

К. т. н. Б. П. МАСЕНКО

Украина, Херсонский гос. технический университет  
E-mail: alexb@selen.kherson.ua

Дата поступления в редакцию  
11.09.2002 г.  
Оппонент к. т. н. С. И. КРУКОВСКИЙ  
(НПП "Карат", г. Львов)

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПРИЗМ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*Выбрана оптимальная конструкция экранировки и определены технологические режимы получения кристаллов ПКП преимущественно со структурой 1-го класса.*

Успешное развитие в последние годы наземной фотоэнергетики связано с производством фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе полупроводникового кремния, профилированного в виде лент или полых призм [1, 2]. С 1990 г. мировой выпуск ФЭП из такого материала вырос более чем в 30 раз. Увеличение объемов производства, в основном, обусловлено снижением удельных норм расхода кремния за счет исключения операций механической резки, шлифовки и полировки пластин, а также снижением затрат электроэнергии до 40% по сравнению с производством ФЭП, изготавливаемых на основе пластин из монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского.

Структура поликристаллического кремния, профилированного в виде лент или полых призм, в значительной степени влияет на эффективность фотоэлектрических преобразователей, изготовленных из такого материала [3]. Полые кремниевые призмы (ПКП), как и ленты, выращенные методом Степанова, обладают уникальной дефектной структурой. Для лент чаще характерны параллельные двойники первого порядка с ориентацией  $\{110\}$  и направлением роста  $\langle 112 \rangle$ . Такая структура является равновесной и более устойчива в процессе выращивания [4, с. 147]. Параллельные границы, расположенные вдоль направления вытягивания лент, образуются, независимо от ориентации затравки, на расстоянии около 0,3 м от начала затравления за счет выклинивания наклонных границ на краях ленты; при установившемся росте они наследуются далее по всей длине ленты. Преобладающими дефектами в структуре ленты являются дислокации, границы высоких порядков, малоугловые границы, дефекты упаковки, включения частиц карбида кремния. В отличие от лент, в ПКП наклонные границы, пересекая ребра, выходят на грани призмы с образованием блочной «мозаичной» структуры [5]. В структуре таких призм примерно половину занимают двойниковые области с направлением границ, совпадающим с осью призмы. При средней

плотности дислокаций  $N_D = 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  наблюдаются области с плотностью  $N_D \leq 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Около 20% площади граней занимают крупные моноблоки с прямолинейными границами и пониженной плотностью дислокаций ( $N_D = 10^2 \text{ см}^{-2}$ ). Бездислокационные двойники составляют около 10%, остальная часть площади представляет собой структуру, содержащую малоугловые границы, дефекты упаковки, поверхностные включения частиц карбида кремния.

Таким образом, в полых кремниевых призмах, как и в лентах, структура материала характеризуется наличием значительных неоднородностей, связанных с технологическими условиями выращивания.

В работе [6] предложена классификация кристаллов кремния, профилированных в виде лент, по характерным дефектам структуры — в зависимости от эффективности ФЭП на основе пластин, изготовленных из ленточного кремния. Из четырех классов наиболее качественная структура отнесена к 1-му классу, где преобладающими дефектами являются когерентные двойниковые границы, дефекты упаковки, дислокации с  $N_D = 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Время жизни неосновных носителей заряда в таком материале составляет  $\geq 1$  мкс, а изготавливаемые из него ФЭП без антиотражающего покрытия имели к. п. д. до 8% (АМ 1,0).

В представленной работе обсуждаются некоторые закономерности формирования структуры ПКП в условиях их промышленного производства.

Для получения призм с ориентацией поверхности граней  $\{111\}$  как наиболее совершенных по структуре необходимо (но не достаточно), чтобы направление  $\langle 110 \rangle$  грани  $\{111\}$  принадлежало фронту кристаллизации, а направление роста  $\langle 112 \rangle$  совпадало с направлением вытягивания. Тогда каждая грань призмы будет пирамидой роста равновесной грани  $\{111\}$ .

Как известно, для получения однородных по своим свойствам профилированных кристаллов необходимо, чтобы кристаллографическая симметрия затравки совпадала с элементами симметрии кристаллообразующей среды (тепловое поле, столб расплава), а возникающие в процессе роста термические напряжения были минимальны [7]. Для уменьшения термоупругих напряжений в кристалле распределение температуры в зоне роста должно быть близким к линейному. В реальных условиях выращивания нелинейность обусловлена наличием значительного

градиента температуры, обеспечивающим высокую скорость кристаллизации.

В отличие от плоских лент с элементами групповой симметрии  $2mm$ , полые призмы обладают круговой симметрией  $\infty m$ , и, одновременно, каждую из граней призмы можно рассматривать как ленту прямоугольного сечения. Поэтому если при выращивании лент затравку ориентируют в направлении  $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 110 \rangle$ , то для полых призм предпочтительнее направление  $\langle 110 \rangle$ .

Двойникование в кремнии происходит по наиболее плотноупакованным плоскостям  $\{111\}$ , и если затравка ориентирована так, что направление  $\langle 110 \rangle$  совпадает с направлением вытягивания, то плоскости (111) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  лежат параллельно осевому градиенту температуры и перпендикулярно плоскости фронта кристаллизации. Образующиеся по этим плоскостям двойниковые границы будут также параллельны направлению вытягивания.

Однако в промышленных условиях при массовом производстве ПКП, из-за трудоемкости изготовления затравок из предварительно ориентированных монокристаллических пластин, в качестве затравки используют обрезки ПКП длиной до 4 см, что в значительной степени снижает вероятность образования параллельной двойниковой структуры. Кроме того, при затравливании столб расплава в щели по периметру формообразователя формируют оплавлением части затравки [8]. При этом кристалл испытывает тепловой удар с образованием структуры с пониженной симметрией и повышенной плотностью дислокаций.

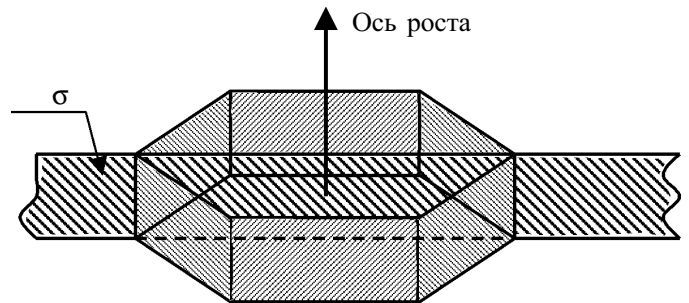
Поэтому для получения ПКП с когерентной двойниковой структурой граней необходимо обеспечить условия для их формирования уже на стадии затравливания. При использовании в качестве затравок ориентированных пластин из монокристаллического кремния (вместо обрезков ПКП) площадь такой структуры увеличилась в среднем на 20%. При установившемся росте области с границами, совпадающими с осью призм, имели протяженность до 0,5 м по всей ширине граней вплоть до закругления у ребер [9].

Появление в структуре ПКП микрокристаллов с различными углами разориентации зерен и мелких (до 2 мкм) блоков, образующих «мозаику», возможно как из-за возникновения нескольких центров кристаллизации, так и под действием процессов полигонизации дислокаций в объеме кристалла. В первом случае возникновение микрокристаллов связано с возмущениями на фронте кристаллизации, вызванными изменением тепловых условий в зоне кристаллизации либо с захватом примесных включений. Во втором случае при взаимодействии плоскостей двойникования с дислокациями, порожденными термоупругими напряжениями, образуются линейаризованные или малоугловые границы зерен [10].

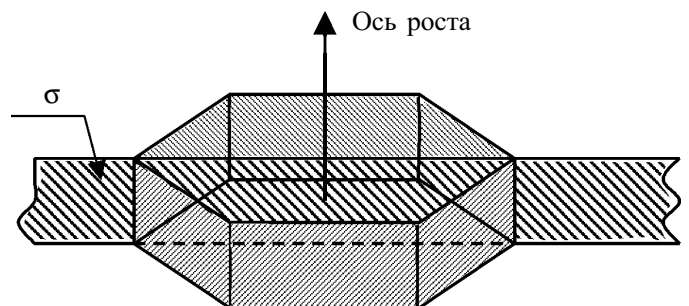
Это взаимодействие является основным моментом в формировании структуры ленточного кремния. В результате полигонизации уменьшается потенциальная энергия кристалла, и образование некогерентных двойников и малоугловых границ оказывается энергетически выгодной. Грань  $\{110\}$  легко двойникуется, а совершенная грань  $\{111\}$  не имеет перпендику-

лярной ей двойниковой границы вдоль направления вытягивания. Поэтому из-за больших термоупругих напряжений грани призм имеют равновесную поверхность  $\{110\}$ . Следовательно, достаточное условие совершенства структуры ПКП — малая величина термоупругих напряжений, зависящих от второй производной распределения температуры в направлении вытягивания кристалла.

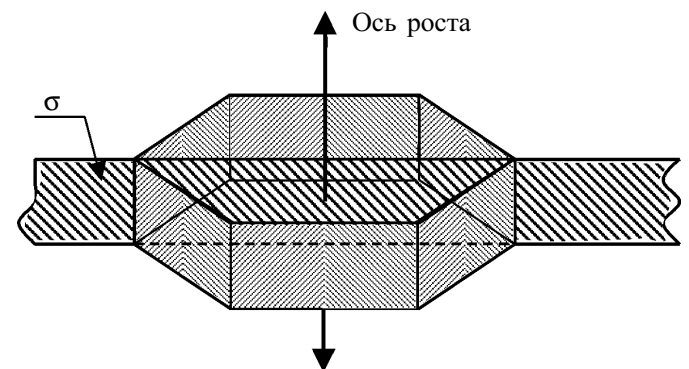
Тенденция к двойникованию равновесной поверхности  $\{110\}$  и симметрия многогранных призм позволяют сделать общее заключение о преимущественной структуре ПКП. Группа макросимметрии внешней формы кристалла ( $G_0$ ) определяется пересечением групп симметрий взаимодействий ( $G_B$ ), формообразователя ( $G_\Phi$ ) и микросимметрии кристалла ( $G_M$ ) [11]:  $G_0 \supseteq G_B \cap G_\Phi \cap G_M$ . Группа симметрии кромки формообразователя ( $G_\Phi$ ) для выращивания  $n \gg 2$ -гранной призмы ( $n=2$  соответствует плоской ленте) включает ось поворотов ( $C_n$ ), совпадающую с направлением



Симметрия относительно совокупности граней плоскости  $\sigma$ , нет симметрии относительно поворотов на  $60^\circ$  и обращения оси роста.



Симметрия относительно поворотов на  $60^\circ$  и обращения оси роста, нет симметрии относительно плоскости  $\sigma$ .



Пересечения блоков по ребрам и в центре граней образуют «мозаику». Симметрия наблюдается относительно поворотов на  $60^\circ$  и относительно совокупности граней плоскости  $\sigma$ . Нет симметрии относительно инверсии оси роста.

Рис. 1. Симметрия полых кремниевых призм

вытягивания, плоскость отражения ( $\sigma$ ), проходящую через вершину многогранника, и инверсию относительно оси ( $J$ ). В идеальном случае равномерности температуры и состава кристаллизационной среды вдоль кромки формообразователя группа  $G_v$  содержит все элементы группы  $G_\phi$ , кроме  $J$  (в силу существования градиента температуры вдоль оси призмы).

Как отмечалось выше, существование второй производной распределения температуры определяет термические напряжения и взаимодействие, порождающее некогерентные двойники и малоугловые границы зерен. Отсутствие инверсии проявляется в отклонении границ и направления роста микродвойников от направления вытягивания. В результате взаимодействий с элементами симметрии  $C_n$ ,  $\sigma$  структура каждой грани ПКП приобретает вид веера с двойниковыми границами, расходящимися от середины грани к ребрам (см. рис. 1). В области пересечения границ и вдоль ребер призмы возможно образование «мозаичной» структуры и крупных моноблоков. Предельным случаем «веера» являются границы, параллельные направлению вытягивания (симметрия  $J$  восстанавливается), что возможно и имеет место при относительно невысоких градиентах температуры вблизи межфазной границы.

**В**лияние осевых и радиальных градиентов температуры в зоне роста на формирование структуры призм исследовалось при выращивании 6—12-гранных ПКП  $p$ -типа проводимости с шириной граней 4—8 см и толщиной  $350 \pm 50$  мкм. Выращивание проводилось на установке типа «Редмет» с резистивным вариантом осесимметричной тепловой зоны, модернизированной для выращивания кристаллов в вакууме при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па.

Формообразователь (ФО) изготавливался из графита марок МГ ОСЧ, МПГ-6 с плотностью 1,2—1,8 г·см<sup>-3</sup>. При использовании графита пониженной плотности ФО предварительно уплотнялся в процессе пиролитического разложения пропан-бутана. Конструкция ФО представляла собой полый многогранник высотой 1,5—2,0 см с толщиной граней в нижней части 0,8—1,5 см, в верхней (кромка ФО) — 0,15—0,3 см. По периметру верхней кромки формировалась канавка глубиной 0,1—0,3 см с вертикальными капиллярными отверстиями.

При погружении ФО в тигель расплава кремния поступал через капиллярные каналы и растекался по канавке. В процессе выращивания ПКП высота жидкого столбика-мениска расплава (расстояние между растущим кристаллом и верхней кромкой ФО) поддерживалась в пределах 0,8—0,9 мм.

Вероятность двойникования в кристалле прямо пропорциональна скорости его вытягивания и обратно пропорциональна градиенту температуры в расплаве:

$$W \sim V / (dT/dZ)_p, \quad (1)$$

где  $V$  — скорость вытягивания;  $(dT/dZ)_p$  — градиент температуры в мениске расплава.

В зависимости от конструктивных особенностей верхней тепловой экранировки скорость вытягивания ПКП варьировалась от 18 до 35 мм·мин<sup>-1</sup>. Распреде-

ление температуры в ростовой зоне измерялось с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5/20, спай которой изолировался кварцевым колпачком. Показания термопары регистрировались цифровым вольтметром с временным интервалом 15 с.

При известной скорости роста зависимость эдс термопары от времени соответствует распределению температуры по длине вытягиваемой призмы. Для исследования осевого градиента температуры термопара перемещалась вдоль продольной оси ПКП или по середине одной из граней. Контроль радиального градиента осуществлялся перемещением термопары вдоль радиуса тепловой зоны в одной горизонтальной плоскости.

В случае использования для выращивания кристаллов открытой (стандартной) экранировки, состоящей из плоского экрана с отверстием, соответствующим симметрии ФО, величина осевого градиента вблизи межфазной границы была в пределах 320—340° с·см<sup>-1</sup>. Измеренная величина радиального градиента температуры составляла 3—5° с·см<sup>-1</sup>. При выращивании в условиях стандартной экранировки максимальная скорость устойчивого роста была в пределах 18—20 мм·мин<sup>-1</sup>, а площадь граней со структурой 1-го класса достигала в отдельных случаях 80%.

Резкое снижение температуры вблизи фронта кристаллизации приводит к увеличению второй производной осевого распределения температуры в этой области. Как видно из выражения (1), вероятность образования структуры с когерентными двойниковыми границами может быть повышена при увеличении скорости вытягивания кристалла и уменьшении градиента температуры в мениске расплава.

Из анализа процессов теплообмена при выращивании кремниевых тонкостенных многогранников [12] следует, что в таких кристаллах вблизи фронта кристаллизации образуется тонкий пограничный слой высотой до 5 мм с перепадом температур  $T_k - T_0$ , где  $T_k$  — температура кристаллизации;  $T_0$  — температура на внешней границе слоя. Для увеличения скорости вытягивания необходимо уменьшить температуру  $T_0$ ,

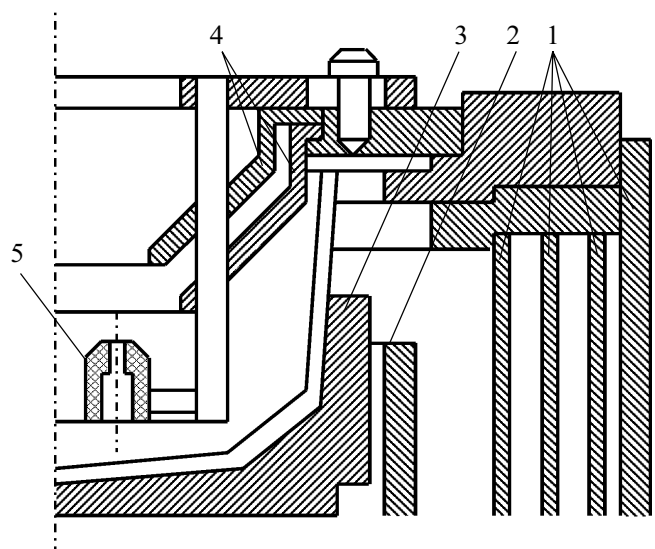


Рис. 2. Тепловой узел с V-образными экранами: 1 — боковые экраны; 2 — нагреватель; 3 — тигельная подставка с тиглем; 4 — V-образный экран; 5 — формообразователь

которая определяется теплообменом поверхности ПКП с тепловой зоной и стенками охлаждаемой ростовой камеры установки выращивания. С этой целью на расстоянии 8—10 мм от верхней кромки ФО дополнительно были установлены два V-образных экрана (рис. 2) — для усиления общего охлаждения выращиваемого кристалла и для его локального подогрева вблизи фронта кристаллизации. Ожидалось, что такое комбинированное воздействие позволит уменьшить термические напряжения в кристалле в наиболее опасной области роста и повысить вероятность формирования структуры с двойниковыми границами.

Действительно, измеренный осевой градиент температуры вблизи межфазной границы увеличился в среднем на  $100^\circ \text{C}\cdot\text{см}^{-1}$ . В то же время ограничение потока излучения от поверхности расплава приводило к уменьшению градиента температуры в мениске. Процессы по выращиванию ПКП в условиях такой тепловой зоны показали, что скорость устойчивого роста увеличилась весьма незначительно. Вероятно, это обусловлено тем, что с поверхности мениска происходит отвод тепла посредством излучения на V-образные экраны.

Увеличения скорости устойчивого роста до  $35 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$  удалось достичь при изменении крепежа V-образных экранов и установке в тепловой узел дополнительного бокового экрана (рис. 3, поз. 1). Однако в этих условиях площадь граней с когерентной двойниковой структурой по отношению к общей площади кристаллов не увеличилась.

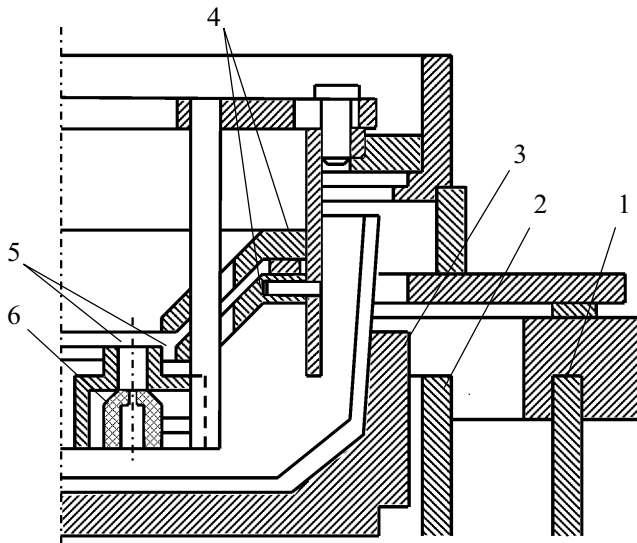


Рис. 3. Тепловой узел с экранами, подогреваемыми расплавом:

1 — боковой экран; 2 — нагреватель; 3 — тигельная подставка с тиглем; 4 — V-образные экраны; 5 — экраны, подогреваемые расплавом; 6 — формообразователь

С целью линеаризации градиента температуры вблизи фронта кристаллизации и уменьшения термоупругих напряжений в кристалле, а также для принципиальной оценки влияния тепловой зоны на формирование структуры ПКП, была изготовлена и испытана новая конструкция теплового узла (рис. 3, поз. 5).

Тепловые условия кристаллизации, которые могли бы обеспечить поставленную задачу с помощью этой конструкции, были рассчитаны сотрудниками ФТИ им. А. Ф.

Иоффе РАН под руководством П. И. Антонова, которым автор выражает свою признательность.

Два экрана погружались в расплав на расстоянии около 6 мм от ФО, при этом верхние их части возвышались на 10 мм над его кромкой. Расстояние между гранями вытягиваемой призмы и экранами составляло до 2,5 мм. Использование такой экранировки привело к снижению максимальной скорости устойчивого роста до  $12 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Объяснение этому факту можно найти, если рассмотреть возможные механизмы подвода тепла к мениску.

Выделим две составляющие: 1 — подвод тепла за счет осевой теплопроводности расплава и ФО; 2 — подвод тепла к мениску, возникающий благодаря радиальному переизлучению лучистой энергии нагревателя стенкой кварцевого тигля с расплавом кремния. Введение дополнительных экранов препятствует радиальному потоку тепла, направленному к межфазной границе. Это обстоятельство приводит к увеличению осевого градиента температуры в мениске и, согласно выражению (1), уменьшает вероятность образования устойчивой двойниковой структуры с границами, параллельными продольной оси призмы. В то же время, как показал анализ структуры ПКП, площадь граней с крупными моноблоками увеличилась в среднем на 10%. Однако монокристаллический рост не был устойчивым; по мере вытягивания кристалла пересечение границ моноблоков между собой и с ребрами призмы приводило к образованию мелкокристаллической структуры.

Из полученных ПКП с помощью лазерного скрайбирования граней изготавливались пластины различных типоразмеров для производства ФЭП. Лучшие значения напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и к. п. д. ( $U_{\text{xx}}=570\text{—}620 \text{ мВ}$ ,  $I_{\text{кз}}=30\text{—}35 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ , к. п. д. 13—15%) были у ФЭП, изготовленных на основе пластин p-типа с величиной удельного электрического сопротивления 0,5—5,0 Ом·см преимущественно с моноблочной структурой.

\*\*\*

Таким образом, из результатов экспериментальных исследований процесса кристаллизации и распределения температуры в ростовой зоне при использовании различных тепловых экранов выбрана оптимальная конструкция экранировки и определены технологические режимы получения кристаллов ПКП преимущественно со структурой 1-го класса. Однако необходимо отметить, что организация промышленного производства таких пластин для ФЭП экономически нецелесообразна из-за малой производительности, обусловленной низкой скоростью выращивания ПКП с такой структурой. В то же время специально разработанные технологические приемы (структурирование, пассивация поверхности) обеспечивают в производственных условиях выпуск ФЭП с приемлемыми параметрами на основе пластин со структурой 1-го класса.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Eyer A., Rauber A., Gvetzberger A. Silicon sheet materials for solar cells // Optoelectron.: Devices and Technol.— 1990.— Vol. 5, N 2.— P. 239—257.

2. Евтодий Б. Н., Касаткин В. В., Масенко Б. П. Проблемы развития производства профилированного кремния для ФЭП / Тез. докл. V междунар. семинара "Российские технологии для индустрии".— С.-Петербург, 2001.— С. 140—142.

3. Касаткин В. В., Михеева Л. В., Ситников А. М. и др. Фотопреобразователи на основе ленточного поликристаллического кремния // Гелиотехника.— 1986.— № 5.— С. 14—17.

4. Wald F. V. Crystals: growth properties and applications 5.— Berlin: Springer-Verlag.— 1981.— P. 147.

5. Богатов Н. М., Касаткин В. В., Масенко Б. П. и др. Проявление геометрических и морфологических неоднородностей при выращивании многогранных кремниевых труб методом Степанова // В сб.: Мат-лы Всесоюз. совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применение в нар. хозяйстве.— Л.— 1989.— С. 188—192.

6. Rao C. V. H., Gretella M. C., Wald F. V. et al. Imperfections and impurities in EFG silicon ribbons // I. Crystal Growth.— 1980.— Vol. 50, N 1.— P. 311—319.

7. Антонов П. И., Степанов А. В. Особенности получения профилированных монокристаллов германия из

расплава по способу Степанова // В кн.: Рост кристаллов. Т. 12.— АН СССР.— Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977.— С. 246—251.

8. Жабина Т. И., Масенко Б. П., Овчинникова Т. А. и др. Получение кремниевых подложек способом Степанова для фотопреобразователей наземного применения // См. [5].— 1986.— С. 231—236.

9. Богатов Н. М., Масенко Б. П., Овчинникова Т. А. и др. Образование двойниковой структуры в профилированном кремнии, выращенном по способу Степанова // В сб.: Кристаллизация и свойства кристаллов.— Новочеркасск: НПИ, 1989.— С. 42—46.

10. Glechmann R., Vaudin M. D., Ast D. G. Recovery of edge-defined film-fed grown silicon. Dislocation/twin boundary // Philosophical Magazine A.— 1985.— Vol. 51, N 3.— P. 449—467.

11. Смирнов Ю. М. Взаимодействие групп симметрии при росте кристаллов с формообразованием // См. [5].— 1986.— С. 47—52.

12. Антонов П. И., Иванцов В. А., Козлов А. А. и др. Исследование температурных полей и термоупругих напряжений при выращивании кремниевых тонкостенных многогранников // Изв. АН СССР. Сер. Физ.— 1988.— Т. 52, № 10.— С. 1942—1950.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

РЕКОМЕНДАЦИИ АВТОРАМ

ПО ПОДГОТОВКЕ РУКОПИСИ\*

1. Рукопись должна отличаться подчеркнuto прикладной направленностью. Если результаты получены в смежных областях знаний, необходимо показать их применимость в области интересов журнала.

2. Название рукописи должно быть конкретным и, в то же время, по возможности кратким.

3. Сопроводите рукопись текстом библиографической карточки на русском и английском языках с аннотацией до 500 печ. знаков. Укажите индекс рукописи по Универсальной десятичной классификации (УДК).

4. Предварите рукопись мини-аннотацией в 12-16 слов.

5. При необходимости разделите рукопись на разделы. Там, где это возможно, желательно выделить выводы (резюме, заключение). Кстати, **про-**

**верьте себя** — насколько согласуются выводы рукописи с постановкой задачи, с названием рукописи, с ее аннотацией и мини-аннотацией.

6. Размерность всех величин, используемых в рукописи, должна отвечать современным требованиям, а использованные символы (как и аббревиатуры) должны быть пояснены и продублированы на отдельном листе.

7. При ссылке в тексте на численные значения, формулы и иные **фактические** данные, заимствованные из **монографий**, следует (для удобства поиска) указывать не только сам источник, но и страницу (например [2, с. 18]).

8. Список «Использованные источники» составляется в последовательности, соответствующей порядку ссылок в тексте. Источники описываются на языке оригинала. Принятая в журнале полнота описания ис-

точников легко прослеживается по публикациям.

9. В редакции рукопись пройдет доброжелательное (и к Читателю, и к Автору) рецензирование **в следующих аспектах**:

- адресат статьи (категория читателей);
- актуальность темы;
- новизна информации (в сравнении с работами предшественников);
- четкость постановки задачи;
- бесспорность исходных положений;
- убедительность доказательств, в том числе отсылок к использованным источникам;
- правомерность выводов;
- целесообразность (и адекватность тексту) таблиц, иллюстраций;
- строгость терминологии;
- композиция рукописи, в том числе оправданность объема.

К этому нужно быть готовыми.

\*Окончание на стр. 47