

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 210–216.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-210-216

УДК 621.315.592

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЪЕМНОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПО СПАДУ ФОТОПРОВОДИМОСТИ НА НЕПАССИВИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2016 г. И. М. Анфимов^{1,2}, С. П. Кобелева^{1,2},
А. В. Пыльнев¹, И. В. Щемеров^{1,2},
Д. С. Егоров¹, С. Ю. Юрчук¹

¹Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия
²ООО «РИИС»,
Крымский вал, д. 3, корп. 1, Москва, 119049, Россия

Введение

В непрямозонных полупроводниках, таких, как кремний и германий, время жизни свободных носителей заряда τ является важнейшей электрофизической характеристикой наряду с удельным электросопротивлением. В таких материалах время жизни определяется скоростью рекомбинации на глубоких центрах (по механизму Шокли—Рида—Холла), а значит, характеризует их концентрацию [1, 2]. Так, при концентрации атомов Fe порядка 10^{11} см⁻³ время жизни составляет единицы микросекунд и изменяется обратно пропорционально концентрации

глубокого центра. Концентрации такого порядка практически невозможно измерить, при этом такие значения τ легко определить по кривой спада фотопроводимости (ФП) [2–5]. Метод состоит в засветке образца излучением с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны, и снятии кривой спада ФП после выключения освещения. Измерения могут проводиться бесконтактно по оценке значения поглощенной СВЧ-мощности, пропускаемой через образец [6, 7]. На форму релаксационной кривой оказывает значительное влияние рекомбинация на поверхности образца [8]. Поэтому, согласно стандарту SEMI [6],

В непрямозонных полупроводниках, в частности в кремнии, время жизни неравновесных носителей заряда определяется рекомбинацией через примесные центры, и оно обратно пропорционально концентрации центров, что делает этот параметр важнейшим для определения качества материала. Наиболее востребованы бесконтактные методы его измерения, в частности бесконтактные измерения постоянной спада фотопроводимости. На форму кривой спада фотопроводимости сильно влияет поверхностная рекомбинация. Расчет времени жизни в объеме по постоянной спада остается актуальным, так как однозначного аналитического решения уравнения непрерывности для этого случая нет. В образцах монокристаллического кремния с непассивированными поверхностями численными методами проведен анализ релаксации фотопроводимости. Обсуждена применимость известных формул для оценки вклада поверхностной рекомбинации в эффективное время релаксации фотопроводимости. Показано, что период времени, за который «быстрые» экспоненты исчезают, зависит от относительной толщины измеряемого образца. Только на этом участке релаксационной кривой эффективное время спада определяется максимальным значением поверхностной компоненты времени релаксации и описывается известными формулами. Эффективное время релаксации выходит на насыщение к моменту, когда интенсивность сигнала достигает 45 % от максимального значения (начало отсчета эффективного времени спада по рекомендации стандарта SEMI MF 1535), только для образцов толщиной до 3–5 диффузионных длин. При больших толщинах вклад «быстрых» экспонент в эффективное время релаксации фотопроводимости наблюдается вплоть до 5% от максимального сигнала (т. е. до достижения уровня шумов измеряемого сигнала). В этом случае использование рекомендованных стандартом SEMI MF формул приводит к достаточно большой (до 20 %) систематической погрешности в оценке времени жизни свободных носителей заряда.

Ключевые слова: рекомбинационное время жизни, неравновесные носители заряда, спад фотопроводимости, монокристаллический Si, непассивированные образцы, бесконтактные СВЧ-измерения

Анфимов Илья Михайлович^{1,2} — инженер (1), генеральный директор (2), e-mail: ilan@mednm.com; **Коблева Светлана Петровна**^{1,2} — кандидат физ.-мат. наук, доцент (1), ведущий специалист (2), e-mail: kob@misis.ru; **Пыльнев Александр Владимирович**¹ — магистрант, e-mail: pylnev1993@mail.ru; **Щемеров Иван Васильевич**^{1,2} — кандидат техн. наук, инженер (1), ведущий инженер (2), e-mail: svd-i@mail.ru; **Егоров Денис С.**¹ — студент; **Юрчук Сергей Юрьевич**¹ — доцент, e-mail: yurchuk60@mail.ru

необходимо перед измерением времени жизни пассивировать поверхность образца. Однако часто требование об обязательной пассивации не может быть выполнено, например при измерениях слитков. В таком случае на непассивированных образцах релаксационная кривая принимает вид бесконечной суммы экспонент, где значительную роль играет поверхностная составляющая [9]. Поверхностное время жизни τ_s , а вместе с ним и мгновенное время жизни τ_d , определяемое как котангенс угла наклона зависимости логарифма избыточной концентрации Δn от времени $t (d \ln \Delta n) / (dt)$, меняются во времени, выходя на насыщение [10]. Практически ни в одной работе, в которой проанализировано влияние поверхностной рекомбинации и приведены экспериментальные результаты, в том числе в [7, 11–14], не указано, в какой части релаксационной кривой определяли эффективное время жизни. В некоторых работах [4, 15] максимальное эффективное время жизни оценивают по котангенсу угла наклона асимптоты логарифма релаксационной кривой. При этом предполагают, что кривая становится линейной уже при $t > 0,1\tau$, что в общем случае неверно. Согласно стандарту SEMI, на основе анализа уравнений, приведенных в работе [16], рассчитывают максимальное значение эффективного времени жизни τ_{eff} в нижней части релаксационной кривой, т. е. на участке от 5 до 45 % от максимума. Нижний предел ограничен уровнем шума, а верхний выбран таким образом, чтобы начальные искажения мало влияли на результат измерения и расчеты проводили на экспоненциальном участке кривой. Однако результаты численного моделирования [9, 10, 17] показали, что на образцах большой толщины максимальное τ_{eff} может быть достигнуто уже после того, как избыточная концентрация неравновесных носителей заряда спадет до уровня 5 % и менее.

Ниже приведены оценки влияния толщины образца на измеряемые значения эффективного вре-

мени жизни. Рассчитаны поправки, которые необходимо учитывать при расчетах объемного времени жизни на образцах больших толщин по формулам, приведенным в стандарте SEMI [6].

Уравнение непрерывности для описания спада фотопроводимости

Для определения τ в общем случае необходимо решать уравнение непрерывности. Для случая однородной засветки, который реализуется при равномерном освещении участка большой площади, можно использовать уравнение непрерывности в одномерном виде. Если полупроводник однороден и отсутствует внутреннее поле, то перенос носителей происходит за счет диффузии. В условиях малой фотоинжекции при импульсной засветке рекомбинация протекает по линейному закону с характерным временем τ_V [2]. Таким образом, для электронов можно записать

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \alpha I_0 (1 - R) e^{-\alpha x} - \frac{\Delta n}{\tau_V} + D_n \frac{d^2 \Delta n}{dx^2}, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения света; I_0 — интенсивность падающего света; R — коэффициент отражения; D_n — коэффициент диффузии электронов; Δn — избыточная концентрация электронов.

Для решения уравнения непрерывности используем граничные условия, связанные с рекомбинацией на поверхности:

$$D_n \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \Big|_{x=\pm d/2} = \mp S \Delta n \Big|_{x=\pm d/2}, \quad (2)$$

где S — скорость поверхностной рекомбинации; d — толщина образца.

Общий вид решения уравнения (1) известен [2, 18]. Оно представляется в виде суммы ряда

$$\Delta n(x, t) = \sum_i \Delta n_i = \sum_i G_i \cos \frac{\xi_i x}{d/2} \exp \left[-t \left(\frac{1}{\tau} + v_i \right) \right] \quad (3)$$

где G_i — амплитуды гармоник с характеристическим временем $\tau_i = 1 / (1/\tau + v_i)$; v_i — параметр, описывающий характеристическое время i -го спада.

Если аналитические выражения для амплитуд G_i в общем случае неизвестны, то показатели экспоненты, характеризующие скорость спада избыточной концентрации, получают решением характеристического уравнения для граничных условий [2]:

$$v_i = D_n \left(\frac{\xi_i}{d/2} \right)^2; \quad \frac{2D_n}{dS} \xi_i = \text{ctg} \xi_i. \quad (4)$$

Графическое решение уравнения (4) приведено на рис. 1. Для первого квадранта легко находят решения для двух предельных случаев ($\xi = 0$ и $\xi = \pi/2$). Первый случай соответствует условию $dS \rightarrow 0$, т. е. для пластин очень малой толщины (см. рис. 1, кривая 2). При этом вторая и последующие экспоненты практически недостижимы, кривая моноэкспонен-

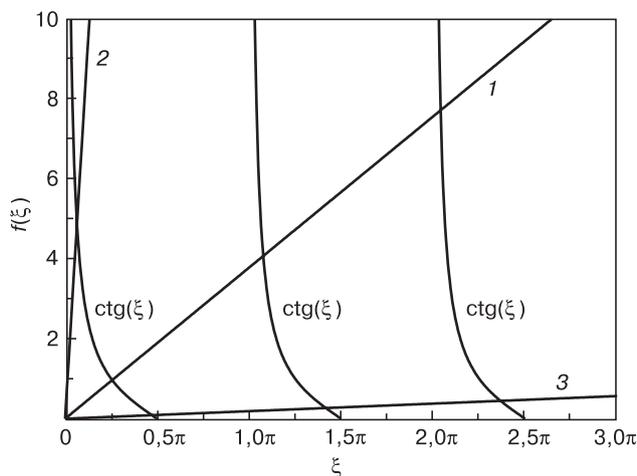


Рис. 1. Графическое решение трансцендентного уравнения (4): 1 — общий вид решения; 2 — случай $dS \rightarrow 0$; 3 — $dS \rightarrow \infty$

Fig. 1. Graphical solution of transcendental equation Eq. (4): (1) general solution, (2) the $dS \rightarrow 0$ case and (3) the $dS \rightarrow \infty$ case

циальна. Во втором случае $dS \rightarrow \infty$ (см. рис. 1, кривая 3), характерном для образцов большой толщины с неpassивированной поверхностью, можно ожидать значительного влияния дополнительных гармоник, так называемых «быстрых экспонент» (решения уравнения (4) для больших значений параметра ξ).

Уравнения для первого и второго случая имеют следующий вид:

– для случая «тонких пластин»

$$\tau_S = \frac{d}{2S}; \quad \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{2S}{d}; \quad (5)$$

– для случая «бесконечной скорости рекомбинации»

$$\tau_S = \frac{d^2}{\pi^2 D}; \quad \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{\pi^2 D}{d^2}. \quad (6)$$

В работе [19] было показано, что в общем случае характеристическое время самой «медленной» гармоники (см. рис. 1, первый квадрант) можно оценить по сумме этих двух времен:

$$\tau_S = \frac{d}{2S} + \frac{d^2}{\pi^2 D}; \quad \frac{1}{\tau_{d_{\text{max}}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_S}. \quad (7)$$

Формулы (5)–(7) используют для определения объемного времени жизни по измеренному эффективному, не уточняя, на какой части релаксационной кривой они достижимы.

В стандарте SEMI [6] результаты измерения τ проанализированы, исходя из приближений (7). При этом стандарт не учитывает влияния «быстрых» гармоник $\xi_{2, 3, \dots}$, предполагая, что они успевают выйти на насыщение к тому моменту, как сигнал ФП спадает до уровня 45 % от максимума. Вместе с тем в работах [10, 20] было показано, что на образцах, толщина которых превышает пять диффузионных длин носителей заряда, формулы (5)–(7) не применимы, так как

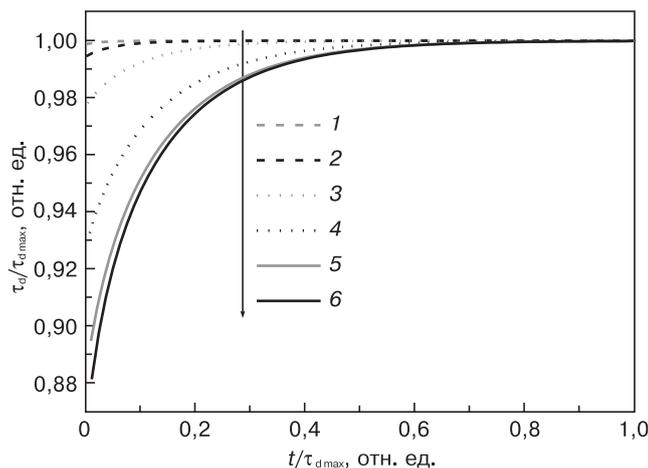


Рис. 2. Изменение τ_d при измерении постоянной спада ФП на образцах с различной скоростью поверхностной рекомбинации S , см/с:

1 – 30; 2 – 100; 3 – 300; 4 – 1000; 5 – 3000; 6 – 30000

Fig. 2. Change in τ_d with change in photoconductivity decay constant for samples with different surface recombination rates S , cm/s:

(1) 30; (2) 100; (3) 300; (4) 1000; (5) 3000; (6) 30000

«быстрые» экспоненты оказывают заметное влияние на всей кривой спада фотопроводимости. Мы предлагаем, в соответствии с рекомендациями SEMI [6], определять τ_{eff} на участке от 5 до 45 % от максимального сигнала фотопроводимости по котангенсу угла наклона логарифма спада сигнала. Численно решая уравнение (1), можно получить зависимости определенного таким образом τ_{eff} от параметров образца: толщины, скорости поверхностной рекомбинации и времени жизни неравновесных носителей заряда в объеме τ .

Для решения уравнения (1) использовали программу, описанную в работе [21].

При расчете полагали, что коэффициент диффузии дырок составляет 12 см²/с, электронов — 36 см²/с, коэффициент поглощения света с длиной волны 1,06 мкм принимаем равным 12,4 см⁻¹ [22]. Толщину образца, время жизни в объеме и скорость поверхностной рекомбинации варьировали.

Результаты расчетов кривой спада фотопроводимости

Уравнение непрерывности решали для толщины образцов от 100 мкм до 4 см, объемного времени жизни от 1 до 2000 мкс и скорости поверхностной от 10 до 10⁴ см/с.

На рис. 2 приведена зависимость τ_d от времени при измерении образцов n -типа проводимости толщиной 1 мм для $\tau = 700$ мкс при разных значениях S . Безразмерное время указано в единицах $\tau_{d_{\text{max}}}$, определяемом по уравнению (7). Как видно из рис. 2, при увеличении скорости поверхностной рекомбинации > 3000 см/с характер кривой изменения мгновенного времени жизни практически перестает меняться, т. е. достигается условие бесконечной скорости рекомбинации.

На рис. 3 приведены кривые мгновенного времени жизни τ_d для образцов n -типа проводимости с $\tau = 700$ мкс (диффузионная длина $L_d = \sqrt{D\tau} \approx 1$ мм). Поверхность не passивирована ($S = 10000$ см/с), толщину меняли от $0,5L_d$ до $15L_d$. Маркерами отмечен момент времени, в который избыточная концентрация спадает до уровня 5 и 45 % от максимума для данного образца. Из рис. 3 видно, что для малых толщин насыщение τ_d устанавливается практически мгновенно. При толщине измеряемого образца менее $5L_d$ кривая спада ФП становится моноэкспоненциальной, начиная с уровня сигнала 45 % от максимума. Для неpassивированных образцов с толщиной менее $1L_d$ влияние «быстрых» экспонент не будет превышать единиц процентов. В то же время для образцов толщиной более $5L_d$ результаты расчетов по формуле (7) будут приводить к значительному (до 20 %) занижению τ . Для учета этого эффекта предлагаем рассчитать зависимость τ от параметров образца и получить аппроксимационные формулы этой зависимости.

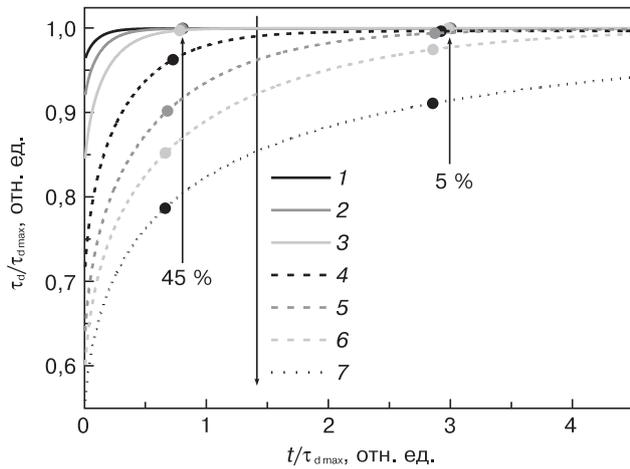


Рис. 3. Изменение мгновенного времени жизни для образцов разной толщины: 1 — 0,5L_d; 2 — 1L_d; 3 — 2L_d; 4 — 5L_d; 5 — 7L_d; 6 — 10L_d; 7 — 15L_d

Fig. 3. Change in instantaneous lifetime for different sample thickness: (1) 0,5L_d; (2) 1L_d; (3) 2L_d; (4) 5L_d; (5) 7L_d; (6) 10L_d; (7) 15L_d

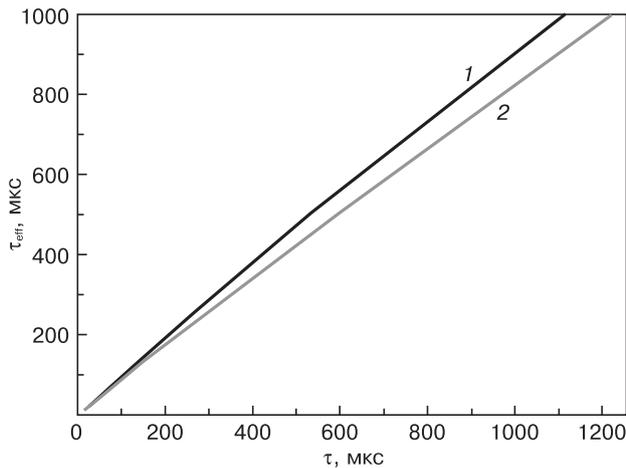


Рис. 4. Зависимость τ_{eff} от τ для образца монокристаллического кремния n -типа проводимости толщиной 1 см: 1 — рассчитанная на основе формулы (7); 2 — полученная в результате моделирования

Fig. 4. τ_{eff} as a function of τ for 1 cm thick single crystal n -type Si sample: (1) Calculated using Eq. (7); (2) simulated

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 3, показал, что чем больше толщина образца и/или время жизни в объеме, тем большее влияние на результат измерения оказывает неэкспоненциальность начального этапа кривой спада ФП. Это важно отметить, так как из соотношений (7) должно следовать, что при увеличении толщины образца измеряемое эффективное время жизни будет стремиться к объемному (рис 4, кривая 1). В общем случае это не так: измеряемое время жизни будет стремиться к величине, несколько меньшей, чем τ (см. рис. 4, кривая 2). То, насколько велико будет это различие, зависит от толщины образца и значения τ .

Для учета этого эффекта при оценке τ получили семейство кривых $\tau(d)$ при фиксированных значе-

ниях τ_{eff} для монокристаллического кремния n - и p -типа проводимости. На рис. 5 приведены зависимости $\tau(d)$ для образцов n -типа, кривые для p -типа выглядят аналогично. Полученные зависимости хорошо описываются следующим уравнением:

$$\tau = A \exp\left(-\frac{d}{\delta}\right) + t_0, \quad (8)$$

где d — толщина образца, см; τ — время жизни, с.

Параметры A , δ и t_0 определяли по аппроксимации кривых, приведенных на рис. 5, в математическом пакете Origin 9.1. Получены следующие зависимости A , δ и t_0 от τ_{eff} (в с):

— для монокристаллического кремния n -типа проводимости

$$A = 600\tau_{\text{eff}}^{1,3}; \quad \delta = 1,9\tau_{\text{eff}}^{0,41}; \quad t_0 = 1,6\tau_{\text{eff}}^{1,04}, \quad (9)$$

— для монокристаллического кремния p -типа проводимости

$$A = 31000\tau_{\text{eff}}^{1,4}; \quad \delta = 2,2\tau_{\text{eff}}^{0,43}; \quad t_0 = 1,6\tau_{\text{eff}}^{1,033}. \quad (10)$$

Использование полученных соотношений (8)—(10) уменьшает систематическую погрешность в определении τ на образцах n -типа проводимости большой толщины с 14 до 1 %. Для образцов монокристаллического кремния с временем жизни более 100 мкс и толщиной более 5 мм для n -типа проводимости и 10 мм для p -типа приведенные оценки позволяют уменьшить ошибку при оценке τ по измеренному τ_{eff} с десятков до единиц процентов. Формула (8) перестает работать при $\tau_{\text{eff}} < 0,2\tau$, так как в этом случае небольшая погрешность при измерении τ_{eff} приводит к значительной погрешности при оценке τ . Таким образом, формула (8) применима только при $\tau_{\text{eff}} < 0,007d^2$ для МК n -типа и $\tau_{\text{eff}} < 0,002d^2$ для

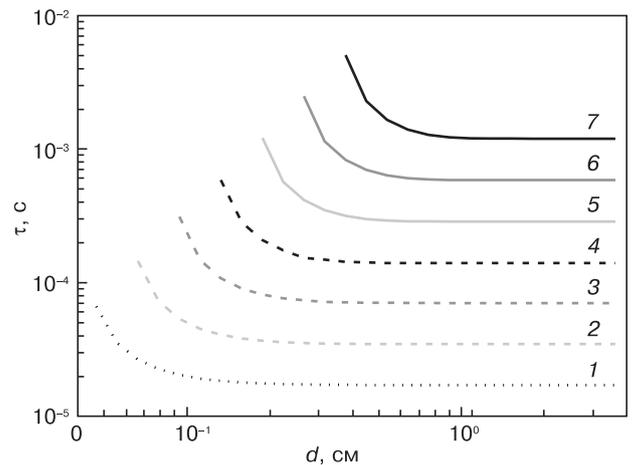


Рис. 5. Зависимость τ от толщины образца для монокристаллического кремния n -типа проводимости при фиксированной τ_{eff} , мкс: 1 — 16; 2 — 32; 3 — 64; 4 — 125; 5 — 250; 6 — 500; 7 — 1000

Fig. 5. τ as a function of sample thickness for single crystal n -type Si with constant τ_{eff} , μs : (1) 16; (2) 32; (3) 64; (4) 125; (5) 250; (6) 500; (7) 1000

p -типа (τ_{eff} выражено в секундах, d — в сантиметрах). В таком случае более простая формула (7) дает систематическую погрешность, не превышающую единицы процентов, и может быть использована для расчета времени жизни в объеме.

Экспериментальная проверка аппроксимационных формул

Для проверки применимости полученных соотношений были проведены измерения семи образцов монокристаллического кремния n -типа проводимости (набор СОП Гиредмет 48–0572–260(1–9)–2009). Образцы постоянной спада ФП были изготовлены из одного слитка, что позволяет считать время жизни в объеме одинаковым. Поверхность шлифованная, т. е. скорость поверхностной рекомбинации можно принять бесконечной для всех образцов. Разные значения постоянной спада τ_{eff} были получены за счет изменения толщины, т. е. разного вклада поверхностной составляющей τ_s .

Время жизни измеряли на установке АПК–Тауметр, реализующей бесконтактный СВЧ–метод измерения по спаду ФП [23]. Результаты измерений приведены в таблице.

Так как измеренное τ_{eff} для образцов наибольшей толщины составило ~ 1 мс, то стоит ожидать, что τ в объеме также должно быть не менее 1 мс. Диффузионная длина для такого τ должна быть в пределах 1–1,5 мм, т. е. для образца 1 можно ожидать значительного влияния «быстрых» экспонент. Для остальных образцов может быть использовано приближение бесконечной скорости рекомбинации (6). Для анализа воспользуемся тем, что в координатах $1/\tau_{\text{eff}} = f(1/d^2)$ формула (6) описывает прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок $(1/\tau)$ и имеющую тангенс угла наклона, равный $(\pi^2 D)$. Анализ результатов измерений для образцов 2–7 приведен на рис. 6. Полученные результаты хорошо описываются формулой

$$f(d^{-2}) = 135d^{-2} + 850. \quad (11)$$

Из уравнения прямой можно определить коэффициент диффузии $D = 13,5 \pm 1$ см²/с и время жизни $\tau = 1180 \pm 10$ мкс. Подставляя данные для образцов 1 и 2 в формулу (8), можно получить $\tau_1 = 1160 \pm 10$ мкс, $\tau_2 = 1200 \pm 10$ мкс. В то же время, использование формулы (6) для образца 1 дает значение $\tau_1 = 1070 \pm 10$ мкс, что на 10 % меньше, чем полученное по уравнению (8).

Заключение

На основе численного решения одномерного уравнения непрерывности определены границы применения аналитических формул, приведенных в стандарте SEMI, для расчета времени жизни не-

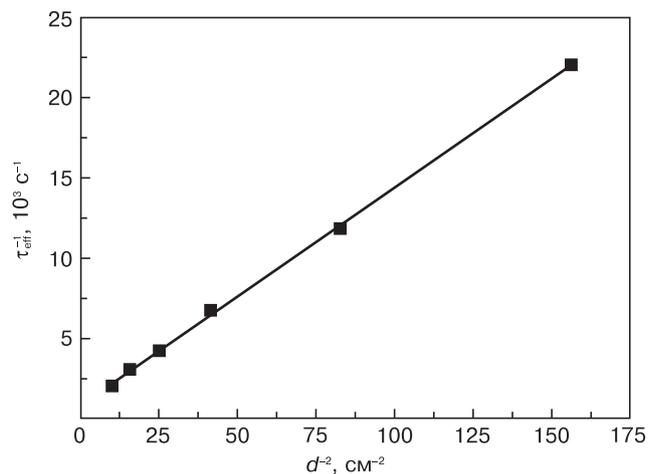


Рис. 6. Результаты измерений времени жизни для образцов 2–7

Fig. 6. Lifetime measurement results for samples 2–7

Результаты измерения τ_{eff} на образцах монокристаллического кремния разной толщины [τ_{eff} measurement results for single crystal Si samples of different thicknesses]

Параметр	Образец						
	1	2	3	4	5	6	7
Толщина образца, мм	9,8	3,1	2,5	2	1,5	1,1	0,8
τ_{eff} , мкс	950	500	320	230	150	85	45

равновесных носителей заряда в объеме образца монокристаллического кремния.

Показано, что искажения, связанные с рекомбинацией на поверхности, занимают тем больше времени, чем больше толщина образца и/или время жизни в объеме. Форма релаксационной кривой перестает зависеть от скорости поверхностной рекомбинации при ее значениях, превышающих 3000 см/с.

Получены выражения для расчета времени жизни неравновесных носителей заряда в объеме для неpassивированных образцов монокристаллического кремния n - и p -типа проводимости большой толщины (> 5 и 10 мм соответственно).

Библиографический список

1. Väinölä, H. Sensitive copper detection in p -type CZ silicon using μ PCD / H. Väinölä, M. Yli-Koski, A. Haarahiltunen, J. Sinkkonen // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150, iss. 12. – P. G790–G794. DOI: 10.1149/1.1624845
2. Schroder, D. K. Semiconductor material and device characterization / D. K. Schroder. – New York : Wiley–Interscience/IEEE, 2006. – 781 p.
3. Кобелева, С. П. Методы измерения электрофизических параметров монокристаллического кремния (обзор) / С. П. Кобелева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 60–67.
4. Ogita, Y. I. Bulk lifetime and surface recombination velocity measurement method in semiconductor wafers / Y. I. Ogita // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, iss. 9. – Art. N 6954. DOI: 10.1063/1.361459
5. Harkonen, J. Recombination lifetime characterization and mapping of silicon wafers and detectors using the microwave photoconductivity decay (μ PCD) technique / J. Härkönen, E. Tuovinen, Z. Li, P. Luukka, E. Verbitskaya, V. Eremin // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2006. – V. 9, iss. 1–3. – P. 261–265. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.01.049

6. SEMI MF 1535–0707. Test method for carrier recombination lifetime in silicon wafers by noncontact measurement of photoconductivity decay by microwave reflectance. – San Jose, 2010.

7. **Wilson, M.** Improved QSS– μ PCD measurement with quality of decay control: Correlation with steady–state carrier lifetime / M. Wilson, P. Edelman, J. Lagowski, S. Olibet, V. Mihailtchi // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – V. 106. – P. 66–70. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.05.040

8. **Klein, D.** The determination of charge–carrier lifetime in silicon / D. Klein, F. Wuensch, M. Kunst // *Phys. Status Solidi (b)*. – 2008. – V. 245, N 9. – P. 1865–1876. DOI: 10.1002/pssb.200879544

9. **Heinz, F. D.** Separation of the surface and bulk recombination in silicon by means of transient photoluminescence / F. D. Heinz, W. Warta, M. C. Schubert // *Appl. Phys. Lett.* – 2017. – V. 110, iss. 4. – Art. N 042105. DOI: 10.1063/1.4975059

10. **Anfimov, I. M.** Measurement of lifetime of nonequilibrium charge carriers in single–crystal silicon / I. M. Anfimov, S. P. Kobeleva, I. V. Shchemerov // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51, N 15. – P. 1447–1451. DOI: 10.1134/S0020168515150029

11. **Fontaine, J. C.** A simple procedure based on the PCD method for determination of recombination lifetime and surface recombination velocity in silicon / J. C. Fontaine, S. Barthe, J. P. Ponpon, J. P. Schunck, P. Siffert // *Measurement Science and Technology*. – 1994. – V. 5, N 1. – P. 47–50. DOI: 10.1088/0957-0233/5/1/008

12. **Landheer, K.** Decoupling high surface recombination velocity and epitaxial growth for silicon passivation layers on crystalline silicon / K. Landheer, M. Kaiser, M. A. Verheijen, F. D. Tichelaar, I. Poullos, R. E. I. Schropp, J. K. Rath // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V. 50, N 6. – Art. N 065305. DOI: 10.1088/1361-6463/aa535f

13. **Adachi, D.** Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency / D. Adachi, J. L. Hernandez, K. Yamamoto // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 107, iss. 23. – Art. N 233506. DOI: 10.1063/1.4937224

14. **Bonilla, R. S.** Extremely low surface recombination in 1 Ω cm n -type monocrystalline silicon / R. S. Bonilla, C. Reichel, M. Hermle, P. R. Wilshaw // *Phys. Status Solidi RRL*. – 2017. – V. 11, iss. 1. – Art. N 1600307. DOI: 10.1002/pssr.201600307

15. **Ogita, Y. I.** Reduction of surface recombination velocity by rapid thermal annealing of p -Si passivated by catalytic–chemical vapor deposited alumina films / Y. I. Ogita, M. Tachihara // *Thin Solid Films*. – 2015. – V. 575. – P. 56–59. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.024

16. **Blakemore, J. S.** Semiconductor statistics / J. S. Blakemore. – New York : Dover publishing, 1987. – 381 p.

17. **Giesecke, J. A.** Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime / J. A. Giesecke, S. W. Glunz, W. Warta // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113, N 7. – Art. N 073706. DOI: 10.1063/1.4790716

18. **Brody, J.** Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination / J. Brody, A. Rohatgi, A. Ristow // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2003. – V. 77, iss. 3. – P. 293–301. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00350-1

19. **Horanyi, T. S.** In situ bulk lifetime measurement on silicon with chemically passivated surface / T. S. Horanyi, T. Pavelka, P. Tutto // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 63, iss. 1–4. – P. 306–311. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90112-O

20. **Кобелева, С. П.** Влияние поверхностной рекомбинации на измерение времени жизни в слитках монокристаллического кремния / С. П. Кобелева, С. Ю. Юрчук, М. А. Ярыничак, В. В. Калинин // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2006. – № 4. – С. 17–20.

21. **Горюнов, Н. Н.** Определение объемного времени жизни неосновных носителей заряда на неpassивированных поверхностях монокристаллического кремния / Н. Н. Горюнов, С. П. Кобелева, В. В. Калинин, С. Ю. Юрчук, А. Н. Слесарев, А. Н. Чиякин // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2004. – Т. 70, № 6. – С. 23–28.

22. SEMI MF 391–0310. Test methods for minority–carrier diffusion length in extrinsic semiconductors by measurement of steady–state surface photovoltage. – San Jose, 2010.

23. **Kobeleva, S. P.** A device for free–carrier recombination lifetime measurements / S. P. Kobeleva, I. M. Anfimov, I. V. Schemerov // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2016. – V. 59, iss. 3. – P. 420–424. DOI: 10.1134/S0020441216030064

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 210–216.

Free carrier recombination lifetime calculation from photoconductivity decay measurement in non–passivated silicon

I. M. Anfimov^{1,2}, S. P. Kobeleva^{1,2}, A. V. Pylnev¹, I. V. Schemerov^{1,2}, D. S. Egorov¹, S. Yu. Yurchuk¹

¹*National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

²*RIIS Ltd., 3/1 Krymskiy Val, Moscow 119049, Russia*

Abstract. In indirect band gap semiconductors, for example, in silicon, the free carrier recombination lifetime is determined by recombination through deep level centers and inversely proportional to their concentration. This parameter is of the utmost importance for characterizing the quality of the material. Contactless methods of free carrier recombination lifetime measurements by photoconductivity decay analysis are most widely used. The measurement results are largely affected by surface recombination. The calculation of the lifetime in the bulk of a sample from the characteristic time of photoconductivity decay remains relevant since there is no ambiguous analytical solution of the continuity equation for this case. In this paper, an analysis of the relaxation of photoconductivity in single–crystal silicon wafers with non–passivated surfaces was carried out with numerical methods. The applicability of the well–known formulas for estimating the contribution of surface recombination to the effective photoconductivity decay time was discussed. We show that the time in which the «fast» exponents disappear depends on the relative thickness of the sample. It is only this part of the relaxation curve that the effective decay time is determined by the maximum

value of the surface component of the relaxation time and is described by the well–known formulas. The saturation of the effective relaxation time at the point when the signal intensity reaches 45 % of the peak one (the onset point of effective decay time counting pursuant to the SEMI MF 1535 standard recommendation) only occurs in samples with thicknesses less than 3–5 diffusion lengths. For thick samples the contribution of the «fast» exponentials to the effective photoconductivity relaxation time is observed up to 5 % of the peak signal (i.e., until the noise level of the measured signal is reached). Use of the recommended formulas, including for the «infinite recombination rate» case at which the maximum surface lifetime is d^2/π^2D , leads to a sufficiently large (up to 20 %) error in free carrier recombination lifetime calculation.

Keywords: free carrier recombination lifetime, photoconductivity decay, Si single crystal, contactless μ -PCD measurements

References

1. Väinölä H., Yli-Koski M., Haarahiltunen A., Sinkkonen J. Sensitive copper detection in p -type CZ silicon using μ PCD. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 12, pp. G790–G794. DOI: 10.1149/1.1624845

2. Schroder D. K. Semiconductor material and device characterization. New York: Wiley–Interscience/IEEE, 2006. 781 p.

3. Kobeleva S. P. Methods of silicon single crystal physical properties measuring (Review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory*, 2007, vol. 73, no. 1, pp. 60–67. (In Russ.)

Ilya M. Anfimov^{1,2} — Engineer (1), General Director (2) (ilan@mednm.com); **Svetlana P. Kobeleva^{1,2}** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (1), Leading Specialist (2) (kob@misis.ru); **Alexander V. Pylnev¹** — magistrant (pylnev1993@mail.ru); **Ivan V. Schemerov^{1,2}** — Cand. Sci. (Eng.), Engineer (1), Leading Engineer (2) (svd-i@mail.ru); **Denis S. Egorov¹** — Student; **Sergei Yu. Yurchuk¹** — Associate Professor (yurchuk60@mail.ru)

4. Ogita Y. I. Bulk lifetime and surface recombination velocity measurement method in semiconductor wafers. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, no. 9, art. 6954. DOI: 10.1063/1.361459
5. Härkönen J., Tuovinen E., Li Z., Luukka P., Verbitskaya E., Eremin V. Recombination lifetime characterization and mapping of silicon wafers and detectors using the microwave photoconductivity decay (μ PCD) technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2006, vol. 9, no. 1–3, pp. 261–265. DOI: 10.1016/j.mssp.2006.01.049
6. SEMI MF 1535–0707. Test method for carrier recombination lifetime in silicon wafers by noncontact measurement of photoconductivity decay by microwave reflectance. San Jose, 2010
7. Wilson M., Edelman P., Lagowski J., Olibet S., Mihailetchi V. Improved QSS– μ PCD measurement with quality of decay control: Correlation with steady-state carrier lifetime. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, vol. 106, pp. 66–70. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.05.040
8. Klein D., Wuensch F., Kunst M. The determination of charge-carrier lifetime in silicon. *Phys. Status Solidi (b)*, 2008, vol. 245, no. 9, pp. 1865–1876. DOI: 10.1002/pssb.200879544
9. Heinz F. D., Warta W., Schubert M. C. Separation of the surface and bulk recombination in silicon by means of transient photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 110, no. 4, art. 042105. DOI: 10.1063/1.4975059
10. Anfimov I. M., Kobeleva S. P., Shchemerov I. V. Measurement of lifetime of nonequilibrium charge carriers in single-crystal silicon. *Inorg. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 15, pp. 1447–1451. DOI: 10.1134/S0020168515150029
11. Fontaine J. C., Barthe S., Ponpon J. P., Schunck J. P., Siffert P. A simple procedure based on the PCD method for determination of recombination lifetime and surface recombination velocity in silicon. *Measurement Science and Technology*, 1994, vol. 5, no. 1, pp. 47–50. DOI: 10.1088/0957-0233/5/1/008
12. Landheer K., Kaiser M., Verheijen M. A., Tichelaar F. D., Poullos I., Schropp R. E. I., Rath J. K. Decoupling high surface recombination velocity and epitaxial growth for silicon passivation layers on crystalline silicon. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, vol. 50, no. 6, art. 065305. DOI: 10.1088/1361-6463/aa535f
13. Adachi D., Hernandez J. L., Yamamoto K. Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 107, no. 23, art. 233506. DOI: 10.1063/1.4937224
14. Bonilla R. S., Reichel C., Hermle M., Wilshaw P. R. Extremely low surface recombination in 1 Ω cm n-type monocrystalline silicon. *Phys. Status Solidi RRL*, 2017, vol. 11, no. 1, art. 1600307. DOI: 10.1002/pssr.201600307
15. Ogita Y. I., Tachihara M. Reduction of surface recombination velocity by rapid thermal annealing of p-Si passivated by catalytic-chemical vapor deposited alumina films. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 575, pp. 56–59. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.10.024
16. Blakemore J. S. Semiconductor statistics. New York: Dover publishing, 1987. 381 p.
17. Giesecke J. A., Glunz S. W., Warta W. Understanding and resolving the discrepancy between differential and actual minority carrier lifetime. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, no. 7, art. 073706. DOI: 10.1063/1.4790716
18. Brody J., Rohatgi A., Ristow A. Review and comparison of equations relating bulk lifetime and surface recombination velocity to effective lifetime measured under flash lamp illumination. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 77, no. 3, pp. 293–301. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00350-1
19. Horanyi T. S., Pavelka T., Tutto P. In situ bulk lifetime measurement on silicon with chemically passivated surface. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, vol. 63, no. 1–4, pp. 306–311. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90112-O
20. Kobeleva S. P., Yurchuk S. Yu., Yarynychak M. A., Kalinin V. V. Effect of surface recombination on minority carrier lifetime measurements in single crystal silicon ingots. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*, 2006, no. 4, pp. 17–20. (In Russ.)
21. Goryunov N. N., Kobeleva S. P., Kalinin V. V., Yurchuk S. Yu., Slesarev A. N., Chiyakin A. N. Determination of the volumetric lifetime of minority charge carriers on the non-passivated surfaces of single-crystal silicon. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory*, 2004, vol. 70, no. 6, pp. 23–28. (In Russ.)
22. SEMI MF 391–0310. Test methods for minority-carrier diffusion length in extrinsic semiconductors by measurement of steady-state surface photovoltage. San Jose, 2010.
23. Kobeleva S. P., Anfimov I. M., Schemerov I. V. A device for free-carrier recombination lifetime measurements. *Instrum. Exp. Tech.*, 2016, vol. 59, no. 3, pp. 420–424. DOI: 10.1134/S0020441216030064

* * *