



УДК 669.187.58

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ СЛИТКОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ю. А. Никитенко

Рассмотрены основные технологии производства кремниевых светопреобразователей. Особое внимание уделено солнечным элементам, изготовленным из монокристаллического кремния. Описан технологический цикл производства пластин. Показаны основные этапы производства солнечных преобразователей, в ходе которых повышается их себестоимость. Предложены пути решения проблемы выращивания профилированных монокристаллов.

Considered are the main technologies of production of silicon light converter. A special attention is paid to solar elements manufactured of monocrystalline silicon. Technological cycle of manufacture of plates is described. The main stages are shown, which result in increase of their cost. The ways are offered for the solution of problem of growing the profiled single crystals.

Ключевые слова: солнечные преобразователи; кремний; профилированный монокристалл

В современной энергетике в связи с исчерпанием природных ресурсов остро встает проблема создания возобновляемых источников энергии. Научными коллективами всего мира ведутся работы по созданию оборудования, позволяющего преобразовывать энергию природных источников (силу ветра, волн, приливов и др.) в электрическую.

Одним из наиболее перспективных направлений считается применение излучения солнечного света, падающего на поверхность Земли, не только с целью подключения к мировой энергосистеме и решения конкретных проблем энергосбережения, но и для дальнейшего освоения солнечной системы и космоса.

В настоящее время разработан целый ряд активных элементов, позволяющих преобразовать солнечный свет в электроэнергию с высоким коэффициентом эффективности. Созданы преобразователи на основе кремния, арсенида галлия и более сложных соединений, включающих галлий, индий, фосфор, мышьяк, германий, кадмий, теллур, а также системы CIS (медь, индий, галлий, селен) [1, 2].

Значительно повысить их КПД помогает использование наноструктурных фотоэлементов каскадного типа, которые являются одними из самых сложных полупроводниковых приборов. Наличие 20...30 слоев в структуре панели обеспечивает преобразование в электричество не только видимого света, но и части инфракрасной и ультрафиолетовой областей спектра [3].

Однако в связи со сложностью технологии их изготовления и ограниченным запасом некоторых химических элементов большинство разработок остаются на уровне лабораторных экземпляров и промышленных перспектив не имеют. Самым распространенным материалом для производства солнечных

панелей и полупроводниковых приборов по-прежнему остается высокочистый кремний [4].

На основе кремния разработано несколько видов преобразователей с использованием различных структур: аморфной, поликристаллической (мультикристаллы), монокристаллической. Преобразователи на основе нанесенных слоев и лент с аморфной структурой отличаются самой низкой эффективностью (< 10%), поэтому их применение существенно ограничено.

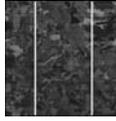
Основной объем светопреобразователей изготавливается из моно- и поликристаллического кремния. Максимальная эффективность солнечных панелей на основе поликристаллического кремния составляет примерно 20%, а у монокристаллических может достигать 25% (таблица).

Слитки поликристаллического кремния получают путем переплава очищенного поликристаллического кремния, отходов и обрезки полупроводникового кремния (рис. 1, 1). В печах с керамическим тиглем (кварц, нитрид кремния) кремний расплавляют и выдерживают при определенных режимах. Кроме того, может осуществляться дополнительная обработка вакуумом, шлаками, смесями газов, активированных в плазме и др.

Остывание проходит четко по определенной схеме со строгим контролем градиента температуры, в результате получают слитки квадратного или прямоугольного сечения (рис. 1, 2). Далее слиток разрезают на части, а затем — на пластины, из которых изготавливают активные элементы для солнечных панелей (рис. 1, 2–6).

Кремний, произведенный по такой технологии, дешевле монокристаллического, он характеризуется крупнокристаллической структурой, но менее эффективен в качестве преобразователя солнечной энергии.

Пониженные значения характеристик мультикристаллического кремния объясняются, как пра-

Типы преобразователей на основе кремния			
Тип преобразователя	Вид	Размеры, мм	Эффективность (макс),* %
Монокристаллический		156×156	16... 20 (25)
Поликристаллический		156×156	14... 16 (20)
С аморфной структурой		576×976	4... 5 (10)

*Максимальная эффективность преобразователей, полученная в лабораторных условиях.

вило, большим содержанием примесей и наличием границ зерен, создающих дополнительное сопротивление для движения зарядов [6].

Выращивание монокристаллов кремния осуществляется двумя способами: бестигельной зонной плавки и вытягиванием из расплава.

При бестигельной зонной плавке превращение поликристаллического стержня в монокристалл происходит путем перемещения расплавленной зоны от одного конца стержня к другому. В качестве источника тепла используют индукционный, электронно-лучевой или резистивный нагрев. Данная технология предназначена для выращивания монокристаллов кремния высокой чистоты с низким содержанием кислорода и углерода.

Слитки кремния в процессе роста получают сравнительно небольшого диаметра, увеличение которого ограничено технологическими особенностями процесса. К тому же, себестоимость такого кремния сравнительно высока. Поэтому данная технология не нашла широкого применения в области солнечной энергетики.

В основе более распространенной технологии получения монокристаллического кремния лежит способ Чохральского. Комплексный процесс получения высокочистого монокристаллического кремния состоит из процесса Siemens и выплавки монокристалла способом Чохральского.

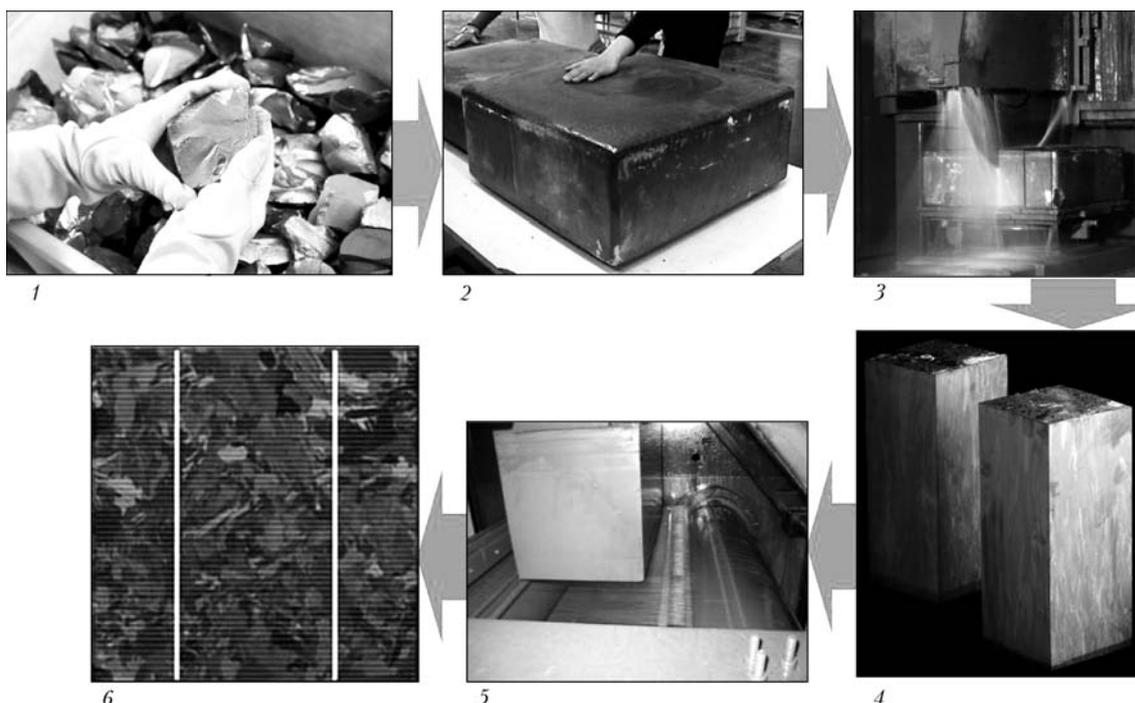


Рис. 1. Технология получения слитков поликристаллического кремния и солнечных элементов из них [5]; обознач. 1–6 см. в тексте

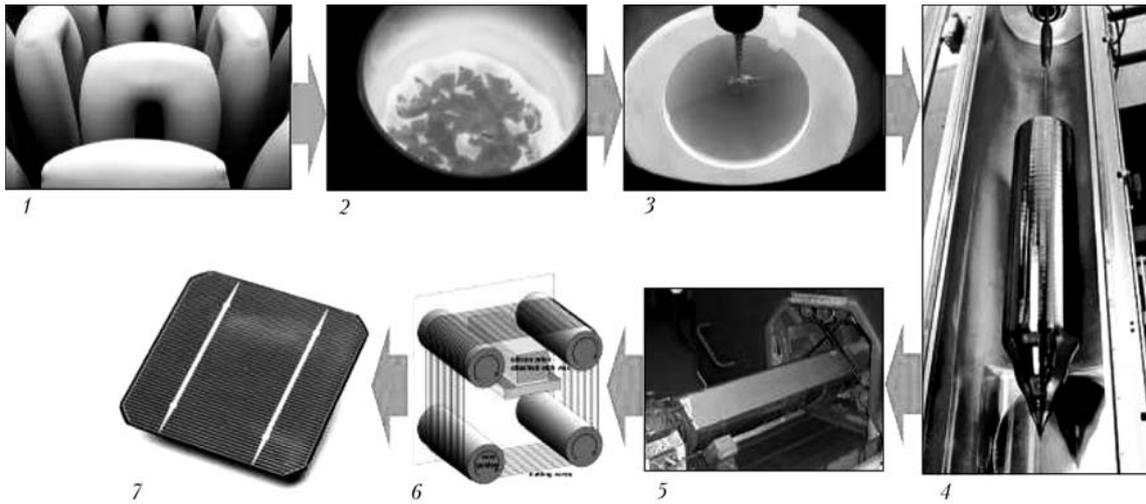


Рис. 2. Технология получения солнечных элементов из монокристаллического кремния [7–9]; обознач. 1–7 см. в тексте

На первом этапе очищенный металлургический кремний обрабатывают безводным хлористым водородом, в результате реакции образуются летучее соединение SiHCl_3 — трихлорсилан (ТХС), SiCl_4 , водород, а также галогениды некоторых металлов AlCl_3 , BCl_3 , FeCl_3 и т.д. Трихлорсилан отделяют от примесных галогенидов при помощи ректификации и получают соединение очень высокой чистоты.

Далее в герметичных реакторах происходит пиролитическое разложение ТХС в водороде, в результате чего чистый кремний оседает на затравочных стержнях (рис. 2, 1). Температура в реакторе составляет 1100...1150 °С, скорость осаждения может достигать до 0,5 мм/ч. Полученные поликристаллические стержни чистого кремния измельчают и загружают в кварцевый тигель, в котором выращивают цилиндрический слиток высокочистого монокристалла способом Чохральского (рис. 2, 2–4).

В результате химического разложения ТХС и выращивания монокристалла удается окончательно избавиться практически от всех вредных примесей, что и обеспечивает качество EG-Si (electron grade — 99,999999 %).

Далее слиток подвергают обрезке (квадратированию) для получения сечения в виде псевдоквадрата (рис. 2, 5).

Затем следуют операция разрезания слитка на пластины, их полировка и изготовление преобразователей (рис. 2, 6, 7).

В результате обрезания монокристаллического слитка и разрезания на пластины обратно в переработку поступает более 30 % высокочистого кремния, а большая часть теряется безвозвратно.

Таким образом, цена монокристаллических пластин существенно выше поликристаллических. Это связано с тем, что весь монокристаллический кремний получается электронного качества EG-Si для производства полупроводниковых приборов электроники и микропроцессорной техники.

Для солнечной энергетики такая чистота не требуется, поэтому эффективное соотношение цена – качество обеспечивается стандартом для солнечного кремния SOG-Si (solar grade — 99,9999 %).

Высокая стоимость монокристаллических пластин определяется и тем, что способ предназначен для выращивания цилиндрических слитков, а оптимального заполнения солнечных панелей достигают при квадратной форме активных элементов (рис. 3). Существующая технологическая цепочка производства монокристаллических преобразователей способствует их высокой себестоимости.

Для повышения производительности и удешевления технологии применяют интенсификацию про-

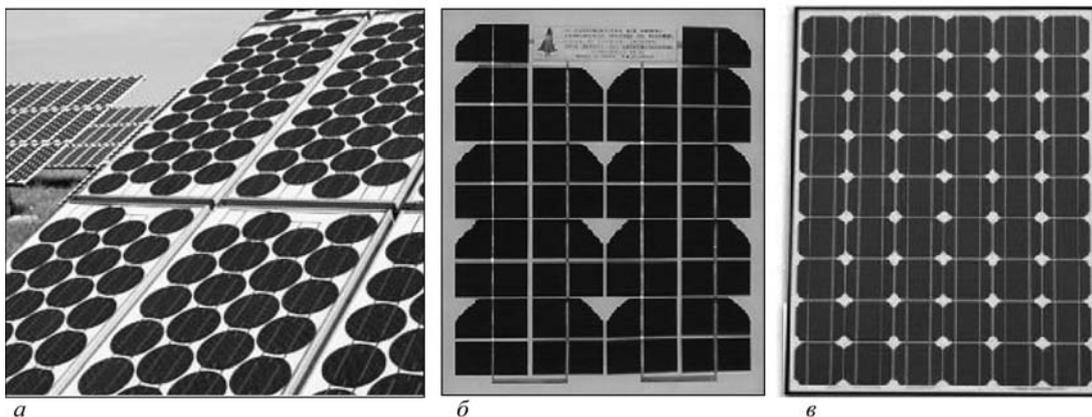


Рис. 3. Солнечные панели, собранные из круглых (а), сегментных (б), псевдоквадратных монокристаллических пластин (в)



Рис. 4. Монокристалл кремния, выращенный способом Степанова [12]

цесса разложения ТХС, оптимизацию параметров рафинирования, т. е. ускорение процесса за счет снижения качества кремния. Следует также обратить особое внимание на уменьшение отходов при распиливании и обрезании слитков, особенно это касается процесса квадратирования.

Попытки модернизации технологии выращивания монокристаллов для получения профилированных слитков с заданным сечением проводились неоднократно с помощью способов Шокли [10] и Степанова.

Способ Шокли заключается в корректировке формы монокристалла за счет обдува фронта кристаллизации потоком инертного газа. Но широкого распространения он также не получил из-за сложности управления в процессе роста.

Непосредственный обдув фронта кристаллизации приводит к возникновению колебаний расплава, что негативно сказывается на формировании монокристаллической структуры. К тому же, для обеспечения высокой степени очистки кремния плавку и выращивание кристалла необходимо вести в вакууме, а подача газа, даже после глубокой очистки, отрицательно влияет на качество кремния.

В основе большинства схем получения профилированных монокристаллов полупроводников лежит способ, разработанный советским ученым А. В. Степановым еще в 1938 г. [11]. Он основан на размещении на поверхности расплава плавающего формообразователя (фильеры). При этом фронт кристаллизации находится над поверхностью формообразователя.

В случае соблюдения требуемых условий для роста и подбора специальных форм фильеры этим способом можно получать трубы, ленты и даже слитки переменного сечения.

При опускании фронта кристаллизации в глубь формообразователя происходит переориентация кристалла или появление задигов на его поверхности и возникновение других дефектов структуры и формы.

В настоящее время разработаны технологии и выращены монокристаллы сапфира и других соединений на основе Al_2O_3 , германия, ниобата лития и т. д. Способ Степанова показал хорошие результаты при выращивании соединений двух- и более компонентных кристаллов, к которым, как правило, удается подобрать инертный материал фильеры.

В случае получения монокристаллов высокочистых элементов вопрос контакта расплава с инородными телами стоит достаточно остро. В большинстве случаев при выращивании кристаллов кремния применяется графитовая фильера, из-за чего в процессе роста начинают происходить химические реакции этих двух элементов с образованием карбида кремния. В итоге длинный кристалл вырастить не удается (рис. 4), поскольку он теряет свою монокристаллическую структуру (происходит переориентация, зарождение дефектов), изменяет физические свойства и в дальнейшем становится непригодным. Поэтому широкого распространения для выращивания монокристаллов кремния данный способ также не нашел.

Предпринимались попытки вырастить кристаллы различного сечения (квадрат, шестиугольник) в зависимости от ориентации затравки (рис. 5) [13]. Однако такой способ не очень эффективен. В про-

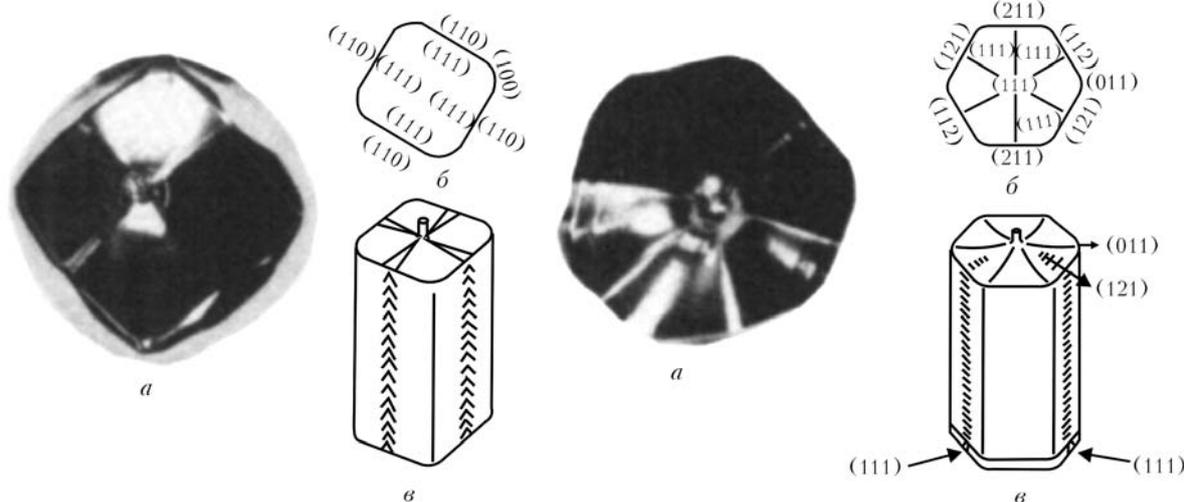


Рис. 5. Квадратный кристалл кремния с плоскостью [100] (1) и шестигранный кристалл с плоскостью [111] (2); а — вид сверху выращенного кристалла; б — эскиз сечения кристалла с проекцией плоскостей; в — эскиз кристалла



цессе выращивания вытягиваемый кристалл и ванна вращаются в противоположных направлениях, в результате чего грани сглаживаются, и сечение стремится к форме круга. Боковые грани таких кристаллов также становятся неровными, с большим количеством дефектов и требуют дальнейшей обработки.

Положительным решением может стать создание технологии и оборудования, позволяющих влиять на фронт кристаллизации и выращивать профилированные кристаллы с сечением, близким к квадрату. Главный принцип, положенный в основу новых разработок, должен быть направлен на создание теплового поля определенной конфигурации, влияющего на форму фронта кристаллизации. Такие разработки позволят сократить потери при обрезании слитков в процессе квадратирования, что в свою очередь даст возможность сэкономить материал и понизить себестоимость.

Активное тепловое воздействие на фронт кристаллизации может привести к возникновению термических напряжений в кристалле, изменению условий кристаллизации и другим негативным явлениям. Однако формирование теплового поля не загрязняет растущий кристалл, в отличие от применения формообразователя.

Разработка новых способов выращивания монокристаллов требует дополнительных, более полных исследований. Можно утверждать, что разработка технологии выращивания профилированных монокристаллов необходима и найдет свое применение как для солнечной энергетики, так и для электроники.

таллов необходима и найдет свое применение как для солнечной энергетики, так и для электроники.

1. *Progress in Photovoltaics* / M. A. Green, K. Emery, D. L. King et al. // Research and Applications. — 2006. — № 14. — P. 45–51.
2. *Very high efficiency silicon solar cells-science and technology* / M. A. Green, Zhao Jianhua, A. Wang, S. R. Wenham // IEEE transactions on electron devices. — 1999. — № 46. — P. 1940–1947.
3. *Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д.* Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. — 2004. — 38, вып. 8. — С. 937–948.
4. *Фаренбург А., Бьюб Р.* Солнечные элементы теория и эксперимент. — М. Энергоатомиздат, 1987. — 280 с.
5. <http://pvcdrum.pveducation.org/MANUFACT/MC-SI.HTM>
6. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер с англ. — М. Мир, 1984. — 475 с.
7. <http://www.schott.com/english/news/press.html?NID=2172>
8. http://ru.wikipedia.org/wiki/Метод_Чохральского
9. <http://www.gemtree.com/AWSM/Index.htm>
10. *Маслов В. Н.* Выращивание профильных полупроводниковых монокристаллов. — М.: Металлургия, 1977. — 328 с.
11. *Степанов А. В.* Новый способ получения изделий (листов, труб, прутков, разного профиля и т. п.), непосредственно из расплава // Журн. техн. физики. — 1959. — 29, № 3. — С. 381–393.
12. <http://periodictable.com/Items/014.23/index.html>
13. *Handbook of semiconductor silicon technology.* — New Jersey: Park Ridge, 1990. — 795 p.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 19.10.2010

11-я международная специализированная выставка
«Оборудование, приборы и инструменты
для металлообрабатывающей промышленности»

МЕТАЛЛООБРАБОТКА



Центральный
выставочный комплекс
«Экспоцентр»
Москва, Россия

24–28 мая 2010

ЦВК «Экспоцентр»:
123100, Россия, Москва, Краснопресненская наб., 14
Дирекция машиностроительных выставок
Тел.: (499) 795-28-21, 795-26-60
Факс: (495) 609-41-68
E-mail: metobr@expocentr.ru

Российская Ассоциация
производителей станкоинструментальной продукции
«Станкоинструмент»:
125009, Россия, Москва, ул. Тверская, 22а, стр. 2, а/я 3
Тел.: (495) 650-59-21, 650-58-04
Факс: (495) 650-59-21, 650-38-11