



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110202419 A

(43)申请公布日 2019.09.06

(21)申请号 201910483748.4

C30B 29/08(2006.01)

(22)申请日 2019.05.31

H01L 29/06(2006.01)

H01L 29/16(2006.01)

(71)申请人 北京通美晶体技术有限公司

地址 101113 北京市通州区工业开发区东二街四号

(72)发明人 拉贾拉姆·谢蒂 王元立 刘卫国 周雯婉 朱颂义

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 刘文静 钟守期

(51)Int.Cl.

B24B 1/00(2006.01)

B24B 9/06(2006.01)

B28D 5/00(2006.01)

C30B 11/02(2006.01)

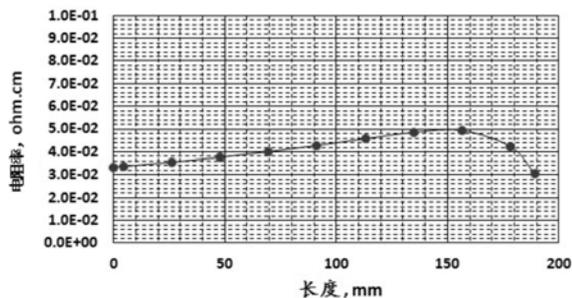
权利要求书2页 说明书23页 附图7页

(54)发明名称

锆单晶片、其制法、晶棒的制法及单晶片的用途

(57)摘要

本发明涉及锆单晶片,其包含原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc的硅、原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc的硼以及原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc的镓。本发明还涉及该锆单晶片的制法、锆单晶棒的制法,以及涉及锆单晶片用于增加太阳能电池开路电压的用途。本发明的获得的锆单晶片具有改进的电学性能,特别是具有更小的电阻率差和载流子浓度差。



1. 一种锆单晶片,其中,锆单晶片中包含掺杂剂元素硅、硼和镓,硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc;

优选地,硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc;

更优选地,硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

2. 根据权利要求1所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240,优选为5:1至1:170,更优选为3:1至1:100。

3. 根据权利要求1-2任一项所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的厚度为100-700 μ m,优选为100-500 μ m,更优选为100-200 μ m,甚至更优选为120-140 μ m。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锆的量计。

6. 本发明还提供一种制备锆单晶片的方法,所述方法包括:

1) 由包含元素硅、硼和镓的锆单晶棒切割出锆单晶初始晶片,其中,切割得到的锆单晶片初始晶片中硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc,初始晶片的厚度为200-800 μ m,

优选地,硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc;

更优选地,硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc;

2) 对步骤1)得到的锆单晶初始晶片进行磨边处理;

3) 对步骤2)中进行磨边处理之后的锆单晶初始晶片进行表面处理,和

4) 对在步骤3)中表面处理之后的锆单晶初始晶片进行粗抛光,然后进行精抛光,得到锆单晶片产品,其中,所得到的锆单晶片产品厚度为100-700 μ m。

7. 根据权利要求6所述的制备锆单晶片的方法,其中,锆单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240,优选为5:1至1:170,更优选为3:1至1:100。

8. 根据权利要求6-7任一项所述的制备锆单晶片的方法,其中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

9. 根据权利要求6-8任一项所述的制备锆单晶片的方法,其中,锆单晶片的厚度为100-700 μ m,优选为100-500 μ m,更优选为100-200 μ m,甚至更优选为120-140 μ m。

10. 根据权利要求6-9任一项所述的制备锆单晶片的方法,其中,锆单晶片的硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锆的量计。

11. 一种制备锆单晶棒的方法,所述方法包括:

1) 将第一锆原料、掺杂剂元素硅、硼和镓以及任选的液封剂一并装入坩埚中,所述坩埚带有晶种槽,晶种槽事先装有高纯锆单晶晶种;

2) 将第二锗原料装入装载容器中,第二锗原料用于补充第一锗原料,所述装载容器中任选地装有液封剂;

3) 将第1)步所述坩埚和第2)步所述装载容器置于石英管内,并在真空下密封石英管;

4) 将第3)步的密封有坩埚和装载容器的石英管放入具有可移动的石英管支座的晶体生长熔炉中,所述支座用于支承石英管;

5) 使第一锗原料和第二锗原料熔融,分别形成第一熔体和第二熔体,然后使得装载容器中的熔融的第二锗原料完全注入坩埚;

6) 冷却第5)步得到的坩埚中的熔体,同时控制熔体的温度梯度和冷却速率,使熔体与晶种接触时结晶生长锗单晶棒;和

7) 冷却锗单晶棒;

其中,第1)步中添加的掺杂剂元素硅、硼和镓的量使得制得的锗单晶棒在有效长度内硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,且硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc;

优选地,硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc;

更优选地,硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

12. 根据权利要求11所述的制备锗单晶棒的方法,其中,晶棒头部硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8-5:1,优选为7-4:1,更优选为5-3:1,晶棒尾部硼原子浓度和镓原子浓度比例为1:100-240,优选为1:130-210,更优选为1:160-180。

13. 根据权利要求11-12任一项所述的制备锗单晶棒的方法,其中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

14. 根据权利要求11-13任一项所述的制备锗单晶棒的方法,其中,在第6)步使熔体与晶种接触时结晶生长成锗单晶棒的过程中,在晶棒生长区建立 $0.3-4.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$;优选地,在晶棒生长区建立 $0.5-3.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度;更优选地,在晶棒生长区建立 $1.0-3.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

15. 根据权利要求11-14任一项所述的制备锗单晶棒的方法,其中,锗单晶棒在有效长度内硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锗的计量。

16. 权利要求1-5任一项所述锗单晶片、权利要求6-10任一项所述制备锗单晶片的方法制得的锗单晶片以及权利要求11-15任一项所述制备锗单晶棒的方法制得的锗单晶棒切割得到的锗单晶片用于增加多节太阳能电池开路电压的用途。

锗单晶片、其制法、晶棒的制法及单晶片的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及锗(Ge)单晶片、锗单晶片的制备方法、制备锗单晶片的晶棒的制备方法以及本发明获得的锗单晶片的用途。

背景技术

[0002] 高效大功率太阳能电池在太空太阳能系统和大规模地面聚光太阳能系统中获得了广泛的应用。锗单晶片是这种高效大功率多节太阳能电池的理想衬底材料。目前所用的锗单晶材料均通过掺杂镓获得P型锗单晶衬底,其中载流子是正电子(positive electron),也称为空穴。由于镓原子在锗材料中的分凝系数仅为0.087,所以锗单晶生长过程中镓原子逐渐在液相中富集,生长的锗单晶从头到尾镓原子的浓度逐渐增加。所谓杂质分凝系数可作如下理解:对于固相-液相界面,由于杂质在不同相中的溶解度不一样,所以杂质在界面两边材料中分布浓度不同,即所谓的杂质分凝现象。这种杂质分凝作用的大小常常用分凝系数来描述:“分凝系数”=(杂质在固相中的溶解度)/(杂质在液相中的溶解度)。杂质分凝现象导致晶棒头尾电阻率差,如果晶棒头尾电阻率差超过六倍以上,则在制备多节太阳能电池中对其性能的一致性产生不利影响。

发明内容

[0003] 为了解决上述技术问题提出本发明,通过镓原子和硼原子的共掺杂,利用镓原子和硼原子在锗材料中分凝系数的差异,获得均匀的载流子浓度和电阻率的分布。

[0004] 具体而言,本发明的目的通过调整锗单晶片中共掺杂元素硅、硼和镓的量,共掺杂元素镓、硼和硅的比例以及锗单晶生长的温度梯度和速率实现。

[0005] 更具体而言,本发明涉及如下技术方案。

[0006] 本发明提供一种锗单晶片,其中,锗单晶片中包含掺杂剂元素硅、硼和镓,硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc。

[0007] 在本发明的锗单晶片的一个优选实施方案中,硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc。

[0008] 在本发明的锗单晶片的一个更优选实施方案中,硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

[0009] 在本发明锗单晶片的一个优选的实施方案中,锗单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240。

[0010] 在本发明锗单晶片的一个更优选的实施方案中,锗单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为5:1至1:170。

[0011] 在本发明锗单晶片的一个特别优选的实施方案中,锗单晶片的硼原子浓度和镓原

子浓度的比例为3:1至1:100。

[0012] 在本发明锗单晶片的一个优选的实施方案中,锗单晶片的硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100。

[0013] 在本发明锗单晶片的一个更优选的实施方案中,锗单晶片的硅原子浓度与镓原子浓度比例为3:1-80。

[0014] 在本发明锗单晶片的一个特别优选的实施方案中,锗单晶片的硅原子浓度与镓原子浓度比例为2:1-50。

[0015] 在本发明锗单晶片的一个优选的实施方案中,锗单晶片的厚度为100-700 μm ,优选为100-500 μm ,更优选为100-200 μm ,甚至更优选为120-140 μm 。

[0016] 在本发明锗单晶片的一个优选的实施方案中,锗单晶片的硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锗的量计。

[0017] 本发明还提供一种制备锗单晶片的方法,所述方法包括:

[0018] 1) 由包含元素硅和镓的锗单晶棒切割出锗单晶初始晶片,其中,切割得到的锗单晶片初始晶片中硅原子浓度为 $3 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,硼原子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,且镓原子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$,初始晶片的厚度为200-800 μm ;

[0019] 2) 对步骤1)得到的锗单晶初始晶片进行磨边处理;

[0020] 3) 对步骤2)中进行磨边处理之后的锗单晶初始晶片进行表面处理,和

[0021] 4) 对在步骤3)中表面处理之后的锗单晶初始晶片进行粗抛光,然后进行精抛光,得到锗单晶片产品,其中,所得到的锗单晶片产品厚度为100-700 μm 。

[0022] 在本发明的制备锗单晶片的方法的一个优选实施方案中,硅原子浓度为 $4 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,硼原子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$ 且镓原子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $9 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$ 。

[0023] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个更优选实施方案中,硅原子浓度为 $5 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $7 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,硼原子浓度为 $4 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $7 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$ 且镓原子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$ 。

[0024] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个优选实施方案中,锗单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240。

[0025] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个更优选实施方案中,锗单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为5:1至1:170。

[0026] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个特别优选的实施方案中,锗单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为3:1至1:100。

[0027] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个优选的实施方案中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100。

[0028] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个更优选的实施方案中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为3:1-80。

[0029] 在本发明制备锗单晶片的方法的一个特别优选的实施方案中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为2:1-50。

[0030] 在本发明锗单晶片的方法的一个优选实施方案中,锗单晶片的厚度为100-700 μm ,

优选为100-500 μm ,更优选为100-200 μm ,甚至更优选为120-140 μm 。

[0031] 在本发明的制备锆单晶片的方法的一个优选实施方案中,锆单晶片的硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锆的计量。

[0032] 进一步地,本发明一种制备锆单晶棒的方法,所述方法包括:

[0033] 1) 将第一锆原料、共掺杂剂元素硅和镓以及任选的液封剂一并装入坩埚中,所述坩埚带有晶种槽,晶种槽事先装有高纯锆单晶晶种;

[0034] 2) 将第二锆原料装入装载容器中,第二锆原料用于补充第一锆原料,所述装载容器中任选地装有液封剂;

[0035] 3) 将第1)步所述坩埚和第2)步所述装载容器置于石英管内,并在真空下密封石英管;

[0036] 4) 将第3)步的密封有坩埚和装载容器的石英管放入具有可移动的石英管支座的晶体生长熔炉中,所述支座用于支承石英管;

[0037] 5) 使第一锆原料和第二锆原料熔融,分别形成第一熔体和第二熔体,然后使得装载容器中的熔融的第二锆原料完全注入坩埚;

[0038] 6) 冷却第5)步得到的坩埚中的熔体,同时控制熔体的温度梯度和冷却速率,使熔体与晶种接触时结晶生长锆单晶棒;和

[0039] 7) 冷却锆单晶棒;

[0040] 其中,第1)步中添加的掺杂剂元素硅和镓的量使得制得的锆单晶棒在有效长度内硅原子浓度为 $3 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,且硼原子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,镓原子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$ 。

[0041] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个优选实施方案中,锆单晶棒在有效长度内硅原子浓度为 $4 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,硼原子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$ 且镓原子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $9 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$ 。

[0042] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个更优选实施方案中,锆单晶棒在有效长度内硅原子浓度为 $5 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $7 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,硼原子浓度为 $4 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $7 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$ 且镓原子浓度为 $2 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$ 。

[0043] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个优选实施方案中,锆单晶棒在有效长度内硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锆的计量。

[0044] 在本发明制备锆单晶棒的方法的一个优选实施方案中,晶棒头部硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8-5:1,优选为7-4:1,更优选为5-3:1,晶棒尾部硼原子浓度和镓原子浓度比例为1:100-240,优选为1:130-210,更优选为1:160-180。

[0045] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个优选的实施方案中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100。

[0046] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个更优选的实施方案中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为3:1-80。

[0047] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个特别优选的实施方案中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为2:1-50。

[0048] 在本发明的制备锆单晶棒的方法的一个优选实施方案中,锆单晶棒为横向截面为

圆形的晶棒,其圆形横截面的直径不超过10英寸。

[0049] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个优选实施方案中,在第6)步使熔体与晶种接触时结晶生长成锗单晶棒的过程中,在晶棒生长区建立 $0.3\text{--}4.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0050] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个更优选的实施方案中,晶棒生长区建立 $0.5\text{--}3.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0051] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个特别优选的实施方案中,晶棒生长区建立 $1.0\text{--}3.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0052] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个优选的实施方案中,在第6)步使熔体与晶种接触时结晶生长成锗单晶棒的过程中,在晶种端建立 $0.2\text{--}1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0053] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个更优选的实施方案中,在晶种端建立 $0.2\text{--}1.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0054] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个特别优选的实施方案中,在晶种端建立 $0.2\text{--}0.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0055] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个优选的实施方案中,在第6)步中,炉温以 $0.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 至 $0.6^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率冷却。

[0056] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个更优选的实施方案中,在第6)步中,炉温以 $0.3^\circ\text{C}/\text{h}$ 至 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率冷却。

[0057] 在本发明的制备锗单晶棒的方法的一个优选实施方案中,制得的锗单晶棒的头部晶片的平均位错密度为低于 80cm^2 ,尾部晶片的平均位错密度低于 75cm^2 。

[0058] 本发明还提供本发明的锗单晶片、由本发明的制备锗单晶片的方法制得的锗单晶片、以及由本发明的制备锗单晶棒的方法制得的锗单晶棒切割得到的锗单晶片用于增加多节太阳能电池开路电压的用途。

[0059] 本发明通过锗单晶的镓、硼和硅共掺杂,制备电学性能均匀的锗单晶棒,这样既能增加锗(Ge)单晶片多节太阳能电池开路电压、同时制备的锗单晶片的载流子浓度和电学性能在整个锗单晶棒范围内分布更加均匀,从而可以获得性能更均匀的基于锗单晶片的多节太阳能电池。

[0060] 本发明的获得的锗单晶片具有改进的电学性能,特别是具有更小的电阻率差和载流子浓度差。具体而言,本发明的锗单晶片的电阻率差不超过2倍。

[0061] 本发明的获得的锗单晶片还能够提高太阳能电池的开路电压,进而提高太阳能电池的光电转化效率和电力输出。

[0062] 本发明通过控制、减少和消除光生载流子的复合位置增加太阳能电池器件开路电压 V_{oc} 。

[0063] 本发明通过在锗单晶棒也就是单晶衬底中加入一定量的痕量共掺杂剂元素增加多节太阳能电池的开路电压。开路电压增加的原因是在锗衬底上外延生长的多节太阳能电池的底电池界面上的反相畴界的减少和消除,从而减少了底电池界面上光生载流子的非辐射复合。

附图说明

[0064] 图1是示出现有技术掺镓的锗单晶棒从头到尾电阻率(Res)分布,该图中的横坐标

从左到右代表晶棒从头到尾的长度,纵坐标为对应为位置的电阻率;其中,头部电阻率 $1.5E-020\text{hm.cm}$ 是尾部电阻率 $2.54E-030\text{hm.cm}$ 的5.9倍。

[0065] 图2示出现有技术掺硼的锗单晶棒从头到尾电阻率分布,该图中的横坐标从左到右代表晶棒从头到尾的长度,纵坐标为对应为位置的电阻率;其中,尾部电阻率 $2.98E-020\text{hm.cm}$ 是头部电阻率 $6.3E-030\text{hm.cm}$ 的4.7倍。

[0066] 图3示出本发明的掺硅、硼和镓的晶棒头部的电阻率为 $3.34E-20\text{hm.cm}$,晶棒尾部的电阻率为 $3.07E-20\text{hm.cm}$;该图中的横坐标从左到右代表晶棒从头到尾的长度,纵坐标为对应为位置的电阻率;其中,晶棒中最大电阻率为 $4.94E-20\text{hm.cm}$,最大电阻率的值是最小电阻率的值的1.6倍。

[0067] 图4示出本发明的掺硅、硼和镓的晶棒头部的电阻率为 $5.84E-30\text{hm.cm}$,晶棒尾部的电阻率为 $3.87E-30\text{hm.cm}$;该图中的横坐标从左到右代表晶棒从头到尾的长度,纵坐标为对应为位置的电阻率;其中,晶棒中最大电阻率为 $7.40E-30\text{hm.cm}$,最大电阻率的值是最小电阻率的值的1.9倍。

[0068] 图5在锗(100)单晶衬底上外延生长III-V族形成的反相畴示意图。

[0069] 图6是用于锗单晶生长的密封容器的主视图。

[0070] 图7是包含密封容器的晶体生长设备的截面图。

[0071] 图8是从锗原料开始通过使用图6中所示的密封容器和单晶生长设备进行锗单晶棒生长的全过程流程图。

[0072] 图9是锗衬底三节太阳能电池示意图。

[0073] 图10为本发明晶片制备方法的晶棒固定装置半包围石墨的示意图。

[0074] 图11为本发明晶片制备方法的晶片倒角的示意图,其中图11-1a倒角为圆弧状,图11-1b倒角为坡形。

[0075] 图12为用于实施本发明的晶片制备方法的研磨、抛光步骤的设备的一个实例。

具体实施方式

[0076] 在本发明中,如无其他说明,所有操作均在室温、常压进行。

[0077] 在本发明中,晶片的直径应作如下理解:在晶片为圆形时,是指圆形的直径;在晶片为其他形状(如不规则圆形、正方形、长方形等)时,是指以晶片的中心为圆心画圆、使圆包括晶片所有部分所形成的圆的直径。

[0078] 在本发明中,术语“有效长度”意指晶棒可以用于切割为晶片的实际长度。

[0079] 在本发明中,共掺杂剂元素意指除元素锗以外的元素,特别是元素硅(Si)、硼(B)和镓(Ga)。

[0080] 在本发明中,电阻率采用GB/T 26074-2010《锗单晶电阻率直流四探针测量方法》所述方法进行。

[0081] 晶片

[0082] 本发明提供一种锗单晶片,其中,锗单晶片中包含掺杂剂元素硅、硼和镓,硅原子浓度为 $3 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,硼原子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$ 且镓原子浓度为 $1 \times 10^{16}\text{atoms/cc}$ 至 $10 \times 10^{19}\text{atoms/cc}$ 。

[0083] 在本发明的锗单晶片中,硅原子浓度优选为 $4 \times 10^{14}\text{atoms/cc}$ 至 $8 \times 10^{18}\text{atoms/cc}$,

更优选为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc;硼原子浓度优选为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,更优选为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc;且镓原子浓度优选为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc,更优选为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

[0084] 在本发明中,单位“atoms/cc”意为“原子/立方厘米”。

[0085] 或者,在本发明的锗单晶片中,硅原子浓度为基于锗的量计的0.5-25ppm,硼原子浓度为基于锗的量计的0.1-200ppm,且镓原子浓度为基于锗的量计的1-100ppm。

[0086] 或者,在本发明的锗单晶片中,硅原子浓度优选为基于锗的量计的2-20ppm,更优选为基于锗的量计的3-15ppm;硼原子浓度为基于锗的量计的5-180ppm,更优选为基于锗的量计的10-160ppm;且镓原子浓度优选为基于锗的量计的10-80ppm,更优选为基于锗的量计的20-60ppm。

[0087] 在本发明的锗单晶片中,硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锗的量计。

[0088] 本发明通过镓原子和硼原子的共掺杂,利用镓原子和硼原子在锗材料中分凝系数的差异,获得锗单晶片间以及锗单晶棒内均匀的截流子浓度和电阻率的分布。这是因为,作为和镓同一族的硼原子也可以作为锗单晶的P型掺杂剂,且硼原子在锗单晶中的分凝系数为18,在锗单晶生长过程中,硼原子在固相中富集,剩余液相中的硼原子浓度越来越少,电阻率越来越大。

[0089] 在本发明的锗单晶片中,硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240,优选为5:1至1:170,更优选为3:1至1:100。

[0090] 在本发明的锗单晶片中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

[0091] 本发明的锗单晶片的厚度为100-700 μm ,优选100-500 μm ,更优选为100-200 μm ,甚至更优选为120-140 μm 。

[0092] 本发明锗单晶片由锗单晶棒切割制成,锗单晶棒为横向截面为圆形的晶棒(简称圆形晶棒),其长度方向的截面为长方形或正方形,其圆形横截面的直径通常不超过10英寸,优选为1-8英寸,优选为2-6英寸,甚至更优选为2-4英寸。当然,锗单晶棒也可以是横向截面为其他形状的晶棒,例如由圆形晶棒经过处理而得的横向截面为方形(正方形或长方形)的锗单晶棒,此时,所切割出的晶片为非圆形的锗单晶片。

[0093] 本发明的锗单晶片优选通过下文所述的晶棒的制备方法制得的晶棒切割而成。

[0094] 元素硅和锗基体是无限互溶的,令人惊奇地,本发明发现,通过在锗原料中添加硅和镓的基础上进一步添加硼所产生的共掺杂效应可以显著改进锗单晶的电学特性。具体而言,本发明的共掺杂的锗单晶片间的电阻率差更小,并且,用于制备多级太阳能电池时,能够显著增加太阳能电池的开路电压。

[0095] 制备晶片的方法

[0096] 本发明还提供一种制备锗单晶片的方法,所述方法包括:

[0097] 1) 由包含元素硅和镓的锗单晶棒切割出锗单晶初始晶片,其中,切割得到的锗单晶片初始晶片中硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc,初始晶片的厚度为200-800 μm ;

[0098] 2) 对步骤1) 得到的锗单晶初始晶片进行磨边处理;

[0099] 3) 对步骤2) 中进行磨边处理之后的锗单晶初始晶片进行表面处理, 和

[0100] 4) 对在步骤3) 中表面处理之后的锗单晶初始晶片进行粗抛光, 然后进行精抛光, 得到锗单晶片产品, 其中, 所得到的锗单晶片产品厚度为100-700 μm 。

[0101] 上述针对锗单晶片的优选、更优选等的相关技术方案同样适用本发明的制备锗单晶片的方法, 在此不再赘述。

[0102] 本发明制备锗单晶片的方法中所用锗单晶棒优选通过下文所述的晶棒的制备方法制得。

[0103] 在本发明制备锗单晶片的方法中, 步骤1) 的切割采用切割机进行。切割机通常使用本领域已知的外圆切割机、内圆切割机或多线切割机进行。由于多线切割机具有好的生产效率和出片率, 因此优选多线切割机。本发明可用的多线切割机例如购自日本小松NTC的多线切割机MWM442DM。

[0104] 在使用切割机切割晶棒时, 使用本领域已知的切割机用泥浆和钢线进行切割。所述泥浆可由粉末状物质和切割油配置而成。所述粉末状物质为本领域已知且市售可得, 可以是例如钻石粉、碳化硼和碳化硅。一般而言, 可选择粉末状物质粒径, 原则上可以使用粒径为5-15微米的用于配置半导体晶棒切割用泥浆的粉末状物质。所述粉末状物质的粒径优选为6-13微米, 更优选为8-12微米。所述切割油同样是本领域已知的且市售可得, 可以是植物油(例如橄榄油和大豆油)、矿物油。在本发明中, 粉末状物质优选为碳化硅, 切割油优选为矿物油。

[0105] 在本发明制备锗单晶片的方法中, 粒径可通过市售已知的粒度仪测定, 例如使用Malvern的 **Mastersizer**[®]3000激光衍射粒度分析仪测定。

[0106] 在本发明中, 为了降低锗单晶棒晃动, 提高表面质量, 可将锗单晶棒固定。固定方式并无特别限制, 只要能够在切割过程中有效防止锗单晶棒晃动即可。优选采用半包围结构的固定装置固定锗单晶棒, 以在后续步骤中方便地使其与晶片分离。制备半包围结构固定装置的材料并无特别限制, 只要能够在切割过程中不至于发生形变或对切割的晶片产生不利影响的材料均可使用, 例如可使用石墨。本发明优选的半包围结构固定装置为半包围石墨(如图10所示)。

[0107] 在本发明制备锗单晶片的方法中, 对锗单晶初始晶片进行磨边处理, 即对锗单晶初始晶片进行边缘倒角处理(如图11-1a和图11-1b所示), 这为了使晶片边缘获得合适的圆弧(图11-1a)或坡度(图11-1b, 其中 α 优选为 $45 \pm 10^\circ$)。图11-1a和11-1b为晶片倒角前后的横截面图示。优选地, 使得锗单晶片边缘的横截面具有圆弧状的边缘(图11-1a), 由此可以减少或避免后续步骤中锗单晶片破损的风险。所述倒角处理通常使用倒角机进行, 任何现有技术的倒角机均可用于该步骤。在用倒角机倒角时, 优选将倒角机的进刀量设置在0.4毫米以内, 优选设置在0.3毫米以内。

[0108] 在本发明制备锗单晶片的方法中, 对磨边后的锗单晶初始晶片进行表面处理, 表面处理可以使用研磨机研磨经磨边的锗单晶初始晶片。如果需要研磨经磨边的锗单晶初始晶片的两面, 则可以在一面研磨后再研磨另一面。研磨加工是为了消除切片工序中锗单晶初始晶片表面的锯纹损伤, 获得足够的晶片平整度, 为后续的抛光工序作准备。所述研磨可以本领域已知的任何方法进行, 例如可在一种已知的研磨设备(例如类似图12的设备)中进

行, 锆单晶初始晶片置于一个支承垫中, 上下两侧垫有研磨垫(通常为聚酯类研磨垫), 研磨过程使用研磨液(可用已知的研磨液)。例如, 在采用上下盘式的研磨设备(上下盘反向旋转)时, 研磨过程中, 晶片所受压力为0.03-0.18千克/平方厘米, 优选0.05-0.15千克/平方厘米。上盘转速2-12转/分钟, 优选3-10转/分钟; 下盘转速5-20转/分钟, 优选8-15转/分钟。研磨液量为60-120ml/m²研磨盘面积/分钟(按设备盘单面计)。研磨时间为20-50分钟, 优选25-40分钟。

[0109] 此外, 在本发明制备锆单晶片的方法中, 表面处理还可以通过化学法进行。此情况下, 例如, 可以将锆单晶初始晶片浸泡在刻蚀液中, 或者使用刻蚀液冲洗锆单晶初始晶片。所述刻蚀液可以为本领域用于对锆单晶初始晶片进行表面处理的常规刻蚀液。

[0110] 当然, 根据需要, 可以结合使用研磨机和化学表面处理法, 例如先使用研磨机处理, 然后进行化学表面处理。

[0111] 在本发明制备锆单晶片的方法中, 优选仅使用刻蚀液对经切割的锆单晶初始晶片进行化学表面处理。所述化学表面处理的条件为: 温度在室温以上、优选在30℃以上、更优选在35℃以上; 处理时间为5-20秒, 优选8-18秒, 更优选为10-15秒。优选地, 刻蚀液为包含NH₃和过氧化氢的水溶液。在刻蚀液中, NH₃为0.1-5摩尔%; 过氧化氢为5-15摩尔%; 余量为水。在上述条件下表面处理后的晶片表面无药印。

[0112] 在本发明制备锆单晶片的方法中, 还包括对经表面处理的锆单晶片进行粗抛光, 然后进行精抛光。

[0113] 对于粗抛光, 也即机械化学抛光, 使用的粗抛光溶液, 除水以外, 还包括二氯代异氰尿酸盐、磺酸盐、焦磷酸盐、碳酸氢盐和硅溶胶。在本发明的一种优选实施方案中, 粗抛光溶液中除水以外的成分按它们的重量百分比计(基于除水之外的成分的总量计), 包括二氯代异氰尿酸盐8.0-22.0%、磺酸盐0.01-0.30%、焦磷酸盐4.5-19.0%、碳酸氢盐3.0-13.0%和硅溶胶55.0-72.0%, 各组分含量总和为100%。上述各组分溶于水后的总重量百分比以不对晶片产生不利影响为限, 可以为任何浓度, 但是优选不高于6.0%。

[0114] 对于粗抛光, 在采用上下盘式的抛光设备(上下盘反向旋转)时, 抛光过程中, 晶片所受压力为0.04-0.15千克/平方厘米, 优选0.05-0.12千克/平方厘米。上盘转速10-45转/分钟, 优选12-35转/分钟; 下盘转速5-40转/分钟, 优选8-30转/分钟。抛光液流量为60-120升/cm²晶片面积/小时。抛光时间为20-70分钟, 优选25-60分钟。

[0115] 对于精抛光, 也即化学机械抛光, 使用的精抛光溶液, 除水以外, 包括二氯代异氰尿酸盐、磺酸盐、酸式焦磷酸盐、碳酸氢盐和碳酸盐。在本发明的一个优选实施方案中, 除水之外, 按重量百分比计(基于除水之外的成分的总量计), 精抛光溶液包括二氯代异氰尿酸盐29.00-40.00%、磺酸盐0.20-0.45%、酸式焦磷酸盐18.00-35.00%、碳酸氢盐17.00-24.00%和碳酸盐15.00~23.00%, 各组分含量总和为100%。上述各组分溶于水后的总重量百分比以不对晶片产生不利影响为限, 可以为任何浓度, 但是优选不高于3.0%。

[0116] 对于精抛光, 在采用上下盘式的抛光设备(上下盘反向旋转)时, 抛光过程中, 晶片所受压力为0.05-0.15千克/平方厘米, 优选0.06-0.12千克/平方厘米。上盘转速20-60转/分钟, 优选25-50转/分钟; 下盘转速10-35转/分钟, 优选12-25转/分钟。抛光液流量为0.5-1.0ml/cm²晶片面积/分钟。抛光时间为3-20分钟, 优选5-15分钟。

[0117] 在本发明的各抛光溶液中, 二氯代异氰尿酸盐、(酸式)焦磷酸盐、碳酸氢盐和碳酸

盐可以使用它们各自的水溶性盐类之一。优选的是,二氯代异氰尿酸盐、(酸式)焦磷酸盐、碳酸氢盐和碳酸盐为各自的水溶性的碱金属盐之一或为铵盐,特别优选为各自的钠盐或铵盐。

[0118] 对于硅溶胶,可以使用常规的硅溶胶,例如市售的硅溶胶,或者是使用现有技术方法制备的硅溶胶。

[0119] 对于磺酸盐,可以使用水溶性磺酸盐,优选水溶性碱金属盐之一或为铵盐,特别优选为钠盐或铵盐。优选的是,磺酸盐为例如C₆₋₁₆芳基(即含6-16个碳原子的芳基,包括取代的芳基)的单磺酸盐或二磺酸盐(例如C₄₋₁₀烷基-苯磺酸盐、苯磺酸盐、萘磺酸盐、蒽磺酸盐、C₄₋₁₀烷基-苯基二磺酸二盐、苯基二磺酸二盐、萘基二磺酸二盐或蒽基二磺酸二盐,例如1,2-苯二磺酸二盐、1,3-苯二磺酸二盐、苯磺酸盐或萘磺酸盐)、烷基磺酸盐(优选为4-10个碳原子烷基的磺酸盐,例如丁烷基磺酸盐、戊烷基磺酸盐、己烷基磺酸盐、庚烷基磺酸盐、辛烷基磺酸盐、壬烷基磺酸盐和癸烷基磺酸盐等)和酚磺酸盐之一,进一步优选1,3-苯二磺酸盐、苯磺酸盐、萘磺酸盐或己烷基磺酸盐。

[0120] 由于粗抛光和精抛光本身可以采用现有技术的方法进行,因此不作进一步赘述。在本发明中,优选进行单面抛光。

[0121] 经过粗抛光和精抛光,锆单晶片的表面微粗糙度不高于0.5纳米,平整度为3-7微米,优选3-5微米。

[0122] 经过粗抛光和精抛光,锆单晶片的表面粗糙度和晶片平整度能够满足本领域的使用需求。

[0123] 任选地,本发明制备锆单晶片的方法还包括:对精抛后的锆单晶片进行表面清洗处理。

[0124] 优选进行湿法表面清洗处理。对清洗处理的过程无特别限制,只要其能使晶片表面达到所需的清洁程度即可。就湿法清洗处理而言,可根据所制备的锆单晶片,套用现有技术的方法。

[0125] 优选地,表面湿法清洗处理在不低于1000级的洁净室中进行。所述洁净室等级的定义参考美国联邦标准209D洁净室规格(见下表1)。在此,通常只考察微尘粒子数,例如,千级洁净室一般指,每立方英尺中, ≥ 0.5 微米的颗粒数 ≤ 1000 颗; ≥ 5.0 微米的颗粒数 ≤ 10 颗。优选地,经过步骤4)的表面清洗处理,在光照下目测,晶片表面无颗粒、无白雾。并且晶片表面金属Zn和Cu残余量分别 $\leq 10 \times 10^{10}$ 原子/cm²。这样,本发明方法的锆单晶片不需要再进行任何外延前的处理,可达到开盒即用的水平。由于清洗可以采用现有技术的方法,在此不作进一步赘述。

[0126] 表1美国联邦标准209D洁净室规格

[0127]

洁净室级数(Class)	微尘粒子		压力 mmAg	温度					风速与换气率(次/hr)	照度lux	
	粒子大小um	粒子数目 Particles/ft ³		值域℃	推荐值℃	误差值℃	最大MAX%	最小MIN%			误差%
1	≧0.5	≧1	>1.3	19.4~25	22.2	±2.8	45	30	±10	层流方式 0.35~0.55 m/s	1080
	≧5.0	0									
10	≧0.5	≧10				特殊					
	≧5.0	0									
100	≧0.5	≧100				特殊					
	≧5.0	≧1									
1000	≧0.5	≧1000				需求					
	≧5.0	≧10									
10000	≧0.5	≧10000				需求					
	≧5.0	≧65									
100000	≧0.5	≧100000				±1.4			±5	乱流方式≧20次/hr	1620
	≧5.0	≧700									

[0128] 制备晶棒的方法

[0129] 本发明还提供一种制备锆单晶棒的方法,所述方法包括:

[0130] 1) 将第一锆原料、掺杂剂元素硅和镓以及任选的液封剂一并装入坩埚中,所述坩埚带有晶种槽,晶种槽事先装有高纯锆单晶晶种;

[0131] 2) 将第二锆原料装入装载容器中(如图6、图7和图8所示)第二锆原料用于补充第一锆原料,所述装载容器中任选地装有液封剂;

[0132] 3) 将第1)步所述坩埚和第2)步所述装载容器置于石英管内,并在真空下密封石英管;

[0133] 4) 将第3)步的密封有坩埚和装载容器的石英管放入具有可移动的石英管支座的晶体生长熔炉中,所述支座用于支承石英管;

[0134] 5) 使第一锆原料和第二锆原料熔融,分别形成第一熔体和第二熔体,然后使得装载容器中的熔融的第二锆原料完全注入坩埚;

[0135] 6) 冷却第5)步得到的坩埚中的熔体,同时控制熔体的温度梯度和冷却速率,使熔体与晶种接触时结晶生长锆单晶棒;

[0136] 7) 冷却锆单晶棒;

[0137] 其中,第1)步中添加的掺杂剂元素硅和镓的量使得制得的锆单晶棒在有效长度内硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc,初始晶片的厚度为200-800 μ m。[0138] 在本发明的锆单晶片中,硅原子浓度优选为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,更优选为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc;硼原子浓度优选为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,更优选为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc;且镓原子浓度优选为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc,更优选为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

[0139] 或者,在本发明的锆单晶片中,硅原子浓度为基于锆的量计的0.5-25ppm,硼原子浓度为基于锆的量计的0.1-200ppm,且镓原子浓度为基于锆的量计的1-100ppm。

[0140] 或者,在本发明的锗单晶片中,硅原子浓度优选为基于锗的量计的2-20ppm,更优选为基于锗的量计的3-15ppm;硼原子浓度为基于锗的量计的5-180ppm,更优选为基于锗的量计的10-160ppm;且镓原子浓度优选为基于锗的量计的10-80ppm,更优选为基于锗的量计的20-60ppm。

[0141] 在本发明的制备锗单晶棒的方法中,锗单晶棒在有效长度内,晶棒头部硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8-5:1,优选为7-4:1,更优选为5-3:1,晶棒尾部硼原子浓度和镓原子浓度比例为1:100-240,优选为1:130-210,更优选为1:160-180。

[0142] 在本发明的制备锗单晶棒的方法中,锗单晶棒在有效长度内硅原子浓度为与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

[0143] 在本发明的制备锗单晶棒的方法中,锗单晶棒在有效长度内硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锗的量计。

[0144] 本发明的制备晶棒的方法所用锗原料为高纯锗原料。在本发明中,“高纯锗”意指,电阻率可达 $4000 \Omega \cdot \text{m}$,纯度为99.999%以上的锗。掺杂剂含量超低的高纯锗原料确保了锗晶片期望的特性和性能的重复可控性,从而确保了锗衬底制备太阳能电池器件的稳定性。高纯锗原料为市售可得的,市售的高纯锗原料通常呈块状或粉末状。本发明优选使用块状高纯锗原料,例如购自中诺新材(北京)科技有限公司的块状高纯锗。

[0145] 锗单晶棒生长的容器可以用合适的坩埚材料制备,例如热解氮化硼(PBN)坩埚,这种坩埚稳定性相对较好,不会污染锗原料,也不会 在锗熔点(938°C)以上100°C的条件下与锗熔体发生反应。单晶生长的容器或坩埚包括可以呈圆柱形的主体部分,圆柱形主体的直径略大于所要制备锗单晶棒的直径(条件是可以完全容纳锗单晶棒且锗单晶棒不接触圆柱形主体的器壁),底部是小直径晶种槽,底部晶种槽和圆柱形主体之间有一个圆锥形过渡区(如图6所示)。晶种槽用于放置高纯锗单晶制备的圆柱形晶种。

[0146] 晶种的上端面的晶向就是期望获得的锗单晶衬底的表面晶向例如(100)或相对于(100)晶向偏转到相邻晶向轴一定角度的表面晶向。将合适形状的锗多晶料块装入晶种腔上面的生长坩埚中。

[0147] 如果需要,将合适的液封剂例如三氧化二硼和锗原料一起放入位于下部的坩埚中(也称“生长坩埚”,如图6与图7所示)。液封剂可以起到把坩埚内壁和锗熔体或单晶生长过程中的固体锗晶棒表面隔离开的作用,减少所生长的锗晶棒表面和坩埚内壁的粘连,更容易获得完整的锗单晶棒。液封剂的用量为本领域常规用量。

[0148] 由于生长坩埚中的锗原料熔化后不能充满整个坩埚,所以在生长坩埚的上方再放置一个容纳有相同锗原料装载容器,装载容器底部设有孔,其中的锗原料熔化后滴入生长坩埚中,使得生长坩埚中充满熔融的锗原料,如图6所示。装载容器可以是坩埚,此情况下,装载容器又称补料坩埚。

[0149] 在本发明中,锗单晶棒由垂直梯度冷凝法熔体生长技术生长。实施本发明的锗单晶棒制备方法所用的锗单晶生产装置描述于美国专利US 8,506,706B2中,所述文献的说明书全文在此以参引的方式纳入本说明书。

[0150] 以下结合附图示例性阐释本发明。

[0151] 图7示出锗晶体生长装置的一个实例的横切面视图。该装置为垂直梯度冷凝生长法通常使用的熔炉,可包括一个位于熔炉1中的石英管支座11,其中加热器2由多个区组成,

每一区由受控制系统控制的一台计算机单独控制。调节每一区的温度,以提供控制熔体固化所需的温度分布和温度梯度,调整炉中温度分布和温度梯度,使结晶界面按预期向上移动贯穿熔体,例如在晶棒生长区建立 $0.3\text{--}4.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、优选 $0.5\text{--}3.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 且更优选 $1.0\text{--}3.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度,且在晶种端建立更低的 $0.2\text{--}1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、优选 $0.2\text{--}1.0$ 且更优选 $0.2\text{--}0.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。石英管支座11提供对含有坩埚12(生长坩埚)的石英管3的物理支持并对其进行热梯度控制,石英管中的坩埚12有一个晶种槽18用于存放晶种。在熔炉运行时,所述石英管支座11可在晶体生长过程中轴向上下移动。坩埚12可含有一个晶种17,晶体沿晶种顶部生长出单晶。在一个实施方案中,坩埚12可为一个热解氮化硼结构体,具有一个圆筒状晶体生长部分13、一个较小直径的晶种槽圆筒18和一个锥形过渡部分7。晶体生长部分13在坩埚12的顶部是开放的,其直径等于所需晶体产物的直径。在一个示例性实施方案中,在坩埚12的底部的晶种槽圆筒18可具有封闭的底部和稍大于优质晶种17的直径,例如约 $6\text{--}25\text{mm}$,以及约 $30\text{--}100\text{mm}$ 的长度。圆筒状晶体生长部分13和晶种槽圆筒18可具有直壁,或锥形向外逐渐扩张约 $1\text{--}30^\circ$,以利于移出坩埚12中的晶体。生长部分13和晶种槽圆筒18之间的锥形过渡部分7具有一个倾斜例如约 $45\text{--}60^\circ$ 的带倾角的侧壁,其较大的直径等于生长区的直径并连接生长区的壁,较小的直径等于晶种槽的直径并连接晶种槽的壁。该带倾角的侧壁也可以为比 $45\text{--}60^\circ$ 更陡或陡度更小的其他角度。

[0152] 石英管3具有一个类似于坩埚12的形状。石英管3在晶种生长区域19为圆筒状——在石英管3的晶种槽区域19中圆筒具有狭小直径,并且在所述两区域之间具有一个锥形过渡区域8。坩埚12适配于石英管3的内部并且在它们之间具有一个狭窄空隙。作为装载容器(补料坩埚),位于顶部的装载容器4置于石英基座6上。石英基座6封装在石英管3的中间部分。在本发明的一个实施方案中,补料坩埚4由PBN制成。大部分锆原料5(例如基于生长坩埚和补料坩埚中锆原料计的 $60\text{--}80\%$ 重量,优选 $60\text{--}70\%$ 重量)装入补料坩埚4中。在加热过程中,锆原料熔化并从补料坩埚4的底部孔滴入坩埚12中。石英管3在其晶种槽区域19的底部是封闭的,并在装入坩埚和原料之后在顶部密封。

[0153] 由于石英管-坩埚组合体具有漏斗形状,需要石英管支座11来适应该漏斗形状并保持石英管12稳定并直立于熔炉内部。在其他实施方案中,石英管-坩埚组合体可保持不同形状,并且石英管支座11的基本结构将根据不同形状而改变。依据一个实施方案,对石英管及其内容物的稳定和支持强度通过石英管支座11的强力的薄壁圆筒16提供。所述强力的薄壁圆筒16容纳石英管结构3的漏斗状底部。在一个实施方案中,坩埚支座圆筒16由导热材料、优选石英构成。在其他实施方案中,碳化硅或陶瓷也可用于形成坩埚支座圆筒16。所述圆筒16与石英管3圆周接触,其中圆筒16的上部边缘接触石英管的锥形区域8的肩状部分。所述构型导致固体对固体的接触最小化,这样可确保很少的甚至没有不希望、相对不可控的热传导发生。因此,可用其他更可控的方法加热。

[0154] 支座圆筒11内部的大部分填充有低密度绝缘材料(例如陶瓷纤维),仅在所述绝缘材料的约中心处有一个中空的轴心20保持空的状态(未填充任何绝缘材料),用以容纳石英管3的晶种槽19。

[0155] 低密度绝缘材料还可包括氧化铝纤维(熔点为 $1,800^\circ\text{C}$)、氧化铝-氧化硅纤维(熔点为 $1,426^\circ\text{C}$)和/或氧化锆纤维(熔点为 $2,200^\circ\text{C}$)。将绝缘材料小心地放在石英管支座11中。石英管3的重量——当其置于圆筒16的顶部时——推动绝缘材料向下并形成倾斜的绝

缘材料边缘9。用低密度绝缘体填充圆筒内的大部分能减少空气流动,这可确保很少的或没有不需要的、相对不可控的对流的发生。同传导类似,对流是一种对VGF及其他晶体生长方法不利的不可控的热传递过程。

[0156] 直径约等于石英管晶种槽19的空芯20,向下伸至石英管晶种槽19底部以下一小段距离。在另一个实施方案中,空芯20从晶种槽的底部穿过坩埚支座延伸至熔炉装置1的底部。空芯20提供一种自晶体中心冷却的途径。该途径有助于晶种槽和所生长晶体中心的冷却。采用该构造,热能可向下逃逸穿过固态晶体和晶种的中心、向下穿过晶体支座11中绝缘材料中的空芯20。没有空芯20的话,所冷却晶棒中心的温度将理所当然地高于接近外表面的晶体材料。在此情况下,晶棒任一水平横切面中的中心将在该晶棒周边已固化后才更迟地结晶。在这样的条件下不可能制备具有均一电性能的晶体。通过在晶体支持方法中包括空芯20,热能向下传导穿过石英管3和空芯20的底部,并由此幅射回并穿出幅射通道10。降低生长晶体中心处的热能很重要,这样才能保持等温层在整个晶体直径方向上的平直。保持平直的晶体-熔体界面能产生具有均一电性能和物理性能的晶体。

[0157] 圆筒11内的低密度绝缘材料阻碍热辐射从一组熔炉加热元件2流动至石英管3中晶种槽区域19,所以该方法需要形成多个贯穿绝缘材料的水平辐射通道/开口/管道10。辐射通道10贯穿绝缘材料从而提供热辐射出口,以可控地将热量从熔炉加热元件2转移至石英管晶种槽19。辐射通道10的数目、形状和直径根据具体情况而变。辐射通道也可以是倾斜的、弯曲的或波状的。辐射通道也不必是连续的,因为它们可以只部分地穿过绝缘材料。这有助于对流最小化。在一个实施方案中,这些通道的直径较小,约一支铅笔的宽度,所以对气流不显著。根据本发明的其他实施方案,也可使用横切面面积约 6.4516cm^2 (1平方英寸)或更大的大孔。穿过绝缘材料的辐射通道10也可和绝缘材料中心的空芯20结合起作用,从而辐射来自晶体中心的热能,并冷却具有二维等温温度梯度层的晶体。辐射通道10能控制温度并直接与晶体生长的产率有关。

[0158] 在本发明的一个示例性实施方案中,在单晶锆晶棒生长阶段,炉温以约 $0.2^\circ\text{C}/\text{h}$ 至约 $0.6^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率冷却使单晶锆晶棒得以生长。

[0159] 图7说明一个示例性的熔化并供给锆的方法。从说明初始状态,其中固态锆存在于装载容器4和坩埚12中。作为新的加热技术特征和方法上的进步,出现锆熔体的中间状态,固态锆在坩埚12中已熔化为液态的一种状态,

[0160] 调整炉子不同加热区加热元件的功率,使位于上部的装载容器得到所需的热量。具体而言,通过对上部的装载容器实施加热,装载容器内的锆料开始熔化,熔化的料沿装载容器3最底端的孔流入坩埚12。在一个示例性实施方案中,在炉内有装载容器的区域温度被加热至 940°C 到 955°C 摄氏度范围内,该过程持续进行,直至装载容器内的原料全部注入坩埚12。

[0161] 图7中所示熔炉1为可用于垂直梯度冷凝(VGF)晶体生长方法的熔炉的一个实例。也可使用其他熔炉和构型,例如垂直布里奇曼方法。在VGF晶体生长方法中,固定热源的结晶温度梯度经电控制方式而移动,而晶体固定。

[0162] 为实施垂直梯度冷凝生长,需在炉内建立所需的温度梯度分布,而熔炉的加热区功率大小则通过计算机进行分别并单独地控制,该计算机被编程为加热和降温以适合熔炉结晶温度和温度梯度需要。对于生产锆晶棒,例如,熔炉的温度波动可能需要控制在 $< \pm$

0.1℃。熔炉准备过程中,将锆多晶原料按所述装载入石英管3中。

[0163] 如图中所示,将在锥形部分具有一个孔的PBN装载容器4固定在石英管3中,置于由石英制成的、位于坩埚12之上的支座6上。装载容器4使坩埚12将装载更多原料。特别是,锆原料5为固态的块或片,因此不能紧密地填充入坩埚12中进行熔化。因此,所述装载容器用于存放额外的可进行熔化的原料,然后将其向下排至坩埚12中,这使坩埚12中更多的锆原料,从而获得较长的锆晶体。例如,初始时可将约65%的原料装入装载容器4中,将35%的原料直接装入生长坩埚12中。

[0164] 在一个实施例中,使用硅和镓作为掺杂物。将(100)取向的晶种装入坩埚种槽内,然后再装料。将原料和合适量的掺杂剂装入坩埚中,并将坩埚和装载容器放在石英管3中。将装有坩埚和装载容器的石英管接入抽真空系统,当石英管内真空度达到约 2.00×10^{-4} 帕斯卡(1.5×10^{-6} 托)时,将石英管密封。将密封的石英管随即装入熔炉,如图7中所示。开启加热炉,使石英管及其内含物受热,加热速率可为5-40℃/min,优选为10-30℃/min,更优选为15-20℃/min,加热温度为 1000 ± 50 ℃(锆的熔点约为940℃)。结晶界面的温度梯度可根据晶棒的不同位置调为0.2-10℃/cm。调节整个温度分布至使给出1-2mm/h的结晶速率。固化完成之后,将熔炉以20-40℃/h进行冷却。

[0165] 应用上述示例性生长工艺参数生长的锆单晶棒在整个长度方向上的缺陷密度都很低,并且缺陷分布均匀。从生长的晶体上切取头尾的晶片腐蚀位错密度。头尾晶片的位错密度都很均匀,头部晶片的平均位错密度为可低于 80cm^2 ,或为 $78/\text{cm}^2$,或为 $75/\text{cm}^2$,或为 $70/\text{cm}^2$,或 $65/\text{cm}^2$,尾部晶片的平均位错密度可低于 75cm^2 ,或为 $70/\text{cm}^2$,或 $65/\text{cm}^2$,或为 $66/\text{cm}^2$,或在此处所测量或给出的量的10%、20%或30%的其他此类数值窗(numerical number)内。因此采用本发明的工艺,缺陷密度降低了大约15-20%。缺陷密度降低的原因是因为晶体生长过程中添加的共掺杂剂元素带来的固溶强化效应。

[0166] 在本发明中,位错密度采用GB/T5252-2006《锆单晶位错腐蚀坑密度测量方法》所述方法测定。

[0167] 在另一个实施例中,本发明的装置由其中可嵌入PBN装载容器和坩埚的石英管和用以存放PBN装载容器的支座6构成。所述坩埚的尺寸为:生长晶体段的直径为约150mm,生长晶体段的长度为160mm,并且籽晶段的直径为7mm。在一个示例性实施方案中,将(100)取向的锆晶种嵌入PBN坩埚的籽晶井中,并将作为液体密封剂的三氧化二硼加入晶种上方的PBN坩埚中。然后,将锆多晶材料分别放入PBN生长坩埚和PBN补料坩埚中,将PBN生长坩埚和PBN补料坩埚均嵌入石英管中,并将该石英管在约 2.00×10^{-4} 帕斯卡(1.5×10^{-6} 托)的减压条件下用石英盖密封。然后将密封的石英管装入熔炉中并放置在石英管支座上。

[0168] 以约270℃/小时的速率加热上述石英安瓿。当温度高于结晶材料的熔点约30℃时,保持加热直至所有多晶材料熔化。

[0169] 本发明在单晶生长过程中需要满足如下要素:

[0170] a) 选取适量的掺杂剂元素例如硅、硼与镓放入锆单晶生长的原料中,形成共掺杂;

[0171] b) 在装入锆原料过程中放入掺杂剂元素,然后进行单晶生长;

[0172] c) 在单晶生长过程中,所用的生长程序需要维持合适的单晶生长速率和温度梯度,避免因为掺杂剂元素的共掺杂造成生长过程中形成多晶。

[0173] 这些和标准的锆单晶生长工艺相比增加的要素内容都是必须的,以便在单晶生长

过程中保持合适的固液界面形状,避免新的晶粒或多晶形核生长,从而生长出完好的锗单晶棒,制备出多节太阳能电池用开路电压增强型锗单晶衬底。多晶的生长可能在晶种附近出现,或在从晶种至等径的锥形转换区出现,也有可能是在等径生长过程中出现。多晶的出现将会导致整条单晶棒或部分单晶棒不能用来制备用于多节太阳能电池的锗单晶衬底。

[0174] 通过本发明制备晶棒的方法制备的晶棒,硅、硼和镓原子浓度在晶棒的轴向上呈变化的,在晶棒的有效长度上,硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,且硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc。硅原子浓度优选为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,更优选为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc。硼原子浓度优选为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,更优选为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc。镓原子浓度优选为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc,更优选为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

[0175] 设计的生长程序能够从晶种端直至单晶生长结束(或全部的熔体凝固生长成固态单晶)都能够获得合适生长速率和在固液界面附近获得合适的温度梯度。相对于不含有掺杂剂的单晶棒的生长而言,含有掺杂剂的锗单晶棒的生长过程要求单晶的生长速率更低,固液界面移动的速率降比正常没有添加掺杂剂元素的锗单晶棒生长要低20%,同时不同温度分区温度下降的速率也降低20%左右。

[0176] 在这个生长程序和放入适量的掺杂剂元素条件下,在整个晶棒长度范围内都保持了单晶生长。例如,可以生长出直径为4英寸的约200毫米长的锗单晶棒。

[0177] 当坩埚中所有装入的原料都凝固后,生长的晶棒在控温条件下冷却至室温,在所述的实施例中冷却速率在 $\sim 20-40^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

[0178] 锗原料中添加硅和镓所产生的共掺杂效应对锗单晶电学特性的改进,除了上文提及的使锗单晶的电阻率更低,同时,还使锗晶棒从晶种端到尾端沿整个锗晶棒的电阻率分布更加均匀。锗晶棒最大电阻率的值是最小电阻率的值的1.0-3.0倍,优选为1.2-2.5倍,更优选为1.5-2.0倍。

[0179] 为更好地理解本发明,下文将结合实施例详细描述本发明,但应认识到这些实施例仅为对本发明进行示例说明,而非意在限制本发明。

[0180] 用途

[0181] 本发明还涉及本发明的锗单晶片用于增加多节太阳能电池开路电压的用途。

[0182] 在本发明用途的一个优选实施方案中,使用本发明的锗单晶片的多节太阳能电池的开路电压增加0.4-3.5%(相当于增加10-95mV),优选增加1.2-3.0%(相当于增加31-81mV),更优选增加1.5-2.5%(相当于增加40-67mV)。

[0183] 本发明通过控制、减少和消除光生载流子的复合位置增加太阳能电池器件开路电压。

[0184] 本发明涉及如下方案:

[0185] 1.一种锗单晶片,其中,锗单晶片中包含掺杂剂元素硅、硼和镓,硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc;

[0186] 优选地,硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc;

[0187] 更优选地,硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

[0188] 2.根据实施方案1所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240,优选为5:1至1:170,更优选为3:1至1:100。

[0189] 3.根据实施方案1-2任一项所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

[0190] 4.根据实施方案1-3任一项所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的厚度为100-700 μm ,优选为100-500 μm ,更优选为100-200 μm ,甚至更优选为120-140 μm 。

[0191] 5.根据实施方案1-4任一项所述的锆单晶片,其中,锆单晶片的硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锆的量计。

[0192] 6.本发明还提供一种制备锆单晶片的方法,所述方法包括:

[0193] 1)由包含元素硅、硼和镓的锆单晶棒切割出锆单晶初始晶片,其中,切割得到的锆单晶片初始晶片中硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc,且镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc,初始晶片的厚度为200-800 μm ,

[0194] 优选地,硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc;

[0195] 更优选地,硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc,硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc;

[0196] 2)对步骤1)得到的锆单晶初始晶片进行磨边处理;

[0197] 3)对步骤2)中进行磨边处理之后的锆单晶初始晶片进行表面处理,和

[0198] 4)对在步骤3)中表面处理之后的锆单晶初始晶片进行粗抛光,然后进行精抛光,得到锆单晶片产品,其中,所得到的锆单晶片产品厚度为100-700 μm 。

[0199] 7.根据实施方案6所述的制备锆单晶片的方法,其中,锆单晶片的硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8:1至1:240,优选为5:1至1:170,更优选为3:1至1:100。

[0200] 8.根据实施方案6-7任一项所述的制备锆单晶片的方法,其中,硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100,优选为3:1-80,更优选为2:1-50。

[0201] 9.根据实施方案6-8任一项所述的制备锆单晶片的方法,其中,锆单晶片的厚度为100-700 μm ,优选为100-500 μm ,更优选为100-200 μm ,甚至更优选为120-140 μm 。

[0202] 10.根据实施方案6-9任一项所述的制备锆单晶片的方法,其中,锆单晶片的硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$,优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$,基于锆的量计。

[0203] 11.一种制备锆单晶棒的方法,所述方法包括:

[0204] 1)将第一锆原料、掺杂剂元素硅、硼和镓以及任选的液封剂一并装入坩埚中,所述坩埚带有晶种槽,晶种槽事先装有高纯锆单晶晶种;

[0205] 2)将第二锆原料装入装载容器中,第二锆原料用于补充第一锆原料,所述装载容器中任选地装有液封剂;

[0206] 3)将第1)步所述坩埚和第2)步所述装载容器置于石英管内,并在真空下密封石英管;

[0207] 4) 将第3) 步的密封有坩埚和装载容器的石英管放入具有可移动的石英管支座的晶体生长熔炉中, 所述支座用于支承石英管;

[0208] 5) 使第一锗原料和第二锗原料熔融, 分别形成第一熔体和第二熔体, 然后使得装载容器中的熔融的第二锗原料完全注入坩埚;

[0209] 6) 冷却第5) 步得到的坩埚中的熔体, 同时控制熔体的温度梯度和冷却速率, 使熔体与晶种接触时结晶生长锗单晶棒; 和

[0210] 7) 冷却锗单晶棒;

[0211] 其中, 第1) 步中添加的掺杂剂元素硅、硼和镓的量使得制得的锗单晶棒在有效长度内硅原子浓度为 3×10^{14} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc, 且硼原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{18} atoms/cc, 镓原子浓度为 1×10^{16} atoms/cc至 10×10^{19} atoms/cc;

[0212] 优选地, 硅原子浓度为 4×10^{14} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc, 硼原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 9×10^{19} atoms/cc;

[0213] 更优选地, 硅原子浓度为 5×10^{14} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc, 硼原子浓度为 4×10^{16} atoms/cc至 7×10^{18} atoms/cc且镓原子浓度为 2×10^{16} atoms/cc至 8×10^{19} atoms/cc。

[0214] 12. 根据实施方案11所述的制备锗单晶棒的方法, 其中, 晶棒头部硼原子浓度和镓原子浓度的比例为8-5:1, 优选为7-4:1, 更优选为5-3:1, 晶棒尾部硼原子浓度和镓原子浓度比例为1:100-240, 优选为1:130-210, 更优选为1:160-180。

[0215] 13. 根据实施方案11-12任一项所述的制备锗单晶棒的方法, 其中, 硅原子浓度与镓原子浓度比例为4:1-100, 优选为3:1-80, 更优选为2:1-50。

[0216] 14. 根据实施方案11-13任一项所述的制备锗单晶棒的方法, 其中, 在第6) 步使熔体与晶种接触时结晶生长成锗单晶棒的过程中, 在晶棒生长区建立 $0.3-4.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$; 优选地, 在晶棒生长区建立 $0.5-3.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度; 更优选地, 在晶棒生长区建立 $1.0-3.0^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 的温度梯度。

[0217] 15. 根据实施方案11-14任一项所述的制备锗单晶棒的方法, 其中, 锗单晶棒在有效长度内硅原子、硼原子和镓原子浓度之和A的范围为 $2\text{ppm} \leq A \leq 120\text{ppm}$, 优选 $4\text{ppm} \leq A \leq 70\text{ppm}$, 基于锗的计量。

[0218] 16. 实施方案1-5任一项所述锗单晶片、实施方案6-10任一项所述制备锗单晶片的方法制得的锗单晶片以及实施方案11-15任一项所述制备锗单晶棒的方法制得的锗单晶棒切割得到的锗单晶片用于增加多节太阳能电池开路电压的用途。

[0219] 实施例

[0220] 参照一个完整的实施例对本发明进行说明。这里所描述的实施例不代表本发明包括的所有实施案例, 仅仅是一个实施的案例。本发明可能包括许多其他的实施例。

[0221] 原料与设备

[0222] 高纯锗, 块状, 纯度99.999%, 购自中诺新材(北京)科技有限公司;

[0223] 三氧化二硼, 分析纯, 购自南京化学试剂股份有限公司。

[0224] 抛光机(上下盘直径1.0米), 如图12所示, 其中R1和R2为转动轴, 11为研磨液或抛光液管, 12为设备上盘, 13为设备下盘, 14为晶片和支承垫, 16为研磨垫或抛光垫(研磨垫为购自美国环球光学公司Universal Optics Co.Ltd的聚酯类研磨垫, 牌号为LPS研磨垫; 粗抛光垫为购自美国DOW公司的聚氨酯抛光垫, 牌号Suba-X Pad; 精抛光垫为购自美国DOW公

司的聚氨酯抛光垫,牌号POLITEX Pad。下盘也有研磨垫和抛光垫,与上盘的相同,位于晶片和支承垫之下,未示出)。支承垫(研磨和抛光采用同一支承垫)、研磨垫和抛光垫直径为1米;支承垫用于承载晶片的4个孔位于半径方向的中部,沿圆周方向均匀分布。

[0225] 研磨液,采用日本Fujimi Corporation Fujimi 20T三氧化二铝研磨粉和水的混合液,重量比为1:1,研磨过程中的研磨液流量为每分钟90毫升/平方米设备盘面积(单面计)。

[0226] 多线切割机,MWM442DM,购自日本小松NTC。

[0227] 碳化硅,粒径为10微米,购自上海上磨磨料磨具有限公司。

[0228] 矿物油,C10油,购自安永公司。

[0229] 万用表,Fluke 28-II,电压量程:0.1mV至1000V,购自美国福禄克(Fluke)公司。

[0230] 多功能数字式四探针测试仪,ST2258A型,购自苏州晶格电子有限公司。

[0231] 高分辨二次离子质谱仪,NanoSIMS 50L,购自法国CAMECA公司。

[0232] 性能测试

[0233] 所制备锗单晶初始晶片的检测条件如下:目测晶片完整且表面无裂纹为合格。

[0234] 电阻率,采用GB/T 26074-2010《锗单晶电阻率直流四探针测量方法》所述方法使用上述多功能数字式四探针测试仪测试。

[0235] 位错密度,采用GB/T5252-2006《锗单晶位错腐蚀坑密度测量方法》所述方法测定。

[0236] 开路电压使用万用表测试。

[0237] 掺杂剂元素硅、硼和锗的原子浓度采用上述高分辨二次离子质谱仪测定,测定条件如下:测试Si原子浓度时采用铯离子(Cs^+)束为入射离子束,从样品表面溅射到样品内部10微米厚度范围内获得平均Si原子浓度;测试B原子浓度时采用氧离子(O_2^+)离子束为入射离子束,从样品表面溅射到样品内部10微米厚度范围内获得平均B原子浓度;测试Ga原子浓度时采用氧离子(O_2^+)束为入射离子束,从样品表面溅射到样品内部10微米厚度范围内获得平均Ga原子浓度;测试腔室的真空度为 10^{-7} Torr(托),入射离子束流提强度 $0.16\text{mA}/\text{cm}^2$,分析区域为 250×250 平方微米,溅射速率为3.6微米/小时。

[0238] 制备锗单晶棒

[0239] 以下实施例中制备的是直径4英寸的增加多节太阳能电池开路电压锗单晶棒,然而,其他直径尺寸的锗单晶棒例如1英寸至8英寸直径或更大的直径的晶棒都可以采用本发明的制备锗单晶棒的方法制备。

[0240] 按照如下步骤制备锗单晶棒:

[0241] 使用10kg块状高纯锗原料以及下表2所述量的掺杂剂硅、硼、镓(基于高纯锗原料计)和三氧化二硼液封剂。

[0242] 1) 分别将65%的表2所述量的块状高纯锗以及硅、硼、镓和三氧化二硼装入第一生长坩埚中,第一生长坩埚的晶种槽中预先装有高纯锗单晶晶种;

[0243] 2) 将剩余35%的高纯锗以及硅、硼、镓和三氧化二硼装入第一生长坩埚上方的第二补料坩埚中;

[0244] 3) 将第一生长坩埚和第二补料坩埚装入石英管中,并在真空度为 10^{-5} 托的条件下密封石英管;

[0245] 4) 将第3)步得到的密封有第一生长坩埚和第二补料坩埚的石英管放入具有可移

动的石英管支座的晶体生长熔炉中,支座用于支承石英管;

[0246] 5) 启动生长熔炉的加热程序,以20℃/min的加热速率加热第一生长坩埚和第二补料坩埚,使其中的第一锗原料和第二锗原料熔融,形成第一熔体和第二熔体,第二熔体加入第一熔体;

[0247] 6) 冷却第5)步得到的熔体,同时控制熔体的冷却速率,使熔体与晶种接触时结晶形成锗单晶棒,锗单晶生长的温度梯度以及从晶种端开始锗单晶生长的结晶冷却速率如表2所示;和;

[0248] 7) 单晶生长完成后冷却锗单晶棒至室温,冷却速率为30℃/h。

[0249] 表2制备锗单晶棒的各掺杂剂投料量及生产参数

[0250]

实施例编号	硅, Si g (ppm ^{*)})	硼, B g (ppm ^{*)})	镓, Ga g (ppm ^{*)})	掺杂剂总和 (ppm)	锗单晶生长的温度梯度, ℃/cm	锗单晶生长的结晶冷却速率, ℃/h
本发明 1	0.005 (0.5)	0.0030 (0.3)	0.03 (3)	3.8	2.5	0.4
本发明 2	0.05 (5)	0.03 (3)	0.6 (60)	68	2.5	0.4
本发明 3	0.1 (10.0)	0.05 (5)	0.35 (35)	50	2.5	0.4
本发明 4	0.15 (15.0)	0.08 (8)	0.35 (35)	58	2.5	0.4
对比 1	0.005 (0.5)	0.003 (0.3)	1.2 (120)	121	2.5	0.4
对比 2	0.002 (0.2)	0.001 (0.1)	0.02 (2)	2.3	2.5	0.4

[0251] *) 基于高纯锗原料计的ppm值。

[0252] 图3和图4分别为本发明1和2的掺镓、硼和硅的锗单晶棒从头到尾电阻率(Res)分布,最大电阻率和最小电阻率按照作图所得,本发明3-4按照类似方式得到。

[0253] 制得锗单晶棒的性能如表3所示。

[0254]

表 3 锗单晶棒的性能测试结果

实施例编号	头部 ¹⁾ 硅原子浓度, atoms/cc	尾部 ²⁾ 硅原子浓度, atoms/cc	头部 ¹⁾ 硼原子浓度, atoms/cc	尾部 ²⁾ 硼原子浓度, atoms/cc	头部 ¹⁾ 镉原子浓度, atoms/cc	尾部 ²⁾ 镉原子浓度, atoms/cc	头部 ¹⁾ 电阻率, Ohm.cm	尾部 ²⁾ 电阻率, Ohm.cm	最大电阻率 ³⁾ , Ohm.cm	最小电阻率 ⁴⁾	最大与最小电阻率之比
本发明 1	2.2×10^{16}	2.0×10^{15}	7.7×10^{16}	1.5×10^{15}	2.2×10^{16}	2.0×10^{17}	$3.34E-2$	$3.07E-2$	$4.94E-2$	尾部	1.6
本发明 2	1.2×10^{17}	9.2×10^{15}	4.3×10^{17}	2.2×10^{16}	1.1×10^{17}	4.1×10^{18}	$5.84E-3$	$3.87E-3$	$7.40E-3$	尾部	1.9
本发明 3	2.3×10^{17}	9.5×10^{15}	7.6×10^{17}	3.0×10^{16}	1.6×10^{17}	3.6×10^{18}	$4.91E-3$	$5.19E-3$	$7.86E-3$	头部	1.6
本发明 4	3.0×10^{17}	1.4×10^{16}	9.3×10^{17}	1.1×10^{16}	1.3×10^{17}	2.1×10^{18}	$4.21E-3$	$5.11E-3$	$7.17E-3$	头部	1.7
对比 1	1.0×10^{15}	1.0×10^{15}	2.0×10^{15}	1.0×10^{15}	4.6×10^{17}	6.4×10^{18}	$1.5E-02$	$2.54E-03$	头部	尾部	5.9
对比 2	1.5×10^{17}	7.0×10^{15}	5.0×10^{17}	2.0×10^{16}	3.0×10^{15}	4.1×10^{16}	$6.3E-03$	$2.98E-02$	尾部	头部	4.7

1) 晶棒头部取样位置为晶棒 V 型放肩区向 4 寸等径的过渡位置;

2) 晶棒尾部取样位置为从晶棒 4 寸等径开始位置至 200 毫米左右晶棒生长结束的位置;

3) 最大电阻率按作图所得;

4) 最小电阻率按作图所得。

[0255] 制备锗单晶片

[0256] 将上述实施例制备的锗单晶棒按照如下步骤切割为锗单晶片。

[0257] 切割: 锆单晶棒用多线切割机切割为厚度为240 μm 的锆单晶初始晶片。在切割过程中, 使用半包围石墨固定圆形锆单晶棒。切割完成后, 人工取出锆单晶初始晶片, 操作由同一人员按相同的条件完成。

[0258] 倒角: 使用倒角机对各片圆形晶片进行边缘倒角处理, 使其边缘截面成为弧形。

[0259] 固定: 将晶片的一面置于直径5.2厘米圆形的、250微米厚的平坦陶瓷板 ($R_a < 0.5$ 微米) 上, 轻轻施加压力确保晶片和陶瓷板之间没有气泡。

[0260] 表面处理: 将载有晶片的陶瓷板置于35 $^{\circ}\text{C}$ 的刻蚀液中12秒, 所述刻蚀液的组成为: 1摩尔% NH_3 、10摩尔% 过氧化氢, 余量为水。

[0261] 抛光: 然后将载有晶片的陶瓷板放在抛光机的支承垫腔内 (紧贴陶瓷板), 固定, 先将表4所示的粗抛光溶液用于该抛光设备, 在表4所示粗抛条件下抛光60分钟, 用去离子水 (电阻率大于17.5兆欧姆·厘米——按25 $^{\circ}\text{C}$ 的值) 清洗后, 干燥, 再将表5所示的精抛光溶液用于该抛光设备, 在表5所示精抛条件下抛光6分钟, 然后将载有晶片的陶瓷板取出放在加热炉上, 使胶融化, 将晶片移出陶瓷板, 用去离子水清洗后, 干燥。

[0262] 清洗: a) 在10 $^{\circ}\text{C}$, 将晶片在含有0.3重量% NH_3 、1.3重量% (如无相反说明, 以下各溶液均按重量百分比计, 基于溶液总重量) 过氧化氢的水溶液中浸渍5分钟; b) 在10 $^{\circ}\text{C}$, 用去离子水冲洗晶片表面3分钟; c) 在20 $^{\circ}\text{C}$, 将晶片用10重量% 过氧化氢溶液浸渍5分钟; d) 在15 $^{\circ}\text{C}$, 用去离子水冲洗晶片表面3分钟; e) 在20 $^{\circ}\text{C}$, 将晶片用10重量% 氨水溶液浸渍5分钟; f) 在15 $^{\circ}\text{C}$, 用去离子水冲洗晶片表面3分钟; g) 将晶片放入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

[0263] 所得锆单晶片的厚度为140 μm , 所得锆单晶片的性能测试结果如下表6所示。

[0264] 表4粗抛光溶液的组成及抛光条件

[0265]

化学物质组成 (重量%, 基于 化学物质总重量计算)	二氯代异氰尿酸钠	15.89
	焦磷酸钠	13.38

[0266]

	碳酸氢钠	9.07	
	苯磺酸钠	0.14	
	硅溶胶	64.06	
	化学物质总浓度	2.60	
余量 (重量%)	水	97.40	
抛光条件	晶片单位面积压力, g/cm^2	63.75	
	抛光液流速, l/cm^2 晶片/h	83.75	
	转速 (rpm)	上盘	22.50
		下盘	11.00

[0267] 表5精抛光溶液的组成及抛光条件

[0268]

化学物质组成(重量%, 基于 化学物质总重量计算)	二氯代异氰尿酸钠	33.95
	酸式焦磷酸钠	26.65
	碳酸钠	19.33
	碳酸氢钠	20.25
	苯磺酸钠	0.36
	化学物质总浓度	1.23
余量(重量%)	水	98.77
抛光条件	晶片单位面积压力 (g/cm^2)	58.75
	抛光液流速 (ml/cm^2 晶片 / min)	0.55
	转速 (rpm)	上盘 37.50 下盘 22

[0269] 表6锗单晶片的性能测试结果

[0270]

实施例编号	硅原子浓度, atoms/cc	硼原子浓度, atoms/cc	镓原子浓度, atoms/cc	硼原子浓度与 镓原子浓度之 比	硅原子浓度与 镓原子浓度之 比
本发明 1	1.5E+16	6.8E+16	5.2E+16	1.3:1	1:3.5
本发明 2	6.1E+16	3.5E+16	1.5E+18	1:43	1:24.6
本发明 3	1.3E+17	2.0E+17	1.6E+18	1:8	1:12.3
本发明 4	2.9E+17	9.0E+17	1.4E+17	6.4:1	2.1:1
对比 1	1.2E+15	1.5E+15	1.1E+18	1:733	1:916
对比 2	1.3E+17	4.5E+17	6.0E+15	75:1	21.7:1

[0271] 制备太阳能电池

[0272] 使用上述切割实施例制备的锗单晶棒得到的锗单晶按照如下步骤制备太阳能电池。

[0273] 1) 将制得的锗单晶衬底放入外延炉中, 采用金属有机物化学气相外延的方法生长多节太阳能电池外延层, 外延过程中采用的气源和金属有机物源包括高纯氢气、磷烷(PH_3)、砷烷(AsH_3)、三甲基镓(TM-Ga)、三甲基铟(TM-In), 采用磷做n型掺杂, 与锗衬底之间形成PN结;

[0274] 2) 外延生长镉镓砷中间电池层;

[0275] 3) 外延生长镉镓磷顶电池层;

[0276] 4) 沉积减反射层: 沉积减反射层的目的在于减少表面反射, 增加折射率, 使用PECVD淀积SiN, 由于PECVD淀积SiN时, 不光是生长SiN作为减反射膜, 同时生成了大量的原子氢, 这些氢原子能对多晶硅片具有表面钝化和体钝化的双重作用, 可用于大批量生产;

[0277] 5) 形成电极: 采用电子束蒸发工艺将金锗镍镀层在太阳能电池的正背面, 以形成正负电极引线;

[0278] 6) 电池片测试: 完成的电池片经过测试分档进行归类。

[0279] 用万用表测定各太阳能电池的开路电压。

[0280] 本发明实施例中把锗原料装入坩埚过程中加入适量的硅掺杂剂, 同时采用合适的

生长程序,装入的原料几乎都长成了单晶材料,几乎整个晶棒都可用于光伏器件外延用衬底材料的制备。在这些晶棒中探测到了硅原子,采用这些晶棒制备的锗单晶衬底材料明显增加了其上外延生长的光伏器件的开路电压。

[0281] 结果表明,通过共掺杂,可以明显增加基于这些晶棒制备的衬底上外延生长的多节太阳能电池的开路电压,开路电压 V_{oc} 增加如下表7所示,使得能够增加多节太阳能光伏器件的光电转化效率。

[0282] 表7所得太阳能电池的开路电压增加情况

[0283]

实施例编号	开路电压增加
本发明1	1.6%
本发明2	1.2%
本发明3	2.2%
本发明4	1.8%
对比1	0.1%
对比2	0.15%

[0284] 应注意,用本发明公开的方法/过程制备的任何锗晶体衬底(例如晶锭、晶片等)都明确地在本发明的范围内。此外,包含这种用本发明方法之一制备的锗晶体衬底的任何产品(例如电子设备或光电设备等)也符合本发明。

[0285] 虽然上述内容已参照本发明的一些具体实施方案进行了说明,但是本领域技术人员应该理解,在不偏离本发明原则和主旨的情况下可对所述实施方案进行改变,本发明的范围通过所附权利要求书进行限定。

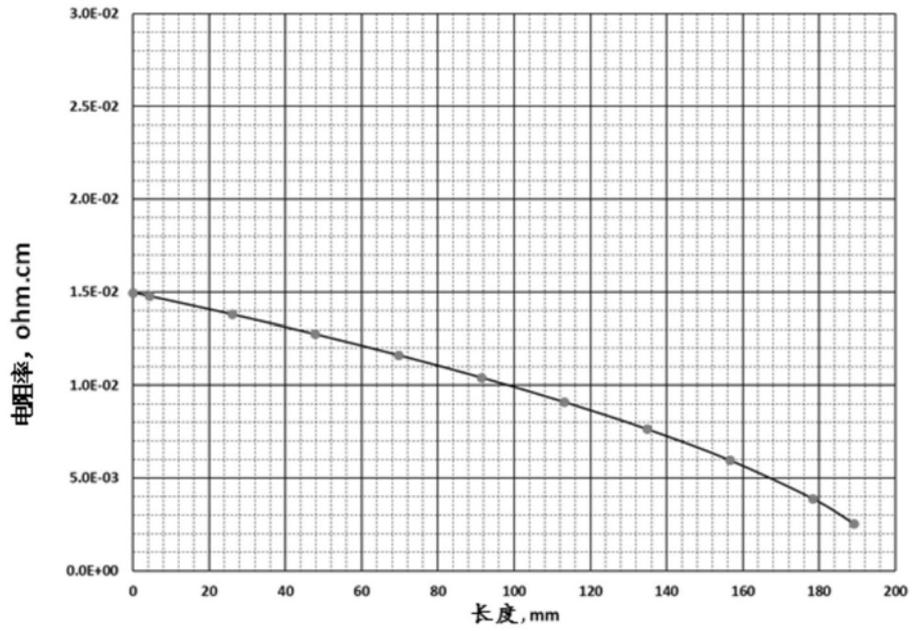


图1

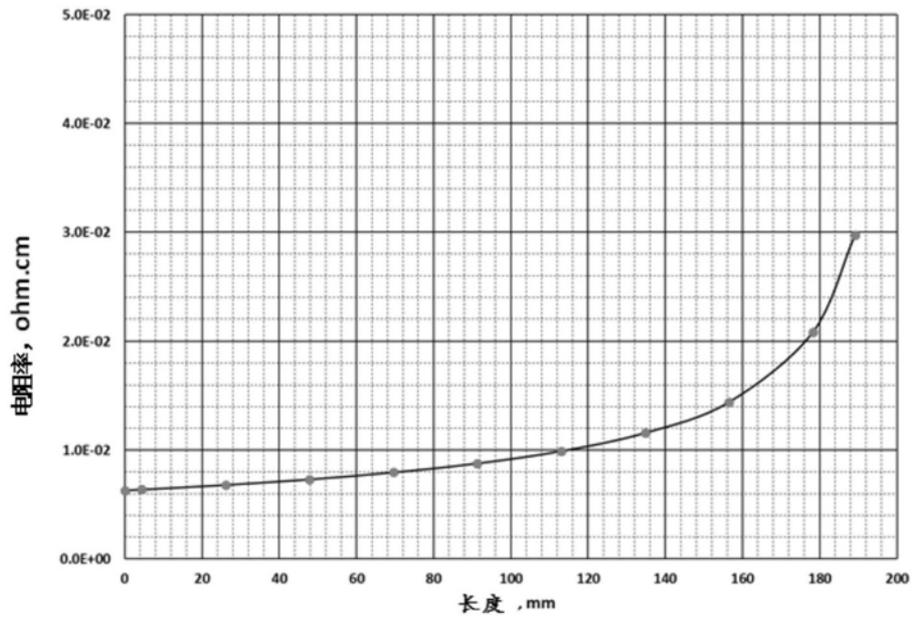


图2

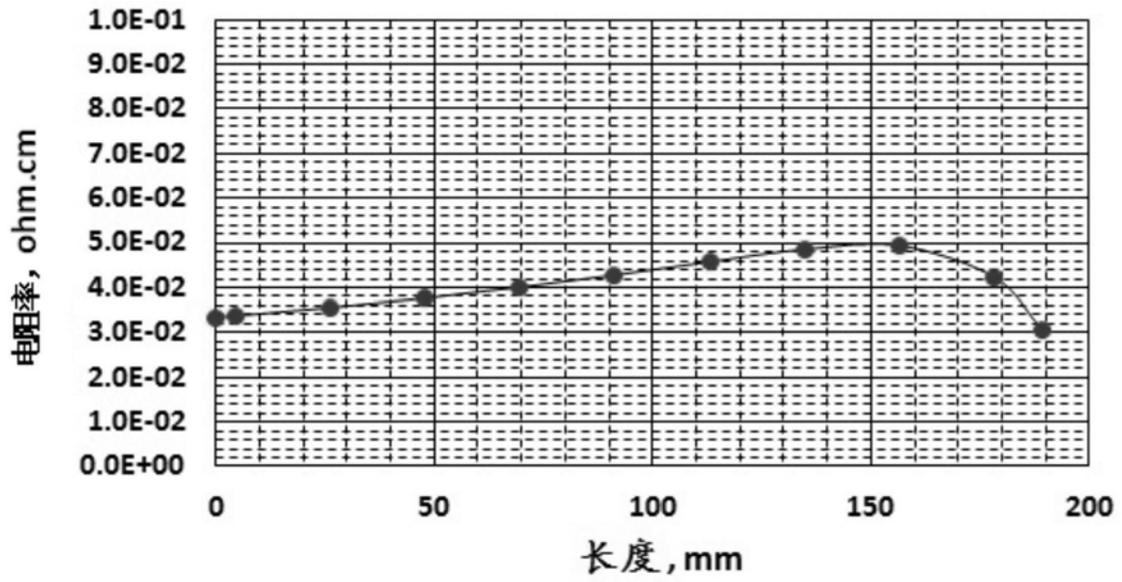


图3

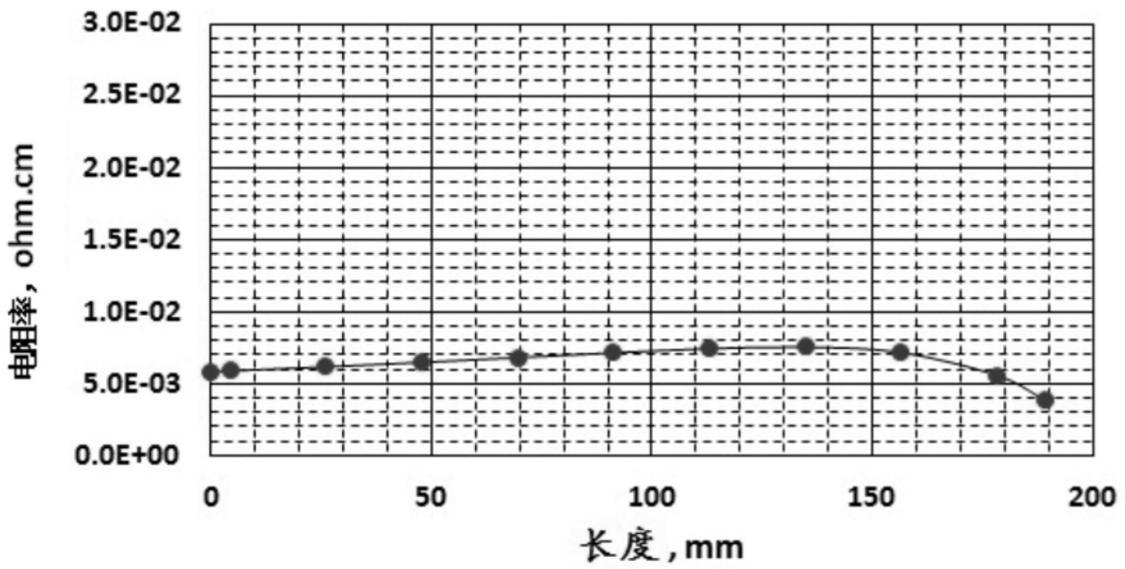


图4

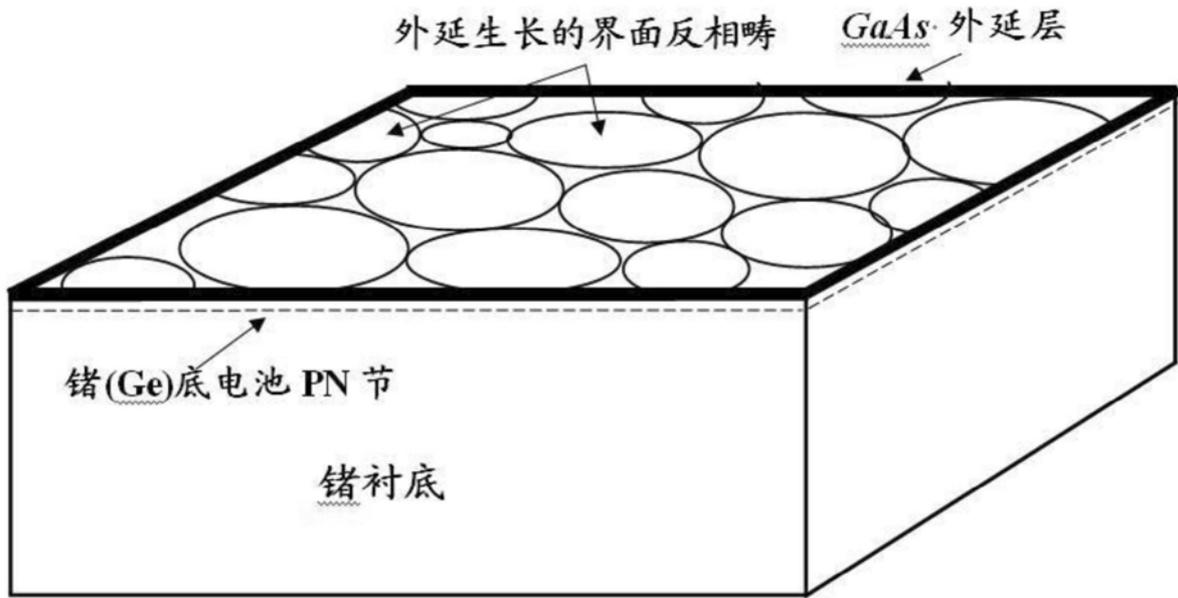


图5

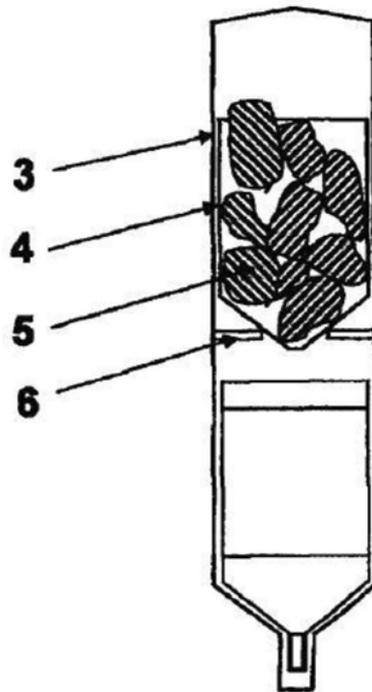


图6

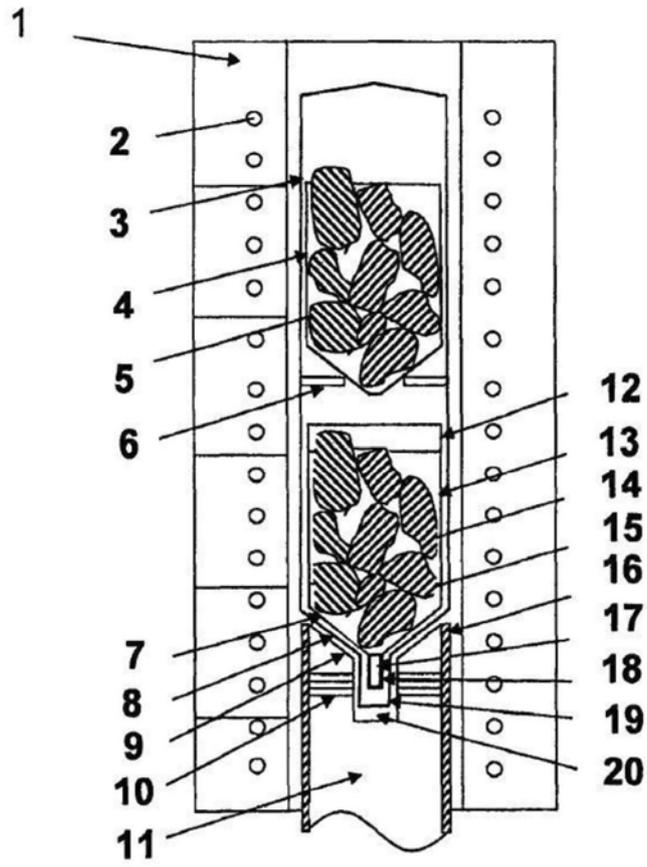


图7

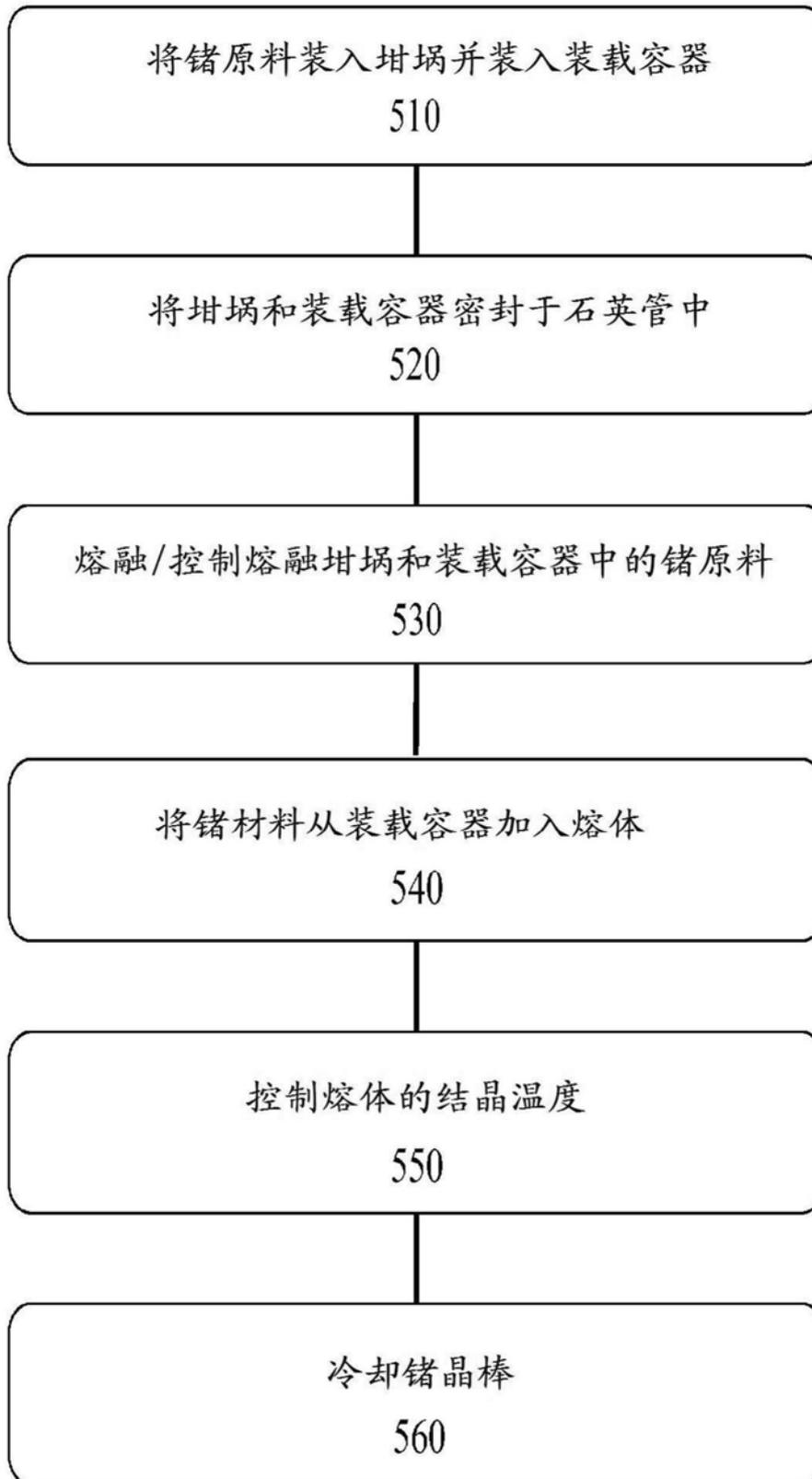


图8



图9

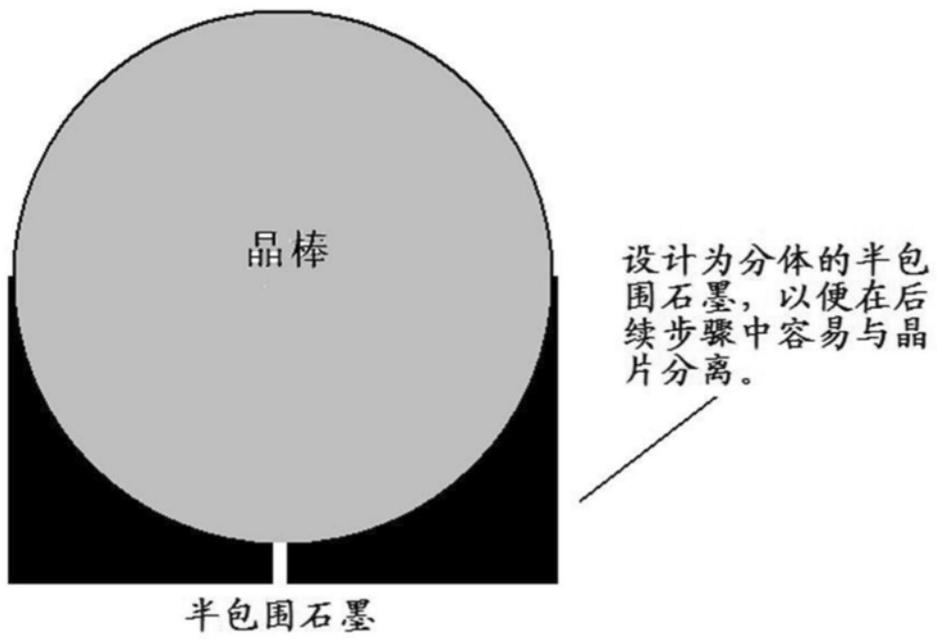


图10

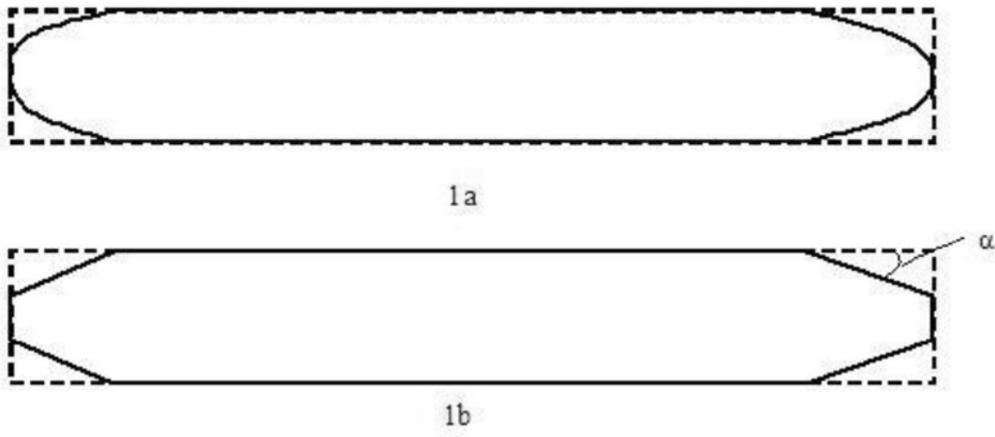


图11

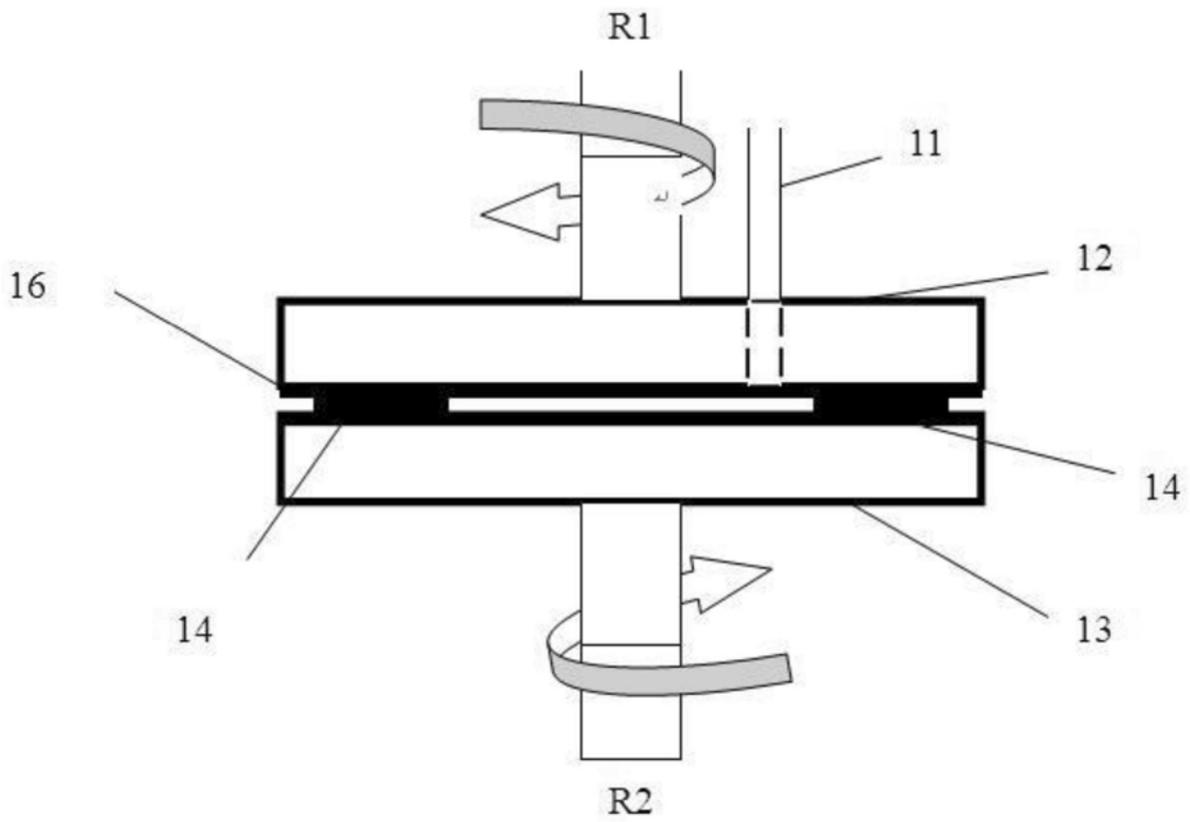


图12