

6. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия: пер. с англ. / М. Шур. – М.: Мир, 1991. 632 с.
7. Chin V. W. L. Electron mobilities in gallium, indium, and aluminium nitrides / V. W. L. Chin, T. L. Tansley, and T. Osotchan // J. Appl. Phys., v. 75(11), 1994, p. 7365–7372.
8. Nakamura S. In situ monitoring and Hall measurement of GaN grown with GaN buffer layers / S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. // J. Appl. Phys., v. 71(11), 1992, p. 5543–5549.
9. Plegems M. Electron properties of n-type vapor-grown gallium nitrides / M. Plegems, H. C. Montgomery // J. Phys. Chem. Solids, v. 34, 1973, p. 885–895.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

А. В. Мудрый, О. М. Бородавченко, В. Д. Живулько

ГНПО «НПЦ по материаловедению НАН Беларуси», mudryi@physics.by

В последние годы четырёхкомпонентное полупроводниковое соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) со структурой кестерита начинает занимать лидирующие позиции в качестве перспективного материала для тонкоплёночных солнечных элементов [1–3]. Коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов на основе CZTSe достиг значения $\sim 11,6\%$ [4], а в случае добавления атомов серы и образования твёрдых растворов CZT(Se,S) к.п.д. составляет $\sim 12,6\%$ [5]. Дальнейший прогресс в повышении к.п.д. солнечных элементов на основе тонких плёнок CZTSe связан с более детальным изучением их физических свойств и расширением знаний об энергетической зонной структуре этого материала. В настоящей работе изложены новые данные по использованию фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) для определения ширины запрещённой зоны E_g и механизмов излучательной рекомбинации в широком диапазоне интенсивностей лазерного излучения в соединении CZTSe.

Исследования проводились на плёнках CZTSe, сформированных на слое молибдена (~ 300 нм), предварительно осаждённом на стеклянной подложке с толщиной ~ 1 мм. Тонкие плёнки CZTSe были синтезированы селенизацией металлических слоёв Cu, Zn и Sn (прекурсоров), осаждённых на слой Mo методом магнетронного распыления соответствующих чистых металлических источников [6, 7]. Толщина плёнок CZTSe, сформированных при $T \sim 550^\circ\text{C}$, составляла $\sim 1,6$ мкм по данным измерения поперечных сколов с использованием сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав плёнок определялся методом рентгеноспектрального локального микроанализа с волновой дисперсией (WDA). Измеренный в десяти точках поверхности плёнок усреднённый элементный состав составил: Cu $\sim 22,7$ ат.%, Zn $\sim 14,8$ ат.%, Sn $\sim 12,7$ ат.% и Se $\sim 49,8$ ат.%. Дефицит меди к суммарному содержанию Zn и Sn составил $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \sim 0,82$. Избыток Zn по отношению к олову составил $\text{Zn}/\text{Sn} \sim 1,17$, а соотношение Se к содержанию металлов оказалось близким к стехиометрии $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}) \sim 0,99$. Спектры ФЛ и СВЛ регистрировались по методике, описанной в [6, 7].

На рисунке 1 приведены спектры ФЛ тонких плёнок CZTSe, снятые при 4,2 К в зависимости от мощности лазерного излучения в диапазоне $0,007 - 1,000$ Вт/см². При возбуждении непрерывным излучением твердотельного лазера с диодной накачкой на длине волны 532 нм спектры ФЛ характеризуются одиночной асимметричной по-

лосой ВТ с максимумом в области энергий 0,9 эВ, затянутым низкоэнергетическим контуром и полушириной ~ 90 мэВ. С увеличением плотности мощности возбуждения максимум полосы ВТ смещается в область высоких энергий, рисунок 1 б. При этом коэффициент смещения на порядок изменения мощности возбуждения j составил ~ 16 мэВ. Поскольку плёнки CZTSe были сформированы на слое Мо и непрозрачны для измерения оптического пропускания, то определение ширины запрещённой зоны E_g было проведено по данным обработки СВЛ.

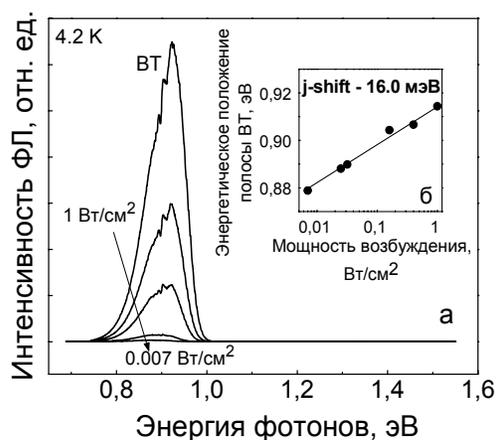


Рисунок 1. – Зависимость спектров ФЛ (а) и смещения полосы ВТ (б) от мощности возбуждения лазерного излучения для плёнки CZTSe

На рисунке 2 представлены результаты измерений СВЛ при их регистрации в максимуме полосы ВТ ~ 0,89 эВ. Значение E_g определялось с использованием подгочной экспоненциальной функции, соответствующей формуле [8]: $I(E)=\alpha_0/[1+\exp((E_g-E)/\Delta E)]$, где ΔE – параметр уширения, α_0 – постоянная, E – энергия возбуждения, при которой регистрируется интенсивность люминесценции. Соответствующее значение E_g составило ~ 1,046 эВ, что хорошо согласуется с данными, полученными по измерению спектров поглощения на плёнках CZTSe [9]. Исходя из энергетического положения полосы ВТ, её спектральной формы и энергетического зазора между полосой ВТ и E_g , составляющего ~ 0,14 эВ, можно предположить, что полоса ВТ связана с оптическими переходами электронов из зоны проводимости в хвосты плотности энергетических состояний, создаваемых акцепторными дефектами [6, 7].

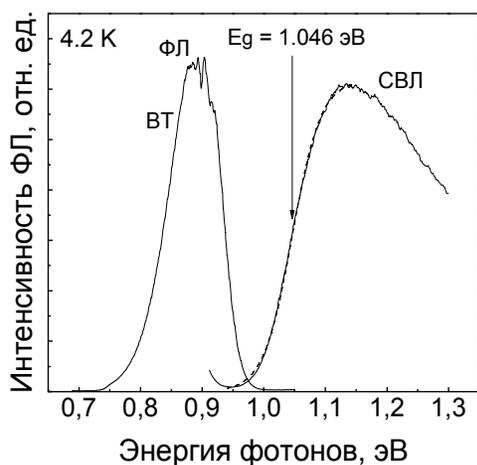


Рисунок 2. – Спектры ФЛ плёнки CZTSe и СВЛ при $\lambda_{\text{дет}} \sim 0,89$ эВ

На рисунках 3 и 4 приведены спектры ФЛ плёнок CSTSe, снятые при 20 К и 90 К, соответственно, при возбуждении импульсным излучением азотного лазера ($\lambda \sim 337,1$ нм, $E_{\text{имп}} \sim 30$ мкДж, $\tau_{\text{имп}} \approx 8$ нс).

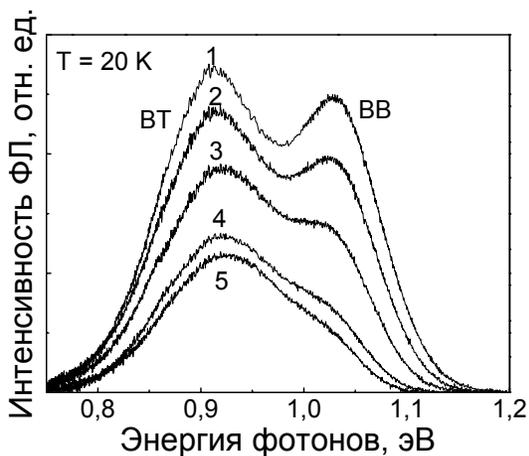


Рисунок 3. – Спектры ФЛ плёнки CZTSe для разных мощностей возбуждения: 1 – 17,4; 2 – 11,6; 3 – 5,8; 4 – 2,9; 5 – 1,4 кВт/см²

Как видно из рисунка 3, в спектрах ФЛ наблюдаются две полосы ВТ и ВВ. При этом полоса ВТ смещается в область низких энергий от положения $\sim 0,925$ эВ до $0,912$ эВ, а полоса ВВ – в область высоких энергий от положения $\sim 1,00$ эВ до $1,03$ эВ

при увеличении мощности возбуждения от 1,4 до 1,03 эВ при увеличении мощности возбуждения от 1,4 до 17,4 кВт/см², соответственно. Обработка экспериментальных данных (рисунки 1 и 3) показывает, что полоса ВТ при мощности ~ 200 Вт/см² проходит максимум энергетического положения при 0,91 эВ. Полоса ВВ с максимумом ~ 1,03 эВ обусловлена излучательной рекомбинацией электронов из зоны проводимости в валентную зону, т.е. оптическими переходами «зона-зона» в условиях наличия сильных флуктуаций электрических полей в кристаллической решётке соединения CZTSe [7]. Спектральное положение полосы ВВ ~ 1,03 эВ при высоком уровне возбуждения и повышенных температурах ~ 20 К и 90 К (рисунки 3 и 4), соответственно, близко к значению E_g , оцененному по данным анализа СВЛ. Наиболее вероятным типом центров излучательной рекомбинации с учётом анализа состава плёнок CZTSe и основных элементов, указанных выше, являются комплексы $V_{Cu} + Zn_{Cu}$ или V_{Se} , как основные акцепторные примеси [6,7].

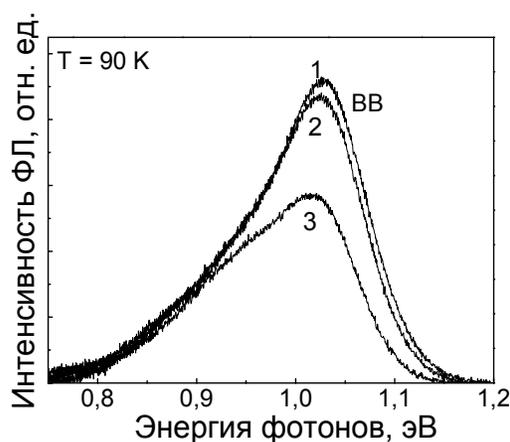


Рисунок 4. – Спектры ФЛ плёнки CZTSe для разных мощностей возбуждения: 1 – 17,4; 2 – 11,6; 3 – 5,8 кВт

Работа выполнена по ГКПНИ «Физматтех» (Наноматериалы и нанотехнологии, проект 2.56).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rey, G. Ordering kesterite improves solar cells: A low temperature post-deposition annealing study / G. Rey [et.al] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. Vol. 151. P. 131–138.
2. Green, M. A. Solar cell efficiency tables (version 48) / M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2016. Vol. 24. P. 905–913.
3. Siebentritt, S. Kesterites – a challenging material for solar cells / S. Siebentritt, S. Schorr // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2012. Vol. 20. P. 512–519.
4. Lee, Y. S. Cu₂ZnSnSe₄ thin-film solar cells by thermal co-evaporated with 11.6 % efficiency and improved minority carrier diffusion length / Y. S. Lee [et.al] // Adv. Energy Mater. 2015. Vol. 5. P. 1401372.

5. Wang, W. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency / W.Wang [et.al] // *Adv. Energy Mater.* 2014. Vol. 4. P. 1301465.
6. Yakushev, M. V. Radiative recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films with Cu deficiency and Zn excess / M. V. Yakushev [et.al] // *J. Phys.: Appl. Phys.* 2015. Vol. 48. P. 475109.
7. Marquez-Prieto, J. Impact of the selenisation temperature on the structure and optical properties of CZTSe absorbers / J. Marquez-Prieto [et.al] // *Sol. Energy Mater Sol. Cells.* 2016. Vol. 152. P.42-50.
8. White, M. E. Photoluminescence excitation spectroscopy of InGaN epilayers / M. E. White [et.al] // *Materials Science and Engineering: B.* 2002. Vol. 93, Iss. 1–3. P. 147–149.
9. Yakushev, M. V. Optical spectroscopy studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films / M. V. Yakushev [et.al] // *Thin Solid Films.* 2015. Vol. 582. P.154–157.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ ПОЛИЦИДА ТИТАНА ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ С СУБМИКРОННЫМИ ПРОЕКТНЫМИ НОРМАМИ

О. Ю. Наливайко¹, В. В. Колос¹, А. С. Турцевич²

¹*ОАО «ИНТЕГРАЛ», onalivaiko@integral.by*

²*Министерство Промышленности РБ*

ВВЕДЕНИЕ

Силицид титана широко используется для создания локальных межсоединений в кремниевых ИС благодаря тому, что имеет низкое удельное сопротивление, термически стабилен, пригоден для самосовмещенной технологии [1, 2]. Однако когда ширина шин уменьшается ниже 0,3 мкм становится трудно формировать силицид титана с низким удельным сопротивлением (так называемый эффект узких линий). Это связано с неполным преобразованием фазы TiSi_2 (C49) в фазу TiSi_2 (C54) из-за низкой плотности центров зародышеобразования (на узких поликремниевых шинах размер маленьких зерен фазы C49 сравним с шириной поликремниевых шин). Другой проблемой является то, что при использовании высоколегированного поликристаллического кремния (ПКК) резко замедляется трансформация высокоомной фазы TiSi_2 (C49) в низкоомную фазу TiSi_2 (C54) [3]. Это приводит к увеличению среднего значения и разброса сопротивления формирующегося слоя TiSi_2 . Настоящая работа посвящена исследованию возможности улучшения качества формирования полицида титана для интегральных микросхем с проектными нормами 0,35 мкм.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовали пластины кремния КДБ-12 (100) диаметром 200 мм. На пластинах проводилось разделение активных областей методом локального окисления, подлегирование каналов n- и p-типа, формирование подзатворного окисла. Микрорисунок формировался методом фотолитографии и плазмохимического травления (ПХТ). Осаждение ПКК (200 нм), легированного в процессе роста проводилось на установке ASM A400XT пиролизом моносилана с фосфином. Осаждение нелегированного ПКК (50 нм) проводилось без подачи фосфина. Далее проводились осаждение изолирующего диэлектрического слоя и разгонка и активация примесей изотермической обработкой в атмосфере азота и вскрытие контактных окон в изолирующем слое. Использовались два типа изолирующих слоев: Si_3N_4 60 нм /