

Квадратичная рекомбинация в кремнии и ее влияние на объемное время жизни

© А.В. Саченко[¶], А.П. Горбань, В.П. Костылев, И.О. Соколовский

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

(Получена 17 мая 2006 г. Принята к печати 5 сентября 2006 г.)

Из сравнения теоретического выражения для зависимости эффективного объемного времени жизни от уровня легирования с экспериментальной зависимостью найден коэффициент безызлучательной экситонной рекомбинации по механизму Оже с участием глубоких центров в кремнии n -типа проводимости. Показано, что данный механизм определяет объемное время жизни в кремнии при уровнях легирования порядка или больше 10^{16} см^{-3} и проявляется тем сильнее, чем меньше объемное время жизни при низком уровне легирования τ_{v0} . Получены расчетные зависимости биполярной длины диффузии в n -кремнии от уровня легирования, параметром которых является величина τ_{v0} .

PACS: 71.55 Cn, 72.20 Jv

1. Введение

Хорошо известно, что при больших, например, лазерных уровнях возбуждения в кремнии начинают проявляться нелинейные механизмы рекомбинации, в частности квадратичная рекомбинация и межзонная рекомбинация Оже [1]. До 1987 г. считалось, что квадратичная рекомбинация в кремнии связана только с излучательной межзонной рекомбинацией, в частности указанная точка зрения изложена в существующих монографиях и учебниках (см., например, [2]). В работах [3–5] было показано, что в кремнии при определенных условиях может проявляться квадратичная рекомбинация, связанная с безызлучательной рекомбинацией экситонов по механизму Оже с участием глубоких рекомбинационных центров. С одной стороны, при возбуждении электронно-дырочных пар часть их связывается в экситоны и, поскольку концентрация экситонов пропорциональна произведению концентраций неравновесных электронов и дырок, при достаточно высоких уровнях возбуждения или легирования она оказывается большой даже при комнатной температуре. С другой стороны, расстояние между дыркой и электроном в экситоне, равное по порядку величины борновскому радиусу экситона в кремнии, настолько мало, что при этом существенно возрастает вероятность оже-процесса. Вследствие этого в кремнии при комнатных температурах вероятность безызлучательной рекомбинации экситонов по механизму Оже с участием глубоких рекомбинационных центров в определенном диапазоне уровней возбуждения или легирования будет преобладать по сравнению с вероятностями рекомбинации Шокли–Рида–Холла, излучательной рекомбинации и межзонной рекомбинации Оже.

В работе [5] путем теоретической подгонки зависимости обратного времени жизни в кремнии от уровня возбуждения к соответствующим экспериментальным зависимостям были определены коэффициенты квадра-

тичной рекомбинации (A) в кремнии для образцов с большим диапазоном исходных объемных времен жизни (τ_v). Коэффициент корреляции при подгонке лежал в пределах от 0.97 до 0.99, а относительная погрешность определения параметра квадратичной рекомбинации не превышала 60%. Было показано, в частности, что для кремния n -типа проводимости имеет место корреляция между объемным временем жизни при малых уровнях легирования τ_{v0} и коэффициентом квадратичной рекомбинации A . Это позволило при использовании предположения о том, что поверхностная рекомбинация минимизирована и не влияет на эффективное время жизни при больших уровнях возбуждения, оценить величину коэффициента безызлучательной экситонной рекомбинации по механизму Оже с участием глубоких рекомбинационных центров (A_x) и ее взаимосвязь с объемным временем жизни Шокли–Рида–Холла (τ_{v0}). В указанном предположении для n -кремния при комнатной температуре было получено $A_x \approx 2.7 \cdot 10^{-16} / \tau_{v0} \text{ см}^3/\text{с}$.

В экспериментах по определению эффективного времени жизни при высоких уровнях возбуждения, как правило, использовались образцы термически окисленного кремния с минимальной плотностью поверхностных состояний. Это позволяло получать в указанных образцах значения скорости поверхностной рекомбинации S порядка или меньше 10 см/с [6,7]. На первый взгляд, при таких величинах S можно пренебречь ее влиянием на эффективное время жизни в образце. Однако, как было показано в работе [8], в случае образцов кремния с термическим окислом кремния, в котором встроен положительный заряд, величина S линейно растет при реализации нелинейного уровня возбуждения, когда концентрация избыточных электронно-дырочных пар Δn превышает концентрацию равновесных электронов n_0 , в области уровней возбуждения, актуальных для проявления квадратичной рекомбинации. Тогда в случае, когда $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а $\Delta n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, величина S может составлять сотни см/с и ее вклад в коэффициент квадратичной рекомбинации может стать сопоставимым с

[¶] E-mail: Sachenko@inbox.ru

вкладом безызлучательной экситонной рекомбинации по механизму Оже с участием глубоких рекомбинационных центров.

Решение проблемы точного определения параметра квадратичной рекомбинации, связанного с безызлучательной экситонной рекомбинацией, при температурах $T \approx 300$ К важно не только для случая большого уровня возбуждения, но и при условии достаточно сильного легирования. В данной работе, с одной стороны, для уточнения значения параметра квадратичной рекомбинации, связанной с безызлучательной рекомбинацией экситонов по механизму Оже с участием глубоких рекомбинационных центров, проведено сравнение расчетных зависимостей для эффективного времени жизни в кремнии τ_{eff} , учитывающего различные механизмы рекомбинации, с экспериментальными зависимостями τ_{eff} от уровня легирования. С другой стороны, обращается внимание на то обстоятельство, что предлагаемая интерпретация позволяет по-новому объяснить механизм влияния уровня легирования (и уровня возбуждения) на эффективное время жизни в кремнии в области уровней легирования и возбуждения, актуальных для работы кремниевых полупроводниковых приборов, в частности фотодетекторов и солнечных батарей.

2. Определение параметра квадратичной рекомбинации

Нами проводилось сопоставление расчетных зависимостей вида

$$\tau_{\text{eff}} = \left[\frac{1}{\tau_{v0}} + A_i n + \frac{B_{x0} n}{\tau_{v0}} M(n) + (C_{n\infty} n^2 + G n^{3/2}) \right]^{-1},$$

использованных в работе [5], с экспериментальными зависимостями объемного времени жизни от уровня легирования, приведенными в работе [9] и аппроксимированными эмпирической формулой

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau_{v0}}{1 + n/n_x}. \quad (2)$$

Здесь n — концентрация электронов в образце, $A_i = 4.63 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ [10] — коэффициент излучательной рекомбинации в кремнии, $M(n) = B_x(n)/B_{x0}$, $B_x(n)$ и B_{x0} — соответственно коэффициенты безызлучательной экситонной рекомбинации при произвольных и малых уровнях легирования, имеющие размерность см^3 , $C_{n\infty} = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ — коэффициент межзонной рекомбинации Оже для электронов в кремнии в пределе больших уровней легирования, $G = 2.5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^4.5/\text{с}$, n_x — характеристическая концентрация электронов. Отметим, что между параметрами A_x и B_x экситонной безызлучательной рекомбинации справедливо соотношение $A_x = B_x/\tau_{v0}$.

Первое слагаемое в квадратных скобках (1) описывает рекомбинацию Шокли-Рида-Холла, второе — излучательную рекомбинацию, третье — безызлучательную

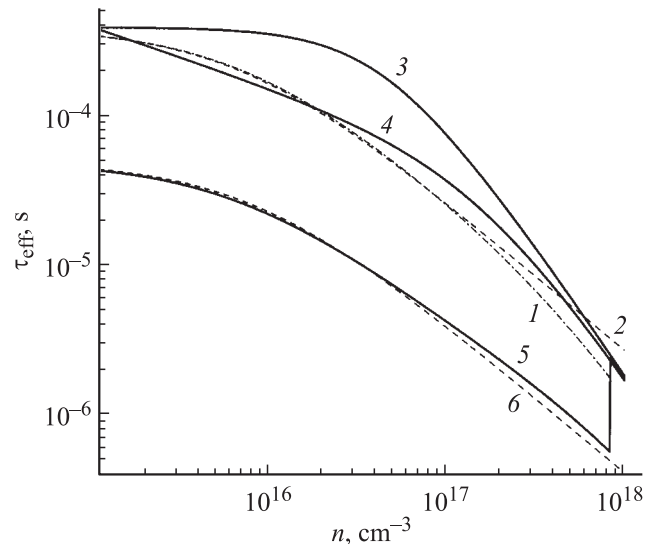


Рис. 1. Зависимости объемного эффективного времени жизни в кремнии n -типа проводимости от уровня легирования при $T = 300$ К. Расчетные параметры: $C_{n\infty} = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$; $\tau_{v0} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ (1-4), $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ (5, 6).

экситонную рекомбинацию и последнее — межзонную рекомбинацию Оже. Выражение (1) справедливо в предположении, что все перечисленные механизмы рекомбинации действуют параллельно.

Следуя работе [11], можно записать при температуре $T = 300$ К

$$M(n) = \exp \left\{ -0.567 \left[1 - \left(1 - \left(\frac{n}{n_m} \right)^{1/2} \right)^2 \right] \right\} \quad \text{при } n < n_m$$

и

$$M(n) = 0 \quad \text{при } n \geq n_m, \quad (3)$$

где $n_m = 9.56 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — концентрация носителей заряда, при которой происходит экситонный переход Мотта.

На рис. 1 приведены зависимости объемного эффективного времени жизни τ_{eff} от уровня легирования, построенные по расчетной формуле (1) (кривая 1) и по эмпирической формуле (2), описывающей результаты экспериментальных измерений при $n_x = 7.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\tau_{v0} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ (кривая 2). Кривая 1 построена при использовании следующих параметров: $A_i = 4.63 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ [10], $\tau_{v0} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ [9], $B_{x0} = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$. Как видно из рис. 1, при таком значении B_{x0} расчетная зависимость τ_{eff} от уровня легирования, описываемая выражением (1), наилучшим образом согласуется с экспериментальной кривой при изменении уровня легирования на 3 порядка, от 10^{15} до 10^{17} см^{-3} . При более высоких уровнях легирования теоретическая зависимость идет ниже зависимости, описываемой эмпирической формулой (2), что связано со значительным вкладом межзонной рекомбинации Оже. Следует отметить, что зависимость τ_{eff} от уровня легирования, построенная с использованием выражения

вида (1), не учитывающего безызлучательную экситонную рекомбинацию, т.е. в котором опущено третье слагаемое, но учитывающего излучательную рекомбинацию и межзонную рекомбинацию Оже (см. кривую 3), вообще не согласуется с экспериментальной зависимостью. Наконец, при построении кривой 4 использовано соотношение

$$\tau_{\text{eff}} = \left[\frac{1}{\tau_{v0}} \left(\frac{n}{n_{x1}} \right)^{0.4} + (C_{n\infty} n^2 + G n^{3/2}) \right]^{-1}, \quad (4)$$

где первое слагаемое в квадратных скобках соответствует эмпирической аппроксимации для зависимости объема времени жизни от уровня легирования, используемой в программе PC1D, $n_{x1} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а второе слагаемое учитывает межзонную рекомбинацию Оже. Как видно из рисунка, выражение (4) также удовлетворительно описывает зависимость эффективного времени жизни электронов в кремнии от уровня легирования, однако здесь „за кадром“ остается физическая причина уменьшения τ_{eff} в диапазоне $10^{15} < n < 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

При времени $\tau_{v0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, что на порядок меньше экспериментальных значений, приведенных в работе [9], расчетная зависимость (1) может быть согласована с эмпирической зависимостью (2) при небольшом изменении величины n_x ($n_x = 8.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и особенно важно, что в данном случае согласие между расчетной зависимостью (1) и эмпирической зависимостью (2) имеет место при изменении концентрации электронов на 3 порядка (от 10^{15} до 10^{18} см^{-3}) (см. кривые 5 и 6).

Таким образом, как следует из приведенных результатов, существует диапазон уровней легирования, в котором определяющий вклад в объемную рекомбинацию в кремнии при комнатных температурах вносит безызлучательная экситонная рекомбинация по механизму Оже с участием глубокого центра. Чем меньше величина объемного времени жизни при малых уровнях легирования, тем шире этот диапазон, тем сильнее уменьшение объемного времени жизни вследствие данного механизма рекомбинации и тем до больших уровней легирования остается доминирующим указанный механизм рекомбинации.

С учетом приведенных выше данных необходимо уточнить результаты работы [5] по определению параметра квадратичной рекомбинации A . В частности, превышение полученной величины по сравнению со значением $1.4 \cdot 10^{-16} / \tau_v \text{ см}^3/\text{с}$ можно объяснить сопоставимым вкладом поверхностной рекомбинации в суммарный коэффициент квадратичной рекомбинации. Величину скорости поверхностной рекомбинации S можно оценить, используя выражение

$$\frac{2S}{nd} = A_s \approx A - \frac{B_{x0}}{\tau_{v0}}, \quad (5)$$

где A — суммарная величина параметра квадратичной рекомбинации, A_s — та ее часть, которая определяется поверхностной рекомбинацией.

Выражение (5) справедливо для случая, когда толщина кремниевой пластины d меньше биполярной длины диффузии, на обеих поверхностях пластины имеются слои термического окисла, а величина Δl превышает n . Используя, например, для образца кремния данные работы [12] — $A = 1.3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $\tau_{v0} \approx 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, $d = 300 \text{ мкм}$ и $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, получаем $S \approx 13 \text{ см}/\text{с}$, что совпадает с приведенными выше значениями.

3. Межзонная рекомбинация Оже

Обсудим далее зависимость коэффициента межзонной рекомбинации Оже для электронов от уровня легирования, использованную в уравнении (1). Она была получена в работе [5] при анализе экспериментальных данных, приведенных в работе [13]. Экспериментально наблюдается увеличение коэффициента межзонной рекомбинации Оже для электронов при низких уровнях легирования и возбуждения. Это увеличение объяснено в работе [13] наличием пространственной корреляции в распределении двух электронов и одной дырки, необходимых для акта рекомбинации Оже, обусловленной их кулоновским взаимодействием. Чем меньше средняя концентрация электронов, тем больше роль этого эффекта и тем сильнее возрастает коэффициент Оже для электронов при низких уровнях легирования. В ряде работ (см., например, [14,15]) участок достаточно сильного изменения коэффициента межзонной рекомбинации Оже для электронов в кремнии описывался степенной зависимостью времени жизни электронов, связанного с межзонной рекомбинацией Оже, с показателем < 2 . На рис. 2 приведено несколько зависимостей времени жизни для межзонной рекомбинации Оже от уровня легирования с учетом того, что при больших уровнях легирования значение коэффициента межзонной рекомбинации Оже должно выходить на насыщение

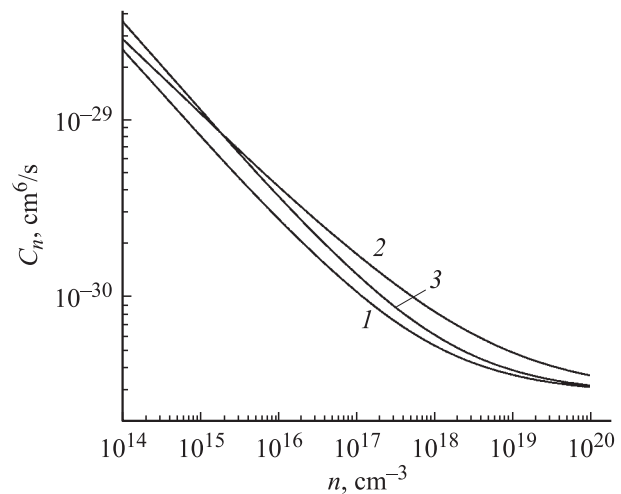


Рис. 2. Зависимости коэффициента межзонной рекомбинации Оже для электронов от уровня легирования. Данные: 1 — [5], 2 — [15], 3 — [16]. Используемые параметры: $C_{n\infty} = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$.

(на значение $C_{n\infty}$). Поэтому все приведенные зависимости могут быть описаны эмпирической формулой вида

$$\tau_{\text{Auger}} = (C_{n\infty}n^2 + Kn^\gamma) \equiv [C_n(n)n^2]^{-1}, \quad (6)$$

где K — коэффициент пропорциональности, а γ — показатель степени, который в разных работах изменялся от 1.8 до 1.46. Кривая 1 на рис. 2 построена при использовании параметров, полученных в работе [5]: $K = 2.5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^{4.5}/\text{с}$, $\gamma = 1.5$. При построении кривой 2 использованы значения $K = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^{4.71}/\text{с}$, $\gamma = 1.57$, взятые из работы [14]. Наконец, кривая 3 построена при использовании параметров $K = 5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^{4.47}/\text{с}$, $\gamma = 1.49$, взятых из работы [15]. Как видно из рис. 2, в области возможного доминирования межзонной рекомбинации Оже по сравнению с квадратичной, т.е. при $n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$, кривая 1 на рис. 2 идет ниже, чем кривые 2 и 3. Это означает, что меньшее значение величины эффективного времени жизни электронов в кремнии n -типа проводимости при $n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$, полученное по формуле (1), по сравнению с величинами, полученными согласно (2), не связано с переоценкой величины C_n при использовании аппроксимации работы [5].

4. Влияние уровня легирования на биполярную длину диффузии

Проанализируем далее зависимость от уровня легирования биполярной длины диффузии в кремнии n -типа проводимости. По определению ее величина равна

$$L = \left[D \left(\frac{1}{\tau_{v0}} + A_i n + \frac{B_{x0} n}{\tau_{v0}} M(n) + (C_{n\infty} n^2 + G n^{3/2}) \right)^{-1} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

где D — коэффициент биполярной диффузии.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости длины биполярной диффузии в кремнии от уровня легирования, параметром которых является объемное время жизни при малом уровне легирования τ_{v0} , полученные при использовании определенного выше параметра экситонной безызлучательной рекомбинации и значения D , равного $12.4 \text{ см}^2/\text{с}$ [16]. Как показано в работе [16], величины коэффициента диффузии для дырок в кремнии n -типа больше, чем в случае кремния p -типа, и слабо зависят от уровня легирования.

Как видно из рисунка, при изменении уровня легирования от 10^{15} до 10^{18} см^{-3} длина диффузии уменьшается на порядок или более. Определяющий вклад в уменьшение вносит безызлучательная экситонная рекомбинация. Из данного рисунка, где приведено также значение толщины пластины d , принятое равным 100 мкм , видно, при каких значениях параметров толщина пластины становится меньше, чем длина биполярной диффузии.

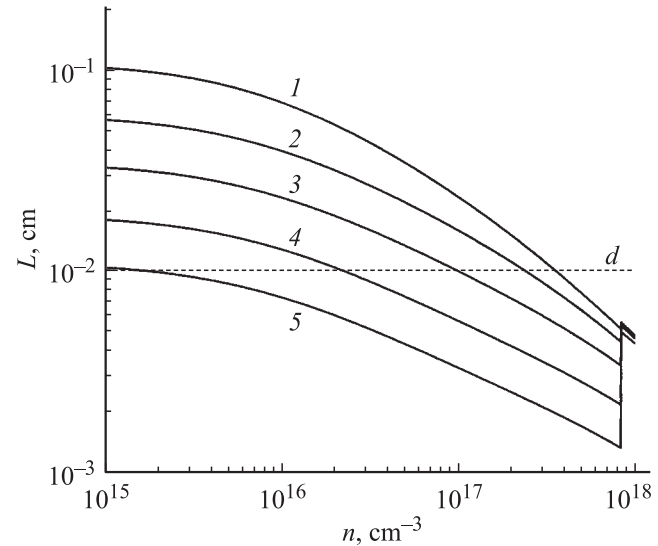


Рис. 3. Зависимости длины диффузии для электронно-дырочных пар в кремнии n -проводимости типа от уровня легирования. Расчетные параметры: $C_{n\infty} = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$; $\tau_{v0} = 10^{-3}$ (1), $3 \cdot 10^{-4}$ (2), 10^{-4} (3), $3 \cdot 10^{-5}$ (4), 10^{-5} с (5)

Реализация условия $d < L$ особенно важна для успешного функционирования кремниевых солнечных элементов с тыльной металлизацией [17].

5. Заключение

В заключение отметим следующее. Подобные зависимости эффективного времени жизни от уровня легирования должны иметь место и в кремнии p -типа проводимости, что, в частности, отмечалось в работе [9]. Из данных, приведенных в работе [5], можно оценить верхний предел для параметра квадратичной рекомбинации, связанной с безызлучательной экситонной рекомбинацией по механизму Оже, как $1.3 \cdot 10^{-16}/\tau_{v0} \text{ см}^3/\text{с}$. Более точное значение указанного параметра можно определить, например, после тщательного экспериментального исследования особенностей поверхностной рекомбинации в окисленном кремнии p -типа проводимости при высоких уровнях возбуждения.

Список литературы

- [1] В.А. Зуев, А.В. Саченко, К.Б. Толпыго. *Неравновесные приповерхностные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах* (М., Сов. радио, 1977).
- [2] А. Блехер. *Физика силовых приборов и транзисторов* (Л., Энергоатомиздат, 1986).
- [3] A. Hangleiter. Phys. Rev. B, **35** (17), 9149 (1987).
- [4] A. Hangleiter. Phys. Rev. B, **37** (5), 2594 (1988).
- [5] A.V. Sachenko, A.P. Gorban, V.P. Kostlyov. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **3** (1), 5 (2000).
- [6] E. Yablonoivitch, T. Gmitter. Appl. Phys. Lett., **49** (10), 587 (1986).

- [7] S.K. Pang, A. Rohatgi. Appl. Phys. Lett., **59** (2), 195 (1991).
- [8] А.П. Горбань, В.П. Костылев, А.В. Саченко, А.А. Серба, И.О. Соколовский. УФЖ, **34** (6), 645 (2000).
- [9] J.G. Fossum. Sol. St. Electron., **19** (4), 269 (1976).
- [10] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, R. Corkish. J. Appl. Phys., **94** (8), 4930 (2003).
- [11] A.V. Sachenko, Yu.V. Kryuchenko. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **3** (2), 150 (2000).
- [12] G. Augustine, A. Rohatgi, N.M. Jokerst. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-39** (1), 2395 (1992).
- [13] A. Hangleiter, R. Häcker. Phys. Rev. Lett., **65** (2), 215 (1990).
- [14] E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Chang, T. Gmitter, T.B. Bright. Phys. Rev. Lett., **57** (1), 249 (1986).
- [15] J. Schmidt, M. Kerr, P.P. Altermatt. J. Appl. Phys., **86**, 1494 (2000).
- [16] J. Dziewior, D. Silber. Appl. Phys. Lett., **35** (2), 170 (1979).
- [17] W.P. Mullidan, D.H. Rose, M.J. Cuginsovic, D.M. De Ceuster, K.R. McIntosh, D.D. Smith, R.M. Swanson. *Proc. 19th Photovoltaic Solar Energy Conference* (Paris, 2004) p. 387.

Редактор Л.В. Шаронова

The square law recombination in silicon and its effect as far as the volume life time is concerned

*A.V. Sachenko, A.P. Gorban, V.P. Kostylyov,
I.O. Sokolovskyi*

V.E. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine