

ПРОЦЕСС ФОРМОВКИ ПЛАСТИН ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ИЗ ПОРОШКОВОГО СЫРЬЯ И АНАЛИЗ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Р. Алиев, Л. Олимов, Э. Мухтаров, Ж. Алиева
Андижанский Государственный университет им. З.М. Бабура
Узбекистан

Поступила в редакцию 14.03.2011

В данной работе рассмотрен механизм процесса прессовки порошка кремния, осуществляемого для получения пластин солнечных элементов. Выполнен анализ примесного состава поверхности полученных вакуумным спеканием отформованных пластин и предложен способ двухэтапной очистки порошков кремния. Измерением времени жизни носителей заряда в пластинах, подвергнутых двухэтапной очистке установлена их пригодность в качестве базового материала для изготовления эффективных солнечных элементов.

Ключевые слова: полупроводниковые материалы, порошковая технология, прессовка и формовка пластин, очистка, спекание, микроструктура, зерна, примеси, поверхность, химический элемент, сегрегации, шероховатость, носители заряда, удельное сопротивление.

У цій роботі розглянутий механізм процесу пресування порошку кремнію, що здійснюється для одержання пластин сонячних елементів. Виконано аналіз домішкового складу поверхні отриманих вакуумним спіканням відформованих пластин і запропоновано спосіб двохетапного очищення порошків кремнію. Виміром часу життя носіїв заряду у пластинах, щодо яких здійснювалося двохетапне очищення, встановлена їхня придатність як базового матеріалу для виготовлення ефективних сонячних елементів.

Ключові слова: напівпровідникові матеріали, порошкова технологія, пресування і формування пластин, очищення, спікання, микроструктура, зерна, домішки, поверхня, хімічний елемент, сегрегації, шорсткість, носії заряду, питомий опір.

In this work, the mechanism of pressing process of the silicon powder plates for solar cell was considered. The analysis of impurity structure of a surface of the formed plates received by vacuum sintering is made and the way of two step clearings of silicon powders was offered. Measurement of life time charge carriers in the plates was fixed to clearing establishes their suitability as a base material for manufacturing of effective solar cell.

Keywords: semiconductor materials, powder technology, pressing, plates, clearing, sintering, microstructure, grains, impurity, surface, chemical elements, segregation, a roughness, charge carriers, specific resistance.

Порошковая технология, т.е. получение пластин прессованием порошкового сырья впервые была использована при изготовлении полупроводниковых термисторов [1]. Порошковый кремний традиционно использован в металлургии в качестве лигатуры. В настоящее время такой вид кремния нашел себе место и в полупроводниковом фотоэлектричестве, и при разработке одно и многопереходных тепловольтаических преобразователей энергии [2]. Важная сторона использования порошкового кремния для получения микроструктурированных пластин для сол-

нечных элементов (СЭ) была оценена в работе [3], где уделяется особое внимание на пассивирование рекомбинационных центров на границах зерен (ГЗ) за счет естественного окисления. При однородном нагреве образца с изотипным переходом наблюдается генерация электродвижущей силы, объяснение которой выходит за рамки принципа Кюри-Пригожина [2]. Природа процесса формовки пластин поликристаллического кремния (ПК) из порошкового сырья и анализ примесного состава поверхности, является актуальной задачей, позволяющей расширить применение

такого материала в полупроводниковом приборостроении.

В предложенном способе [4] в качестве исходного материала используют крупнокусковую ПК, стоимость которого значительно ниже стоимости монокристаллических слитков. Необходимая толщина пластин обеспечивается формованием заготовок, поэтому устраняется операция резки пластин, вследствие чего потери материала практически отсутствуют, а также снижается трудоемкость окончательной обработки поверхности пластин. Измельчение материала при получении исходного порошка до частиц размером не более 10 мкм способствует созданию эффекта активирования при дальнейшем спекании заготовки, что приводит к повышению плотности и укрупнению кристаллических зерен спеченного материала. Присутствие этилового спирта в качестве жидкой среды позволяет интенсифицировать процесс размола и обеспечить достижение необходимой дисперсности порошка, а также способствует очистке от примесей, попадающих в порошок вследствие истирания размольных тел. Спекание заготовок производится без расплавления Si, что обеспечивает значительное снижение количества примесей, поступающих из материала формы. Выполнение спекания в вакууме способствует удалению газов и летучих примесей из прессовок и препятствует попаданию загрязнению.

Предлагаемый способ выполняется при помощи широко применяемого оборудования, при этом использование для прессования гидростатической камеры исключает необходимость применения трудоемких в изготовлении и дорогостоящих пресс-форм.

Полученную прессовку извлекают из формы и спекают в высокотемпературной вакуумной печи при температуре $1200 \div 1300$ °С в течение 1 ч. Выбор температурного диапазона $1200 \div 1300$ °С и выдержки в течение 1 ч при спекании обусловлен получением оптимального сочетания электрофизических параметров спеченного материала (удельного сопротивления ρ и времени жизни неосновных носителей заряда τ): при температуре спекания ниже 1200 °С и длительности выдержки менее 1 ч значение ρ превышает 20 Ом·см, что приводит к высоким потерям

фототока СЭ на объемном сопротивлении материала; при температуре выше 1300 °С происходит резкое уменьшение значений ρ и τ . Увеличение длительности выдержки более 1 ч является энергетически нецелесообразным, так как не приводит к улучшению качеств получаемых пластин. Окончательную обработку термически обработанной пластины производят полирующим травлением в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислоты (HF:5, HNO₃:2, CH₃COOH:12) с последующей промывкой в дистиллированной воде. Основные электрофизические показатели полученных пластин, в сравнении с типичными параметрами МК пластин (пример 5), используемых для изготовления СЭ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пример	Способ изготовления пластин	Температура ТО, °С	Параметры кремниевых пластин		
			ρ , Ом·см	τ , с	Размеры зерен, мкм
1	Предложенный	1150	$20 \div 30$	$(1 \div 10) \cdot 10^{-6}$	10
2	Предложенный	1200	$5 \div 15$	$(1 \div 10) \cdot 10^{-6}$	80
3	Предложенный	1300	$5 \div 10$	$(1 \div 10) \cdot 10^{-6}$	100
4	Предложенный	1350	$0,1 \div 1$	$(1 \div 10) \cdot 10^{-7}$	$100 \div 300$
5	Резка МК	–	$3 \div 5$	$10^{-6} \div 10^{-4}$	–

Как следует из примеров 2, 3, основные электрофизические показатели Si пластин, изготовленных предложенным способом, соответствуют параметрами типичным СЭ. При этом размеры кристаллических зерен достигают значений $80 \div 100$ мкм, характерных для высококачественных пленок ПК, используемых для создания тонкопленочных СЭ с высокой эффективностью [5].

Порошки кремния со средним размером фракций $5 \div 10$ мкм и $40 \div 60$ мкм, полученные измельчением в шаровой мельнице и разделенные по размерам, помещали в эластичные оболочки и затем прессовали гидростатическим давлением до 350 МПа. Полученные при этом прессовки имели относительную плотность $0,6 \div 0,65$ и удовлетворительную прочность. Уплотненность порошков кремния с мелким и крупным размером частиц показана на рис. 1.

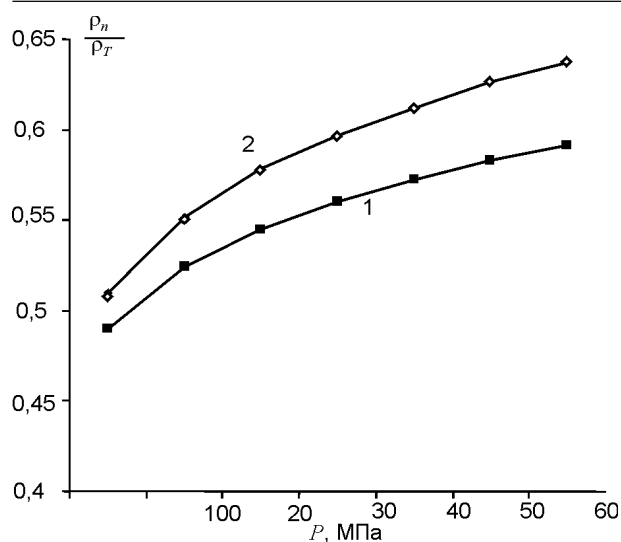


Рис. 1. Зависимость относительной плотности от давления прессования: 1 – мелкозернистый порошок; 2 – крупнозернистый порошок.

Плотность прессовок возрастает с ростом давления гидростатического прессования, при этом уплотненность мелкозернистого порошка меньше чем крупнозернистого. Такая нелинейная зависимость в общем виде может быть описана в форме степенной функции:

$$\frac{\rho_n}{\rho_T} = \left(\frac{\rho_n}{\rho_T} \right)_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{1/m}, \quad (1)$$

где $(\rho_n/\rho_T)_0$, P_0 – определяемые опытным путем начальные значения относительной плотности и давления, m – показатель степени, характеризующий внутреннее трение порошковой массы (для крупнозернистого порошка $m = 8,7$, для мелкозернистого порошка $m = 10,3$). Постоянство коэффициента m в широком интервале давлений свидетельствует, что уплотнение порошка кремния происходит только за счет межчастичного проскальзывания и поворота недеформируемых частичек, т.е. без скалывания и дробления частиц.

Спекание отформованных заготовок проводили в вакууме при 10^{-5} Па и температуре $900 \div 1350$ °С в течение 30 мин. Полученная в процессе опытов зависимость относительной плотности от температуры для двух образцов с различной зернистостью приведена на рис. 1.

Приведенные на рис. 1 данные показывают, что процесс спекания порошковых заготовок в зависимости от температуры может быть разделен на два основных этапа с раз-

личным механизмом уплотнения. На первом этапе, соответствующем температурному интервалу до 1100 °С ($T_{сн}/T_{нл} = 0,82$) происходит замедленное уплотнение под действием преимущественно одного механизма, а именно механизма припекания частиц поверхностной диффузией. При температуре спекания, выше 1150 °С ($T_{сн}/T_{нл} = 0,85$) наступает второй, активный этап уплотнения – переход порошковой массы из неравновесного пористого состояния с развитой свободной поверхностью в равновесное плотноупакованное состояние. Дальнейшее повышение температуры до 1300 °С ($T_{сн}/T_{нл} = 0,95$) приводит к ускоренной переупаковке частиц. На основании современных представлений о процессе спекания веществ можно сказать, что в этой области происходит интенсивное объемное пластическое течение, рекристаллизационный рост зерен (превращение малоугловых границ в большеугловые) и формирование равновесной конфигурации конечной поликристаллической структуры [6, 7].

Столь высокие значения относительной температуры активного спекания порошка кремния по сравнению порошков металлов и других изученных веществ в связи отсутствием в литературе прямых корректных данных о механизме этого явления, можно объяснить по видимому незначительным вкладом объемной энергии дислокацией внутри частиц, и практически доминирующим вкладом зернограничной энергии, т.е. спекания кремния осуществляется под действием зернограничной диффузии.

Это качественное сравнение еще раз доказывает, что относительно высокая температура спекания кремния связана как с низкой диффузионной подвижностью, так и трудностью дислокационного течения. Таким образом, приведенные в настоящей работе сведения показывают специфичность кинетики формирования ПК из порошковой массы и актуальность поиска новых способов активированного спекания при температурах намного ниже температуры плавления с условием получения поликристаллов с воспроизводимыми свойствами, близкими к свойствам ПК, изготовленного по традиционной технологии.

Измерение времени жизни носителей заряда в полученных пластинах свидетельствовали о нахождении данного материала в пределах пригодности в качестве базы для изготовления СЭ. Анализ зависимости времени жизни носителей заряда от температуры спекания показал достаточно удовлетворительное согласие с данными зондового измерения поверхностного удельного сопротивления. Однако, для достижения высокой эффективности (более 10%) СЭ требуется дополнительные технологические меры, позволяющие улучшить значения времени жизни носителей заряда. Определяющим времени жизни носителей заряда являются рекомбинационные центры, созданные не только на ГЗ, но и примесями или их комплексами. Поэтому представляет интерес анализ примесного состава поверхности ПК пластин.

Состояние поверхности, шероховатость, неровность, размеры зерен были изучены микроскопическими методами с использованием интерференционного прибора МИИ-4. Примесный состав поверхностной области ПК определен применением методом рентгеноспектроскопического микрозондового анализа.

В проведенных экспериментах обращали внимание на чистоту исходного материала (порошка), камеры и печи для ТО. Поставлены отдельные эксперименты по дополнительной магнитной очистке порошка и вакуумная очистка отформованной пластины. Результаты анализа химического состава материала как в области ГЗ, так и в области зерен приведены в виде спектрограммы на рис. 2.

Для очистки порошка кремния от посторонних примесей использованы различные способы. В первом способе в качестве мелющих шариков в мельнице использованы куски кремния. Во втором способе использована двухэтапная процедура, первый этап которой заключался в пропускании исходного порошка через магнитное поле. Процедура очистки порошка магнитным полем позволяла управлять скоростью транспорта порошка и величиной напряженности магнитного поля. Конкретные режимы этой процедуры сохраняются в виде “ноу-хау”, т.к. предусмотрено патентование. Для очистки поверхности ПК пластин от легколетучих примесей исполь-

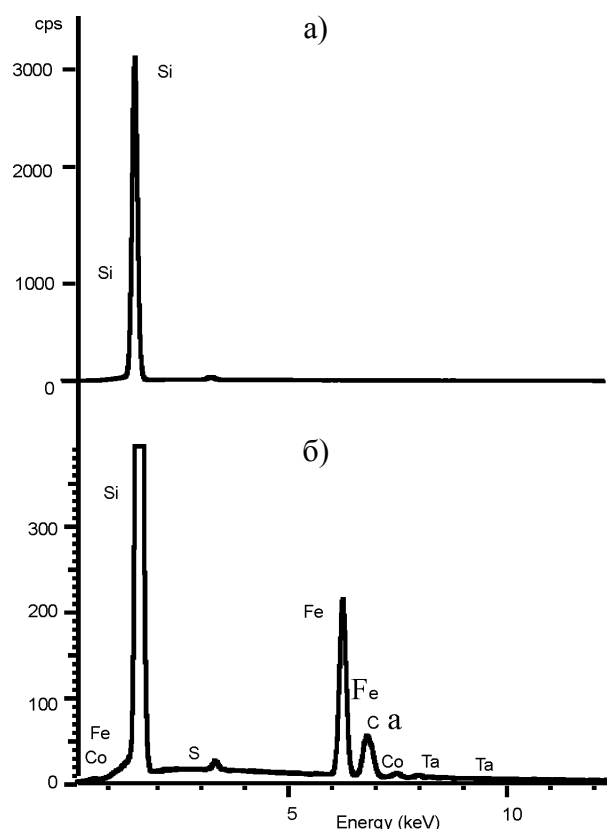


Рис. 2. Спектры распределения примесей на поверхности ПК пластин: в области зерен – а) и в области ГЗ – б).

зован второй этап – выдержка при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ в условиях вакуума.

Количественные результаты анализа химического состава поверхности двух видов ПК, полученного порошковой технологией приведены в табл. 2.

Таблица 2

Элемент	Порошковая технология			
	[8]			
	Элемент, %	ат., %	Элемент, %	ат., %
SiK	43,14	94,50	65,63	96,10
SK	0,80	1,54	0,80	1,21
ClK	0,28	0,48	0,32	0,46
NaK	0,40	1,08	–	–
KK	0,05*	0,08*	–	–
CaK	0,52	0,80	0,39	0,71
FeK	1,38	1,52	0,90	1,21
CoK	–	–	0,09	0,10
TaK	–	–	0,12	0,21
	46,58	100,00	68,25	100,00

Как следует из табл. 2 и из результатов работы [8], области ГЗ насыщены кислородосодержащими комплексами. Поверхность зерен во всех случаях изобилует разнообразными сложными структурами. Отметим, что зерни

с размерами $\sim 100 \div 300$ мкм вызывают шероховатость поверхности с размерами выступов и углублений величиной до нескольких мкм. Из табл. 2 также видно, что концентрация примесей увеличивается от центра зерна до края его поверхности.

Известно, что остаточные примеси из исходного сырья создают скопления дефектов в областях ГЗ при получении ПК. Эти скопления создают локализованные зарядовые состояния, из-за которых наблюдается изменение удельного сопротивления при изменении температуры [8, 9].

Представляет интерес, влияние размеров зерен на удельное сопротивление ПК пластин при различных температурах. В табл. 3 приведены изменения удельного сопротивления в зависимости от размеров зерен при различных температурах. Наблюдаемые изменения удельного сопротивления в зависимости от размеров зерен можно объяснить в рамках модифицированной модели Сетто [9], где удельное сопротивление обратно пропорционально размеру зерен. Другими словами представляется возможным, что варьированием размеров зерен и температуры пластин можно создать комбинированные приборы с фото и термоэлектрическими эффектами на ПК основе.

Таблица 3

Размер зерна, мкм	ρ , (Ом·см) при 300 К	ρ , (Ом·см) при 400 К	ρ , (Ом·см) при 500 К	ρ , (Ом·см) при 600 К
300	1	4,5	11	14
200	1	4,7	13	17
100	1	5,6	14,7	23

Таким образом, в данной работе рассмотрен и выявлен механизм процесса прессовки порошка кремния, осуществляемого для получения пластин для солнечных элементов. Выполнен анализ примесного состава поверхности полученных вакуумным спеканием отформованных пластин и предложен способ двухэтапной очистки порошков кремния. Измерением времени жизни носителей заряда в пластинах, подвергнутых двухэтапной очистке установлена их пригодность в качестве базового материала для изготовления эффективных СЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хейванг В., Биркхольц У., Айнцингер Р. и др. Аморфные и поликристаллические полупроводники. – М.: Мир, 1987. – 160 с.
2. Ашуров М.Х., Абдурахманов Б.М., Адиллов М.М., Ашуров Х.Б.//ДАН РУз. – 2010. – № 3. – С. 23-25.
3. Саидов М.С. //Гелиотехника. – 2004. – № 4. – С. 84-86.
4. Алиев Р., Абдурахманов Б.М., Олимов Л., Мухтаров Э.//Гелиотехника. – 2005. – № 3. – С. 79-82.
5. Абдурахманов Б.М., Алиев Р., Саидов М.С., Чирва В.П.//Гелиотехника. – 1996. – № 1. – С. 3-8.
6. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г.//ФТТ. – 1980. – Т. 22, № 2. – С. 2653-2661.
7. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
8. Олимов Л.О.//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, №.1. – С. 72-76.
9. Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки.: Физика и применения/Пер. с англ./Под ред. Л. Казмерски. – М.: Мир, 1983. – 304 с.

LITERATURA

1. Kheyvang V., Birkkholtz U., Aynsinger R. i dr. Amorfnyye i polikristallicheskiye poluprovodniki. – М.: Mir, 1987. – 160 s.
2. Ashurov M.Kh., Abdurakhmanov B.M., Adilov M.M., Ashurov Kh.B.//DAN RUz. – 2010. – № 3. – S. 23-25.
3. Saidov M.S.//Geliotekhnika. – 2004. – № 4. – S. 84-86.
4. Aliyev R., Abdurakhmanov B.M., Olimov L., Mukhtarov E.//Geliotekhnika. – 2005. – № 3. – S. 79-82.
5. Abdurakhmanov B.M., Aliyev R., Saidov M.S., Chirva V.P.//Geliotekhnika. – 1996. – № 1. – S. 3-8.
6. Geguzin Ya.E., Kononenko V.G.//FTT. – 1980. – Т. 22, № 2. – S. 2653-2661.
7. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya. – М.: Nauka, 1984. – 312 s.
8. Olimov L.O.//Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. – 2010. – Т. 8, №.1. – S. 72-76.
9. Tonkiye polikristallicheskiye i amorfnyye plenki.: Fizika i primeneniya/Per. s angl./Pod red. L. Kazmerski. – М.: Mir, 1983. – 304 s.