

ВЛИЯНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

П.А. Форш^{1, 2)}, А.В. Емельянов¹⁾, А.Г. Казанский²⁾, П.К. Кашкаров^{1, 2)}

¹⁾НИЦ Курчатовский институт, пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва, Россия

²⁾Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1/2, 119991 Москва, Россия, forsh@physics.msu.ru

В работе приведены данные по влиянию фемтосекундного лазерного облучения на структуру, оптические свойства, проводимость и фотопроводимость аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). Показано, что при фемтосекундном лазерном воздействии происходит кристаллизация a-Si:H, в аморфной матрице появляются включения кристаллического кремния нанометрового размера. Объемная доля кристаллической фазы возрастает при увеличении интенсивности лазерных импульсов. Процесс лазерной кристаллизации пленок a-Si:H сопровождается эффузией водорода из них. Выявлено, что облучение пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии более 260 мДж/см² на воздухе приводит к их однородному по толщине окислению. Изменения в структуре приводят к изменениям электронных свойств a-Si:H. Меняется характерный вид спектральной зависимости коэффициента поглощения, увеличивается в результате лазерного воздействия проводимость a-Si:H. Обнаружена видимая фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 260 мДж/см² на воздухе.

Введение

Нанокристаллический кремний, представляющий собой двухфазный материал – матрицу аморфного гидрогенизированного кремния с включениями кристаллического кремния нанометрового размера, является одним из наиболее перспективных материалов для использования в тонкопленочной солнечной энергетике и электронике. В последнее время рассматриваются возможности формирования нанокристаллического кремния путем фемтосекундной лазерной кристаллизации пленок a-Si:H [1-4]. Основными преимуществами данного способа получения нанокристаллического кремния являются «локальность» лазерного воздействия и возможность получать структуры на гибких (легкоплавких) подложках из-за отсутствия значительного разогрева последних. Для эффективного использования в оптоэлектронных приборах пленок nc-Si:H, полученных методом лазерной кристаллизации a-Si:H, необходимо детально исследовать их структурные, оптические, электрические и фотоэлектрические свойства, а также изучить зависимость этих свойств от параметров лазерного воздействия.

Методика эксперимента

Образцы аморфного кремния с различной долей кристаллической фазы были получены методом фемтосекундной лазерной кристаллизации пленок a-Si:H. Пленки a-Si:H толщиной 300 нм и 500 нм были изготовлены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при разложении смеси моносилана (SiH₄) и аргона (Ar) в плазме высокочастотного тлеющего разряда со скоростью 0.2 нм/с при температуре кварцевой подложки 250°C. Объемное соотношение газов в реакционной камере составляло 25%SiH₄+75%Ar.

Обработка пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами осуществлялась излучением лазерной системы на основе кристалла Yb:KGW с частотой повторения импульсов 200 кГц, центральной длиной волны излучения 1030 нм и длительностью импульса 500 фс. Ис-

пользовался сканирующий метод обработки поверхности a-Si:H. Скорость сканирования составляла 5 мм/с. Шаг сканирования (расстояние между "полосами" сканирования) составлял 2 мкм. Перекрытие лазерного пучка при сканировании составляло 82 %. Плотность энергии лазерных импульсов изменялась от 40 до 500 мДж/см².

Информация о структуре пленок получалась из анализа спектров комбинационного рассеяния света, измеренных с помощью Horiba Jobin Yvon HR800 микро-Раман спектрометра при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния. Спектральные зависимости коэффициента поглощения определялись методом постоянного фототока. Измерение спектров фотолюминесценции происходило при возбуждении образца излучением Ar-лазера ($\lambda = 364$ нм, мощность 60 мВт).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования спектров комбинационного рассеяния света облученных фемтосекундными лазерными импульсами пленок a-Si:H свидетельствуют об изменении структуры последних. В спектрах комбинационного рассеяния света всех исследованных образцов наблюдается ярко выраженный максимум вблизи частоты 480 см⁻¹, соответствующий поперечной оптической (ТО) фононной моде в аморфной структуре кремния [5]. В то же время в спектрах комбинационного рассеяния света для образцов, подвергнутых лазерному облучению с плотностями энергии лазерных импульсов более 90 мДж/см², наблюдается также максимум вблизи 520 см⁻¹, соответствующий поперечным оптическим фононам кристаллического кремния [6]. Это свидетельствует о том, что в таких образцах появляются включения кристаллического кремния. Детальный анализ спектров комбинационного рассеяния света позволил заключить, что кристаллическая фаза кремния представляет собой нанокристаллы размером от 3 до 10 нм. При этом концентрацию нанокристаллов можно изменять контролируе-

мым образом в широких пределах варьируя интенсивность лазерных импульсов.

Измерения проводимости показали, что при объемной доле кристаллической фазы в облученных фемтосекундными лазерными импульсами пленках a-Si:H порядка 7 % проводимость пленок возрастает на несколько порядков. При этом наблюдаемая энергия активации проводимости значительно уменьшается. Данные факты объясняются образованием в пленке при указанной доле кристаллической фазы перколяционного пути, состоящего из кремниевых нанокристаллов, в связи с чем перенос носителей заряда по аморфной матрице сменяется их переносом по кремниевым нанокристаллам. Отличие наблюдаемого порога перколяции от теоретического может быть связано с частичной упорядоченностью в расположении кремниевых нанокристаллов вдоль направления сканирования лазерным лучом. В то же время фотопроводимость пленок a-Si:H, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению, немонотонно зависит от объемной доли кристаллической фазы. Это может объясняться конкуренцией таких процессов, как возникновение перколяционного пути из нанокристаллов кремния (увеличивающего фотопроводимость) и появлением дополнительных рекомбинационных центров (уменьшающих фотопроводимость) при фемтосекундном лазерном воздействии.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения модифицированных фемтосекундными лазерными импульсами пленок a-Si:H с объемной долей кристаллической фазы менее 30 % имеют вид характерный для аморфного гидрогенизированного кремния. Это указывает на то, что процессы генерации неравновесных носителей заряда в таких образцах определяются главным образом аморфной матрицей. Также фемтосекундное лазерное облучение пленок a-Si:H приводит к возрастанию коэффициента поглощения в области $h\nu < 1.4$ эВ, что может быть связано с образованием дополнительных дефектов типа «оборванных» связей за счет разрыва слабых Si-Si связей и эффузии водорода из пленки.

Пленки a-Si:H, облученные фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 260 мДж/см^2 на воздухе демонстрируют заметную видимую фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от. Интенсивность люминесценции возрастает с увеличением плотности

энергии в лазерном импульсе и достигает максимального значения при плотности энергии 460 мДж/см^2 . Наблюдаемая фотолюминесценция объясняется рекомбинацией неравновесных носителей заряда через дефектные состояния, образующиеся на границах нанокристаллов. Обнаруженная фотолюминесценция указывает на возможность использовать слои аморфного гидрогенизированного кремния, подвергнутые облучению фемтосекундными лазерными импульсами с большой плотностью энергии, для переизлучения ультрафиолетовой части солнечного спектра в эффективно преобразуемый солнечным элементом на основе a-Si:H видимый свет.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что фемтосекундное лазерное облучение пленок аморфного гидрогенизированного кремния приводит к возникновению в аморфной матрице кремниевых кристаллитов нанометрового размера, концентрацию которых можно изменять контролируемым образом в широких пределах. При этом существенным образом изменяются электрические, фотоэлектрические и оптические свойства a-Si:H. В частности, наблюдается видимая фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от слоев a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 260 мДж/см^2 на воздухе. Данный факт указывает на возможность использования таких слоев в качестве люминесцентных концентраторов в солнечных элементах на основе аморфного кремния с целью повышения их эффективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-32-60060 мол_а_дк).

Список литературы

1. Sundaram S.K., Mazur E. // Nature Materials. 2002. V. 1. P. 217-224.
2. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Салтуганов П.Н., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., Шарипов А.Р. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. С. 413-418.
3. Sarnet T., Carey J.E., Mazur E. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1464. P. 219-221.
4. Choi T.Y., Hwang D.J., Griporopoulos C.P. // Optical Engineering. 2003. V. 42. P. 3383-3388.
5. Maley N., Beeman D., Lannin J.S. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 10611-10622.
6. Richter H., Wang Z.P., Ley L. // Solid State Commun. 1981. V. 39. P. 625-629.

EFFECT OF FEMTOSECOND LASER RADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMORPHOUS HYDROGENATED SILICON

P.A. Forsh^{1, 2)}, A.V. Emelyanov¹⁾, A.G. Kazanskii²⁾, P.K. Kashkarov^{1, 2)}

¹⁾NRC «Kurchatov Institute», 1 pl. Akademika Kurchatova, 123182 Moscow, Russia

²⁾Lomonosov Moscow State University, 1/2 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, forsh@physics.msu.ru

The effect of femtosecond laser radiation on the structure, optical properties, conductivity and photoconductivity of amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) was investigated. It is shown that the laser induced crystallization of a-Si:H takes place under the femtosecond laser radiation and the silicon nanocrystals arise in amorphous matrix. The volume fraction of crystalline phase increases with the intensity of the laser pulses. The process of laser crystallization of films of a-Si:H is accompanied by the effusion of hydrogen. The laser radiation with laser fluence more than 260 мДж/см^2 results in almost homogeneous oxidation of a-Si:H films in the air. Changes in the structure lead to changes in the electronic properties of a-Si:H. The shape of spectral dependence of absorption coefficient changes and the conductivity increases under laser radiation. The visible photoluminescence with the maximum near 675 nm of a-Si:H films irradiated in air by femtosecond laser pulses with laser fluence more than 260 мДж/см^2 is exhibited.