

Б. Н. Мукашев¹, А. А. Бетекбаев², Д. А. Калыгулов²,

И. Пеллегрин³, Д.м. Скаков⁴, Т.с. Турмагамбетов⁵

(1Физико-технический институт, г. Алматы, Казахстан; 2АО «НАК «Казатомпром»;

3SEMCO Engineering,France; 4ТОО «Казсилекон»; 5INES, CEA, France

Проект KazPV: вертикально–интегрированное производство фотоэнергетических систем в Казахстане (от переработки кварцевого сырья до производства высокотехнологической продукции)

Аннотация

Разработаны методы очистки металлургического кремния «Kazsilicon», производство которого осуществляется карботермическим методом, т.е. путем восстановления высокочистого сарыкольского кварца углеродом. Данные технологии являются основой для создания промышленных производств материалов, солнечных элементов, панелей и фотоэлектрических станций. С использованием этих технологий получен кремний «солнечного» качества, на основе которого изготовлены солнечные элементы с КПД 15.8 - 17.1%. Панели солнечных элементов составили первую в Казахстане солнечную электростанцию «AstanaSolar» мощностью 250 кВт, которая была введена в действие 25 декабря 2012 г.

Ключевые слова: очистка, кремний, солнечный.

Тірек сөздер: тазалау, кремний, күндік,

Keywords: purification, silicon, solar.

1. Введение

Краткая справка о проекте KazPV. В октябре 2010 г. во время визита президента Казахстана Н. А. Назарбаева во Францию между президентами двух стран была достигнута принципиальная договоренность об организации в Казахстане на основе Сарыкольского месторождения высокочистого кварца промышленного производства кремниевых фотоэлектрических станций. Выполнение проекта было поручено АО НАК Казатомпром и Комиссариату по атомной энергии и альтернативным источникам энергии Франции. Базовый материал кремний должен производиться по карботермической технологии на предприятии «Kazsilicon» в г. Уштобе, а выпуск солнечных элементов и сборка панелей

на заводах «AstanaSolar», в гг. Усть – Каменогорске и Астане, соответственно. Все основные производственные мощности должны быть введены в действие в 2015г. Результаты, приведённые в данной статье, показывают, как происходит выполнение основных этапов проекта.

Полупроводниковые материалы для фотоэнергетики. Общая схема процесса получения фотоэлектрических станций, состоящих из панелей солнечных элементов, которые также называют фотоэлектрическими преобразователями солнечной энергии в электрическую (фэп), показана на рис. 1.1 [1]

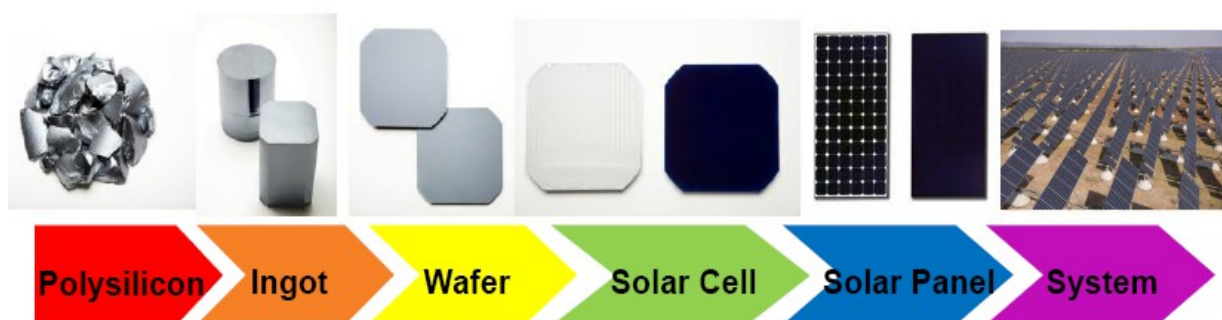


Рисунок 1.1 – Этапы получения фотоэлектрических станций, см. текст [1]

Поликристаллический кремний различной чистоты является основным материалом для создания приборов современной электроники, микроэлектроники и фотоэнергетики. Существуют различные технологии получения электронного (EG) и «солнечного» кремния (SOG-Si), однако во всех случаях исходным материалом для технологических переделов является металлургический кремний (MG). Одним из достижений полупроводникового материаловедения является разработка окисно-плазменных и окисидных технологий очистки MG и получения SOG-Si. Чистота SOG-Si составляет 99.9999 %– 6N, а EG – 9N [2-6]. Оптимальное содержание бора, В и фосфора, Р в «солнечном» кремнии составляет $B \leq 0.3 \text{ ppmw}$ и $P \leq 0.6 \text{ ppmw}$, соответственно, ppmw – одна часть на миллион, например, микрограмм на грамм. Материал является компенсированным, поскольку содержит легирующие примеси бора и фосфора, одновременно. Контроль концентрации этих примесей осуществляется методом измерения плотности носителей заряда в образцах компенсированного кремния при различных температурах. Расчётные зависимости, описывающие изменения концентрации носителей заряда от температуры зависят от концентрации примесей, поэтому посредством фитирования экспериментальных данных с расчётными определяются концентрации бора и фосфора в SOG-Si. Междухолловскими и спектроскопическими (GDMS) методами измерений наблюдается хорошее соответствие [5].

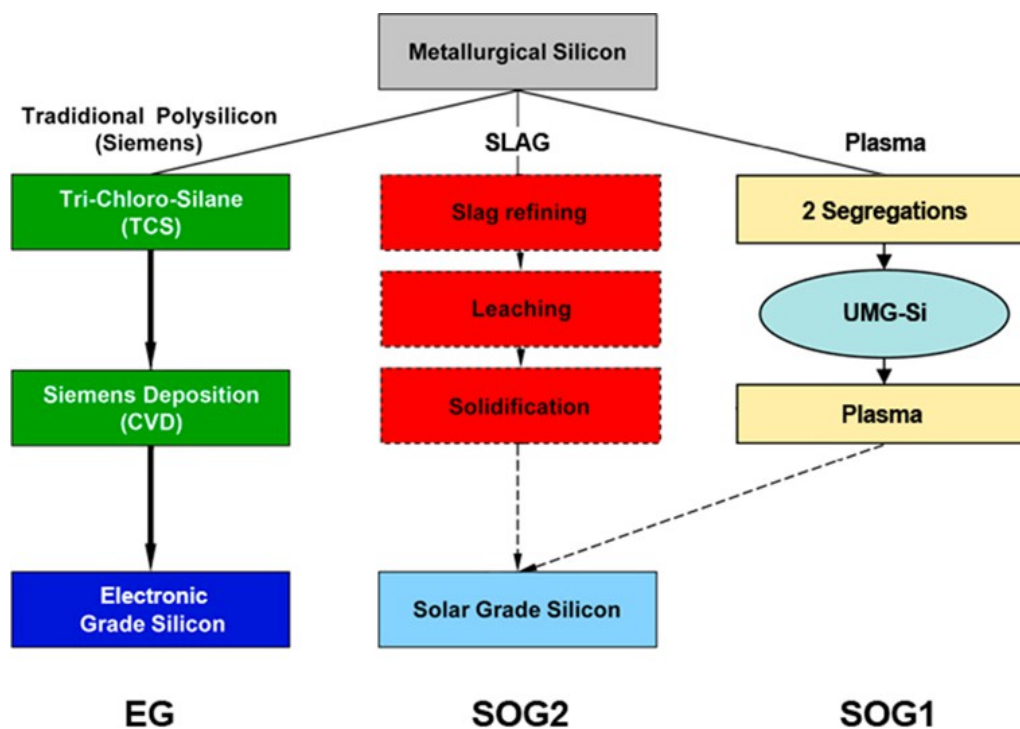


Рисунок 1.2 – Различные методы получения электронного (химический, Сименс-процесс [2])

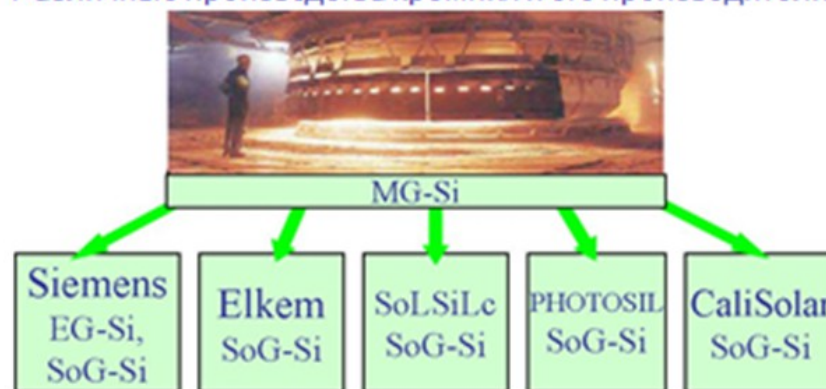
и «солнечного» кремния (шлаковые [3,4] и сегрегационно – плазменный методы [5].

Рисунок взят из презентации Y. Pellegrini приведён в обзоре [7]

На рис. 1.2 и 1.3 показаны существующие различные технологии получения полупроводникового электронного и «солнечного» кремния. Следует отметить, что если в 2007 году доминировали два химических процесса: трихлорсилановый (Сименс-процесс) и моносилановый (Юнион Карбайд, США), которые производили ~76% и ~21% полупроводникового кремния, соответственно, то начиная с 2012 г. запланировано увеличение доли «солнечного» кремния, производимого металлургическими методами.

Эти технологии полностью исключают использование хлорсиланов и основаны на совершенствовании метода карботермического восстановления кремния из диоксида кремния. Достижение необходимой чистоты кремния осуществляется путём использования высокочистых исходных веществ: кварца и углерода с последующим применением металлургических и химико-металлургических переделов.

Различные производства кремния и его производители



| Процесс | Siemens Vapor deposition | Elkem SoG-Si | SoLSiLc SoG-Si | PHOTOSIL SoG-Si | CaliSolar SoG-Si |
|--------------------------------|---|---|-------------------|--------------------|---------------------|
| Чистота | 99,9999999 % (9N) | 99,9999 % (6N) | | | |
| Содержание бора (ppm) | < 0,1 | ~ < 0,3 | | | |
| Содержание фосфора (ppm) | < 0,1 | ~ < 0,6 (1) | | | |
| Энергопотребление (kW/h kg) | 110 | ~ 15-25 | | | |
| Стоимость завода на 1000 т/год | \$120 000 000 USD | \$20 000 000 USD – CaliSolar. По другим технологиям затраты больше \$30 000 000 USD (требует уточнения) | | | |
| Площадь завода | 49 000 м² | 5 000 м² | | | |
| Время запуска завода | 2-3,5 года | 6-9 месяцев | | | |
| Влияние на экологию | Существенное – требует специальных мер безопасности | Незначительное – низкотемпературные процессы | | | |

Рисунок 1.3 – Разработчики технологий и производители электронного (EG) и «солнечного» кремния (SOG-Si) [7]

В отличие от химических (хлорсилановых), металлургические технологии обладают существенно меньшим расходом электроэнергии (в 4 раза) на кг производимого кремния [6,7] и более благоприятны с точки зрения экологии. Кроме того, если использование химических 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 ~ 35 – 40 % от стоимости ФЭП. Поэтому и планируется в краткий период увеличение производства «солнечного» кремния металлургическими методами, а их развитию и широкомасштабному использованию уделяется большое внимание. Так, например, после компании Elkem (Норвегия), Waker (Германия), PhotoSil (Франция), SolSilc (Голландия), CaliSolar (США), CPI (США) и SEMCOENGINEERING (Франция) реализовали пилотные и/или промышленные проекты получения UMGi и SOG. Общая схема металлургического процесса, разработанного компанией Elkem и, который совершенствуется другими производителями UMGi и SOG показана на рис. 1.4.

Технологическая схема металлургического (шлакового) процесса производства солнечного кремния, разработанного компанией Elkem (2003г.). Солнечные элементы, изготовленные на основе этих материалов, имеют КПД до 16% и выше.

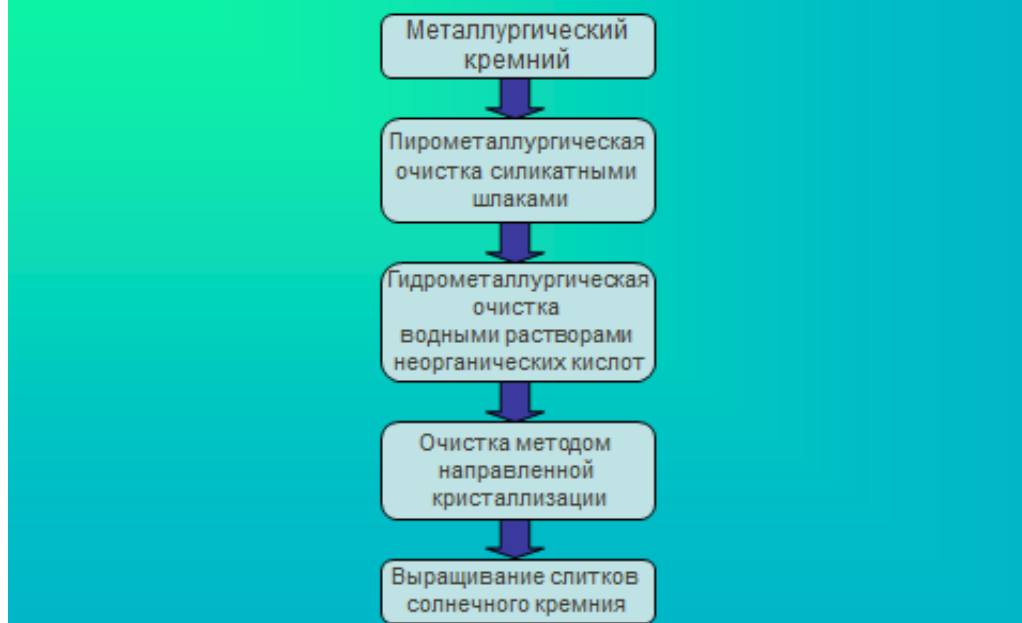


Рисунок 1.4 – Схема получения UMG и SOG, металлургическим методом

В то же время для удовлетворения сильно возрастающего мирового рынка фотоэнергетики, которое даже в кризисные 2010-2011 гг. в среднем составляло 10-11%, были разработаны технологии получения тонкоплёночных фэп на основе аморфного кремния (a-Si) и полупроводниковых соединений (CdTe, CIS). Поэтому использование «солнечного» кремния (SOG-Si), начиная с 2011 г., уменьшается с 90% в 2006 г. до 75% в 2011-2013 гг. (см. рис. 1.5). Однако фэп на кремниевых пластинах сохраняют доминирующее положение в фотоэнергетике до тех пор [2], пока не станут конкурентно-способными тонкоплёночные фэп на основе a-Si и полупроводниковых соединений, поскольку стоимость фэпна – основа этих материалов – остаётся достаточно высокой.

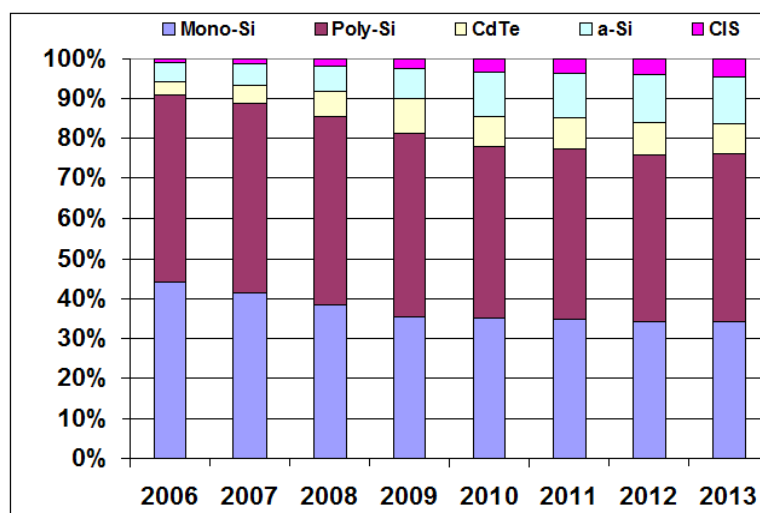


Рисунок 1.5 – Распределение использования различных материалов в фотовольтаике [2-5], где a-Si – аморфный кремний, CdTe – теллурид кадмия, CIS – медь-индий-сера

2. Metallurgical silicon and technologies for the production of «solar» silicon for photovoltaics

Depending on the concentration of impurities in silicon, this material is called metallurgical, «solar» or electronic. Values of these concentrations are given in Table 2.1 [4,7,8]. However, the commercial offers and prices are indicative, i.e. the situation on the market is very dynamic and these parameters are difficult to forecast.

Table 2.1 – Maximum content of impurities in different silicon

| Сорт кремния | Содержание, % | ТМ1 | Примечание |
|----------------------------------|---|------------------|--|
| EG-Si Электронный кремний | 99.999999 % - 9N 99.99999999 % - 11N Бора (B) менее 1 ppbw ² и фосфора (P) менее 5 ppbw | 1 ppbw 1 pptw | Ограниченное предложение |
| SOG-Si «солнечный» кремний | 99.9999 % - 6N B < 0.3 ppmw ³ и P < 0.6 ppmw | 1 ppmw | Ограниченное предложение (poly-Si) |

| | | | |
|--|--|------------|-----------------------------------|
| UMG-Si | | | |
| UMG-Si Высокочистый металлургический кремний | 99.9 % - 3N B <1 ppmw и P <5ppmw | 1000ppmw | Доступен по цене \$(6-8)/Кг |
| MG-Si Металлургический кремний | 98.5-99 % | >10000ppmw | Доступен по цене \$3/Кг |
| 1 – ТМІ – примеси переходных металлов; 2 – ppb – одна часть на миллиард; 3 – ppm – одна часть на миллион | | | |

2.1 Metallurgical silicon (MK). MK Kazsilikon

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. 2.1) [2,5-7].

В промышленных процессах Elkem и других крупных производителей МК используется дуговая, электрическая печь с графитовыми электродами, схематически показанная на рис. 2.1. Размеры печи составляют от 3.5 м до 10 м в диаметре в зависимости от производительности и потребляемой мощности 1-2 МВатт до 40 Мватт и выше [6]. 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.

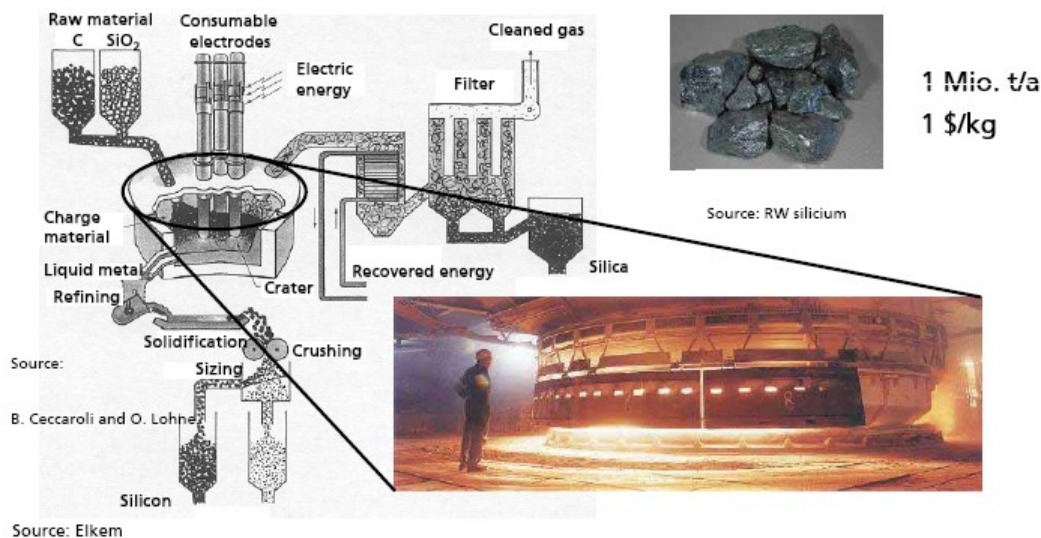
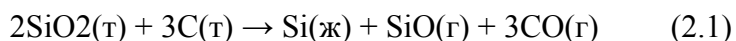
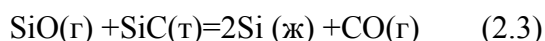


Рисунок – 2.1 Схема процесса производства МК в соответствии с реакцией (2.1)[9], см. текст

В соответствии с распределением температуры объём печи разделяется на нижнюю, горячую зону с температурой 1900 – 2100°С и верхнюю зону, температура в которой ~ 1900°С. Жидкий кремний образуется в нижней зоне, а реакция 2.1 является основной реакцией карботермического процесса.



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) создают в матрице SiO₂(т,ж) благоприятные условия для осуществления реакции (2.4), 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, поступает 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.

Канадская компания В?ancourSiliconInc., расположенная в Квебеке и производящая около 48000 тонн МК в год, для получения 1т МК на современной карботермической печи производительностью 1.2т МК в час использует 2.5т кварца, 1.1т кокса и 1.5т древесной стружки, а также 10-11 МВатт/час электроэнергии [2,3,10-18].

МК Казсилекон. Допустимые пределы содержания примесей в коммерческом металлургическом кремнии приведены в различных источниках [2-7,10,14-18]. Стоимость материала и область его использования, металлургическая или полупроводниковая отрасли промышленности зависят от чистоты МК [1-3,5]. В производстве МК на

отечественном предприятии Казсилекон используется печь производства КНР. Данные по расходу исходных материалов (сырья) в производстве МК с использованием этой печи приведены в [7,12] и, в целом, за исключением электроэнергии, практически соответствуют канадским показателям производства МК, компании B?cancourSiliconInc. [3,5,6].

Таблица 2.2 – Характеристики коммерческого металлургического кремния[6].

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|--------|------|------|------|-----|------|-----|-----|----|-----|
| Элемент | O | Fe | Al | Ca | C | Mg | Ti | Mn | V | B | P |
| Нижний предел (1) (ppm) | 100 | 300 | 300 | 20 | 50 | 5 | 100 | 10 | 1 | 5 | 5 |
| Верхний предел (2) (ppm) | 5000 | 25 000 | 5000 | 2000 | 1500 | 200 | 1000 | 300 | 300 | 70 | 100 |
| Элемент | Cu | Cr | Ni | Zr | Mo | | | | | | |
| (1) (ppm) | 5 | 5 | 10 | 5 | 1 | | | | | | |
| (2) (ppm) | 100 | 150 | 100 | 300 | 10 | | | | | | |

Таблица 2.3 – Технические характеристики печи Казсилекон по производству металлургического кремния, мощностью 9600 КВатт (печь открытого типа, круглая, производства КНР)

| №п/п | Наименование | Измерение | Кол-во |
|------|--|-----------|------------|
| 1. | Мощность печи | кВт | 9600 |
| 2. | Диаметр графитированных электродов (производства КНР) | мм | 610 |
| 3. | Количество электродов | шт | 3 |
| 4. | Диаметр распада электродов | мм | 1620(1850) |
| 5. | Диаметр ванны печи | мм | 4200 |
| 6. | Глубина ванны печи | мм | 1750 |
| 7. | Суточная производительность | т | 15 |

| | | | |
|-----|---|------|------------------------------------|
| 8. | Годовая производительность | т | 5000 |
| 9. | Проектный расход электрической энергии на 1т кремния | кВт | 12500 |
| 10. | Проектный расход кварца на 1 т готовой продукции | т | 2,7 |
| 11. | Качество кремния после рафинирования: при работе с использованием длиннопламенного Шубаркульского угля при работе на древесном угле (произв-во Россия, Марка А) | % Si | 99,3-99,6% Si 99,6-99,9% Si |

Таблица 2.4 – Расход сырья (т), электроэнергии(кВт) для производства 1 т кремния для печи мощностью 9,6 МВт (печь Казсилекон)

| № п/п | Наименование сырья | Расход сырья и электроэнергии | |
|----------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | I MG-Si 99.3 – 99.6 % | II MG-Si 99.6 – 99.9 % |
| 1 | Кварц | 2,7 т | 2,7 т |
| 2 | Древесный уголь | 0,4 т | 1,35 т |
| 3 | Нефтекокс | 0,3 т | 0,3 т |
| 4 | Длиннопламенный уголь | 0,7 т | - |
| 5 | Древесная щепа | 0,7 т | - |
| 6 | Электроды | 0,113 т | 0,113 т |
| 7 | Электроэнергия | 12 500 кВт | 12 500 кВт |

I – вариант технологии для выпуска металлургического кремния качества 99,3% - 99,6%

II – вариант технологии для выпуска металлургического кремния повышенного качества 99,6% - 99,9%

3. «Солнечный» кремний. Требования к содержанию примесей

В 1880 г. 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 (рис. 3.1). Дальнейшие многочисленные исследования позволили не только подтвердить данные Дэвиса, но и сделать вывод о том, что из наиболее распространенных примесей, содержащихся в этом материале, наиболее нежелательными с точки зрения их влияния на эффективность преобразования фэп являются атомы алюминия, железа и титана [3-6]. 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.

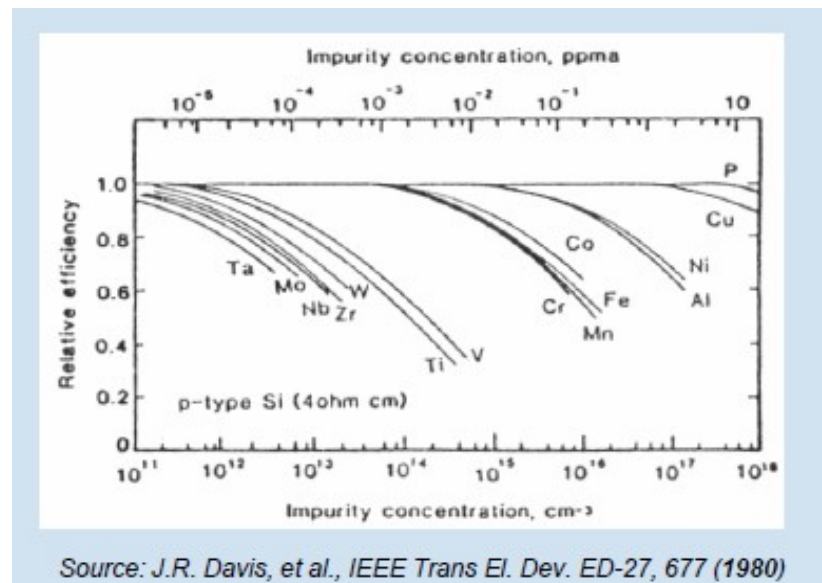


Рисунок – 3.1 Влияние металлических примесей на эффективность фэп[3-6]

В таблице 3.1 приведены данные по уменьшению эффективности СЭ от концентрации этих примесей, а в таблице 3.2 указаны предельно допустимые значения для ряда примесей в «солнечном» кристаллическом кремнии. Данные, приведённые в этих таблицах, до настоящего времени сохраняют свою актуальность для СЭ, изготовленных на моно- и поли - кристаллических материалах.

Таблица 3.1 – Уменьшение эффективности фэп от концентрации примеси[4,7]

| 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 |

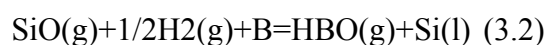
Таблица 3.2 – Предельные значения ряда примесей для «солнечного» кремния[4,7]

| Элемент (ppmw и ат/см ³) | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| О | С | В | Р | As | Fe; Al; Cr; Ni; V; Cu; Zn |
| 1 | 1 | 0.5 | 0.025 | 0.025 | суммарная концентрация переходных металлов (5x10 ¹⁵), (для каждого < 5x10 ¹³) |
| 5x10 ¹⁶ | 5x10 ¹⁶ | 2.5x10 ¹⁶ | 1.25x10 ¹⁵ | 1.25x10 ¹⁵ | |

Однако, как было отмечено в главе 1, одним из достижений современной кремниевой фотовольтаики является использование компенсированного металлургического кремния (МК). Концентрация примесей в таком «солнечном» качестве 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 [3,5,6,8-18]. Отметим, что 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.

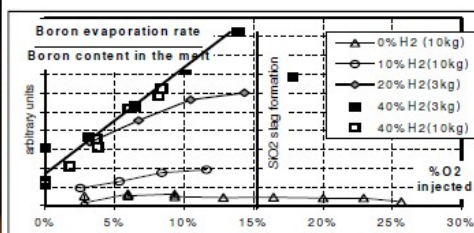
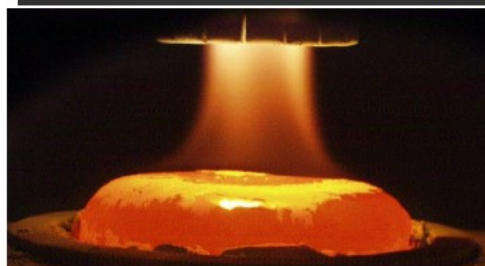
Удаление бора происходит при взаимодействии с водородом по реакции (3.1), который образуется при разложении влажного воздуха, на газообразные составляющие.

Схематически этот процесс показан на рис. 3.2.

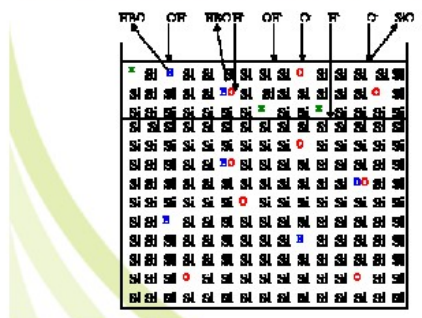


Plasma purification for B removal

Kawasaki JFE Steel Japan / Photosil France



Boron evaporation : Gas analysis by ICP-OES
C. Alemany, 2003



The main reactive species are :
H[°], O[°], OH[°]

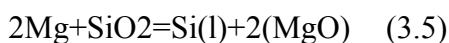
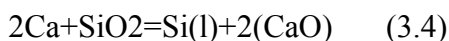
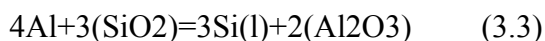
The reaction occurs at the top limit layer :

The two main reactions are :
(1) B + OH[°] → BOH[°] → HBO
(2) « BO » + H[°] → HBO

There is also BO formation
(3) B + O[°] → BO

Рисунок – 3.2. Схематическое представление процессов удаления атомов бора из кремния.
Рис. из презентации E. Weber [8]. Авторы благодарны E. Weber за разрешение на использование слайда

Окисляемые примеси удаляются путём достаточно хорошо отлаженной технологии извлечения шлака, состоящего из окислов этих примесей, которые образуются в соответствии с реакциями (3.3 – 3.5)[17].



В принципе возможно уменьшить концентрацию Al₂O₃ 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 (3.6).

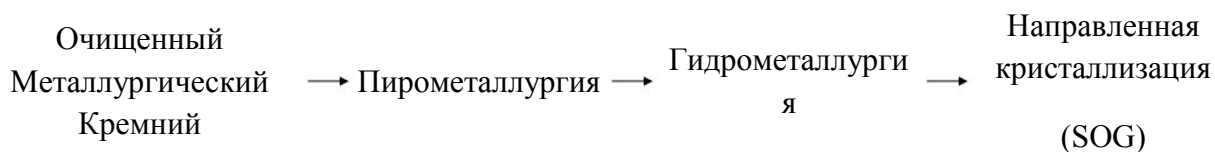
Как следует из изложенного, существует достаточно много параметров процесса, которыми объясняется минимальное и максимальное значение примесей в МК. Поэтому необходимо выбирать оптимальные условия. Как правило, МК с нижним пределом содержания примесей подвергаются дальнейшей очистке на втором этапе для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

4. 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, значения этого коэффициента в кремнии 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 [2-6]. Наиболее трудно удаляемыми примесями при сегрегационной очистке кремния являются бор и фосфор, для которых величина этого коэффициента составляет 0.8 и 0.35, соответственно. Поэтому содержание этих примесей в исходных веществах карботермического процесса должно быть как можно меньше.

Получаемый на карботермических печах МК очищается до (2-4) ppmw по содержанию бора до 10 ppmw по содержанию фосфора и около 2 – 20 ppmw по суммарному содержанию металлов, углерода и кислорода, т. е. до качества соответствующего очищенному МК, или UMG, как принято в международной классификации. Содержание этих примесей контролируется длительностью процесса. На ряду с сегрегационной очисткой, как было отмечено в главе 1 разработаны химические, хлорсилановые методы, а компанией Elkem предложена пирометаллургическая (шлаковая) технология для получения UMG и SOG, которая реализована в промышленном масштабе. Рядом компаний PhotoSil, SolSilc и CaliSolar разработаны, предложены и осваиваются промышленные варианты технологий получения UMG и SOG.

Общая схема металлургического процесса Elkem



В результате проведения шлаковой и гидрометаллургической (кислотная) очистки происходит удаление алюминия, кальция, железа, фосфидов, а заключительная направленная кристаллизация обеспечивает получение «солнечного кремния» (SOG).

5. Методы изготовления и эффективность (кпд) солнечных элементов

5.1 Этапы изготовления ФЭП на моно- и поликристаллическом Si:

плазменная обработка пластин, текстурирование поверхности пластин;

создание легированных слоёв диффузией фосфора и бора;

плазмо-химическое осаждение антиотражающего покрытия; создание оксидных слоёв в атмосфере сухого и влажного кислорода, отжиг пластин для снятия напряжений; металлизация, нанесение лицевых (серебро) и тыльных (алюминий) контактов, вжигание контактов;

измерение КПД с использованием солнечного эмитатора.

5.2 Вольт-амперная характеристика фэп.

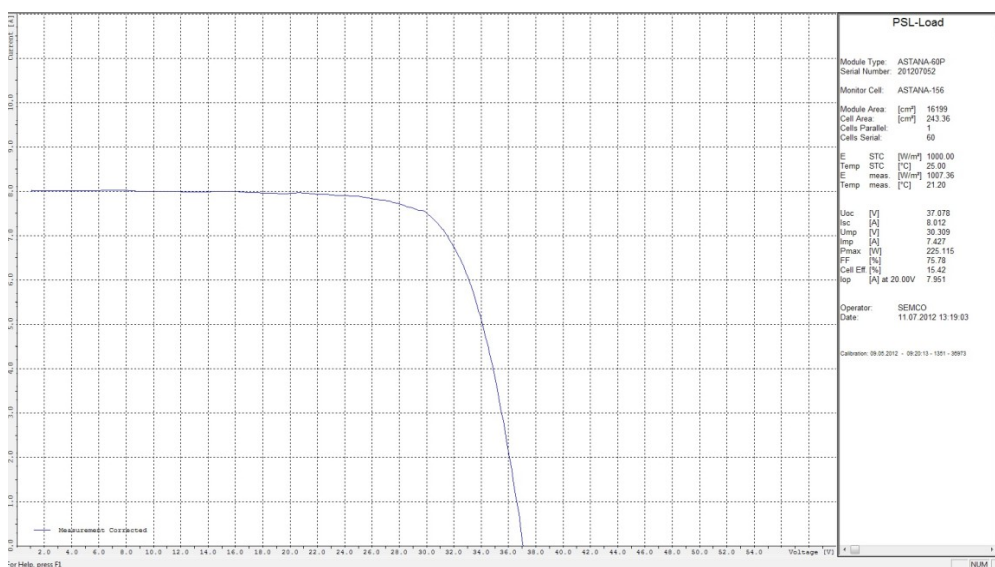


Рисунок 5.1 – Характеристика фэп с КПД 16,6 % (размер фэп 156*156 мм, толщина 0.2 мм)

Концентрации бора и фосфора в пластине кремния перед созданием фэп:

бор (0.17-0.19) ppmw, фосфор (0.37-0.39) ppmw.

Напряжение холостого хода фэп

$U_{xx} (V_{oc}) - 0.618 \text{ V.}$

Ток короткого замыкания

$I_{кз} (I_{sc}) - 8.51 \text{ A.}$

Максимальная мощность

$P - 3.99 \text{ Вт.}$

Коэффициент заполнения

FF - 79.1 %.

Деградация под действием солнечного излучения 2.5%.

6. Расчёт распределения электрических параметров по длине слитка для солнечных элементов с КПД – от 15,8 до 17,1%.

Удельное сопротивление кремния является одним из важных параметров. По удельному сопротивлению можно рассчитать количество легирующей примеси и подвижность носителей заряда. Также удельное сопротивление является одним из критериев при отборе пластин кремния для использования в качестве исходного материала для создания фэп.

Требования к кремнию по данному параметру составляют порядка 1 Ом*см.

Для контроля изменения удельного сопротивления на пластинах по высоте проводились измерения четырехзондовым методом. С целью анализа и сравнения, сопротивление также рассчитывалось с использованием значений концентрации бора по уравнению Шейла [3-6]. Кроме того, в ряде случаев величина удельного сопротивления контролировалась путём проведения холловских измерений.

Уравнение Шейла дает возможность рассчитать изменение концентрации примеси по высоте слитка:

$$C_{\text{кристалл}} = k \cdot C_0(1 - g)^{k-1}, \quad (6.1)$$

где: $C_{\text{кристалл}}$ – концентрация примеси в закристаллизовавшейся фракции, k – эффективный коэффициент сегрегации примеси, C_0 – исходная концентрация примеси в расплаве, g – кристаллизовавшаяся фракция.

В процессе расчетов распределения эффективной концентраций бора и фосфора по высоте слитка было принято следующие допущения, соответствующие технологии процесса:

- 1) 17,1% - КПД СЭ, сделанных из первых пластин (начало кристаллизации, меньше металлических примесей больше КПД;
- 2) 16,6% - КПД СЭ из середины слитка;
- 3) 15,8% - КПД СЭ для пластин, соответствующих завершению кристаллизации.

Данные расчётов приведены в таблице 6.1.

Выделенные желтым строки показывает соответствие высоты слитка к фэп. 10% для фэп с КПД 17,1; 40% для фэп с КПД 16,6; 70% для СЭ с КПД 15,8.

Расчетные данные достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными измерениями. Коэффициенты сегрегации, используемые для расчета изменения концентрации бора для обоих кристаллов практически идентичны (в пределах ошибки).

Таблица 6.1 – Результаты расчетов

| % | B | | P | | Na-Nd | μ | P |
|----|---------|-------------------|---------|-------------------|----------|--------|-------|
| | C, ppmw | A/cm ³ | C, ppmw | A/cm ³ | | | |
| 0 | 0.164 | 2.13E+16 | 0.263 | 1.19E+16 | 9.39E+15 | 389.69 | 1.71 |
| 2 | 0.165 | 2.14E+16 | 0.266 | 1.2E+16 | 9.32E+15 | 389.36 | 1.72 |
| 4 | 0.165 | 2.15E+16 | 0.270 | 1.22E+16 | 9.25E+15 | 389.01 | 1.74 |
| 6 | 0.166 | 2.16E+16 | 0.273 | 1.24E+16 | 9.17E+15 | 388.65 | 1.75 |
| % | B | | P | | Na-Nd | μ | P |
| | C, ppmw | A/cm ³ | C, ppmw | A/cm ³ | | | |
| 8 | 0.167 | 2.16E+16 | 0.277 | 1.26E+16 | 9.09E+15 | 388.29 | 1.77 |
| 10 | 0.167 | 2.17E+16 | 0.281 | 1.27E+16 | 9.00E+15 | 387.91 | 1.79 |
| 14 | 0.169 | 2.19E+16 | 0.290 | 1.31E+16 | 8.82E+15 | 387.12 | 1.83 |
| 20 | 0.171 | 2.23E+16 | 0.303 | 1.37E+16 | 8.51E+15 | 385.85 | 1.90 |
| 24 | 0.173 | 2.25E+16 | 0.314 | 1.42E+16 | 8.27E+15 | 384.94 | 1.96 |
| 30 | 0.176 | 2.29E+16 | 0.331 | 1.5E+16 | 7.87E+15 | 383.45 | 2.07 |
| 34 | 0.178 | 2.31E+16 | 0.344 | 1.56E+16 | 7.55E+15 | 382.36 | 2.16 |
| 40 | 0.182 | 2.36E+16 | 0.366 | 1.66E+16 | 7.00E+15 | 380.56 | 2.35 |
| 44 | 0.184 | 2.39E+16 | 0.383 | 1.73E+16 | 6.57E+15 | 379.23 | 2.51 |
| 50 | 0.188 | 2.45E+16 | 0.412 | 1.87E+16 | 5.79E+15 | 376.99 | 2.86 |
| 54 | 0.192 | 2.49E+16 | 0.435 | 1.97E+16 | 5.16E+15 | 375.29 | 3.23 |
| 60 | 0.197 | 2.56E+16 | 0.476 | 2.16E+16 | 3.99E+15 | 372.38 | 4.20 |
| 64 | 0.201 | 2.61E+16 | 0.510 | 2.31E+16 | 3.01E+15 | 370.11 | 5.61 |
| 68 | 0.206 | 2.67E+16 | 0.551 | 2.49E+16 | 1.79E+15 | 367.49 | 9.48 |
| 70 | 0.209 | 2.71E+16 | 0.574 | 2.6E+16 | 1.07E+15 | 366.03 | 15.92 |
| 80 | 0.226 | 2.94E+16 | 0.747 | 3.39E+16 | - | 846.25 | 1.65 |
| 85 | 0.240 | 3.11E+16 | 0.901 | 4.08E+16 | - | 816.84 | 0.79 |

| | | | | | | | |
|------------|--------|----------|------------|----------|---------------|--------|------|
| 90 | 0.260 | 3.37E+16 | 1.173 | 5.31E+16 | - 1.94E+16 | 773.43 | 0.42 |
| 95 | 0.299 | 3.88E+16 | 1.840 | 8.34E+16 | - 4.46E+16 | 694.92 | 0.20 |
| 99.9999999 | 10.348 | 1.34E+18 | 185835.772 | 8.42E+21 | - 8.42E+21 | 61.05 | 0.00 |

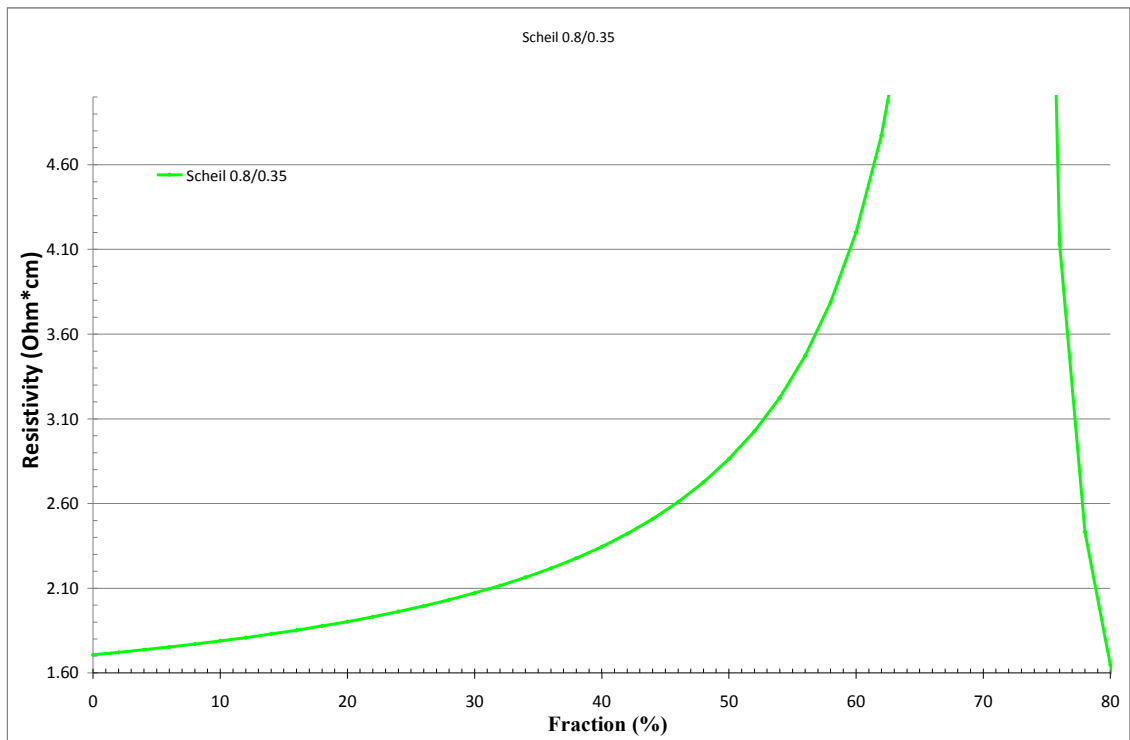


Рисунок 6.1 – Расчётные данные изменения сопротивления по высоте слитка

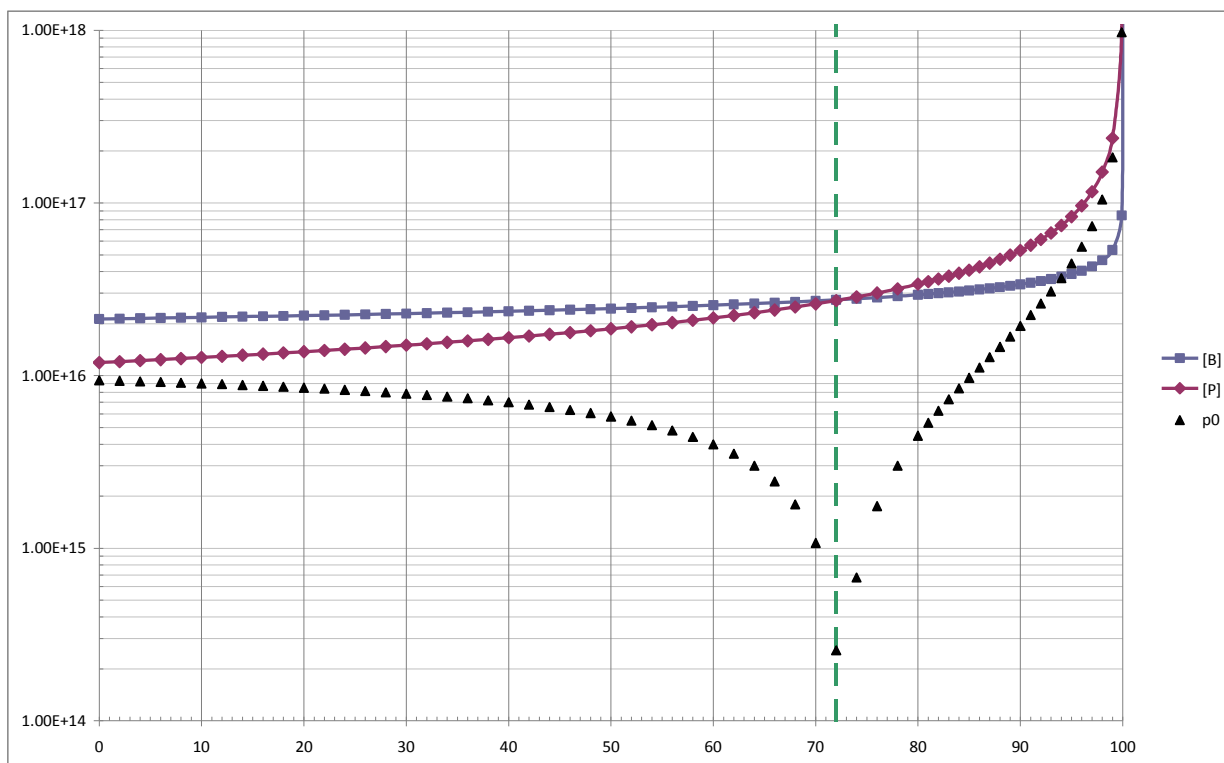


Рисунок 6.2 – Расчётные данные изменения концентраций бора, фосфора и эффективной концентрации носителей по высоте слитка

В таблице 6.2 приведены расчётные данные по времени жизни и длине диффузии. Для расчётной модели фэп использованы стандартные характеристики мультикристаллического кремния: время жизни 80 мкс, концентрация бора $1 \cdot 10^{16}$ см⁻³, толщина пластины 200 мкм, значение коэффициента отражения принято равным 12.5 %.

Таблица 6.2 – Расчетные характеристики фэп

| № | КПД % | p_0 , см ⁻³ | $\tau \pm 5$, мкс | L_d , мкм |
|---|----------|-----------------------------|-----------------------|----------------|
| 1 | 15,8 | $1,7 \cdot 10^{15}$ | 50 | 410 |
| 2 | 16 | $3,7 \cdot 10^{15}$ | 34 | 330 |
| 3 | 16,2 | $5,2 \cdot 10^{15}$ | 33 | 320 |
| 4 | 16,4 | $6,2 \cdot 10^{15}$ | 35 | 325 |
| 5 | 16,6 | $7 \cdot 10^{15}$ | 45 | 366 |

| | | | | |
|---|------|----------------------|----|-----|
| 6 | 16,8 | 7,5*10 ¹⁵ | 55 | 400 |
| 7 | 17 | 8*10 ¹⁵ | 70 | 450 |
| 8 | 17,2 | 9*10 ¹⁵ | 80 | 480 |

Заключение.

Рассмотрение основных результатов выполнения проекта KazPV показывает, что использование пирометаллургических, окисно – шлаковых технологий очистки металлургического кремния до «солнечного» качества являются целесообразным и перспективным по сравнению с химическими, хлорсилановыми технологиями. Так стоимость строительства и введение в действие завода на 1000 тонн в ~ 6 раз меньше, а площадь завода ~ 25 раз меньше, кроме того пирометаллургические технологии являются безопасными с точки зрения экологии. Следовательно, необходимо форсировать использование этих технологий на предприятии Казсилекон для решения основного вопроса – получения промышленных объёмов «солнечного» кремния для изготовления солнечных элементов, панелей и фотоэнергетических станций в Казахстане, т.е. развития высокотехнологических отраслей промышленности в Казахстане.

литература

A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology. Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2007.

Implementation Plan for the Strategic Research Agenda of the European Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2009.

PV Technology, Production and Cost, 2009 Forecast.

Б. Н. Мукашев, «Физика полупроводников и современная электроника». Доклады НАН РК, 2010, № 3, с. 23-40.

PNOTON International, “Science & technology, cell production 2008 survey”, 2009, March, p.170-206.

Lynn H., Bradford T., “Polysilicon: Supply, Demand and Implication for the PV Industry 2006, Report of Prometheus Institute for Sustainable Development” (<http://www.prometheus.org>).

Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, «Металлургический кремний для фотоэнергетики», Вестник КазНУ, № 2, 2012, стр. 27-34

E. Weber, “ 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;

Aulich H., “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

T. Saga, “Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Application”, NPG Asia Mater., 2010, 2, p.96.

Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, «Полупроводниковая гелиоэнергетика: состояние и перспективы развития элементной базы», Вестник НАН РК, 2011, №1, стр.9-30

D. DeCeuster, “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.

Peter K., Kopecek R., Soiland A., Enebakk E., “Future Potential for SoG-Si Feedstock from Metallurgical Process Route”, in Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1–5 September, 2008, Valencia, Spain, p.947–950.

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.

J. Kraem, R. Einhaus, B. Drevel 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.

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

B. Ceccaroli and B. Lohne, “Solar Grade Silicon Feedstock”, in [8], see also Elkem Solar, Metallurgical Solar Silicon, Third Silicon Conference, Munich, 2006.

References

A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology. Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2007.

Implementation Plan for the Strategic Research Agenda of the European Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2009.

PV Technology, Production and Cost, 2009 Forecast.

Б. Н. Мукашев, «Физика полупроводников и современная электроника». Доклады НАН РК, 2010, № 3, с. 23-40.

- PNOTON International, “Science & technology, cell production 2008 survey”, 2009, March, p.170-206.
- Lynn H., Bradford T., “Polysilicon: Supply, Demand and Implication for the PV Industry 2006, Report of Prometheus Institute for Sustainable Development” (<http://www.prometheus.org>).
- Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, «Металлургический кремний для фотоэнергетики», Вестник КазНУ, № 2, 2012, стр. 27-34
- E. Weber, “ 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;
- 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
- T. Saga, “Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Application”, NPG Asia Mater., 2010, 2, p.96.
- Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, «Полупроводниковая гелиоэнергетика: состояние и перспективы развития элементной базы», Вестник НАН РК, 2011, №1, стр.9-30
- D. DeCeuster, “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.
- 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.
- 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. MaterialsandProcesses 2006, p. 42–49.
- J. Kraem, R. Einhaus, B. Drevel 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.
- 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
- B. Ceccaroli and B. Lohne, “Solar Grade Silicon Feedstock”, in [8], see also Elkem Solar, Metallurgical Solar Silicon, Third Silicon Conference, Munich, 2006.

Б. Н. Мұқашев¹, А. А. Бетекбаев², Д.А. Қалығұлов²,
И. Пеллегрин³, Д.м. Сқақов⁴, Т.с. Тұрмағамбетов⁵

(¹Физика-техникалық институт, Алматы, Қазақстан; ²"Қазатомпром" ҰАК АҚ,
³SEMCO Engineering,France; ⁴"Казсилекон" ЖШС,⁵INES, CEA, France)

**КАЗРV ЖОБАСЫ: ҚАЗАҚСТАНДА ТІГІНЕН БІРІККЕН ФОТОЭНЕРГИЯЛЫҚ
ЖҮЙЕЛЕРДІ ӨНДІРУ (КВАРЦ ШИКІЗАТЫ ӨНДЕУІНЕН ЖОҒАРЫ ТЕХНОЛОГИЯ
ӨНІМІН ШЫҒАРУҒА ДЕЙІН)**

«Kazsilicon» металлургиялық кремнийін тазалау әдістері жасап шығарылды. МК өндірісі карботермиялық әдіспен, яғни аса таза Сарыкөл кварцын көміртекпен тотықсыздандыру арқылы өндіріледі. Бұл технология материалдар өнеркәсіп материалдарын, күн элементтік базасын, панельдер, фотоэлектрикалық станцияларды жасау өндірісінің негізін қалайды. Осы технологияны қолданып сапасы «күндік» деңгейдеі кремний өндіріліп алынып, одан ПӘКі 15,8-17.1 % күндік элементтер жасалды. Олар, 2012 ж. 25 желтоқсанда, қуаты 25 кВт, Қазақстандағы алғашқы күндік «Astana Solar» электростанциясының күндік панель элементтері ретінде жұмсалды.

Тірек сөздер: тазалау, кремний, күндік.

Summary

B. N. Mukashev¹, A. A. Betekbaev², D. A. Kalugulov²,
Y. Pellegrin³, D. M. Skakov⁴, T. S. Turmagambetov⁵

(¹Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakstan; ²JSK NK "Kazatomprom";
³SEMCO Engineering,France; ⁴Ld"Казсилекон"; ⁵INES, CEA, France)

**КАЗРV PROJECT:: industrial development of a vertically integrated
PV production in Kazakhstan (from quartz processing
up to production high technology out - puts)**

The purification methods of metallurgy silicon «Kazsilicon» have been worked out. Production of this material is carbothermal method, i. e. by carbon recovering of high purity sary-kol'squartz.

These technologies are the basis for industrial production of materials, solar cells, panels and photovoltaic stations. With using these technologies solar grade silicon and solar cells with efficiency of 15.8 - 17.1%.has been obtained. The first solar electric station of 250 kW capacity was putted into operation at December 25th of 2012.

Keywords: purification, silicon, solar.

Поступила 12.11.2013 г.