国家标准《硅锭、硅块和硅片中非平衡载流子复合寿命的测试

非接触涡流感应法》

（讨论稿）编制说明

# 工作简况

1. 立项目的与意义

太阳能电池光电转换效率的高低直接影响着光伏产业的发展，在太阳能电池制作的过程中，晶体的非平衡载流子复合寿命影响着太阳能电池的光电转换效率。当太阳能电池受外界因素（如光照）影响，内部就会产生比平衡状态多出来的载流子，随着载流子的定向移动，形成电势差，从而产生电能。而随着多出来的载流子逐渐复合消失，电势差归零，停止产生电能。非平衡载流子从产生到复合消失的这段时间被称为复合寿命。

目前硅单晶绝大部分采用Sinton寿命仪进行非平衡载流子复合寿命的测试，其中N型硅单晶全部采用此方法，P型硅单晶也逐步采用此方法，且目前客户对采用此方法测试P型硅单晶的需求越来越迫切。而当前我国还没有该测试方法的国家标准，导致目前各厂家执行的标准不一致。随着单晶市场占比越来越大，本标准的制定迫在眉睫，通过本标准的建立，能够有效统一各厂家测试基准，同时能够推进N、P型硅单晶全部采用次标准，利用此标准适用于硅块、硅锭和硅片中寿命的测试，无需对样品表面进行钝化处理，具有快速、无损、操作简便的优势，对半导体材料的标准化工作起到重要的促进作用。

2、任务来源

工业和信息化部办公厅关于印发《太阳能光伏产业综合标准化技术体系》的通知，工信厅科〔2017〕45号，本标准被列为待研究行列。在2017年度全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会年会上，内蒙古中环光伏材料有限公司提出申请。

1. 承研单位简况

内蒙古中环光伏材料有限公司成立于2009年3月10日，是由天津中环半导体股份有限公司（SZ002129）及其全资子公司天津市环欧半导体材料技术有限公司共同投资组建的高新技术企业，主要从事绿色可再生能源太阳能电池用硅单晶材料及其他应用领域硅材料的研发与制造。主营产品包括直拉单晶硅棒及硅片。公司现已达到晶体年产能30GW，成为目前技术水平领先、产品质量最高、产销规模最大的高效光伏单晶硅供应商。公司产品在国内外市场享有盛誉，已出口到台湾、日本、韩国、东南亚、北美、欧洲等国家和地区。

公司注重科技创新，近年来公司持续加大研发投入，积极开展技术创新研发，2018年研发投入约3亿元，在晶体方面主要通过在长晶环节研发推广“控氧、控碳、提升少子寿命、提高拉速”等技术手段，提升硅单晶品质及产能，持续提升硅单晶对电池转换效率的贡献率；在晶片方面主要通过“原料回收利用策略优化、硅片薄片化、切片钢线细线化、切割方式金刚石切片化”等技术手段，重点开发大尺寸、超薄、N型单晶硅片。现拥有授权专利60余件。公司围绕“绿色低碳、可持续发展”，致力新能源产业，制造管理上推行自动化、产品创新上实现差异化，在自身快速发展的前提下推动行业的整体发展，回报股东、奉献社会。未来，公司将坚持定位于战略性新兴产业，坚持高效单晶路线，立足“环境友好、职工爱戴、客户信赖、政府尊重”，以市场经营为导向，以技术创新为主线，以精益制造为基础，进一步实现可持续发展。打造光伏产业的优势竞争壁垒，成为具有全球优势的太阳能硅晶体制造中心。

1. 主要工作过程

2018年2月，中环光伏组织公司内各部门相的专业技术人员成立标准起草小组，针对单晶硅块中非平衡载流子复合寿命的实际运用情况进行了充分调查研究、综合分析和试验验证。严格按照国家标准的编写格式、结构和表述规则撰写标准讨论稿，

# 标准编制原则和确定标准主要内容的论据

本标准起草单位自接收申报任务后，成立了标准编制组，负责收集检验数据及客户要求等信息，确定了本标准标准起草所遵循的基本原则和编制依据：

1）查阅相关标准和国内外客户的相关技术要求；

2）根据技术发展水平及测试数据确定技术指标取值范围；

3）按照GB/T 1.1和产品标准、国家标准的编写要求进行格式和结构编写。

1. 第1章 范围

本标准规定了非接触涡流传感技术测试硅锭、硅块和硅片中非平衡载流子复合寿命的方法。本标准适用于非平衡载流子复合寿命为在0.1μs～15000μs之间，电阻率在0.1Ω·cm～10000Ω·cm之间，非平衡载流子浓度在1×1013cm-3～2×1016cm-3之间的样片试样和1×1013cm-3～5×1015cm-3之间的样块试样（厚度大于1cm）的测量。

1. 第2章 规范性引用文件

对于本标准中直接引用到的标准，列入了第2章 规范性引用文件中，分别为

GB/T 1551 硅单晶电阻率测定方法

GB/T 1553 硅和锗体内少数载流子寿命测定光电导衰减法

GB/T 6618 硅片厚度和总厚度变化测试方法

GB/T 13389 掺硼掺磷掺砷硅单晶电阻率与掺杂剂浓度换算规程

GB/T 14264 半导体材料术语

GB/T 26068 硅片载流子复合寿命的无接触微波反射光电导衰减测试方法

SEMI MF-84-1105 硅片电阻率测定 四探针法

SEMI PV13-0714 硅片、硅锭和硅块中多数载流子复合寿命的测试 非接触涡流感应法

SEMI MF-397-1106 硅棒电阻率测定 两探针法

ASTM E691 开展实验室间研究以确定试验方法精度的标准实施规程

1. 第3章 术语和定义

本标准引用了《GB/T 14264 半导体材料术语》中术语的定义。以及

非平衡载流子：处于非平衡状态的半导体，其比平衡状态时多出的那一部分载流子称为非平衡载流子。而在这个过程中，非平衡少数载流子起着重要的作用，因而又称为非平衡少数载流子。陷阱：陷阱效应是一种杂质能级积累非平衡载流子的作用，在这显著陷阱效应中的杂质能级就被称为陷阱。本征半导体：晶格完整且不含杂质的单晶半导体，其中参与导电的电子和空穴数目相等。薄层电阻：薄层电阻为正方形的半导体薄层，在电流方向所呈现的电阻，单位为欧姆每方，又称方块电阻。

1. 第4章 方法原理

本标准包括四种测试方法，其中两种测试方法使用准稳态光电导衰减法（QSSPC），其要求光照强度探测器测量光生作用。剩余两种测试方法使用瞬态光电导衰减法。

硅片试样的瞬态测试方法；硅片试样的准稳态测试方法；

硅块试样的瞬态测试方法；硅块试样的准稳态测试方法。

硅片试样的瞬态测试方法，适用于硅片试样厚度≤1mm，非平衡载流子复合寿命大于光源关断时间。

硅片试样的准稳态测试方法，适用于硅片试样厚度≤1mm，通过分析光激发过程中的数据来确定非平衡载流子复合寿命

硅块试样的瞬态测试方法，适用于硅块试样厚度＞1cm，非平衡载流子复合寿命大于光源关断时间。

硅块试样的准稳态测试方法，适用于硅块试样厚度＞1cm，通过分析光激发过程中的数据来确定非平衡载流子复合寿命

瞬态模式：瞬态模式是利用脉冲电或闪光在半导体中激发出非平衡载流子，改变半导体的体电阻,通过测量体电阻或两端电压的变化规律直接获得半导体材料的寿命。

准稳态模式：准稳态模式是通过一个脉冲光（接近2毫秒）照射到样品的表面而获得光电导，为获取这一脉冲光主要的来源有发光二极管阵列、闪光灯或者其它光源。其测试的原理是借助射频电感的耦合而获取测试样品中的光电流。在光电探测器中测量得到照射到样品表面上的总光通量，之后按照样品的结构参数得到载流子产生率G；在校准后的射频电路感应耦合中测试得到样品的光电导，此后示波器记录着这一射频电路输出的时间分辨信号，最后由计算机系统的处理获得样品的少子寿命。

1. 第5章 干扰因素

5.1 通常，非平衡载流子复合寿命与其浓度有对应的函数关系。

5.2 室温下，硅中可能存在载流子陷阱。如果试样中存在电子或空穴陷阱，则在脉冲光停止瞬间或低光照强度下，载流子将保持较高浓度并维持相当长的一段时间。当陷阱效应存在时，为避免在非平衡载流子在低浓度范围内确定少子寿命，需要使用修正技术（见附录A）。陷阱效应发生在非平衡载流子浓度为1×1012到2×1014cm-3范围内，此时测量的寿命随着非平衡载流子浓度的减少而增加。这种载流子低浓度下的高寿命并不代表非平衡载流子的寿命高。如果需要修正，通常是对比已修正和未修正数据来说明整个寿命相对于非平衡载流子浓度的曲线。必要时，需指定陷阱校正。

5.3 硅中载流子迁移率与温度成反比，在光激发下，被加热的样品会出现负光电导，并伴随着一个非常大的时间常数（热系数）返回光照之前的光电导基准线上。当一个重掺杂或者低寿命的样品中被高注入的光照射时，此时温度的影响比较小。

5.4 此标准中，非常接近于本征半导体的样品（其表面电阻大于2000Ω）可以偏离二次校准曲线。

5.5 在硅片样品的扩散长度和光吸收深度远远小于其厚度的情况下，计算非平衡载流子浓度，其有效厚度是扩散长度和吸收深度之和的两倍而不是硅片厚度。

5.6 对迁移率未知的样品，准稳态模式测试寿命的不确定性与迁移率的不确定性成正比。

5.7 利用瞬态和准稳态模式对块状样品进行测量，由于表面激发和表面传感，局部近表面的寿命取决于激发深度、扩散长度和传感深度。

5.8 用准稳态模式测试的体寿命需要与测量值和体寿命值之间的函数取得一致。

5.9 本测试方法适用于小于1mm的硅片和大于10 mm 的硅块材料。对厚度在1-10mm范围的样品也可以测量。当涡流传感器放置在距样品边缘1-3mm时，本测试方法最精确。

1. 第6章 仪器及校准

射频涡流传感器—此传感器包含一个可调节其位置的机械结构。其输出电压是单调的。

光源--单色光光源，波长在350nm -1150nm。例如：带滤光片的光源。无论哪种情况，光源的波长必须是可控的。

基准光强探测器（以下简称“光强探测器”）--该光强探测器对照射在样品上的所有可用波长都有响应。光强探测器的响应时间要比准稳态模式下光源响应时间快十倍。用准稳态模式时，在产生电子空穴对同时，光强探测器须对样品波长在300nm-1150nm范围内的光源有光谱效应。

数据采集系统--该系统能够记录光强探测器的电压，并且对时间和电压的分辨率足够高。采样速率需在瞬态模式时的寿命时间常数或者准稳态模式的光强变化速率的十倍以上。



1. 非平衡载流子复合寿命测量示意图
2. 试样

硅片（瞬态模式和准稳态模式）：测量范围在0.01mm到1mm之间，样品面积需大于涡流传感器所感测的面积。样品无需钝化。

硅块（瞬态模式和准稳态模式）：测量范围超过10mm，样品面积需大于涡流传感器所感测范围之外至少5mm。表面可以被切割，但需得到较好结果，表面至少需抛光到1200目。

1. 第8章 校准

从掺杂均匀的单晶硅中制备至少4个硅片样品，依据GB/T 6618测试厚度，依据GB/T 1551测试电阻率。电阻是电阻率除以试样厚度，校准的设置范围是指电导和光电导的测量范围。

在非照明条件下，将每个样品依次放置在靠近涡流传感器的位置上，利用最小二乘法优化二次拟合，确定电导函数关系，用于硅片校准设置的输出信号。生成的曲线用于将测量数据转换为表面电导的绝对单位。

准稳态模式和瞬态模式测试块状样品，至少使用4个15mm厚（或者更厚）的掺杂均匀的样品重复8.1步骤并确定一个二次函数关系来作为体电导率的输出函数。就体电导率来说，GB/T 1551的方法是适用的，并且可以通过SEMI MF84的温度加以控制和修正。

探测深度是由四探针法所测的电阻率（Ω·cm）除以至少15mm厚的块状样品的表面电阻（Ω）得到的。

使用以下四种方法之一，测试样品中产生的一个比例常数可作为光强检测器的输出信号的函数。此校准是无需使用瞬态测量模式。

测试设备下具有相同光生作用的硅片：如相同的厚度、表面处理、表面粗糙度、电介质（类型和厚度）和寿命在100-1000μs范围内。使用瞬态模式（不需要使用光强探测器)和准稳态模式测试硅片样品的寿命。重复利用瞬态模式测试寿命来校准确定光强探测器。

使用一个已经校准的仪器进行测量已知寿命的硅片。通过已知的寿命值对新设备进行校准。

利用光照光谱模拟测试样品中光生作用和光强检测器中的输出信号。通过已知光强检测器的光谱效应构建太阳能电池模型，最终确定输出信号。然后将模型样品的光生信号（有正确的硅厚度和介电层）与光源的光强度检测器信号输出进行比较。同一光源下，校准比值结果，光强检测器产生的单位信号在试样中的光生作用。

如果已知试样的光谱入射和反射，光源光谱的光生就可被计算为吸收光子乘以一个电子的电荷数的总和。这个值再除以来自同一光源的光强检测器电压就是比例常数。

1. 第9章 测试步骤

瞬态模式测试硅片

1. 测量并记录硅片厚度、薄层电阻率和温度。
2. 将硅片试样平插入一对共轴传感器之间的固定间隙内，使用公式1，在测试校准的电导期间记录电阻率值。
3. 使用照明时间长于预期硅片寿命的照明光源，照射在硅片试样上，然后突然停止光照。
4. 测试光照结束后的电导率变化。
5. 根据公式2、3、4，将光电导率转化为平均注入的载流子浓度。
6. 根据公式6，确定作为非平衡载流子浓度函数的有效寿命在测试中载流子浓度的可用范围。
7. 接下来，根据附录2，从实测的有效寿命中计算、解释参数（例如：Joe、S和τbulk）。

准稳态模式测试硅片

1. 测量并记录硅片厚度、薄层电阻率和温度。
2. 将硅片试样平插入一对共轴传感器之间的固定间隙内，使用公式1，在测试校准的电导期间记录电阻率值。
3. 使用衰减时间为1/e，至少比期望硅片有效寿命大三倍的照明光源照射样品和校准的光强探测器。
4. 同时测量光照强度变化和电导率变化（如10.1.1所描述的，通过传感器信号进行转换）。
5. 根据公式2、3、4，将光电导率转化为平均注入的载流子浓度。
6. 根据公式5，将照明变化转化为样品中的光生作用。
7. 根据公式7，确定的有效寿命作为测量中有效载流子浓度范围内的非平衡载流子浓度的函数。
8. 如果需要，增加或者减少照明水平，以扩大载流子浓度的可用范围。
9. 接下来，根据附录2，从实测的有效寿命中计算、解释参数（例如：Joe、S和τbulk）。

瞬态模式测试块状样品

1. 测量并记录试样厚度、基层电阻率和温度。
2. 将硅片试样平插入一对共轴传感器之间的固定间隙内，使用公式1，在测试校准的电导期间记录电阻率值。
3. 使用高强度和高脉冲持续时间的光源照射硅体，直到光电导达到可利用光源的最高值。然后尽可能快速地将光源突然切断，以小于寿命的1/5的衰减时间1/e。使用传感器感测深度作为有效宽度w,试样中的平均非平衡载流子浓度可以通过公式4中的光电导得到。
4. 在非平衡载流子浓度为5×1014 cm-3的报告中，使用公式4和6进行定义分析，感测深度作为有效宽度，在整个报告中的曲线中描述了特定载流子浓度的寿命。

准稳态模式测量块状样品。

1. 测量并记录试样厚度、薄层电阻率和温度。
2. 将硅片试样平插入一对共轴传感器之间的固定间隙内，使用公式1，在测试校准的电导期间记录电阻率值。
3. 使用波长远大于950nm和超过材料预期三倍硅棒寿命的持续脉冲时间和衰变率的光源照射硅样品。
4. 据9.4.1，计算光生校准常数。
5. 报告中所测的寿命是根据公式10中测算的扩散长度，使用公式8和9的分析或者是数值分析（在附录3中的描述），产生了与方程8和9类似的方程，并记录在报告中。
6. 用公式10计算扩散长度。根据公式7、8、9或类似的数值分析（附录3），利用测试值和体寿命之间的转换函数，迭代有效样品宽度和体寿命使之达到自身的一致性。
7. 如果有需要的话，使用陷阱修正（见附录1）。
8. 报告测量的寿命和计算体寿命以及载流子浓度。填写12章中的表1。
9. 第10章 实验数据处理

通过使用光电导传感器在硅片上得到的数据，使用迁移率和载流子浓度之间的关系将光电导率转换成平均载流子浓度并记录在报告中。

电导（1/Rsh）和涡流传感器电压（V）之间的关系：

  (1)

式中：

a,b,c­­­­­­­——测电阻率晶片的仪器输出的常数；

Rsh­­­­­­­——电阻；

V­­­­­­­——涡流传感器电压。

硅片试样、样品厚度w是通过相同的方法确定的，例如SEMI MF533标准规定。

迁移率是一个关于非平衡载流子浓度Δn和掺杂浓度NA和ND的函数。它的计算是通过试样中的电子和空穴的迁移率之和组成的。

  (2)

式中：

μn、μp­­­­­­­——电子或空穴的载流子迁移率；

Δn­­­­­­­——非平衡载流子浓度；

NA、ND­­­­­­­——掺杂浓度。

常用的迁移率模型：在300K、大注入条件下，可以求得近似的多数载流子浓度Nmaj(载流子单位是cm-3)和掺杂浓度的和。或者，提出一个可以随温度变化的模型。近似多数载流子浓度根据SEMI MF723所测的电阻率来确定。例如：

  (3)

式中：

μn、μp­­­­­­­——电子或空穴的载流子迁移率；

Δn­­­­­­­——非平衡载流子浓度；

Nmaj­­­­­­­——多数载流子浓度。

硅片的非平衡载流子浓度是由电导报告中得出。

  (4)

式中：

Δn­­­­­­­——非平衡载流子浓度；

q­­­­­­­——元电荷；

μn、μp­­­­­­­­­­­­­­——电子或空穴的载流子迁移率；

Δδ­­­­­­­——电导率。

  (5)

式中：

Δn­­­­­­­——非平衡载流子浓度；

q­­­­­­­——元电荷；

μn、μp­­­­­­­——电子或空穴的载流子迁移率；

w­­­­­­­——硅片厚度；

Rsh­­­­­­­——表面电阻。

为了从电导率中计算Δn，由于Δn依赖于公式3，须将公式3和4进行迭代计算。

硅片样本的光生作用根据9.4进行计算。光强探测器上测得的电压见公式（6）

  (6)

式中：

G（t）——电子空穴对的光生转化效率；

V­­­­­­­——涡流传感器电压；

K1——比例常数。

硅片载流子寿命的测量是在载流子浓度平衡的过程中，通过监测作为非平衡载流子浓度的函数光产生过程得到的。在持续的光照条件下（过剩载流子和光发电停止后的稳态）、光照停止之后（过剩载流子瞬态衰减）或不同的光照强度下（“准稳态”或“普遍案例”）监测载流子浓度。

瞬态光电导衰减法（PCD）：在光照完全关闭之后，光生作用被突然终止。

  (7)

式中：

τeff(Δn)­­­­­­­——有效寿命；

Δn­­­­­­­——非平衡载流子浓度。

如果没有简化成瞬态或者特殊情况的稳态，可以通过在硅片试样上照射稳态或者准稳态（缓慢变化）的光，根据连续公式求解得出有效寿命。

  (8)

式中：

τeff(Δn)­­­­­­­——有效寿命；

Δn­­­­­­­——非平衡载流子浓度。

对于稳态、单色光照射和无限表面复合，块体试样的有效寿命是：

  (9)

式中：

τeff(Δn)­­­­­­­——有效寿命；

L­­­­­­­——扩散长度。

α­­­­­­­——吸光系数。

有效宽度：

  (10)

式中：

Weff(Δn)­­­­­­­——有效宽度；

α­­­­­­­——吸光系数。

扩散长度：  (11)

式中：

L­­­­­­­——扩散长度；

D——扩散系数；

τbulk­­­­­­­——硅块非平衡载流子寿命。

# 主要试验或验证的分析、综述

# 标准水平分析

本标准规定了硅锭、硅块和硅片中非平衡载流子复合寿命的测试 非接触涡流感应法

目前国内无直接相关标准。本标准中技术指标的确定都经过了分析和试验验证，达到了国际先进水平。

# 与我国有关的现行法律、法规和相关强制性标准的关系

本标准与现行法律、法规不存在冲突。本标准与现行的强制性国家标准也不存在相左的规定。

# 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

# 标准作为强制性标准或推荐性标的建议及其理由

建议本标准为推荐性国家标准。

# 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

无。

# 代替或废止现行有关标准的建议

标准为首次制定，实施本标准与现有的其他标准没有冲突之处。