

06.2;06.3

Рекомбинационные свойства кремния, пассивированного пленками оксидов редкоземельных элементов

© А.И. Петров, В.А. Рожков

Самарский государственный университет

Поступило в Редакцию 23 июля 1997 г.

Исследованы рекомбинационные свойства кремния, пассивированного пленками оксидов редкоземельных элементов. Пленки оксидов редкоземельных элементов получали методом термического резистивного распыления редкоземельного металла с последующим термическим окислением полученного слоя на воздухе при температуре 400°С. Установлено, что после нанесения пленки оксида редкоземельного элемента эффективное время жизни неравновесных носителей заряда, измеренное методом релаксации фотопроводимости, возрастает в 2–3 раза. Определены величины скорости поверхностной рекомбинации на границе раздела кремний–оксид редкоземельного элемента, которые для различных оксидов редкоземельных элементов имели значения 290–730 см/с. Сочетание высокой оптической прозрачности исследованных материалов и низких рекомбинационных потерь в кремнии, покрытом пленкой оксида редкоземельного элемента, позволяет рекомендовать пленки оксидов редкоземельных элементов в качестве оптических просветляющих и пассивирующих покрытий для кремниевых фотоэлектрических приборов.

Среди материалов, перспективных для использования в качестве просветляющих покрытий кремниевых фотоэлектрических приборов, выгодно выделяются оксиды редкоземельных элементов, которые обладают высокой прозрачностью в рабочей области спектра, химической и термической стойкостью и имеют оптимальный для этих целей показатель преломления. Проведенные исследования [1,2] показали, что нанесение на поверхность кремния пленки оксидов редкоземельных элементов позволяет уменьшить спектральный коэффициент отражения света от кремниевой поверхности до 0.01–1.2% и увеличить спектральное значение фототока короткого замыкания кремниевого фотоэлектрического преобразователя более чем на 50%. Важным требованием, предъявляемым к оптическим покрытиям полупроводниковых приборов,

является возможность получения границы раздела с полупроводником, обладающей низкими рекомбинационными потерями. Однако рекомбинационные характеристики кремния, покрытого пленкой оксидов редкоземельных элементов, до настоящего времени не выяснены. В этой связи в настоящей работе исследовались эффективное время жизни и скорость поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда в пластинах кремния, пассивированных пленками некоторых оксидов редкоземельных элементов.

Исследуемые образцы вырезались из полированных пластин монокристаллического кремния марки КЭФ-20 с ориентацией (100) и имели характерные размеры $10 \times 5 \times 0.34$ mm. Перед изготовлением пленки оксидов редкоземельных элементов кремниевые пластины для снятия естественного окисла подвергались химической обработке, состоящей из травления в водном растворе плавиковой кислоты состава $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10). В некоторых случаях после этой обработки образцы кипятились в перекисно-аммиачном растворе (ПАР) следующего состава $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:3). После каждой химической обработки образцы многократно промывались в бидистиллированной воде и сушились на фильтре. Пленки оксидов церия, европия, диспрозия, самария, иттрия, гадолиния и иттербия изготавливались на обеих поверхностях кремниевой пластины методом термического окисления на воздухе при температуре 400°C в течение 30 min предварительно нанесенного слоя редкоземельного металла. Напыление пленки редкоземельного металла проводилось путем термического распыления из молибденовой лодочки в вакууме 10^{-5} Torr на установке ВУП-4. В качестве омических контактов использовались слои диспрозия и алюминия, последовательно нанесенные на кремниевые образцы через трафарет методом термического распыления в вакууме. Омичность контактов определялась по измерениям распределения падения напряжения вдоль образца, которое было линейным.

Для измерения эффективного времени жизни τ использовался широко применяемый метод релаксации фотопроводимости при освещении образца прямоугольными импульсами света. В качестве источника света применялся фосфидогаллиевый светодиод типа АЛ-106А, на который подавались прямоугольные импульсы тока с частотой повторения 1 kHz от генератора Гб-26. Кинетика падения напряжения на образце измерялась с помощью осциллографа типа С1-112. Температурные зависимости эффективного времени жизни измерялись в диапазоне температур 290–410 K в вакууме 10^{-1} Torr.

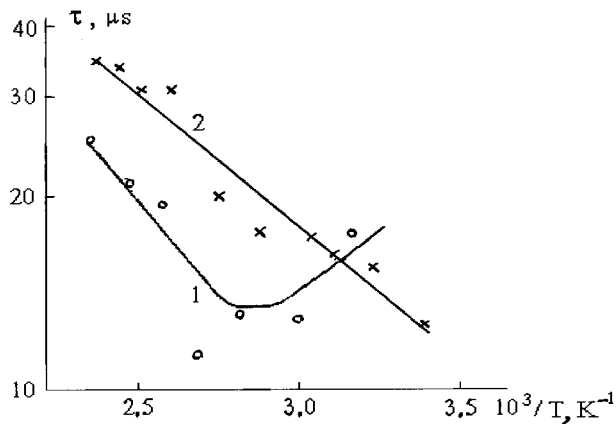


Рис. 1. Температурная зависимость эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда кремния без покрытия (1) и с пленкой из оксида диспрозия (2).

Известно [3], что величина эффективного времени жизни определяется совместным действием процессов рекомбинации и захвата носителей в объеме и на поверхности полупроводника. Наличие ловушек для носителей заряда может оказывать существенное влияние на постоянную времени процесса затухания фотопроводимости, измеряемую с помощью данного метода, вследствие чего получаемое время жизни носителей оказывается больше реального значения. Для выяснения роли процессов захвата на релаксацию фотопроводимости исследовались температурные зависимости постоянной времени кинетики спада фотопроводимости, представленные на рис. 1. Как видно из рисунка, эффективное время жизни образцов без пленочных покрытий из оксидов редкоземельных элементов (кривая 1) при увеличении температуры сначала уменьшается, а при температурах, больших 340 К, возрастает. Такой вид зависимости характерен для реальной поверхности кремния [4], причем спадающий участок определяется процессами захвата, а участок роста эффективного времени жизни обусловлен рекомбинацией носителей заряда на поверхности кремния. Для образцов кремния, покрытых пленкой оксидов редкоземельных элементов (кривая 2, рис. 1) наблюдается монотонный рост τ с увеличением температуры, связанный

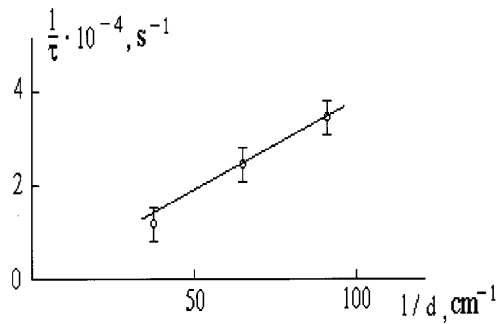


Рис. 2. Зависимость эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда пластины кремния от ее толщины.

с поверхностной рекомбинацией. Данные результаты свидетельствуют о том, что при повышенных температурах измерения $T \geq 370 \text{ K}$ для всех исследуемых образцов явлением прилипания можно пренебречь. В этом случае для эффективного времени жизни тонких образцов при сравнительно малой скорости поверхностной рекомбинации справедливо соотношение [4]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{2S}{d},$$

где τ_0 — время жизни неравновесных носителей заряда в объеме полупроводника; d — толщина полупроводника; S — скорость поверхностной рекомбинации. Эта формула позволяет найти значение скорости поверхностной рекомбинации, если известно объемное время жизни.

Для определения объемного времени жизни использовалась зависимость эффективного времени жизни от толщины полупроводникового образца. На рис. 2 представлена указанная зависимость, полученная из измерений τ , для образцов разной толщины, которые изготавливались путем травления кремния в травителе СР-8, состоящем из смеси азотной и плавиковой кислот в соотношении 3:1. Экспериментальные значения хорошо укладываются на прямую в координатах $1/\tau$ от $1/d$. Данный результат свидетельствует о постоянстве скорости поверхностной рекомбинации у образцов разной толщины. Это следовало ожидать, учитывая одинаковые условия обработки поверхности в процессе их изготовления. Оценка объемного времени жизни, проведенная из экс-

Таблица 1. Значения эффективного времени жизни кремниевых образцов до (τ^{in}) и после (τ^f) нанесения пленки оксидов редкоземельных элементов при температуре 293 К

Материал пленки	Вид обработки поверхности кремния	$\tau^{in}, \mu s$	$\tau^f, \mu s$
CeO ₂	HF:H ₂ O	11.3	25.3
Eu ₂ O ₃	HF:H ₂ O	9	13
Dy ₂ O ₃	HF:H ₂ O	8.5	11.9
Gd ₂ O ₃	HF:H ₂ O	9	18.3
CeO ₂	HF:H ₂ O + ПАР	16	34–36
Dy ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	18–19	31–34
Dy ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	18	31
Y ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	19	23
Y ₂ O ₃	HF:H ₂ O	11	31
Sm ₂ O ₃	HF:H ₂ O	9	13–17

периментальных зависимостей, дает значения $\tau_0 \geq 250 \mu s$ для всех исследованных образцов.

В табл. 1 представлены результаты измерения эффективного времени жизни при комнатной температуре кремниевых образцов, прошедших различную химическую обработку, до (τ^{in}) и после нанесения пленки оксидов редкоземельных элементов (τ^f). Как видно из табл. 1, после нанесения пленки оксидов редкоземельных элементов наблюдается регулярное увеличение τ , причем наибольшее возрастание времени жизни достигается для образцов, прошедших перекисно-аммиачную обработку. Характерно, что отжиг образца без пленки на воздухе при температуре 400°C в течение 30 min не изменяет τ .

Определение скорости поверхностной рекомбинации проводилось из измерений эффективного времени жизни при температуре 400 К поскольку, как показано ранее, явлением захвата носителей заряда при $T \geq 370$ К можно пренебречь. Так как измеренные величины эффективного времени жизни не превышали $50 \mu s$ и выполнялось неравенство $1/\tau \gg 1/\tau_0$, то в выражении для скорости поверхностной рекомбинации величиной $1/\tau_0$ пренебрегали. В табл. 2 представлены полученные значения скорости поверхностной рекомбинации кремниевых образцов до и после нанесения пленки оксидов редкоземельных элементов.

Таблица 2. Значения эффективного времени жизни и скорости поверхностной рекомбинации в кремнии при температуре 400 К

Материал пленки	Вид обработки поверхности кремния	τ , μs	S , cm/s
Без пленки	HF:H ₂ O	18,5	920
CeO ₂	HF:H ₂ O	24	720
Dy ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	50	340
Gd ₂ O ₃	HF:H ₂ O	23	730
Gd ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	54	330
Yb ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	58	290
Y ₂ O ₃	HF:H ₂ O + ПАР	30	520
Y ₂ O ₃	HF:H ₂ O	54	310

Приведенные результаты свидетельствуют об уменьшении величины скорости поверхностной рекомбинации при нанесении пленки оксидов редкоземельных элементов. Сравнение полученных рекомбинационных характеристик показывает, что скорость поверхностной рекомбинации в системе Si–оксиды редкоземельных элементов на 1–2 порядка меньше аналогичного параметра в широко применяемых в полупроводниковой электронике структурах Si–SiO₂ и Si–SiO₂–Si₃N₄ [5,6].

Список литературы

- [1] Рожков В.А., Петров А.И. // Изв. вузов. Физика. 1994. № 7. С. 99–104.
- [2] Аношин Ю.А., Петров А.И., Рожков В.А., Шалимова М.Б. // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 10. С. 118–123.
- [3] Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы / Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1987. 278 с.
- [4] Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 480 с.
- [5] Литовченко В.Г., Горбань А.П. Основы физики микроэлектронных систем металл–диэлектрик–полупроводник. Киев: Наук. думка, 1978. 316 с.
- [6] Саченко А.В., Новоминский Б.А., Калишабеков А.С. // Тез. докл. XII Всесоюз. науч. конф. по микроэлектронике. Ч. 3. Тбилиси, 1987. С. 143.