

А.В. САЧЕНКО,<sup>1</sup> В.П. КОСТИЛЬОВ,<sup>1</sup> В.Г. ЛИТОВЧЕНКО,<sup>1</sup> В.Г. ПОПОВ,<sup>1</sup>  
Б.М. РОМАНЮК,<sup>1</sup> В.В. ЧЕРНЕНКО,<sup>1</sup> В.М. НАСЄКА,<sup>1</sup> Т.В. СЛУСАР,<sup>2</sup>  
С.І. КИРИЛОВА,<sup>1</sup> Ф.Ф. КОМАРОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників НАН України  
(Просп. Науки 41, Київ 03028; e-mail: vglytovchenko@gmail.com)

<sup>2</sup>Національний авіаційний університет  
(Просп. Космонавта Комарова 1, Київ 03058)

<sup>3</sup>НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ  
(Ул. Курчатова 7, 220108 Минск, Беларусь; e-mail: kff@tut.by)

## РЕКОМБІНАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИН МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ З ПРИПОВЕРХНЕВИМ ПОРУШЕННЯМ ШАРОМ

УДК 621.315.592

*Експериментально та теоретично досліджено спектральні залежності малосигнальної конденсаторної фото-ерс  $V_f(\lambda)$  з ділянкою короткохвильового спаду. Показано, що в короткохвильовій області спектра залежності  $V_f(\lambda)$  дозволяють отримати з використанням експериментально неруйнівного методу важливу інформацію про зміну рекомбінаційних властивостей поверхні та об'єму fotocутливого кремнієвого матеріалу. Встановлено, зокрема, що створення порушеного приповерхневого шару за рахунок імплантації заліза приводить як до сильного зменшення об'ємної довжини дифузії (тобто часу життя) в імплантованому шарі, так і до зростання ефективної швидкості поверхневої рекомбінації на освітлюваній поверхні.*

*Ключові слова:* фото-ерс, поверхнева рекомбінація, кремній

### 1. Вступ

Одним з основних характеристик моно- та полікристалічного кремнію є його рекомбінаційна активність, в якій можна виділити об'ємну та поверхневу складові. Рекомбінаційна активність об'єму напівпровідника характеризується довжиною дифузії  $L$  або часом життя неосновних нерівноважних носіїв заряду. Актуальною є проблема отримання кремнієвого матеріалу з великим значенням  $L$  для його використання при виготовленні фотоперетворювачів сонячної енергії. Величина  $L$  визначається як чистотою та структурною досконалістю вихідного матеріалу, так і впливом технологічних операцій (відпали, легування, тощо), які застосовуються при виготовленні фотоперетворювачів (або інших приладів). Для визначення параметра  $L$  одним з основних методів, внесених до міжнародних стандартів, є метод спектральних залежностей поверхневої фото-ерс  $V_f$  [1–6]. Актуальна спектральна область, де проявляється вплив ве-

личини  $L$  на спектральну залежність  $V_f$  – червона та ближня інфрачервона.

Як було показано в [7], спектри  $V_f$  є чутливими і до рекомбінаційних параметрів кремнію в приповерхневій області зразка. Вплив останніх виявляється в появі короткохвильового спаду (в фіолетовій та синій областях) на спектрах  $V_f$ . У даній роботі детально досліджено спектри  $V_f$  (особливо короткохвильової ділянки спектра) і розвинуто теоретичні підходи для аналізу отриманих результатів.

### 2. Методика експерименту. Експериментальні зразки

Поверхнева фото-ерс вимірювалась конденсаторним методом. Сигнал піддавався комп'ютерній обробці для його нормування до кількості квантів світла, падаючих на зразок.

У ролі експериментальних зразків використовувались стандартні пластини монокристалічного кремнію КДБ-10 (100), вирощеного методом Чохральського, які або не проходили ніяких додаткових обробок, або піддавались хімічному травленню в травнику СР-4. Частина зразків була імплантована іонами рекомбінаційно-активної домішки

© А.В. САЧЕНКО, В.П. КОСТИЛЬОВ,  
В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, В.Г. ПОПОВ, Б.М. РОМАНЮК,  
В.В. ЧЕРНЕНКО, В.М. НАСЄКА, Т.В. СЛУСАР,  
С.І. КИРИЛОВА, Ф.Ф. КОМАРОВ, 2013

заліза (енергія 130 кеВ, доза 2 та 18 мкКл/см<sup>2</sup>) і відпалена при температурі 750 °С в атмосфері аргону впродовж 30 хв. Для очищення об'єму зразків від домішок використовувався метод гетерування шаром алюмінію, який наносився на тилову поверхню пластин.

Рівноважний поверхневий вигин зон на досліджуваних зразках знаходився за методикою, описаною в [8], з використанням лампи-спалаху. Виміри поверхневого вигину зон було зроблено для двох зразків: нетравленого та травленого в HF. На нетравленому зразку було отримано значення 0,22 В, а на травленому – 0,26 В, що вказує на наявність збідненої ОПЗ.

### 3. Аналіз спектральної залежності поверхневої фото-ерс

На типових спектральних залежностях малосигнальної поверхневої фото-ерс  $V_f(\lambda)$  (де  $\lambda$  – довжина хвилі освітлення) кремнієвих зразків, що отримані різкою напівпровідникового зливка на пластини та подальшим травленням поверхонь пластин в травнику, який принаймні частково знімає механічно порушений шар, зазвичай спостерігаються ділянки короткохвильового спаду [7]. Для визначення довжини дифузії  $L$  зі спектральних залежностей малосигнальної фото-ерс звичайно застосовуються методи, основані на використанні точки напівспаду  $V_f$ , чи величини відсічки на осі абсцис залежності  $V_f^{-1}(\alpha^{-1})$ , які добре спрацьовують тоді, коли виконано співвідношення  $d > 2L$ . Якщо ж товщина зразка порівняна чи менша за довжину дифузії, то згадані вище методи вже не дають можливості коректно визначити довжину дифузії [5, 6].

Відзначимо, що при поясненні експериментальних результатів для поверхнево-чутливих фото-ефектів у напівпровідниках, таких, зокрема, як фотопровідність та конденсаторна фото-ерс, спершу обмежувалися використанням швидкості поверхневої рекомбінації  $S$  як параметра. При цьому короткохвильовий спад на спектральній залежності фотопровідності пояснювався впливом поверхневої рекомбінації. Проте у випадку конденсаторної фото-ерс ситуація ускладнюється і для пояснення короткохвильового спаду треба вводити ефективну швидкість поверхневої рекомбінації  $S_{ef}$ , яка є функцією декількох параметрів (крім поверхневого вигину зон,  $S_{ef}$  є також функцією пара-

метрів поверхневих рекомбінаційних рівнів та довжини хвилі освітлення  $\lambda$ , що задає відстань, на якій відбувається генерація електронно-діркових пар в напівпровіднику). Загальні вирази для величини  $S_{ef}$  наведено та проаналізовано в монографіях [9, 10], які нижче будуть розглянуті детально. Відзначимо, якщо величина  $S_{ef}$  не залежить від  $\lambda$ , то короткохвильовий спад на спектральних залежностях конденсаторної фото-ерс буде відсутній.

У подальшому аналізі будемо вважати, що виконується співвідношення  $d \geq 2L$  (товстий зразок). Дослідимо в цих умовах причину короткохвильового спаду  $V_f(\lambda)$  та визначимо, які параметри можна отримувати за наявності цього спаду. Відзначимо, що в залежності  $V_f(\lambda)$  малосигнальної конденсаторної фото-ерс, яка для діркового напівпровідника має такий загальний вигляд [9, 10]:

$$V_f(\lambda) = \frac{I}{p_0} \frac{kT}{q} \frac{(\kappa + 1)e^{y_s} - 1}{(S_{ef} + D/L)(1 + (\kappa + 1)e^{y_s - 2u_b})} \times \frac{\alpha(\lambda)L}{1 + \alpha(\lambda)L}, \quad (1)$$

відсутня ділянка короткохвильового спаду, якщо величина ефективної швидкості поверхневої рекомбінації на освітленій поверхні  $S_{ef}$  не залежить від коефіцієнта поглинання світла  $\alpha$ , тобто від довжини хвилі освітлення  $\lambda$ . Під час запису виразу (1) використано такі позначення:  $\kappa$  – безрозмірний коефіцієнт, що описує перерозподіл поверхневого заряду при освітленні,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $q$  – заряд електрона,  $I$  – інтенсивність монохроматичного освітлення,  $p_0$  – рівноважна концентрація дірок в об'ємі,  $y_s$  – рівноважний безрозмірний вигин зон на освітленій поверхні,  $u_b = \ln(p_0/n_i)$  – потенціал Фермі, відрахований від середини забороненої зони,  $D$  – коефіцієнт дифузії неосновних носіїв заряду.

У випадку збагачуючих вигинів зон на поверхні напівпровідника  $p$ -типу, коли  $y_s < 0$ , величина  $V_f(\lambda)$  від'ємна і за модулем є найменшою. При зростанні збіднюючих вигинів зон вона збільшується з ростом  $y_s$  експоненціально, а у випадку інверсійних вигинів зон, коли  $y_s > 2u_b$ , величина фото-ерс  $V_f(\lambda)$  насичується. Якщо порівнювати між собою величини  $V_f(\lambda)$  при інверсійних вигинах зон та в околі плоских зон, то їх відношення становить приблизно  $(p_0/n_i)^2$ , де  $n_i$  – концентрація власних носіїв заряду, і в кремнії при кімна-

тній температурі та  $p_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  складає близько  $10^{10}$ . Це означає, що при інверсійних вигинах зон малосигнальна фото-ерс може бути реалізована лише при дуже малих інтенсивностях освітлення. Зокрема, в кремнії при  $p_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  та  $S = 10^5 \text{ см/с}$  при інверсійних вигинах зон умова малосигнальності фото-ерс виконується, якщо  $I < 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . Ця вимога суттєво послаблюється при переході від інверсійних вигинів зон до виснажуючих та при зменшенні останніх. У вказаних випадках конденсаторна фото-ерс буде малосигнальною і при  $I \gg 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

Для реалізації короткохвильового спаду, як відзначалось, необхідно, щоб ефективна швидкість поверхневої рекомбінації на освітленій поверхні  $S_{\text{ef}}$  залежала від довжини хвилі освітлення  $\lambda$ , збільшуючись із зменшенням  $\lambda$ . Один із механізмів подібної залежності  $S_{\text{ef}}(\lambda)$  описано в [10]. Це буде у випадку, коли квазірівень Фермі для неосновних носіїв заряду в приповерхневій області просторового заряду (ОПЗ) не є сталою величиною. Вказаний механізм полягає в тому, що ефективна швидкість рекомбінації на поверхні у випадку, коли її значення достатньо велике, суттєво залежить від місця генерації електронно-діркових пар. Зокрема, коли поглинання світла досить слабе, тобто  $\alpha\omega \ll 1$  (де  $\omega$  – товщина приповерхневої області просторового заряду (ОПЗ) і надлишкові носії заряду генеруються поза межами ОПЗ) ефективна швидкість поверхневої рекомбінації визначається швидкістю підведення нерівноважних носіїв заряду до поверхні, тобто швидкістю дифузії. Якщо ж поглинання таке сильне, що всі надлишкові носії заряду генеруються в ОПЗ, тобто  $\alpha\omega \gg 1$ , то ефективна швидкість поверхневої рекомбінації на освітленій поверхні зростає і визначається рекомбінаційною активністю самої поверхні зі швидкістю рекомбінації  $S_0$ .

У випадку, коли на поверхні реалізуються виснажуючі вигини зон, відповідальними за процес підведення надлишкових електронно-діркових пар до поверхні є неосновні носії заряду, а величина  $S_{\text{ef}}(\lambda)$  визначається таким виразом, наведеним в [10]:

$$S_{\text{ef}}(\lambda) = \frac{S_0 S_p(\lambda)}{S_0 + S_p(\lambda)}, \quad (2)$$

де

$$S_p(\lambda) = \frac{D}{\int_0^\omega \exp[-\alpha(\lambda)x + y_s(1 - x/\omega)^2] dx},$$

де  $S_0$  – ефективна швидкість поверхневої рекомбінації за умови поверхневої генерації електронно-діркових пар, а  $D$  – коефіцієнт дифузії неосновних носіїв заряду.

Величина  $S_p(\lambda)$  описує швидкість підведення неосновних носіїв заряду до поверхні залежно від місця генерації електронно-діркових пар. Вона найменша, коли електронно-діркові пари генеруються поза межами ОПЗ і дуже велика, коли генерація відбувається близько до поверхні. Таким чином, вираз (2) описує ситуацію, коли ефективна швидкість поверхневої рекомбінації  $S_{\text{ef}}$  може лімітуватися підведенням неосновних носіїв заряду до поверхні.

Оскільки в ОПЗ неосновні носії заряду (в нашому випадку електрони) в напрямку поверхні рухаються прискорено, то при генерації надлишкових пар поза межами просторового заряду величина  $S_p^{\text{min}}$ , за порядком, має значення  $D/L_D$ , де  $L_D$  – довжина дебаївського екранування. Це відбувається тому, що в даному випадку повний час дифузії електронів в ОПЗ стає близьким до часу проходження ними області ОПЗ товщиною  $L_D$ , де поле не впливає істотно на їх швидкість. Оцінимо величину  $D/L_D$  для випадку, коли рівень легування напівпровідникового матеріалу становить  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При цьому  $L_D \approx 10^{-5} \text{ см}$ , а  $S_p^{\text{min}} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ .

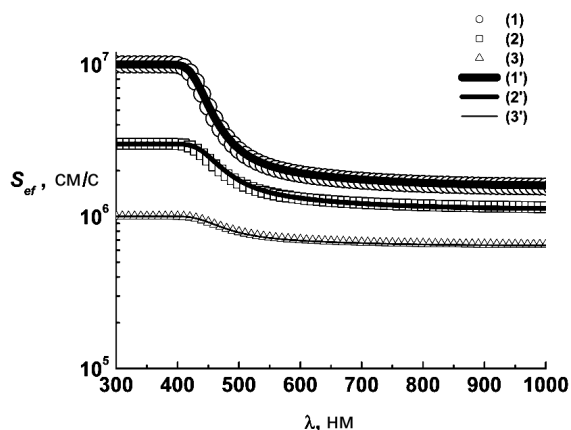
Таким чином, в даному випадку для того, щоб при переході від об'ємного до поверхневого поглинання світла в умовах лінійного режиму збудження мало місце зростання величини  $S_{\text{ef}}(\lambda)$  необхідно, щоб виконувалась умова  $S_0 > 10^6 \text{ см/с}$ .

На рис. 1 наведено розраховані за формулою (2) залежності  $S_{\text{ef}}(\lambda)$  для кремнію  $p$ -типу з рівнем легування  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Параметром кривих є величина  $S_0$ .

Як видно з рисунка, чим більша величина  $S_0$ , тим більшою є різниця між нею та величиною  $S_{\text{ef}}^{\text{min}}$ , яка реалізується за умови, коли світло генерує електронно-діркові пари поза межами ОПЗ. Проте ця величина є меншою, ніж значення  $S_p^{\text{min}}$ . І лише тоді, коли  $S_0 \gg S_p^{\text{min}}$ , величини  $S_{\text{ef}}^{\text{min}}$  та  $S_p^{\text{min}}$  стають близькими.

Відзначимо, що залежність  $S_{\text{ef}}(\lambda)$  може бути апроксимована більш простою залежністю

$$S_{\text{ef}}(\lambda) = (S_1^{-1} + S_2^{-1} \exp(-\alpha(\lambda)d_p))^{-1}, \quad (3)$$



**Рис. 1.** Розрахункові залежності  $S_{ef}(\lambda)$ , побудовані за формулами (2) (криві 1–3) та (3) (криві 1'–3'). Використані параметри:  $D = 30 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $y_s = 15$ ,  $S_0$ , см/с: криві 1 та 1' –  $10^6$ ; криві 2 та 2' –  $3 \cdot 10^6$ ; криві 3 та 3' –  $10^7$ ;  $S_2$ , см/с: 1' –  $1,8 \cdot 10^6$ ; 2' –  $1,85 \cdot 10^6$ ; 3' –  $1,9 \cdot 10^6$

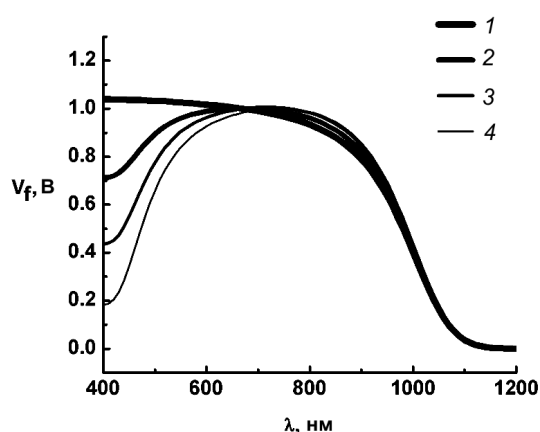
де величина  $S_1 = S_0$ ,  $S_2 = S_p^{\min}$ ,  $d_p$  – товщина приповерхневого шару, в якому відбувається зміна  $S_{ef}$ . В даному випадку  $d_p \approx \omega$ .

Результати апроксимації за формулою (3) також наведені на рис. 1 і, як видно, вони добре збігаються з результатами, отриманими за виразом (2).

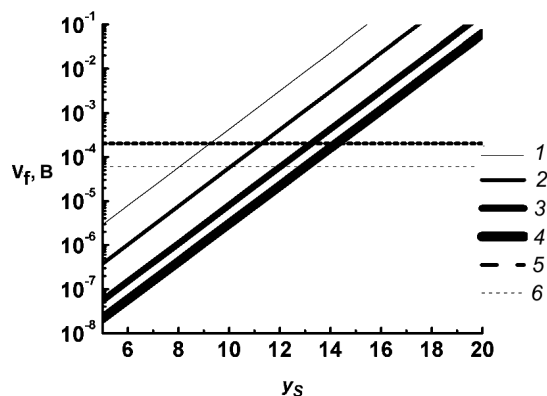
На рис. 2 наведено нормовані на значення в точці максимуму спектральні залежності малосигнальної конденсаторної фото-ерс для однакової кількості падаючих квантів, розраховані за виразом (1), в якому врахована залежність  $S_{ef}(\lambda)$ , що описується формулою (2).

Крива 1 на рис. 2 відповідає випадку малих  $S_{ef}$ , коли  $S_{ef} = \text{const} = 10^4 \text{ см/с}$ . Як впливає з рисунка, в даному випадку короткохвильовий спад на спектральних залежностях малосигнальної конденсаторної фото-ерс  $V_f(\lambda)$ , який описується розглянутим вище механізмом, відсутній.

Як видно з рисунка, найменший короткохвильовий спад  $V_f(\lambda)$  спостерігається у випадку, коли  $S_0 = 1 \cdot 10^6 \text{ см/с}$  (крива 2), а найбільший – при  $S_0 = 10^7 \text{ см/с}$  (крива 4). Як буде показано далі, граничні випадки, а також випадки, коли величина  $S_0$  змінюється між наведеними значеннями, описують експериментальні спектральні залежності  $V_f(\lambda)$ , нормовані на значення фото-ерс в максимумі. Проте для того, щоб переконатись, що саме розглянутий вище механізм, тобто вплив ОПЗ на швидкість руху неосновних носіїв заряду, відповідальний за короткохвильовий спад



**Рис. 2.** Розрахункові залежності  $V_f(\lambda)$ , побудовані за формулами (1) та (2). Використані параметри:  $D = 30 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $y_s = 15$ ;  $p_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;  $L = 100 \text{ мкм}$ ;  $S_0$ , см/с: 1 –  $10^4$ ; 2 –  $10^6$ ; 3 –  $3 \cdot 10^6$ ; 4 –  $10^7$ ;  $\lambda_x$ , нм: 1 – 670; 2 – 670; 3 – 690; 4 – 760



**Рис. 3.** Розрахункові залежності величини  $V_f$  від рівноважного вигину зон  $y_s$ , побудовані за формулами (1) та (2). Використані параметри:  $\lambda = 700 \text{ нм}$ ;  $D = 30 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $p_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;  $L = 100 \text{ мкм}$ ;  $I = 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $S_0$ , см/с: 1 –  $10^4$ ; 2 –  $10^5$ ; 3 –  $10^6$ ; 4 –  $10^7$ . Криві 5 та 6 відповідають двом експериментальним значенням  $V_f$

фото-ерс в експерименті, потрібно впевнитись, що в даному випадку узгоджуються з експериментом не лише нормовані спектральні залежності  $V_f(\lambda)$ , а й абсолютні значення  $V_f(\lambda)$ , розраховані в точці максимуму.

На рис. 3 наведено розраховані абсолютні величини  $V_f(\lambda)$  в точці максимуму для зразка кремнію  $p$ -типу, отримані за формулою (1) з врахуванням виразу (2), залежно від величини виснажуючого рівноважного безрозмірного вигину зон на поверхні  $y_s$ . Параметром кривих є величина  $S_0$ . Прямими

лініями на цьому ж рисунку позначено абсолютні величини  $V_f(\lambda)$  в точці максимуму, які спостерігаються експериментально.

Як видно зі співставлення між експериментальними та розрахованими величинами  $V_f(\lambda)$ , відповідність між ними, в залежності від величини  $S_0$ , має місце в діапазоні поверхневих вигинів зон, який лежить між значеннями  $8 < y_s < 14$ . При цьому для випадку, коли величина  $S_0 \approx 10^4$  см/с, узгодження має місце в діапазоні вигинів зон  $8 < y_s < 9,5$ , а у випадку, коли  $S_0 \approx 10^7$  см/с, воно відбувається за умови, що  $13 < y_s < 14$ . Перерахунок на безрозмірні значення отриманих значень рівноважного вигину зон 0,22 та 0,26 В при температурі 300 К дає відповідно для  $y_s$  величини 8,5 та 10. Таким чином, як впливає з порівняння експериментальних та розрахункових значень малосигнальної конденсаторної фото-ерс  $V_f$ , в даному випадку величина  $S_0$  становить лише близько  $10^4$  см/с, тобто, описаний вище механізм залежності  $S_{ef}(\lambda)$ , пов'язаний з порушенням постійності квазірівня Фермі для неосновних носіїв заряду в ОПЗ, не спрацьовує.

Тому для пояснення короткохвильового спаду  $V_f(\lambda)$  на експериментальних зразках необхідно аналізувати інші фізичні механізми. Вони, зокрема, можуть бути пов'язані з реалізацією в приповерхневих шарах досліджуваних зразків кремнію малих об'ємних часів життя. Подібний випадок реалізується, зокрема, в кремнієвих  $p-n$  переходах з великим рівнем легування емітера. В даному випадку в емітері об'ємний час життя означає міжзонна рекомбінація Оже і він може бути дуже малим. На початку роботи мова йшла про механізм короткохвильового спаду конденсаторної фото-ерс, пов'язаний з неповним видаленням механічно порушеного шару. В даному випадку він може реалізуватися завдяки великій концентрації рекомбінаційних центрів і, відповідно, малого часу життя в цьому шарі. Експериментально можна також отримати сильне зменшення часу життя в приповерхневому шарі кремнію за допомогою імплантації домішки, яка створює в кремнії глибокий рекомбінаційний рівень. В цьому випадку аналіз короткохвильового спаду  $V_f(\lambda)$  стає ефективним методом дослідження особливостей рекомбінаційних приповерхневих процесів.

Слід відзначити, що в дошаровій теоретичній моделі, яка припускає, що в приповерхневій обла-

сті напівпровідника існує шар з малим часом життя, тобто з підвищеною, але не залежною по товщині шару концентрацією рекомбінаційних центрів, теоретичний аналіз залежності  $S_{ef}(\lambda)$  та спектральних залежностей конденсаторної фото-ерс можна робити однаковою чином для декількох випадків кремнієвих переходів, механічно порушеного та імплантованого шару.

З фізичної точки зору очевидно, що вказані залежності  $S_{ef}(\lambda)$  реалізуються тоді, коли поверхнева рекомбінація на освітленій поверхні при довільній величині  $\lambda$  обмежується швидкістю дифузійного підведення неосновних носіїв заряду до поверхні. Зокрема, у випадку, коли біля поверхні існує шар товщиною  $x_j$ , в якому час життя неосновних носіїв заряду та їх рухливість менші за відповідні значення в об'ємі, то, як, зокрема, показано в [11], ефективна швидкість поверхневої рекомбінації за умови, коли  $\alpha x_j \ll 1$  (об'ємне поглинання світла), буде визначатися виразом

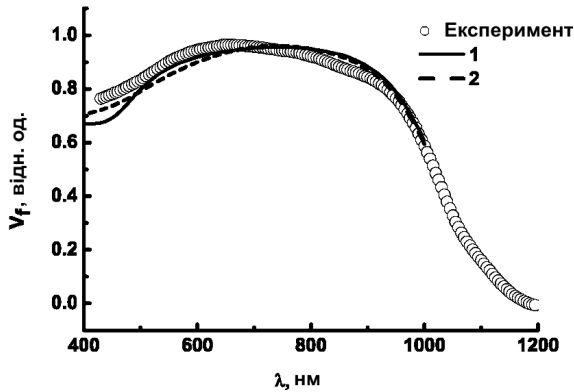
$$S_2 = \frac{D_1 S_0 \frac{L_1}{D_1} \operatorname{ch} \left( \frac{x_j}{L_1} \right) + \operatorname{sh} \left( \frac{x_j}{L_1} \right)}{L_1 S_0 \frac{L_1}{D_1} \operatorname{sh} \left( \frac{x_j}{L_1} \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{x_j}{L_1} \right)}, \quad (4)$$

де  $D_1$  та  $L_1$  – відповідно коефіцієнт дифузії та довжина дифузії в приповерхневому шарі.

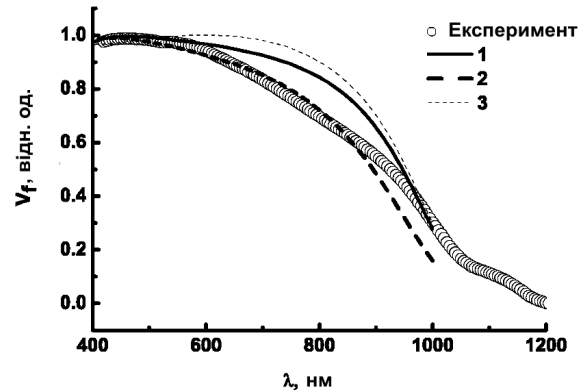
У випадку, коли  $\alpha x_j > 1$  ефективною товщиною приповерхневого шару є величина  $\alpha^{-1}$  і з врахуванням цього вираз (2) трансформується до вигляду

$$S_{ef}(\lambda) = \frac{D_1 S_0 \frac{L_1}{D_1} \operatorname{ch} \left( \frac{1}{\alpha(\lambda)L_1} \right) + \operatorname{sh} \left( \frac{1}{\alpha(\lambda)L_1} \right)}{L_1 S_0 \frac{L_1}{D_1} \operatorname{sh} \left( \frac{1}{\alpha(\lambda)L_1} \right) + \operatorname{ch} \left( \frac{1}{\alpha(\lambda)L_1} \right)}. \quad (5)$$

Як видно з (5), при збільшенні  $\alpha$ , тобто, при зменшенні довжини хвилі освітлення  $\lambda$ , величина  $S_{ef}(\lambda)$  прямує до  $S_0$ , тобто обмеження ефективної швидкості поверхневої рекомбінації дифузійним підведенням знімається. При проміжних значеннях  $\lambda$  величина ефективної швидкості поверхневої рекомбінації змінюється між значеннями, які визначаються виразом (4) та величиною  $S_0$ . Величина, яка описується виразом (5), так само як і величина, що описується формулою (2), відображає ситуацію, коли обмеження ефективної швидкості поверхневої рекомбінації відбувається завдяки обмеженню швидкості підведення неосновних носіїв заряду до поверхні. Різниця між ними полягає в тому, що в даному випадку обмеження пов'язано зі швидкістю руху неосновних носіїв заряду



**Рис. 4.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка та розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3) (крива 1) та за формулами (1) і (5) (крива 2). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L - 220 \text{ мкм}$ ;  $\lambda_x - 800 \text{ нм}$ ;  $d_p - 1 \text{ мкм}$ ;  $S_0 \text{ см/с}$ : 1 -  $2 \cdot 10^3$ ; 2 -  $4 \cdot 10^3$ ;  $S_2 - 2 \cdot 10^3 \text{ см/с}$ ;  $D_1 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L_1 - 4 \text{ мкм}$



**Рис. 5.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка після відпалу та розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3) (крива 1) та за формулами (1) і (5) (крива 2). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L - 60 \text{ мкм}$ ;  $\lambda_x - 500 \text{ нм}$ ;  $d_p - 0,02 \text{ мкм}$ ;  $S_0 \text{ см/с}$ : 1 -  $3 \cdot 10^3$ ; 2 -  $3 \cdot 10^3$ ;  $S_2 - 3 \cdot 10^3 \text{ см/с}$ ;  $D_1 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L_1 - 4 \text{ мкм}$

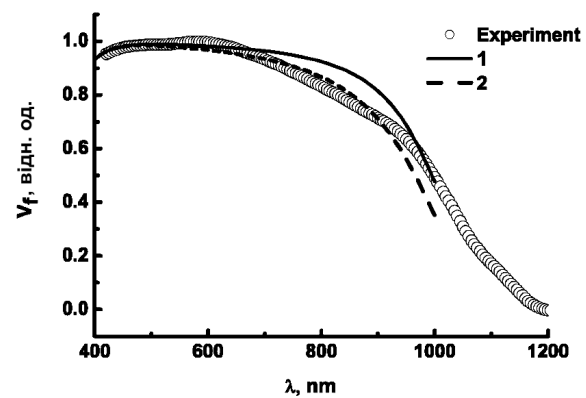
в шарі із зменшеним часом життя, в той час як у попередньому випадку це відбувається завдяки швидкості руху в ОПЗ.

Слід відзначити, що вирази (3) та (5) (так само, як і вирази (2) та (3)) також дають подібні залежності  $S_{ef}(\lambda)$  та при певних значеннях параметрів фактично збігаються не лише їх залежності від довжини хвилі освітлення  $\lambda$ , а й граничні значення в довгохвильовій та короткохвильовій областях поглинання.

Відзначимо, що якщо вираз (3) дає інформацію про величини ефективних швидкостей поверхневої рекомбінації  $S_1 = S_0$  та  $S_2$ , то формула (5) містить також інформацію про довжину  $L_1$  та коефіцієнт дифузії  $D_1$  в шарі зі зменшеним часом життя  $\tau_1$ . Звідси, зокрема, за формулою  $\tau_1 = L_1^2/D_1 = (C_n N_t)^{-1}$  можна визначити об'ємний час життя в приповерхневому шарі, а, отже, і приповерхневу концентрацію домішок  $N_t$  при ідентифікації природи останніх [13].

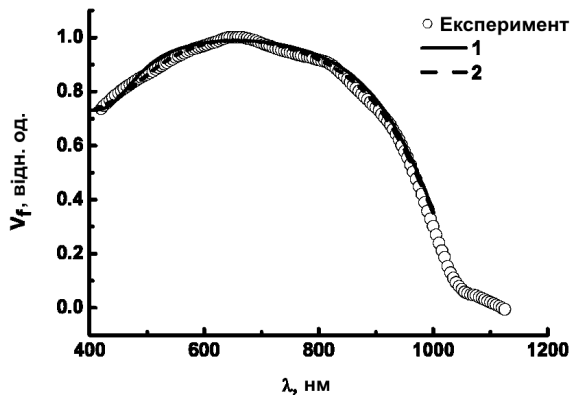
#### 4. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 4–6 наведено нормовані спектральні залежності малосигнальної фото-ерс на вихідному зразку, а також на зразках, відпалених в атмосфері аргону та на зразках, на тилу поверхню яких після відпалу нанесено гетерний шар алюмінію. Як видно з рис. 4, у даному випадку на нор-



**Рис. 6.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка після відпалу з гетером та розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L$ , мкм: 1 - 140, 2 - 70;  $\lambda_x - 600 \text{ нм}$ ;  $d_p - 0,03 \text{ мкм}$ ;  $S_0 - 2,2 \cdot 10^3 \text{ см/с}$ ;  $S_2 - 2,2 \cdot 10^3 \text{ см/с}$

мованих спектральних залежностях малосигнальної конденсаторної фото-ерс існує порівняно невеликий спад. Якщо врахувати, що рівноважний безрозмірний поверхневий вигин зон на вихідних зразках лежить в межах від 8,5 до 1, що відповідає абсолютним величинам  $V_f = 60\text{--}200 \text{ мкВ}$  за умови, коли  $S_0 \approx 10^4 \text{ см/с}$ , то зрозуміло, що механізм залежності  $S_{ef}(\lambda)$ , який описується виразом (2), не реалізується. Ймовірно, що в даному випадку короткохвильовий спад  $V_f(\lambda)$  пов'язаний із змен-



**Рис. 7.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка після імплантації дозою  $2 \text{ мкКл/см}^2$  та відпалу і розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3) (крива 1) та за формулами (1) і (5) (крива 2). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L - 80 \text{ мкм}$ ;  $\lambda_x - 700 \text{ нм}$ ;  $d_p - 0,7 \text{ мкм}$ ;  $S_0, \text{ см/с}$ : 1 -  $2 \cdot 10^4$ ; 2 -  $2 \cdot 10^4$ ;  $S_2 - 2 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ ;  $D_1 - 3 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L_1 - 2,5 \text{ мкм}$

шенням об'ємного часу життя надлишкових носіїв заряду в тонкому приповерхневому шарі кремнію, який, ймовірно, являє собою не повністю стравлений механічно порушений шар. Відзначимо, що в даному випадку використання виразів (3) та (5) дозволяє узгодити теоретичні залежності з експериментальними. При цьому товщина порушеного шару була близько  $1 \text{ мкм}$ , а довжина дифузії в цьому шарі виявляється суттєво зменшеною відносно об'єму та становить  $4 \text{ мкм}$ . Це сильне зменшення пов'язано не лише із зменшенням об'ємного часу життя, а й рухливості неосновних носіїв заряду, що відбувається завдяки аморфізації (дефектності) порушеного шару.

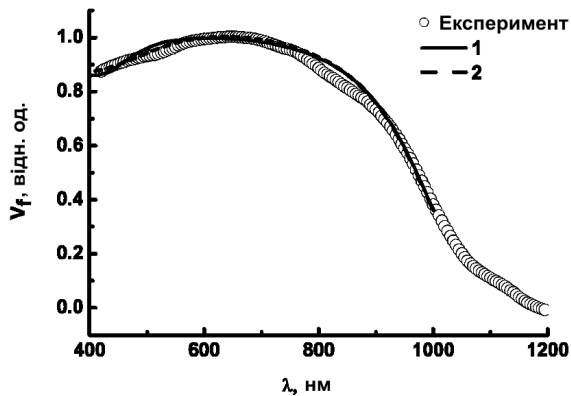
Після відпалу вихідних зразків в атмосфері аргону при температурі  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж  $30 \text{ хв}$  вигляд спектральної залежності  $V_f(\lambda)$  суттєво змінюється (див. рис. 5 та 6). У цих двох випадках відпалені вихідні зразки відрізняються тим, що в другому випадку на тилу поверхню напівпровідникового зразка нанесено алюміній, який під час відпалу діє як ефективний гетер. З рис. 5 видно, що на відпаленому зразку без алюмінію короткохвильовий спад  $V_f(\lambda)$  практично відсутній, що, в першу чергу, свідчить про сильне зменшення товщини пошкодженого шару. І, справді, товщина пошкодженого шару після відпалу, отримана підгонкою теоретичної залежності (3) з експерименталь-

ним значенням, зменшується від значення порядку  $1$  до  $0,02 \text{ мкм}$ . Швидкість поверхневої рекомбінації при цьому становить  $3 \cdot 10^3 \text{ см/с}$ , тобто є достатньо малою. Проте, найбільші зміни під час відпалу відбуваються з об'ємним значенням довжини дифузії в зразку. Величина  $L$  різко зменшується. В області достатньо малих значень  $\lambda$  ( $500 < \lambda < 900 \text{ нм}$ ) суттєво трансформується вигляд залежності  $V_f(\lambda)$ , причому в цій області теоретична та експериментальні криві підганяються при значенні  $L$ , що дорівнює  $30 \text{ мкм}$ , в той час як при  $\lambda > 900 \text{ нм}$  підгонка дає значно більшу величину  $L$ , що дорівнює  $60 \text{ мкм}$ . Якщо врахувати, що до відпалу вихідні зразки мали  $L = 220 \text{ мкм}$ , то слід визнати, що відпал зразків при  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$  приводить до дуже сильного зменшення довжини дифузії. На відпалених вихідних зразках з алюмінієм на тилу поверхні довжина дифузії становить  $70 \text{ мкм}$  при  $500 < \lambda < 900 \text{ нм}$  та  $140 \text{ мкм}$  при  $900 \text{ нм}$ . Таким чином, тут досить сильно спрацьовує ефект гетерування. Короткохвильовий спад фото-ерс хоча при цьому і посилюється, але це не пов'язано зі збільшенням швидкості поверхневої рекомбінації. В даному випадку лише трохи збільшується товщина дефектного шару (до  $0,03 \text{ мкм}$ ).

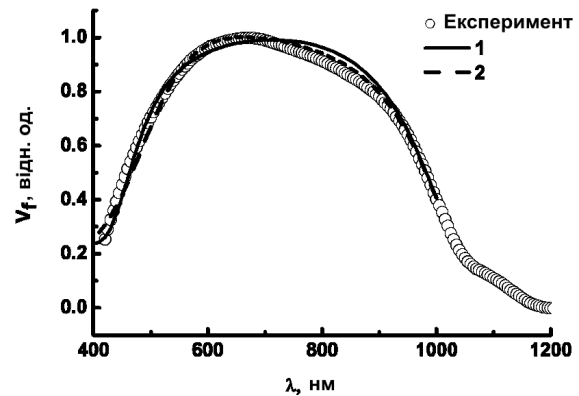
Вплив температурних обробок на рекомбінаційні характеристики кремнієвого матеріалу детально досліджувався раніше в низці робіт (див. [12]). Зокрема, було виявлено три характерні температурні ділянки: 1 -  $200\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , де спостерігалось підвищення часу життя; 2 -  $500\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ , де час життя зменшувався більш ніж на порядок; 3 -  $850\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , де знов спостерігався відпал рекомбінаційних центрів і час життя істотно зростає. Ці досліді проводились без застосування гетерних обробок, тому природно, що результати, отримані з застосуванням гетерів, відрізняються від попередніх (див. [13]).

На рис. 7 та 8 наведено спектральні залежності  $V_f(\lambda)$  на відпалених зразках, імплантованих іонами заліза з дозою  $2 \text{ мкКл/см}^2$ , відповідно без алюмінію та з алюмінієм на тилу поверхні. Як відомо, залізо після відпалу створює глибокі центри, які є рівнями рекомбінації [12, 13].

Як видно з наведених рисунків, при імплантації короткохвильовий спад  $V_f(\lambda)$  посилюється порівняно з вихідними відпаленими зразками. Порівняння теорії з експериментом дає в даному випадку товщину пошкодженого шару  $0,5 \text{ мкм}$ . Якщо



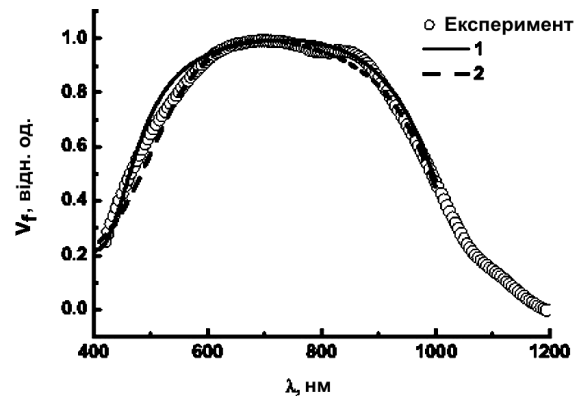
**Рис. 8.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка після імплантації дозою  $2 \text{ мкКл/см}^2$  та відпаду з гетером і розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3) (крива 1) та за формулами (1) і (5) (крива 2). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L - 80 \text{ мкм}$ ;  $\lambda_x - 700 \text{ нм}$ ;  $d_p - 0,6 \text{ мкм}$ ;  $S_0 \text{ см/с}$ :  $1 - 5 \cdot 10^4$ ;  $2 - 5 \cdot 10^4$ ;  $S_2 - 1,2 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ ;  $D_1 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L_1 - 2,8 \text{ мкм}$



**Рис. 9.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка після імплантації дозою  $18 \text{ мкКл/см}^2$  та відпаду з гетером і розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3) (крива 1) та за формулами (1) і (5) (крива 2). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L - 100 \text{ мкм}$ ;  $\lambda_x - 700 \text{ нм}$ ;  $d_p - 0,6 \text{ мкм}$ ;  $S_0 \text{ см/с}$ :  $1 - 4 \cdot 10^4$ ;  $4 - 2 \cdot 10^4$ ;  $S_2 - 8 \cdot 10^3 \text{ см/с}$ ;  $D_1 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L_1 - 1,7 \text{ мкм}$

врахувати, по-перше, що максимум профілю розподілу імпантованого заліза як до відпаду, так і після відпаду розташовується на відстані  $0,2 \text{ мкм}$ , та врахувати те, що використана модель є наближеною (припущення про однорідність розподілу рекомбінаційних рівнів, яка використовується під час розрахунків, приведе до збільшення товщини пошкодженого шару порівняно з істинним профілем розподілу заліза), то отримане значення для товщини пошкодженого шару  $0,5 \text{ мкм}$  є достатньо близьким до експериментальної величини. Звертає на себе увагу також та обставина, що в даному випадку ефект гетерування домішки Fe з об'єму зразка виявився неефективним. У той самий час швидкості поверхневої рекомбінації в даному випадку зросли досить суттєво порівняно з вихідними зразками і становлять  $2 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ .

На рис. 9 та 10 наведено спектральні залежності  $V_f(\alpha)$  на відпалених зразках, імпантованих високою дозою заліза, рівною  $18 \text{ мкКл/см}^2$ , відповідно без алюмінію та з алюмінієм на тиловій поверхні. Як видно з рисунків, короткохвильовий спад у даному випадку ще посилюється порівняно з випадком, коли доза імпантованого заліза становила  $2 \text{ мкКл/см}^2$ . Порівняння теорії та експерименту показує, що товщина пошкодженого шару в даному випадку зростає до  $0,7 \text{ мкм}$ , а значення ефективної швидкості поверхневої рекомбінації – до



**Рис. 10.** Експериментальні залежності  $V_f(\lambda)$  (точки) для вихідного зразка після імплантації дозою  $18 \text{ мкКл/см}^2$  та відпаду з гетером і розрахункові (лінії) залежності, нормовані на значення в максимумі, побудовані за формулами (1), (3) (крива 1) та за формулами (1) і (5) (крива 2). Використані параметри:  $D - 20 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L - 120 \text{ мкм}$ ;  $\lambda_x - 700 \text{ нм}$ ;  $d_p - 0,6 \text{ мкм}$ ;  $S_0 \text{ см/с}$ :  $1 - 5 \cdot 10^4$ ;  $2 - 5 \cdot 10^4$ ;  $S_2 - 1 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ ;  $D_1 - 2 \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $L_1 - 2,1 \text{ мкм}$

$4 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ . Довжина дифузії в пошкодженому шарі при цьому зменшилась до  $1,7\text{--}2 \text{ мкм}$  порівняно з попереднім випадком, коли величина  $L_1$  становила  $2,5\text{--}2,8 \text{ мкм}$ .



## 5. Висновки

Таким чином, дослідження спектральної залежності  $V_f(\lambda)$  в короткохвильовій області спектра дозволяє отримати експериментально неруйнівним методом детальну інформацію про зміну рекомбінаційних властивостей поверхні та об'єму fotocувствливого кремнієвого матеріалу при різних технологічних обробках. Зокрема, вперше показано, що створення механічно пошкодженого приповерхневого шару імплантацією іонів заліза приводить як до різкого зменшення об'ємної довжини дифузії (тобто, об'ємного часу життя) в імплантованому шарі, так і до зростання ефективної швидкості поверхневої рекомбінації на освітлюваній поверхні. Отже, запропонований неруйнівний метод дозволяє роздільно визначити рекомбінаційні параметри об'єму та поверхні в широкому діапазоні зміни їх значень.

1. W. Gartner, Phys. Rev. **105**, 823 (1997).
2. V.A. Zuev and V.G. Litovchenko, Phys. Status Solidi A **16**, 175 (1966).
3. V.A. Zuev and V.G. Litovchenko, Surf. Sci. **32**, 365 (1972).
4. L. Kronik and Y. Shapira, Surf. Sci. Rep. **37**, 1 (1999).
5. А.П. Горбань, В.П. Костылев, В.Г. Литовченко, А.В. Саченко, О.В. Снитко, УФЖ **34**, 404 (1989).
6. А. П. Горбань, В. П. Костылев, А. В. Саченко, А.А. Серба, В.В. Черненко, ОПТ **37**, 61 (2002).
7. А.П. Горбань, В.П. Костыльов, А.В. Саченко, О.А. Серба, І.О. Соколовський, В.В. Черненко, УФЖ **55**, 784 (2010).
8. В.В. Антошук, В.В. Миленин, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, ФТП **11**, 2002 (1977).
9. В.Г. Литовченко, А.П. Горбань, *Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник* ( Наукова думка, Киев, 1978).
10. А.В. Саченко, О.В. Снитко, *Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников* (Наукова думка, Киев, 1984).
11. А. Фаренбрух, Р. Бьюб, *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (Энергоатомиздат, Москва, 1978).
12. К.Д. Глинчук, Н.М. Литовченко, Полупроводниковая техника и микроэлектроника **28**, 4 (1978).

13. V.G. Litovchenko, V.M. Naseka, and A.A. Evtukh, Ukr. J. Phys **57**, 73 (2012).

Одержано 19.09.12

*A.V. Sachenko, V.P. Kostylyov, V.G. Litovchenko, V.G. Popov, B.N. Romanjuk, V.V. Chernenko, V.M. Naseka, T.V. Slusar, S.I. Kyrylova, F.F. Komarov*

## РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИН МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ПРИПОВЕРХНОСТНЫМ НАРУШЕННЫМ СЛОЕМ

### Резюме

Экспериментально и теоретически исследованы спектральные зависимости малосигнальной конденсаторной фото-эдс  $V_f(\lambda)$  с участием коротковолнового спада. Показано, что в коротковолновой области спектра зависимости  $V_f(\lambda)$  позволяют получить с использованием экспериментально разрушающего метода важную информацию об изменении рекомбинационных свойств поверхности и объема fotocувствительного кремниевого материала. Установлено, в частности, что создание нарушенного приповерхностного слоя за счет имплантации железа приводит как к сильному уменьшению объемной длины диффузии (т.е. времени жизни) в имплантированном слое, так и к росту эффективной скорости поверхностной рекомбинации на освещаемой поверхности.

*A.V. Sachenko, V.P. Kostylyov, V.G. Litovchenko, V.G. Popov, B.M. Romanjuk, V.V. Chernenko, V.M. Naseka, T.V. Slusar, S.I. Kyrylova, F.F. Komarov*

## RECOMBINATION CHARACTERISTICS OF SINGLE-CRYSTALLINE SILICON WAFERS WITH A DAMAGED NEAR-SURFACE LAYER

### Summary

Spectral dependences of small-signal surface photovoltage,  $V_f(\lambda)$ , with a region of short-wave recession have been studied experimentally and theoretically. The dependences  $V_f(\lambda)$  were shown to enable important information concerning the modification of surface and bulk recombination properties of photosensitive silicon material in the short-wave spectral range to be obtained experimentally making use of a nondestructive technique. In particular, the formation of a damaged near-surface layer owing to Fe implantation was found to bring about a significant decrease in the diffusion length (i.e. the lifetime) in the implanted layer and an increase of the effective surface recombination rate on the illuminated surface.