

Исследования процессов получения кремния и разработка технологий изготовления солнечных элементов

© Б.Н. Мукашев[¶], А.А. Бетекбаев, Д.А. Калыгулов, А.А. Павлов, Д.М. Скаков

ТОО „МК „KazSilicon“,
041011 Бастобе, Казахстан

(Получена 20 января 2015 г. Принята к печати 25 февраля 2015 г.)

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

1. Введение

Сначала необходимо дать краткую справку о проекте KAZPV. В соответствии с казахстанско-французским межправительственным соглашением, заключенным в октябре 2010 г., в Казахстане на основе Сарыкольского месторождения высокочистого кварца должно быть организовано промышленное производство 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. Ушгобе, а выпуск солнечных элементов и сборка панелей должны осуществляться на заводах „Astana Solar“, в Усть-Каменогорске и Астане соответственно. Все основные производственные мощности должны базироваться на разработанных для проекта технологиях и введены в действие в 2015 г. Результаты, приведенные в данной статье, показывают, как происходит выполнение основных этапов проекта.

Общая схема процесса получения кремния для создания фотоэлектрических станций, являющихся основой фотоэнергетики и состоящих из панелей солнечных элементов (СЭ), которые также называют фотоэлектрическими преобразователями солнечной энергии в электрическую (ФЭП), показана на рис. 1 [1–4].

Поликристаллический кремний различной чистоты является основным материалом для создания приборов современной электроники, микроэлектроники и фотоэнергетики. Существуют различные технологии получения электронного (electronic-grade, EG) и „солнечного“ (solar-grade, SOG) кремния, однако во всех случаях исходным материалом для технологических переделов является металлургический кремний (metallurgical-grade, MG). Одним из достижений полупроводникового материаловедения является разработка оксидно-плазменных и оксидных технологий очистки MG-Si и получения SOG-Si. Чистота SOG-Si составляет 99.9999% — 6 N, а

EG-Si — 9 N [2,3,5,6]. Оптимальное содержание бора (B) и фосфора (P) в „солнечном“ кремнии составляет ≤ 0.3 и ≤ 0.6 ppmw соответственно (ppmw — одна миллионная часть по массе). 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. Концентрации бора и фосфора в SOG-Si определяются посредством подгонки расчетных зависимостей, описывающих изменения концентрации носителей заряда от температуры, к экспериментальным данным. Между результатами холловских и спектроскопических измерений наблюдается хорошее соответствие [5].

На рис. 2 показаны различные существующие технологии получения полупроводникового электронного и „солнечного“ кремния. Следует отметить, что если в 2007 г. доминировали два химических процесса — трихлорсилановый (сименс-процесс) и моносилановый (Юнион Карбайд, США), по которым производили ~ 76 и $\sim 21\%$ полупроводникового кремния соответственно, то начиная с 2012 г. было 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 путем использования высокочистых исходных веществ — кварца и углерода — с последующим применением металлургических и химико-металлургических переделов.

В отличие от химических (хлорсилановых), для металлургических технологий характерен существенно меньший расход электроэнергии (в 4 раза) на 1 кг производимого кремния [6,7–9], и они более благоприятны с точки зрения экологии. Кроме того, если использование химических технологий является экономически оправданным для микроэлектроники, где вследствие сверхвысокой плотности монтажа микросхем (сотни

[¶] E-mail: mukashev2005@mail.ru

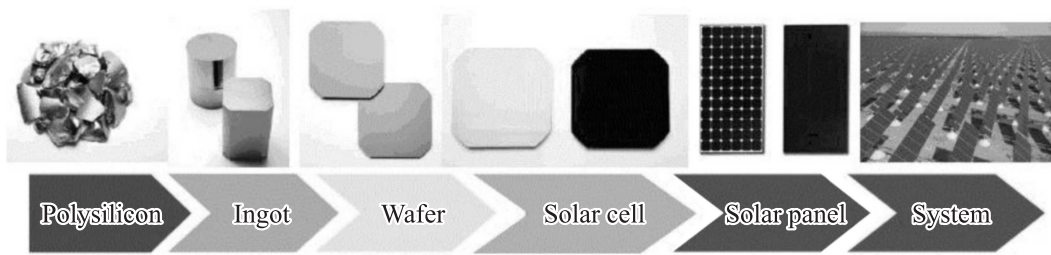


Рис. 1. Этапы получения фотоэлектрических станций.

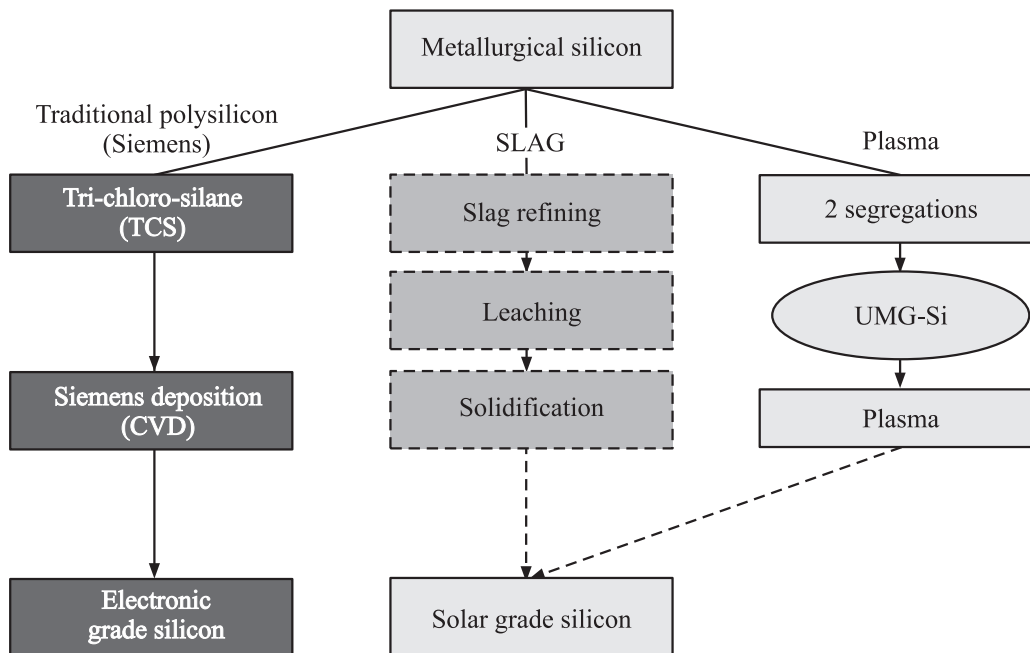


Рис. 2. Различные методы получения электронного (химический, сименс-процесс) и „солнечного“ кремния (шлаковые и сегрегационно-плазменный методы).

миллионов транзисторов на пластину) и их многофункциональности стоимость кремниевой подложки не столь существенна в стоимости единицы конечного продукта, то в фотоэнергетике другая ситуация — стоимость материала достигает $\sim (35-40)\%$ 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) компании Waker (Германия), PhotoSil (Франция), SolSilc (Голландия), CaliSolar (США), CPI (США) и SEMCO ENGINEERING (Франция) реализовали пилотные и/или промышленные проекты получения высокочистого металлургического кремния (UMG), SOG и солнечных элементов.

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 также технологии получения тонко-

пленочных 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. Однако ФЭП на кремниевых пластинах сохраняют доминирующее положение в фотоэнергетике до тех пор [2], пока не станут конкурентоспособными тонкопленочные ФЭП на основе a -Si и полупроводниковых соединений, поскольку стоимость ФЭП на основе этих материалов остается достаточно высокой.

2. Металлургический кремний и технологии получения „солнечного“ кремния для фотоэнергетики

В зависимости от концентрации примесей в кремнии этот материал называют металлургическим, „сол-

Таблица 1. Предельное содержание примесей в различном кремнии

Сорт кремния	Содержание	ТМІ	Примечание
EG-Si, электронный кремний	99.9999999% — 9N 99.999999999% — 11N [B] < 1 ppbw, [P] < 5 ppbw	1 ppbw 1 ppbw	Ограниченное предложение
SOG-Si, „солнечный“ кремний	99.9999% — 6N [B] < 0.3 ppmw, [P] < 0.6 ppmw	1 ppmw	Ограниченное предложение (poly-Si)
UMG-Si, высокочистый металлургический кремний	99.9% — 3N [B] < 1 ppmw, [P] < 5 ppmw	1000 ppmw	Доступен по цене \$(6-8)/кг
MG-Si, металлургический кремний	98.5–99%	> 10000 ppmw	Доступен по цене \$3/кг

Примечание. ТМІ — примеси переходных металлов; ppbw — одна часть на миллиард, ppmw — одна часть на миллион по массе.

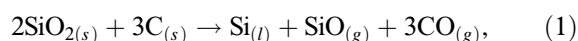
нечным⁴ или электронным. Значения этих концентраций приведены табл. 1 [2,7–9]. Однако приведенные в таблице коммерческие предложения и цены являются ориентировочными, так как ситуация на рынке очень динамична и эти параметры являются трудно прогнозируемыми.

2.1. Metallurgical silicon

Исходным материалом для получения „солнечного“ и электронного кремния является металлургический кремний (МК). Промышленное производство МК осуществляется путем восстановления кварца углеродом и достаточно хорошо отлажено [2,5–7].

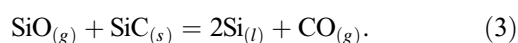
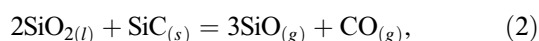
В промышленных процессах Elkem и других крупных производителей МК используется дуговая электрическая печь с графитовыми электродами. Размеры печи могут составлять от 3.5 до 10 м в диаметре в зависимости от производительности и потребляемой мощности от 1–2 до 40 МВт и выше [6]. Для проведения процесса в нее 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 объем 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 следующая реакция является основной реакцией карботермического процесса:

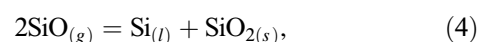


индексы указывают на твердое (s), жидкое (l) или газообразное (g) состояние вещества.

Для реальных условий процесс представляется протекающим в виде



Поступившие в верхнюю зону из нижней зоны $\text{SiO}_{(g)}$ и $\text{CO}_{(g)}$ взаимодействуют с углеродом и, следовательно, $\text{SiC}_{(s)}$ совместно с $\text{Si}_{(l)}$ создают в матрице $\text{SiO}_{2(s,l)}$ благоприятные условия для осуществления реакции



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, а количество примесей должно быть минимальным. 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.

Канадская компания Bescanour Silicon Inc., расположенная в Квебеке и производящая около 48 000 т МК в год, для получения 1 т МК в современной карботермической печи производительностью МК 1.2 т/ч использует 2.5 т кварца, 1.1 т кокса и 1.5 т древесной стружки, а также 10–11 МВт/ч электроэнергии [2,3,10–18].

Допустимые пределы содержания примесей в коммерческом металлургическом кремнии приведены в различных источниках [2,3,5–7,10,14–19]. Стоимость материала и область его использования, металлургическая или полупроводниковая отрасли промышленности, зависят от чистоты МК [1–3,4]. В производстве МК на отечественном предприятии Казисилкон 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 Véscancour Silicon Inc. [3,5,6].

2.2. „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). Дальнейшие многочисленные 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 [3,5,6]. Так, содержание алюминия или титана в размере 5 или 10 мкг/г соответственно уменьшает эффективность ФЭП минимум на 25%, и практически все атомы переходных металлов являются активными рекомбинационными центрами.

В табл. 2 приведены данные по уменьшению эффективности СЭ от концентрации этих примесей, а в табл. 3 указаны предельно допустимые значения для ряда примесей в „солнечном“ кристаллическом кремнии. Данные, приведенные в этих таблицах, до настоящего времени

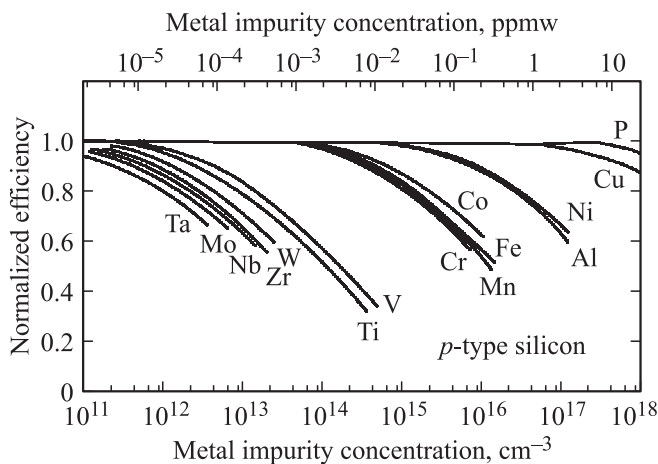


Рис. 3. Влияние металлических примесей на эффективность ФЭП [3-6].

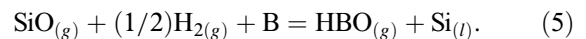
Таблица 2. Уменьшение эффективности ФЭП в зависимости от концентрации примеси [4,7]

Потери эффективности ФЭП, %	Концентрация примесей в „солнечном“ кремнии, ppmw	
	[Ti]	[Fe]
2	0.07	2.5
5	0.2	8
10	0.4	25

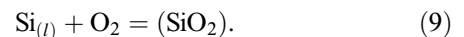
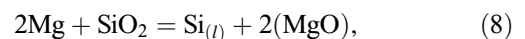
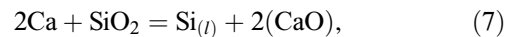
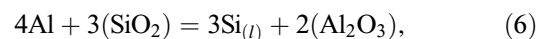
сохраняют свою актуальность для СЭ, изготовленных на моно- и поликристаллических материалах.

Однако, как было отмечено во Введении, одним из достижений современной кремниевой фотовольтаики является использование компенсированного металлургического кремния. Концентрация примесей в таком „солнечного“ качества МК должна удовлетворять следующим требованиям: содержание бора и фосфора не более 0.3 и 1 ppmw соответственно, а суммарное содержание кальция, алюминия, железа и других примесей ~ 2 ppmw [3,5–9]. Отметим, что следует также проводить измерения концентрации кислорода и бора в образцах в SOG-Si, так как контроль этой примеси необходим для прогноза деградации ФЭП под действием солнечного излучения.

Удаление бора происходит при его взаимодействии с водородом. Газообразные составляющие образуются в процессе продувки влажным воздухом расплавленного кремния ($Si_{(l)}$) в соответствии с реакцией [19]



Окисляемые примеси удаляются путем достаточно хорошо отлаженной технологии извлечения шлака, состоящего из окислов этих примесей, формирование которых происходит в соответствии с реакциями



В принципе возможно уменьшение концентрации Al и Ca до очень низких значений, но реакции окисления сопровождаются понижением температуры процесса с 1700 до 1500°C, что крайне нежелательно, поэтому для предотвращения этого инициируется экзотермический процесс (9).

Как следует из изложенного, существует достаточно много параметров процесса, которыми объясняется минимальное и максимальное значения концентрации 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.

Таблица 3. Предельные значения концентрации примесей для „солнечного“ кремния [4,7]

Концентрация элемента, ppmw (cm^{-3})					Fe, Al, Cr, Ni, V, Cu, Zn, Суммарная концентрация переходных металлов $< 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, для каждого $< 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
O	C	B	P	As	
1 ($5 \cdot 10^{16}$)	1 ($5 \cdot 10^{16}$)	0.5 ($2.5 \cdot 10^{16}$)	0.025 ($1.25 \cdot 10^{15}$)	0.025 ($1.25 \cdot 10^{15}$)	

2.3. Методы получения „солнечного“ кремния

При переходе материалов из жидкого состояния в твердое, кристаллизации вещества происходит уменьшение содержания примесей, которое зависит от коэффициента сегрегации. Значения этого коэффициента определяются как соотношение равновесной концентрации примесей в твердом и жидком состояниях вещества. Физический смысл процессов сегрегации (при кристаллизации) заключается в том, что концентрация примесей, растворенных в веществе в жидком состоянии, больше, чем в твердом. 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. Процесс носит название сегрегационная очистка материалов. Значения коэффициента сегрегации приведены в [2,3,5–7,19]. Наиболее трудно удаляемыми примесями при сегрегационной очистке кремния являются бор и фосфор, для которых величина коэффициента составляет 0.8 и 0.35 соответственно. Поэтому содержание этих примесей в исходных веществах карботермического процесса должно быть как можно меньше.

Получаемый в карботермических печах МК очищается до 2–4 ppmw по содержанию бора, до 10 ppmw по содержанию фосфора и $\sim (2–20)$ 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, как было отмечено во Введении, разработаны химические, хлорсилановые методы, а компанией Elkem предложена пирометаллургическая (шлаковая) технология получения UMG и SOG, которая реализована в промышленном масштабе.

Общая схема металлургического процесса Elkem такова: очищенный металлургический кремний \Rightarrow пирометаллургия \Rightarrow гидрометаллургия \Rightarrow направленная кристаллизация (SOG). Рядом компаний, PhotoSil, SolSilc и CaliSolar, также разработаны и освоены промышленные варианты пирометаллургических технологий получения UMG и SOG. Так, в результате проведения шлаковой и гидрометаллургической (кислотной) очист-

ки происходит удаление алюминия, кальция, железа, фосфидов, а заключительная направленная кристаллизация обеспечивает получение „солнечного кремния“ (SOG).

3. Методы изготовления и эффективность (кпд) солнечных элементов

3.1. Этапы изготовления ФЭП на моно- и поликристаллическом Si

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

- плазменная обработка пластин, текстурирование поверхности пластин (текстурирование пластин необходимо для очистки поверхности и придания неровностям пирамидоидальной формы, что увеличивает площадь поверхности пластин и уменьшает отражательную способность, влияющую на конечную эффективность СЭ);

- создание $p-n$ -перехода диффузией фосфора из газовой фазы (в то же время процесс создания перехода является дополнительным этапом очистки и улучшения характеристик исходного материала; геттерирование при создании перехода может оказывать положительный эффект на длину диффузии и время жизни электронов; таким образом, подобрав более подходящие параметры, можно улучшать характеристики СЭ без дополнительных затрат, так как данный процесс уже присутствует в производстве);

- плазмохимическое осаждение антиотражающего покрытия (так как в кремнии солнечного качества, очищенного металлургическим способом, присутствует относительно высокое количество примесей переходных металлов, которые могут создавать точечные дефекты, то создание антиотражающего покрытия (слой $\text{SiN}_x:\text{H}$) может значительно улучшить конечные характеристики СЭ не только за счет резкого снижения коэффициента отражения, но и за счет возможной водородной пассивации дефектов);

- металлизация, нанесение лицевых (серебро) и тыльных (алюминий) контактов, вжигание контактов;

- измерение кпд с использованием солнечного имитатора.

3.2. Вольт-амперная характеристика фотоэлектрического преобразования

Полученные СЭ имеют высокие значения коэффициента заполнения вольт-амперной характеристики, а также достаточно высокую эффективность преобразования солнечной энергии, что говорит о соответствии и пригодности данного кремния для изготовления СЭ с использованием стандартного процесса.

Концентрации бора и фосфора в пластине кремния перед созданием ФЭП составляли 0.17–0.19 и 0.37–0.39 ppmw соответственно. Напряжение холостого хода фэп $V_{oc} = 0.618$ В, ток короткого замыкания $I_{sc} = 8.51$ А, максимальная мощность $P = 3.99$ Вт, коэффициент заполнения $FF = 79.1\%$.

Исследование степени деградации СЭ под воздействием освещения является очень важным для СЭ, созданных на основе кремния *p*-типа проводимости, легированного бором. Деградация связана с формированием комплексов бор–кислород, которые являются эффективными центрами рекомбинации для носителей заряда. Таким образом, формирование комплексов В–О приводит к значительному уменьшению времени жизни носителей заряда и соответственно к уменьшению кпд СЭ.

Деградация под действием солнечного излучения составила 2.5%.

4. Расчет распределения электрических параметров по длине слитка для солнечных элементов с кпд от 15.8 до 17.1%

Известно, что при определенных концентрациях примесей в кремнии возможна неполная ионизация примесей. В случае, когда уровень Ферми энергетически расположен вблизи уровня примеси, примесные состояния оказываются занятыми, что приводит к эффекту неполной ионизации. При этом плотность свободных носителей заряда (p_0) заметно снижается по отношению к концентрации легирующей примеси. Таким образом, при расчетах необходимо учитывать плотность только ионизованных атомов примеси (рис. 4).

Была проведена проверка возможности неполной ионизации атомов примесей бора и фосфора при рассчитанных концентрациях в используемых пластинах. Концентрация примесей бора и фосфора показывает, что практически все атомы данных примесей ионизованы, следовательно, плотность свободных носителей равна плотности атомов примесей.

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

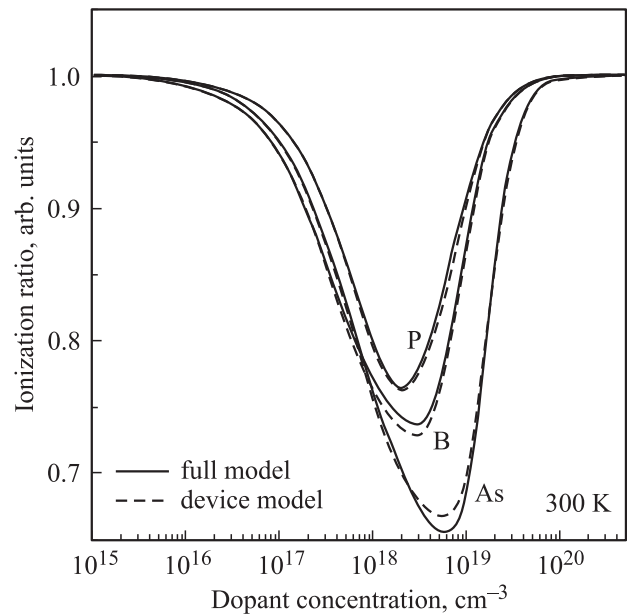


Рис. 4. Коэффициенты ионизации легирующих атомов фосфора бора, а также мышьяка в кремнии в зависимости от их концентрации.

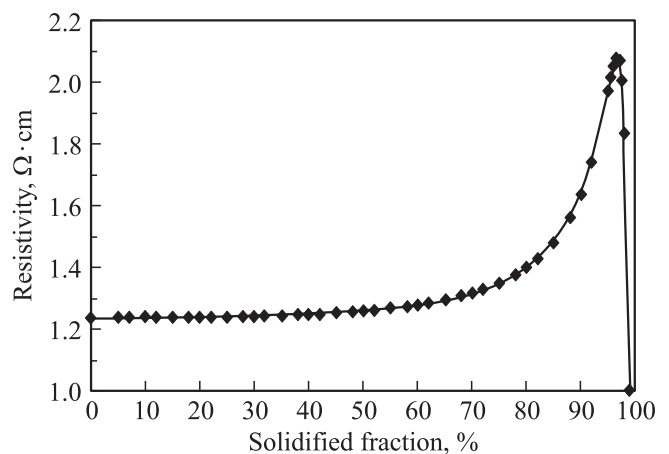


Рис. 5. Расчетные данные изменения сопротивления по длине слитка.

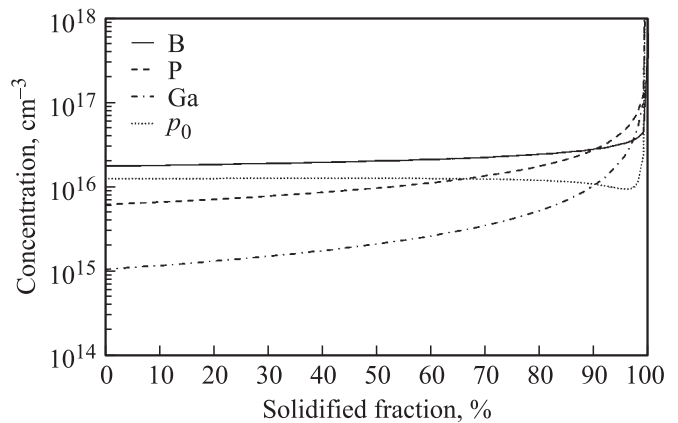


Рис. 6. Расчетные данные изменения концентраций бора, фосфора и эффективной концентрации носителей по длине слитка.

Таблица 4. Результаты расчетов распределения электрических параметров по длине слитка

Длина, %	[B]		[P]		$N_a - N_d,$ 10^{15} см^{-3}	$\mu,$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\rho,$ $\text{Ом} \cdot \text{см}$
	ppmw	10^{16} см^{-3}	ppmw	10^{16} см^{-3}			
0	0.164	2.13	0.263	1.19	9.39	389.69	1.71
2	0.165	2.14	0.266	1.2	9.32	389.36	1.72
4	0.165	2.15	0.270	1.22	9.25	389.01	1.74
6	0.166	2.16	0.273	1.24	9.17	388.65	1.75
8	0.167	2.16	0.277	1.26	9.09	388.29	1.77
10	0.167	2.17	0.281	1.27	9.00	387.91	1.79
14	0.169	2.19	0.290	1.31	8.82	387.12	1.83
20	0.171	2.23	0.303	1.37	8.51	385.85	1.90
24	0.173	2.25	0.314	1.42	8.27	384.94	1.96
30	0.176	2.29	0.331	1.5	7.87	383.45	2.07
34	0.178	2.31	0.344	1.56	7.55	382.36	2.16
40	0.182	2.36	0.366	1.66	7.00	380.56	2.35
44	0.184	2.39	0.383	1.73	6.57	379.23	2.51
50	0.188	2.45	0.412	1.87	5.79	376.99	2.86
54	0.192	2.49	0.435	1.97	5.16	375.29	3.23
60	0.197	2.56	0.476	2.16	3.99	372.38	4.20
64	0.201	2.61	0.510	2.31	3.01	370.11	5.61
68	0.206	2.67	0.551	2.49	1.79	367.49	9.48
70	0.209	2.71	0.574	2.6	1.07	366.03	15.92
80	0.226	2.94	0.747	3.39	-4.48	846.25	1.65
85	0.240	3.11	0.901	4.08	-9.70	816.84	0.79
90	0.260	3.37	1.173	5.31	-19.4	773.43	0.42
95	0.299	3.88	1.840	8.34	-44.6	694.92	0.20
99.999999	10.348	134	185835.772	842000	-842000	61.05	0.00

Примечание. ($N_a - N_d$) — концентрация нескомпенсированных акцепторов, μ — подвижность.

по данному параметру — удельное сопротивление ρ должно быть $\sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

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. Кроме того, в ряде случаев величина удельного сопротивления контролировалась путем проведения холловских измерений.

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

$$C_{\text{ст}} = kC_0(1 - g)^{k-1}, \quad (10)$$

где $C_{\text{ст}}$ — концентрация примеси в закристаллизовавшейся фракции, k — эффективный коэффициент сегрегации примеси, C_0 — исходная концентрация примеси в расплаве, g — доля закристаллизовавшегося вещества.

В процессе расчетов распределения эффективных концентраций бора и фосфора по высоте слитка были приняты 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 расчетов приведены на рис. 5, 6 и в табл. 4. Параметры, относящиеся к длине по слитку 10%, соответствуют ФЭП с кпд 17.1, 40% — 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).

В табл. 5 приведены расчетные данные по времени жизни (τ) и длине диффузии L_d . Для расчет-

Таблица 5. Расчетные характеристики ФЭП

Номер образца	кпд, %	$p_0,$ 10^{15} см^{-3}	$\tau (\pm 5),$ мкс	$L_d,$ мкм
1	15.8	1.7	50	410
2	16	3.7	34	330
3	16.2	5.2	33	320
4	16.4	6.2	35	325
5	16.6	7	45	366
6	16.8	7.5	55	400
7	17	8	70	450
8	17.2	9	80	480

ной модели ФЭП использованы стандартные характеристики мультикристаллического кремния: время жизни 80 мкс, концентрация бора $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, толщина пластины 200 мкм, значение коэффициента отражения принято равным 12.5%.

5. Заключение

Рассмотрение основных результатов выполнения проекта KAZPV показывает, что использование пирометаллургических, окисно-шлаковых технологий очистки металлургического кремния до „солнечного“ качества является более целесообразным и перспективным по сравнению с химическими, хлорсилановыми технологиями. Пирометаллургические технологии являются безопасными с точки зрения экологии, и показано [8], что стоимость строительства и введение в действие завода на 1000 т в ~ 6 раз меньше, а площадь завода в ~ 25 раз меньше по сравнению с аналогичными заводами, использующими хлорсилановый процесс. Поэтому в настоящее время происходит освоение шлаковых технологий на предприятии Казсилкон с целью решения основного вопроса — получения промышленных объемов „солнечного“ кремния для изготовления солнечных элементов, панелей и фотоэнергетических станций в Казахстане, т.е. развития высокотехнологических отраслей промышленности в Казахстане.

Список литературы

- [1] *A Strategic Research Agenda for Photovoltaic Solar Energy Technology* (Photovoltaic Technology Platform, European Communities, 2007). www.euplatform.org/publications/
- [2] *Implementation Plan for the Strategic Research Agenda of the European Photovoltaic Technology Platform* (European Communities, 2009).
- [3] *PV Technology, Production and Cost, Forecast* (2009).
- [4] В.М. Андреев. Соровский образовательный журн., № 7, 93 (1996).
- [5] PNOTON International (March, 2009) p. 170.
- [6] H. Lynn, T. Bradford. *Report of Prometheus Institute for Sustainable Development*, 2006 (<http://www.prometheus.org>).
- [7] Б.Н. Мукашев, А.А. Бетекбаев. Вестн. КазНУ, **2**, 27 (2012).
- [8] E. Weber. In: *Proc. 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2010).
- [9] E. Weber. In: *Proc. 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2014).
- [10] H. Aulich. In: *Proc. 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2010).
- [11] T. Saga. NPG Asia Mater., **2**, 96 (2010).
- [12] Б.Н. Мукашев, А.А. Бетекбаев. Вестн. НАН РК, **1**, 9 (2011).
- [13] D. DeCeuster. In: *Proc. 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2010).
- [14] D. Smith. In: *Proc. 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2014).
- [15] K. Peter, R. Kopecek, A. Soiland, E. Enebakk. In: *Proc. 23rd Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Valencia, Spain, 2008) p. 947.
- [16] A. Wornes, E. Ovrelid, O. Raanes, B. Greevligs, S. Santeen, B. Wiersma, H. Talhgar. In: *Proc. 16th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules. Materials and Processes* (2006) p. 42.
- [17] J. Kraem, R. Einhaus, B. Drevel. et al. In: *Proc. 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2010).
- [18] P. Wyers. *22th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Milan, 2007) plenary paper.
- [19] B. Ceccaroli, B. Lohne. In: *Proc. 20th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes* (Breckenridge, Colorado, 2014). See also: *Elkem Solar: Metallurgical Solar Silicon, Third Silicon Conf.* (Munich, 2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of processes of silicon production and technology development manufacturing of solar cells

B.N. Mukashev, A.A. Betekbaev, D.A. Kalygulov, A.A. Pavlov, D.M. Skakov.

LLP „MC „KazSilicon“,
041011 Bastobe, Kazakhstan

Abstract The purification methods of metallurgy silicon „Kazsilicon“ have been worked out. Production of this material is realized by carbothermal method, i.e. recovering of high purity Sary-Kol's quartz into carbon. 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% have been obtained. The first solar electric station of 250 kW capacity was putted into operation at December 25th of 2012.