Метод измерения скорости поверхностной рекомбинации в кремниевых пластинах по их тепловому излучению

© В.В. Богатыренко¶

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 30 июля 2009 г. Принята к печати 20 августа 2009 г.)

Предложен бесконтактный метод измерения скорости поверхностной рекомбинации в кремниевых пластинах, основанный на изучении зависимости мощности теплового излучения кремния за краем собственного поглощения от длины волны возбуждающего света из области собственного поглощения. Скорость поверхностной рекомбинации при различных обработках поверхности определялась по отношению интенсивностей теплового излучения пластин в диапазоне длин волн 3–5 мкм, возникающего при возбуждении двумя лазерными диодами с длинами волн 863 и 966 нм. Измеренные значения скоростей при 230°С составили порядка 10⁴ см/с после механической полировки и 10³ см/с после травления в СР-4А. Рассмотрены вопросы применимости метода и погрешности измерения в зависимости от параметров пластин и источников света.

1. Введение

Скорость поверхностной рекомбинации (s) носителей тока наряду с объемным временем жизни существенно влияет на эффективность и быстродействие полупроводниковых приборов. Быстрый неразрушающий контроль величины s обеспечивают бесконтактные оптические методы, в которых образец возбуждается светом с длиной волны $\lambda_1 < hc/E_{\rm g}$, создающим избыточные свободные носители (h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, E_g — ширина запрещенной зоны). От их концентрации зависят такие характеристики кремния, как показатель преломления, коэффициент поглощения и излучательная способность, что позволяет оптически регистрировать величину, динамику и пространственное распределение концентрации носителей. Последняя в свою очередь зависит от рекомбинационных параметров, что позволяет определять их путем измерения пропускания [1-4], отражения [5,6] или теплового излучения (ТИ) кремния в области $\lambda_2 > hc/E_g$ [7,8], либо его фотолюминесценции в области $\lambda_1 < hc/E_g$ [9]. Как правило, измеряется зависимость интенсивности излучения (прошедшего, отраженного, испущенного) от времени после импульсного возбуждения или от частоты модуляции света при периодически модулированном возбуждении, из которой извлекаются значения s и объемного времени жизни ту. В случаях регистрации ТИ и фотолюминесценции источник зондирующего инфракрасного или микроволнового излучения не нужен. При этом отметим, что для непрямозонных полупроводников методы, основанные на модуляции ТИ, могут быть гораздно эффективнее, чем методы, основанные на фотолюминесценции [10,11].

В данной работе предлагается упрощенный метод измерения *s*, основанный на модуляции ТИ пластин в области прозрачности $\lambda_2 > hc/E_g$ под действием света из области собственного поглощения $\lambda_1 < hc/E_g$.

2. Исходные принципы

В области $\lambda_2 > hc/E_g$ поглощение фотонов кремнием обусловлено в основном взаимодействием со свободными носителями и фононами, при этом коэффициент поглощения свободными носителями k2 пропорционален их концентрации. При генерации светом избыточных носителей в исходно прозрачной кремниевой пластине толщиной d (так как $k_2 d \ll 1$, поглощением на фононах пренебрегаем) ее излучательная способность $\varepsilon = k_2 d$ возрастает на величину $\Delta \varepsilon = \Delta k_2 d$ (при $\Delta k_2 d \ll 1$, где Δk_2 — средний по толщине коэффициент поглощения излучения избыточными носителями). Согласно закону Кирхгофа, мощность ТИ пластины в области $\lambda_2 > hc/E_g$ возрастает при этом на $\Delta P = \Delta \varepsilon P_{bb} \approx \Delta k_2 dP_{bb}$, где Р_{bb} — мощность ТИ абсолютно черного тела. Это ТИ, избыточное по отношению к ТИ невозбужденного кремния, обусловлено внутризонными излучательными переходами избыточных носителей [12].

Величина ΔP определяется интегральным по толщине числом избыточных носителей (электронов и дырок, число которых мы полагаем одинаковым):

$$\Delta n_{\rm tot} = \frac{\Delta k_2 d}{\sigma_p + \sigma_n} = \frac{\Delta P}{P_{\rm bb}(\sigma_p + \sigma_n)},\tag{1}$$

где $\sigma_{p(n)}$ — сечения взаимодействия свободных дырок (электронов) с инфракрасными фотонами. В свою очередь величина Δn_{tot} зависит от скоростей рекомбинации носителей в объеме и на поверхности пластины. Зависимость Δn_{tot} от λ_1 была рассмотрена в работе [13] и использована в [14] для измерения *s* по спектру фотопроводимости. При $k_1 d \gg 1$ и $k_1 L \gg 1$, где L — биполярная диффузионная длина, число носителей приблизительно равно [14]

$$\Delta n_{\text{tot}} \approx I_1 (1 - R_1) \beta_1 L^2 \frac{1 + s/Dk_1}{D + sL \text{cth}(d/2L)}, \qquad (2)$$

где I_1 , R_1 и β_1 — плотность потока падающих фотонов, коэффициент отражения света от поверхности

[¶] E-mail: bogatyrenko@isp.kiev.ua



Рис. 1. Установка для измерения скорости поверхностной рекомбинации: 1 — лазерные диоды на радиаторе, 2 — модулятор светового потока, 3 — водяной фильтр, 4 — конденсатор, 5 — термостат с окнами из BaF₂, 6 — образец, 7 — нагреватель, 8 — фоторезистор на основе PbS, 9 — стеклянная пластина, 10 — ослабляющий фильтр, 11 — фотодиод.

пластины и квантовый выход внутреннего фотоэффекта соответственно; D — коэффициент биполярной диффузии носителей. Из (1) и (2) находим зависимость мощности ТИ избыточных носителей, приходящейся на один падающий фотон возбуждающего света, от длины волны света [8]:

$$\frac{\Delta P(\lambda_1)}{I_1} \approx \beta_1 d(1-R_1) L^2 \frac{1+s/Dk_1(\lambda_1)}{D+sL \operatorname{cth}(d/2L)} (\sigma_n + \sigma_p) P_{bb}.$$
(3)

При $d \gg L$ эта зависимость упрощается:

$$\frac{\Delta P(\lambda_1)}{I_1} \approx A \left(1 + s/Dk_1(\lambda_1)\right),\tag{4}$$

где A = const. Зависимость $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$, согласно (4), представляет собой прямую, отсекающую на оси $1/k_1$ отрезок длиной D/s. Практически полезным следствием этого является то, что для определения скорости *s* достаточно измерить отношение величин $\Delta P/I_1$ только для двух длин волн света, λ_1 и λ_{1l} (заметим, что аналогичный метод был предложен в [14] для измерения *s* по спектру фотопроводимости).

3. Методика

Для экспериментов использовались пластины монокристаллического кремния *n*-типа с удельным сопротивлением $\rho \approx 1.5$ кОм · см, толщиной 1.0 см и кремния *p*-типа с $\rho \approx 11$ кОМ · см, толщиной 0.7 см. Эффективное время жизни носителей при $T \approx 300$ К составляло 2 мс в пластине из *n*-Si и 1 мс в пластине из *p*-Si. Пластины полировались, затем измерялась скорость поверхностной рекомбинации по приведенной далее схеме. После этого пластины травились в течение 3 мин в СР-4А и измерения повторялись.

Схема эксперимента показана на рис. 1. В качестве источников монохроматического света использовались лазерные диоды с $\lambda_{1s} = 863$ нм и $\lambda_{1l} = 966$ нм. На этих длинах волн коэффициенты поглощения кремния при

T = 300 K, согласно [15], составляют 2850 и 2630 см⁻¹ соответственно и увеличиваются с ростом Т, поэтому неравенства $k_1 d \gg 1$ и $k_1 L \gg 1$ выполняются при комнатной и более высоких температурах. Свет модулировался механическим прерывателем, длительность импульсов и промежутков между ними составляла по 40 мс, что значительно больше времени жизни, поэтому условие стационарности концентрации носителей соблюдалось. Пластина располагалась в вакуумированном термостате с окнами из BaF₂, прозрачными до $\lambda \approx 12$ мкм, а ее температура *T* поддерживалась в диапазоне от 300 до 800 К. Свет лазерного диода с помощью конденсатора фокусировался на пластину через одно окно, ТИ пластины регистрировались через противоположное окно охлаждаемым фоторезистором из PbSe, чувствительным в диапазоне длин волн 3-5 мкм. Лазерные диоды последовательно устанавливались в передний фокус стеклянного конденсора, а интенсивность света контролировалась с помощью фотодиода и частично отражающей свет стеклянной пластинки. Для удобства токи лазерных диодов устанавливались такими, чтобы потоки фотонов, возбуждающие образец, были равны: $I_{1s}/I_{1l} = 1$. При этом условии скорость поверхностной рекомбинации, согласно (4), равна

$$s = D \frac{\frac{\Delta P(\lambda_{1s})}{\Delta P(\lambda_{1l})} - 1}{\frac{1}{k_1(\lambda_{1s})} - \frac{1}{k_1(\lambda_{1l})} \frac{\Delta P(\lambda_{1s})}{\Delta P(\lambda_{1l})}}.$$
 (5)

Зависимость k_1 от длины волны и температуры бралась из работы [15]. Коэффициент амбиполярной диффузии вычислялся по данным [16].

4. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости мощности ТИ избыточных носителей, нормированной на поток фотонов света и на максимумы зависимостей, в образцах *n*-Si и *p*-Si с механической полировкой от длины волны возбуждающего света при T = 230°C. Зависимости от длины волны света (кривые 1 и 2) измерялись с помощью лампы накаливания и монохроматора.

Максимум сигнала ТИ, соответствующий максимуму числа избыточных носителей, возникает по следующей причине. С одной стороны, при уменьшении λ_1 возрастает число поглощенных фотонов (вследствие роста коэффициента поглощения), что приводит к увеличению числа носителей. С другой стороны, с уменьшением λ_1 носители генерируются ближе к поверхности, на которую падает свет, где возрастает влияние поверхностных состояний, что приводит к уменьшению эффективного времени жизни и числа носителей.

На вставке к рис. 2 показаны соответствующие зависимости $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$, построенные в области $k_1L \gg 1$. Скорость поверхностной рекомбинации *s*, определенная по непрерывным зависимостям $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$ (см. вставку, кривые *I* и *2*), составила: в

пластине *n*-типа — $1.0 \cdot 10^4$ см/с, в пластине *p*-типа — $5.5 \cdot 10^4$ см/с. При измерениях с помощью двух лазерных диодов были получены следующие значения *s*: в пластине *n*-типа — $1.1 \cdot 10^4$ см/с, в пластине *p*-типа — $5.3 \cdot 10^4$ см/с. Как видно, результаты измерений *s* по линейному участку непрерывной зависимости $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$ и по данным, полученным с помощью двух лазерных диодов, почти совпадают.

После травления образцов в CP-4A скорость поверхностной рекомбинации измерялась с помощью двух лазерных диодов в тех же условиях. Она уменьшилась примерно на порядок и составила 2.6 · 10³ см/с для пластины из *n*-Si и 2.5 · 10³ см/с для пластины из *p*-Si, что согласуется с литературными данными по обработке в CP-4A.

Эксперимент показал, что описываемый метод чувствителен к технологическим воздействиям на поверхность кремния, а значит, может быть использован для контроля ее качества, например, в процессе производства солнечных элементов.

Уделим внимание погрешностям метода. Рассмотрим методическую погрешность, обусловленную нарушением исходных приближений метода, и случайную, обусловленную неточностью измерения интенсивностей света и ТИ.

Анализ показывает, что нарушение условий $k_1 d \gg 1$, $k_1 L \gg 1$ и $d \gg L$ приводит к заниженным значениям скорости *s*, при этом методическая погрешность тем выше, чем больше λ_1 . Так, при использовании света с $\lambda_1 > 870$ нм (лазерные диоды на основе GaAs и более узкозонных полупроводников) отклонение результатов,



Рис. 2. Нормированные зависимости сигналов теплового излучения пластин из *p*-Si (1) и *n*-Si (2) с механически полированными поверхностями от длины волны возбуждающего света при $T = 230^{\circ}$ C. На вставке — линейные аппроксимации зависимостей $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$ в области $\lambda_1 < 970$ нм (линии) и значения $\Delta P/I_1$, полученные с помощью лазерных диодов (точки). Данные на вставке нормированы на значения $\Delta P/I_1$ при $\lambda_1 = 966$ нм. Длины волн лазерных диодов отмечены на осях $1/k_1$ вертикальными линиями.



Рис. 3. Зависимость относительной погрешности определения *s* от относительной погрешности измерения величины $X = \Delta P(\lambda_{1s})/\Delta P(\lambda_{1l})$ при *s* = 10 (*l*), 10² (*2*), 10³ (*3*), 10⁴ (*4*) и 10⁵ см/с (*5*). Параметры для расчета: *T* = 300 K, *d* = 0.3 мм, $\tau_{\rm V} = 100$ мкс, $\lambda_{1s} = 863$ нм, $\lambda_{1l} = 966$ нм.

полученных по методу двух длин волн, от результатов, полученных с учетом нелинейности $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$ менее чем на 30%, достигается при $\tau_v > 100$ мкс и d > 1 мм. При возбуждении источниками видимого света методическая погрешность не превышает 10% при любых практически используемых d и τ_v .

Случайная погрешность измерения, наоборот, возрастает при уменьшении λ_1 . На рис. 3 представлены расчетные зависимости относительной погрешности определения *s* для пластин толщиной 300 мкм от относительной погрешности измерения величины $X = \Delta P(\lambda_{1s})/\Delta P(\lambda_{1l})$ при разных *s* (абсолютные погрешности величин *X* и *s* на рис. 3 обозначены как ΔX и Δs соответственно).

Как видно из рис. 3, наименьшая погрешность достигается при $s > 10^3$ см/с и возрастает при меньших значениях s. Это наглядно видно из вставки на рис. 2: линейный участок зависимости $\Delta P/I_1$ от $1/k_1$ при уменьшении s становится более горизонтальным, поэтому одинаковое смещение экспериментальных точек по вертикали приводит к большему изменению длины отрезка, отсекаемого прямой — продолжением этого участка на оси $1/k_1$.

5. Заключение

Таким образом, нами предложен и испытан бесконтактный метод измерения скорости поверхностной рекомбинации *s* в кремниевых пластинах. Метод основан на зависимости мощности теплового излучения кремния от длины волны возбуждающего света из области собственного поглощения, благодаря чему устраняется необходимость применения источников зондирующего излучения. Определение *s* по отношению сигналов теплового излучения при возбуждении светом двух длин волн сокращает время измерения, при этом связь *s* с экспериментально измеряемыми величинами выражается простой формулой, не содержащей подгоночных параметров. Наименьшая случайная погрешность измерения достигается при $s \approx 10^4 - 10^5$ см/с. Погрешность, обусловленная нарушением исходных приближений метода, не превышает 10% в широком диапазоне параметров пластин, если для возбуждения используется видимый свет. Метод может быть использован, например, в производстве кремниевых солнечных элементов.

Автор выражает благодарность проф. В.К. Малютенко (Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины) за полезные критические замечания при выполнении работы.

Список литературы

- [1] O. Palais, A. Arcary. J. Appl. Phys., 93, 4686 (2003).
- [2] F. Sanii, F.P. Giles, R.J. Schwartz, J.L. Gray. Sol. St. Electron., 35, 311 (1992).
- [3] F.X. Chen, R.Q. Cui, L. Xu, F. Irace, J. Meng, Z.X. Zhao, Z.B. Zhon. Semicond. Sci. Technol., 19, 959 (2004).
- [4] L. Sirleto, A. Irace, G. Vitale, L. Zeni. A. Cutolo. J. Appl. Phys., 93, 3407 (2003).
- [5] A.J. Sabbah, D.M. Riffe. J. Appl. Phys., 88, 6954 (2000).
- [6] A. Buczkowski, Z.J. Radzimski, G.A. Rozgonyi, F.J. Shimura. J. Appl. Phys., 69, 6495 (1991).
- [7] A. Salnick, A. Mandelis, C. Jean. Appl. Phys. Lett., 69, 2522 (1996).
- [8] V. Malyutenko, S. Chyrchyk. Appl. Phys. Lett., 89, 051 909 (2006).
- [9] D. Baek, S. Rouvimov, B. Kim, T.-C. Jo, D.K. Schroder. Appl. Phys. Lett., 86, 112 110 (2005).
- [10] V.K. Malyutenko, V.V. Bogatyrenko, O.Y. Malyutenko, D.R. Snyder, A.J. Huber, J.D. Norman. Proc. SPIE, 4818, 147 (2002).
- [11] V.K. Malyutenko, V.V. Bogatyrenko. Phys. Rev. B, 76, 113 201 (2007).
- [12] V.K. Malyutenko. Infr. Phys., 32, 291 (1991).
- [13] H.B. DeVore. Phys. Rev., 102, 86 (1956).
- [14] В.К. Субашиев, В.А. Петрусевич, Г.Б. Дубровский. ФТТ, 11(5), 1022 (1960).
- [15] K. Rajkanan, R. Singh, J. Shewchun. Sol. St. Electron., 22, 793 (1979).
- [16] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A.A. Quaranta. Sol. St. Electron., 20, 77 (1977).

Редактор Т.А. Полянская

Method of measurement of surface recombination velocity in silicon wafers by its thermal emission

V.V. Bogatyrenko

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

Abstract Experimental technique and background for hightemperature, all-optical measurements of surface recombination velocity in Si wafers by the thermal emission are presented. We show that the *s* value is easy to determine by measuring the ratio of two below-bandgap $(3-5\mu m)$ thermal emission signals stimulated by the above-bandgap (at wavelengths 863 and 966 nm) excitation of free carriers. The velocity values measured at 230°C were found to be on the order of 10^4 cm/s and 10^3 cm/s in polished and etched wafers respectively. The accuracy and possible applicability of the method are also considered.