ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН ИЗ ПОРОШКОВОГО СЫРЬЯ

Р.Алиев, Э.Мухтаров

Описывается новый способ получения полупроводниковых пластин из порошкового сырья и экспериментальная установка для его осуществления.

New method and experimental technique of obtaining of semiconductor plates from powder materials are elaborated.

Введение

В качестве исходного материала для изготовления эффективных солнечных элементов (СЭ) традиционно используются дорогостоящие монокристаллические кремниевые (моно-Si) пластины, вырезаемые из слитков [1]. Резка слитков на пластины и их механическая обработка приводит к существенному повышению себестоимости СЭ, что является основным препятствием в расширении их применения в народном хозяйстве. Альтернативным материалом для СЭ является поликристаллический кремний (ПК), получаемый в виде слитков. Однако, при этом также не исключена выше сказанные операции. Поэтому поиск новых путей получения ПК и тем более ПК пластин для СЭ является актуальным.

С другой стороны, современное состояние развития технологии получения технического кремния (ТК) - основного сырья для производства поликристаллического и последующего монокристаллического кремния позволяло поднять его чистоты до солнечного качества. Следовательно, становится актуальным использование технологии плавки технического кремния для получения направленно кристаллизованной пластины ПК, который служит в качестве базы СЭ [2]. Другим альтернативным способом является предложенный авторами настоящей работы новый способ получения кремниевых пластин из порошкообразного сырья. Разработка данного способа становится более актуальной ввиду технологической несложности получения порошка из ТК солнечного качества.

Эксперимент

Способ отличается простотой технологии и сокращением потерь сырья на операциях резки и механической обработки пластин, за счет чего достигается существенное снижение себестоимости исходного материала для изготовления СЭ.

Технология получения ПК пластин состоит из следующих, показанных на рис.1 этапов:

- получение порошкообразного кремния (молотые отходные слитки ПК и ТК);
- формовка пластин (прессованием гидростатическим давлением);
- вакуумное высокотемпературное спекание пластин;
- окончательная химическая обработка пластин.

В распространенном способе изготовления кремниевых пластин для СЭ посредством резки слитков моно-Si [1] основными трудностями являются сложность выращивания монокристаллов кремния, высокая стоимость операций резки слитков вследствие значительных потерь на пропил материала и образования дефектов и сколов на поверхности среза, для устранения которых требуется выполнение химической полировки на большую глубину и травление поверхности пластин [3].

В способе изготовления кремниевых листов из порошка, включающий засыпку исходного порошка в форму, прессование и последующую термическую обработку

отформованных заготовок, при которой вначале осуществляют поверхностное плавление заготовки, после чего производят зонное плавление посредством пропускания сплавленных слоев кремния через печь эллиптического зеркала [4]. В данном способе значительную трудность представляет подбор материала формы, который становится источником примесей вследствие высокой химической активности расплавленного кремния. Кроме того, недостатком данного способа является сложность используемого оборудования.

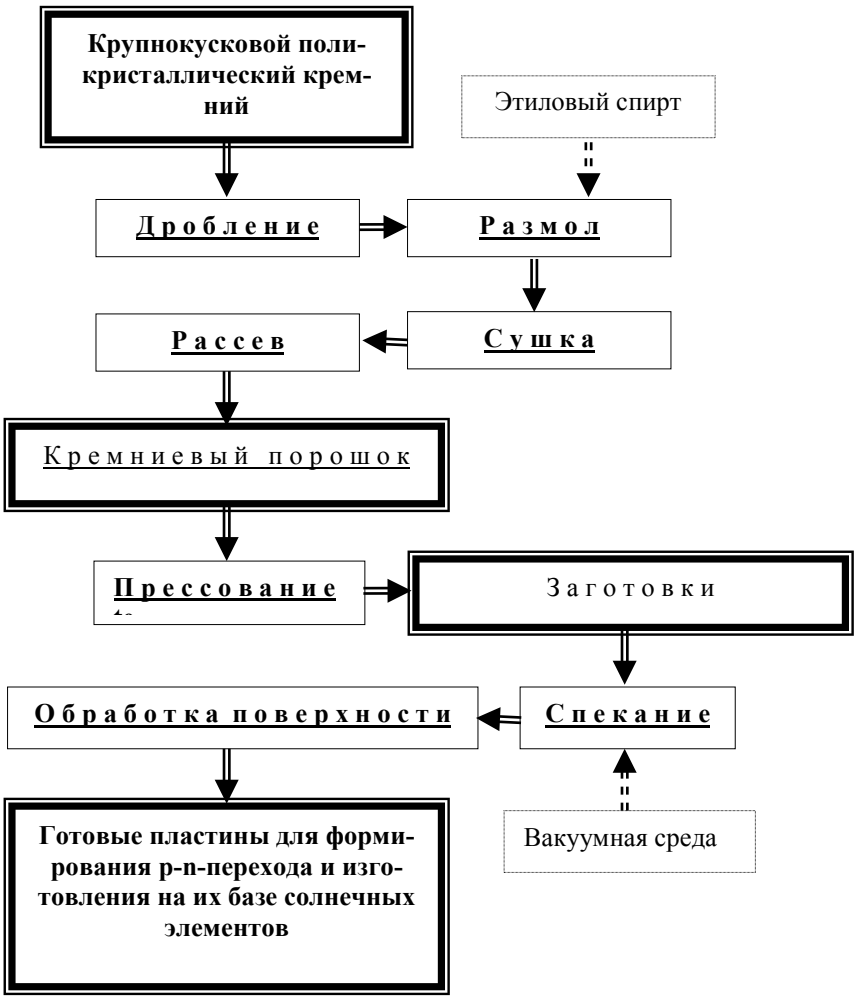

Рис. 1

Целью работы является разработка способа изготовления кремниевых пластин из порошка, позволяющего упростить производство СЭ и снизить их стоимость.

Задача решается тем, что в способе изготовления кремниевых пластин для СЭ, включающем получение исходного порошка, формование заготовки пластины заданной толщины посредством засыпки исходного порошка в форму и прессования, последующую термическую обработку отформованных заготовок и окончательную обработку термически обработанных пластин, исходный порошок получают механическим измельчением крупнокускового ПК в среде этилового спирта до получения частиц размерами не более 10 мкм, прессование осуществляют в гидростатической камере при давлении ~200 МПа, термическую обработку отформованных заготовок осуществляют

однократным спеканием в вакууме при температуре ниже температуры плавления Si, окончательную обработку производят полирующим травлением и очисткой.

В предложенном способе в качестве исходного материала используют крупнокусковой 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 загрязнении.

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.

Формовка пластин осуществляется при помощи процесса гидростатического прессования (рис.2). Сущность гидростатического прессования заключается в том, что порошок засыпают в эластичную оболочку и помещают в рабочую камеру аппарата. Крышку аппарата герметически закрывают и в камере создают требуемое давление. Жидкость всесторонне и равномерно сжимает порошок, обеспечивая формование изделия.

По сравнению с обычным прессованием в данном случае трение частиц порошка о стенки оболочки невелико. Характерно также различие в перемещении частиц порошка: при обычном прессовании оно происходит вдоль стенки пресс-формы, а при гидростатическом прессовании частицы порошка, прилегающие к оболочке, перемещаются в основном вместе с ней. Таким образом, при гидростатическом прессовании потери давления на трение частиц порошка о стенки оболочки почти отсутствует, так как сжатие в данном случае является всесторонним и равномерным по величине во всех направлениях.

При гидростатическом прессовании обеспечивается не только равномерная плотность прессовок, но устраняется также анизотропия их структуры, связанная с ориентированным расположением частиц при одноосном сжатии и проявляющаяся в неодинаковых значениях усадки, прочности газопроницаемости в различных направлениях.

Так как при гидростатическом прессовании порошок на всех участках сжимается до одинаковой плотности, можно, регулируя плотность различных участков исходной засыпки или толщину слоя, получать изделия сложной формы. При гидростатическом прессовании величина удельного давления прессования и работа прессования для получения брикетов одинаковой плотности меньше, чем при прессовании в других прессформах.

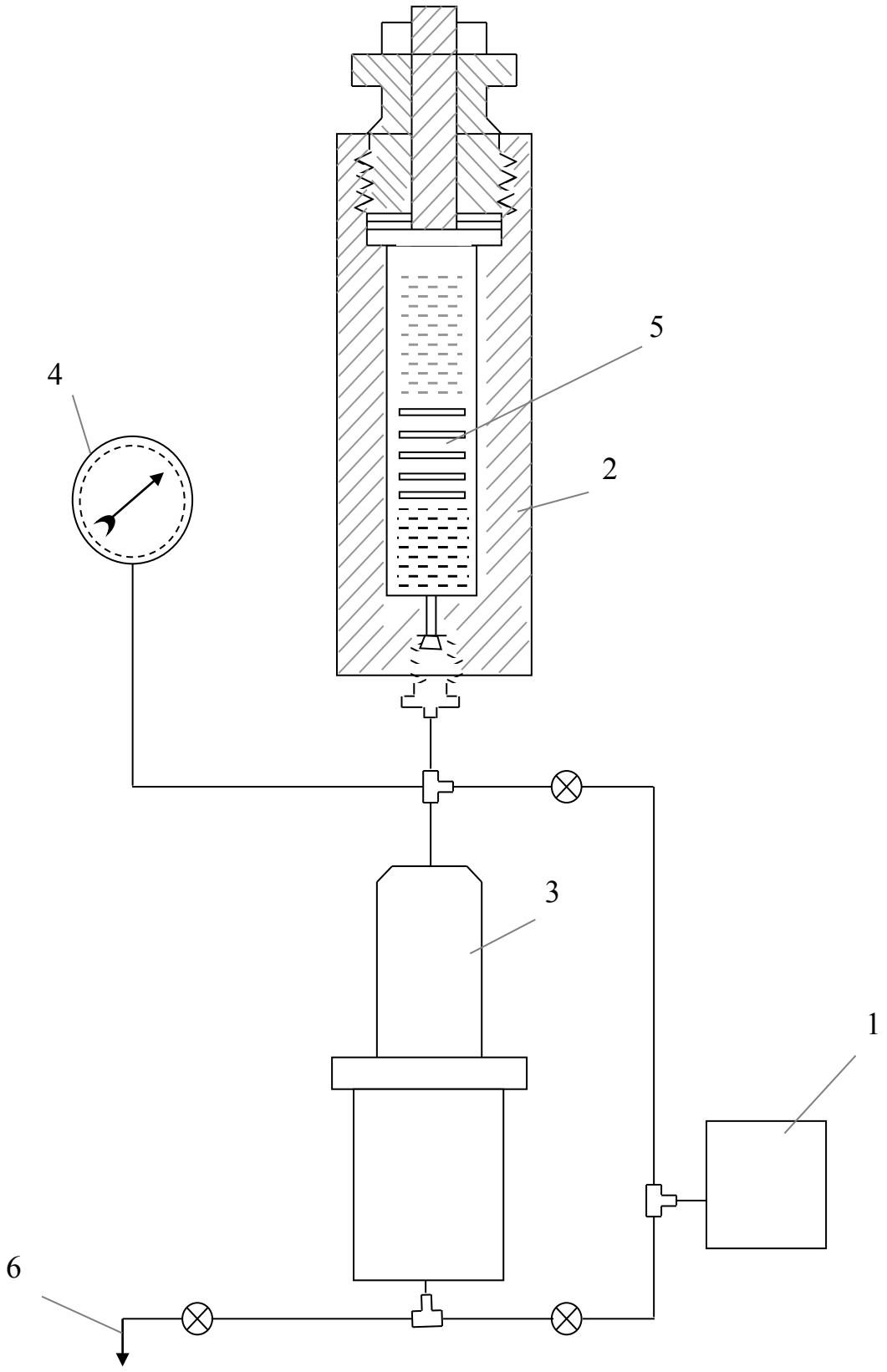

Рис.2. Схема установки гидравлического прессования заготовок из порош-ков. 1-насосная станция; 2-камера высокого давления; 3-гидроусилитель высокого давления; 4-манометр; 5-порошковая заготовка; 6-слив масла.

П бо-
лочк
Г ьма
слож

Новый способ поясняется чертежами рис.1 и рис.3, где на рис.1 изображена схема предложенного способа; на рис.3 форма для прессования заготовки кремниевой пластины.

Крупнокусковой ПК р-типа дробят и измельчают до получения кусочков материала размером до 2 мм, после чего подвергают мокрому размолу в среде этилового спирта с помощью шаровой мельницы в течение 48 ч, затем сушат в вакуумном шкафу с подогревом до 70°С в течение 1 ч. Более длительный размол является нецелесообразным,
поскольку не приводит к дальнейшему измельчению материала. Обработанный порошок подвергают рассеву для удержания частиц с размерами 1-10 мкм. Полученный порошок 1 засыпают в форму 2 с гладкой поверхностью, закрывают прокладкой 3 и эластичной оболочкой 4, фиксируемой манжетой 5 (рис.3). Для обеспечения выхода воздуха из прессуемой заготовки производят предварительную дегазацию уплотняемого порошка с помощью иглы со сквозным каналом, вставляемой в оболочку и подключаемой к вакуумной системе. Форму с порошком помещают в гидростатическую камеру и производят прессование при давлении ~200 МПа в течение 5-10 мин, что обеспечивает необходимую прочность прессовки. Повышение давления выше 200 МПа нецелесообразно, т.к. приводит к увеличению энергетических затрат без повышения прочностных характеристик сформованных заготовок.

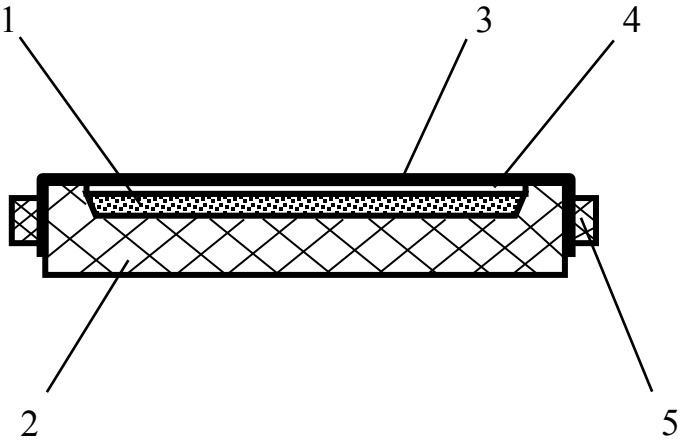

Рис. 3

Результаты и их обсуждение

Полученную прессовку извлекают из формы и спекают в высокотемпературной вакуумной печи при температуре 1200-1300°С в течение 1 ч. Выбор температурного диапазона 1200-1300°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 качества получаемых пластин. Окончательную обработку термически обработанной пластины производят полирующим травлением в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот (HF:5, HNO_3:2, CH_3-$COOH_3$:12) с последующей промывкой в дистиллированной воде.

Таблица 1.

Пример	Способ изготовления пластин	Температура спекания, ^{0}C	**Параметры кремниевых пластин**		
			Удельное сопротивление ρ, Ом см	**Время жизни неосновных носителей τ, с**	**Размеры кристаллитов (наибольшее значение), мкм**
1	Предложенный	1150	20-30	10^{-6}	10
2	Предложенный	1200	5-15	10^{-6}	80
3	Предложенный	1300	5-10	10^{-6}	100
4	Предложенный	1350	<0,1	10^{-7}	100
5	Резка монокристалла	-	3-5	10^{-6}-10^{-4}	-

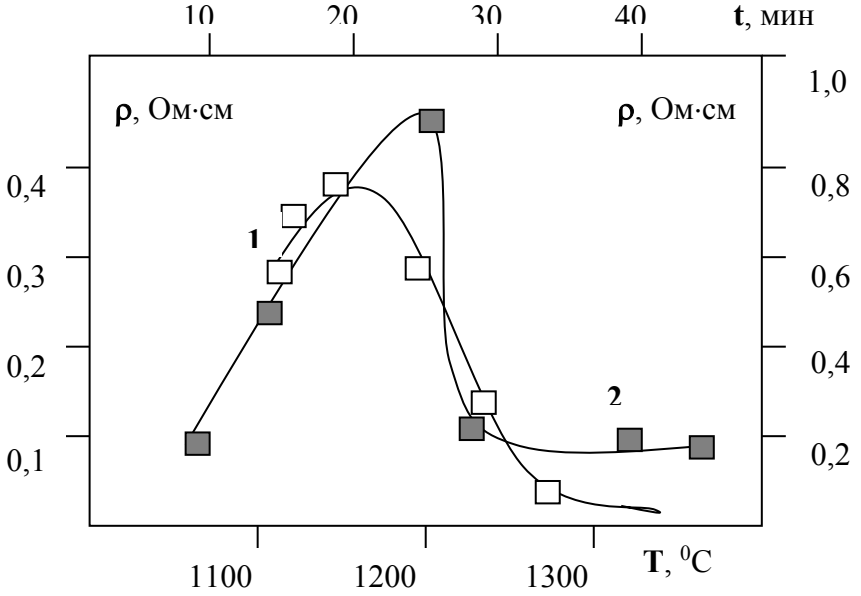

Рис.4. Зависимости удельного сопротивления ПК пластин от температуры (1 кривая, при длительности 10 мин) и длительности (2 кривая) вакуумной термообработки при T=1250 ^{0}C.

Основные электрофизические показатели полученных пластин, в сравнении с типичными параметрами моно-Si пластин (пример 5), используемых в СЭ, приведены в таблице 1.

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

В приведенном примере изготовлены пластины толщиной 250-400 мкм диаметром 40 - 125 мм. Применение предложенного способа обеспечивает возможность получения пластин и более крупных размеров (с диаметром более 150 мм), при этом форма изготавливаемых пластин может

быть как круглой, так и прямоугольной или сложной, например, кольцеобразной, что позволяет упростить производство и снизить потери материала при изготовлении СЭ, предназначенных для использования в солнечных батареях с разновидными концентрирующими системами [6].

Зависимости удельного сопротивления ПК пластин от температуры (1 кривая, при длительности 10 мин) и длительности (2 кривая) вакуумной термообработки при Т = 1250 ^{0}С приведены на рис.4. Как было отмечено выше оптимальная температура спекания пластин лежит в пределах 1200 – 1300 ^{o}С, а длительность термической обработки при Т=1250 ^{o}С составляет ~25 мин.

Измерение времени жизни носителей заряда в полученных пластинах свидетельствовали о пригодности данного материала в качестве базы для изготовления эффективных СЭ. Анализ зависимости времени жизни носителей заряда от температуры спекания показал достаточно удовлетворительное согласие с данными зондового измерения поверхностного удельного сопротивления.

Таким образом, разработаны новый способ получения полупроводниковых пластин из порошкового сырья и экспериментальная установка для его осуществления, которые могут быть рекомендованы для использования в научно-производственных предприятиях полупроводникового материаловедения и электронной промышленности.

Литература

1. А.П.Егоров, Б.Б.Пельц. Современное состояние и проблемы получения кремния для фотоэлектрических преобразователей наземного применения. // Электротехника, 1983, №7, С. 17.

2. Б.М.Абдурахманов, Р.Алиев, Н.И.Абросимова и др. Повышение рентабельности производства солнечных элементов на основе литого поликристаллического кремния. // Гелиотехника, 1995, №4, С. 18-22.

3. А.Фаренбрух, Р.Бьюб. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1987, - 169 с.

4. F.P.Fisterer, W.H.Bloss. Photovoltaic activities in the Federal republic of Germany//Solar Cells, 26 (1989), P. 50.

5. Б.М.Абдурахманов, Р.Алиев, М.С.Саидов, В.П.Чирва. Изменение электрической активности границ зерен при термической обработке и ее влияние на свойства пленочных поликристаллических кремниевых солнечных элементов. // Гелиотехника, 1996 №1, С. 3-8.

6. Р.Алиев, Б.М.Абдурахманов, Л.Олимов, Э.Мухтаров. Разработка технологии получения и электрофизические свойства поликристаллических кремниевых пластин для солнечных элементов. // Гелиотехника, 2005, № 3, С. 79-82

Андижон давлат университети,
2009 йил 29 январда қабул қилинган