# Измерение скорости поверхностной рекомбинации и объемного времени жизни в пластинах Si по кинетике избыточного теплового излучения

© В.В. Богатыренко, А.В. Зиновчук\*

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева 03028 Киев, Украина \* Житомирский государственный университет им. И. Франко Министерства образования и науки Украины, 10008 Житомир, Украина

(Получена 16 марта 2010 г. Принята к печати 29 апреля 2010 г.)

Представлен бесконтактный, неразрушающий метод измерений рекомбинационных параметров (скорость поверхностной рекомбинации, объемное и эффективное время жизни свободных носителей) в пластинах Si. Метод основан на анализе кинетики релаксации избыточного теплового излучения пластины за краем собственного поглощения Si ( $\lambda > 3$  мкм) при возбуждении коротким лазерным импульсом с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны Si. Представлены экспериментальные результаты для пластин толщиной 300 мкм и 2 мм, возбужденных лазерным излучением с длинами волн 0.96 и 1.06 мкм при температурах выше комнатной. Разделение поверхностной и объемной составляющих эффективного времени жизни проводится путем экстраполяции конечного участка кинетики релаксации избыточного теплового излучения с координатной осью у.

### 1. Введение

Эффективное время жизни носителей заряда ( $\tau_{\text{eff}}$ ) является важнейшим параметром пластин Si и приборов на их основе. Так как Si-электроника и оптоэлектроника в последние годы интенсивно развиваются, измерение и контроль этого параметра выходят на первый план. Было предложено множество методов измерения  $\tau_{\text{eff}}$ . Но, поскольку  $\tau_{\text{eff}}$  определяется не только объемными рекомбинационными свойствами (которые характеризуются объемным временем жизни  $\tau_{\text{b}}$ ), но и состоянием поверхности (которое характеризуется скоростью поверхностной рекомбинации S), только раздельное измерение объемных и поверхностных параметров является наиболее востребованным.

Для разделения поверхностной и объемной составляющих эффективного времени жизни использовались стационарные [1], фазочастотные [2] и кинетические [3,4] методики. Все эти методики основаны на решении одномерного уравнения диффузии в применении к свободным носителям, возбужденным лазерным излучением в полубесконечной пластине. Анализ кинетики релаксации концентрации фотогенерированных носителей после отключения возбуждения дает возможность разделить  $\tau_{\rm b}$ и S при выполнении двух независимых измерений на пластине, возбужденной двумя лазерами с разными длинами волн [5]. Дальнейшее рассмотрение показало, что разделение возможно также из одного измерения (одна длина волны лазера) путем сравнения экспериментальной кривой с теоретически рассчитанной [6,7]. Кинетика релаксации пространственно усредненной концентрации фотогенерированных носителей, как результат решения уравнения диффузии, аналитически может быть описана бесконечной суммой экспоненциально зависящих от времени величин, каждая из которых зависит от  $\tau_{\rm b}$  и S [8]. Однако, как показал детальный анализ предельных свойств решения, величина S может быть измерена независимо от  $\tau_{\rm b}$ , используя линейную экстраполяцию конечного участка кинетики релаксации.

Микроволновое отражение/поглощение и инфракрасное поглощение — наиболее часто используемые физические подходы для экспериментального контроля пространственно усредненной концентрации фотогенерированных носителей. Они являются "pump-probe" подходами, требующими два источника излучения: соответственно для генерации неравновесных носителей и для их зондирования. Как следствие, поточный мониторинг рекомбинационных свойств пластин Si в процессе изготовления приборов является проблематичным.

В данной работе представлена методика измерения, не требующая источника зондирующего излучения. Принцип работы метода заключается в возможности контролировать среднюю концентрацию фотогенерированных носителей путем измерения теплового излучения в спектральной области за краем собственного поглощения Si.

#### 2. Физическое обоснование метода

Физика метода состоит в следующем. Рассмотрим пластину Si, находящуюся при некоторой температуре *T* выше комнатной. Процесс фотогенерации свободных носителей приводит к возрастанию излучательной способности пластины ( $\Delta \varepsilon$ ) в спектральной области за краем собственного поглощения Si, где основным механизмом оптического поглощения является поглощение на свободных носителях. Это, в свою очередь, приводит к возникновению избыточного теплового излучения в указанной спектральной области, причем его мощность будет равна  $\Delta P = \Delta \varepsilon P_{bb}$  (где  $P_{bb}$  — мощность излучения черного тела при температуре *T*) [9,10]. При

63

выполнении условия  $\alpha_{\rm fc} d \ll 1$  (где  $\alpha_{\rm fc}$  — коэффициент поглощения свободными носителями, а d — толщина пластины) возрастание излучательной способности за счет фотогенерации будет равно

$$\Delta \varepsilon = \int_{-d/2}^{d/2} \Delta \alpha_{\rm fc}(x) dx$$

Учитывая то, что коэффициент поглощения свободными носителями связан с их концентрацией (n) в пластине как  $\alpha_{\rm fc} = (\sigma_n + \sigma_p)n$ , получаем

$$\Delta \varepsilon = (\sigma_n + \sigma_p) \int_{-d/2}^{d/2} \Delta n(x) dx = (\sigma_n + \sigma_p) d\Delta n_{\rm av},$$

где  $\sigma_{n,p}$  — сечения поглощения электронов и дырок,  $\Delta n_{av}$  — среднее по толщине пластины значение концентрации фотогенерированных носителей. Таким образом, величина мощности избыточного теплового излучения прямо пропорциональна среднему значению концентрации фотогенерированных носителей ( $\Delta n_{av}$ ):

$$\Delta P = (\sigma_n + \sigma_p) d\Delta n_{\rm av} P_{\rm bb}.$$

Из этого следует, что с помощью измерений мощности избыточного теплового излучения можно контролировать модуляцию концентрации фотогенерированных носителей.

В работе [8] показано, что кинетика релаксации средней концентрации носителей, генерированных коротким (в виде  $\delta$ -функции) лазерным импульсом в полубесконечной пластине, описывается зависимостью:

$$\Delta n_{\rm av}(t) = \sum_{k} B_k b_k \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau_{\rm b}} + a_k^2 D\right) t\right] \frac{\sin z_k}{z_k}, \quad (1)$$

где

$$z_k = \frac{a_k d}{2}, \quad b_k = -\frac{Da_k \cos z_k + S \sin z_k}{Da_k \sin z_k - S \cos z_k},$$

D — коэффициент диффузии,  $\tau_b$  — объемное время жизни носителей заряда. Константы  $a_k$  определяются из граничных условий для уравнения диффузии:

$$a_k d = 2 \operatorname{arctg}\left(\frac{S}{Da_k}\right) + k\pi.$$
 (2)

В данном случае считалось, что скорость рекомбинации (S) на обеих гранях одинаковая. Коэффициенты  $B_k$ определяются из начального условия, которое представляет собой начальное ( $\Delta n(x, t = 0)$ ) пространственное распределение концентрации фотогенерированных носителей с учетом многократного отражения возбуждающего излучения от поверхностей образца.  $B_k$  зависят от коэффициента поглощения возбуждающего излучения  $\alpha(\lambda)$ , коэффициентов отражения от граней пластины, толщины d, констант  $a_k$  и мощности возбуждающего излучения. Выражения для коэффициентов  $B_k$  приведены в работе [8].

Как видно из (1), зависимость  $\Delta n_{av}$  от времени состоит из бесконечного числа слагаемых, каждое из которых представляет экспоненциально спадающую функцию. Анализ уравнения (2) показывает, что с возрастанием номера k величина констант  $a_k$  быстро увеличивается. Это, в свою очередь, означает, что с возрастанием времени (t) влияние слагаемых с большими значениями номера k станет пренебрежимо малым. Таким образом, в начальную часть зависимости (1) вносят вклад все экспоненциальные слагаемые, тогда как при  $t \to \infty$  зависимость представляется одной экспонентой с постоянной времени, равной эффективному времени жизни носителей заряда ( $\tau_{eff}$ ):

$$\frac{1}{\tau_{\rm eff}} = \frac{1}{\tau_{\rm b}} + a_1^2 D. \tag{3}$$

Неравномерность поглощения возбуждающего излучения приводит к тому, что в начальный момент времени концентрация фотогенерированных носителей возле освещенной поверхности больше, чем возле противоположной поверхности. Как следствие, носители начинают диффундировать от освещенной поверхности в глубь пластины. Параллельно с этим процессом происходит также и их рекомбинация. Поэтому начальный участок кинетики релаксации средней концентрации фотогенерированных носителей обусловлен не только процессами рекомбинации, но также и процессом диффузии носителей от освещенной поверхности (каждая экспоненциальная слагаемая в (1) вносит свой вклад). Это приводит к тому, что полулогарифмический наклон начальной части кинетики изменяется во времени. Диффузия происходит до тех пор, пока пространственное распределение носителей по толщине пластины не примет своего стационарного вида. Начиная с этого момента, спадание концентрации фотогенерированных носителей проходит с независимым от времени наклоном, который определяется постоянной во всей пластине временной константой, равной  $\tau_{\rm eff}$ .

Рассмотрим нормированную кинетику релаксации средней концентрации фотогенерированных носителей:  $\Delta n_{\rm norm}(t) = \Delta n_{\rm av}(t) / \Delta n_{\rm av}(0)$ . Согласно выше сказанному, в полулогарифмическом масштабе конечный участок зависимости  $\Delta n_{\text{norm}}(t)$  будет линейным. Прямая, которая экстраполирует этот линейный участок, пересекает ось ординат в точке у<sub>i</sub>. В работе [7] показано, что величина отрезка  $\delta$  (рис. 1) на оси ординат между точками y = 1и уі не зависит от объемного времени жизни в пластине, а является функцией только скорости поверхностной рекомбинации S. По известным параметрам пластины Si, таким как коэффициент диффузии D, толщина d, коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$ , из (1)-(3) можно численно рассчитать функцию  $S(\delta)$ . Это дает возможность определить скорость поверхностной рекомбинации из кинетики релаксации мощности избыточного теплового излучения за краем собственного поглощения Si и численно рассчитанной зависимости  $S(\delta)$ . Отметим, что для вычисления функции  $S(\delta)$  используется нормированная зависимость средней концентрации фотогенерированных носителей от времени, что дает возможность проводить экспериментальные измерения кинетики релаксации мощности избыточного теплового излучения в относительных единицах.

## 3. Методика

Для экспериментов использовались пластины из монокристаллического Si *p*-типа. Удельное сопротивление кристаллов  $\rho_p \approx 3200 \text{ Om} \cdot \text{сm}$ , исходное объемное время жизни в слитке  $\tau_b \approx 500 \text{ мкс}$ . Пластины вырезались из слитков в виде параллелепипедов, толщина которых после обработки поверхности (шлифовка и полировка) составляла соответственно  $d_1 = 2 \text{ мм}$  и  $d_2 = 300 \text{ мкм}$ .

Использованная нами экспериментальная установка для измерения временной зависимости мощности избыточного теплового излучения схематически представлена на вставке к рис. 1, а (установка была собрана в Институте физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАНУ, Киев, Украина). В качестве источников возбуждения использовались лазерные диоды на длинах волн  $\lambda_1 = 0.96$  мкм и  $\lambda_2 = 1.06$  мкм. Возбуждающее излучение направлялось на поверхность образца, который размещался в нагревателе для поддержания постоянной температуры выше комнатной. Так как задача о диффузии-рекомбинации свободных носителей рассматривалась в одномерной постановке, поперечный размер лазерного пятна на освещенной грани был в несколько раз больше толщины пластины. Избыточное тепловое излучение, выходящее из тыльной поверхности пластины, измерялось в широком спектральном диапазоне (3-12 мкм) с помощью охлаждаемого СdHgTe-фотодетектора. Сигнал с фотоприемника подавался на вход аналого-цифрового преобразователя, где он оцифровывался и сохранялся для дальнейшей обработки. Мощность возбуждающего лазерного излучения выбиралась из условия соблюдения низкого уровня фотоинжекции для обеспечения неравенства  $\alpha_{\rm fc} d \ll 1$ . Также для использования приведенной выше методики измерения S и т<sub>b</sub> длительность возбуждающего импульса должна быть достаточно короткой (намного меньше эффективного времени жизни носителей). В наших экспериментах она составляла ~ 100 нс.

## 4. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *а* представлена кинетика релаксации избыточного теплового излучения пластины *p*-Si толщиной 2 мм при T = 373 К. Как видно, с увеличением длины волны возбуждающего лазерного излучения (с уменьшением коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$ ) величина отрезка  $\delta$  уменьшается:  $\delta_1 = 0.136$  для  $\lambda_1 = 0.96$  мкм и  $\delta_2 = 0.44$  для  $\lambda_2 = 1.06$  мкм. При



**Рис. 1.** Кинетика релаксации избыточного теплового излучения пластин Si толщиной 2 мм (a) и 300 мкм (b) при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 0.96 и 1.06 мкм при температуре T = 373 К. На вставке — схема эксперимента: I — источник возбуждения, 2 — нагреватель, 3 — образец, 4 — фотоприемник.

 $\alpha(\lambda) \to 0$  в пластине будет происходить однородное поглощение и, таким образом, процесс диффузии носителей от освещенной грани исключается. В этом случае кинетика релаксации носителей будет описываться только эффективным временем жизни и величина отсечки  $\delta \rightarrow 0$ . В обратном случае, при увеличении  $\alpha(\lambda)$ , количество инжектированных носителей возле освещенной поверхности значительно возрастает. Поэтому наряду с рекомбинацией влияние на кинетику релаксации средней концентрации фотогенерированных носителей заряда (а значит, и на избыточное тепловое излучение) будет оказывать процесс диффузии от поверхности, что и приводит к увеличению полулогарифмического наклона начальной части кинетики и возрастанию величины отрезка δ. Со временем диффузия от освещенной поверхности прекращается (как видно из рис. 1, а, в нашем случае это происходит при t > 100 мкс) и процесс релаксации при всех  $\alpha(\lambda)$  представляется только одной экспонентой с постоянной времени, равной эффективному времени жизни носителей заряда. Экспериментальные значения эффективного времени жизни носителей, определенные по наклону конечного участка кинетики релаксации избыточного теплового излучения, составляют соответственно 154 мкс для  $\lambda_1 = 0.96$  мкм и 162 мкс для  $\lambda_2 = 1.06$  мкм.

Для определения скорости поверхностной рекомбинации необходимо знать коэффициенты поглощения на длинах волн возбуждающего лазерного излучения ( $\alpha(\lambda_1)$ ) и  $\alpha(\lambda_2)$ ) и коэффициент диффузии носителей заряда D. Нами использовались спектральные зависимости  $\alpha(\lambda)$ , представленные в работе [11]. Коэффициент диффузии (биполярный) пересчитывался исходя из известных [12] подвижностей электронов и дырок. Так как величина отрезка  $\delta$  не зависит от объемного времени жизни, скорость поверхностной рекомбинации однозначно определяется из численно рассчитанной зависимости  $S(\delta)$ при соответствующих параметрах и температуре (в нашем случае T = 373 K) пластины. На рис. 2, *а* показаны такие зависимости для пластин толщиной  $d_1 = 2$  мм и  $d_2 = 300$  мкм. При этом для коэффициентов поглощения и коэффициента диффузии использовались следующие значения:  $\alpha(\lambda_1) = 299 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ,  $\alpha(\lambda_2) = 43.5 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ,  $D = 18 \, {\rm cm}^2/{\rm c}$ . Экспериментально определенным величинам  $\delta_1$  и  $\delta_2$  соответствуют следующие значения S:  $7.08 \cdot 10^3$  см/с для  $\lambda_1 = 0.96$  мкм и  $7.8 \cdot 10^3$  см/с для λ<sub>2</sub> = 1.06 мкм. Известные значения скорости поверхностной рекомбинации и эффектного времени жизни дают возможность из соотношения (3) также оценить и объемное время жизни в образцах: при измерениях лазером с  $\lambda_1 = 0.96$  мкм  $\tau_b = 448$  мкс, а при использовании лазера с  $\lambda_2 = 1.06$  мкм  $\tau_b = 562$  мкс.

На рис. 1, *b* показана кинетика релаксации избыточного теплового излучения полированных пластин Si толщиной 300 мкм. Для этой толщины и длины волны  $\lambda_2 = 1.06$  мкм расчетные зависимости  $S(\delta)$  показывают, что при изменении S от 10 до  $10^4$  см/с величина  $\delta$  изменяется всего от 1 до 0.91. Поэтому измерения скорости поверхностной рекомбинации, проведенные лазером с  $\lambda_2 = 1.06$  мкм, представляются проблематичными. Для длины волны  $\lambda_1 = 0.96$  мкм соответствующее изменение  $\delta$  составляет от 1 до 0.6. Чем меньше толщина пластины, тем более коротковолновый лазер нужно использовать в качестве возбуждающего источника. Измерения, проведенные лазером с  $\lambda_1 = 0.96$  мкм, дают следующие рекомбинационные параметры пластины:  $\tau_{\rm eff} = 6.55$  мкс,  $S = 6.69 \cdot 10^3$  см/с,  $\tau_{\rm b} = 404$  мкс.

На рис. 2, *b* показана зависимость относительной погрешности определения скорости поверхностной рекомбинации от относительной погрешности измерения величины  $\delta$  в пластинах с толщиной 300 мкм при возбуждении излучением с длиной волны 0.96 мкм. Минимальная погрешность реализуется в диапазоне изменения *S* от 10<sup>3</sup> до 10<sup>4</sup> см/с. Это делает предлагаемую методику перспективной для контроля скорости поверхностной рекомбинации в солнечных Si-элементах. Как известно, скорость поверхностной рекомбинации на передней



**Рис. 2.** a — расчетные зависимости  $S(\delta)$  для пластин Si разной толщины d, возбужденных излучением с разными длинами волн  $\lambda$  при T = 373 K: I - d = 2 мм,  $\lambda = 0.96$  мкм; 2 - d = 2 мм,  $\lambda = 1.06$  мкм; 3 - d = 300 мкм,  $\lambda = 0.96$  мкм; 4 - d = 300 мкм,  $\lambda = 1.06$  мкм. b — зависимости относительной погрешности определения скорости поверхностной рекомбинации от относительной погрешности измерения величины  $\delta$  при T = 373 K, d = 300 мкм,  $\lambda = 0.96$  мкм и разных значениях S, см/с:  $I - 10^2$ ,  $2 - 5 \cdot 10^2$ ,  $3 - 10^3$ ,  $4 - 2 \cdot 10^3$ ,  $5 - 5 \cdot 10^3$ ,  $6 - 10^4$ .

поверхности солнечного элемента приводит к существенному уменьшению эффективности преобразования энергии при  $S > 10^3$  см/с, тогда как при  $S < 10^3$  см/с эффективность очень слабо зависит от S [13]. Поэтому наиболее востребованными для солнечных элементов являются корректные измерения скорости поверхностной рекомбинации  $S > 10^3$  см/с. При  $10^3 < S < 10^4$  см/с и относительной погрешности измеряемой величины  $\Delta\delta/\delta < 5\%$  величина  $\Delta S/S$  не превышает 50%. Оценки показывают, что погрешность измерения скорости поверхности поверхностной рекомбинации уменьшается как при увеличении коэффициента поглощения возбуждающего излучения. Например, для пластин толщиной 2 мм при условиях  $\lambda = 0.96$  мкм,  $5 \cdot 10^2 < S < 10^4$  см/с и  $\Delta\delta/\delta < 5\%$  отно-

сительная погрешность  $\Delta S/S$  не превышает 12%. Погрешность определения объемного времени жизни ( $\tau_b$ ) больше, чем погрешность определения S. Она зависит от того, насколько сильно отличаются между собой величины  $\tau_{\rm eff}$  и  $(a_1^2D)^{-1}$ .

Кроме случайной погрешности, которая возникает непосредственно в процессе измерений мощности избыточного теплового излучения, следует также учитывать и методическую погрешность, обусловленную неточностью выбора исходных параметров (толщина пластины, коэффициент диффузии и коэффициент поглощения) и нарушением условий применения метода. Например, нарушение неравенства  $\alpha_{fc} d \ll 1$  приводит к завышенным значениям скорости рекомбинации. Причем чем больше длина волны возбуждающего излучения, тем больше методическая погрешность.

## 5. Заключение

Таким образом, нами представлена методика измерения рекомбинационных параметров в Si-пластинах с помощью анализа кинетики релаксации избыточного теплового излучения пластины за краем собственного поглощения Si при возбуждении коротким лазерным импульсом с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны Si. Данный метод не требует добавочного источника излучения для зондирования фотогенерированных свободных носителей и, как следствие, он более подходит для поточного контроля рекомбинационных параметров на разных стадиях производства Si-приборов (в частности, солнечных элементов). Еще одним важным преимуществом метода является возможность определения скорости поверхностной рекомбинации, а также эффективного и объемного времени жизни из одного измерения. Метод применим как для толстых (толщина больше диффузионной длины), так и для тонких пластин. Важно отметить также возможность определения скоростей поверхностной рекомбинации на обеих гранях пластины из двух измерений кинетики избыточного теплового излучения при облучении последовательно передней и задней поверхностей пластины.

Авторы выражают благодарность В.К. Малютенко и А.В. Саченко (Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАНУ) за полезные критические замечания и помощь при проведении работы.

### Список литературы

- V. Malyutenko, S. Chyrchyk. Appl. Phys. Lett., 89, 051 909 (2006).
- [2] A. Salnick, A. Mandelis, C. Jean. Appl. Phys. Lett., 69, 2522 (1996).
- [3] L. Sirleto, A. Irace, G. Vitale, L. Zeni, A. Cutolo. J. Appl. Phys., 93, 3407 (2003).
- [4] K. Luke, L. Cheng. J. Appl. Phys., 61, 2282 (1987).

- [5] A. Buczkowski, Z. Radziminski, G. Rosgonyi, F. Shimura. J. Appl. Phys., 69, 6495 (1991).
- [6] F.X. Chen, R.Q. Cui, L. Xu, F. Irace, J. Meng, Z.X. Zhao, Z.B. Zhou. Semicond. Sci. Technol., 19, 959 (2004).
- [7] A. Buczkowski, Z. Radziminski, G. Rosgonyi, F. Shimura. J. Appl. Phys., 72, 2873 (1992).
- [8] G.S. Kousik, Z.G. Ling, P.K. Ajmera. J. Appl. Phys., 72, 141 (1992).
- [9] V.K. Malyutenko, K.V. Michailovskaya, O. Yu. Malyutenko, V.V. Bogatyrenko, D.R. Snyder. IEE Proc.: Optoelectron., 150, 391 (2003).
- [10] V. Malyutenko, O. Malyutenko, V. Bogatyrenko, S. Chyrchyk, J. Kircher, R. Murrer, D. Snyder. Proc. SPIE, 5408, 118 (2004).
- [11] K. Rajkanan, R. Singh, J. Shewchun. Sol. St. Electron., 22, 793 (1979).
- [12] C. Jacoboni, C. Canali, G. Ottaviani, A.A. Quaranta. Sol. St. Electron., 20, 77 (1977).
- [13] J. Nelson. *The physics of solar cells* (Imperial College Press, UK, 2003).

Редактор Т.А. Полянская

## Measurement of surface recombination velocity and bulk lifetime in Si wafers by transient behavior of excess thermal emission

V.V. Bogatyrenko, A.V. Zinovchuk\*

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine 03028 Kyiv, Ukraine \* Ivan Franko Zhytomyr State University, Ministry of Education and Science of Ukraine, 10008 Zhytomyr, Ukraine

**Abstract** A contactless, nondestructive technique for measurements of recombination parameters (surface recombination velocity, bulk and effective lifetime of free carriers) in Si wafers. Technique is based on the analysis of below-bandgap ( $\lambda > 3 \mu m$ ) excess thermal emission decay after above-bandgap laser pulse excitation. The experimental results for wafers thickness 300  $\mu m$  and 2 mm, excited by laser radiation with wavelengths  $0.96 \mu m$  and  $1.06 \mu m$  are presented at above room temperature. The surface and bulk components of effective lifetime are separated by extrapolating the tail part of excess thermal emission decay to the *y* coordinate axis.