

УДК. 537.9.53.043:537.9.53.082.7

Т.С. ТУРМАГАМБЕТОВ, Х.А. АБДУЛЛИН,
Б.Н. МУКАШЕВ, А.К. АХМЕТОВ, М.М. АХМЕТОВ

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ВЫСОКОЧИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ АЛЮМИНОТЕРМИИ

Исследованы электрические свойства и кристаллическая структура образцов кремния, полученного методом алюминотермического восстановления природных кварцитов. Для понижения концентрации примеси применялась высокотемпературная шлаковая очистка, химическая очистка разбавленными кислотами и кристаллизационная очистка. Методом Чохральского получены как крупноблочные слитки кремния, так и монокристаллы. Структурные особенности полученных образцов исследованы методом электронной микроскопии, микрокристаллическое строение исследовано методом рентгенографии. Изучено распределение электрических параметров вдоль слитков и влияние термических обработок на электрические свойства. Показано, что полученный кремний является хорошим исходным материалом для низкоомных подложек тонкопленочных солнечных элементов.

1. Введение

Кремниевые фотоэлементы являются в настоящее время основными приборными структурами при создании солнечных батарей для наземной фотоэнергетики [1-3]. Экономическая эффективность создания фотоэлектрических энергосистем во многом определяется стоимостью исходного материала – кремния солнечного качества. Поэтому разработка низкозатратных методов получения высокочистого солнечного кремния весьма актуальна. Одним из перспективных методов получения солнечного кремния с потенциально высокой экономической эффективностью является очистка металлургического кремния, который имеет низкую себестоимость. Основными параметрами для оценки пригодности материала для изготовления ФЭП являются электрические характеристики, химический состав и кристаллическая структура. Как известно [4], электрические параметры кремния, такие как концентрация носителей, их подвижность и удельное сопротивление, полностью определяются химическим составом материала и его кристаллической структурой – размером зерен и строением межзеренных границ. В данной работе приведены данные по свойствам и структуре металлургического кремния, полученного из природных кварцитов и прошедшего шлаковую, химическую и кристаллизационную очистку.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1 Получение кремния и выращивание кристаллов

Кремниевый материал был получен методом алюминотермии из кварцитов в металлургичес-

кой индукционной печи ВЧИ4-10.У4.1 с выходной мощностью 10 кВт. Одновременно с процессом восстановления кремния проводилась шлаковая очистка. После завершения процесса кремний получался в виде металлического слитка, который хорошо отделялся от шлака. Металлургический кремний после дробления и рассева очищался методом кислотного выщелачивания.

Затем полученный порошок подвергался дальнейшей очистке кристаллизационным методом. Для этого использовалась установка выращивания монокристаллов методом Чохральского, модель TA0254E, производитель Techno Search Corp., Япония. Кристаллизационная очистка больших партий порошка (до 10 кг) проводилась в ходе укрупненных испытаний на заводском оборудовании в г. Орловка, Киргизия, на ОсОО «КХМЗ «Астра».

Очищенный кислотной обработкой порошок кремния загружался в тигли из высокочистого кварца с диаметром 5 см и высотой около 7 см, помещался в нагревательный графитовый блок ростовой установки. Кварцевый тигель устанавливался в нагревательном блоке в нижнее положение, при котором весь объем, заполненный порошком кремния, равномерно нагревался. После откачки камеры до давления $\sim 10^{-4}$ Па включался нагрев тигля и температура в течение 1-2 часов поднималась до температуры плавления кремния – около 1500°C. Расплавление кремния в вакууме приводит к дегазации расплава – очистке кремния от всех примесей с высоким давлением паров при температуре расплава за счет вакуумной сублимации. К таким примесям относится широкий круг неметаллов и легкоплавких

металлов (P, As, Sb, Al, Ga, In, Na, K, Ca и др.). Невысокая испаряемость бора с поверхности кремниевого расплава и близкий к 1 коэффициент распределения усложняет снижение концентрации этой примеси методом высокотемпературной дистилляции и направленной кристаллизации.

Нагрев кремниевого порошка до 1500°С и его расплавление приводило к разделению жидкого раствора металла и нерастворимых примесей, главным образом, остаточных шлаков. Шлаки всплывали на поверхность жидкого кремния в виде нерастворимой «шапки» примесей. Очевидно, что рост кристаллов методом вытягивания из расплава в таких условиях был невозможен. Проведенная в ходе работ оптимизация металлургического процесса получения кремния, отработка процесса кислотной очистки привели к уменьшению количества нерастворимых в кремнии примесей и почти полному их отсутствию. В типичных экспериментах после расплавления порошка примеси наблюдались в виде тонкой и не сплошной пленки на поверхности расплава. Верхний предел объемной концентрации примесей можно оценить, принимая значение толщины пленки менее 0.1 мм. Типичная толщина расплава кремния составляла около 30 мм, для случая покрытия пленкой всей поверхности расплава концентрация примесей не должна превышать 0.3 объемных %. Поскольку для кремния, прошедшего оптимизированный процесс получения и очистки, обычно поверхность расплава была чистой, а в отдельных случаях наблюдалась не сплошная пленка, площадь которой не превышала 0.01 от площади расплава, для оценки концентрации нерастворимых примесей получим значение 0.003 объемных %. В таких условиях было возможно вытягивание монокристалла.

Расплавленный кремний выдерживался в вакууме в течение времени 20-60 мин. После этого затравка из монокристаллического кремния, изготовленная из стержня квадратного сечения 5×5 см² и закрепленная на штоке вольфрамовым проводом, из верхнего положения опускалась до касания поверхности расплава. Скорости вращения тигля и затравки были фиксированы во всех экспериментах. Путем выбора температурного режима, скорости подъема тигля и затравки осуществлялось выращивание монокристалла. Визуальный контроль роста кристалла осуществлялся

путем наблюдения за ходом процесса на мониторе компьютера, к которому подавался сигнал с видеокамеры, закрепленной на штативе над окном в верхнем фланце ростовой камеры.

Известно [5], что при выращивании монокристаллов одновременно происходит достаточно эффективная очистка материала по всем примесям, за исключением бора. При этом скорость роста кристалла, которая зависит от скорости образования зародышей кристаллизации и скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации, влияет на концентрацию примесей. В реальном процессе кристаллизации скорости роста всегда относительно большие, равновесие между расплавом и растущим кристаллом не успевает устанавливаться, и примеси с коэффициентом распределения меньше 1, оттесняемые от фронта кристаллизации в расплав, не успевают равномерно распределиться по всему объему жидкости. Поэтому концентрация примеси у границы раздела возрастает и кристалл растет из слоя расплава, обогащенного примесью. Обогащение тем больше, чем больше скорость роста. Кроме того, при недостаточно большом градиенте температур вблизи фронта кристаллизации расплав может стать переохлажденным, в нем возникнут спонтанные центры кристаллизации и произойдет срыв роста монокристалла. На рост кристалла влияет также форма фронта кристаллизации: рост происходит в направлении, перпендикулярном фронту, и при выпуклом фронте побочные центры кристаллизации исчезают в процессе роста, концентрация структурных дефектов падает. Форма фронта кристаллизации зависит от условий теплоотвода через выращиваемый кристалл и подвода тепла от нагревателя.

Ввиду этого выращивание монокристаллов на установке, не оснащенной средствами автоматизации, являлась непростой задачей. В результате проведенных работ была отработана методика роста на установке и выращены как крупноблочные поликристаллы, так и монокристаллы.

2.2 Исследование морфологии полученных кристаллов

При изучении полученных образцов блочного кремния и монокристаллов обнаружена корреляция их структуры с химическим составом исходного порошка кремния после кислотной очистки. Из кремния с суммарной концентрацией примеси менее 10 ppm можно было вырас-

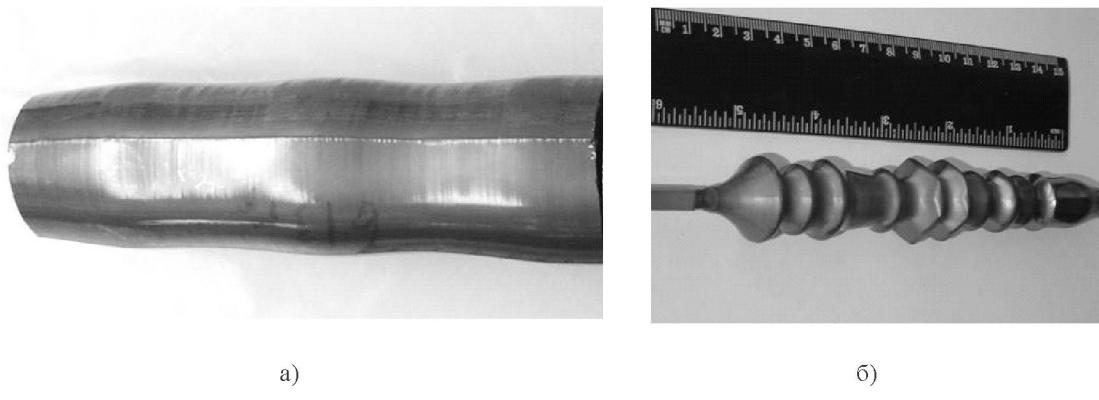


Рис. 1. Выращенные монокристаллы с кристаллографической осью [001] (а) либо [111] (б) вдоль слитка.

тить монокристалл методом вытягивания из расплава. На рис. 1 показан внешний вид выращенных монокристаллов. Виден выход кристаллографических плоскостей на боковую поверхность через каждые 90° для монокристалла с кристаллографической осью [001] вдоль слитка (а) либо шестигранная огранка слитка для монокристалла с кристаллографической осью [111] вдоль слитка (б).

Из образцов кремния с суммарной концентрацией примеси более 10 ppmw получить монокристалл при вытягивании из расплава было значительно труднее, обычно образовывался блочный слиток. Причиной этого является образование во время роста большого количества приоритетных центров кристаллизации на границе фаз. Большое количество центров кристаллизации создается в образцах с высокой концентрацией примесей главным образом из-за переохлаждения расплава около фронта роста слитка.

Морфология поверхности выращенных образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LA. При изучении макроструктуры образцов блочного кремния было обнаружено вертикальное расположение крупных кристаллитов вдоль оси роста слитка. На разрезе слитка хорошо визуализируется типичная колонная структура. Структура слитков кремния характеризуется достаточно ровными колоннами со слабо искривленными границами и кристаллитами достаточно крупных размеров, занимающих более 70% объема слитка. Размеры кристаллитов в поперечном направлении составляют от долей миллиметра до нескольких мм.

Структурные особенности полученных кристаллов, такие как морфология скола, ямки трав-

ления и структура межзеренных границ, были исследованы методом электронной микроскопии. В поликристаллическом полупроводнике структурные особенности могут значительно влиять на электрические и рекомбинационные свойства кремния посредством взаимодействия остаточных и легирующих примесей с границами зерен. При этом могут создаваться рекомбинационные ловушки для неравновесных носителей заряда, электрически активные центры рассеяния, изменяться концентрация и подвижность носителей заряда в объеме материала.

Известно, что при малых концентрациях (в монокристаллах и крупноблочных слитках) межзеренные границы почти не влияют на подвижность и время жизни неравновесных носителей. При увеличении концентрации межзеренные границы могут оказывать резко негативное влияние и значительно снижать эффективность солнечных элементов. На межзеренной границе согласование кристаллических решеток соседних микрокристаллов происходит с созданием дефектов структуры и дислокаций; оборванные связи в границах зерен создают глубокие электронные уровни в запрещенной зоне и вызывают локальный изгиб зон [6]. Поэтому важно получать монокристаллический либо поликристаллический кремний с большими размерами зерен. В случае мелкозернистого поликристаллического кремния специальные дополнительные обработки (водородная пассивация, геттерирование на тыльный контакт и пр.) могут повысить качество материала, но вносят дополнительный вклад в его себестоимость.

При использовании метода детектирования микродефектов и дислокаций в кремнии электронной микроскопией образцы предварительно

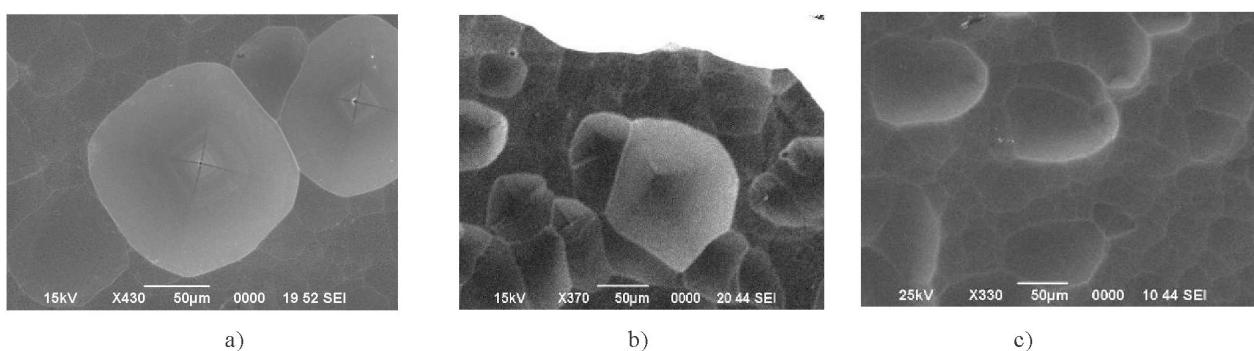


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности образца монокристаллического кремния, полученные после селективного травления исходного образца (а), после отжига 750°C/16 часов (б) и 750°C/16 часов+900°C/4 часа (с)

травились в селективном травителе. Скорость травления зависит от плотности упаковки в различных кристаллографических плоскостях, от степени нарушения кристаллического порядка, что обуславливает изменение химической активности участков кристалла по отношению к используемому травителю, особенно в области выхода на поверхность дислокаций, и приводит к появлению ямок травления. Это связано с тем, что вокруг дислокаций кристалл имеет избыточную энергию, и поэтому поверхность менее устойчива к травителю. Дислокации, окруженные примесными облаками, обладают малой избыточной энергией, и более устойчивы к травлению.

Селективными травителями для кремния являются смеси фтористоводородной кислоты (HF) и водного раствора хромового ангидрида (250-300 г/л CrO₃) (травитель Сиртла) и растворы щелочей, травление проводится обычно при нагревании в течение 5-20 мин. В нашей работе для изучения структуры образцов кремния использовано химическое травление в 10-20%-ном растворе щелочи KOH.

На рис. 2 показаны снимки травленной поверхности исходного образца кремния (а), а также после отжига 750°C/16 часов (б) и 750°C/16 часов+900°C/4 часа (с). Ямки травления на рис. 2а имеют вид пирамиды с квадратом в основании и вершиной, направленной вглубь образца. Ямки травления менее выражены в образце, прошедшем отжиг при 750°C в течение 16 часов, их количество на единицу площади уменьшается (рис. 2б). В образце после дополнительного отжига при 900°C в течение 4 часов ямок травления не обнаружено (рис. 2с). Это является след-

ствием формирования примесных атмосфер вокруг дислокаций. Известно [7], что примесная атмосфера на дислокациях уменьшает эффективность их как рекомбинационных центров. Поэтому отжиг и вызванная им диффузия примесей приводит к декорированию дислокаций, уменьшению избыточной энергии решетки в окрестности дислокации и увеличению химической стойкости. Этот результат хорошо коррелирует с приведенными ниже данными по влиянию отжига на рекомбинационные характеристики исследуемых образцов.

2.3 Исследование электрических свойств полученных кристаллов

Измерение концентрации примесей в кремнии на уровне ~1-10 ppm различными методами элементного анализа является непростой задачей, поэтому исследование электрических свойств является дополнительным методом определения суммы концентраций электрически активных примесей и эффективным способом оценки степени чистоты кремния. Измерение холловской концентрации дает величину разности донорных и акцепторных примесей, которые определяют основные свойства материала.

Электрические свойства образцов исследовались методом термоэдс, измерения эффекта Холла и удельной проводимости при комнатной температуре. На ранних стадиях проведения работ по получению кремния методом алюминотермии типичные параметры образцов были следующие: тип проводимости – дырочный, удельное сопротивление менее 0.05 Ом*см, холловская концентрация более 1×10¹⁸ см⁻³. После разработки методов очистки кремния на металургичес-

кой стадии (шлаковая очистка), оптимизации процесса кислотной очистки и введения стадии вакуумной дистилляции в течение 1-3 часов удалось значительно уменьшить концентрацию примесей. Для исследования распределения электрических свойств и примесей в выращенных слитках они разрезались на шайбы с помощью дисковой пилы.

Обнаружено, что наиболее чистые из полученных в работе кристаллов являются компенсированными, то есть концентрации донорных и акцепторных примесей имеют близкие значения. Наблюдается смена знака термоэдс по сечению и длине слитков выращенных монокристаллов. Верх кристаллов имел дырочную проводимость, по мере продвижения вдоль кристалла в центральной области слитка появлялись области с электронной проводимостью, которые постепенно заполняли все сечение кристалла, низ слитка был n-типа проводимости. Такое распределение типа проводимости является результатом отличия равновесного коэффициента распределения кристалл-расплав для основных легирующих примесей в наших образцах: примеси бора ($k_B=0.8$) и фосфора ($k_p=0.35$) при примерно равной максимальной растворимости ($\sim 1 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

В условиях примерно одинаковых концентраций примесей бора и фосфора в расплаве начало слитка будет содержать концентрацию бора выше, чем фосфора, из-за более близкого к единице коэффициента распределения кристалл-расплав для бора. Соответственно, верх слитка будет иметь p-тип проводимости. По мере роста кристалла расплав будет обогащаться фосфором, и при соотношении в расплаве концентрации бора к концентрации фосфора как 4:10 произойдет инверсия типа проводимости. Из-за неравновесных условий роста трудно добиться одинакового значения концентраций на границе расплав-кристалл, поэтому в кремниевом слитке в области инверсии типа проводимости наблюдались достаточно крупные области как n-типа, так и p-типа, что легко обнаруживалось по изменению знака термоэдс и значительной (около 0.1-0.4 В) фотоЭДС при освещении белым светом. Типичные данные для холловской концентрации и подвижности образцов, вырезанных из слитков, приведены в таблице 1.

Полученные по разрабатываемой низкозатратной технологии образцы монокристалличес-

кого кремния имеют сравнительно высокую концентрацию примесей и низкое удельное сопротивление, недостаточное для создания солнечных элементов. На полученных образцах также было трудно создать p-n-переходы либо барьеры Шоттки из-за высокой концентрации носителей, приводящей к большому туннельному току утечки и высокой концентрации примесей, приводящих к большому рекомбинационному току утечки. Для улучшения электрических свойств образцы были подвергнуты высокотемпературным обработкам. Как известно, специальные режимы термообработок приводят к созданию преципитатов и значительному повышению времени жизни носителей [8]. Кроме того, эффективным способом очистки слоев кремния является внутреннее геттерирование на кислородные преципитаты, которые также создаются специальной последовательностью термообработок [9].

Поэтому нами выбраны, согласно литературным данным [10], три режима термообработок, оптимальные для создания преципитатов и повышения времени жизни носителей. Образцы I серии были контрольными. Образцы II серии отжигались в инертной атмосфере при 1150°C в течение 4 часов. Образцы III серии дополнительно отжигались при 750°C 16 часов, а IV серии – дополнительно при 950°C в течение 4 часов. Исследовано восемь партий образцов, вырезанных из двух выращенных кристаллов p-типа проводимости. Перед отжигом образцы в виде плоско-параллельных пластин были очищены в органических растворителях и протравлены в полярирующем растворе на основе HF и HNO₃.

После термообработок образцы были протравлены в 5%-ном растворе фтористоводородной кислоты для удаления слоя оксида. Измерения удельного сопротивления проведены четырехзондовым методом, концентрации носителей и тип проводимости – измерением эффекта Холла. Для удельного сопротивления получены значения в интервале $\rho=0.8-1 \text{ Ом}^*\text{см}$, тип проводимости – дырочный, концентрация носителей лежала в интервале $(1-2) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижность составила $\mu=70-100 \text{ см}^2/(\text{В}^*\text{с})$. Низкое значение подвижности дырок свидетельствует о значительной компенсации акцепторов. Не обнаружено изменения объемных значений удельного сопротивления и концентрации носителей при термообработках.

Таблица 1. Электрические параметры кристаллов, выращенных методом Чохральского из кремния, полученного алюминотермий из кварцитов, и прошедшего кислотную очистку.

№ образца	Тип проводимости	Холловская концентрация, см ⁻³	Подвижность, см ² /(В*с)	Удельное сопротивление, Ом*см
№ 3-1-1 (в)	p-тип	2.798•10 ¹⁶	55.9	3.99
№ 3-1-1 (н)	n-тип	4.61•10 ¹⁶	140.18	0.96
№ 3-2-1 (в)	n-тип	2.92•10 ¹⁶	162.2	1.69
№ 3-2-1 (н)	n-тип	1.53•10 ¹⁷	61.76	0.65
№ 4-1-1 (в)	p-тип	7.2•10 ¹⁷	14.2	0.62
№ 4-1-1 (н)	p-тип	5.3•10 ¹⁷	20.8	0.56
№ 4-1-2 (н)	p-тип	8.6•10 ¹⁷	12.4	0.58
№ 4-2-1 (в)	p-тип	3.55•10 ¹⁶	71.7	2.46
№ 4-2-2 (н)	p-тип	1.87•10 ¹⁶	5.98	59.76

Методом термического распыления алюминия в вакууме через маску были нанесены контакты Шоттки одинаковой площади. Тыльный контакт создавался индий-галлиевой пастой. Дифференциальная проводимость полученных переходов Шоттки определялась на измерителе Е7-12 на частоте 1 МГц. Также измерялись вольт-фарадные (С-У) характеристики в диапазоне обратных напряжений от 0 до 39 В при комнатной температуре. Из С-У-характеристик определялся профиль заряженных центров.

На рис. 3а показаны зависимости дифференциальной проводимости переходов Шоттки от обратного напряжения, на рис. 3б – профили концентрации заряженных центров, определенные из вольт-фарадных характеристик измеренных переходов. Как видно из рисунка, в исходных образцах имеется большая проводимость, и, соответственно, большие токи утечки уже при обратном напряжении 1-2 В. Поэтому профиль концентрации заряженных центров в исходных образцах невозможно корректно определить из вольт-фарадных характеристик. Однако при проведении высокотемпературных отжигов проводимость значительно падает, по-видимому, из-за уменьшения рекомбинационного тока, туннельный ток, зависящий главным образом от концентрации носителей, слабо изменяется. Становится возможным определение профиля в приповерхностной области толщиной до 0.3 микрон. Как видно из рис. 3б, концентрация заряженных центров для образцов II – IV примерно одинакова и равна 1×10^{17} см⁻³, что весьма близко к концентрации носителей, полученной из холловских измерений. Тип проводимости – дырочный, о чем свидетельствует наличие Шоттки-барьера при напы-

лении алюминия. Рост вычисленной концентрации на глубине более 0.3 микрон, по-видимому, не соответствует реальному профилю заряженных центров и связан с началом пробоя. Таким образом, показано, что высокотемпературные обработки не меняют концентрации носителей, однако уменьшение токов утечки свидетельствует об уменьшении концентрации рекомбинационных центров в приповерхностной области. Это открывает возможности значительного улучшения качества материала.

2.4 Исследование микрокристаллической структуры кремния

Кристаллографические исследования методом широкоугловой рентгенографии проводились на дифрактометре ДРОН-6 (CuK α излучение) с графитовым кристаллом-монохроматором, используя схему Брегга-Брентано (θ -2 θ). Дифрактограммы контрольных образцов поликристаллического кремния получены на порошке с размерами кристаллов менее 100 микрон, контрольных образцов монокристаллического кремния – на пластине коммерческого кремния полупроводникового качества с ориентацией в плоскости (100).

Дифрактограммы контрольных поликристаллических образцов кремния (рис. 4), хорошо совпадают с табличными данными, в них присутствуют все разрешенные линии. В то же время дифрактограммы образцов блочного поликристаллического кремния, выращенного из очищенного металлургического кремния (рис. 4) содержат только два рефлекса, присутствующие в контрольном образце, а именно 311 и 111, при этом интенсивность рефлекса 111 очень низкая. Весьма интенсивный рефлекс 311 и отсутствие отражений от других кристаллографических плоско-

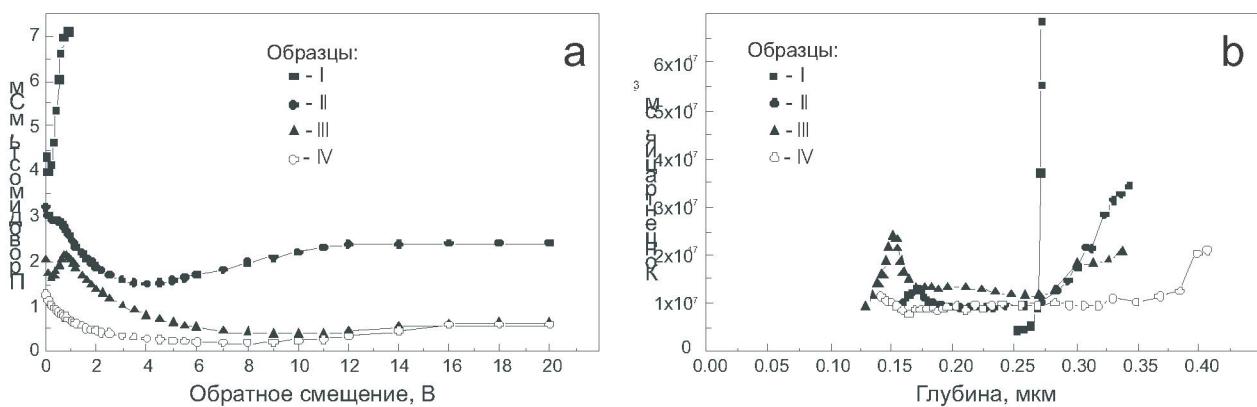


Рис. 3. а. Дифференциальная проводимость в образцах серии I (контрольные), II (отжиг 1150°C 4 час), III (дополнительный отжиг 750°C 16 час) и IV (дополнительный отжиг 950°C 4 час), б - профили концентрации заряженных центров в тех же образцах, определенные из вольт-фарадовых характеристик диодов Шоттки

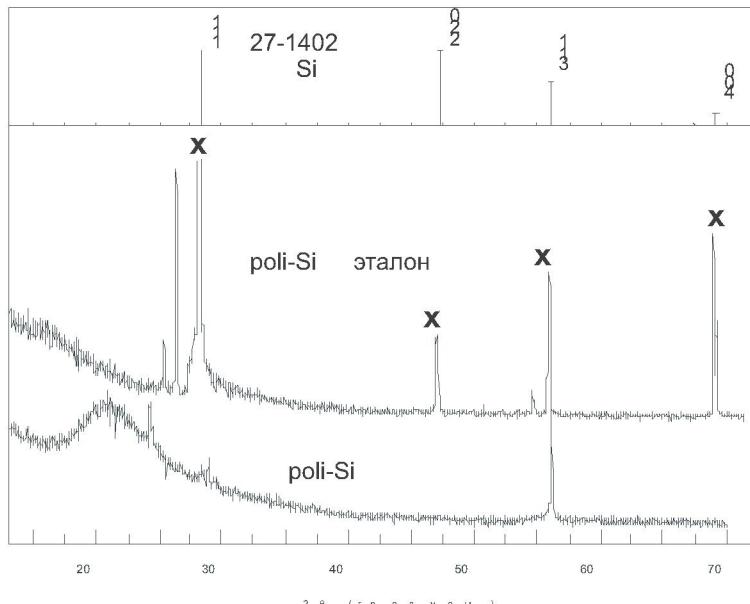


Рис. 4. Сравнение рентгенограмм образца блочного поликристалла, полученного из кварцитов методом алюминотермии, кислотной очистки и вытягивания из расплава с эталонным поликристаллом. Рентгенограммы сняты на установке ДРОН-6. Вверху приведены табличные данные для кремния

стей свидетельствует о значительном упорядочении в расположении монокристаллических блоков в полученных слитках блочного кремния.

На дифрактограммах эталонных монокристаллов (рис. 5) наряду с разрешенными в кремнии основным рефлексом (400) при угле $2\theta=69.2^\circ$ был зафиксирован «запрещенный» рефлекс (200) при угле $2\theta=33^\circ$, интегральная интенсивность которого относится к интенсивности основного пика как $I(200)/I(400) = 1.2 \times 10^{-3}$. Появление запрещенного рефлекса указывает на существование в эталонных образцах областей с микронапряжениями, имеющими компоненту, нормальную к отражающей поверхности. В монокристалличес-

ких образцах, выращенных из полученного методом алюминотермии кремния, прошедшего кислотную очистку (рис. 5), отношение интегральной интенсивности было $I(200)/I(400) = 7.1 \times 10^{-1}$, что примерно в 60 раз больше, чем в эталонном монокристалле. Кроме того, полуширинна линий рефлекса 200 при записи с минимальной щелью была примерно на 20% больше, чем в эталонном монокристалле. Это указывает на значительно большую величину микронапряжений, обусловленных наличием примесей на уровне 10 ppmw, дефектов и дислокаций.

Обращает на себя внимание появление в исследованных монокристаллах с ориентацией

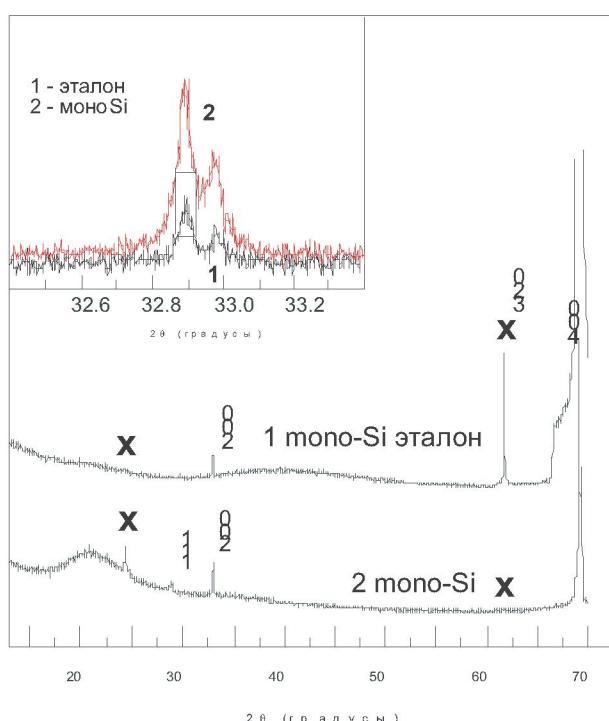


Рис. 5. Сравнение рентгенограмм эталонного монокристалла (1) и монокристаллического образца, полученного из кварцитов методом алюминотермии, кислотной очистки и вытягивания из расплава (2). Рентгенограммы сняты на установке ДРОН-6. Вверху приведен участок диаграммы в окрестности рефлекса 200, снятый с высоким разрешением.

(100) дополнительных линий: запрещенного рефлекса 320 при угле $2\theta=61.7^\circ$ и рефлекса при угле 24.4° . Линия при угле $2\theta=61.7^\circ$ в эталонном монокристалле была значительно интенсивнее, чем в образце; для линии при угле $2\theta=24.4^\circ$ наблюдалась обратная зависимость. Также в исследованном образце наблюдался рефлекс 111 при угле $2\theta=28.5^\circ$, что является дополнительным свидетельством, что кристаллическая разупорядоченность в выращенных кристаллах больше по сравнению с высокосовершенным эталоном из коммерческого монокристалла. Однако, несмотря на значительно более высокие микронапряжения в материале из-за высокой концентрации примеси по сравнению с эталонными кристаллами, структура полученного кремния весьма близка к монокристаллической. Это относится как к полученным монокристаллическим образцам, так и блочным поликристаллам.

Выводы

Показано, что низкозатратный метод получения кремния посредством алюминотермичес-

кого восстановления природных кварцитов и одновременного проведения в едином металлургическом процессе шлаковой очистки, после проведения дополнительных химических и кристаллизационных очисток позволяет достигать суммарную концентрацию электрически активных примесей не более 1-10 ppm. Методом Чохральского получены как крупноблочные слитки кремния, так и монокристаллы. Структурные особенности полученных образцов исследованы методом электронной микроскопии, монокристаллическое строение исследовано методом рентгенографии. Показано, что, несмотря на значительно более высокие микронапряжения в материале из-за высокой концентрации примеси по сравнению с эталонными кристаллами, структура полученного кремния весьма близка к монокристаллической. Изучено распределение электрических параметров вдоль слитков и влияние термических обработок на электрические свойства. Полученный кремний может использоваться в качестве низкоомных подложек при изготовлении тонкопленочных фотоэлементов, а при проведении дополнительного этапа очистки от примеси бора – в качестве солнечного кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hirshman, "Little smiles on long faces," Photon International, 3 (2009) pp. 170-206.
2. Strategic A. Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology. Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2007.
3. Наумов А.В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья в 2006-2010 гг. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники №2 (2006) СС. 29-34.
4. Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications. Edited by Tom Markvart & Luis Castafer, Elsevier Science (2003) 1015 p.
5. Нашельский А.Я., Пульнер Э.О. Высокочистые вещества, 1996, № 1, с. 102-111. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1972. - 432 с.
6. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. // М. Мир. 1984. 475 с.
7. Кокорин Е.Ю., Шефтель Н.Н. Дислокации в полупроводниковых кристаллах. УФН, том LXXII, вып. 3 (1960) СС. 479-494
8. Buonassisi T., Istratov A., Marcus M., Lai B., Cai Z., Heald S. and Weber E. Engineering metal-impurity nanodefects for low-cost solar cells. Nature Materials 4, 676-679 (2005) doi:10.1038/nmat1457.
9. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. «Интерпресс ЛТД» Киев 1997, 240 с.

10. Caroline Veve, Michael Stemmer and Santo Martinuzzi. Oxygen precipitates in annealed CZ silicon wafers detected by SIRM and FTIR spectroscopy. Materials Science and Engineering B36 (1996) 200-203.

Резюме

Табиги кварциттерді алуминотермиялық жолмен қайта қалпына келтіру өдісімен алынған кремний үлгілерінің кристалдық құрылымы мен электрлік қасиеттері зерттелді. Қоспалардың концентрацияларын тәмендету үшін жоғары температуралы күйінді тазалау өдістері, арапастырылған қышқылды химиялық тазалау және кристалдық тазалау өдістері қолданылған. Чохральский өдісімен кремнийдің үлкенблокты кесегінен басқа монокристалдар да алынады. Алынған үлгілердің құрылымдық ерекшеліктері электронды микроскоппен, ал монокристалдық құрылымы рентгенография өдісімен зерттелді. Электрлік параметрлерінің кесек бойымен таралуы және термиялық өндеудің электрлік қасиеттерге тигзетін әсері зерттелді. Алынған кремний тәменомды жұқа қабықшалы

күн элементтерінің төсөніштеріне қажетті негізігі материал болып саналатыны көрсетіледі.

Summary

Electric properties and crystalline structure of silicon samples received by aluminothermy reduction of natural quartzite are investigated. High-temperature slag clearing, chemical leaching by diluted acids and crystallization rectification was applied to decrease impurity concentration. Poly- and monocrystalline silicon ingots are grown by Czochralski method. Structural features of the received samples are investigated by scanning electron microscopy method, X-ray diffraction method was used to obtain some information on the structural strain and the impurities. Distribution of electric parameters along ingots and influence of thermal treatments on electric properties is investigated. It is shown, that silicon obtained is a good initial material for low-resistance substrates of thin-film solar cells.

Физико-технический институт
г. Алматы

Поступила 17.11.09 г.