

На правах рукописи

Сидиков Васиджан Тургунович

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВТОРИЧНОГО ЛИТОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И
ЕГО n^+ - p СТРУКТУР ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность: 01.04.07. – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Душанбе-2018

Работа выполнена на кафедре электроники Худжандского государственного университета имени академика Бабаджана Гафурова.

Научный руководитель: **Кадыров Абдулахат Лакимович**- кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Умаров Максуджон Файзуллаевич**– доктор физико-математических наук, профессор кафедры биомедицинской техники Вологодского государственного технического университета;
Гафуров Халим- кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информационно-автоматизированных систем Таджикского университета бизнеса, политики и права.

Ведущая организация: Центр инновационного развития науки и новых технологий Академии наук Республики Таджикистан

Защита состоится « **20** » **марта** **2018г.** в **13:00 часов** на заседании объединённого диссертационного совета Д 999.188.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 17, факс (992-372) 21-77-11. Зал заседаний Учёного совета ТНУ.

Отзывы направлять по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки 17, Таджикский национальный университет, диссертационный совет Д 999.188.02, e-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета [http: www.tnu.tj](http://www.tnu.tj) .

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь объединённого диссертационного совета Д 999.188.02,
кандидат физ-мат. наук, СНС

Табаров С.Х.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из характерных особенностей современного прогресса является быстрый рост энергопотребления. Однако ограниченность запасов топливных энергоресурсов и нарастающие трудности решения экологических проблем, связанных с развитием энергетики, приводят к необходимости поиска новых, нетрадиционных методов производства энергии, среди которых одним из наиболее перспективных является фотоэлектрический метод преобразования солнечной энергии в электрическую с использованием солнечных элементов (СЭ), чему способствует экологическая чистота и неистощимость этого источника электроэнергии [1].

Из всей стоимости ныне производимых кремниевых СЭ до 60 % приходится на исходный материал фотоэлектрического преобразователя- электронный монокристаллический кремний (МК) или поликристаллический кремний (ПК) высокой чистоты. Поэтому для широкомасштабного производства СЭ, солнечных модулей и фотоэлектрических станций существенное значение приобретает снижение стоимости кристаллического кремния высокой чистоты и улучшение его эксплуатационных характеристик.

Одним из наиболее радикальных путей решения проблемы создания СЭ является получение поликристаллического кремния методом вторичного литья из отходов производства изделий электронной техники (ИЭТ) и металлургии кремния. Ранее [2] сообщалось о получении вторичного литого поликристаллического кремния (ВЛПК) и СЭ на его основе указанным путем на Ленинабадском комбинате редких металлов и АО «Алмос» Согдийской области Республики Таджикистан. Однако недостаточная изученность структуры и свойств межзёренных границ (ВЛПК), неясность вопроса о влиянии внешних факторов на выходные параметры ВЛПК и n^+ -р-структур на его основе, проявлении тепло- и термовольтаических эффектов в этих структурных образованиях, отсутствие готовых преобразователей тепловой энергии (ПТЭ), изготовленных из таких материалов и обуславливает актуальность исследований в этом направлении.

Целью настоящей работы является исследование состава и электрофизических свойств ВЛПК и n^+ -р-структур на его основе, в том числе, при внешних воздействиях и изучение возможности создания преобразователей тепловой энергии на основе ВЛПК и ТК, а также их сочетаний.

Для достижения указанной цели перед настоящей диссертационной работой были поставлены и решены следующие задачи:

-изучение морфологии и микроструктуры границ зерен ПК, механизмов зарождения межзёренных границ и влияния атомов примеси на их свойства;

-исследование температурных зависимостей удельного сопротивления, подвижности и концентрации носителей заряда (НЗ) в ВЛПК в широком диапазоне внешних условий;

-оценка влияния локальной освещенности на температурные зависимости фототока ВЛПК n^+ -р-структур;

-выборка объекта и исследование влияния температуры на характеристики n^+ -р-структур на основе ВЛПК;

-исследование температурной зависимости темнового тока МК n^+ -р-структур, дополнительно легированных щелочными металлами ионной имплантацией и электронным облучением;

-изучение возможностей создания преобразователей тепловой энергии на основе ВЛПК.

Научная новизна работы заключается в том, что:

-впервые **проведено** рентгеноспектральное исследование химического состава и микроструктуры образцов ВЛПК и показано, что размер зерен лежит в интервале 100÷300 мкм, шероховатые поверхностные образования сложной формы имеют размер 1÷10 мкм, а между ними обнаружены микропустоты до 10 мкм;

-**установлено**, что зерна ПК состоят из атомов кремния, а микроскопические шероховатости на его поверхности состоят из атомов примесей различных химических соединений с градиентом концентрации, направленным от центра образца к поверхности;

-разработан способ нанесения просветляющих покрытий из оксида кремния, который в перспективе может быть использован при создании слоя окислов на поверхность стыкуемых зерен кремния;

-обнаружена ярко выраженная корреляция температурных изменений удельного сопротивления, подвижности и концентрации носителей тока в ВЛПК при темновых условиях и при локальных засветках, снятых на n^+ -р ВЛПК-структурах;

-выявлен тепловольтаический эффект, возникающий вследствие генерации носителей тока при поглощении субзонных фотонов с участием глубоких энергетических уровней;

-показана тенденция усиления тепловольтаического эффекта на изотипных образцах из микрозернистых ВЛПК и технического кремния, а также их сочетаний.

Положения, выносимые на защиту:

-минимальный объем и минимальная площадь монокристаллического кремния и поликристаллического n^+ -р-структуры, при которых стабильно проявляются примесные вольтаические эффекты;

-интервал температур, в котором проявляется сложный спектр глубоких уровней ВЛПК, обусловленных зарядовыми состояниями на границах зерен;

-корреляция пиков и провалов температурных зависимостей удельного сопротивления, подвижности и концентрации носителей зарядов исходного ВЛПК при температуре, близкой к 430°C ;

- температуры пиков и провалов на кривых зависимостей удельного сопротивления, подвижности и концентрации носителей заряда исходного ВЛПК при нагреве и на температурных зависимостях фототока при локальном освещении и темнового тока, снятых на n^+ -р-структурах ВЛПК;

-ПТВ- и ПТФВ-эффекты на ВЛПК и n^+ -р-структурах на его основе;

-рост эффективности преобразователей тепловой энергии по мере минимизации размеров зерен на изотипных образцах из микрозернистых ВЛПК и ТК, а также их сочетаний.

Практическая значимость работы подтверждается тем, что:

-применение ПТВ-эффекта, вызывающего появление тока в n^+ -р структурах за счет поглощения субзонных фотонов, позволит повысить КПД однопереходных СЭ;

-приборное воплощение ПТВ-эффекта позволит создать принципиально новые типы преобразователей энергии с использованием дешевого кремнийсодержащего сырья, легко утилизировать не подлежащие восстановлению порошкообразные кремниевые отходы производств металлургии моно- и поликремния;

-ПТВ-эффект может быть использован в сфере микро- и оптоэлектроники, когда в определенных температурных диапазонах локальная засветка отдельных микрообластей ПК-структуры может служить спусковым механизмом разряда аккумулированного заряда на границах зерен;

-результаты по ПТВ-эффекту могут быть с успехом применены при разработке кремниевых преобразователей тепловой энергии;

-предлагаемый способ создания просветляющих покрытий из оксида кремния был применён в мелкосерийном производстве СЭ и может быть рекомендован как способ создания окисных слоев ПТЭ;

- созданная аналитическая база запасов жильного кварца и антрацита может быть использована при создании собственного кремниевого производства в Республике Таджикистан.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных экспериментальных методик, хорошей воспроизводимостью результатов при испытании большого количества образцов, хорошим согласием полученных экспериментальных результатов с данными других авторов.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, подготовке объектов исследования, их обработке, обсуждении полученных результатов, формулировании основных выводов, подготовке материалов к публикации, а также в руководстве работой при внедрении результатов в производство.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы до-

ложены и обсуждены на: Международной научно-практической конференции «Исследование возобновляемых источников энергии в Центральной Азии» (г. Душанбе, сентябрь 2009г.); Международной конференции «Возобновляемая энергия в Центральной Азии: создание экономической устойчивости для решения социально-экономических проблем» (г. Душанбе, ноябрь 2009г.); Международном научном симпозиуме «Возобновляемые источники энергии: проблемы и перспективы» (г. Худжанд, май 2011 г.); II Международном научном симпозиуме «Возобновляема энергия и энергосберегающие технологии» (г. Худжанд, май 2012 г.); Республиканской научно-практической конференции «Экономика и перспективы развития возобновляемых источников энергии в Республике Таджикистан» (г. Худжанд, 2015 г.) и научно-теоретических семинарах факультета телекоммуникации и информационных технологий и факультета физики и техники ХГУ им. академика Б.Гафурова.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 7 научных работах, 4 статьи из которых изданы в журналах из Перечня ВАК РФ, 3 работы изданы в других изданиях и материалах международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав основного текста и заключения. Работа изложена на 136 страницах компьютерного текста, включая 42 рисунка, 2 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 146 наименования.

Ключевые слова: полупроводник, вторично-литой поликристаллический кремний, примесь, концентрация, межзёренная граница, вольтаический эффект.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, основные задачи, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе анализируется современное состояние проблемы и состояние исследований физических процессов, протекающих на межзеренных границах поликристаллического полупроводника (ПП) и перспектив использования примесного тепловольтаического и примесного фотовольтаического

эффектов, обусловленных образованием электронно-дырочных пар с участием глубоких примесных уровней для преобразования нефотоактивной части солнечного излучения, а также геотермального тепла и тепла нагретых тел.

Во второй главе излагаются методика и техника экспериментов по металлографическому, электрофизическому, оптическому, тепловольтаическому исследованию ВЛПК и различных структур на его основе, включая преобразователей солнечной и тепловой энергии. В работе преимущественно использовались типовые методы и установки исследования полупроводниковых приборов и устройств. Некоторые приборы, установки и приспособления, особенно для проведения экспресс-анализов, создавались с нашим участием или по нашему заказу. Например, описывается созданная нами и заявленная как изобретение установка для нанесения эффективных просветляющих покрытий из оксида кремния. Эта установка хорошо зарекомендовала себя при мелкосерийном производстве СЭ на основе ВЛПК и может быть полезной в технологии получения ПТЭ.

Третья глава посвящена исследованию структуры и морфологии МЗГ ВЛПК и различных структур на его основе, влиянию примесей на их электрические свойства, а также электрофизические параметры ВЛПК и n^+ -р-структур на его основе в широком интервале температур и локальной освещенности их поверхности, при которых полупроводниковые приборы ранее не исследовались и, тем более, не эксплуатировались.

Изучение микроструктуры МЗГ металлографическим способом и микронзондовым рентгеноспектральным анализом показало, что размер зерен образцов ПК лежит в пределах $100 \div 300$ мкм, поверхностные размеры имеют величину от 1 до 10 мкм и шероховатую микроструктуру сложной формы вперемежку с микропустотами до 10 мкм. Необходимо подчеркнуть, что размеры зерен и его шероховатостей на поверхности зависят от технологии получения поликристалла. Например, для образцов западногерманской фирмы «Wacker» размер зерен составляет ~ 300 мкм, для образцов ВЛПК $\sim 200-250$ мкм. Зерна ВЛПК состоят из атомов кремния, в то время как микроскопические шероховатости на

его поверхности состоят из атомов примесей. То есть, в некоторых областях МЗГ примеси состоят из различных химических соединений и их количество растёт по направлению от центра к поверхности и, наоборот, количество атомов кремния в этом направлении падает.

Можно сделать вывод, что строение МЗГ и его морфология связаны с технологией получения ПК, с атомами остаточных или специально введенных примесей, с изменением их свойств под влиянием внешних факторов.

Рассматриваемая в работе модель строения двух соприкасающихся зерен, имеющих атомарное строение, показывает, что зерна состоят из ядра, у которого почти все характеристики, присущие для микрокристалла. В процессе получения ПК легируется акцептором (В, Al) или донором (Р, As, Sb), введенными в специальные твердые растворы. Могут быть сохранены в малых количествах остаточные неконтролируемые примеси Al, Fe, Mg, S, K, Cl, Ca и др. при использовании сырья для получения ПК.

Вокруг ядра зерен имеется слой из различных дефектов, дислокаций или других разрушения кристаллических решеток. Далее идут области, образованные оксидными слоями на поверхности кремния. Эти слои могут состоять из металлообразных примесей или из металлообразных тонких пленок. Между зернами расположена область микропустот, вокруг которых образована обволакивающая металлообразная пленка типа $Si_{10}Cl_2(OH)_2$ вдоль крайней поверхности кремния или пленка оксида кремния, образующаяся в процессе кристаллизации.

Известно, что при высоких температурах колебания кристаллической решетки приводят к ионизации ловушек и вакансий. Айнзингер [4] привел зависимость высоты потенциального барьера φ от энергии ионизации вакансии и ловушек $\varphi = \mu_x + E$. Здесь μ_x -химический потенциал, соответствующий энергетическому уровню Ферми, то есть уровню легирования. В нашем случае $\mu_x = 0,148$ эВ и не зависит от температуры. Зная значение μ_x и φ можно подсчитать зависимость E от температуры (рис.1, откуда видно, что энергия E растет с ростом температуры, что связано с ионизацией атомов примесей, образующих локаль-

ные ловушки в областях МЗГ и эта ионизация происходит в определенных промежутках температуры.

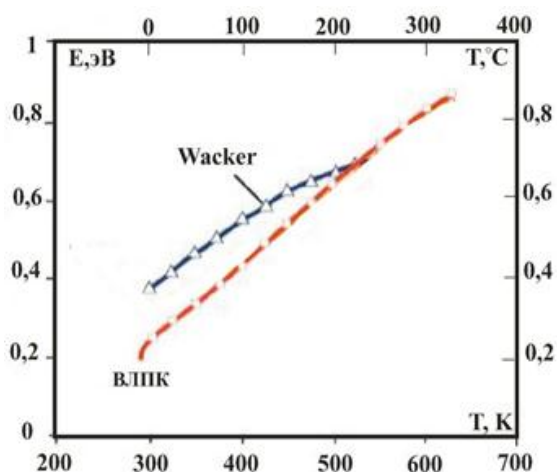


Рис.1. Температурная зависимость энергии ионизации ловушек в МЗГ.

Существует несколько методов изучения воздействия возникновения носителей заряда в МЗГ областях, основанных на измерении основных электрофизических характеристик носителей заряда, в том числе при повышенных температурах. В качестве исследуемого материала выбран ВЛПК и для сравнения использовались образцы ПК различной модификации, которые выбирались с

удельным сопротивлением $\rho=1$ Ом·см, р-типа проводимости и размером от ~ 100 до 400 мкм и представляли собой полированные пластины размером 1×1 см².

Электрофизические свойства образцов оценивались модернизированным 4-х зондовым методом и по эффекту Холла. Измерения удельного сопротивления ρ , подвижности μ и концентрации n носителей производили в полуавтоматическом режиме непосредственно на нагреваемых образцах в ходе нагрева и охлаждения в интервале от 20 до 500 °С.

На рис.2 приведена зависимость удельного сопротивления образцов от температуры, откуда видно, что поведение удельного сопротивления всех образцов ПК с температурой до ~ 400 К согласуется с расчетными данными для МК: удельное сопротивление монотонно растет, а подвижность, как будет показано ниже, падает с ростом температуры. Далее удельное сопротивление продолжает расти до ~ 500 К, после чего происходит его резкое падение с провалом в районе 703 К, в котором оно в ~ 20 раз ниже, чем при 20 °С.

При повышении температуры на начальной стадии (~ 400 К) за счет ионизации легирующих материалов и в результате температурного колебания кристаллических решеток уменьшается длина свободного пробега носителей заряда, что приводит к уменьшению подвижности носителей заряда и, соответ-

ственно, увеличению сопротивления образцов.

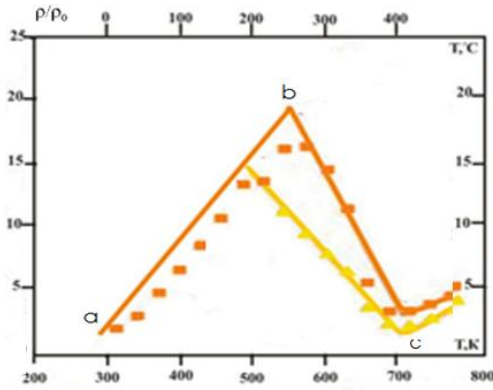


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ПК от температуры:

—■— ВЛПК; —▲— Wacker.

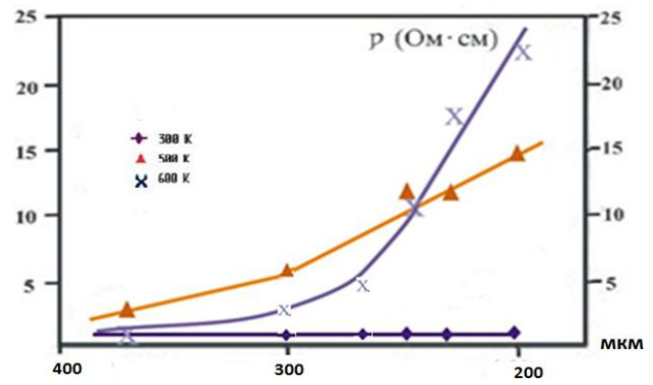


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образцов ВЛПК от размера зёрен: ◆-при 300 К; ▲-при 500 К; ×-при 600 К.

При увеличении температуры на следующих стадиях (≥ 400 К), с появлением собственных носителей уменьшается сопротивление образца, что подтверждается данными температурной зависимости сопротивления МК структур. Эти рассуждения уместны и для зерен ПК. Но сопротивление ПК зависит от отрыва (высвобождения) зарядов МЗГ. Локализованные в МЗГ глубокие или мелкие ловушки образуют барьерный эффект. В локализованных ловушках рекомбинация носителей и обратное их высвобождение приводит к изменению высоты потенциального барьера, а это, в свою очередь, приводит к изменению сопротивления образца.

Граница роста сопротивления образцов, соответствующая разным температурам, зависит от размеров зерен образцов. Так, данная граница соответствует температуре < 550 К для образца “Wacker” с размерами зёрен 300 мкм, < 600 К для образца ВЛПК с размерами зёрен 200÷250 мкм.

Зависимость сопротивления образцов ВЛПК от размеров зерен (рис.3) показывает сильное влияние температуры на образцы с меньшими размерами зерен, что объясняется увеличением количества МЗГ у образцов с меньшими размерами зерен. Так в образце “Wacker” с размером 10×10 мм² приходится ~ 30

шт МЗГ, а в образце ВЛПК $\sim 40 \div 50$ шт. В процессе нагрева джоулевая теплота в основном выделяется в областях межзеренных границ, и в этом случае может расплавиться слой с атомами остаточных (легированных) включений. В результате расширяется ширина легированного слоя. Захват зарядов в локальных ловушках этих слоев приводит к повышению потенциального барьера. Этот процесс, происходящий в областях каждой МЗГ, приводит к уменьшению подвижности носителей заряда, а та, в свою очередь, к повышению сопротивления образца. Общее сопротивление образца при этом равняется простой сумме последовательно соединенных сопротивлений каждого зерна и МЗГ в объеме.

В следующих стадиях повышения температуры ($\sim 550 \div 703$ К) атомы кислорода в объеме зерен одновременно перемещаются и к поверхности и в области МЗГ. С увеличением атомов кислорода в МЗГ в этих областях увеличивается пористая проводимость [4], что приводит к уменьшению сопротивления образца. При $T \geq 703$ К повышение сопротивления образца связано с появлением новых рекомбинационных центров, характерных локальным ловушкам.

Температурное изменение подвижности носителей заряда в ВЛПК и “Wacker” образцов (рис.4) имеет подобный с изменениями удельного сопротивления характер, но при наличии пика при ~ 385 К и провала при ~ 400 К, а также малого сглаженного пика или подъема с плато в диапазоне $610 \div 670$ К. В пике при 703 К величина μ в ВЛПК в 25 раз выше, чем при 300 К.

Как известно, колебания кристаллической решетки уменьшает длину свободного пробега носителей заряда, что, в свою очередь, приводит к уменьшению подвижности. При ≤ 350 К на всех образцах подтверждается приведенное мнение уменьшения подвижности носителей заряда в работах. Но в следующих стадиях повышения температуры изменение μ резко отличается от данных, приведенными другими авторами.

Например, если μ при $\sim 350 \div 383$ К увеличивается, то при $\sim 383 \div 400$ К уменьшается, а при $\sim 400 \div 475$ К снова растет. При $T \geq 475$ К процессы роста и уменьшения повторяются. Например, на ВЛПК образце приблизительно в 25

раз, а на образце “Wacker” в 6 раз. У МК образцов увеличение или уменьшение подвижности носителей заряда хотя и не очень заметно, но соответствует ПК.

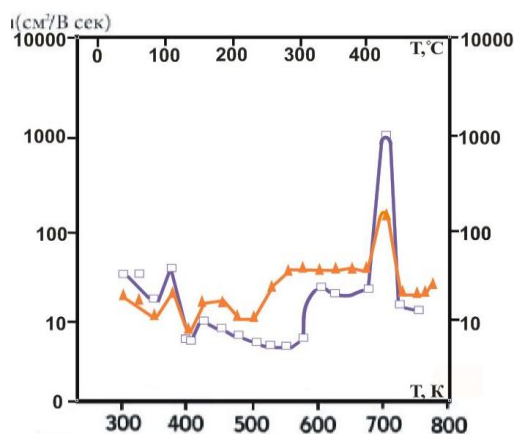


Рис. 4

Рис.4. Зависимость подвижности носителей заряда от температуры:

—□— - ВЛПК; —▲— Wacker.

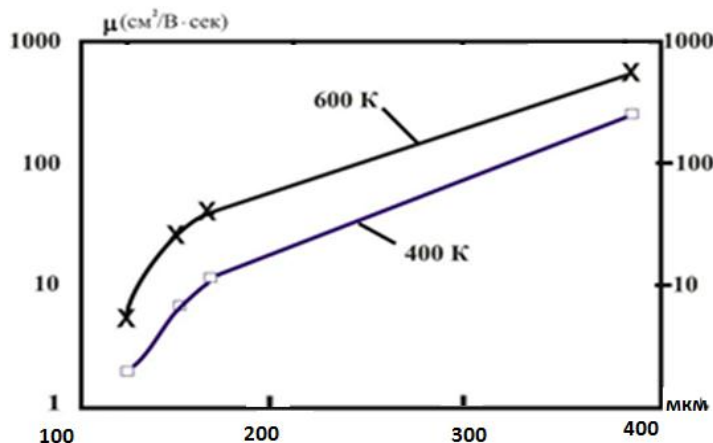


Рис. 5

Рис.5. Зависимость подвижности носителей заряда в ВЛПК от размера зерен.

На рис.5 изображена зависимость подвижности носителей заряда от размеров зерен. Видно, что подвижность носителей заряда растет в соответствии с размерами зерен. Уменьшение размеров зерен в изучаемом объеме приводит к росту количества МЗГ. На границах в слоях примесей локализованные дефекты считаются центрами рекомбинации носителей заряда. В них в процессе захвата или высвобождения носителей заряда уменьшается длина свободного пробега носителей заряда, что приводит к уменьшению подвижности носителей заряда.

Концентрация носителей заряда в ПК определяется объемом зерен и концентрацией носителей заряда в МЗГ. Захват или отрыв носителей заряда в локальных ловушках существенно влияют на концентрацию носителей заряда.

На рис.6 изображена зависимость концентрации носителей заряда от температуры образцов ВЛПК и фирмы Wacker, которая коренным образом отличается от характеристик МК. Температурная зависимость концентрации НЗ образ-

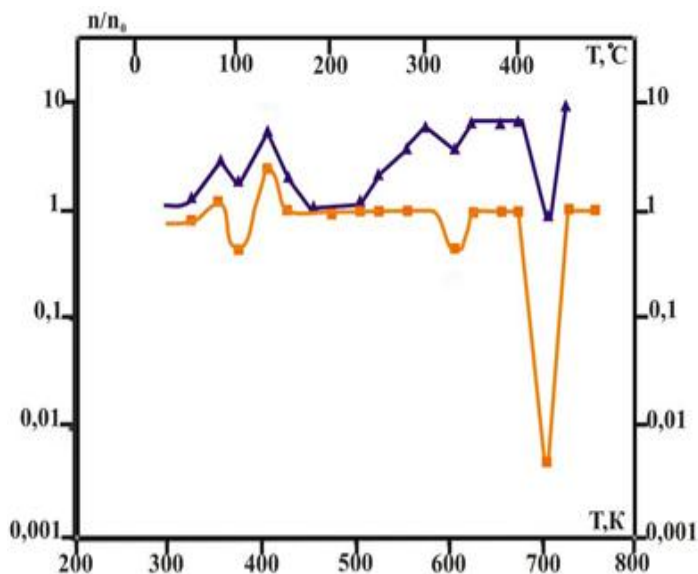


Рис.6. Зависимость концентрации носителей заряда от температуры: —□— ВЛПК; —▲— Wacker

цов ПК имеет нетривиальный характер, совпадая, а именно увеличиваясь с температурой, как n в МК, до ~ 383 К, затем до < 393 К, кривая концентрации зеркально повторяет такой же участок для μ , т.е. наблюдаются изменения, присущие подвижностям носителей зарядов (рис.4), но уже при $475 \div 673$ К их изменения резко отличаются друг от друга: концентрация НЗ практически не изменяется.

Однако при 703 К отмечается резкий провал шириной $\sim 25^\circ$, в пределах которого величина концентрации НЗ падает до нуля. По нашему мнению, такое поведение связано с количеством легированных примесей в МЗГ. Если в МЗГ у образцов с относительно высоким содержанием примесей уменьшается концентрация НЗ, то у образцов с их меньшим содержанием («Wacker») растет, а у образцов ВЛПК концентрация НЗ практически не изменяется. При $T \sim 703$ К выявилось одновременное резкое уменьшение концентрации носителей заряда у всех образцов.

Зависимость концентрации носителей заряда ПК от температуры можно объяснить воздействием отрыва зарядов в МЗГ, используя модель строения двух соприкасающихся зерен. Для участия в проводимости движущихся зарядов с начала через области границ двух соприкасающихся зерен требуется переход через каждую область МЗГ. В процессе теплового колебания кристаллических решеток высвобожденные из ловушек каждой области заряды двигаются в сторону поверхности МЗГ. Заряды, имеющие относительно высокую кинетическую энергию, преодолев образующие в МЗГ рекомбинационные центры при-

меси и области микропустот, участвуют в проводимости. Заряды, имеющие более низкую кинетическую энергию, захватываются в областях примесей и микропустотах, т.е. захватываются в ионизированных ловушках в областях МЗГ. В этом случае не растет концентрация ловушек в областях МЗГ, только движущиеся заряды в каждой области попадают под влияние отдельных ионизирующих ловушек, в результате чего происходит общее снижение концентрации носителей заряда.

Температурные зависимости фототока на n^+ -р структурах ВЛПК снимались по модернизированной методике измерения тока, индуцированного световым лучом прецизионным сканированием с длиной волны $\lambda=0,88$ мкм диаметром $100\div 300$ мкм по поверхности образца. Применение такого зонда позволяло локально освещать отдельные микрообласти на поверхности n^+ -р ВЛПК структур, в том числе отдельные крупные зерна, группу мелких зерен или преимущественно область МЗГ. Так, кривая, относящаяся к засветке собственно поверхности отдельных крупных зерен n^+ -р ВЛПК структур только до ~ 100 °С повторяет ход кривой, снятой на МК СЭ, а потом в диапазоне $\sim 110\div 160$ °С имеет область с обратным направлением тока. Далее ток вновь меняет направление и резко растет, достигая при $T \sim 180$ °С значения, примерно в 10 раз превышающего таковую при 20 °С и, соответственно, в ~ 5 раз величину тока, наблюдаемого у МК СЭ при 20°С. Засветка микрообласти с группой мелких зерен и их МЗГ сопровождается увеличением тока в ~ 2 раза в диапазоне температур $80\div 100$ °С по сравнению с его значением при 20°С, а затем имеет место плато от ~ 100 °С до 140°С, переходящее в резкий подъем тока, достигающий при 160°С величины, превышающей его значение при 20°С почти на порядок. Наиболее интересные особенности имеет температурная зависимость тока, снятого при локальной засветке микрообластей, относящихся преимущественно к МЗГ, например, мест стыка $3\div 4$ крупных зерен. До температур ~ 100 °С наблюдается медленный рост тока, затем резкий пик при ~ 105 °С, в максимуме которого величина тока в ~ 20 раз выше, чем при 20°С, затем резкое падение тока с переменной его направления, причем значение тока в провале по абсо-

лутной величине в ≥ 3 раза превышает таковой при 20°C . Дальнейшее повышение температуры сопровождается возвратом к прежнему направлению тока и примерно к его значению при 100°C , затем ток плавно падает до температуры 150°C и вновь резко растёт, втрое превышая, например, при 170°C , свое значение при комнатной температуре. Важно отметить, что после охлаждения образца до 20°C при последующем новом цикле нагрева изменение тока, в пределах ошибки измерений, повторяет таковое в предыдущем цикле нагрева, равно как полностью совпадает и данные, полученные в циклах охлаждения образцов.

Совместное рассмотрение всех зависимостей показывает, что имеется полная корреляция между пиками и провалами, особенно вблизи 703K , на температурных зависимостях удельного сопротивления ρ , подвижности носителей заряда μ и концентрации n исходного ВЛПК и таковых на температурных зависимостях фототоков при локальном освещении, снятых на n^+ -р ВЛПК структурах. Это связывается с наблюдаемыми вариациями проявления ПТВ эффекта и генерацией термодоноров, обусловленной кислородокремниевыми комплексами, имеющимся как в зернах ВЛПК, так и в избытке на МЗГ. Всё это сопровождается более чем десятикратными изменениями основных электрофизических параметров ВЛПК по сравнению с ситуацией при 300K .

В четвертой главе приведены результаты экспериментальной реализации создания в изотипном и на n^+ -р-структурных, мелкозернистых образцах на основе ВЛПК и на образцах МК, легированных щелочными металлами методом ионной имплантации условий проявления примесного тепловольтаического эффекта, а также рассмотрены возможности создания преобразователя тепловой энергии на основе технического и поликристаллического кремния низших сортов различной модификации.

С целью линеаризовать температурные зависимости $I_{к.з}$ и $U_{х.х}$ тепловых преобразователей и повысить их энергетические параметры в рамках изучения проявлений ПТВ эффекта исследованы и приведены результаты оценки влияния уменьшения размеров зерен ВЛПК и глубины залегания n -р-перехода на температурные характеристики темнового напряжения и темнового тока ко-

роткого замыкания, снятые на ВЛПК $n^+ - p$ структурах при их однородном нагреве.

На рис.7 приведены указанные зависимости, полученные на планарном образце размером $1,8 \times 1,4 \text{ см}^2$, представляющем собой $n^+ - p$ структуру, изготовленную на подложке p -типа из ВЛПК с $\rho \sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и максимальным размером зерен $\sim 50 \text{ мкм}$, $n^+ - p$ переход площадью $\sim 2,5 \text{ см}^2$ выполнен диффузией фосфора на глубину $\sim 3 \text{ мкм}$.

На приведенных зависимостях $U_{x.x.}$ и $J_{к.з.}$, полученных при подводе тепла со стороны $n^+ - p$ перехода (кривые 1, 2), имеются пики и перегибы, а также смена полярности напряжения при $\sim 570 \text{ К}$. Их характер, особенно кривые $J_{к.з.}$, похож на таковые, снятые на ранее исследованных $n^+ - p$ образцах из ВЛПК с более крупными размерами зерен ($\sim 100 \div 300 \text{ мкм}$) и наличием в сырье для плавки глубокой примеси, отличаясь только абсолютной величиной $U_{x.x.}$ и $J_{к.з.}$.

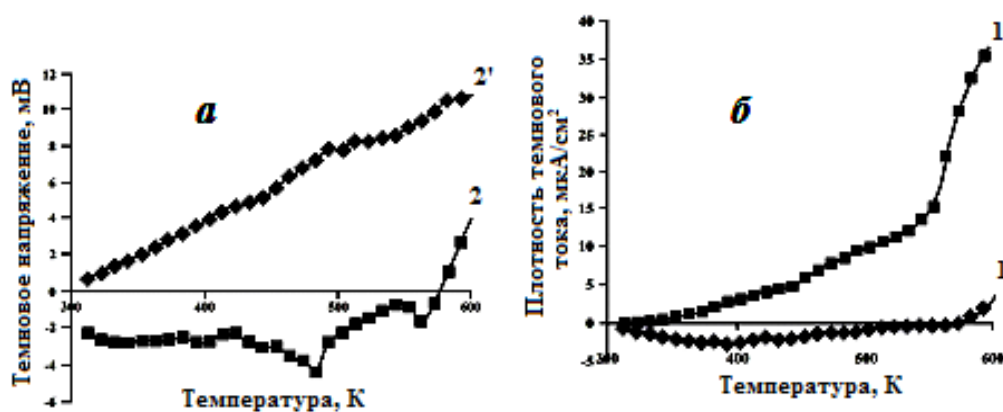


Рис.7. Температурные зависимости темновых напряжения $U_{x.x.}$ (а) и плотности тока $J_{к.з.}$ (б) при подводе тепла к планарной структуре из ВЛПК со стороны $n^+ - p$ перехода (кривые 1,2) и со стороны базы p -типа (кривые 1',2').

Если нагрев идёт со стороны базы p -типа, характер изменения указанных параметров и их величина резко отличаются от ранее описанных кривых 1, 2, а именно, значения напряжения $U_{x.x.}$ (кривая 2') и плотности темнового тока (кривая 1') при тех же температурах становятся в десятки раз выше по величине $J_{к.з.}$ и вдвое—по величине $U_{x.x.}$

Их температурные зависимости (кривые 1' и 2') линейризуются и не имеют каких-либо пиков, а тем более, смены полярности. На наш взгляд, причиной наблюдаемых различий является микроградиент температуры, неизбежно возникающих в использованной схеме нагрева образцов, несмотря на специально применяемые меры по термоизоляции измерительного зонда, опускаемого на свободную поверхность образца и самой этой поверхности, а также высокую теплопроводность самого ВЛПК. Этот градиент температуры сродни возникающему при работе СЭ на концентрированном излучении, для снижения негативного влияния которого в этой области технологии разработан комплекс специальных. В то же время наличие градиента температуры в случае ПТЭ может оказаться, наоборот, полезным, что следует из дальнейших исследований, где эффективность ПТЭ из микрозернистого кремния при работе в градиенте температуры заметно увеличивалась.

Таким образом, использование мелкозернистого ВЛПК, генерация носителей тока с участием глубоких уровней, в котором растёт с уменьшением размеров зёрен, позволяет улучшить энергетические параметры образцов при невысоких температурах нагрева. Последнее привлекательно для преобразования низкопотенциального тепла, например, в системах, оснащенных простейшими концентраторами солнечного излучения.

Проявление примесных тепловольтаических эффектов в монокристаллических структурах считалось маловероятным из-за кардинального несовпадения в МК концентраций фотогенерированных носителей и примесей, дающих глубокие уровни. Обнаружить примесные тепловольтаические эффекты в МК структурах нам удалось путем дополнительного легирования кремниевых n^+ -р СЭ ионной имплантацией (ИИ) щелочных металлов (ЩМ) со стороны р-п перехода и облучения МК n^+ -р структур быстрыми электронами с энергией 1 МэВ.

Нагрев МК СЭ, дополнительно легированного ЩМ методом ИИ, сопровождается, начиная с температуры ~ 60 °С, сначала медленным, а затем резким ростом тока, достигающего в максимуме при ~ 180 °С величины ~ 80 мкА. Последующий нагрев до 240 °С ведет к снижению тока. При остывании обрабо-

таных ИИ образцов (кривая 1) со скоростью ~ 10 °C/мин изменение тока идет по близкой, но всё -таки не совпадающей с ранее описанной кривой (кривая 2), иллюстрирующей изменение тока в процессе нагрева. Отличие хода кривых температурного изменения темпового тока при нагреве и охлаждении образцов наблюдалось и ранее, и объясняется оно возникновением объемных зарядов разделяемых р-п переходом теплогенерируемых носителей тока. Таким образом, нетривиальный ход кривых зависимости тока короткого замыкания указывающих на генерацию темнового тока, является доказательством проявления ПТВ эффекта в МК СЭ с дополнительной ИИ ЩМ.

Анализ проявлений тепловольтаического эффекта на ВПЛК и впоследствии и на ТК потребовал оптимизировать технологию изготовления тепловых преобразователей, а именно- применить в качестве исходного материала порошок микрочернистый кремний и создать в нем глубокие энергетические уровни в концентрации $>10^{18}$ см⁻³ и приемы, исключающие разрушения слоя естественного окисла на поверхности отдельных зерен при формировании рабочего тела образцов. В результате энергетические параметры тепловых преобразователей удалось резко увеличить, что иллюстрируется данными рис.8 а и б, где даны температурные зависимости плотности тока $J_{кз}$ (а) и напряжения U_x (б) для изотипных тепловых преобразователей без легирования материала (кривые 1) примесями, дающими глубокие уровни в кремнии, и с таковыми (кривые 2,4).

Вариант (кривые 3), вообще, касается случая выполнения теплового преобразователя целиком из ТК узбекского производства с содержанием глубокой примеси железа $< 0,18$ %.

Видно, что параметры вновь разработанных изотипных ПТЭ на несколько порядков превосходят изготовленные из солнечно плавленного ТК.

Сопоставление параметров этого ПТЭ при его нагреве до 700°C с МК СЭ показывает, что, в идеале, возможно почти в 10 раз снизить затраты на кремний. Можно снизить и другие составляющие цены СЭ, доведя общее снижение стоимости единицы мощности до 60 %.

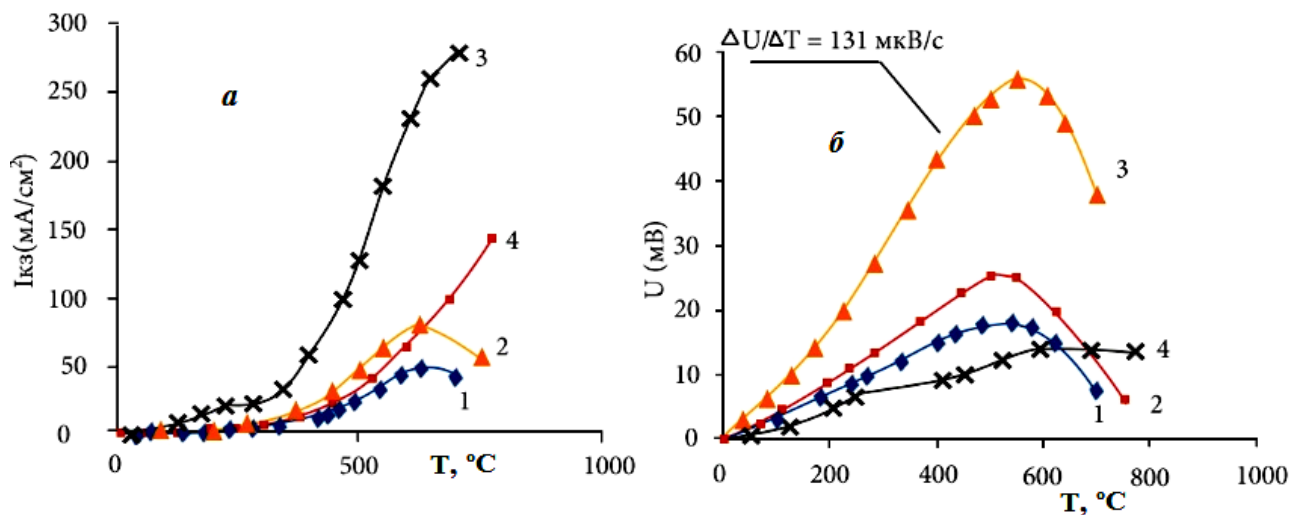


Рис.8. Температурные зависимости I_{kz} (а) и U_{xx} (б) изотипных преобразователей со структурой (металл-SI-металл) с рабочим телом длиной 6 мм и диаметром $d=2$ мм, выполненным из микрозернистого кремния; 1-ВПЛК р-типа без добавки глубокой примеси; 2-в р- типный ВЛПК введено до 50 % ТК; 3- рабочее тело целиком выполнено из ТК (имеется градиент температуры в 40 °С вдоль ПТЭ); 4- ТК введен в n-типный кремний.

При температурах ~ 100 °С эффективность тепловых преобразователей не столь велика, однако полученные результаты указывают на целесообразность и перспективность разработанных технологий при условии нахождения источника дешевой тепловой энергии и одновременно приемлемых по цене и конструкции систем теплоотвода для поддержания в рабочем теле ПТЭ градиента температуры.

Температурная характеристика U_{xx} имеет независимо от состава материалов рабочего тела и контактов к нему, вид кривой с максимумом при температуре ~ 430 °С. Этот максимум, возможно, связан с максимумом скорости распада комплексов SiO_4 , в избытке имеющихся в исходном материале, особенно на межзеренных границах. Из сопоставления соотношения U/T , например, для кривой 4 с таковым у лучших термопар видно, что у разработанных ПТЭ этот параметр выше более чем в 10 раз и намного выше, чем у ряда полупроводниковых термоэлектрических соединений.

Важно отметить, что обнаруженная тенденция усиления тепловольтаичес-

кого эффекта и роста эффективности ПТЭ по мере минимизации размеров зерен позволяет прогнозировать резкое увеличение энергетических характеристик преобразователей при их выполнении из кремния с наноразмерными зёрнами. При этом важнейшим условием обеспечения эффекта в таких образцах будет оставаться определенное нами требование наличия естественного окисла на поверхности стыкуемых зерен.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлены и представлены данные по химическому составу, проведён микрофотографический и рентгеноспектральный анализ ВЛПК и ПК, полученных разными способами и имеющих различную микроструктуру и морфологию межзёрненных границ. Показано, что размерность зерен образцов составляет $100\div 300$ мкм, наблюдаются поверхностные образования с шероховатой микроструктурой сложной формы величиной от 1 до 10 мкм вперемежку с микропустотами диаметром до 10 мкм.

2. Области межзёрненных границ имеют сложную кристаллографическую структуру, образующуюся при получении ПК под влиянием остаточных или специально введенных различных легирующих атомов примесей, благодаря чему на поверхностях появляются дефекты со сложной геометрией.

3. Механизм формирования и сохранения межзёрненных границ в объеме ПК связан с появлением различных химических реагентов типа газообразных облаков SiO_x и $\text{SiCl}(\text{OH})$ в процессе кристаллизации, которые могут переходить из центров кристаллизации к поверхности в виде пузырьков и образовывать различные химические соединения с атомами имеющихся примесей.

4. Обнаружена ярко выраженная корреляция пиков и провалов на температурных зависимостях удельного сопротивления, подвижности и концентрации носителей заряда исходного ВЛПК и таковых на температурных зависимостях фототока при локальном освещении **темнового тока**, снятых на n^+ -р ВЛПК структурах. Появление этих пиков и провалов наблюдается при примерно одинаковых температурах практически у всех исследованных образцов ПК, что,

очевидно, связано с активацией конкретных глубоких уровней, обусловленных примесями и дефектами на межзёренных границах.

5. Наиболее ярко изменения электрофизических параметров ВЛПК образцов наблюдаются при температуре ~ 703 К, что связывается с наблюдаемыми вариациями ПТВ-эффекта и генерацией термодоноров, обусловленных кислородокремниевыми комплексами, имеющимися как в зернах ВЛПК, так и в изо-билии на межзёренных границах, что сопровождается более чем десятикратными изменениями основных электрофизических параметров ВЛПК по сравнению с ситуацией при 20 °С.

6. Установлено улучшение энергетических параметров мелкозернистых ($\sim 30\div 50$ мкм) образцов ВЛПК при невысоких температурах, что обусловлено ростом генерации носителей тока с участием глубоких уровней с уменьшением размеров зерен.

7. Применение дополнительного легирования кремниевых n^+ -р МК СЭ ионной имплантацией щелочных металлов со стороны р-п-перехода и облучение МК n^+ -р структур быстрыми электронами с энергией $E=1$ МэВ позволило обнаружить проявление вольтаических эффектов.

8. Температурная характеристика U_{xx} изотипных и с p и n областями тепловольтаических преобразователей имеет, независимо от состава материалов и контактов к нему, вид кривой с максимумом при температуре ~ 430 °С. Этот максимум, возможно, связан с максимумом скорости распада комплексов SiO_4 в межзёренных границах.

9. ПТВ-эффект в перспективе представляет интерес для использования в системах преобразования тепловой энергии в электрическую, включая инфракрасную часть спектра солнечного излучения. Экстраполируя полученные данные к ситуации с выполнением образцов размером 1×1 мм², можно ожидать получения при $T=160^\circ$, при их параллельном соединении в батарею с площадью 1 см² темнового тока величиной ~ 20 мА. Выполнение отдельных преобразователей размером $0,5 \times 0,5$ мм позволит получать в перспективе даже ПТВ-эффект представляющий интерес для использования в системах преобразования теп-

ловой энергии в электрическую, включая инфракрасную часть спектра солнечного излучения. при температуре порядка 100°C при затратах сравнительно дешевого ВЛПК объемом $0,03 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$ ток, превышающий величину 40 мА, то есть сопоставимый с током у МК СЭ аналогичного размера с КПД при АМ 1,5 18 %.

10. Приборное воплощение ПТВ-эффекта сдерживается невысоким темновым напряжением n⁺-р ВЛПК структуры. Решение этой задачи позволит вовлечь в производство преобразователей энергии дешевые кремнийсодержащие материалы, вплоть до добавок в расплав при производстве ВЛПК ТК и широко утилизировать невозстановимые кремниевые отходы производств металлургии моно- поликремния, а также изделий электронной и фотоэлектрической энергетики, что, в конечном счете, позволит удешевить стоимость «солнечного электричества».

11. Обнаруженная тенденция усиления степени проявления тепловольтаического эффекта на изотипных образцах из микрозернистых ВЛПК и ТК, а также их сочетания, и роста эффективности ПТЭ по мере минимизации размеров зерен позволяет прогнозировать резкое увеличение энергетических характеристик преобразователей при их выполнении из кремния с наноразмерными зернами и при условии наличия на поверхности стыкуемых в образцах кремния зерен естественного окисла.

12. Создан новый простой и дешевый способ нанесения просветляющихся покрытий на основе оксида кремния, который может быть с успехом применен в мелкосерийном производстве солнечных элементов и преобразователей тепловой энергии.

13. Проведён анализ сырьевых ресурсов Республики Таджикистан на предмет их годности для производства технического кремния высокой чистоты и дана оценка перспектив развития солнечной, тепло- и термовольтаической энергетики.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Сидиков В.Т.**, Абдураззаков Ф.С., Абдурахманов Б.М., Аладьина З.Н., Зайнабидинов С.З., Кадыров А.Л., Олимов Л.О. Некоторые свойства планарных преобразователей тепловой энергии на основе вторичного литого поликристаллического кремния // Материалы международного научного симпозиума «Возобновляемые источники энергии: проблемы и перспективы». Худжанд, 24-26 мая 2011.-С.3-18.
2. **Сидиков В.Т.**, Абдурахманов Б.М., Исмоилов З.Х., Кадыров А.Л., Кутлимуротов Б.Р., Клычев Ш.И., Осьмаков М.И., Сахаров Е.М. Оптимизация конструкции фотоэлектрического генератора водорода // Материалы II международного научного симпозиума «Возобновляемая энергия и энергосберегающие технологии». Худжанд, 17-19 мая 2012.-С.47-54.
3. **Сидиков В.Т.**, Абдурахманов Б.М., Кадыров А.Л., Олимов Л.О. Некоторые электрофизические свойства вторичного литого поликристаллического кремния и его n-p-структур при повышенных температурах // Ученые записки ХГУ им. Б.Гафурова, 2012.-№4 (23).-С.92-99.
4. **Сидиков В.Т.**, Абдураззаков Ф.С., Абдурахманов Б.М., Кадыров А.Л., Олимов Л.О. О проявлении примесных тепловольтаического и теплофотовольтаического эффектов в поли- и монокристаллических кремниевых p^+ -структурах // Теоретический и научно-практический журнал Кишоварз, 2012.-№4.-С.55-57.
5. **Сидиков В.Т.**, Абдураззаков Ф.С., Абдурахманов Б.М., Аладьина З.Н., Зайнабидинов С.З., Кадыров А.Л., Олимов Л.О. Влияние температуры на некоторые свойства вторичного литого поликристаллического кремния и n^+ -p и n^+ -p-p⁺ структур на основе вторичного литого поликристаллического кремния // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2013.-№1/2 (106).-С.131-135.
6. **Сидиков В.Т.**, Абдурахманов Б.М., Адилов М.М., Кадыров А.Л., Оксенгендлер Б.Л. Полупроводниковые преобразователи тепловой энергии // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2015.-№1/3 (164).-С.82-88.

7. **Сидиков В.Т.**, Кадыров А.Л. Новый способ создания просветляющих покрытий из оксида кремния // Ученые записки ХГУ им. Б.Гафурова, 2017.- №1(40).- С.207-213.

Цитируемая литература

1. Абдурахманов Б.М., Ачилов Т.Х., Кадыров А.Л., Касымов Ш.Т., Саидов М.С., Таджиев В.Я., Халиков М., Хошимов С., Чечетка О.И. Технология производства литого поликристаллического кремния и солнечных элементов на его основе // Гелиотехника, 1992.-№4.-С.8-14.

2. Саидов М.С., Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. Примесный тепловольтаический эффект границ зерен поликристаллического кремниевого солнечного элемента // Гелиотехника, 2007.-№4.-С.8-13.

3.Саидов М.С. Особенности и перспективы использования примесного тепловольтаического эффекта полупроводниковых структур // Гелиотехника, 2007.-№4.-С.3-6.

4.Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения. Пер. с англ. Под ред. Харбек Г. // М.: Мир, 1989.- 344 с.