

В.Б. НЕЙМАШ,¹ А.С. НИКОЛЕНКО,² В.В. СТРЕЛЬЧУК,² П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,²
П.М. ЛИТВИНЧУК,¹ В.В. МЕЛЬНИК,¹ І.В. ОЛЬХОВИК¹

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: neimash@gmail.com)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

(Просп. Науки, 41, Київ 03680)

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО СВІТЛА НА ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ В ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ a-Si/Sn

УДК 539

Методами комбінаційного розсіювання світла та оптичної мікроскопії досліджено вплив інтенсивності лазерного світла і температури на кристалізацію аморфного кремнію, індуковану оловом. Експериментально показано існування не теплових механізмів впливу лазерного світла на формування нанокристалів кремнію та на їх Раманівський спектр. Фотоіонізація кремнію та електрон-фононна взаємодія розглядаються як можливі причини виявлених ефектів. Обговорено перспективи їх застосування в нових технологіях виробництва плівкового нанокремнію для сонячних елементів.

Ключові слова: кремній, аморфний, нанокристал, кристалізація, олово, лазер.

1. Вступ

Плівковий композит “нанокристали Si в матриці аморфного Si” (nc-Si) є перспективним матеріалом для наступного покоління сонячних елементів (СЕ) на квантових точках [1]. Він має унікальний набір фізичних властивостей: прямо-зонний механізм поглинання світла, залежність ширини забороненої зони від розміру нанокристалів, стійкість до ефекту Стеблера–Вронського, придатність до формування на гнучких підкладках.

Використання нанокремнію для створення ізоморфних гетероструктур каскадного типу [2, 3] може принципово збільшити ефективність і зменшувати собівартість СЕ завдяки перевагам тонкоплівкової і рулонної технологій [4, 5]. Серед головних проблем, що гальмують практичну реалізацію переваг nc-Si, є недостатній розвиток технологій управління розміром та концентрацією нанокристалів Si при економічно виправданих швидкостях формування плівки. Тому незважаючи на велику кількість вже існуючих технологій виготовлення

nc-Si, багато уваги приділяється їх вдосконаленню та пошуку нових (наприклад, [6–12]).

Одним з перспективних шляхів у цьому напрямку є використання явища металом індукованої кристалізації (МІК) аморфного кремнію [13–17]. Зокрема, на початку цієї декади була показана можливість формування в матриці аморфного Si нанокристалів Si з розмірами 2–5 нм і часткою фазового об'єму до 80% за допомогою низькотемпературної кристалізації аморфного Si, стимульованої оловом [18, 19, 20]. Вказані експериментальні результати трактуються за допомогою нового механізму МІК, запропонованого в [20, 21] і теоретично обґрунтованого у [22]. Він суттєво відрізняється від відомих для інших металів [13, 15–17]. Відповідного до цього механізму нанокристали кремнію формуються внаслідок циклічного повторення процесів утворення і розпаду пересиченого розчину кремнію в олові у вузькому шарі етектики на інтерфейсі аморфного кремнію та металевого олова. Виявилося, що цей механізм може бути запущений за допомогою лазерного світла відносно невеликої інтенсивності ($I \sim 10^5$ Вт/см²), яке використовується для збудження раманівського розсіяння світла. В роботі [23] під час вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання спосте-

© В.Б. НЕЙМАШ, А.С. НИКОЛЕНКО,
В.В. СТРЕЛЬЧУК, П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,
П.М. ЛИТВИНЧУК, В.В. МЕЛЬНИК,
І.В. ОЛЬХОВИК, 2019

рігалося утворення нанокристалів кремнію розміром порядку одиниць нанометрів в шарі аморфного кремнію двошарової плівки кремній-олово. Згідно з проведеними вимірами і оцінками, внаслідок поглинання енергії лазерного збудження раманівського розсіяння, температура плівки в місці дії променя може сягати 700 °С. Це ініціює процеси МПК, які переводять Si із аморфного у нанокристалічний стан. Аналіз раманівських спектрів, записаних в цей момент, дає можливість вимірювати не тільки температуру, а й розміри та концентрацію нанокристалів. Завдяки цьому стає можливим керувати формуванням нанокристалів, змінюючи інтенсивність і час дії лазерного світла. Автори роботи [23] помітили, що ріст і накопичення нанокристалів кремнію під лазерним опроміненням йдуть швидше, ніж при нагріванні до такої ж температури у темноті. На цій підставі вони припустили, що фотоіонізація кремнію якимсь чином сприяє процесам МПК. На користь такого припущення свідчать результати недавньої роботи [24], де також спостерігався стимулюючий вплив коротких (10 нс), але потужних (до $I \sim 10^8$ Вт/см²) поодиноких лазерних імпульсів на МПК в системі a-Si/Sn.

В цій роботі ми показуємо, що процеси оловом індукованої кристалізації (ОІК) аморфного кремнію можуть прискорюватися лазерним світлом і без впливу на температуру. Крім того, ми демонструємо, що раманівський спектр новостворених нанокристалів кремнію є чутливим до інтенсивності збуджуючого лазерного світла навіть при стабільній температурі на відміну від спектра монокристалічного кремнію.

2. Експеримент

Об'єктами досліджень служили планарні 2-шарові структури "аморфний кремній на металевому олові" на підкладках із боросилікатного скла (BSG) або з монокристалічного кремнію марки КЭФ-4,5. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження олова (99,92%) та кремнію (99,999%) термічно випаровуваних у вакуумі з танталових випаровувачів, розжарених електричним струмом. Осадження відбувалося на скляні або кремнієві підкладки товщиною 1 мм та 0,300 мм відповідно при температурі ~ 150 °С в послідовності: шар олова на підкладку потім шар кремнію поверх шару олова. Товщини шарів дискретно змінювалися в ме-

жах 50–200 нм з кроком 50 нм. Обидва осадження здійснювалися у одній вакуумній камері без розгерметизації при залишковому тиску 10^{-3} Па шляхом послідовного використання 2-х різних випаровувачів.

Нами досліджено поведінку раманівського спектра поверхневого шару описаних структур при різних температурах підкладки та при різних інтенсивностях збуджуючого світла.

Раманівські спектри вимірювалися в геометрії зворотного розсіювання спектрометром Horiba Jobin Yvon T64000 з конфокальним мікроскопом Olympus BX41 і термоелектрично охолоджуваним CCD детектором. Спектральна роздільна здатність становила $\sim 0,15$ см⁻¹. Для збудження раманівських спектрів використовувалась лінія Ar-Kr лазера з довжиною хвилі $\lambda = 488,0$ нм. Збуджуюче випромінювання фокусувалось на поверхні досліджуваного зразка за допомогою об'єктива Olympus 50x (NA = 0,5) в область площею ~ 1 мкм² з максимальною потужністю на зразку 10 мВт (100%) або послабленою нейтральними світлофільтрами до 50%, 25%, 10% та 1%. При цьому густина потужності збуджуючого випромінювання на зразку варіювалась в межах 10^4 – 10^6 Вт/см². Для проведення температурно-залежних раманівських вимірювань з контрольованим термічним розігрівом зразки розміщувались у термоелектричній комірці Linkam THMS600. Температура в ній варіювалась дискретно в діапазоні 20–550 °С з точністю $\pm 0,1$ °С. Раманівський спектр реєструвався в діапазоні 100–850 см⁻¹. Час сканування діапазону, тобто час дії лазерного променя раманівського збудження становив 50 або 100 секунд.

Вигляд поверхні зразків у оптичному мікроскопі з використанням 50-кратного об'єктива контролювався візуально та цифровою фотокамерою в місці дії лазерного променя збудження раманівського розсіяння і довкола нього.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1, а наведено раманівські спектри структури BSG/Sn(100 нм)/a-Si(100 нм) на підкладці зі скла, записані при послідовно збільшуваній потужності лазерного збудження (час сканування спектра – 50 с).

При низьких потужностях збудження форма раманівського спектра (криві 1–3) є типовою для аморфного кремнію з широкими смугами (півши-

рина $\sim 85 \text{ cm}^{-1}$) порівняної інтенсивності з максимумами близько 150 та 470 cm^{-1} , що відповідають розсіянню на акустичному ТА та оптичному ТО фононах аморфної фази кремнію, відповідно. Лише при максимальній потужності (10 мВт) поруч із нею з'являється вузька (півширина $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) та інтенсивна смуга кристалічної фази кремнію з максимумом при 482 cm^{-1} (рис. 1), яка зберігається і при подальшому зниженні потужності світла до мінімальної ($0,1 \text{ мВт}$), зсуваючись до положення максимуму при 517 cm^{-1} . Слід зазначити, що на користь такого віднесення смуги 482 cm^{-1} свідчить також поява в спектрі характерного двофононного акустичного піка $2\text{TA}(X)$ кристалічної фази кремнію. Подібну поведінку смуги нанокристалічного кремнію при зміні потужності лазерного збудження більш детально проаналізовано в роботі [29]. Аналіз спектра, отриманого при потужності збудження $0,1 \text{ мВт}$, за методикою [25, 26] свідчить про утворення нанокристалів кремнію з домінуючим розміром $R = 5 \text{ нм}$, які займають понад $X_C = 58\%$ об'єму матеріалу в місці вимірювання раманівського спектра.

В зразках на скляній підкладці із співвідношенням шарів BSG/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм) умови теплопроводу від зони дії лазера в шарі кремнію децю кращі через більшу товщину металевого шару і меншу кремнію. Очевидно через це кристалізація у цьому випадку йде повільніше, хоча теж лише при потужності лазера 10 мВт . Раманівські спектри, записані на зразку такої структури, показано на рис. 2. Видно, що поступове збільшення потужності до 9 мВт включно не викликає жодних ознак кристалічної складової в раманівському спектрі.

Однак подальше збільшення потужності до 10 мВт викликає стрибкоподібне виникнення смуги кристалічної компоненти з максимумом при 501 cm^{-1} . Шість додаткових тривалістю по 50 секунд сканувань спектра в тому ж місці зразка (тобто накопичення часу дії лазерного світла) при $P = 10 \text{ мВт}$ приводять до зсуву положення максимуму цієї смуги до 494 cm^{-1} і не великого зростання її амплітуди. Це ілюструється на рис. 3, де показано еволюцію головної раманівської смуги з часом дії лазера від 50 до 350 секунд.

Пороговий характер залежності ОІК від потужності лазерного світла спостерігався і в роботі [24]. Автори припустили, що поріг, зумовлений до-

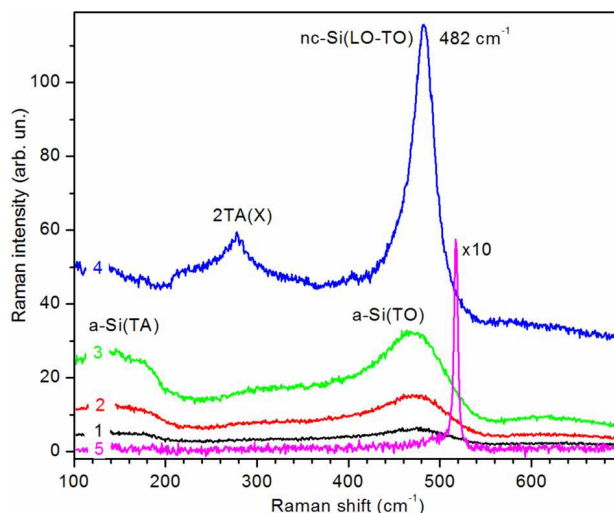


Рис. 1. Раманівські спектри структури BSG/Sn (100 нм)/a-Si (100 нм): 1 - $P = 1 \text{ мВт}$, 2 - $P = 2,5 \text{ мВт}$, 3 - $P = 5,0 \text{ мВт}$, 4 - $P = 10,0 \text{ мВт}$, 5 - $P = 0,1 \text{ мВт}$

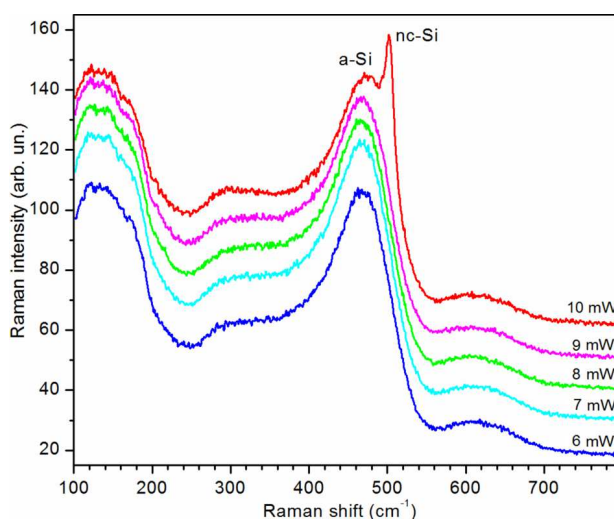


Рис. 2. Раманівські спектри структури BSG/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм) при різних потужностях лазерного світла збудження

сягненням температури плавлення олова ($230 \text{ }^\circ\text{C}$), яка фактично співпадає з точкою евтектики пари Si-Sn. Адже згідно з [20, 21, 22] олово індукуює кристалізацію аморфного кремнію, проводячи його через стан рідкої евтектики.

Дійсно, після кристалізації на поверхні зразків залишаються сліди дії лазера, помітні у оптичний мікроскоп, як показано на рис. 4. Вони мають форму концентричних кіл, які суттєво відрізняються

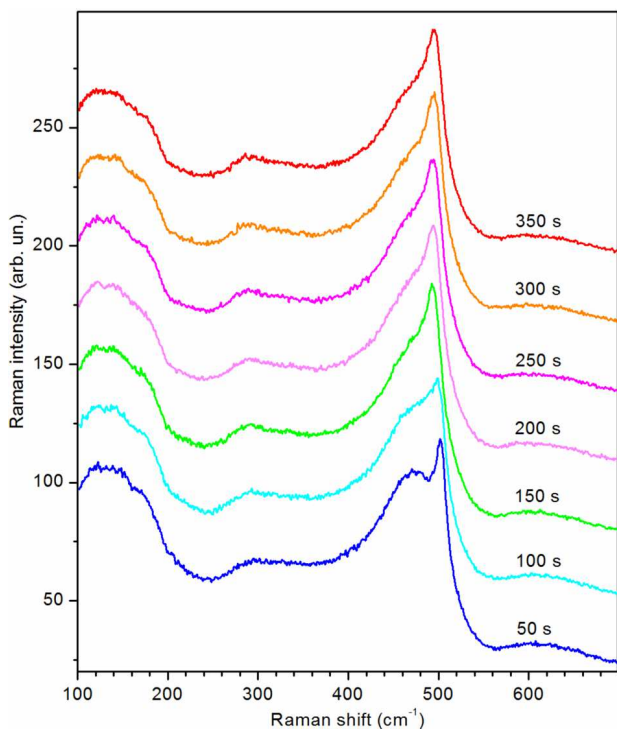


Рис. 3. Вплив тривалості дії лазерного світла потужністю 10 мВт на форму раманівського спектра

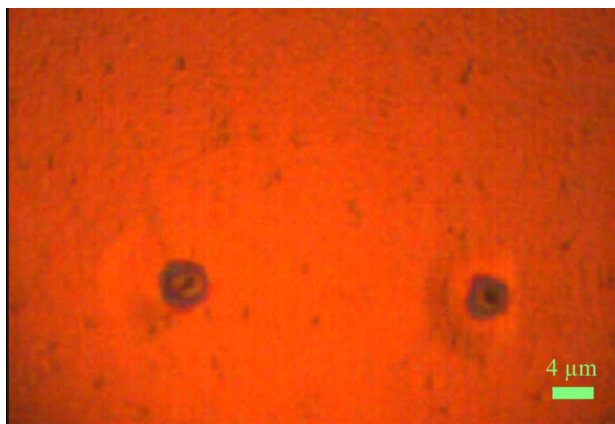


Рис. 4. Оптична мікрофотографія поверхні досліджуваного зразка. Дві концентричні плями – типові сліди дії лазерного променя потужністю 10 мВт

контрастом. Можна припустити, що чорна пляма діаметром близько 1 мкм в центрі зумовлена аморфно-кристалічним композитом Si, раманівський спектр якого ми спостерігаємо; світле кільце довкола центральної плями – виходом на поверхню розплавленого олова; широке темне коло ква-

зідендритної форми – зона латеральної кристалізації від олов'яного кільця; нарешті зовнішнє світле коло, схоже на поглиблення – область деформації поверхні півки аморфного кремнію внаслідок зменшення її товщини в результаті поперечної кристалізації знизу розплавленим оловом нижнього шару. Латеральну кристалізацію від олов'яних крапель продемонстровано в роботі [20].

Слід зауважити, що різного розміру і форми плями принаймні трьох рівнів контрасту з'являються на поверхні аналогічних зразків і після відпалу у темноті в пічці при 300 °С тривалістю 30 хв. Але їх раманівські спектри містять лише смуги аморфного кремнію та окису олова без жодних ознак кристалічного кремнію. Тобто лазерне світло потужністю 10 мВт/мкм² за час 1–6 хв. здатне перевести приблизно половину кремнію в шаруватій структурі a-Si/Sn із аморфного у кристалічний стан, що в умовах термообробки в темряві потребує принаймні на порядок більшого часу.

Можливо щонайменше дві причини цього: 1) в зоні дії лазерного променя розвивається температура, набагато вища за 300 °С, 2) існує якийсь не-тепловий механізм стимуляції світлом ОІК аморфного кремнію.

Для перевірки цих припущень було проведено такі експерименти.

З метою зменшення локального розігріву зразка в місці падіння лазерного променя ми збільшили тепловідвід, замінивши матеріал підкладки на більш теплопровідний. В повністю аналогічних умовах була виготовлена шарувата структура з аморфного кремнію та металевого олова з аналогічним співвідношенням товщин, але на підкладці з монокристалічного кремнію товщиною 300 мкм з питомим електроопором 4,5 Ом·см, теплопровідність якого значно більша ніж у бор-силікатного скла. Смуга кристалічного кремнію при 520 см⁻¹ в раманівському спектрі такої підкладки при кімнатній температурі змінює своє положення не більше ніж на 0,2 см⁻¹ при зміні потужності раманівського збудження від 0,1 мВт до 10 мВт. Тобто в місці фокусування лазерного збудження навіть максимальної потужності температура підкладки піднімається не більше ніж на 10 °С [27, 28]. Вплив температури підкладки і потужності лазерного випромінювання на раманівський спектр структури c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм) ми досліджували в діапазоні температур 20–550 °С за допомогою тер-

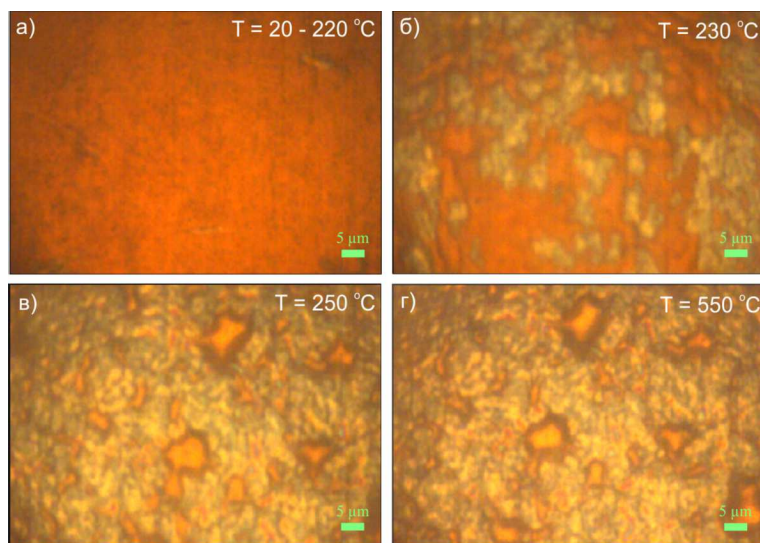


Рис. 5. Вигляд поверхні зразка при: *a* – $T = 20\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$; *б* – $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$; *в* – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; *г* – $550\text{ }^{\circ}\text{C}$

моелектричної комірки Linkam THMS600, яка дозволяє автоматично підтримувати задані значення температури з точністю $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Жодного впливу лазерного світла у всьому діапазоні потужностей від 0,1 мВт до 10 мВт на ОІК аморфного кремнію в такій структурі на кремнієвій підкладці не спостерігається не тільки при кімнатній температурі зразка, а й при його нагріванні пічкою до $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ включно. Лише при температурі $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ і вище, коли з'явилися ознаки плавлення шару олова, лазерне опромінення максимальної потужності спричиняє швидку кристалізацію аморфного кремнію, як і в структурах на скляній підкладці.

На рис. 5 показано як змінюється вигляд поверхні досліджуваного зразка в оптичному мікроскопі в процесі нагрівання термоелектричною коміркою.

Під час (2–3 хв.) проходження області температур $230\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ на початково однорідній поверхні багрового кольору (рис. 5, *a*) виникають і швидко ростуть плями зелено-жовтого кольору (рис. 5, *б*). Очевидно, це зумовлено переходом шару олова у рідкий стан, що супроводжується в таких тонких шарах утворенням мікроскопічних крапель олова [20, 23] і розривом ними зовнішньої втреті тонкої плівки аморфного кремнію. За 7–8 хв., коли температура стабілізується при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, площа багрових і жовто-зелених ділянок приблизно порівнюється, як на рис. 5, *в*. Ще через 2–3 хв. ріст

жовто-зелених областей поступово припиняється. Подальше підвищення температури до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводить лише до певного збільшення темних ореолів довкола жовтих плям за рахунок їх зменшення (рис. 5, *г*).

Раманівський спектр в областях багрового кольору відповідає спектру аморфного кремнію. В спектрі жовто-зелених областей з'являється кристалічна складова. Положення її фонної смуги при $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ знаходиться на частоті $515,3\text{ см}^{-1}$ (рис. 6), а її амплітуда за час 10 хв. зростає майже в два рази, і у подальшому не змінюється з часом.

Водночас положення піка зсувається вниз по частоті з ростом температури з темпом 2 см^{-1} на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а сама смуга за положенням і формою співпадає зі спектром підкладки монокристалічного кремнію (має симетричний контур з півшириною $6,7\text{ см}^{-1}$ при $230\text{ }^{\circ}\text{C}$), який у нормованому вигляді показано на рис. 6 для порівняння. Ці факти однозначно ідентифікують дану смугу з раманівським розсіянням монокристалічної підкладки. Вочевидь її спостереження стало можливим завдяки проміжкам між мікроскопічними краплями олова, які утворюються під дією сил поверхневого натягу в шарі розплавленого олова, що має погану адгезію до кремнієвої підкладки. Формування мікрокрапель олова в схожих умовах спостерігалось в роботах [20, 23]. Поступовий вихід на стаціонар інтенсивності смуги $515,3\text{ см}^{-1}$ з часом в цьому

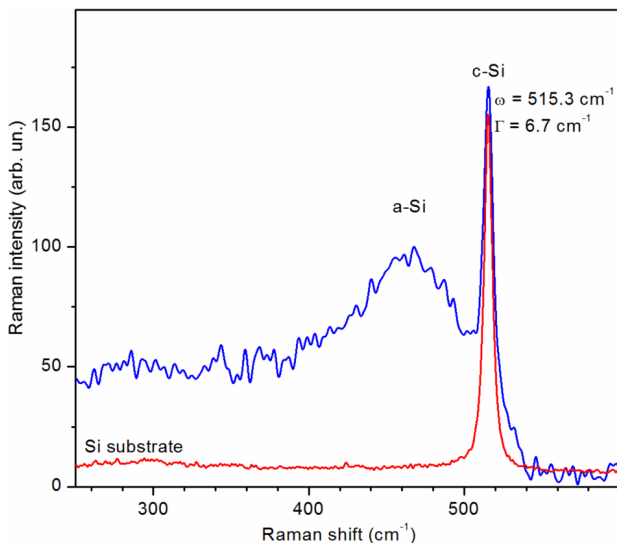


Рис. 6. Раманівський спектр структури c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм). Раманівський спектр підкладки монокристалічного кремнію (нижня крива) наведено для порівняння. $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2,5\text{ мВт}$

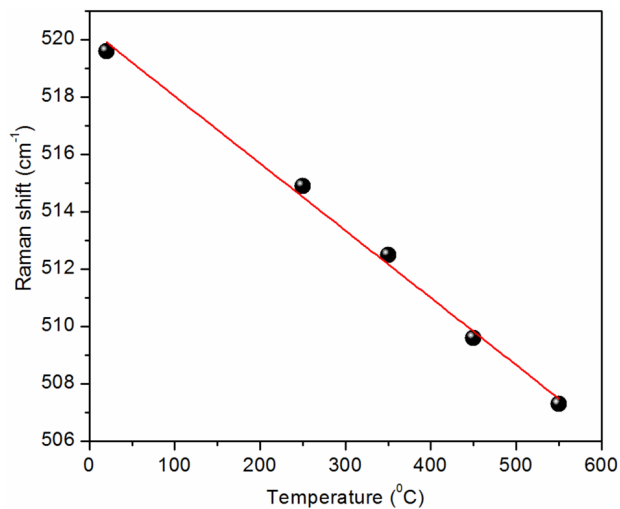


Рис. 7. Температурна залежність частотного положення фонної смуги кристалічної фази кремнію, котра з'явилась в структурі c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм) при $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$. $P = 2,5\text{ мВт}$. Точки – експеримент, лінія – апроксимація

випадку пояснюється завершенням процесу формування крапель олова і відповідного збільшення проміжків між ними, через які світло може проходити до кремнієвої підкладки, розігрітої до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

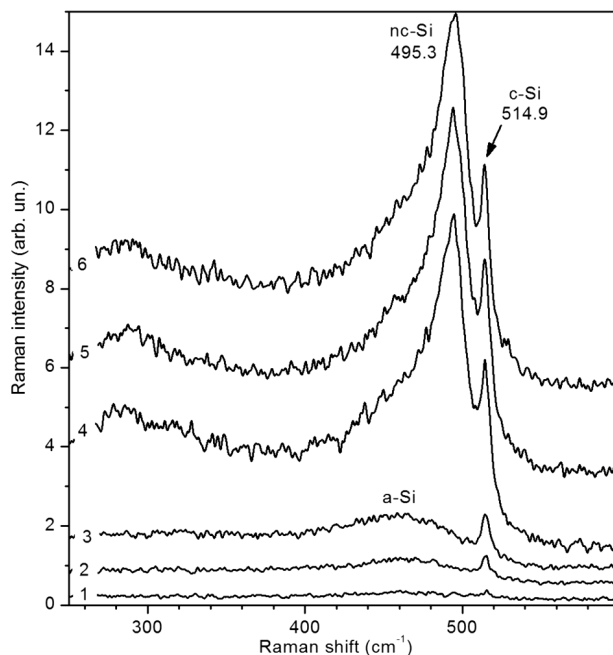


Рис. 8. Раманівські спектри структури c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм), нагрітої до $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, при зростанні потужності лазерного збудження P : 1 – $P = 1\text{ мВт}$; 2 – $P = 2,5\text{ мВт}$; 3 – $P = 5\text{ мВт}$; 4, 5, 6 – $P = 10\text{ мВт}$

Подальше підвищення температури з 250 до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ не впливає на амплітуду даної смуги, але зсуває її пік вниз по частоті. Після охолодження зразка до кімнатної температури його положення становить близько 520 см^{-1} . На рис. 7 показано залежність частотного положення піка цієї смуги від температури зразка. Видно, що вона має лінійний характер і повністю відповідає температурній залежності положення фонної смуги монокристалічного кремнію [27, 28].

Зазначену смугу ми використали як реперний об'єкт при подальшому дослідженні впливу потужності лазерного збудження на раманівський спектр даної структури. На рис. 8 показано раманівські спектри, записані на зразку, розігрітому до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ при зростанні потужності P від 1 до 10 мВт. Видно, що при потужності 1; 2,5 та 5 мВт в спектрах присутня лише одна смуга кристалічної фази – смуга монокристалічної підкладки при $514,9\text{ см}^{-1}$. При $P = 10\text{ мВт}$, з'являється смуга нанокристалічної складової при 496 см^{-1} з півшириною 24 см^{-1} (як смуга при 492 см^{-1} в аналогічній структурі на скляній підкладці). При цьому її ам-

плітуда відразу ж майже втричі перевищує амплітуду фононної смуги підкладки, частотне положення якої залишається незмінним $514,9 \text{ см}^{-1}$. Незмінність положення піка смуги підкладки у всьому діапазоні потужностей свідчить про відсутність впливу лазерного випромінювання на температуру досліджуваної ділянки зразка. Однак лазерне світло ініціює утворення нанокристалів Si. Тобто має місце нетепловий механізм лазерного сприяння ОІК.

Два додаткових сканування спектра (5 і 6 на рис. 8) при $P = 10 \text{ мВт}$ (тобто витримка при 250 °C під лазерним світлом додатково 100 с) практично не впливають ні на амплітуду, ні на частотне положення фононної смуги нанокристалів. Це означає, що утворення нанокристалів за даних умов експерименту відбувається дуже швидко і закінчується за час менше $1/2$ часу сканування спектра – 25 с.

Аналогічний характер впливу інтенсивності лазерного опромінювання на ОІК спостерігається при всіх температурах вище 230 °C , тобто вище температури плавлення олова. Таким чином, рідкий стан олова і густина потужності світла не менше 10 мВт/мкм^2 поодиноці є необхідними, але не достатніми умовами ефекту лазерного прискорення ОІК в системі a-Si/Sn. Лише їх одночасне поєднання спричиняє ефект прискорення кристалізації аморфного кремнію не менш ніж на порядок порівняно з термообробкою у темноті.

Цей результат повністю узгоджується з даними наших попередніх робіт [23, 24], де піднято питання про нетермічний характер стимулюючого впливу світла на МІК аморфного кремнію.

Наявність реперної раманівської смуги монокристалічної підкладки дозволяє наглядно проілюструвати залежність раманівського розсіяння нанокристалічними кремнієм від інтенсивності збудження лазерним світлом при стабільній температурі зразка.

На рис. 9 показано поведінку раманівських спектрів структури на кремнієвій підкладці, аналогічної попередній, але вже після кристалізації при зниженні потужності лазерного випромінювання від 10 мВт до 1 мВт . Видно, як пік нанокристалів зсувається з $500,5 \text{ см}^{-1}$ при $P = 10 \text{ мВт}$ до $509,5 \text{ см}^{-1}$ при $P = 5 \text{ мВт}$, до 512 см^{-1} при $P = 2,5 \text{ мВт}$ і врешті до 513 см^{-1} при $P = 1 \text{ мВт}$, перекриваючи собою пік монокристалічної підкладки при 515 см^{-1} , який своїм частотним положен-

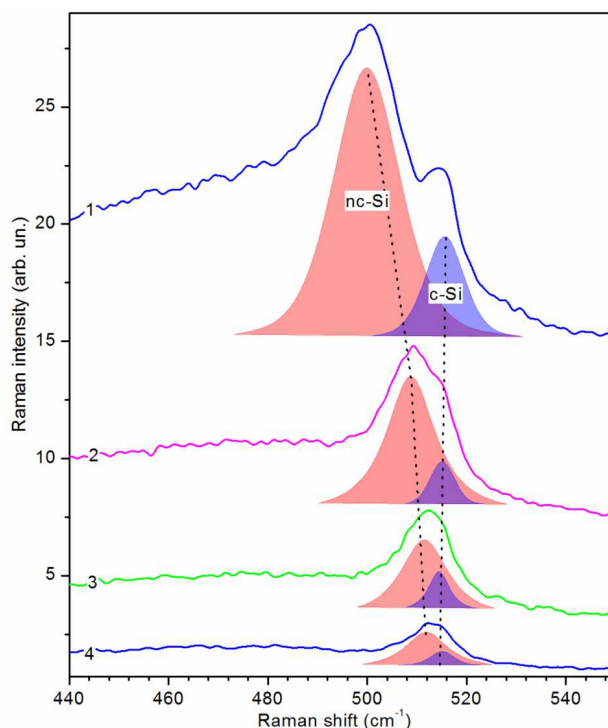


Рис. 9. Раманівські спектри структури c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм), нагрітого до $T = 250 \text{ °C}$, при зменшенні потужності P лазерного променя: 1 – $P = 10 \text{ мВт}$; 2 – $P = 5 \text{ мВт}$; 3 – $P = 2,5 \text{ мВт}$; 4 – $P = 1 \text{ мВт}$

ням (як видно з рис. 8) не реагує на зміну потужності в цьому діапазоні.

Аналогічний ефект впливу потужності лазерного світла для раманівського збудження на частотне положення смуги нанокристалічного кремнію спостерігається при всіх температурах розглянутого діапазону. Зокрема на рис. 10 показано, як вже при кімнатній температурі смуга кристалічної фази Si, сформованої при $T = 250 \text{ °C}$, розщеплюється на дві складові при збільшенні потужності лазерного променя раманівського збудження. Видно, що єдина при $P = 2,5 \text{ мВт}$ смуга кристалічної фази Si близько 518 см^{-1} , розщеплюється при $P = 10 \text{ мВт}$ на смугу підкладки 520 см^{-1} та смугу нанокристалів 508 см^{-1} .

Результати аналізу раманівських спектрів, виміряних в різних місцях структури c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм) при різних інтенсивностях лазерного збудження і при температурах 230 та 250 °C , зведені на рис. 11. Зокрема, показано залежність частотного положення фононних піків нанокристалі-

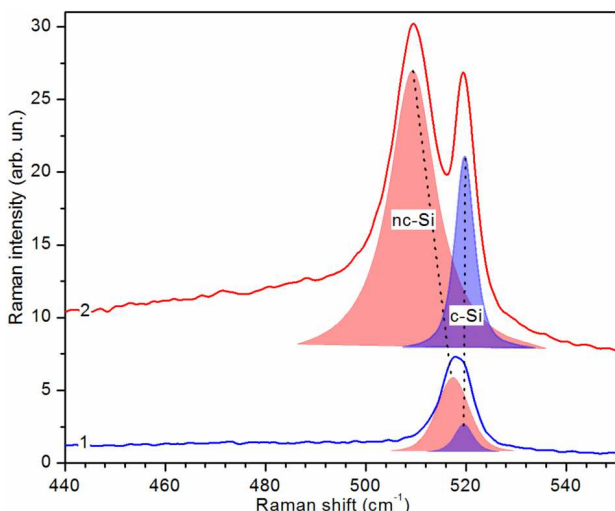


Рис. 10. Раманівські спектри структури c-Si/Sn(150 нм)/a-Si(50 нм), лазерно модифікованого при $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ мВт}$, виміряні при $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ і потужностях лазерного збудження P : 1 – $P = 2,5\text{ мВт}$; 2 – $P = 10\text{ мВт}$

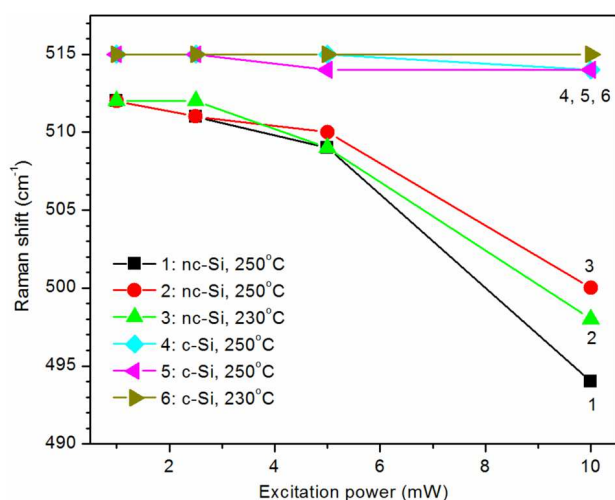


Рис. 11. Залежності частотного положення раманівських смуг нанокристалітів (1, 2, 3) та монокристалічної підкладки (4, 5, 6) при температурах $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1, 2, 4, 5) та $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3, 6) від потужності лазерного збудження

чної фази (1, 2, 3) і монокристалічної підкладки (4, 5, 6) від інтенсивності лазерного збудження. Видно, що положення фоновної піки підкладки не залежить від інтенсивності лазерного збудження. В цей самий час пік нанокристалічного кремнію суттєво зміщується в низькочастотний бік, не-

лінійно збільшуючи це зміщення з ростом інтенсивності світла.

Таким чином, раманівський спектр нанокристалічного кремнію, на відміну від монокристалічного, є чутливим до інтенсивності збуджуючого випромінювання. При цьому ця чутливість не пов'язана зі зміною температури, а зумовлена оптичною компонентою впливу лазерного світла. Зазначений результат узгоджується з даними робіт [29, 30], де спостерігався незвично сильний “червоний зсув” та уширення фоновної смуги нанокристалів Si, викликаний високою інтенсивністю лазерного збудження. Даний ефект в роботі [30] пояснено комбінованим впливом ефектів лазерного розігріву нанокристалітів і нерівноважної заселеності фононів, що виникає через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження. Обмежена довжина дифузії фотозбуджених носіїв заряду, яка в системі кремнієвих нанокристалітів може становити величину всього $\sim 0,2\text{ \AA}$, і що є значно менше за діаметр сфокусованої лазерної плями раманівського збудження $\sim 1\text{ мкм}$, призводить до високого темпу збудження оптичних фононів, які не можуть досить швидко розпадатися на акустичні фонони. За таких умов в області вимірювання встановлюється нетепловий розподіл фононів, який залежить від рівня оптичного збудження, що в результаті впливає на раманівський спектр нанокристалітів у вигляді низькочастотного зсуву фоновної смуги нанокристалів та спотвореного відношення інтенсивностей Стоксової і анти-Стоксової компонент спектра. На відміну від роботи [30], де досліджувались слабо теплопровідні поруваті плівки (поруватість 30–40%) кремнієвих нанокристалів з оболонкою оксиду кремнію, розміщені на слабо теплопровідних скляних підкладках, і де ефект лазерного розігріву нанокристалітів може бути суттєвим, в нашому випадку такий розігрів є мало ймовірним, адже нанокристали мають гарний тепловий контакт з металевим оловом, бо утворюються як результат розпаду розчину кремнію в олові, і яке добре проводить тепло до кремнієвої підкладки. Отже, відмінність нашого експерименту полягає в тому, що його умови дозволяють у чистому вигляді відокремити вплив оптичної компоненти лазерної дії від теплової.

Не виключено, що і підтверджена нами вище нетеплова компонента впливу лазерного світла на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію, теж пов'язана з нерівноважними фотоносіями заряду. Наприклад, через полегшення розчинення аморфного кремнію в олові завдяки ослабленню міжатомних зв'язків утворенням в них дірок і екрануванням електронами, створеними фотоіонізацією. Цей результат може бути важливим кроком на шляху розвитку технологій виготовлення та контролю якості плівкового нанокристалічного кремнію для ізоморфних сонячних елементів каскадного типу. Адже існування нетеплового механізму стимуляції індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію відкриває перспективу значного зниження температури формування нанокристалів. Зважаючи на те, що температура лімітує максимальний розмір нанокристалів, це створює можливість плавного керування їх розмірами і, відповідно, шириною забороненої зони.

4. Висновки

1. Вперше експериментально доведено існування нетеплової компоненти стимулюючого впливу лазерного світла на процеси індукованої оловом трансформації кремнію із аморфного у нанокристалічний стан.

2. Експериментально показано існування нетеплового механізму впливу інтенсивності світла на раманівський спектр нанокристалів кремнію, який відсутній у його монокристалічному стані. Цей результат свідчить на користь гіпотези, запропонованої у нещодавній роботі [30], про зміну фононного спектра *nc-Si* внаслідок електрон-фононної взаємодії з фотоіндукованими носіями заряду.

1. M.C. Beard, J.M. Luther, A.J. Nozik. The promise and challenge of nanostructured solar cells. *Nat. Nano.* **9** (12), 951 (2014).
2. Z.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. Solar photovoltaics: Trends and prospects. *Semiconductors* **38**, 899 (2004).
3. B. Yan, G. Yue, X. Xu, J. Yang, S. Guha. High efficiency amorphous and nanocrystalline silicon solar cells. *Phys. Status Solidi* **207**, 671 (2010).
4. N.S. Lewis. Toward cost-effective solar energy use. *Science* **315**, 798 (2007).
5. R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T.T. Larsen-Olsen, F.C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* **15**, 36 (2012).

6. M. Birkholz, B. Selle, E. Conrad, K. Lips, W. Fuhs. Evolution of structure in thin microcrystalline silicon films grown by electron-cyclotron resonance chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **88**, 4376 (2000).
7. B. Rech, T. Roschek, J. Müller, S. Wieder, H. Wagner. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells prepared at high deposition rates using RF (13.56 MHz) plasma excitation frequencies. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66**, 267 (2001).
8. M.K. van Veen, C.H.M. van der Werf, R.E.I. Schropp. Tandem solar cells deposited using hot-wire chemical vapor deposition. *J. Non. Cryst. Solids* **338–340**, 655 (2004).
9. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, H. Stiebig, L. Houben, X. Geng, F. Finger. Improvement of open circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells using hot wire buffer layers. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 1859 (2006).
10. H. Li, R.H. Franken, R.L. Stolk, C.H.M. van der Werf, J.K. Rath, R.E.I. Schropp. Controlling the quality of nanocrystalline silicon made by hot-wire chemical vapor deposition by using a reverse H₂ profiling technique. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 2087 (2008).
11. R. Amrani, F. Pichot, L. Chahed, Y. Cuminal. Amorphous-nanocrystalline transition in silicon thin films obtained by argon diluted silane PECVD. *Cryst. Struct. Theory Appl.* **1**, 57 (2012).
12. G. Fugallo, A. Mattoni. Thermally induced recrystallization of textured hydrogenated nanocrystalline silicon. *Phys. Rev. B* **89**, 045301 (2014).
13. O. Nast, A.J. Hartmann. Influence of interface and Al structure on layer exchange during aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* **88**, 716 (2000).
14. M. Jeon, C. Jeong, K. Kamisako. Tin induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Mater. Sci. Technol.* **26**, 875 (2010).
15. M.A. Mohiddon, M.G. Krishna. Growth and optical properties of Sn-Si nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci.* **47**, 6972 (2012).
16. D. Van Gestel, I. Gordon, J. Poortmans. Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119**, 261 (2013).
17. A. Mohiddon, G. Krishna. Metal induced crystallization. In: *Crystallization – Science and Technology*, edited by A. Marcelllo (InTech, 2012), p. 461 [ISBN: 978-953-51-0757-6].
18. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Koliushuk, V.Y. Povarchuk, R.M. Rudenko, V.A. Makara, R.V. Petrunya, V.O. Juhimchuk, V.V. Strelchuk. The effect of Sn impurity on the optical and structural properties of thin silicon films. *Semiconductors* **45**, 1281 (2011).
19. V.B. Neimash, V.M. Poroshin, A.M. Kabaldin, V.O. Yuhymchuk, P.E. Shepelyayvi, V.A. Makara, S.Y. Larkin. Microstructure of thin Si-Sn composite films. *Ukr. J. Phys.* **58**, 865 (2013).

20. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyyi, V. Yukhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, A.O. Goushcha. Tin induced α -Si crystallization in thin films of Si-Sn alloys. *J. Appl. Phys.* **114**, 213104 (2013).
21. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.E. Shepeliavyyi, V.O. Yukhymchuk, V.A. Dan'ko, V. Melnyk, A. Kuzmich. Mechanism of tin-induced crystallization in amorphous silicon. *Ukr. J. Phys.* **59**, 1168 (2014).
22. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.Y. Shepeliavyyi, V.O. Yukhymchuk, V.V. Melnyk, A.G. Kuzmich. Self-sustained cyclic tin induced crystallization of amorphous silicon. *J. Materials Research* **30** (20), 3116 (2015).
23. V. Neimash, P. Shepeliavyyi, G. Dovbeshko, A. Goushcha, M. Isaiev, V. Melnyk, A.G. Kuzmich. Nanocrystals growth control during laser annealing of Sn:(α -Si) composites. *J. Nanomaterials* **2016**, Article ID 7920238 (2016).
24. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, L.L. Fedorenko, P.Ye. Shepeliavyyi, V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, M.V. Isaiev, A.G. Kuzmich. Role of laser power, wavelength, and pulse duration in laser assisted tin-induced crystallization of amorphous silicon. *J. Nanomaterials* **2018**, Article ID 1243685 (2018).
25. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Communications* **39**, 625 (1981).
26. I.H. Campbell, P.M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Communications* **58**, 739 (1986).
27. T.R. Hart, R.L. Aggarwal, Bedjamin Lax. Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon. *Phys. Rev. B* **1** (2), 638 (1970).
28. R. Tsu, J.G. Hernandez. Temperature dependence of silicon Raman lines. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1016 (1982).
29. A.S. Nikolenko. Temperature dependence of raman spectra of silicon nanocrystals in oxide matrix. *Ukr. J. Phys.* **58** (10), 980 (2013).
30. B.P. Falcao, J.P. Leitao, M.R. Correia, M.R. Soares, H. Wiggers, A. Cantarero, R.N. Pereira. Light-induced nonthermal population of optical phonons in nanocrystals. *Phys. Rev. B* **95**, 115439 (2017).

Одержано 01.03.19

*V.B. Neimash, A.S. Nikolenko,
V.V. Strelchuk, P.Ye. Shepeliavyyi,
P.M. Litvinchuk, V.V. Melnyk, I.V. Olkhovyyk*

INFLUENCE OF LASER LIGHT ON THE FORMATION AND PROPERTIES OF SILICON NANOCRYSTALS IN α -Si/Sn LAYERED STRUCTURES

S u m m a r y

The influence of the laser light intensity and the temperature on the tin-induced crystallization of amorphous silicon has been studied using the Raman screening and optical microscopy methods. The existence of non-thermal mechanisms giving rise to the influence of laser light on the formation of silicon nanocrystals and their Raman spectra is demonstrated experimentally. The photoionization of silicon and the electron-phonon interaction are considered as possible origins of the detected effects. The prospects of their application in new technologies for producing nano-silicon films used in solar cells are discussed.