

## Гидрогенизация кристаллизованных лазерным излучением пленок a-Si:H

М.В. Хенкин<sup>1,\*</sup>, Д.В. Амасев<sup>1</sup>, А.Г. Казанский<sup>1</sup>, П.А. Форш<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские Горы, 1, 119991 Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, 1, 123182 Москва, Россия*

(Получено 11.08.2015; опубликовано online 20.10.2015)

В настоящий момент активно развивается область материаловедения, связанная со сверхбыстрой лазерной обработкой полупроводниковых материалов. В частности, фемтосекундная лазерная кристаллизация пленок гидрогенизированного аморфного кремния имеет большие перспективы для создания материалов, оптимальных для фотовольтаики. Однако процесс дегидрогенизации, сопутствующий лазерной обработке, существенно уменьшает фоточувствительность облученных пленок и, как следствие, ограничивает их применимость в оптоэлектронных приложениях. В данной работе были исследованы фотоэлектрические свойства пленок аморфного кремния, кристаллизованных фемтосекундными лазерными импульсами. Для восстановления содержания водорода в структуре материала были проведены две различные процедуры гидрогенизации: выдерживание пленок в плазме водорода и в атмосфере водорода высокого давления. Эффективность предложенных процедур для увеличения фоточувствительности материала обсуждается.

**Ключевые слова:** Аморфный гидрогенизированный кремний, Нанокристаллический гидрогенизированный кремний, Лазерная кристаллизация, Фемтосекундные лазерные импульсы, Концентрация водорода, Пост-гидрогенизация.

PACS numbers: 71.23.Cq, 73.50.Pz, 79.20.Ds

### 1. ВВЕДЕНИЕ

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 в некоторых случаях уникальные свойства облученных материалов. В частности, фемтосекундная лазерная обработка пленок аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) открывает новые возможности для создания материалов, оптимальных для фотовольтаики и оптоэлектроники [1-4].

Пленки a-Si:H привлекли к себе внимание в 70-е годы двадцатого века, когда было показано, что гидрогенизация (внедрение атомов водорода в структуру аморфных пленок) позволяет уменьшить концентрацию дефектов в аморфной матрице на несколько порядков величины и, как следствие, сделать материал фоточувствительным и изменяющим свои свойства при легировании. Совершенствование технологии получения данного материала и структуры солнечных элементов на его основе позволило создавать солнечные батареи с КПД до 9,5 % (Un. Neuchatel). В настоящий момент для создания солнечных элементов применяются тандемные структуры из аморфного и нанокристаллического гидрогенизированного кремния (nc-Si:H). Использование двух активных слоев позволяет существенно расширить спектр поглощения элементом солнечного света, а так же увеличить стабильность его характеристик. В конечном

итоге это приводит к увеличению КПД примерно до 12 % (Kaneka).

Нанокристаллический гидрогенизированный кремний, использующийся в описанной тандемной структуре, представляет собой аморфную кремниевую матрицу с включением некоторой доли нанокристаллов кремния. При этом, как правило, для получения nc-Si:H используют методику плазмохимического осаждения из газовой фазы, которую так же используют для осаждения a-Si:H, но в случае с nc-Si:H с увеличенным содержанием водорода в смеси газов-прекурсоров. Таким образом, осаждение тандема a-Si:H / nc-Si:H требует, как минимум, двух последовательных этапов осаждения. Альтернативным подходом к получению nc-Si:H является лазерная кристаллизация пленок a-Si:H. В последние годы была показана возможность контролируемой кристаллизации пленок фемтосекундными лазерными импульсами при одновременном текстурировании поверхности материала. Текстурирование поверхности необходимо для «удержания света» внутри активного слоя солнечного элемента и реализуется практически во всех современных солнечных элементах. Кроме того использование лазерного пучка при необходимости позволяет добиться высокой локальности обработки (с этой точки зрения использование сверхбыстрых импульсов имеет преимущество перед традиционной лазерной обработкой [5]). При этом подбор длины волны излучения позволяет таргетировать глубину проникновения излучения в материал и, как следствие, толщину структурно-модифицированного слоя [3, 6].

В тоже время фотоэлектрические свойства nc-Si:H, полученного лазерной кристаллизацией аморфного

\* [mark.khenkin@gmail.com](mailto:mark.khenkin@gmail.com)

гидрогенизированного кремния, на данный момент не позволяют создавать солнечные элементы с высоким КПД [7]. Одна из предполагаемых причин низкого качества получаемого материала состоит в выходе водорода из его структуры при нагреве пленок лазерным излучением [8]. В пленках  $nc\text{-Si:H}$ , как и в  $a\text{-Si:H}$ , водород необходим для пассивации оборванных связей (в самой аморфной матрице и на границах нанокристаллов) и устранения связанных с ними электронных состояний в запрещенной зоне материала. Поскольку состояния, связанные с дефектами типа оборванных связей, являются основными центрами рекомбинации в материале, то вызванное лазерным облучением увеличение их концентрации приводит к резкому уменьшению времени жизни носителей заряда и fotocувствительности пленок. Решению этой проблемы посвящено представленное ниже исследование. Нами были использованы две процедуры пост-гидрогенизации лазерно-модифицированных пленок  $a\text{-Si:H}$ : выдержка пленок в атмосфере водорода высокого давления и выдержка в водородной плазме. В работе проведено исследование влияния проведенных процедур пост-гидрогенизации на свойства пленок различной структуры, модифицированных при помощи лазерной кристаллизации, а так же проведено сравнение эффективности использованных процедур для увеличения fotocувствительности полученного в результате лазерной обработки материала.

## 2. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки  $a\text{-Si:H}$  толщиной 300 нм осаждались на кварцевом стекле при плазмохимическом разложении смеси газов моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и аргона ( $\text{Ar}$ ) в плазме тлеющего разряда. Для облучения пленок фемтосекундными лазерными импульсами использовался комплекс на основе  $\text{Yb:KGW}$  лазера. Облучение пленок проводилось лазерными импульсами с длиной волны 515 или 1030 нм и длительностью 300 фс. Лазерная обработка проводилась в сканирующем режиме, лазерное пятно фокусировалось при помощи цилиндрических линз таким образом, что размер эллиптического пятна на поверхности пленки составлял  $50 \times 8$  мкм. Сканирование проводилось в направлении, перпендикулярном к длинной оси пятна (50 мкм). Расстояние между центрами соседних полос составляло 25 мкм, таким образом, они пересекались на половину длинной оси пучка. Скорость перемещения лазерного пучка вдоль поверхности пленок составляла 5 мм/с. Частота повторения лазерных импульсов – 200 кГц. Для получения пленок с различной объемной долей нанокристаллической фазы средняя мощность облучения варьировалась в пределах от 40 до 160 мВт. Для проведения процедуры пост-гидрогенизации пленки помещались на 48 часов в камеру с водородом при давлении 135 атм. (при этом температура подложек составляла  $70^\circ\text{C}$ ) или на 1 час в плазму водорода (при температуре подложек  $240^\circ\text{C}$ ).

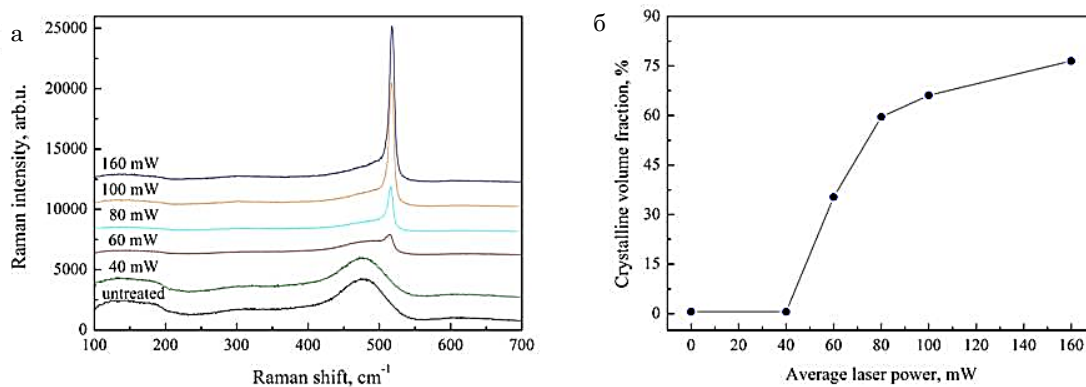
Структура пленок определялась из анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Для исследования электрических и фотоэлектрических

свойств пленок на их поверхность напылялись электроды из алюминия. Все измерения проводились в вакуумном криостате при остаточном давлении газов  $10^{-3}$  Па после предварительного отжига пленок при температуре  $170^\circ\text{C}$ . Это позволяло избавиться от влияния эффекта Стеблера-Вронского [9] и атмосферы воздуха [10] на параметры исследуемых пленок. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в области края поглощения измерялись при помощи метода постоянного фототока (constant photocurrent method – CPM) [11].

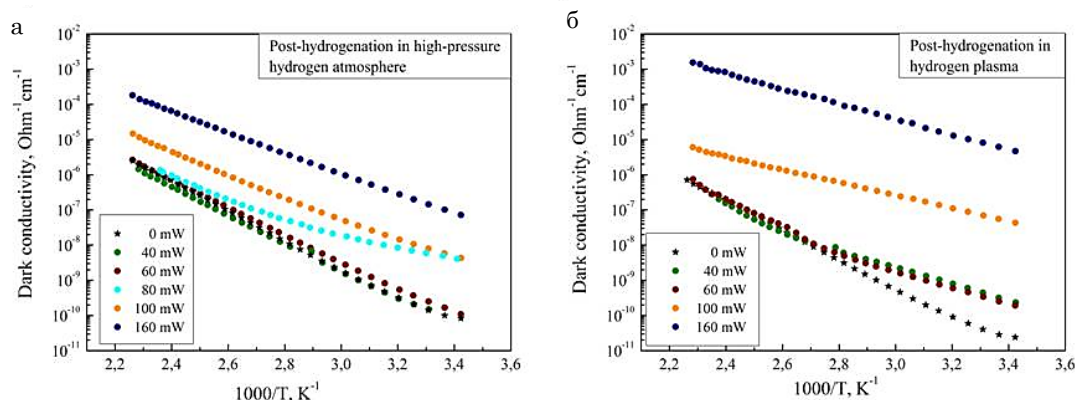
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено выше, для определения структуры пленок использовался метод спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света. На рисунке 1а показана эволюция спектров КРС, полученных для пленок  $a\text{-Si:H}$ , при увеличении средней мощности лазерных импульсов, использованных для их облучения. Представленные на рис. 1а результаты получены для пленок, обработанных лазерными импульсами с длиной волны излучения 515 нм и не прошедших пост-гидрогенизации. Излучение с длиной волны 515 нм сильно поглощается в  $a\text{-Si:H}$ , что приводит к малой глубине проникновения в пленку модифицирующего излучения. Это в свою очередь обуславливает создание двухслойной структуры с нанокристаллическим кремниевым слоем, формирующимся на поверхности слоя немодифицированного  $a\text{-Si:H}$ . Широкий максимум с центром вблизи  $480\text{ см}^{-1}$  на спектрах КРС соответствует колебаниям поперечных оптических (ТО) фононов в  $a\text{-Si:H}$ , в то время как узкий пик около  $520\text{ см}^{-1}$  связан с появлением нанокристаллов кремния и соответствует ТО фононам в них (см. рис. 1а). Более подробно процедура разложения спектров КРС двухфазных пленок гидрогенизированного кремния на составляющие фононные моды и анализ, необходимый для вычисления доли кристаллической фазы в пленках ( $f_c$ ), описана в работе [12]. Анализ спектров КРС, представленных на рисунке 1а, с использованием описанной в [12] процедуры позволил вычислить зависимость  $f_c$  от средней мощности лазерных импульсов, использованных для облучения пленок (см. рисунок 1б). Как видно из рисунка, объемная доля нанокристаллов кремния монотонно возрастает при увеличении интенсивности лазерной обработки, достигая максимального значения 78%. При дальнейшем увеличении мощности импульсов наблюдается частичное отслоение материала от подложки с последующим удалением отслоенных участков пленки.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости темновой проводимости пленок, прошедших гидрогенизацию в атмосфере водорода высокого давления (рис. 2а) и в водородной плазме (рис. 2б). Большинство измеренных зависимостей имеют активационный характер. Для обеих серий характерен рост проводимости пленок, полученных при увеличении мощности лазерной обработки, связанный с кристаллизацией пленок, причем этот рост более существенно проявляется для образцов, гидрогенизированных в плазме. В обеих сериях так же можно



**Рис. 1** – Спектры комбинационного рассеяния света исследованных пленок (а) и объемная доля кристаллической фазы в них, вычисленная из обработки спектров (б). Средняя мощность лазерного излучения указана на рисунке, спектры разнесены по вертикальной оси для наглядности



**Рис. 2** – Температурные зависимости темновой проводимости пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами и прошедших процедуру пост-гидрогенизации в атмосфере водорода высокого давления (а) или в водородной плазме (б)

отметить пленки с неактивационными температурными зависимостями проводимости. Эти пленки были получены с использованием переходных значений средней мощности лазерных импульсов. Можно предположить, что отсутствие единой энергии активации для этих пленок связано с изменением вклада в темновую проводимость от аморфной и кристаллической фаз пленок в различных диапазонах температур. Отметим, что переход к подобным неактивационным температурным зависимостям происходит существенно раньше для пленок, гидрогенизированных в водородной плазме.

Для оценки вклада кристаллической фазы, сформированной в ходе лазерного облучения пленок, в фотопроводимость материала мы использовали метод постоянного фототока (СРМ). Метод СРМ позволяет измерять спектральные зависимости коэффициента поглощения в области малых поглощений. Причем этот метод чувствителен лишь к тому поглощению, которое дает вклад в генерацию неравновесных носителей заряда, то есть в измеряемый фототок. Таким образом, по форме спектральных зависимостей, которые имеют различный характерный вид для аморфного и нанокристаллического кремния, можно сделать вывод о вкладах фаз пленки со сложной структурой в ее полную фотопроводимость.

Наши измерения показали, что для всех пленок, подвергнутых лазерной обработке и не прошедших пост-гидрогенизацию, наблюдалась форма спектров

СРМ «аморфного типа», а именно, плечо поглощения в области  $h\nu < 1.4$  эВ, связанное с поглощением на оборванных связях, и экспоненциальный рост в области  $1.4 \text{ эВ} < h\nu < 1.8$  эВ, отражающий переходы с участием состояний в хвостах зон [13]. Отличие формы спектров СРМ пленок нанокристаллического кремния от спектров «аморфного» типа состоит в существенном увеличении поглощения в области энергий 1,2-1,7 эВ. Отсутствие вклада нанокристаллической фазы в спектры СРМ и, соответственно, в фотопроводимость (в случае значительной её доли в структуре пленок) является результатом выхода водорода из кристаллизованных в результате лазерного облучения областей пленки.

На рис. 3. представлены результаты влияния гидрогенизации на спектры СРМ пленок, кристаллизованных лазерным облучением. Как видно, форма спектров СРМ лазерно-модифицированных пленок, прошедших пост-гидрогенизацию в атмосфере водорода высокого давления, сохраняют «аморфную» форму даже для образцов с высокой долей кристаллической фазы. В то время как для пленок, гидрогенизированных в водородной плазме, наблюдается постепенный рост поглощения в области 1,2-1,7 эВ, свидетельствующий о растущем вкладе кристаллической фазы в общую фотопроводимость пленок по мере увеличения концентрации кристаллитов в их структуре. Полной трансформации спектров, однако, не наблюдается и в этом случае.

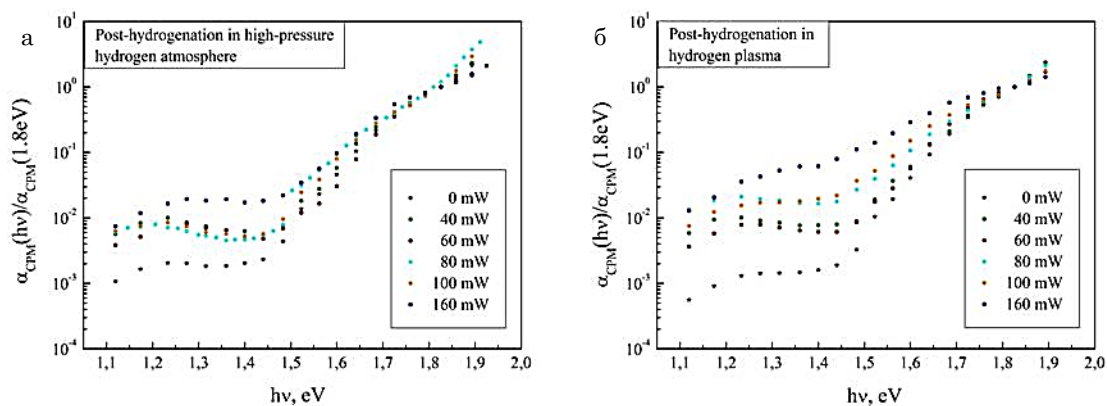


Рис. 3 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами и прошедших процедуру пост-гидрогенизации в атмосфере водорода высокого давления (а) или в водородной плазме (б)

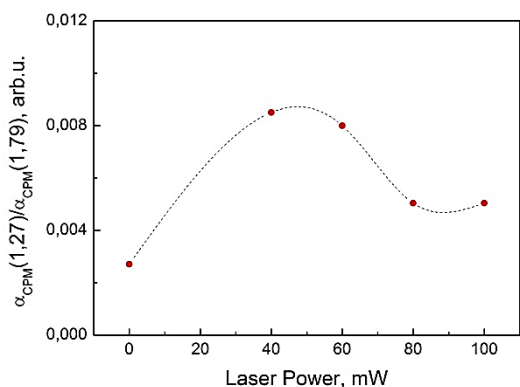


Рис. 4 – Зависимость отношения  $\alpha(1.27 \text{ эВ}) / \alpha(1.79 \text{ эВ})$  от средней мощности лазерных импульсов, использованных для обработки пленок

Так же заметим, что в экспериментах с негидрогенизированными пленками (не показаны на рисунках), по мере увеличения мощности лазерной обработки наблюдался монотонный рост поглощения в области  $h\nu < 1.4 \text{ эВ}$ , что свидетельствует о монотонном росте концентрации дефектов в пленках. Как отмечалось выше, этот эффект может быть связан с постепенным выходом водорода из структуры материала. В сериях образцов, прошедших пост-гидрогенизацию, изменение коэффициента поглощения в указанном диапазоне имеет немонотонный характер. В качестве меры концентрации дефектов можно использовать соотношение  $\alpha(1.2-1.4 \text{ эВ}) / \alpha(1.8 \text{ эВ})$ . Эта зависимость представлена на рисунке 4. Причина наблюдаемого снижения «дефектного» поглощения, по-видимому, связана с образованием перколяционной цепочки при мощности обработки, превышающей 80 мВт (это видно по резкому увеличению темновой проводимости пленок, см. рис. 2). 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 потенциальных разрывов зоны проводимости (0,15 эВ) и валентной зоны (0,45 эВ) [14]. Таким образом, носители заряда, сгенерированные в аморфной матрице вблизи нанокристаллов, могут быть захвачены в них. Если нанокристаллы не соединены 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.

Заметим, что указанная особенность явно прослеживается в пленках, гидрогенизированных в атмосфере водорода высокого давления, и лишь слегка намечена для пленок серии, гидрогенизированной в водородной плазме (уменьшение плеча поглощения от 40 до 60 мВт).

Таким образом, гидрогенизация в водородной плазме является более эффективным методом увеличения фотопроводимости nc-Si:H, сформированных при помощи фемтосекундных 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.

Наблюдаемое нами «неполное» изменение спектров СРМ на спектры «нанокристаллического типа» после их гидрогенизации может быть связано как с недостаточной пассивацией оборванных связей водородом, так и с особенностями двухслойной структуры пленок, сформированной в ходе лазерной обработки. Для разрешения этого вопроса нами было проведено сравнение влияния гидрогенизации лазерномодифицированных пленок с различной геометрией распределения кристаллической фазы по толщине образца. Использование различной длины волны лазерных импульсов позволяет варьировать глубину проникновения излучения, и как следствие, толщину структурно-модифицированного слоя. Так, в случае  $\lambda = 515 \text{ нм}$  (что было сделано для описанных выше

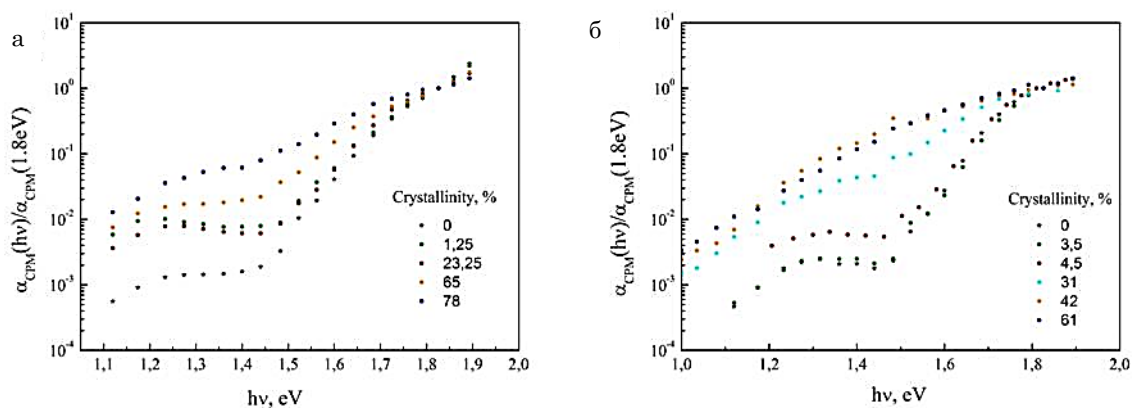


Рис. 5 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с длиной волны 515 нм (а) или 1030 нм (б)

серий образцов) происходит кристаллизация только приповерхностного слоя, в то время как при  $\lambda = 1030$  нм, структура пленки изменяется почти равномерно по толщине образца, которая в нашем случае составляла 300 нм [6]. В данном эксперименте нами проводилась гидрогенизация в водородной плазме, так как этот метод показал большую эффективность при восстановлении содержания водорода в лазерномодифицированных пленках a-Si:H.

На рисунке 5 показаны спектры СРМ пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с длиной волны 515 и 1030 нм и прошедших процедуру постгидрогенизации в водородной плазме. Так как интенсивности обработки, необходимые для кристаллизации пленок излучением различной длины волны, существенно отличаются, то для объективного сравнения на графиках указаны доли кристаллической фазы в пленках. Как видно из рисунка 5, изменение формы спектров СРМ происходит существенно раньше для пленок, облученных с длиной волны 1030 нм (уже при 30 % кристалличности замечен значительный рост поглощения в области 1,2-1,7 эВ, а при доле нанокристаллической фазы, превышающей 42 %, спектры СРМ имеют характерную «нанокристаллическую форму»). Таким образом, изменение формы спектров СРМ гидрогенизированных пленок проявляется существенно сильнее для пленок с однородной структурой. Этот результат может быть связан с наличием в пленках, облученных излучением с  $\lambda = 515$  нм, слоя a-Si:H вблизи подложки пленки, воздействие на который со стороны лазерных импульсов пренебрежимо мало. Этот слой является фоточув-

ствительным и вносит существенный вклад в фотопроводимость материала, замедляя тем самым переход спектров СРМ к «нанокристаллическому» типу. Полученные результаты, таким образом, свидетельствуют об эффективности пассивации оборванных связей в структуре исследованных пленок и увеличении фоточувствительности кристаллической фазы в их составе.

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе исследовались пленки a-Si:H, кристаллизованные фемтосекундными лазерными импульсами. Проведенная обработка позволила получить пленки с объемной долей кристаллической фазы от 0 до 78 %. При этом концентрация атомов водорода в структуре пленок существенно уменьшается. Этим, по нашему мнению, объясняется низкая фотопроводимость слоя nc-Si:H, полученного при лазерной обработке. Для восстановления концентрации водорода в пленках они помещались в атмосферу водорода высокого давления или в плазму водорода. Обе процедуры оказали влияние на фотоэлектрические свойства пленок, однако только последняя позволила добиться желаемого вклада кристаллической фазы в фотопроводимость материала.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была проведена при поддержке гранта Министерства Образования и Науки Российской Федерации (номер 14.604.21.0085; идентификационный номер RFMEFI60414X0085).

## Hydrogenation of Laser-crystallized a-Si:H Films

M.V. Khenkin<sup>1</sup>, D.V. Amasev<sup>1</sup>, A.G. Kazanskii<sup>1</sup>, P.A. Forsh<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *National Research Centre "Kurchatov Institute", 1, Akademika Kurchatova Pl., 123182 Moscow, Russia*

Ultrafast laser processing of semiconductors is a rapidly developing field of material science at the moment. In particular, femtosecond laser crystallization of amorphous hydrogenated silicon thin films has a big potential in photovoltaics. However laser treatment causes dehydrogenation process which decreases materials' photosensitivity and thus limiting its application for optoelectronics. In present paper we studied photoelectric properties of laser-modified amorphous silicon films. Two different hydrogenation procedures were employed to restore films' hydrogen content: keeping in hydrogen plasma and in high-pressure hydrogen atmosphere. The effectiveness of applied procedures for increasing materials' photosensitivity is discussed.

**Keywords:** Amorphous hydrogenated silicon, Nanocrystalline hydrogenated silicon, Laser crystallization, Hydrogen content, Post-hydrogenation.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Shieh, Z. Chen, B. Dai, Y. Wang, A. Zaitsev, C. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1232 (2004).
2. A.V. Emelyanov, A.G. Kazanskii, P.K. Kashkarov, O.I. Konkov, E.I. Terukov, P.A. Forsh, M.V. Khenkin, A.V. Kukin, M. Beresna, P. Kazansky, *Semiconductors* **46**, 749 (2012).
3. Theodorakos, I. Zergioti, V. Vamvakas, D. Tsaukalos, Y.S. Raptis, *J. Appl. Phys.* **115**, 043108 (2014).
4. H. Wang, P. Kongsuwan, G. Satoh, Y.L. Yao, *Proc. NAMRI/SME* **39** (2011).
5. C. Momma, B.N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, *Opt. Commun.* **129**, 134 (1996).
6. M.V. Khenkin, D.V. Amasev, A.O. Dudnik, A.V. Emelyanov, P.A. Forsh, A.G. Kazanskii, R. Drevinskas, M. Beresna, P. Kazansky, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **9**, 728 (2014).
7. M.-J. Sher, K. Hammond, L. Christakis, E. Mazur, *Proc. SPIE* **8608**, 86080R (2013).
8. A.V. Emelyanov, M.V. Khenkin, A.G. Kazanskii, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov, M. Gecevicius, M. Beresna, P.G. Kazansky, *Thin Solid Films* **556**, 410 (2014).
9. D.L. Staebler, C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1997).
10. M. Tanielian, M. Chatani, H. Fritzsche, V. Šmíd, P.D. Persans, *J. Non-Cryst. Solids* **35-36**, 575 (1980).
11. J. Kočka, *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 1946 (2012).
12. A.V. Emelyanov, M.V. Khenkin, A.G. Kazanskii, P.A. Forsh, P.K. Kashkarov, E.V. Lyubin, A.A. Khomich, M. Gecevicius, M. Beresna, P.G. Kazansky, *Proc. SPIE* **8438**, 84381I (2012).
13. D. Han, G. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, H. Habuchi, Q. Wang, *J. Appl. Phys.* **87**, 1882 (2000).
14. M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, Ch. Schubert, H. Angermann, E. Conrad, K.V. Maidel, *Thin Solid Films* **515**, 7475 (2007).