о формировании структуры из нанокристаллов кремния в матрице SiO<sub>2</sub>. Объемное содержание нанокристаллов кремния составляет около 10%. Так как основу материала составляет матрица диоксида кремния, данные пленки не проявляют детектируемой проводимости или фотопроводимости.

В описанных выше окисленных пленках наблюдалась фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре. Спектры фотолюминесценции приведены на рисунке 81. Как видно из рисунка, интенсивность наблюдаемой фотолюминесценции возрастает с увеличением плотности лазерной энергии, использованной для обработки пленок, при этом положение максимума ФЛ практически не изменяется.

В работах [177] исследовалась ФЛ структур, образованных при обработке монокристаллического кремния фемтосекундными лазерными импульсами. При этом в качестве возможных каналов, обуславливающих наблюдаемую ФЛ, приводятся

рекомбинация носителей в нанокристаллах кремния малых размеров или рекомбинация на дефектах в SiO<sub>2</sub> матрице. В нашем случае размер нанокристаллов может быть оценен, исходя из смещения кристаллического пика в спектрах КРС. Для наших пленок положение кристаллического ТО максимума составляло примерно 519,5 см<sup>-1</sup>. Согласно модели квантового конфайнмента [142], это соответствует размеру нанокристаллов около 8 нм. Согласно работе [178] максимум спектра ФЛ для нанокристаллов таких размеров должен находиться вблизи 900 нм, что не соответствует экспериментально наблюдаемым в нашем случае данным (см. рис. 81). Поэтому в нашем случае фотолюминесценция, по-видимому, обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда на дефектах в SiO<sub>2</sub> матрице.

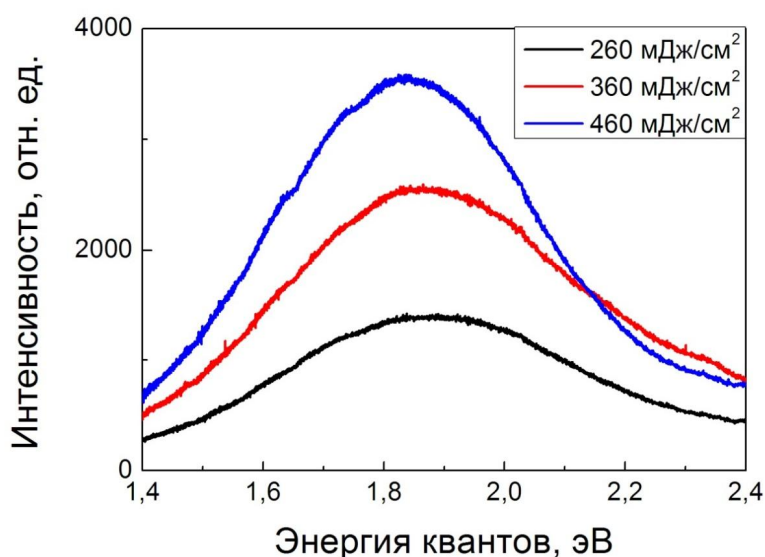


Рис. 81. Спектры фотолюминесценции пленок аморфного кремния, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с  $W = 260, 360$  и  $460$  мДж/см<sup>2</sup>.

## Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что:

1) Облучение пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами позволяет контролируемым образом проводить их кристаллизацию. Объемная доля кристаллической фазы полученного материала, а так же ее распределение по толщине пленок, определяется технологическими параметрами получения пленок и их обработки, в частности длиной волны и плотностью энергии используемого лазерного облучения.

- 2) Лазерная кристаллизация пленок a-Si:H сопровождается текстурированием их поверхности, морфология которой зависит от условий лазерного облучения пленок.
- 3) Кристаллизация пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами приводит к существенному изменению (на 3-5 порядков величины) темновой проводимости и слабому изменению фотопроводимости. Показано, что малый вклад возникших нанокристаллов в фотопроводимость модифицированных пленок связан с их дегидрогенизацией в процессе модификации структуры материала. Пост-гидрогенизация модифицированных пленок позволяет увеличить вклад нанокристаллической фазы в их фотопроводимость.
- 4) Облучение пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны в области прозрачности материала позволяет создавать на их поверхности периодические структуры, которые приводят к возникновению поляризационной чувствительности пленок.
- 5) Облучение пленок a-Si:H на воздухе фемтосекундными лазерными импульсами с высокой интенсивностью приводит к формированию матрицы диоксида кремния с включением кремниевых нанокристаллов. Для данных структур наблюдалась фотолюминесценция в видимом диапазоне, связанная, по нашему мнению, с дефектами на границе SiO<sub>2</sub> матрицы и нанокристаллов.

## Заключение и основные выводы

В работе исследованы электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок гидрогенизированного кремния с двухфазной структурой. Были получены следующие основные результаты:

1) Исследовано влияние малой доли нанокристаллических включений в пленках протокристаллического кремния на их электрические и фотоэлектрические свойства. Обнаружен эффект температурного гашения фотопроводимости при освещении пленок  $\text{pc-Si:H}$  излучением с энергией кванта, меньшей ширины щели подвижности  $\text{a-Si:H}$ . Обнаружено уменьшение поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области энергий квантов 1,2 – 1,5 эВ после освещения пленок  $\text{pc-Si:H}$  межзонным монохроматическим светом. Показано, что наблюдаемые эффекты обусловлены наличием нанокристаллических включений в аморфной кремниевой матрице.

2) Подтверждено наличие кремниевых нанокристаллов в пленках полиморфного кремния, равномерно распределенных по толщине пленок. Установлено, что появление малой доли нанокристаллических включений в аморфной матрице полиморфного гидрогенизированного кремния, не приводящее к существенному изменению рамановского спектра, вызывает увеличение коэффициента поглощения, измеренного методом постоянного фототока, в области энергий квантов 1,2-1,5 эВ.

3) Проведены систематические исследования влияния параметров получения пленок  $\text{pm-Si:H}$  на их электрические и фотоэлектрические характеристики. Обнаружено уменьшение влияния предварительного освещения на фотопроводимость пленок  $\text{pm-Si:H}$  при увеличении температуры подложки, используемой при их получении. Данный эффект обусловлен уменьшением концентрации атомов водорода в структуре пленок, полученных при более высокой температуре.

4) Исследовано влияние фемтосекундной лазерной обработки пленок  $\text{a-Si:H}$  на их структуру. Показано, что облучение пленок  $\text{a-Si:H}$  лазерными импульсами позволяет контролируемым образом проводить их кристаллизацию. Установлено, что объемная доля кристаллической фазы полученного материала, а так же ее распределение по толщине пленок, определяются длиной волны, плотностью энергии используемого лазерного облучения и содержанием водорода в исходных пленках  $\text{a-Si:H}$ .

5) Исследовано влияние кристаллизации пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами на их электрические и фотоэлектрические свойства. Установлено, что темновая проводимость пленок увеличивается на 3-5 порядков величины, что связано с образованием перколяционной цепочки из нанокристаллов кремния. При этом фотопроводимость кристаллизованных пленок определяется в основном аморфной фазой. Показано, что малый вклад сформированных нанокристаллов в фотопроводимость лазерно-модифицированных пленок связан с их дегидрогенизацией в процессе облучения материала. Показано, что пост-гидрогенизация модифицированных пленок в водородной плазме позволяет увеличить вклад нанокристаллической фазы в фотопроводимость модифицированного материала.

6) Исследовано изменение морфологии поверхности пленок a-Si:H под действием фемтосекундной лазерной обработки. Обнаружено, что использование фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны в области прозрачности материала позволяет создавать на поверхности пленок периодические структуры с периодом, составляющим сотни нанометров. Данные структуры приводят к возникновению поляризационной чувствительности облученных пленок.

В заключение хотелось бы выразить глубокую благодарность своему научному руководителю главному научному сотруднику кафедры полупроводников, профессору Андрею Георгиевичу Казанскому за постановку интересной задачи, помощь и всестороннюю поддержку, оказанную при выполнении данной работы. Хотелось бы так же поблагодарить А. Емельянова, П.А. Форша, А. Хомича, А. Дудник, Е.А. Скрылеву, В.Л. Ляковского, Е.А. Константинову за сотрудничество на различных этапах выполнения данной работы. Считаю своим приятным долгом поблагодарить сотрудников ФТИ им. Иоффе, Institute of Semiconductors CAS (Китай) и Ecole polytechnique (Франция) за предоставление исследованных пленок аморфного и двухфазного гидрогенизированного кремния; а так же сотрудников Optoelectronic Research Centre (Саутгемптон, Великобритания) за облучение пленок фемтосекундными лазерными импульсами. Выражаю свою признательность всем сотрудникам кафедры полупроводников за неизменно доброе отношение и помощь на протяжении всех лет обучения на кафедре и в аспирантуре.

## Литература

- [1] Spear W.E., LeComber P.G. Investigation of the localised state distribution in amorphous Si films // J. Non-Cryst Solids. 1972. Vol. 8-10. P. 727-738.
- [2] Madan A., LeComber P.G., Spear W.E. Investigation of the density of localized states in a-Si using the field effect technique // J. Non-Cryst. Solids. 1976. Vol. 20. P. 239-257.
- [3] Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып. I / Под. ред. Дж. Джоунопулуса, Дж. Люковски. М.: Мир, 1987. 363 с.
- [4] Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып. II / Под. ред. Дж. Джоунопулуса, Дж. Люковски. М.: Мир, 1988. 447 с.
- [5] Меден, Шо. М. Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 669 с.
- [6] Аморфный кремний и родственные материалы / Под ред. Х. Фрицше. М.: Мир, 1991. 544 с.
- [7] Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под. Ред. Й. Хамакавы. М.: Metallurgia, 1986. 375 с.
- [8] Неупорядоченные полупроводники / А. А. Айвазов, Б. Г. Будагян, С. П. Вихров, А. И. Попов. М.: Высш. шк., 1995. 352 с.
- [9] Chittick R.C., Alexander J.H., Sterling H.F. The Preparation and Properties of Amorphous Silicon // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116. P. 77-81.
- [10] Finger F., Kroll U., Viret V., Shah A., Beyer W., Tang X.-M., Weber J., Howling A., Hollenstein Ch. Influences of a high excitation frequency (70 MHz) in the glow discharge technique on the process plasma and the properties of hydrogenated amorphous silicon // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 71. P. 5665-5674.
- [11] Johnson N.M., Santos P.V., Nebel C.E., Jackson W.B., Street R.A., Stevens K.S., Walker J. Stability of a-Si:H deposited at high temperatures and hydrogen dilution in a remote hydrogen plasma reactor // J. Non-Cryst. Solids. 1991. Vol. 137-138. P. 235-238.
- [12] Zhang M., Nakayama Y. Radical Fluxes in Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34. P. 5965.
- [13] Vanecek M., Nelson B.P., Mahan A.H., Crandall R.S. On equilibration processes in GD amorphous silicon, prepared at high substrate temperatures // J. Non-Cryst. Solids. 1991. Vol. 137-138. P. 191-194.



- [14] Stutzmann M. The Defect Density in Amorphous Silicon// *Philos. Mag.* B. 1989. Vol. 60. P. 531-546.
- [15] Аморфные и поликристаллические полупроводники // Под. Ред. В. Хейванга. М.: Мир, 1987. 160 с.
- [16] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: В 2 т. М.: Мир, 1982. 662 с.
- [17] Street R.A. Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. P. 2454-2457.
- [18] Street R. A., Zesch J. Time-of-flight photoconductivity in a-Si:H // *J. of Non-Cryst. Solids.* Vol. 59- 60. 1983. P. 449-452.
- [19] Kim K.-H., 2012, "Hydrogenated polymorphous silicon: establishing the link between hydrogen microstructure and irreversible solar cell kinetics during light soaking", Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, France.
- [20] Shah A. V., Schade H., Vanecek M., Meier J., Vallat-Sauvain E., Wyrsh N., Kroll U., Droz C., Bailat J. Thin-film silicon solar cell technology // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2004. Vol. 12. P. 113-142.
- [21] *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells* // van Sark W., Korte L., Roca F. Springer. 2012. P. 166.
- [22] Staebler D.L., Wronski C.R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si // *Appl. Phys. Lett.* 1977. Vol. 31. P. 292-294.
- [23] Santos P.V., Johnson N.M., Street R.A. Light-enhanced hydrogen motion in a-Si:H // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. P. 2686-2689.
- [24] Branz H.M. The hydrogen collision model: Quantitative description of metastability in amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59. P. 5498-5512.
- [25] Koh J., Lee Y., Fujiwara H., Wronski C.R., Collins R.W. Optimization of hydrogenated amorphous silicon p-i-n solar cells with two-step i layers guided by real-time spectroscopic ellipsometry // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73. P.1526-1528.
- [26] Schubert M.B., Merz R. Flexible solar cells and modules// *Philosophical Magazine.* 2010. Vol. 89:28-30. P. 2623-2644.
- [27] Koch C., Ito M., Schubert M.B. Low-temperature deposition of amorphous silicon solar cells // *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 2001. Vol. 68. P. 227-236.

- [28] Guha S., Yang J., Banerjee A., Yan B., Lord K. High quality amorphous silicon materials and cells grown with hydrogen dilution // *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 2003. Vol. 78. P. 329-347.
- [29] Myong S.Y., Kwon S. W., Lim K.S., Kondo M., Konagai M. Inclusion of nanosized silicon grains in hydrogenated protocrystalline silicon multilayers and its relation to stability // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 083118-1-083118-3.
- [30] St'ahel P., Hamma S., Sladek P., Roca i Cabarrocas P. Metastability studies in silicon thin films: from short range ordered to medium and long range ordered materials // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. Vol. 227-230. P. 276-280.
- [31] Fontcuberta i Morral A., Roca i Cabarrocas P. Shedding light on the growth of amorphous, polymorphous, protocrystalline and microcrystalline silicon thin films// *Thin Solid Films.* 2001. Vol. 383. P. 161-164.
- [32] Longeaud C., Kleider J.P., Gauthier M., Bruggemann M., Teukam Hangouan Z., Roca i Cabarrocas P., Poissant Y., Butte R., Meaudre M., Meaudre R., Vignoli S. // Sixteen European Photovoltaic Solar Energy Conference, may 2000, Glasgow, Scotland, paper No. VB1/56.
- [33] Meaudre M., Meaudre R., Butte R., Vignoli S., Longeaud C., Kleider J.P., Roca i Cabarrocas P. Midgap density of states in hydrogenated polymorphous silicon// *J. Appl. Phys.* 1999. v. 86, P. 946-950.
- [34] Soro M.Y., Gueunier-Farret M.E., Kleider J.P. Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rate// *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. P. 023713-1-023713-10.
- [35] Williams M.J., Wang C., Lucovsky G. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1991. Vol. 219, P. 389.
- [36] Beckers I., Nickel N.H., Pilz W., Fuhs W. Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline silicon during the growth process // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. Vol. 227-230. P. 847-851.
- [37] Zhou J.H., Ikuta K., Yasuda T., Umeda T., Yamasaki S., Tanaka K. Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline silicon during the growth process // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. Vol. 227-230. P. 857-860.
- [38] Alpuim P., Chu V., Conde J.P. Amorphous and microcrystalline silicon films grown at low temperatures by radio-frequency and hot-wire chemical vapor deposition// *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86. P. 3812-3821.

- [39] Bauer S., Schröder B., Oechsner H. The effect of hydrogen dilution on the microstructure and stability of a-Si:H films prepared by different techniques // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 227-230. P. 34-38.
- [40] Roca i Cabarrocas P., Layadi N., Solomon I. Microcrystalline silicon growth by the layer-by-layer technique: long term evolution and nucleation mechanisms // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. Vol. 198-200. P. 871-874.
- [41] Shirai H., Arai T. Role of hydrogen in the growth of hydrogenated microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. Vol. 198-200. P. 931-934.
- [42] *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry, and Technological Impacts in Plasma Processing*. Wiley, New York (1999), A. Bouchoule editor.
- [43] Siebke F., Yata S., Hishikawa Y., Tanaka M. Role of hydrogen in the growth of hydrogenated microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Sol.* 1998. Vol. 227-230. P. 977-981.
- [44] Ruff D., Mell H., Tóth L., Sieber I., Fuhs W. Charge transport in microcrystalline silicon films // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 227-230. P. 1011-1015.
- [45] Muthmann S., Kohler F., Meier M., Hulsbeck M., Carius R., Gordijn A. Charge transport in microcrystalline silicon films // *J. of Non-Cryst Solid*. 2012. Vol. 358. P. 1970-1973.
- [46] Krankenhagen R., Schmidt M., Grebner S., Poschieder M., Henrion W., Sieber I., Koyov S., Schwarz R. Correlation between structural, optical and electrical properties of  $\mu\text{-Si}$  films // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. Vol. 198-200. P. 923-926.
- [47] Kazanskii A.G., Kong G., Zeng X., Hao H., Liu F. Peculiarity of constant photocurrent method for silicon films with mixed amorphous-nanocrystalline structure // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. Vol. 354. P. 2282-2285.
- [48] Congreve D.N., 2011, "Calculation of defect densities in nano-crystalline and amorphous silicon devices using differential capacitance measurements", Graduate Theses and Dissertations, paper 10218, Iowa State University, Ames, Iowa.
- [49] Brüggemann R., Hierzenberger A., Wanka H.N., Schubert M.B. Electronic properties of hot-wire deposited nanocrystalline silicon // *MRS Symp. Proc.* 1998. Vol. 507, P. 921-925.
- [50] Forsh P.A., Kazanskii A.G., Mell H., Terukov E.I. Photoelectrical properties of microcrystalline silicon films // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 383. P. 251-253.
- [51] Казанский А.Г., Форш П.А., Хабарова К.Ю., Чукичев М.В. Влияние электронного облучения на оптические и фотоэлектрические свойства микрокристаллического гидрированного кремния // *ФТП*. 2003. Vol. 37. P. 1100-1103.

- [52] Lips K., Kanschat P., Will C., Lerner C., Fuhs W. Spin-dependent processes in a-Si:H Schottky barrier diodes // *J. of Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 227-230. P. 1177-1181.
- [53] Finger F., Müller J., Malten C., Wagner H. Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon // *Phil. Mag. B*. 1998. Vol. 77. P. 805-830.
- [54] Müller J., Finger F., Malten C., Wagner. H. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. P. 452.
- [55] Will D., Lerner C., Fuhs W., Lips K. Transport and recombination channels in un-doped microcrystalline silicon studied by ESR and EDMR. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. Vol. 467. P. 361-366.
- [56] Müller J., Finger F., Malten C., Wagner H. Doping and temperature dependence of paramagnetic states in microcrystalline silicon // *J. of Non-Cryst. Sol.* 1998. Vol. 227- 230. P. 1026-1030.
- [57] Fluckiger R., Meier J., Goetz M., Shah A. Electrical properties and degradation kinetics of compensated hydrogenated microcrystalline silicon deposited by very high-frequency-glow discharge // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 77 (2). P. 712-716.
- [58] Torres P., Meier J., Flucker R., Selvan J.A., Keppner H., Shah A., Littlewood S.D., Kelly I.E., Giannoules I. Device grade microcrystalline silicon owing to reduced oxygen contamination// *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. P. 1373-1375.
- [59] Lecomber P.G., Willeke G., Spear W.E. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. Vol. 59-60. P. 795-798.
- [60] Lips K., Kanschat P., Will D., Lerner C., Fuhs W. ESR and transport in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. Vol. 227-230. P. 1021-1025.
- [61] Zhou J.-H., Baranovskii S.D., Yamasaki S., Ikuta K., Tanaka K., Kondo M., Matsuda A., Thomas P. On the transport properties of microcrystalline silicon at low temperatures // *ФТП*. 1998. Vol. 32 (8), P. 905-909.
- [62] Zhou J.-H., Baranovskii S.D., Yamasaki S., Ikuta K., Tanaka K., Kondo M., Matsuda A., Thomas P. On the Transport Properties of Microcrystalline Silicon at Low Temperatures // *Phys. Stat. Solidi (b)*. 1998. Vol. 205. P. 147-150.
- [63] Grebner S., Popovic P., Furlan J., Gu Q., Schwarz R. The Increased Response Time in Hydrogenated Microcrystalline Silicon - a Fermi Level Effect or a Structural Effect in a Grainy Material? // *Mat. Rec. Soc. Symp. Proc.* 1996. Vol. 420. P. 795.

- [64] Tsu D.V., Chao B.S., Ovshinsky S.R., Jones S.J., Yang J., Guha S., Tsu R. Heterogeneity in hydrogenated silicon: Evidence for intermediately ordered chainlike objects // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63. 125338-1-125338-9.
- [65] Tsu D.V., Chao B.S., Ovshinsky S.R., Guha S., Yang J. Effect of hydrogen dilution on the structure of amorphous silicon alloys // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71. P. 1317-1319.
- [66] Kaneko T., Wagashi M., Onisawa K., Minemura T. Change in crystalline morphologies of polycrystalline silicon films prepared by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> gas mixture at 350 °C // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. P. 1865-1867.
- [67] Gogoi P., Dixit P.N., Agarwal P. Amorphous silicon films with high deposition rate prepared using argon and hydrogen diluted silane for stable solar cells // *Sol. Energy Mater. Solar Cells*. 2007. Vol. 91. P. 1253-1257.
- [68] Ahn J.Y., Lim K.S. Amorphous silicon solar cells with stable protocrystalline silicon and unstable microcrystalline silicon at the onset of a microcrystalline regime as i-layers // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2005. Vol. 351. P. 748-753.
- [69] Schropp R.E.I., Van Veen M.K., Van der Werf C.H.M., Williamson D.L., Mahan A.H. Protocrystalline Silicon at High Rate from Undiluted Silane // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 808, pp. A8.4.1-5 (2004)
- [70] Kroll U., Meier J., Shah A., Mikhailov S., Weber J. Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. P. 4971-4975.
- [71] Xu L., Li Z.P., Wen C., Shen W.Z. Bonded hydrogen in nanocrystalline silicon photovoltaic materials: Impact on structure and defect density// *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 110. P. 064315-1-064315-6.
- [72] Mahan A.H., Yang J., Guha S., Williamson D.L. Structural changes in a-Si:H film crystallinity with high H dilution // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61 P. 1677-1680.
- [73] Niikura C., Roca i Cabarrocas P., Bouree J.-E. Structural properties of microcrystalline Si films prepared by hot-wire/catalytic chemical vapor deposition under conditions close to the transition from amorphous to microcrystalline growth // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. P. 4502-4505.
- [74] Vavrunkova V., van Elzaker G., Zeman M., Sutta P. Medium-range order in a-Si:H films prepared from hydrogen diluted silane // *Phys. Status Solidi A*. 2010. Vol. 207 (3). P. 548-551.

- [75] Guha S., Yang J., Williamson D. L., Lubianiker Y., Cohen J. D., Mahan A. H. Structural, defect, and device behavior of hydrogenated amorphous Si near and above the onset of microcrystallinity // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 1860-1862.
- [76] Kamei T., Stradins P., Matsuda A. Effects of embedded crystallites in amorphous silicon on light-induced defect creation // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74 (12). P. 1707-1709.
- [77] Wronski C.R., Pearce J.M., Deng J., Vlahos V., Collins R.W. Intrinsic and light induced gap states in a-Si:H materials and solar cells—effects of microstructure // *Thin Solid Films.* 2004. Vol. 451 – 452. P. 470–475.
- [78] Zeman M., van Elzakker G., Tichelaar F.D., Sutta P. Structural properties of amorphous silicon prepared from hydrogen-diluted silane // *Phil. Mag.* 2009. Vol. 89 (28-30). P. 2435-2448.
- [79] Mahan A.H., Carapella J., Nelson B.P., Crandall R.S., Balberg I. Deposition of device quality, low H content amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. P. 6728-6730.
- [80] Wei Y., HaiRong Z., Yi Z., YuKai S., HaiJiang L., GuangSheng F. Photoresponse and carrier transport of protocrystalline silicon multilayer films // *Chin. Sci. Bull.* 2012. Vol. 57 (20). P. 2624-2630.
- [81] Astakhov O., Carius R., Finger F., Petrusenko Y., Borysenko V., Barankov D. Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. P. 104205-1-104205-14.
- [82] Kazanskii A.G., Terukov E.I., Forsh P.A., Kleider J.P. Photoconductivity of TwoPhase Hydrogenated Silicon Films // *Semiconductors.* 2010. Vol. 44 (4). P. 494-497.
- [83] Reynolds S., Carius R., Finger F., Smirnov V. Correlation of structural and optoelectronic properties of thin film silicon prepared at the transition from microcrystalline to amorphous growth // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 517. P. 6392-6395.
- [84] Roca i Cabarrocas P. Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. Vol. 266-269. P. 31-37.
- [85] Roca i Cabarrocas P., Nguyen-Tran Th., Djeridane Y., Abramov A., Jonson E., Patriarche G. Synthesis of silicon nanocrystals in silane plasmas for nanoelectronics and large area electronic devices // *J. Appl. Phys. D.* 2007. Vol. 40. P. 2258-2266.
- [86] Roca i Cabarrocas P., Hamma S., Sharma S.N., Viera G., Bertran E., Costa J. Nanoparticle formation in low-pressure silane plasmas: bridging the gap between a-Si:H and  $\mu\text{c-Si}$  films // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. 227-230. P. 871-875.

- [87] Butte R., Vignoli S., Meaudre M., Marty O., Saviot L., Roca i Cabarrocas P. Structural, optical and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at 150°C // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. Vol. 266-269. P. 263-268.
- [88] Roca i Cabarrocas P., Fontcuberta i Morral A., Possant Y. Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 403-404. P. 39-46.
- [89] Kleider J.P., Longeaud C., Gauthier M., Meaudre M., Butte R., Vignoli S., Roca i Cabarrocas P. Very low densities of localized states at the Fermi level in hydrogenated polymorphous silicon from capacitance and space-charge-limited current measurements // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75 (21). P. 3351-3353.
- [90] Butte R., Meaudre R., Meaudre M., Vignoli S., Longeaud C., Kleider J.P., Roca i Cabarrocas P. Some electronic and metastability properties of a new nanostructured material: Hydrogenated polymorphous silicon // *Phil. Mag. B*. 1999. Vol. 79. P. 1079-1095.
- [91] Takeda K., Morigaki K., Hikita H., Roca i Cabarrocas P. Thermal annealing effects of dangling bonds in hydrogenated polymorphous silicon // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, 053715-1-053715-6.
- [92] Khait Y. L., Beserman R., Chack A., Weil R. Kinetics of laser-induced low-temperature crystallization of amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, 18, P. 3347-3349.
- [93] Momma C., Chichkov B.N., Nolte S., von Alvensleben F., Tünnermann A., Welling H., Wellegehausen B. Short-pulse laser ablation of solid targets // *Optics Commun.* 1996. Vol. 129. P. 134-142.
- [94] Theodorakos I., Zergioti I., Vamvakas V., Tsoukalas D., Raptis Y.S. Picosecond and nanosecond laser annealing and simulation of amorphous silicon thin films for solar cell applications // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. P. 043108-1-043108-9.
- [95] Wagner M., Geiler H.-D., Gotz G. Time-resolved investigation of large-area explosive crystallization of amorphous silicon layers // *Phys. Stat. Sol. A*. 1985. Vol. 92. P. 413-420.
- [96] Adikaari A.A., Silva S.R. Thickness dependence of properties of excimer laser crystallized nano-polycrystalline silicon // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. P. 114305-1 – 114305-7.
- [97] Auvert G., Bensahel D., Perio A., Nguyen V.T., Rozgonyi G.A. Explosive crystallization of a-Si films in both the solid and liquid phases // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 39. P. 724-726.
- [98] Lowndes D.H., Jellison G.E., Pennycook S.J., Withrow S.P., Mushburn D.N. Direct measurements of the velocity and thickness of “explosively” propagating buried molten layers in amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1986. Vol. 48. P. 1389-1391.

- [99] Bruines J.J.P., van Hal R.P.M., Boots H.M.J., Polman A., Saris F.W. Time-resolved reflectivity measurements during explosive crystallization of amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1986. Vol. 49. P. 1160-1162.
- [100] Thompson M.O., Galvin G.J., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Chew N.G. Melting temperature and explosive crystallization of amorphous silicon during pulsed laser irradiation // *Phys. Rev. Lett.* 1984. Vol. 52. P. 2360-2364.
- [101] Bostanjoglo O. Time-resolved TEM of pulsed crystallization of amorphous Si and Ge films // *Phys. Stat. Sol. A.* 1982. Vol. 70, P. 473-481.
- [102] Im, J., Kim, H., Thompson, M., Phase Transformation Mechanisms Involved in Excimer Laser Crystallization of Amorphous Silicon Films // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63(14). P. 1969-1971.
- [103] Mathe, E., Naudon, A., Elliq, M., Fogarassy, E., Unamuno, S. Influence of Hydrogen on the Structure and Surface Morphology of Pulsed ArF Excimer Laser Crystallized Amorphous Silicon Thin Films // *Appl. Surf. Science.* 1992. Vol. 54. P. 392-400.
- [104] Callan, J. P., 2000, Ultrafast Dynamics And Phase Changes In Solids Excited By Femtosecond Laser Pulses 59–104 Thesis, Harvard Univ., Cambridge.
- [105] Sundaram S.K., Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses // *Nature Materials.* 2006. Vol. 1. P. 217-224.
- [106] Saeta P., Wang J.-K., Siegal Y., Bloemberger N., Mazur E. Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of GaAs // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67. P. 1023-1026.
- [107] Choi T.Y., Hwang D.J., Griporopoulos C.P. Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films // *Optical Engineering.* 2003. Vol. 42. P. 3383-3388.
- [108] Glezer, E. N., Siegel, Y., Huang, L. & Mazur, E. The behavior of chi during laser induced phase transitions in GaAs // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51. P. 9589–9596.
- [109] Solis, J., Afonso, C. N., Trull, J. F., Morilla, M. C. Fast crystallizing GeSb alloys for optical data storage // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75. P. 7788–7794.
- [110] Bruines J.J.P., van Hal R.P.M., Koek B.H., Vieggers M.P.A., Boots H.M.J. Between explosive crystallization and amorphous regrowth: Inhomogeneous solidification upon pulsed-laser annealing of amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1987. Vol. 50. P. 507-509.
- [111] Carluccio R., Stoemenos J., Fortunato G., Meakin D. B., Bianconi M. Microstructure of polycrystalline silicon films obtained by combined furnace and laser annealing // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66. P. 1394-1396.



- [112] Brotherton S. D., McCulloch D. J., Gowers J. P., Ayres J. R., Trainor M. J. Influence of melt depth in laser crystallized poly-Si thin film transistors // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82. P. 4086 – 4094.
- [113] Palani I.A., Vasa N.J., Singaperumal M., Okada T. Investigation on Laser-annealing and Subsequent Laser-nanotexturing of Amorphous Silicon (a-Si) Films for Photovoltaic Application // *JLMN*. 2010. Vol 5 No. 2. P. 150-155.
- [114] Ефремов М.Д., Болотов В.В., Володин В.А., Кочубей С.А., Кретинин А.В. Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:H на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения // *ФТП*. 2002. Т. 36(1). С. 109-116.
- [115] Voutsas A. T., Hatalis M. K., Boyce J., Chiang A. Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. P. 6999-7006.
- [116] Smit C., van Swaaij R.A.C.M.M., Donker H., Petit A.M.H.N., Kessels W.M.M., van de Sanden M.C.M. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94. P. 3582-3588.
- [117] Cheng-Zhao Chen, Sheng-Hua Qiu, Cui-Qing Liu Low temperature fast growth of nanocrystalline silicon films by rf-PECVD from SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gases: microstructural characterization // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 195413-195418.
- [118] McCulloch D.J., Brotherton S.D. Surface roughness effects in laser crystallized polycrystalline silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66. P. 2060-2062.
- [119] Properties of amorphous silicon and its alloys. Редактор Tim Searle, INSPEC, London. 1998.
- [120] Gontad F., Conde J.C., Filonovich S., Cerqueira M.F., Alpuim P., Chiussi S. Study on excimer laser irradiation for controlled dehydrogenation and crystallization of boron doped hydrogenated amorphous/nanocrystalline silicon multilayers // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 536. P. 147-151.
- [121] Carey, J.E., 2004, Femtosecond-Laser Microstructuring of Silicon for Novel Optoelectronic Devices, Ph.D. dissertation, Harvard University, Cambridge, MA.
- [122] Tull, B.R., Carey, J.E., Mazur, E., McDonald, J.P., Yalisove, S.M., 2006, "Silicon Surface Morphologies after Femtosecond Laser Irradiation", *MRS Bulletin*, 31(8), pp. 626-633.
- [123] Fork D. K., Anderson G. B., Boyce J. B., Johnson R. I., Mei P. Capillary waves in pulsed excimer laser crystallized amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68. P. 2138-2140.

- [124] McCulloch D.J., Brotherton S.D. Surface roughness effects in laser crystallized polycrystalline silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66. P. 2060-2062.
- [125] Lowndes. D.H., Fowlkes, J.D., Pedraza, A.J. Early stage of pulsed-laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF<sub>6</sub> // *Appl. Surf. Science.* 2000. Vol. 154-155. P. 647-658.
- [126] Mathe, E., Naudon, A., Elliq, M., Fogarassy, E., Unamuno, S. Influence of Hydrogen on the Structure and Surface Morphology of Pulsed ArF Excimer Laser Crystallized Amorphous Silicon Thin Films // *Appl. Surf. Science.* 1992. Vol. 54, pp. 392-400.
- [127] Lemons R. A., Bösch M. A. Periodic motion of the crystallization front during beam annealing of Si films // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 39. P. 343-345.
- [128] Bachrach R. Z., Winer K., Boyce J. B., Ready S. E., Johnson R. I., Anderson G. B. Low temperature crystallization of amorphous silicon using an excimer laser // *J. Electron. Mater.* 1990. Vol. 19. P. 241-248.
- [129] Marmorstein A., Voutsas A.T., Solanki R. A systematic study and optimization of parameters affecting grain size and surface roughness in excimer laser annealed polysilicon thin films // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 82. P. 4303-4309.
- [130] Wang H., Kongsuwan P., Satoh G., Lawrence Yao Y. Femtosecond laser-induced surface texturing and crystallization of a-Si:H thin film // *Proceedings of the 2010 International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC2010-34271.* Erie, Pennsylvania, USA. 2010. P. 1-10.
- [131] Daminelli G., Kruger J., Kautek W. Femtosecond Laser Interaction with Silicon Under Water Confinement // *Thin Solid Films.* 2004. Vol. 467. 334-341.
- [132] Rotaru C., Nastase S., Tomozieu N. Amorphous Phase Influence on the Optical Bandgap of Polysilicon // *Phys. Stat. Solidi A.* 1999. Vol. 171. P. 365-370.
- [133] Palani I.A., Vasa N.J., Singaperumal M. Crystallization and ablation in annealing of amorphous-Si thin film on glass and crystalline-Si substrates irradiated by third harmonics of Nd<sup>3+</sup>:YAG laser // *Material Science in Semiconductor Processing.* 2008. Vol. 11. P. 107-114.
- [134] Winer K., Anderson G. B., Ready S. E., Bachrach R. Z., Johnson R. I., Ponce F. A., Boyce J. B. Excimer-laser-induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. P. 2222-2224.

- [135] Ivlev G., Gatskevich E., Chab V., Stuchlik J., Vorlicek V., Kocka J. Dynamics of the excimer laser annealing of hydrogenated amorphous silicon thin films // *Appl. Phys. Lett.*. 1999. Vol. 75. P. 498-500.
- [136] Sridhar N., Chung D.D.L., Anderson W.A., Coleman J. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of laser-crystallized hydrogenated amorphous silicon films // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 1569-1577.
- [137] Vaněček M., Kočka J., Stuchlik J., Kožišek Z., Štika O., Třiska A. Density of the gap states in undoped and doped glow discharge a-Si:H // *Sol. Energy Mater.* 1983. Vol. 8(4). P. 411-423.
- [138] Liao N.M., Li W., Jiang Y.D., Kuang Y.J., Qi K.C., Wu Z.M., and Li S.B. Raman study of a-Si:H films deposited by PECVD at various silane temperatures before glow-discharge // *Appl. Phys. A.* 2008. Vol. 91. P. 349-352.
- [139] Гайслер С.В., Семенова О.И., Шарафутдинов Р.Г., Колесов Б.А. Анализ рамановских спектров аморфно-нанокристаллических пленок кремния // *ФТТ.* 2004. Т. 46. С. 1484-1488.
- [140] Campbell I.H., Fauchet P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 58(10). P. 739-741.
- [141] Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы // *ФТТ.* 1997. Т. 39. С. 1348.
- [142] Zi J., Buscher H., Falter C., Ludwig W., Zhang K., Xie X. Raman shifts in Si nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. P. 200-202.
- [143] Viera G., Huet S., Boufendi L. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90. P. 4175-4183.
- [144] Gupta S., Kaijar R.S., Morell G., Weisz S.Z., I. Balberg The effect of hydrogen on the network disorder in hydrogenated amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75, P. 2803-2805.
- [145] Fuhs W., Welsch H.W., Booth D.C. Optical Quenching of Photoconductivity in a-Si: H Films // *Phys. Status Solidi B.* 1983. Vol. 120. P. 197-205.
- [146] Schmidt M., Korte L., Laades A., Stangl R., Schubert Ch., Angermann H., Conrad E., Maidel K.V. Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells // *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515. P. 7475-7480.

- [147] Main C., Reynolds S., Zrinscak I., Merazga A. Comparison of AC and DC constant photocurrent methods for determination of defect densities // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. Vol. 338-340. P. 228-231.
- [148] Platz R., Bruggemann R., Bauer G.H. More insights from simulation for the interpretation of the constant photocurrent method // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. Vol. 164-16. P. 355-358.
- [149] Murayama K., Monji K., Deki H. Luminescence from hydrogen-free silicon nanostructures in amorphous hydrogenated silicon // *Phys. Status. Solidi C*. 2010. Vol. 7. P. 674-678.
- [150] Tanielian M., Chatani M., Fritzsche H., Šmíd V., Persans P.D. Effect of adsorbates and insulating layers on the conductance of plasma deposited a-Si:H // *J. of Non-Cryst. Solids*. 1980. Vol. 35-36. P. 575-580.
- [151] Smirnov V., Reynolds S., Main C., Finger F., Carius R. Aging effects in microcrystalline silicon films studied by transient photoconductivity // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2004. Vol. 338-340. P. 421-424.
- [152] Smirnov V., Reynolds S., Finger F., Main C., Carius R. Metastable effects in silicon thin films: Atmospheric adsorption and light-induced degradation // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 1075-1078.
- [153] Tsang C., Street R.A. Recombination in plasma-deposited amorphous Si:H. Luminescence decay // *Phys. Rev. B*. 1979. Vol. 19. P. 3027-3040.
- [154] Belolipetskiy A.V., Gusev O.B., Dmitriev A.P., Terukov E.I., Yassievich I.N. Trions in silicon nanocrystals in an amorphous hydrogenated silicon matrix // *Semiconductors*. 2014. Vol. 48(2). P. 235-238.
- [155] Finger F., Muller J., Malten C., Carius R., Wagner H., Electronic properties of microcrystalline silicon investigated by electron spin resonance and transport measurements // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. Vol. 266-269. P. 511-518.
- [156] А. Роуз, Основы теории фотопроводимости, М. «Мир», с. 192 (1966).

- [157] Kochka J., Mates T., Ledinsky M., Stuchlikova H., Stuchlic J., Fejfar A. Transport properties of microcrystalline silicon, prepared at high growth rate // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 1097-1100.
- [158] Spear W.E., Loveland R.J., Al-Sharbaty A. The temperature dependence of photoconductivity in a-Si // *J. Non-Cryst. Solids*. 1974. Vol. 15. P. 410-422.
- [159] Sakata I., Kamei T., Yamanaka M. Effects of oxygen impurity on the energy distribution of gap states in hydrogenated amorphous silicon studied by post-transit photocurrent spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76, P. 075206-1- 075206-8.
- [160] Bruno G., Capezzuto P., Giangregorio M.M., Bianco G.V., Losurdo M. From amorphous to microcrystalline silicon: Moving from one to the other by halogenated silicon plasma chemistry // *Phil. Mag.* 2009. Vol. 89 (28-30). P. 2469-2489.
- [161] Shibata N., Oda S., Shimizu I. Hole Transport in Silicon Thin Films with Variable Hydrogen Content // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 26. P. L276.
- [162] Bovatsek J., Tamhankar A., Patel R.S., Bulgakova N.M., Bonse J. Thin film removal mechanisms in ns-laser processing of photovoltaic materials // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 2897–2904.
- [163] Her T.-H., Finlay R. J., Wu C., Mazur E. Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon // *Appl. Phys. A*. 2000. Vol. 70. P. 383-385.
- [164] Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. P. 104910-1-104910-5.
- [165] Reif J., Costache F., Henyk M., Pandelov S.V. Ripples revisited: nonclassical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 197-198. P. 891-895.
- [166] Grunthaner F. J., Grunthaner P. J., Vasquez R. P., Lewis B. F., Maserjian J., Madhukar A. High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of Local Atomic Structure: Application to Amorphous SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface // *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 43. P. 1683–1686.

- [167] Hoh K., Koyama H., Uda K., Miura Y. Incorporation of Oxygen into Silicon during Pulsed-Laser Irradiation // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1980. Vol. 19. P. L375-L378.
- [168] Lee C.-H., Sazonov A., Nathan A. High-mobility nanocrystalline silicon thin-film transistors fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Appl.Phys.Lett.* 2005. Vol. 86. P. 222106-1-222106-3.
- [169] Аржанникова С.А., Ефремов М.Д., Камаев Г.Н., Вишняков А.В., Володин В.А. Особенности электропроводности легированных пленок  $\alpha$ -Si:H с нанокристаллами кремния // *ФТП.* 2005. Т. 39(4). С. 472-478.
- [170] Chick K.P., Koon K.C., Tong B.Y. A comparative study of the properties of evaporated a-Si films before and after hydrogenation // *Thin Solid Films.* 1987. Vol. 147. P. 213-222.
- [171] Joannopoulos J.D., Lucovsky G. The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II: Electronic and Vibrational Properties // Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- [172] Langford A. A., Fleet M. L., Nelson B. P., Lanford W. A., Maley N. Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 45. P. 13367-13377.
- [173] Volodin V. A., Koshelev D. I. Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy // *J. Raman Spectrosc.* 2013. Vol. 44. P. 1760–1764.
- [174] Ganguly G., Matsuda A. Light-induced defect densities in hydrogenated and deuterated amorphous silicon deposited at different substrate temperatures // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49 (16). P. 10986-10990.
- [175] Gontag F., Vonde J.C., Filonovich S., Cerqueira M.F., Alpuim P., Chiussi S. Study on excimer laser irradiation for controlled dehydrogenation and crystallization of boron doped hydrogenated amorphous/nanocrystalline silicon multilayers // *Thin Solid Films.* 2013. V. 536. P. 147–151.
- [176] Bricchi E., Kazansky P. G. Extraordinary stability of anisotropic femtosecond directwritten structures embedded in silica glass // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 111119-1-111119-3.

[177] Wu C., Crouch C.H., Zhao L., Mazur E. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 1999-2001.

[178] Ledox G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reinaud C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 4834-4836.