

Technology of production of silicon and solar cells for photovoltaics

Shkolnik V.S.¹, Kapparov N.D.², Betekbaev A.A.², Mukhashev B.N., Skakov D.M.²

¹ Ministry of Energy of Kazakhstan, ² JSC National Company "Kazatomprom",

³ Physico-Technical Institute of the MES RK.

mukashev2005@mail.ru¹

Key words: photovoltaics, solar, silicon, SoGSi, MGSi, production.

Abstract. The semiconductor photovoltaics, along with hydropower and wind power, is one of the most important types of non-traditional energy sources. The element base of photovoltaics are photoelectric converters of solar energy into electricity (solar cells). More than 85% of solar cells are made of silicon, received the name "solar" silicon (SoGSi, from Eng. Solar grade silicon), SoGSi produced by purifying metallurgical silicon (MGSi), which in turn is produced by carbothermic reduction of silicon from quartz (SiO₂). Increasing of usage of photovoltaics as a land-based sources of energy requires large volumes of production MGSi and SoGSi. The basis for the implementation of competitive manufacturing of MGSi and SoGSi in Kazakhstan is Sarykulscoe quartz deposit, which is the content of difficult to remove impurities such as boron, phosphorus, etc., is among the most friendly in the world. This article describes the technology used to produce MGSi and SoGSi, and shows that the metallurgical technologies based on slag, oxide cleaning MGSi, have a number of advantages over other technologies, and therefore form the basis of industrial production of Kazakhstan enterprises.

Технологии получения кремния и солнечных элементов для фотоэнергетики

Школьник В.С.¹, Каппаров Н.Д.², Бетекбаев А.А.², Мукашев Б.Н., Скаков Д.М.²

Министерство энергетики РК, ² АО Национальная компания "Kazatomprom",

³ Физико-технический институт МОН РК.

mukashev2005@mail.ru¹

Ключевые слова: фотоэнергетика, солнечная, кремний, SoGSi, MGSi, производство.

Аннотация. Полупроводниковая фотоэнергетика, наряду с гидроэнергетикой и ветроэнергетикой является одним из наиболее важных видов нетрадиционных источников энергии. Элементной базой фотоэнергетики являются фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии в электрическую (ФЭП). Более, чем 85 % ФЭП изготавливаются из кремния, получившего наименование «солнечный» кремний (SoGSi, от англ. solar grade silicon), SoGSi производится путём очистки металлургического кремния (MGSi), который в свою очередь получают методом карботермического восстановления кремния из кварца (SiO₂). Увеличение использования фотоэнергетики в качестве наземных источников энергии требует больших объёмов производства MGSi и SoGSi. Основой для реализации конкурентоспособных производств MGSi и SoGSi в Казахстане является Сарыкульское кварцевое месторождение, которое по содержанию таких трудно удаляемых примесей, как бор, фосфор и др., относится к наиболее чистым в мире. В данной статье рассмотрены технологии, используемые для получения MGSi и SoGSi, и показано, что металлургические технологии, основанные на шлаковой, оксидной очистке MGSi, обладают рядом преимуществ по сравнению с другими технологиями и поэтому являются основой промышленных производств казахстанских предприятий.

I. Введение.

В соответствии с Киотским протоколом и документами последующих совещаний по

изменению климата [1-5] в нашей стране разработана концепция перехода к «зелёной» экономике. Одним из этапов реализации концепции является увеличение использования возобновляемых источников энергии и, в частности, солнечной энергетики, основанной на преобразовании солнечной энергии в электрическую, с использованием фотоэлектрических преобразователей. В настоящее время более 90% приборов во всех основных направлениях полупроводниковой электроники изготавливаются на основе кремния. Обычно металлургический кремний чистотой 98-99% очищают до уровня 99.9999 («солнечный» кремний, чистотой 6N для изготовления ФЭП (солнечных элементов) и от 9N to 11N электронный кремний для микроэлектроники и электронных приборов). В настоящее время производится около более 35-40 тыс. тонн электронного и около 150 тыс. тонн «солнечного» кремния. Электронный материал получают двумя химическими процессами: трихлорсилановым и моносилановым, которые производят ~80% и ~20% кремния высшего качества, соответственно. Это один из наиболее стабильных секторов высокотехнологичной экономики.

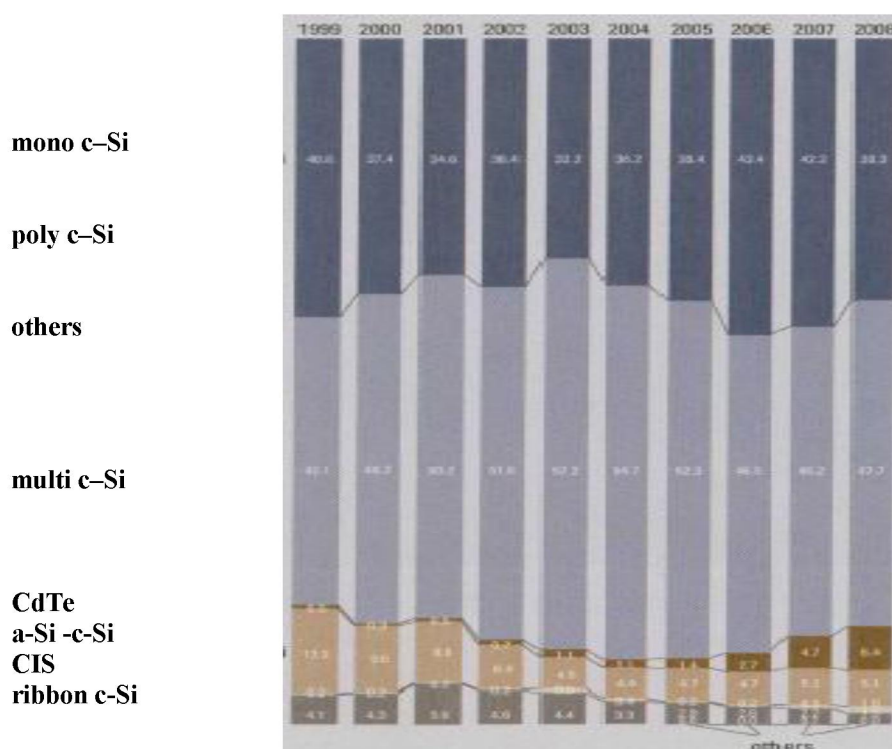


Рис. 1.1 Распределение на рынке ПФЭ технологий изготовления ФЭП на основе различных материалов (монокристаллический, **mono c-Si** и поликристаллический, **poly c-Si** кремний, others – интерметаллические полупроводники, GaAs, CdTe и др., включая соединения на основе этих материалов) [1,5,12].

Полупроводниковая фотоэнергетика (ПФЭ) является одной из наиболее быстро развивающихся отраслей энергетики, так ежегодное увеличение её установленных мощностей в первой декаде текущего столетия в среднем составило 50% и более [1,3]. Согласно прогнозируемому росту ПФЭ её установленная мощность должна вырасти почти на два порядка, и составить ~1000 GWp к 2030г, такое беспрецедентное увеличение, в первую очередь, определяется национальными программами ведущих промышленных стран, обеспечивающими инвестиции и рынок. Важным является и такой социальный аспект, как создание рабочих мест ПФЭ индустрией, число которых должно составить к 2020 в ЕС 200000, а в мире более 2000000 [2-5].

Базовыми элементами (ПФЭ) являются фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), конвертирующие солнечную энергию в электрическую. В настоящее время около 90 % ФЭП изготавливаются на основе пластин поли- и монокристаллического кремния, а оставшуюся часть составляют тонкопленочные ФЭП, в том числе изготовленные с использованием

полупроводниковых соединений (рис. 1.1). По существующим прогнозам лидирующая роль этого материала, благодаря уникальным физико-химическим свойствам и высокому уровню развития кремниевых технологий, сохранится, по крайней мере, на ближайшие 15 – 25 лет, пока станут конкурентно-способными другие технологии. Несмотря на относительно высокую стоимость электроэнергии, производимой ПФЭ, установленные мощности ниже запланированных [6,7]. Сдерживающими факторами её широкомасштабного использования является дефицит и стоимость «солнечного» кремния, который вследствие более низких требований по содержанию примесей, должен быть значительно дешевле «электронного» кремния [2,7-9]. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание увеличению объёмов производств, совершенствованию существующих и разработке новых методов получения и очистки «солнечного» кремния. Этот элемент по степени распространённости в земной коре занимает второе место после кислорода, составляя 25% по весу, что особенно важно при планировании производства больших объёмов ПФЭ. Так, если до 2008 года основным материалом для ПФЭ был поликристаллический кремний, производимый электронной промышленностью, то, начиная с 2008-2010гг, были введены и вводятся в эксплуатацию заводы, ориентированные на выпуск «солнечного» кремния. Его производство в настоящее время более, чем в 5 раз превышает производство электронного кремния. Такое увеличение производства «солнечного» кремния произошло и планируется далее за счёт увеличения производства металлургическими методами

Эти методы полностью исключают использование хлорсиланов и основаны на совершенствовании метода карботермического восстановления кремния из диоксида кремния. Достижение необходимой чистоты материала осуществляется путём металлургических переделов и использования высокочистых исходных веществ: кварца и углерода [7-11]. В отличие от химических (хлорсилановых) методов, металлургические технологии обладают существенно меньшим расходом электроэнергии на кг производимого кремния и более благоприятны с точки зрения экологии. Однако если использование дорогостоящих хлорсилановых технологий является экономически оправданным для микроэлектроники, где вследствие сверхвысокой плотности монтажа (сотни миллионов транзисторов на пластину) микросхем и их многофункциональности, стоимость кремниевой подложки не столь существенна в стоимости единицы конечного продукта, то в ПФЭ стоимость материала достигает до 40% от стоимости ФЭП [2]. Поэтому чрезвычайно важным является использование и дальнейшая разработка технологий, снижающих себестоимость «солнечного» кремния. Для этого и прогнозируется в краткий период существенно увеличить использование металлургических методов получения «солнечного» кремния, а их развитию и широкомасштабному использованию уделяется большое внимание. К настоящему времени разработаны две технологии, одна из которых реализована в промышленном масштабе, другая в виде пилотной линии. В первой - процесс восстановления сопровождается пирометаллургической (шлаковой) очисткой с последующим гидрометаллургическим (кислотным) рафинированием [2-7]. В другой - кремний получают в реакторах специальной конструкции в виде смеси гранул диоксида и карбида кремния. Затем высокочистый кремний получают в результате взаимодействия карбида кремния с монооксидом кремния [8-13]. В обоих методах на заключительной стадии «солнечное» качество обеспечивается применением физических способов очистки, т.е. расплавлением и направленной кристаллизацией или выращиванием кремния по методу Чохральского.

II. Кремниевая фотоэнергетика.

Можно выделить следующие основные направления, рассмотренные нами ранее, по развитию исследований и разработке новых технологий для ФЭП, и модулей (СМ):

1. Кремниевые технологии, реализуемые на пластинах (КТП);
2. Тонко-пленочные технологии (ТПТ);
3. Развивающиеся и Новые технологии

Эти направления также разделяют на ФЭП первой генерации (КТП), второй (ТПТ) и третьей - многослойные ФЭП, к которым также относятся рассмотренные нами ранее ФЭП, использующие концентраторы солнечной энергии. Следует отметить, что ФЭП на КТП реализуются в рамках каждого из приведенных выше трех направлений. Например, использование встроенных структур, трансформирующих спектр солнечного излучения, или предотвращающих термализацию

носителей заряда, позволит в будущем создавать с использованием ФЭП на КТП с к.п.д. до 50%.

В соответствии с программой развития КТП к настоящему времени реализованы производства ФЭП первой генерации с кпд ~ 17% (некоторыми компаниями освоены производства ФЭП с кпд ~ 20%) и ТПТ с кпд ~ 10%.

Сформулированы следующие общие проблемы для всех типов ФЭП, которые должны решаться до 2020г и далее. Это уменьшение потребления материалов, увеличение эффективности преобразования (кпд), создание высокоэффективных производств для достижения основной цели: снижения стоимости электроэнергии, производимой ФЭП на КТП до конкурентного уровня.

Известно, что создание модулей на основе КТП содержит 6 этапов: 1) производство кремния, 2) процессы рафинирования, 3) выращивание слитков, 4) резка слитков на пластины, 5) изготовление ФЭП и 6) сборка модулей. В каждом из этих этапов достигнут не только существенный прогресс, но и разработаны дорожные карты их исполнения на долгосрочную перспективу.

В настоящее время производство ФЭП не обеспечивает потребности рынка, что объясняется недостатком полупроводникового кристаллического кремния, поэтому, в первую очередь, необходимы новые технологии получения кремния и изготовления ФЭП, для уменьшения его потребления на единицу вырабатываемой мощности (g/Wp), что подразумевает увеличение кпд, площади и, в конечном счёте, стоимости.

Что сделано:

- разрабатываются новые технологии получения солнечного кремния;
- улучшены технологии реализации этапов 2, 3 и 4, что позволило уменьшить толщину ФЭП с 400мк (20g/Wp) в 1990г до 180 мк в 2006г (10g/Wp) при увеличении площади от 100 до 240 см² и к.п.д. модулей с 10% до 13%, соответственно.

Что предстоит сделать: - разработать новые технологии, в частности широкомасштабного промышленного освоения прямых методов получения солнечного кремния, с целью снижения стоимости этого материала к 2013г до 15-25 Евро/кг (в настоящее время ~ 50), а к 2030 менее 10-15 Евро/кг;

- разработать методы пассивации, гетерирования, диагностики и контроля дефектов, технологии совершенствования существующих приборов и получения новых структур, эпитаксиальные структуры на подложках низкой стоимости, ФЭП, включающие конверторы энергии и/или нанокластерные слои, а также совершенствование технологий этапов 2 и 6, что позволит уменьшить потребление Si до 5g/Wp, < 3g/Wp, < 2g/Wp, толщину <150, <120 и <100мкм, увеличить к.п.д. модулей >17%, >20% и >25% к 2013, 2020, 2030г и далее, соответственно.

Суммируя изложенное, отметим главное: КТП при реализации новых концепций могут создавать ФЭП с эффективностью до 50% (предел для традиционных кремниевых ФЭП 28%) и сохранить доминирующее положение на долгосрочную перспективу.

III. Тонкопленочные технологии.

Тонкопленочные СЭ получают осаждением на подложках больших размеров, так типичные размеры для стеклянных подложек ~ м² и более, для фольги – несколько сотен метров. В настоящее время существуют три вида ТПТ для создания СЭ: 1) ТП Si, 2) поли - CdTe, 3) Cu (In,Ga)(S,Se). ТП СЭ и модули обеспечивают около 10% мирового объёма ПФЭ, а в перспективе прогнозируется увеличение их доли до 30%.

Общие проблемы ТП ФЭП и модулей:

- необходимы фундаментальные исследования электрических свойств ТП материалов и границ раздела;

- улучшение свойств проводящих оксидов; - разработка структур, содержащих несколько переходов, и концепций создания многослойных гетеропереходов, использующих новые материалы, а в долгосрочной перспективе включающие и конверторы спектра;

- создание промышленных плазменных установок, обеспечивающих высокие скорости осаждения высококачественных пленок.

1) ТП Si ФЭП и модули. Известно, что широкое распространение, особенно в Японии, получили ФЭП и модули на основе a-Si, с к.п.д. 9.5 и 6.5%, соответственно. В дальнейшем

предполагается промышленное освоение создания ФЭП и модулей с двумя a-Si/mk-Si и тремя переходами a-Si/mk-Si/ SiGe с к.п.д. ФЭП 12%, 13% и модулей 8.5%, 7%, соответственно. В средние и долгосрочной перспективе будут использованы гибкие подложки, разработаны установки для осаждения больших площадей ТП, интегрированы наноструктурированные материалы и конверторы энергии в ТПТ Si СЭ, с к.п.д. 11% и 13%.

2) ТП ФЭП из поли – CdTe. ФЭП и модули на основе этого материала производятся в Европе и США. Доминирующий характер ионной связи определяет малую концентрацию дефектов на поверхности и границах раздела, поскольку их большая часть пассивирована, и стабильность материала. Вместе с тем существуют определенные трудности в осаждении гомогенных пленок и изучение влияния различного рода включений (негомогенностей), а также взаимной диффузии между кристаллитами и границам раздела является важным направлением физики теллурида кадмия и СЭ. Планируется создание модулей с к.п.д. 12%, 15% и 18% к 2013, 2020 и 2030гг, соответственно, при этом предполагается также использовать СЭ, состоящие из двух или трех переходов и гибридные структуры.

3) Cu(In, Ga)(S,Se)₂ ТП ФЭП и модули. Данная ТПТ позволяет получать модули с наибольшей эффективностью (среди ТПТ), 12% в коммерческой реализации. Однако помимо высокой стоимости существует ряд проблем, которые необходимо решить: это в первую очередь вопросы физики и химии этих соединений, получение однородных структур, контроль дефектов и неоднородностей, реализация стабильной воспроизводимости при промышленном освоении. Другой крупной проблемой данной технологии является снижение стоимости, такие дорогостоящие материалы как Ga и In должны быть заменены, например, на Al. Поэтому пока широкомасштабное производство начато только в Европе. Между тем для реализации данной технологии также разработана дорожная карта для различных временных интервалов.

IV Развивающиеся и новые технологии.

Развивающиеся технологии используют существующие концепции и технологии для создания новых ФЭП. Например, технология создания ФЭП на основе поликристаллического кремния, которая использует методы получения a-Si:H и mk-Si, но более высокие температуры осаждения. Поликристаллический слой наносится при температуре выше 600С и создается в отличие от p-i-n, p-n структура с высоким качеством электронных слоев и кпд ~ 15%. Промышленное освоение данной технологии предполагается в ближайшие 5 лет, в течении которых должны быть разработаны подложки, сохраняющие свойства при высоких температурах. В настоящее время в этом направлении проводятся также работы с органическими и другими материалами.

Новые технологии создаются на базе новых идей и разрабатывают концепции по созданию высокоэффективных СЭ на долгосрочную перспективу. Практически во всех предлагаемых концепциях используются нанотехнологии. Основная идея заключается в повышении эффективности использования активных слоев, без изменения их фундаментальных физических свойств, т.е. необходимо, чтобы активные слои более полно использовали солнечный спектр. В таких структурах, верхний с меньшей шириной запрещенной зоны (эмиттерный) слой содержит низкоразмерные нановключения (квантовые ямы, проволоки или точки) для генерации больших токов, а базовый остается широкозонным, что обеспечивает высокие напряжения и тем самым оптимальную выходную мощность. В других вариантах промежуточный слой содержит металлические кластеры, уменьшающие концентрацию фононов и предотвращающие процессы термализации горячих носителей в технологию создания фэп на периферийных областях конверторов энергии (up/down), адаптирующих спектр солнечного излучения и т.д. Все эти методы позволяют увеличивать кпд до 50-60% и являются предметом детальных исследований.

V Проект KazPV

5.1. Металлургический кремний и технологии получения «солнечного» кремния для фотоэнергетики

В зависимости от концентрации примесей в кремнии, этот материал называют металлургическим, «солнечным» или электронным. Значения этих концентраций приведены

таблице 5.1 [11]. Однако приведённые в этой таблице коммерческие предложения и цены являются ориентировочными, т. к. ситуация на рынке очень динамична и эти параметры являются трудно прогнозируемыми.

Таблица 5.1 Предельное содержание примесей в различном кремнии

Сорт кремния	Содержание, %	ТМГ ¹	Примечание
EG-Si Электронный кремний	99.9999999 % - 9N 99.999999999 % - 11N Бора (В) менее 1 ppbw ² и фосфора (Р) менее 5 ppbw	1 ppbw 1 pptw	Ограниченное предложение
SOG-Si «солнечный» кремний	99.9999 % - 6N В < 0.3 ppmw³ и Р < 0.6 ppmw	1 ppmw	Ограниченное предложение (poly-Si)
UMG-Si			
UMG-Si Высокоочищенный металлургический кремний	99.9 % - 3N В < 1 ppmw ³ и Р < 5 ppmw	1000 ppmw	Доступен по цене \$(6-8)/Кг
MG-Si Металлургический кремний	98.5-99 %	> 10000 ppmw	Доступен по цене \$3/Кг

¹ – ТМГ – примеси переходных металлов; ² – ppb – одна часть на миллиард; ³ – ppm – одна часть на миллион

5.2 Металлургический кремний (МК). МК Казсилкон

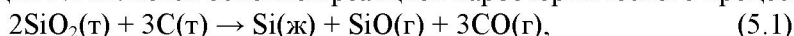
Исходным материалом для получения «солнечного» и электронного кремния является металлургический кремний (МК). Промышленное производство МК осуществляется путем восстановления кварца углеродом и достаточно хорошо отлажено (Рис. 5.2.1) [6,17].



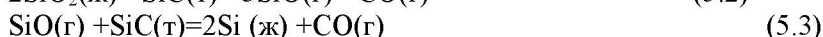
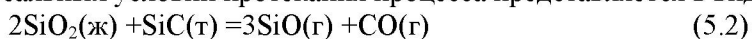
Рис. 5.2.1 Электродуговая печь и процесс получения МК на предприятии Казсилкон (см. текст).

Канадская компания Bécancour Silicon Inc., расположенная в Квебеке и производящая около 48000 тонн МК в год на печах [см:6-12], имеющих производительность 1.2 т МК в час, для получения 1 т МК, использует 2.5 т кварца, 1.1 т кокса и 1.5 т древесной стружки, а также 10-11 МВатт/час электроэнергии [6,7,13-16]. В производстве МК на отечественном предприятии

Казисиликон используется электродуговая печь производства КНР и высокочистый кварц Сарыкольского месторождения. Данные по расходу исходных материалов (сырья) в производстве МК с использованием этой печи приведены в [7,11] и, в целом, за исключением электроэнергии, практически соответствуют показателям производства МК компании Bécancour Silicon Inc. [5,6,16]. Для проведения процесса в неё загружают смесь, которая состоит из чистых сортов кварца и восстановителя, в виде древесного угля или кокса. К химическому составу исходного сырья для получения металлургического кремния предъявляются высокие требования. В соответствии с распределением температуры объём печи разделяется на нижнюю, горячую зону с температурой 1900 – 2100°C и верхнюю зону, температура в которой ~ 1900°C. Жидкий кремний образуется в нижней зоне, а реакция 5.1 является основной реакцией карботермического процесса[5-7,11,17]



которая для реальных условий протекания процесса представляется в виде



Поступившие в верхнюю зону из нижней зоны SiO(г) и CO(г) взаимодействуют с углеродом и, следовательно, SiC(т) совместно с Si(ж) образуют в матрице SiO₂(т,ж) благоприятные условия для осуществления реакции (3.4), увеличивая тем самым эффективность процесса образования кремния



Получаемый таким образом металлургический кремний содержит 98-99% Si и 1-2 % Fe, Al, B, P, Ca, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zr и др. Кварц, используемый для плавки металлургического кремния, поступают в виде кусков размером 20—80 мм, которые должны обладать определенной механической прочностью. Механическая прочность зависит от содержания примесей в сырье, которое должно иметь определенный гранулометрический состав и содержать минимальное количество примесей. В нем должно содержаться не менее 98 % кремнезема (SiO₂) и не более 0,4 % - Fe₂O₃, 0,6 % - Al₂O₃, 0,25 % - CaO. Это означает, что кварцевые месторождения должны соответствовать этим требованиям. Углеродистые материалы, применяемые в качестве восстановителя при выплавке кремния, должны обладать высокой реакционной способностью, достаточной механической прочностью, высоким электросопротивлением и содержать минимальное количество примесей. Опыт промышленного производства кристаллического кремния показывает, что этими качествами обладают древесный уголь, нефтяной кокс, некоторые сорта малозольного каменного угля и древесная щепа. Как правило используется оптимальный состав, удовлетворяющий требованиям используемой технологии.

6. «Солнечный» кремний. Требования к содержанию примесей.

В 1980г Дэвисом, на основе детального анализа данных о рекомбинационных свойствах атомов металлов в кремнии, было показано, что эффективность «солнечных» элементов на основе монокристаллического кремния сильно зависит от концентрации металлических примесей [5,6,10,11]. Дальнейшие исследования позволили не только подтвердить данные Дэвиса, но и сделать вывод о том, что из распространенных примесей, содержащихся в этом материале, наиболее нежелательными с точки зрения их влияния на эффективность преобразования фэп являются атомы алюминия, железа и титана [5,8-12]. Так содержание алюминия или титана в размере 5 мкг/г или 10 мкг/г, соответственно, уменьшает эффективность фэп минимум на 25 %, и практически все атомы переходных металлов являются активными рекомбинационными центрами.

В таблице 6.1 [7,11] приведены данные по уменьшению эффективности фэп от концентрации этих примесей, а в таблице 6.2 указаны предельно допустимые значения для ряда примесей в «солнечном» кристаллическом кремнии. Данные, приведённые в этих таблицах, до настоящего времени сохраняют свою актуальность для фэп, изготовленных на моно – и поли – кристаллических материалах.

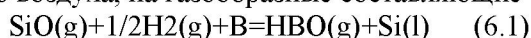
Таблица 6.1 Уменьшение эффективности фэп от концентрации примеси

Значения потери эффективности фэп	Концентрация примесей в материале (ppmw) в «солнечном» кремнии	
	Ti	Fe
2 %	0.07	2.5
5%	0.2	8
10 %	0.4	25

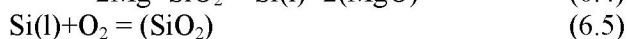
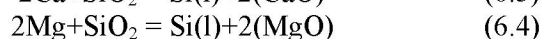
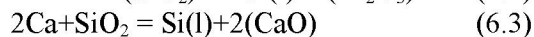
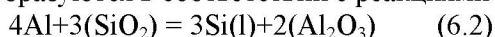
Таблица 6.2 Предельные значения ряда примесей для «солнечного» кремния

Элемент (ppmw и ат/см ³)					
O	C	B	P	As	Fe; Al; Cr; Ni; V; Cu; Zn
1	1	0.5	0.025	0.025	суммарная концентрация переходных металлов (5×10^{15}), (для каждого $< 5 \times 10^{13}$)
5×10^{16}	5×10^{16}	2.5×10^{16}	1.25×10^{15}	1.25×10^{15}	

Однако, как было отмечено [2,3, 5-16,], одним из достижений современной кремниевой фотовольтаики является использование компенсированного металлургического кремния (МК). Концентрация примесей в таком, «солнечном» качества МК должна удовлетворять следующим требованиям, содержание бора и фосфора не более 0.3 ppmw и 1 ppmw, соответственно, а суммарное содержание кальция, алюминия, железа и других примесей около 2 ppmw [6-8,12-15,17,18]. Кроме того следует также проводить измерения концентрации кислорода в образцах и бора в SOG-Si, так как контроль этой примеси необходим для прогноза деградации фэп под действием солнечного излучения. Очищение МК от примесей производят применением отлаженных в производстве «солнечного» кремния технологических процессов [2,3,6,17]. Так, удаление бора происходит при взаимодействии с водородом по реакции (6.1), который образуется при разложении влажного воздуха, на газообразные составляющие



Окисляемые примеси удаляются путём технологии извлечения шлака, состоящего из окислов этих примесей, которые образуются в соответствии с реакциями (6.2 – 6.5)



В принципе возможно уменьшить концентрацию Al и Ca до очень низких значений, но реакции окисления сопровождаются понижением температуры процесса с 1700°C до 1500°C, что крайне нежелательно, поэтому для предотвращения этого инициируется экзотермический процесс (6.5).

Как следует из изложенного, существует достаточно много параметров процесса, которыми объясняется минимальное и максимальное значение примесей в МК. Поэтому необходимо выбирать оптимальные условия. Как правило, МК с нижним пределом содержания примесей подвергаются дальнейшей очистке на втором этапе для достижения солнечного качества.

7. Методы получения «солнечного» кремния.

При переходе материалов из жидкого состояния в твёрдое, кристаллизации вещества, происходит уменьшение содержания примесей, которое зависит от коэффициента сегрегации. Значения этого коэффициента определяются как соотношение равновесной концентрации примесей в твёрдом и жидком состоянии вещества. Физический смысл процессов сегрегации (кристаллизации) заключается в том, что концентрация примесей, растворённых в жидком состоянии вещества больше, чем в твёрдом. Поэтому, например в кремнии, значения этого коэффициента для всех элементов меньше единицы, за исключением кислорода. Ясно, что в процессе кристаллизации труднее удаляются примеси с высоким коэффициентом сегрегации. Этот процесс носит название сегрегационная очистка материалов. Значения коэффициента сегрегации приведены в [2,3,5,7]. Наиболее трудно удаляемыми примесями при сегрегационной очистке

Схема процесса Elkem

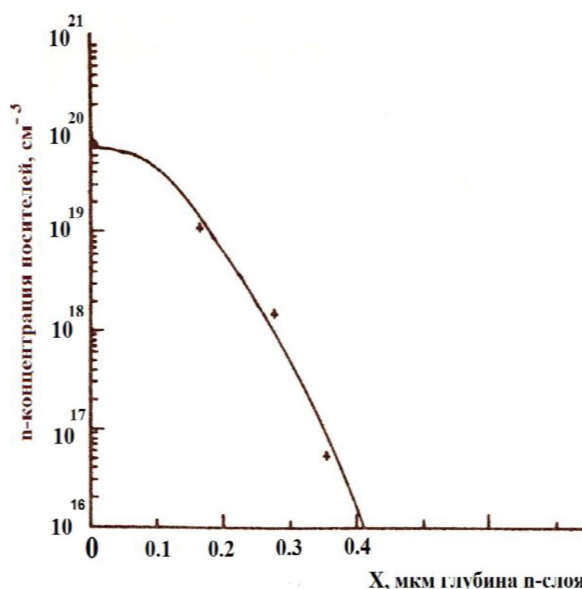


На втором этапе осуществляется гидрометаллургическая (кислотная) очистка, в результате происходит удаление фосфидов, алюминия, кальция, железа и заключительная направленная кристаллизация обеспечивает получение «солнечного кремния» (**SOG**) **второй генерации**, более чистой по содержанию фосфора, углерода и кислорода в сравнении с **SOG**, полученным другими металлургическими методами в Elkem, PhotoSil, SolSilc и CaliSolar (см. таблицу 7.1).

Таблица 7.1. SOG CPI - JACO

Major Impurity					Conductivity Type	Resistivity
B (PPMW)	P (PPMW)	C (PPMW)	O (PPMW)	Metals Impurity (PPMW)		
≤ 0.3	≤ 0.45	≤ 5.00	≤ 10.00	≤ 0.10	P type	$0.5\text{--}3.0\Omega \cdot \text{cm}$

8. Методы изготовления и эффективность (кпд) солнечных элементов.



8.1 Этапы изготовления ФЭП на моно и поликристаллическом Si.

Солнечные элементы были изготовлены по стандартной технологии включающей несколько этапов:

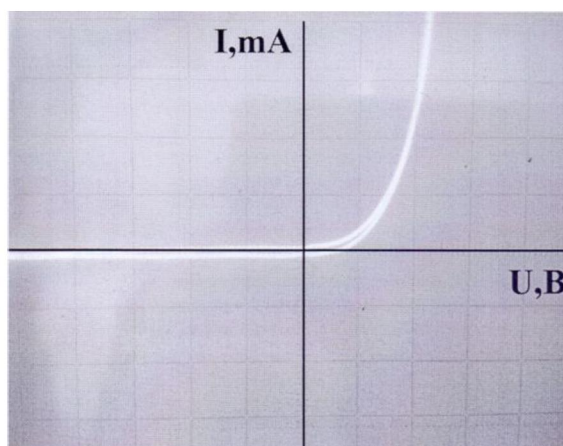
1. обработка пластин, текстурирование поверхности пластин.
2. создание p-n-перехода диффузией фосфора из газовой фазы.

Перед измерением концентрации носителей по глубине перехода, оксидный слой противотражающего покрытия была удалена в концентрированной плавиковой кислоте. После тщательной отмытки в деионизованной воде, p-n структура просушена на воздухе.

Затем при постепенного электрохимического травления в смеси HF: этоксиэтанол были измерены удельные сопротивления удаленных слоев p-слоя с помощью 4-х зондовым методом. При этом толщина оставшегося слоя фиксировалась сканирующим электронным микроскопом. На рис.8.1 показаны профиль концентрации фосфора от глубины перехода и таблица параметров удельного сопротивления, концентрации и химическое осаждение антиотражающего покрытия. металлизация, нанесение лицевых (серебро) и тыльных (алюминий) контактов, вжигание контактов.

Измерение кпд с использованием солнечного эмитатора.

	ρ , Ом·см	n , см ⁻³	x , мкм
1.	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{20}$	В начале 0,4
2.	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{19}$	0,25, после 5 с травл.
3.	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	0,22, после 5 с травл.
4.	0,6	$5,0 \cdot 10^{16}$	0,10, после 5 с травл.



Теневая вольтамперная характеристика ВАХ

8.2 Модуль состоящий из фэп, изготовленных из очищенного кремния Казисиликон, и вольт-амперная характеристика модуля.



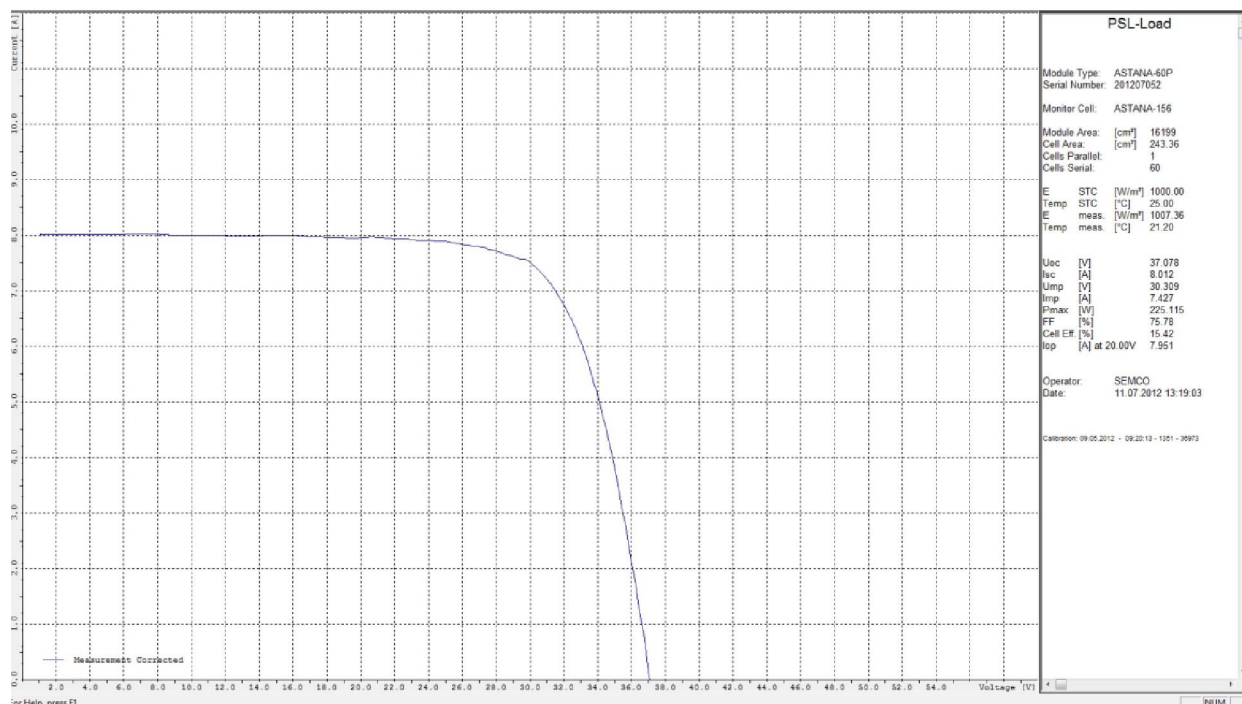


Рис. 8.2.1 Модуль и вольт-амперная характеристика модуля. Параметры модуля: КПД 15.42 %, состоит из 60 фэп (156*156 мм, толщиной 0.2 мм), диапазон изменения эффективности модулей 15.8-17.0%. Измерения выполнены в Semco Engineering.

Из приведённых данных видно, что полученные модули фэп имеют высокие значения коэффициента заполнения, а также достаточно высокую эффективность преобразования солнечной энергии, что говорит о соответствии и пригодности данного кремния для изготовления фэп, соответствующих мировым стандартам [19]. Исследования степени деградации фэп под воздействием освещения является очень важным для фэп, созданных на основе кремния р-типа, легированного бором. Данная деградация связана с формированием комплексов бор-кислород и междоузельных атомов переходных металлов, которые являются эффективными центрами рекомбинации для носителей заряда [20]. Таким образом формирование В-О комплексов приводит к значительному уменьшению времени жизни носителей заряда и соответственно к уменьшению КПД СЭ. Деградация СЭ под действием солнечного излучения составила 2.5%.

9. Заключение. Рассмотрены результаты НИР от получения металлургического кремния, очистки этого материала до «солнечного» качества, изготовления СЭ и создания панелей, т.е. научно-технического сопровождения основных этапов высокотехнологичного вертикально-интегрированного производства от материалов до современной элементной базы и панелей фотоэнергетических систем, введение в действие которого запланировано в гг Уштобе, Усть-каменогорске и Астане в течение 2015г.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Global Market Outlook, 2013-2017, EPIA, 2012. Implementation Plan for the Strategic Research Agenda of the European Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2009.
- [2] Pizzini S. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.01.016
- [3] PV Technology, Production and Cost, 2009 Forecast.
- [4] Johnston M., Barati M. Distribution of impurity elements in slag-silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 2085–2090.
- [5] PNOTON International, “Science & technology, cell production 2008 survey”, 2009, March, pp.170-206.
- [6] Lynn H., Bradford T., “Polysilicon: Supply, Demand and Implication for the PV Industry 2006, Report of Prometheus Institute for Sustainable Development” (см. также последующие публикации по данной и другим проблемам, <http://www.prometheus.org>).
- [7] Мукашев Б.Н., Бетекбаев А.А. «Металлургический кремний для фотоэнергетики», Вестник КазНУ, № 2, 2012, стр. 27-34
- [8] Weber E. “20 Years of Progress in Understanding the Role of Defects in PV Silicon, Including Recent Applications to UMG Silicon”, in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA;

- [9] Aulich H. "Solar-grade Silicon Production and Pricessing Technology" in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- [10] Saga T. "Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Application", NPG Asia Mater., 2010, 2, p.96.
- [11] Мукашев Б.Н., Бетекбаев А.А. «Полупроводниковая гелиоэнергетика: состояние и перспективы развития элементной базы», Вестник НАН РК, 2011, №1, стр.9-30
- [12] DeCeuster D. "High Efficiency Solar Cells: Promise and Realization", in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- [13] Peter K., Kopecek R., Soiland A., Enebakk E., "Future Potencial for SoG-Si Feedstock from Metallurgical Process Route", in Proceedings 23nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September, 2008, Valencia, Spain, p.947-950.
- [14] Wornes A., Ovrelid E., Raanes O., Greevligs B., Santeen S., Wiersma B., Talhgar H., "Direct Route for the Production of Solar-Grade Silicon from Metallurgical-Grade Silicon", in Proceedings 16th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules. Materials and Processes 2006, p. 42-49.
- [15] Kraem J., Einhaus R., Drevel B. et al. "Solar-grade Silicon Production and Processing Technology", in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- [16] Wyers P. , "PV Road Map and Prospects for Silicon Technology", presentation at 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2007, Milan, Italy, 3-7 September, plenary paper
- [17] Ceccaroli B. and Lohne B. "Solar Grade Silicon Feedstock", in [8], see also Elkem Solar, Metallurgical Solar Silicon, Third Silicon Conference, Munich, 2006.
- [18] JACO, Green Silicon, Compony introduction, april, 2013.
- [19] Flossman W. Electrical characterization of photovoltaic materials and solar cells, Global Solar Technology, 2009, , № 2, pp 30-41.
- [20] MacDonald, et al. "Light Induced Boron-Oxygen Defect Generation In Compensated p-Type Czochralski Silicon", J. Appl. Phys., v.105, p. 093704, 2009.

REFERENCES

- [1] Global Market Outlook, 2013-2017, EPIA, 2012. *Implementation Plan for the Strategic Research Agenda of the European Photovoltaic Technology Platform*, European Communities, 2009.
- [2] Pizzini S. *Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaic*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.01.016
- [3] *PV Technology, Production and Cost*, 2009 Forecast.
- [4] Johnston M., Barati M. *Distribution of impurity elements in slag-silicon equilibria for oxidative refining of metallurgical silicon for solar cell applications*, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 2085-2090.
- [5] PNONT International, "Science & technology, cell production 2008 survey", 2009, March, pp.170-206.
- [6] Lynn H., Bradford T., "Polysilicon: Supply, Demand and Implication for the PV Industry 2006, Report of Prometheus Institute for Sustainable Development" (см. также последующие публикации по данной и другим проблемам, <http://www.prometheus.org>).
- [7] Mukhashev B.N., Betekbaev A.A. "The metallurgical silicon for photovoltaics", Bulletin of KazNU, № 2, 2012, pp. 27-34. (in Russ.).
- [8] Weber E. "20 Years of Progress in Understanding the Role of Defects in PV Silicon, Including Recent Applications to UMG Silicon", in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA;
- [9] Aulich H. "Solar-grade Silicon Production and Pricessing Technology" in: *Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- [10] Saga T. "Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Application", NPG Asia Mater., 2010, 2, p.96.
- [11] Mukhashev B.N., Betekbaev A.A. "Semiconductor Solar energy: state and prospects of development of the element base," Bulletin of NAS RK, 2011, №1, p.9-30. (in Russ.).
- [12] DeCeuster D. "High Efficiency Solar Cells: Promise and Realization", in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- [13] Peter K., Kopecek R., Soiland A., Enebakk E., "Future Potencial for SoG-Si Feedstock from Metallurgical Process Route", in Proceedings 23nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September, 2008, Valencia, Spain, p.947-950.
- [14] Wornes A., Ovrelid E., Raanes O., Greevligs B., Santeen S., Wiersma B., Talhgar H., "Direct Route for the Production of Solar-Grade Silicon from Metallurgical-Grade Silicon", in Proceedings 16th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules. Materials and Processes 2006, p. 42-49.
- [15] Kraem J., Einhaus R., Drevel B. et al. "Solar-grade Silicon Production and Processing Technology", in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- [16] Wyers P. "PV Road Map and Prospects for Silicon Technology", presentation at 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2007, Milan, Italy, 3-7 September, plenary paper
- [17] Ceccaroli B. and Lohne B. "Solar Grade Silicon Feedstock", in [8], see also Elkem Solar, Metallurgical Solar Silicon, Third Silicon Conference, Munich, 2006.
- [18] JACO, Green Silicon, Compony introduction, april, 2013.
- [19] Flossman W. *Electrical characterization of photovoltaic materials and solar cells*, Global Solar Technology, 2009, , № 2, pp 30-41.
- [20] MacDonald, et al. "Light Induced Boron-Oxygen Defect Generation In Compensated p-Type Czochralski Silicon", J. Appl. Phys., v.105, p. 093704, 2009.

Поступила 15.05.2015 г.