

ПРОФИЛИРОВАННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В.А. Шаповалов, Ю.А. Никитенко

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ, Киев, Украина

E-mail: niku@i.ua

Рассмотрены особенности производства фотопреобразователей на основе монокристаллического кремния. Показано, что для снижения себестоимости фотопреобразователей необходимо изучение и создание технологий выращивания слитков заданного профиля. Приведены основные способы выращивания профилированных монокристаллов различными методами. Предложены некоторые пути решения поставленной задачи.

В связи с исчерпанием и удорожанием добычи природных источников энергии (угля, нефти, газа) особо острой становится проблема экономного использования оставшихся запасов и создания альтернативных возобновляемых источников энергии для использования в повседневной жизни. Также это актуально для районов с малой плотностью населения или удаленных от мощного производства, вследствие чего использование традиционных способов добычи энергии (гидроэнергетика, атомная) становится явно не выгодным. К тому же, в связи с угрозой экологии в случае масштабных техногенных аварий, в некоторых районах планеты их невозможно и нецелесообразно развивать.

Научными и производственными коллективами всего мира ведутся работы по созданию оборудования, позволяющего эффективно преобразовывать природные источники энергии (солнечный свет; силу ветра, волн, приливов и др.) в электрическую. Самое широкое распространение получили источники, использующие природную силу ветра (ветрогенераторы) и солнечную радиацию (фотопреобразователи – ФЭП). Обе схемы обладают рядом известных положительных характеристик – они не приводят к загрязнению окружающей среды, не требуют постоянного обслуживания, не вызывают теплового загрязнения и не потребляют топлива.

Тем не менее, опыт стран, уже длительное время эксплуатирующих мощные ветроэлектростанции (ВЭС), свидетельствует о наличии некоторых их существенных недостатков [1]. Так, промышленные ветрогенераторы (мощностью свыше 1 МВт) создают сильное электромагнитное поле, вызывают помехи в приеме радиосигналов. Они повышают ионизацию воздуха, генерируют инфразвук, отрицательно влияющий на людей и животных, наносят вред птицам и насекомым. Еще одна причина, сдерживающая широкое распространение ветрогенераторов, – это их высокая установочная стоимость, которая начинается от 2...3 тыс. USD/кВт. Для повышения мощности необходимо повышать высоту опор и длину лопастей, так как наиболее сильные и стабильные потоки ветра находятся на уровне 50...100 м и выше. Вынос ВЭС в море занимает прибрежные территории и повышает стоимость за счет сложности установки,

обслуживания и прокладки силовых сетей, ограничивает прибрежное судоходство.

Гораздо перспективней в этом отношении выглядят ФЭП (photovoltaic cells, solar arrays), которые практически не создают помех. Пока единственный их недостаток – относительно низкий КПД, вследствие чего солнечные панели также требуют больших площадей. Самое широкое распространение получили преобразователи на основе поликристаллического и монокристаллического кремния с КПД порядка 13...17%. Проводимые исследования и поиск новых материалов уже дают результаты – КПД свыше 40%, но пока широкому распространению таких преобразователей мешает ограниченный запас некоторых элементов и сложность их изготовления. Тем не менее, работы по повышению эффективности продолжают и, скорее всего, в будущем дадут свои результаты, однако доля массового производства ФЭП останется на основе кремния, так как он является вторым по распространенности химическим элементом (после кислорода) в земной коре [2-5].

По оценкам разных источников, среднегодовое солнечное излучение, попадающее на территорию Украины, составляет примерно от 1000 до 1600 (кВт·ч)/м² (рис. 1) [6, 7] и, учитывая прогнозы специалистов, в ближайшем будущем, возможно, повысится. Такие показатели позволяют эффективно использовать солнечные преобразователи на крышах домов и прилегающих территориях, особенно в летнее время, когда интенсивность излучения является максимальной, а количество солнечных дней повышается.

Поэтому работы в направлении использования солнечного света для Украины актуальны и имеют практическую ценность. Тем более, что уже начаты работы по созданию на нашей территории солнечных электростанций с конечной мощностью порядка 1 ГВт.

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

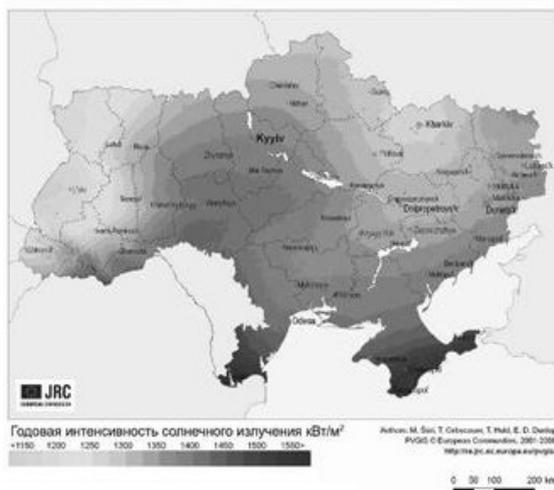


Рис. 1. Интенсивность солнечного излучения на территории Украины по оценкам исследователей: а – европейских [6]; б – отечественных [7]

Основной объем фотопреобразователей изготавливается из монокристаллического и поликристаллического кремния. Максимальная эффективность солнечных панелей на основе поликристаллического кремния составляет < 20%, а монокристаллического – может достигать до 25% [8].

Выращивание монокристаллов кремния осуществляется из высокочистого кремния, который получают Siemens-процессом. Суть метода состоит в том, что очищенный металлургический кремний обрабатывают безводным хлористым водородом, в результате реакции образуется летучее соединение SiHCl_3 – трихлорсилан (ТХС), SiCl_4 , водород, а также галогениды некоторых металлов: AlCl_3 , BCl_3 , FeCl_3 и т.д. ТХС отделяют от примесных галогенидов ректификацией, при этом получается соединение очень высокой чистоты. Далее в герметичных реакторах происходит пиролитическое разложение ТХС в среде водорода, в результате чего чистый кремний оседает на затравочных стержнях. Температура в реакторе составляет 1100...1150 °С, скорость осаждения может достигать до 0,5 мм/ч.

Далее из этого кремния выращивают монокристаллические слитки методом зонной плавки или вытягиванием из расплава способом Чохральского (рис. 2) [9].

При бестигельной зонной плавке превращение поликристаллического стержня в монокристалл осуществляется перемещением расплавленной зоны от одного конца стержня к другому. В качестве источника тепла используют индукционный 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 эта технология не нашла широкого применения в области солнечной энергетики.

В основе более распространенной технологии получения монокристаллического кремния лежит способ Чохральского [10]. На первом этапе полученные поликристаллические стержни чистого кремния измельчают и загружают в кварцевый тигель, из которого выращивают цилиндрический слиток высокочистого монокристалла. В результате химического разложения ТХС и выращивания монокристалла удается окончательно избавиться практически от всех вредных примесей, что и обеспечивает высокое качество кремния EG-Si (electron grade – 99,9999999%). Для солнечной энергетики такая чистота не требуется и слишком дорогая, поэтому эффективное соотношение цена–качество обеспечивается стандартом для солнечного кремния SOG-Si (solar grade – 99,9999%).

При изготовлении солнечных панелей наилучшее заполнение площади обеспечивается квадратными фотоэлементами (рис. 3).

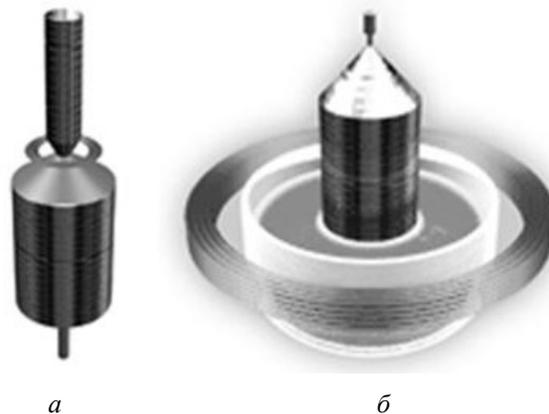


Рис. 2. Выплавка монокристаллов методами: а – зонной плавки; б – вытягивания из расплава способом Чохральского

Поэтому слиток подвергают обрезке (квадратированию) для получения сечения в виде псевдоквадрата (рис. 4) [11]. В результате обрезки монокристаллического слитка обратно в переработку идет более 30% высокочистого кремния. А при дальнейшей резке слитка на

пластины и их обработке значительная часть теряется безвозвратно. Таким образом, себестоимость ФЭП на основе монокристаллического кремния относительно высока.

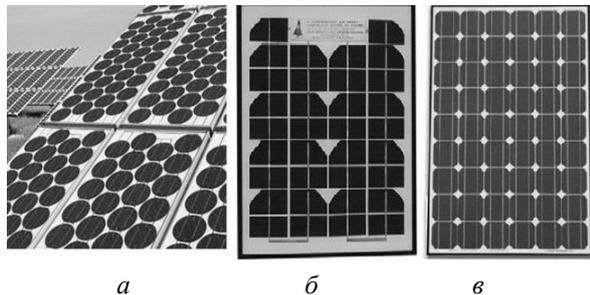


Рис. 3. Солнечные панели, собранные из круглых (а), сегментных (б), псевдоквадратных монокристаллических (в) слитков пластин



Рис. 4. Квадратирование монокристаллического слитка кремния

Для повышения производительности и удешевления технологии необходимо обратить особое внимание на сокращение отходов при распиле и обрезке слитков, особенно это касается процесса квадратирования.

Попытки модернизации технологий выращивания монокристаллов для получения профилированных слитков с заданным сечением проводились давно и различными способами, однако в силу ряда причин широкого распространения они не получили [12].

При бестигельной индукционной плавке предложен способ получения профилированных слитков (рис. 5,а). Особенностью данной технологии является использование индуктора с концентратором, в котором выполнены щели (см. рис. 5,б) [13]. В результате формируется неравномерное электромагнитное поле, что, в принципе, дает возможность вырастить слиток заданного профиля. Но как указывалось раньше, крупные слитки данным способом получить не удастся, к тому же структура слитка имеет большое количество дефектов.

Американский изобретатель транзистора В. Шокли предложил способ на основе метода вытягивания из расплава, суть которого заключается в корректировке формы монокристалла за счет обдува фронта кристаллизации потоком инертного газа (рис. 6) [14]. Но широкого распространения он 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 рост кристалла необходимо вести в вакууме, а подача газа, даже после глубокой очистки, негативно сказывается на качестве кремния.

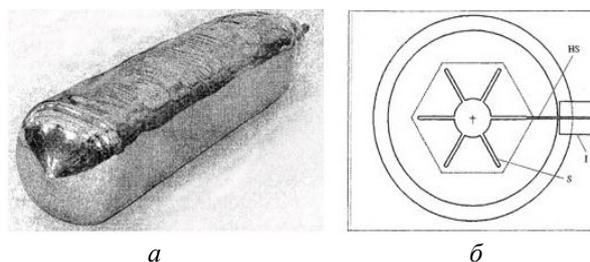


Рис. 5. Выращивание профилированных монокристаллов при бестигельной индукционной плавке: а – слиток; б – индуктор с щелевым концентратором для выращивания шестиугольного слитка (вид сверху)

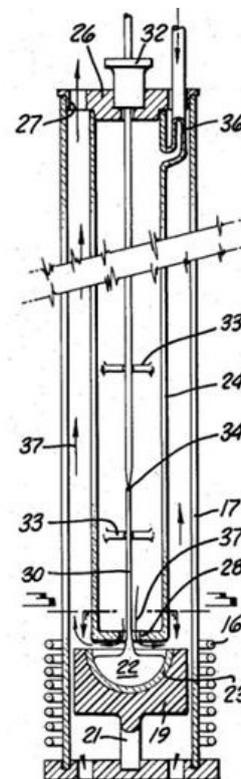


Рис. 6. Способ В. Шокли [5]

В 1987 году фирма «Siemens AG» получила патент на способ получения монокристаллов заданного сечения [15].

Способ основан на введении в расплав на уровне фронта кристаллизации охлаждаемых стержней, вследствие чего из-за переохлаждения расплава можно получить на слитке грани, соответствующие особенностям кристаллической структуры кремния (рис. 7). Но больше упоминаний о внедрении такого способа обнаружить не удалось.

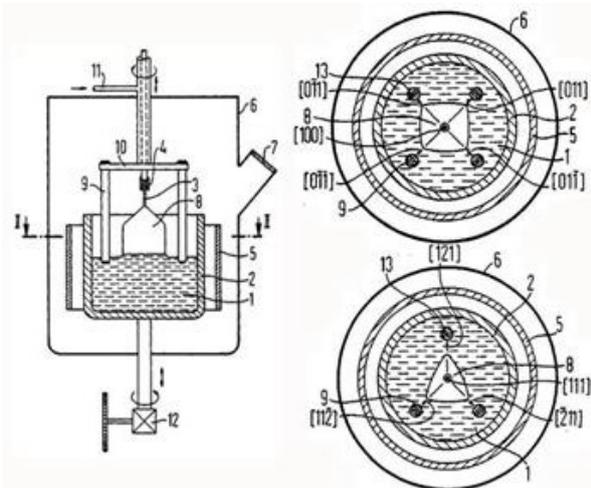


Рис. 7. Способ получения монокристаллов полупроводниковых материалов с многогранной формой поперечного сечения [5]

В основе большинства схем получения профилированных монокристаллов полупроводников лежит способ, разработанный советским ученым А.В. Степановым, предложенный еще в 1938 г. [16]. Способ основан на размещении на поверхности расплава плавающего формообразователя (фильеры). При этом фронт кристаллизации находится над поверхностью формообразователя. При соблюдении требуемых условий роста и подбора специальных форм фильеры этим способом можно получать трубы, ленты и даже слитки переменного сечения. В случае опускания фронта кристаллизации в глубь формообразователя происходит переориентация кристалла или появление задигов на его поверхности и возникновение других дефектов структуры и формы. На сегодняшний день разработаны технологии и выращены монокристаллы сапфира и других соединений на основе Al_2O_3 , германия, ниобата лития и других соединений. Метод 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, в результате чего в процессе роста начинают происходить химические реакции этих двух элементов с образованием карбида кремния. В итоге длинный кристалл

вырастить не удастся (рис. 8,а) [17], такой кристалл теряет свою структуру (происходит переориентация, зарождение дефектов) и физические свойства и в дальнейшем становится непригодным. Поэтому широкого распространения для выращивания монокристаллов кремния данный метод также не нашел. Хотя в некоторых случаях удается вырастить кремниевые тонкостенные элементы в виде трубы (см. рис 8,б, в) [18, 19], но в результате получается поликристаллическая структура, и эффективность таких преобразователей относительно низкая.

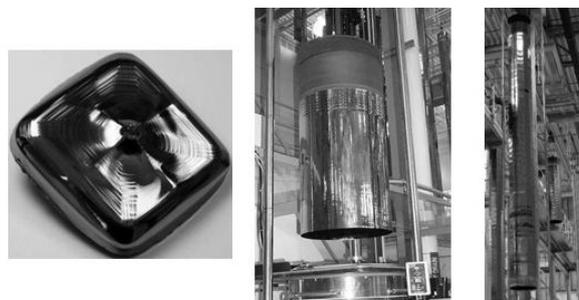


Рис. 8. Монокристаллы кремния, выращенные методом Степанова

Предпринимались попытки вырастить кристаллы различного сечения (квадрат, шестиугольник) в зависимости от ориентации затравки (рис. 9) [20]. Однако такой способ также не очень эффективен. В процессе выращивания вытягиваемый кристалл и ванна должны вращаться 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.

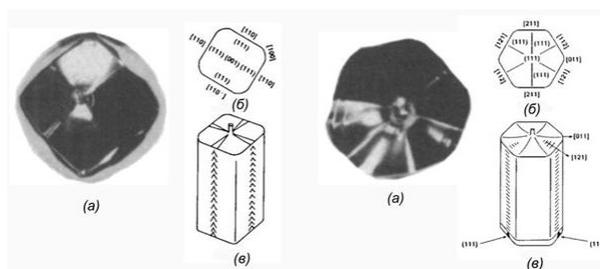


Рис. 9. Квадратный кристалл кремния с плоскостью [100] – (1), шестиугольный кристалл с плоскостью [111] – (2);

а – вид сверху выращенного кристалла; б – эскиз сечения кристалла с проекцией плоскостей; в – эскиз кристалла

Возможным решением может стать создание технологии и оборудования, позволяющих влиять на фронт кристаллизации и выращивать профилированные кристаллы с сечением, близким к квадрату. Главный принцип, который может быть положен в основу новых разработок, должен быть направлен на создание теплового поля

определенной конфигурации, влияющего на форму фронта кристаллизации. В результате таких разработок возможно сократить потери при обрезке слитков при квадратировании, что, в свою очередь, позволит 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 формы кристалла тепловым полем не загрязняет растущий кристалл в отличие от роста через формообразователь.

Поэтому разработка новых способов выращивания монокристаллов требует дополнительного и более полного исследования. Но с уверенностью можно утверждать, что разработка технологии выращивания профилированных монокристаллов необходима и найдет свое применение как для солнечной энергетики, так и для электроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Л.А. Варинская. Технично-экономические преимущества и недостатки ветровой электроэнергетики // *Вісник Чернігівського державного технологічного університету*. 2010, №42.
2. Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // *Физика и техника полупроводников*. 2004, т. 38, в. 8, с. 937-948.
3. M.A. Green, E. Keith, D.L. King, et al. Progress in Photovoltaics // *Research and Applications*. 2006, №14, p. 45-51.
4. M.A. Green, Z. Jianhua, A. Wang, S.R. Wenham. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1999, №46, p. 1940-1947.
5. А. Фаренбурх, Р. Бьюб. *Солнечные элементы, теория и эксперимент*. М.: «Энергоатомиздат», 1987, 280 с.
6. http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/cmmaps/eu_opt/pvgis_solar_optimum_UA.png.
7. Л.С. Рибченко. Сонячне сяйво. Сонячна радіація / *Національний атлас України*. К.: ДНВП «Картографія», 2007, 165 с.
8. К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии* / Пер с англ. М.: «Мир», 1984, 475 с.
9. <http://www.covalent.co.jp/eng/products/wafer/crystal.html>.
10. А.Я. Нашельский. *Производство полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1989, 272 с.
11. http://www.gemtree.com/AWSM/SQM_N_M/Index.htm.
12. В.Н. Маслов. *Выращивание профильных полупроводниковых монокристаллов*. М.: «Металлургия», 1977, 328 с.
13. Патент 20090068407A1, USA. *Method for producing a monocrystalline Si wafer having an approximately polygonal cross-section and corresponding monocrystalline Si wafer* / N. Abrosimov et al. Publ. Mar.12.2009.
14. Патент 2927008, USA. *Crystal growing apparatus* / W. Shockley. Publ. Mar.1.1960.
15. Патент DE 3608889 A1, C30/B 15/00. *Verfahren zum Herstellen von einkristallinen Halbleiterstäben mit polygonaler Querschnittsform* / Fenzl, J. Hans, A.G. Siemens. Offenlegungstag 24.9.1987.
16. А.В. Степанов. Новый способ получения изделий (листов, труб, прутков, разного профиля и т. п.) непосредственно из расплава // *ЖТФ*. 1959, т. 29, №3, с. 381-393.
17. <http://periodictable.com/Items/014.23/index.html>
18. <http://pvcadrom.pveducation.org/MANUFACT/OTHWAF.HTM>.
19. Ingo Schwirtlich. EFG, ein kostengünstiges Produktionsverfahren für Si-Wafer // *Innovationsforum „Solar Innovativ Thüringen“*, 26/27 Oktober 2006 in Erfurt.
20. *Handbook of semiconductor silicon technology*. New Jersey: Park Ridge, 1990, 795 p.

Статья поступила в редакцию 14.11.2011 г.

ПРОФІЛЬОВАНІ МОНОКРИСТАЛИ КРЕМНІЮ ДЛЯ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

В.О. Шаповалов, Ю.О. Никитенко

Розглянуто особливості виробництва фотоперетворювачів на основі монокристалічного кремнію. Показано, що для зниження собівартості фотоперетворювачів необхідне вивчення і створення технологій вирощування зливків заданого профілю. Наведено основні способи вирощування профільованих монокристалів різними методами. Запропоновано деякі шляхи вирішення поставленої задачі.

PROFILED SINGLE CRYSTALS OF SILICON FOR THE SOLAR INDUSTRY

V.A. Shapovalov, Yu.A. Nikitenko

The features of the production of solar cells based on monocrystalline silicon. It is shown that in order to reduce the cost of solar cells is necessary to study and develop technologies of growing ingots given profile. Are the main ways of growing single crystals shaped in various ways. Some ways of solving the problems.