

ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КРЕМНИЕВОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В КАЗАХСТАНЕ

Аннотация

Несмотря на прогнозируемое до 2030 г. увеличение вклада угля и газа в производство электроэнергии, в будущем наряду с ускоренным развитием гидро- и атомных электростанций, необходимо широко-масштабное использование солнечной энергетики. Одним из наиболее перспективных методов прямого преобразования солнечной энергии в электрическую являются фотоэлектрические полупроводниковые системы. Этот вид использования солнечной энергии получил название фотоэнергетика, ФЭ. Современный мировой рынок ФЭ – это быстроразвивающаяся отрасль мировой экономики с возрастающим темпом роста. Базовыми элементами ФЭ являются фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), конвертирующие солнечную энергию в электрическую. В 2011 г. около 85% современных ФЭП производились на основе кристаллического кремния, поэтому созданию производств этого материала, ФЭП и панелей ФЭП в странах, развивающих солнечную энергетику, придаётся первостепенное значение.

Ключевые слова: атомная электростанция, солнечная энергия, фотоэнергетика, фотоэлектрические преобразования.

Тірек сөздер: атом электростанциясы, күн энергиясы, фотоэнергетика, фотоэлектрлік түрлендіргіштер.

Keywords: nuclear elekrtrstantion, solar energy, photopower, photo-electric transformations.

1. Введение

Производство электроэнергии на душу населения определяет уровень благосостояния стран. Действительно лидирующие по данному показателю Норвегия (более 26 тыс кВт.час), Канада, Швеция и США (до 26 тыс кВт.час) имеют наиболее высокие показатели уровня жизни населения [1-5]. Энергоресурсы, используемые для производства электроэнергии, разделяются на невозобновляемые и возобновляемые [3,5]. Примером невозобновляемых источников энергии являются углеводородные, органические энергоносители, такие как нефть, уголь и газ. С их использованием до настоящего времени производится около 80% электроэнергии в мире. По данным Центра развития промышленности ООН (UNIDO), на период до 2030 г. потребление нефти в выработке электроэнергии будет сокращаться, а угля и газа – возрастать [1-6]. Вместе с тем при планируемых объёмах потребления, известные запасы нефти и газа будут близки к истощению уже к середине текущего века, а угля – будущего. Однако более опасной проблемой, возникшей перед человечеством, является «тепловое загрязнение» планеты продуктами переработки органических энергоносителей, в основном двуокисью углерода, которое уже в ближайшие десятилетия может привести к необратимым, катастрофическим последствиям, связанным с увеличением температуры Мирового океана, таянием ледников и, в целом, с изменением климата. Такое «загрязнение» не знает государственных границ и становится одной из самых неотложных мировых проблем. Несмотря на ряд утверждений о том, что потепление не вызвано техногенными причинами, связь между изменениями в составе атмосферы с увеличением двуокиси углерода и изменением климата считается надёжно установленной. Данный снимок, выполненный представителем Европейского агентства по фотовольтаике, является наглядным примером такого загрязнения. Выводы о необходимости предотвращения техногенного загрязнения нашей планеты были сделаны представителями государств-участников всех 19-ти конференций по изменению климата. Первая конференция состоялась в 1995 г. в Берлине, а основополагающий документ – Киотский протокол –

был принят в декабре 1997 года в Киото (Япония) на третьей конференции. Он обязывает развитые страны и страны с переходной экономикой сократить или стабилизи-ровать выбросы парниковых газов. На 19-ой конференции в Варшаве, которая **состоялась в ноябре 2013 г.** более чем 4000 делегатов из 190 стран мира обсуждали подготовку договора, который будет заключен в 2015 г. В соответствии с основным положением данного договора сокращение выбросов должно обеспечить глобальное потепление земного шара не более, чем на два градуса к 2100 г. Наряду с пакетом решений по предотвращению масштабного техногенного загрязнения нашей планеты и ускоренного перехода к более «чистой, зелёной» энергетике, **Саммит 2013 г.** рассмотрел общие обязательства и добровольные гарантии стран-участников о сокращении выбросов парниковых газов, а также по ускоренному развитию и широкомасштабному использованию альтернативных и возобновляемых источников энергии.



Ryan Thong / EPA

Альтернативные источники получения электроэнергии должны иметь достаточный для удовлетворения всё возрастающего энергопотребления ресурс и экологическую безопасность. Ясно, что можно критически относиться к терминам «альтернативная» и «возобновляемая», однако это не так важно. Ситуация в этой сфере очень динамична и для некоторых развитых стран, например, во Франции, атомная энергетика давно превратилась из альтернативной в основной источник энергии, и, безусловно, необходимо сбалансированное развитие и использование всех видов источников энергии. В нашей стране принят закон *"О поддержке использования возобновляемых источников энергии" от 4 июля 2009 года № 165-IV*, а в Указе Президента от 19 марта 2010 года № 958 *подчёркивается, что в целях реализации Закона № 958 необходимо предусмотреть организацию работ и разработку плана размещения объектов по использованию возобновляемых источников энергии. Среди них одним из наиболее важных видов является солнечная энергетика.*

Солнце является практически неисчерпаемым, абсолютно безопасным, в равной степени всем принадлежащим и доступным источником энергии. Полное количество солнечной энергии, поступающей на поверхность Земли за год, не только во много раз превышает энергию мировых запасов нефти, газа, угля, урана и других энергетических ресурсов, но почти более чем в десять тысяч раз больше современного энергопотребления. Так, Солнце излучает огромное количество энергии - приблизительно 3.8×10^{26} Вт. Однако из-за отражения, рассеивания и поглощения ее атмосферными газами и аэрозолями только 47% всей энергии, или приблизительно 1.8×10^{26} Вт достигает поверхности Земли. Например, среднегодовое суммарное солнечное излучение, падающее на горизонтальную поверхность, составляет: в Центральной Европе, Средней Азии и Канаде за год приблизительно $1000 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$; в Средиземноморье - приблизительно $1700 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$,

а в большинстве пустынных регионов Африки, Ближнего Востока и Австралии - приблизительно 2200 кВт·ч/м². Несмотря на то, что Казахстан расположен на широтах между 42 и 55 градусами к северу, потенциал солнечной радиации на территории республики достаточно значителен и составляет 1200-1800 кВт·ч/м² в год [1-3,5,11]. (см. также, [http:// www.solar4power.co](http://www.solar4power.co)). Наличие такого потенциала солнечной энергии делает её использование в Казахстане экономически выгодным. Солнечная энергетика основана главным образом на двух формах использования солнечной энергии. Одной из форм являются тепловые системы, которые вырабатывают низкопотенциальное тепло, т.е. вода в специальных установках разогревается солнечным излучением и используется для коммунально-бытового горячего водоснабжения и теплоснабжения. Преобладающим видом оборудования здесь являются так называемые плоские солнечные коллекторы. Их общемировое производство по различным оценкам составляет более 2 млн. м² в год, а выработка тепла достигает до 10⁷ миллиардов калорий. Это направление требует отдельного рассмотрения, т. к. широкое использование таких тепловых систем в южных регионах нашей страны является крайне важным и необходима специальная программа для широкомасштабного развития этого сектора энергетики. Однако основной и наиболее перспективной формой использования солнечной энергии являются фотоэлектрические полупроводниковые системы прямого преобразования солнечного излучения в электрическую энергию. Эти системы не содержат каких либо движущихся механических узлов и не основаны на тепловых процессах, что сказывается на их надежности и долговечности. Другим преимуществом таких полупроводниковых преобразователей солнечной энергии в электрическую являются экономичность, бесшумность, экологическая чистота и способность работать в условиях рассеянного света при облачности и даже при дожде. Этот вид использования солнечной энергии получил название фотоэнергетика, ФЭ (PV, photovoltaics) [1-8,11]. Современный мировой рынок ФЭ – это быстроразвивающаяся отрасль мировой экономики с возрастающим темпом роста. Так, если в 2009г было введено 9.8 GWp или 1.1% от общего объёма электроэнергии, то по данным Navigant Consulting мировой рынок солнечных панелей в 2011 году составил 22,7 ГВт, что более чем в два раза превосходит показатели 2009 г. Перспективы роста остаются достаточно высокими и связаны с развивающимися рынками таких стран, как Индия, США, Китай. По прогнозам Европейской ассоциации фотоэлектрической промышленности в 2015 году общая мировая мощность должна составить 131-196 ГВт [1-5,16]. Технологии с применением элементов на кристаллическом кремнии сохраняют доминирующие позиции. На конец 2011 года 85% солнечных батарей были изготовлены с использованием поликристаллов (mc-Si) и монокристаллов (sc-Si) кремния. Для Казахстана и других мировых регионов наиболее перспективным является строительство крупных ФЭ электростанций, как, например, станция мощностью 23 МВт, введённая в эксплуатацию в 2009 г. на юге Испании в Алмерии, рис.1.1.



Рисунок 1.1 – ФЭ электростанция мощностью 23 МВт, Алмерия, Испания [3,8,11].

Такие станции, присоединённые к единой энергетической сети, могут в солнечное (дневное) время, в период дефицита электроэнергии, обеспечивать ее поступление в энергосеть. Кроме того эксперты считают целесообразным создание объединённых комплексов гидроэлектростанций с фотоэнергетическими электростанциями, при этом повышается надёжность работы обоих типов станций и появляется возможность использования общих линий передачи электроэнергии. По оценкам экспертов, шесть ФЭ электростанций площадью $340 \times 340 \text{ км}^2$ каждая, использующие ФЭП с кпд 15% и расположенные в зоне солнечного излучения 1600 кВт ч в год (рис.1.2), могут произвести $20 \times 10^{12} \text{ Вт}$ и обеспечить мировое ежегодное потребление электроэнергии, которое в настоящее время составляет $16 \times 10^{12} \text{ Вт}$.

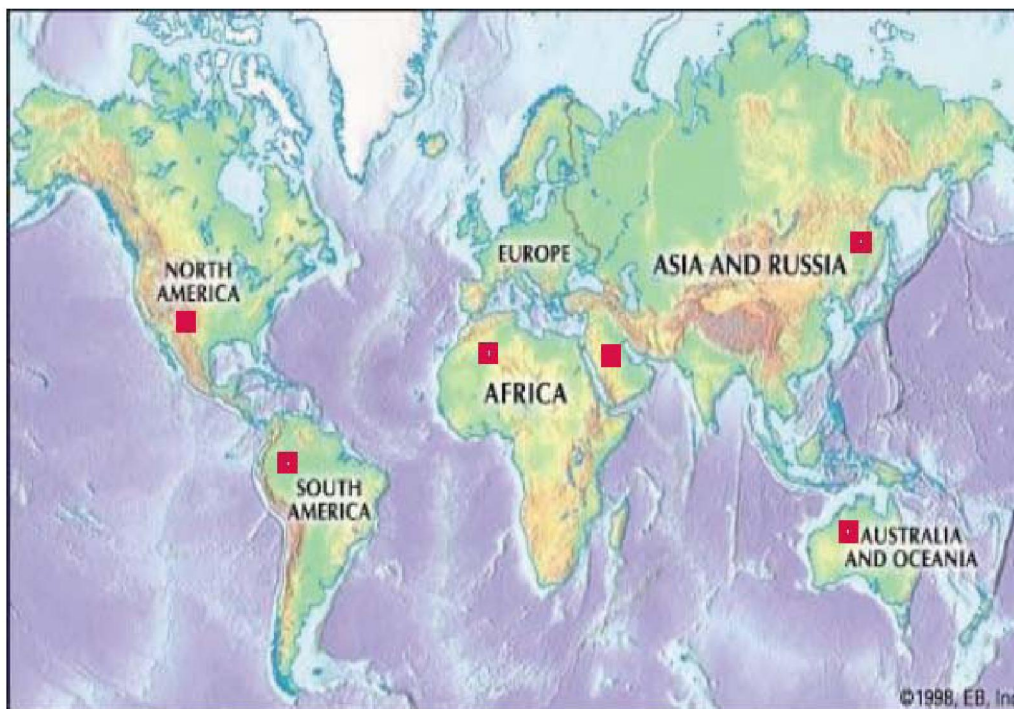


Рисунок 1.2 – Предположительное размещение шести ФЭ станций для производства $20 \times 10^{12} \text{ Вт}$ в год (см. текст) [8,11].

Поэтому это направление для государств с единой энергосистемой является наиболее перспективным. Учитывая благоприятное, с точки зрения интенсивности солнечной энергии и количества солнечных дней, расположение Казахстана, одна из таких станций могла быть размещена в нашей стране.

2. Основные материалы и направления развития элементной базы фотоэнергетики

Базовыми элементами ФЭ являются фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), конвертирующие солнечную энергию в электрическую.

В 2011г около 85 % ФЭП были изготовлены на основе пластин поликристаллического (**multi c-Si**), монокристаллического кремния (**single c-Si**) и около 1% ленточного кремния (**ribbon Si**), а оставшаяся часть, менее 15% составляют тонкопленочные ФЭП на аморфном кремнии (**a-Si**, 6%) и гетероструктуры (**a-Si/c-Si**), а также ФЭП, изготовленные с использованием полупроводниковых соединений, таких как теллурид кадмия (**CdTe**), медь-индий-галлий-селен (**CIGS**) и медь-индий-селен (**CIS**), см. Таким образом, основными материалами для ФЭ являются различные **формы кремния** и вещества для синтеза полупроводниковых соединений [1-3,5,6-13,16].

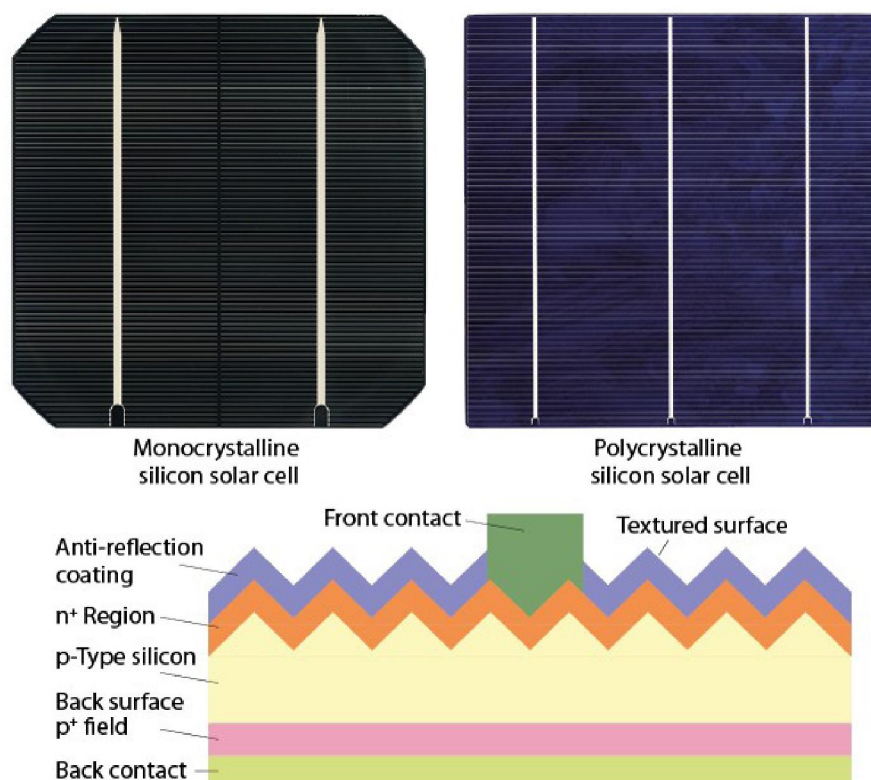


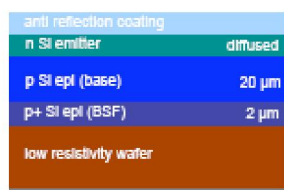
Рисунок 2.1 – Монокристаллические и поликристаллические ФЭП и их структура [5,11,12]

На основе анализа материалов международных конференций по преобразованию солнечной энергии в электрическую, Программы ЕС и Департамента Энергетики США и других источников по развитию ФЭ на ближайшую и долгосрочную перспективу [8-17] можно выделить следующие основные направления исследований по развитию и разработке новых технологий как для солнечных элементов (СЭ), так и модулей (СМ):

1. Технологии, реализуемые на пластинах кремния (ТПК);
2. Тонко-пленочные технологии (ТПТ);
3. Новые технологии.

В соответствии с программами развития технологий сформулированы следующие общие проблемы для всех типов СЭ, которые должны решаться на временных этапах 2013 – 2030гг. Это уменьшение потребления материалов, увеличение эффективности преобразования (кпд), создание высокоэффективных производств для достижения основной цели: снижения стоимости электроэнергии, производимой СЭ до конкурентного уровня. Так, например, **толщина кремниевых пластин должна уменьшаться, СЭ должны потреблять меньше кремния на единицу вырабатываемой мощности (Si-g/Wp) при одновременном увеличении кпд, площади и снижении стоимости.** Важным показателем является потребление кремния в граммах (Si-g) на единицу генерированной мощности (Wp). Показатель Si-g/Wp очень важен, т. к. может быть оценочным параметром сравнения и определения экономики процессов для СЭ, при условии стандартизации измерений и декларировании производителями потребления материалов. Временная зависимость Si-g/Wp, потеря кремния и уменьшения толщины пластин с 2000г до настоящего времени и на период до 2020 г. показана на рис. 2.2 [9]. Видно, что потребление кремния выходит приблизительно на постоянный уровень ~ 4g/Wp. Это значение соответствует нижнему пределу оптимальной толщины СЭ ~ 80 мкм.

Epicell: crystalline Si thin film solar cells



Epitaxial wafer equivalent



CdTe Thin Film Solar Cell

CIGS Thin Film Solar Cell

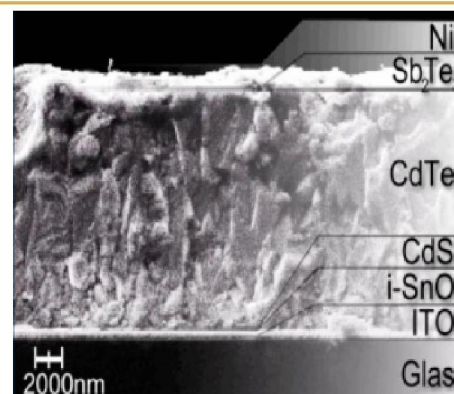
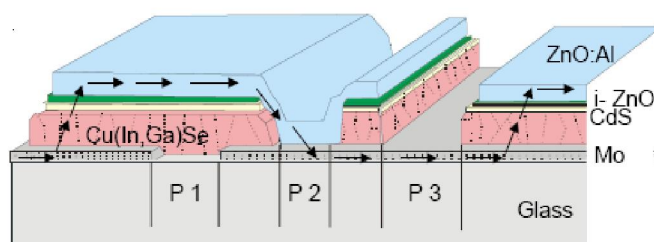


Рисунок 2.2 – Тонкоплёночные СЭ на кремнии и полупроводниковых соединениях, изготовленные с использованием ТПТ [10,11,16]

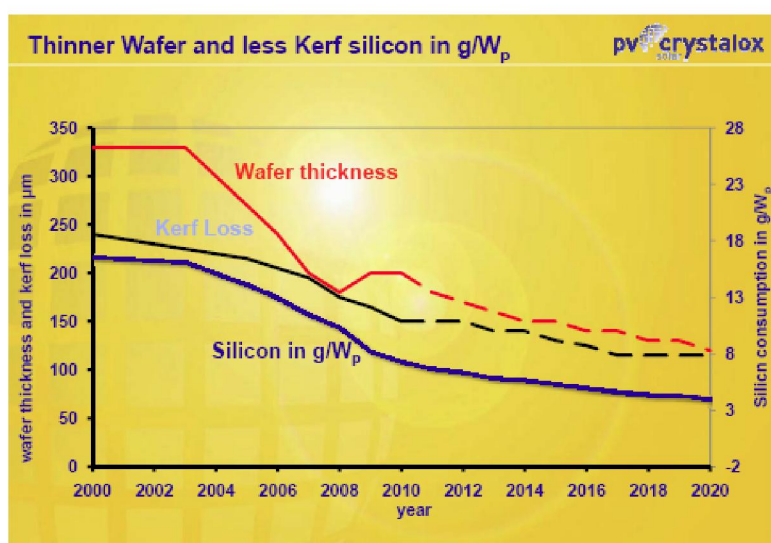


Рисунок 2.3 – Зависимость потребления кремния на ватт вырабатываемой электроэнергии (Si-g/W_p) на период до 2020 г. [9]

Для достижения этих целей разрабатываются новые технологии получения солнечного кремния: улучшаются технологии создания СЭ, что позволило уменьшить толщину СЭ с 400мк (20г/Wp) в 1990 г. до 200мк в 2006 г. (10г/Wp) при увеличении площади СЭ с 100 до 240 см² и КПД для модулей с 10% до 13%, а к 2013 г. до 15%, и далее до 20% и 25% к 2020 и 2030 г., соответственно. В дальнейшем предстоит промышленное освоение новых методов получения «солнечного» кремния и резки слитков на пластины для достижения стоимости этого материала к 2013 г. до 20 Евро/кг, а к 2030 до 10-15 Евро/кг и уменьшения технологических отходов, а также совершенствование технологии изготовления существующих СЭ и новых структур. Прежде всего это относится к методам диагностики и контроля дефектов, гетерирования и пассивации, а также с освоением новых технологий: по созданию эпитаксиальных структур на подложках низкой стоимости, создание СЭ, включающих конверторы энергии и/или нанокластерные слои.

Тонкопленочные (ТП) СЭ получают осаждением на подложках больших размеров, так типичные размеры для стеклянных подложек ~м² и более. Известно, что широкое распространение, особенно в Японии, получили СЭ и модули на основе a-Si, с к.п.д. 9.5 и 6.5%, соответственно. В дальнейшем предполагается промышленное освоение создания СЭ и модулей с двумя a-Si/мк-Si и тремя переходами a-Si/мк-Si/ SiGe с КПД СЭ 12%, 13% и модулей 8.5%, 9%, соответственно. В период 2015-2020гг будут использованы гибкие подложки, разработаны установки для осаждения больших площадей ТП, интегрированы наноструктурированные материалы и конверторы энергии в СЭ на Si ТПТ с к.п.д. 11% и 13%. Развитие технологий предполагает использование концепций для создания новых СЭ. Например, технология создания СЭ на основе поликристаллического кремния использует те же методы осаждения, которые применяются для получения a-Si:H и мк-Si, но при более высоких температурах. Поликристаллический слой наносится при температуре выше 600С, что позволяет создавать не p-i-n, а p-n структуры с высоким качеством электронных слоев и КПД ~ 15%. Промышленное освоение данной технологии предполагается в ближайшие 5 лет, в течение которых должны быть разработаны подложки, сохраняющие свойства при высоких температурах. В настоящее время в этом направлении проводятся также работы с органическими и другими материалами. Получат дальнейшее развитие ФЭП на основе CdTe, CIS, CIGS [3,5,10-12,16].

Новые технологии создаются на базе новых идей и концепций по созданию высокоэффективных СЭ в перспективе 2020-2030 гг и далее. Практически во всех концепциях предлагается более полно использовать солнечный спектр [8-12]. Уже созданы многослойные гетеропереходы с эффективностью 35% и 35,2%, использующие концентраторы солнечной энергии, а также на их основе демонстрационные энергоустановки [5,16]. Для нового поколения однопереходных ФЭП предлагается на основе нанотехнологий повысить эффективность использования активных слоев, без изменения их фундаментальных физических свойств [5,12,13,16]. В таких структурах верхний, эмиттерный слой с меньшей шириной запрещенной зоны содержит низкоразмерные нановключения (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 либо технологию создания СЭ на периферийных областях конверторов энергии (up/down), адаптирующих спектр солнечного излучения и т.д.[2,3,5] Теоретически ТПК при реализации новых концепций могут создавать СЭ с эффективностью до 50% (расчётный предел для традиционных СЭ 33%) [11,16].

Вместе с тем, как отмечалось, на перспективу до 2030г около 80% СЭ будут изготавливаться на основе технологий, реализуемых на пластинах кремния. Производство СЭ пока не удовлетворяет потребностям рынка, что до недавнего времени было вызвано недостатком производства полупроводникового кристаллического кремния. Однако необходимо не только увеличение производства кремния, но и разработка новых технологий его получения и изготовления СЭ. В Казахстане, в соответствии с проектом по трансферу технологий для создания высокотехнологичных производств, получившего название KazPV, Казатомпромом в сотрудничестве с компаниями Semco Engineering (France) и Clean Power Innovation (CPI, USA) вводятся в эксплуатацию три завода по производству МК, очищенного МК (UMG) и «солнечного» кремния (SOG, Уштобе), солнечных элементов (СЭ, Усть-Каменогорск) и панелей СЭ (Астана), см. рис. 2.4.



Рисунок 2.4 – Схематическое представление высокотехнологичных производств на заводах в гг Уштобе, Усть-Каменогорске и Астане.

3. Metallurgical silicon and technologies for obtaining «solar» silicon for photovoltaics

В зависимости от концентрации примесей в кремнии, этот материал называют металлургическим, «солнечным» или электронным. Значения этих концентраций приведены в таблице 3.1 [11]. Однако приведённые в этой таблице коммерческие предложения и цены являются ориентировочными, т. к. ситуация на рынке очень динамична и эти параметры являются труднопрогнозируемыми.

Таблица 3.1 – Предельное содержание примесей в различном кремнии

Сорт кремния	Содержание, %	ТМГ ¹	Примечание
EG-Si Электронный кремний	99.9999999 % - 9N 99.99999999 % - 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 ppmw ³ 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

3.1 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. 3.1) [6,17].

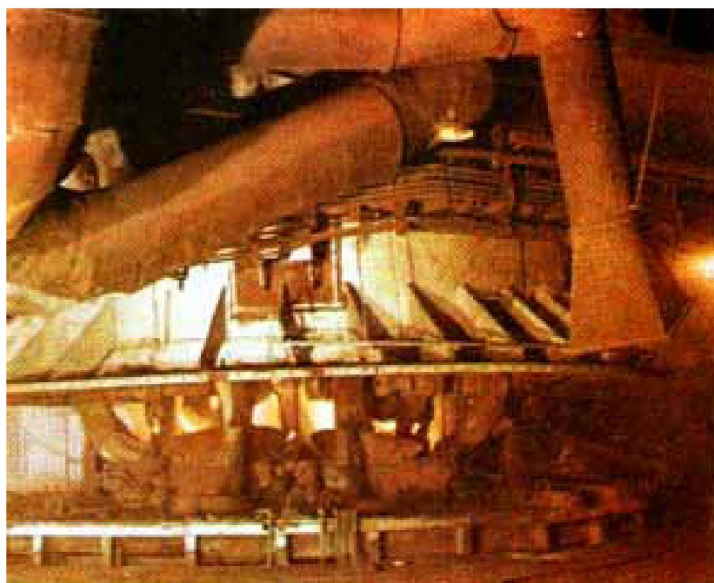
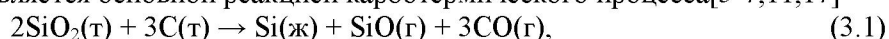
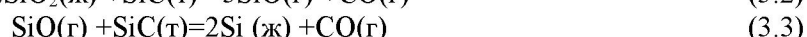
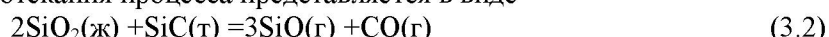


Рис. 3.1 Электродуговая печь и процесс получения МК на предприятии Bécancour Silicon Inc (см. текст)

Канадская компания Bécancour Silicon Inc., расположенная в Квебеке и производящая около 48000 тонн МК в год на печах (см. рис. 3.1), 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 3.1 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 $\text{SiO}(\text{г})$ и $\text{CO}(\text{г})$ взаимодействуют с углеродом и, следовательно, $\text{SiC}(\text{т})$ совместно с $\text{Si}(\text{ж})$ образуют в матрице $\text{SiO}_2(\text{т,ж})$ благоприятные условия для осуществления реакции (3.4), увеличивая тем самым эффективность процесса образования кремния

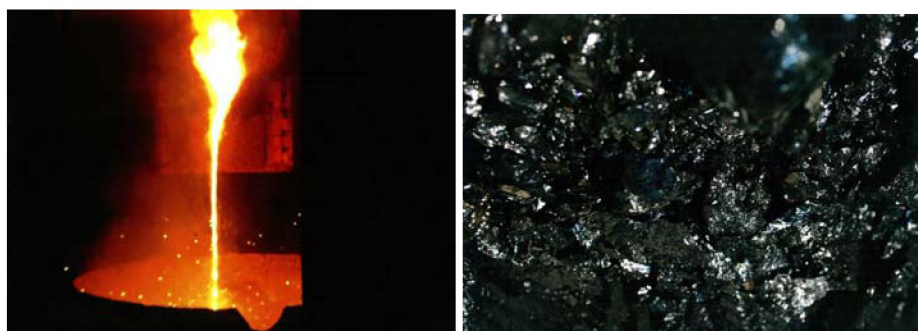


Рис. 3.2 Процесс слива МК и полученный МК на Казисиликон, см. текст.

Получаемый таким образом металлургический кремний (см. рис. 3.2) 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 (SiO_2) и не более 0,4 % - Fe_2O_3 , 0,6 % - Al_2O_3 , 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.

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

В 1980 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 [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 4.1 [7,11] приведены данные по уменьшению эффективности СЭ от концентрации этих примесей, а в таблице 4.2 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 поликристаллических материалах.

Таблица 4.1 – Уменьшение эффективности фэп от концентрации примеси

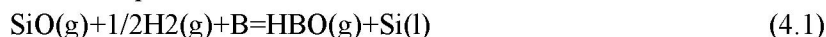
Значения потери эффективности фэп	Концентрация примесей в материале (ppmw) в «солнечном» кремнии	
	Ti	Fe
2 %	0.07	2.5
5%	0.2	8
10 %	0.4	25

Таблица 4.2 – 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 суммарная концентрация переходных металлов (5×10^{15}), (для каждого $< 5 \times 10^{13}$)
1	1	0.5	0.025	0.025	
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. Очистка МК от примесей производится применением отлаженных в производстве «солнечного» кремния технологических процессов [2,3,6,17]. Так, удаление бора происходит при взаимодействии с водородом по реакции (4.1), 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 (4.2 – 4.5)



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 (4.5).

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.

5. 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 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. Наряду с сегрегационной очисткой компаниями Waker, Union Carbide и др. разработаны химические, хлорсилановые методы и применяются для выпуска электронного кремния и SOG, а Elkem предложена пирометаллургическая (шлаковая) технология для получения UMG и SOG, которая реализована в промышленном масштабе [5,7,10,17]. Рядом компаний PhotoSil, SolSilc и CaliSolar разработаны и освоены индустриальные варианты различных модификаций технологий получения UMG и SOG. Так, например, в последнее время компаниями CPI - JACO на заводе компании JACO налажено производство UMG и SOG [18]. Схема процесса состоит из этапов, аналогичных реализуемым Elkem, однако технологии различаются как по составу шлаков, так и другим «know how» параметрам процесса. Содержание фосфора в SOG CPI – JACO меньше, чем в SOG, полученном по технологиям компаний Elkem, PhotoSil, SolSilc и CaliSolar. Содержание углерода и кислорода в SOG CPI – JACO сравнимо с содержанием этих примесей в электронном кремнии, выращенном методом Чохральского, что можно считать достижением технологии CPI– JACO [18].

Схема процесса CPI– JACO

Очищенный
Металлургический Кремний → Пирометаллургия → Гидрометаллургия → Направленная кристаллизация (SOG)

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 5.1).

Таблица 5.1. 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--3.0Ω · cm

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

6.1 Этапы изготовления ФЭП на моно- и поликристаллическом Si.

Солнечные элементы были изготовлены по стандартной технологии, включающей несколько этапов:

- плазменная обработка пластин, текстурирование поверхности пластин.
- создание р-п-перехода диффузией фосфора из газовой фазы.
- плазмо-химическое осаждение антиотражающего покрытия. металлизация, нанесение лицевых (серебро) и тыльных (алюминий) контактов, вжигание контактов.
- измерение кпд с использованием солнечного эмитатора.

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



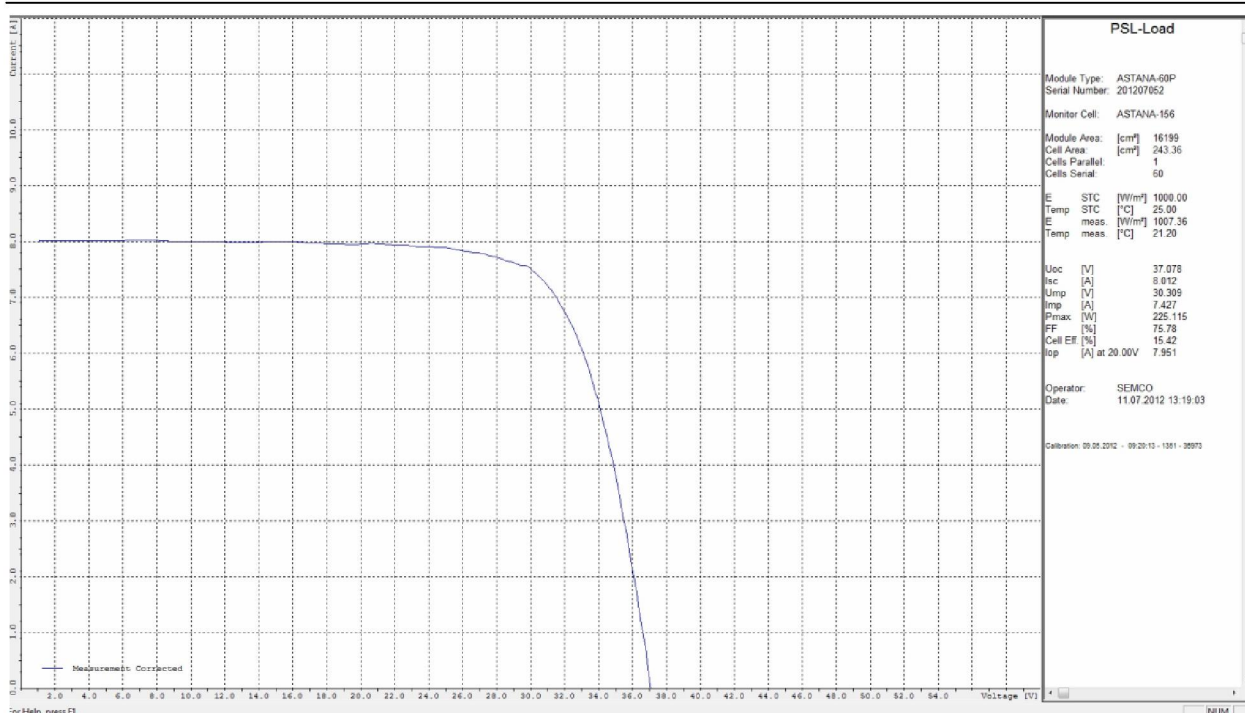


Рисунок 5.2.1 – Модуль и вольт-амперная характеристика модуля. Параметры модуля: КПД 15.42 %, состоит из 60 фп (156*156 мм, толщиной 0.2 мм), диапазон изменения эффективности модулей 15.8-17.0%. Измерения выполнены в Semco Engineering

Из приведённых данных видно, что полученные модули СЭ имеют высокие значения коэффициента заполнения, а также достаточно высокую эффективность преобразования солнечной энергии, что говорит о соответствии и пригодности данного кремния для изготовления СЭ, соответствующих мировым стандартам [19]. Исследования степени деградации СЭ под воздействием освещения является очень важным для СЭ, созданных на основе р-типа кремния 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%.

6. 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 г. Уштобе, Усть-Каменогорске и Астане в 2015 г.

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 S. Pizzini, 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 M. Johnston, M. Barati, 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 PNONTON 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 Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, «Металлургический кремний для фотоэнергетики», Вестник КазНУ, № 2, 2012, стр. 27-34

- 8 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;
- 9 H. Aulich, "Solar-grade Silicon Production and Pricing Technology" in: Proceedings of 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes, 2010, August 1-4, Breckenridge, Colorado, USA.
- 10 T. Saga, "Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Application", NPG Asia Mater., 2010, 2, p.96.
- 11 Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, «Полупроводниковая гелиоэнергетика: состояние и перспективы развития элементной базы», Вестник НАН РК, 2011, №1, стр.9-30
- 12 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.
- 13 Peter K., Kopecek R., Soiland A., Enebakk E., "Future Potencial 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.
- 14 Wornes A., Ovreliid 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 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.
- 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 B. Ceccaroli and B. Lohne, "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 W. Flossman, 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.

Резюме

В. С. Школьник¹, А. А. Бетекбаев¹, Б. Н. Мукашев²

(¹ «Қазатомпром» ҰАК АҚ; ² Физика-техникалық институт, Алматы, Қазақстан)

ҚАЗАҚСТАНДА КРЕМНИЙЛІК КҮНЭНЕРГЕТИКАСЫН ЖАСАУ ҮШІН ЖОҒАРЫ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ӨНДІРІС

2030 жылға дейінгі болжамда электр энергиясын өндіру үшін көмір мен газдың өсуіне қарамай келешекте су және атом энергетикасының үдемелі дамуымен қатар күн энергетикасын кең көлемде қолдану қажет. Күн энергиясын электр энергиясы тікелей түрлендірудің болашақтық түрінің бірі – фотоэлектрлік шалаөткізгіштер жүйесі болып табылады. Күн энергиясын қолданудың осы түрі фотоэнергетика (ФЭ) деп аталады. ФЭ-ның қазіргі заманғы әлемдік нарығы – даму мүмкіндігі жоғары әлемдік экономиканың тез дамитын саласы. ФЭ-ның негізгі элементтеріне күн энергиясын электр энергиясына айналдыратын фотоэлектрлік түрлендіргіштер (ФЭТ) жатады. 2011 жылғы қазіргі заманның ФЭТ-нің 85 пайызға жуығы кристалдық кремнийдің негізінде өндіріледі, сондықтан осы материалды өндіру, ФЭТ және ФЭТ панелдерін жасауға күн энергетикасын дамытатын елдерде аса маңызды орын алады.

Тірек сөздер: атомэлектростанциясы, күн энергиясы, фотоэнергетика, фотоэлектрлік түрлендіргіштер.

Summary

V. S. Shkolnik¹, A. A. Betekbaev¹, B. N. Mukashev²

(¹ JSK NK «Kazatomprom»; ² Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan)

HIGH TECHNOLOGY SILICON PHOTOVOLTAIC INDUSTRY IN KAZAKSTAN

In spite of the predictable increasing coal and gas for power production up to 2030, in the future with accelerated developing of hydro- and atomic electric power station it is necessary large scale using solar energy. One of the perspective methods of direct conversion solar energy to electric energy is the photovoltaic semiconductor systems. It is called photovoltaics, PV. Now PV world market is fast developing branch of world economy with the increasing rate of grows. The main PV elements is solar cells. In 2011 about 85% of solar cells are produced from crystalline silicon therefore creation production of this material, solar cells and panels in the states developing solar power are attached paramount importance.

Keywords: nuclear elektrstansion, solar energy, photopower, photo-electric transformations.

Поступила 03.12.2013 г.