

УДК 621.315.5

Критская Татьяна Владимировна⁽¹⁾, заведующая кафедрой, доктор технических наук
 Невмержицкий Иван Сергеевич⁽²⁾, научный сотрудник

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДЕГРАДАЦИЮ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК И МОДУЛЕЙ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

⁽²⁾ Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алма-Ата, Казахстан

Установлена связь деградации и снижения срока службы наземных фотоэлектрических преобразователей со свойствами используемого полупроводникового кремния: наличие доли электрически неактивного бора, распад пересыщено твердого раствора кислорода, недостаточный уровень чистоты исходного сырья. Предлагается новый подход к технологии получения кристаллического кремния.

Ключевые слова: фотоэлектрический преобразователь, солнечная энергетика, кристаллический кремний, коэффициент полезного действия, деградация параметров

По прогнозу «World Energy Outlook-2017» [1], энергетические потребности человечества к 2040 г. возрастут на 30 %, что фактически равносильно добавлению потребителей еще одного Китая и Индии к сегодняшнему спросу на энергию. На развивающиеся страны Азии приходится две трети роста мировых энергетических потребностей, а остальная часть распределяется, в основном, между Ближним Востоком, Африкой и Латинской Америкой. При этом электроэнергия опережает прочие виды выработки энергии, составляя 40 % роста мирового конечного потребления, в то время как последние 25 лет эту роль выполняла нефть. Начиная с 2000 г., более 100 млн. человек в год получали доступ к электроэнергии, однако примерно 674 млн. человек (в

том числе 90 % в странах Африки – к югу от Сахары) останутся без доступа к ней до 2030 г. (в 2017 г. их было 1,1 млрд. человек), а 2,3 млрд. человек продолжают использовать биомассу, уголь или керосин (по сравнению с 2,8 млрд. человек сегодня).

Солнечная энергетика лидирует среди возобновляемых источников энергии. Так, в 2016 г. были запущены солнечные электростанции общей мощностью не менее 75 ГВт солнечной генерации, что эквивалентно вводу в эксплуатацию тридцати одной тысячи солнечных панелей каждый час. Распределение мощности источников солнечной энергии по странам и регионам на период до 2016 г. приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Общая мощность солнечной энергетике по странам и регионам [1]

Год	Мощность действующих солнечных электростанций, ГВт						Всего
	КНР	Япония	Германия	США	Италия	Прочие страны	
2006	-	3	3	-	-	-	6
2007	-	5	3	-	-	-	8
2008	-	7	3	-	1	5	16
2009	-	10	3	-	2	8	23
2010	-	13	7	-	8	12	40
2011	2	16	11	8	15	20	70
2012	6	22	13	9	19	30	99
2013	17	27	18	11	22	42	137
2014	30	35	26	17	23	56	177
2015	37	39	36	29	15	72	228
2016	79	40	50	37	16	81	303

Наземная солнечная энергетика базируется, в основном, на использовании кристаллического кремния, вследствие распространенности его в земной коре (на втором месте после кислорода) и наименьшей стоимости, по сравнению с другими полупроводниковыми материалами. Поэтому значительный интерес представляет

разработка новых энергосберегающих, экологически чистых и технологически простых процессов получения высокочистого кремния, которые способны удовлетворить растущие потребности солнечной энергетике.

Проектируемые солнечные электростанции рассчитаны на перспективу работы фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в течение 25...30 лет. Однако, как нами было установлено

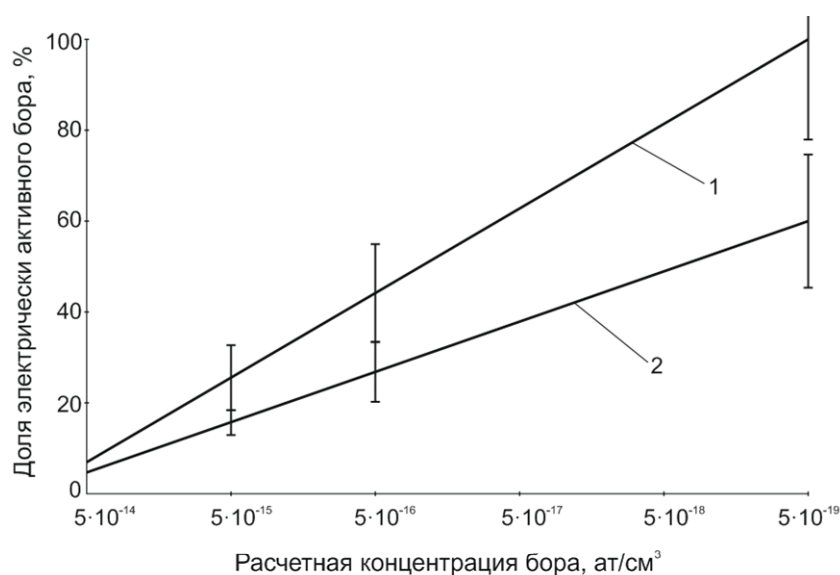
ранее [2], в монокристаллах кремния «солнечного качества», полученных методом Чохральского (CZ-Si) и легированных бором, наблюдается деградация электрофизических параметров [изменение удельного электрического сопротивления (УЭС), времени жизни неравновесных носителей заряда ($\tau_{\text{ннз}}$) даже при хранении в течение 2...3 лет при комнатной температуре]. Такие монокристаллы выращивают из более дешевого исходного сырья, в котором не исключается присутствие небольших количеств алюминия, меди, железа, углерода и некоторых других неконтролируемых примесей. Особенностью таких монокристаллов, непосредственно после их выращивания, является достаточно высокая концентрация термодоноров и большое значение величины $\tau_{\text{ннз}}$ (в отдельных случаях до 25...50 мкс). Однако выполнение периодического поэтапного контроля УЭС и $\tau_{\text{ннз}}$ в таких монокристаллах обнаруживает деградацию указанных параметров уже через 2,0...2,5 года хранения, а в некоторых случаях и ранее. Наиболее сильно и необратимо снижается величина $\tau_{\text{ннз}}$, а также возрастает неоднородность УЭС. На нижнем торце монокристаллов наблюдаются отклонения значений N_O и N_C (причем в любую сторону) от ранее измеренных величин. Возможно, что при этом происходит трансформирование состава и структуры твердых растворов: *O-Si*, *B-Si-O*, *C-O-Si*, B_2 , B_3 и B_4 . Можно предположить, что в присутствии фоновых примесей с весьма малой скоростью происходит генерация вторых, более высокотемпературных термодоноров ТД-II, (количеством ростовых ТД-I, образующихся при температуре ≥ 650 °C), инициированная высокой концентрацией атомов кислорода, термической предысторией кристалла (образующимися при температуре 450 °C в процессе охлаждения кристалла), которая заметно усиливается при легировании бором [3]. Элемент бор, используемый для легирования кремния «солнечного качества», отличается достаточно сложным поведением. Экспериментально установлено, что атомы бора могут находиться в междоузлиях и вызывать смещение атомов кремния из узлов кристаллической решетки с образованием электрически нейтральных комплексов *B-Si* с ионным типом связи [4]. Методом сканирующей лазерной ИК-микроскопии получены изображения достаточно крупных дефектов в монокристаллах CZ-Si $\langle B \rangle$ [5]. В наших исследованиях расчетным и экспериментальным путем установлена политропия бора: нахождение части примеси в электрически неактивном состоянии в виде комплексов *B-O*,

B_2 , B_3 , B_4) и усиление этого эффекта по мере возрастания N_B в диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (рис. 1). Присутствие достаточно больших количеств электрически неактивного бора может непрогнозируемо влиять на воспроизводимость характеристик и устойчивый характер работы ФЭП. Устранение влияния бора на поведение ансамбля точечных дефектов и примесей в кремнии, а также дальнейшую деградацию ФЭП возможно при замене его на галлий, который не создает электрически активных комплексов с кислородом и может быть применен в более широком диапазоне концентраций, чем бор, и обеспечивать большую эффективность фотоэлектрического преобразования (коэффициент полезного действия ≥ 21 %).

Ограничение массового использования галлия в настоящее время связано с его дефицитностью, а также высокой стоимостью по сравнению с бором.

Одним из путей повышения срока безотказной работы ФЭП и предупреждения деградации его характеристик является легирование монокристалла кремния изовалентной примесью германия. Германий препятствует распаду твердого раствора кислорода в кремнии, что было нами обнаружено по изменению характера генерации термодоноров ТД-I [6]. Это позволяет повысить устойчивость ФЭП к воздействию температуры, а также облучению высокоэнергетическими частицами, присутствующими в атмосфере [7]. По имеющейся у нас информации от персонала, обслуживающего солнечные парки, засвидетельствовано снижение выработки электроэнергии в летний период, в среднем, на 20 %, что в основном, касается работы модулей, собранных из ячеек ФЭП на базе кристаллического *Si* $\langle B \rangle$.

Причиной более ощутимой деградации ФЭП на основе мульткристаллического кремния являются границы зерен между отдельными кристаллитами такого материала, обладающие рекомбинационной активностью вследствие наличия в их окрестности высокой плотности дислокаций и «примесных облаков» железа, марганца, хрома, титана. Это снижает скорость движения основных носителей, обуславливает уменьшение $\tau_{\text{ннз}}$ и шунтирует *p-n*-переходы. Поэтому «инженерия дефектов» [8,9], которая подразумевает использование межзеренных границ и дислокационных сеток внутри кристаллитов для геттерирования фоновых рекомбинационно активных примесей, позволяет активно влиять на эффективность ФЭП.



1 - забруднена шихта; 2 - полікристалічний кремній напівпровідникової чистоти

Рисунок 1 – Доля електрично неактивного борю в монокристаллах кремнію в залежності від рівня забруднення шихти

Однак в цій зв'язі представляється проблематичною можливість підвищення коефіцієнта корисного дії (КПД) фотоелектричного перетворювача за рахунок купірування дефектів в об'ємі пластин мультикристалічного кремнію шляхом обробки швидко дифундуєючої примісью водороду. Водород, який має високий коефіцієнт дифузії в кремнії і малі габарити атома, буде не в стані довго блокувати дефект, тому в умовах експлуатації ФЭП при атмосферному тиску його дія буде непродовжувальною. Більш бажаним представляється, по-видимому, підхід, пов'язаний зі спеціальним легуванням кристалізуемого розплаву кремнію примісью галію або багатокомпонентним легуванням кількома елементами, наприклад $Ge+B$, $B+P+Ge$, $B+Gd$, $B+Sn$ [10]. Такі легатури сприяють переведенню присутніх в кристалізуемом розплаві небажаних примісей (в основному, примісей з глибокими рівнями, приміси вуглецю) в рідку фазу, а також підвищенню термічної і радіаційної стабільності кремнію.

Тем не менше, наметившася в останні роки тенденція до зростання частки високоочищеного кремнію (до 8...9 N) в технології виготовлення фотоелектричних перетворювачів змушує шукати нові підходи до підвищення ступеня чистоти цього безальтернативного матеріалу для фотоенергетики (табл. 2).

Таблиця 2 – Динаміка підвищення вимог до чистоти полікристалічного кремнію для фотовольтаїки [11,12]

Год	Чистота напівпровідникового кремнію, %			
	< 6	< 9 ≥ 6	< 11 ≥ 9	≥ 11
2009	23,5	26,4	41,9	8,2
2012	27,8	26,4	37,8	8,0
2015	41,4	27,9	22,0	8,7

За думкою авторів, новий підхід до отримання кремнію для фотоенергетики забезпечить нову парадигму реалізації промислового отримання кремнію високої чистоти. Її суть полягає в усуненні енергоємного, екологічно небажаного процесу карботермічного відновлення природних кварцитів, заміні кварцитів на повсюдно розповсюджені кварцеві піски, використанні спеціального рафінування розплаву в процесі відновлення оксиду кремнію (за рахунок процесу алюмотермії, рафінування розплаву активними силікатними шлаками) і проведенні наступних процесів отримання силанів. При цьому передбачається виключення небезпечного процесу синтезу хлориду водороду, процесу синтезу трихлорсилану, всіх процесів, пов'язаних з використанням низьких температур (-30...-80 °C); відмова від використання рідкого азоту, а також використання нової, менш енергозатратною технологічної схеми видалення хлориду водороду з парогазових сумішей установок водородного відновлення трихлорсилану, використання нового процесу гідри-

рования тетрахлорида кремния и новых компактных, удешевленных конструкций коррозионностойкого оборудования. Перечисленные подходы к технологии позволят существенно снизить затраты на дополнительное разделение и вывод из процесса побочных продуктов, снизить удельные расходы трихлорсилана. Целесообразным также является использование моносилана (дихлорсилана) для разделения схем и подпитки рециркуляционной системы, что приведет к резкому снижению содержания примесей металлов в кремнии. Дальнейшая переработка полученного поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты будет осуществляться по усовершенствованной технологии получения монокристаллов кремния, которая обеспечит повышение примесной однородности, радиационной стойкости, термостабильности, механических свойств монокристаллов и, в дальнейшем, понижение деградации характеристик приборов в процессе их эксплуатации.

Такая технология будет обеспечивать практически любой желаемый уровень чистоты кремния, улучшит экологию, позволит существенно (до ~ 50 %) удешевить поликристаллический кремний и сделать его пригодным к использованию не только для целей фотовольтаики, но и в

производстве высококачественных монокристаллов для всех видов продукции электроники (интегральных микросхем, приборов силовой электроники, фотоприемников, различного вида детекторов и др.) [13-15].

Выводы.

1. Причиной снижения выработки солнечной энергии наземными кремниевыми ФЭП в летний период, а также снижения срока их службы, является деградация эксплуатационных параметров, обусловленная качеством используемого кремния (наличием межзеренных границ, политропией бора, распадом пересыщено твердого раствора кислорода, недостаточным уровнем чистоты исходного сырья).

2. Предлагается новый подход к технологиям получения как поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты, так и монокристаллов.

3. Реализация новых технологий не приведет к значительным капитальным затратам, позволит оптимизировать энергопотребление, существенно улучшить экологию, снизить стоимость производимого поликристаллического кремния улучшенного качества, повысить устойчивость монокристаллов и приборов на их основе к воздействию внешних факторов.

Библиографический список

1. **IEA/OECD possible corrigenda** [Электронный ресурс] Режим доступа: www.aced.org/about/publishing/corrigenda.htm
2. **Критская, Т. В.** Современные тенденции получения кремния для устройств электроники: монография [Текст] / Т. В. Критская. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2013. – 353 с.
3. **Terashima, K.** Influence of boron addition into silicon melts on oxygen atom behavior in CZ pulling system. [Text] / K. Terashima, K. Abe, S. Maeda, H. Nakashi // *Electrochemical Society Proceedings*. – 1998. – Vol. 98-1. – P. 557-571.
4. **Jing, Zh.** About initio pseudopotential calculations of point defects and boron impurity in silicon [Text] / Zh. Jing // *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B*. – 1995. – Vol. 102, No 1-4. – P. 29-32.
5. **Юрьев, В. А.** Сверхкрупные дефекты в CZ-Si [Текст] / В. А. Юрьев, В. П. Калинушкин // *Микроэлектроника*. – 2001. – Т. 30, № 3. – С. 203-204.
6. **Критская, Т. В.** Особенности спектров ИК-погашения термодоноров в кристаллах Si:Ge [Текст] / Т. В. Критская, Л. И. Хируненко, В. И. Шаховцов, В. И. Яшник // *Физика и техника полупроводников*. – 1990. – Т. 24, Вып. 6. – С. 1129-1132.
7. **Быткин, С. В.** Моделирование S-образного процесса накопления А- и Е-центров в изовалентно легированном германием кремнии в среде «Statistica» и «Mathcad» [Текст] / С. В. Быткин, Т. В. Критская // *Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті*. – 2018. – Т. XXI. – С. 29-35.
8. **Кведер, В. В.** Инженерия дефектов в кремнии для фотовольтаики [Текст] / В. В. Кведер // VII Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2010». – Тезисы докладов. – 06-09.06.2010 г. – г. Н. Новгород. – С. 49.
9. **Seibt, M.** Gettering in Silicon Photovoltaic: Current State and Future Perspectives [Text] / M. Seibt, A. Sattler, C. Rudolf etc. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2006. – Vol. 203. – P. 696-699.
10. **PVMC US.** Photovoltaic Manufacturing Consortium [Electronic resource]. – Режим доступа: <http://www.uspvmc.org>
11. **Bernreuter, J.** The 2012 Who's Who of Solar Production [Text] / J. Bernreuter // *Bernreuter Research*. – 2013. – 100 p.
12. **Критская, Т. В.** Некоторые аспекты современной технологии полупроводникового кремния полупроводниковой чистоты [Текст] / Т. В. Критская, Л. Я. Шварцман // X Междунар. конф. по актуальным проблемам

фізики, матеріалознавства, технології та діагностики кремнію, нанометрових структур та приладів на його основі «Кремній-2014». – Сборник тезисов. – 07-12.06.2014. – Иркутск : Інститут геохімії ім. А.П. Виноградова СО РАН. – С. 43.

13. **Тамендаров, М. Ф.** Получение кремния «солнечного» качества из казахстанских кварцевых песков методом алюминиотермии [Текст] / М. Ф. Тамендаров, К. Х. Нусупов, М. А. Омаров, И. С. Невмержицкий // «Кремній-2016». XI Міжнародної конференції та X Школи молодих учених та спеціалістів по актуальним проблемам фізики, матеріалознавства, технології та діагностики кремнію, нанометрових структур та приладів на його основі, Тезиси доповідей - 12-15.09.2016 г. – Новосибірськ. – С. 92.
14. **Клименов, В. В.** Образование поверхностных углеродных структур на монокристаллическом кремнии методом PECVD [Текст] / В. В. Клименов, А. Т. Исова, И. С. Невмержицкий, С. Ж. Токмолдин // Вестник НАЕН РК. – 2010. – С. 29-33.

Критська Тетяна Володимирівна, доктор технічних наук, зав. кафедрою електронних систем, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: krytskaja2017@gmail.com

Невмержицький Іван Сергійович, науковий співробітник, Казахський національний технічний університет імені К.І. Сатпаєва (Алма-Ата, Казахстан). E-mail: uncle_vano@mail.ru

ЧИННИКИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ДЕГРАДАЦІЮ КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ОСЕРЕДКІВ І МОДУЛІВ

Встановлено зв'язок деградації та зниження терміну служби наземних фотоелектричних перетворювачів з властивостями напівпровідникового кремнію, що використовують: наявність частки електрично неактивного бору, розпад пересиченого твердого розчину кисню, недостатній рівень чистоти початкової сировини. Пропонується новий підхід до технології одержання кристалічного кремнію.

Ключові слова: фотоелектричний перетворювач, сонячна енергетика, кристалічний кремній, коефіцієнт корисної дії, деградація параметрів

Krutskaya Tatiana, Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of the Electronic Systems, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: krytskaja2017@gmail.com

Nevmerzhitskij Ivan, Staff Scientist, K.I. Satpaev Kazakh National Technical University (Alma-Ata, Kazakhstan). E-mail: uncle_vano@mail.ru

FACTORS AFFECTING DEGRADATION OF SILICON SUN CELLS AND MODULES

Relationship of degradation and decline of terrestrial photoelectric converters lifetime with properties of the used semiconductor silicon is established: presence of part of electric trically inactive boron, decomposition of supersaturated oxygen solid solution, insufficient level of feedstock purity. The new approach to technology of crystalline silicon making is offered.

Keywords: photovoltaic converter, sun energy, crystalline silicon, efficiency factor. degradation of characteristics

Стаття надійшла до редакції 10.08.2018 р.
Рецензент, проф. С.Л. Хрипко

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>