

УДК 621.315.592

ОПТИМИЗАЦИЯ УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ «СОЛНЕЧНОГО» КАЧЕСТВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРИГОДНОГО ОБЪЕМА СЛИТКОВ И КПД СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2015 г. А. А. Бетекбаев¹, Б. Н. Мукашев¹, Л. Пеллисер², Ф. Лай², Г. Фортин², Л. Бунас², Д. М. Скаков¹, А. А. Павлов¹

¹ТОО «МК «KazSilicon», Бастобе, 041011, Казахстан

²ECM Greentech, ул. Илер де Шардонне, д. 109, Гренобль, 38100, Франция

В ближайшем будущем поликристаллический кремний (ПК) «солнечного» качества (SoG) станет основным материалом для выращивания слитков мультикристаллического кремния (МКК), предназначенных для фотовольтаического (ФВ) производства, так как требует гораздо меньше энергии для очистки по сравнению с ПК, полученным в Сименс–процессе (ПК электронного качества).

Рассмотрено несколько видов ПК с различным уровнем содержания примесей (преимущественно бора и фосфора). Для каждого из этих видов ПК при выращивании их слитков МКК в промышленном масштабе с использованием примесей бора и галлия оптимизированы выход годного кремния и эффективность солнечных элементов. Уровень легирования рассчитан таким образом, чтобы увеличить выход годного кремния из слитка МКК. После получения слитков проверено их качество (изменение удельного сопротивления по высоте кремниевых блоков, время жизни неосновных носителей заряда) и затем из пластин созданы солнечные элементы.

За счет оптимизации уровня легирования выращены сопоставимые по выходу годного кремния слитки МКК из ПК SoG и ПК, полученного Сименс–процессом, а также изготовлены солнечные элементы, сопоставимые по эффективности преобразования солнечной энергии (КПД).

Исследование проведено на заводе Kazakhstan Solar Silicon в Усть–Каменогорске, с применением казахстанского и европейского ПК SoG, а также ПК, полученного Сименс–процессом. Печи для направленной кристаллизации для выращивания МКК изготовлены французской компанией ECM Technologies.

Ключевые слова: фотовольтаика, кремний, бор, галлий, направленная кристаллизация, солнечные элементы.

Введение

Сегодня в качестве исходного сырья для производства кремниевых солнечных элементов используют, как и в электронной промышленности, поликристаллический кремний (ПК), полученный Сименс–процессом [1].

Производство монокристаллического кремния «электронного» качества (ЕК) требует крайне высокой степени очистки исходного ПК, что реализуется с помощью химических процессов в Сименс–процессе.

Такие процессы хорошо контролируются, но они требуют больших инвестиций с точки зрения затрат и энергопотребления. Для фотовольтаической промышленности нужен ПК высокой чистоты (примеси и кристаллические дефекты отрицательно влияют на транспортные характеристики носителей заряда в кремнии [2]). Однако его качество может быть ниже, чем у ПК, используемого для электронной промышленности. Это обуславливает большой интерес к разработке новых способов

технологической очистки кремния, достаточной для фотовольтаического (ФВ) производства.

Альтернативная технология — очистка металлургическим методом — дает возможность производить ПК SoG с меньшими рисками и затратами по сравнению с использованием ПК ЕК. Однако существующие на сегодня технические барьеры, связанные с уровнем легирования и наличием металлических примесей, ограничивают применение этого материала для производства в промышленных масштабах из-за несоответствия технологическим требованиям.

Ниже исследовано влияние концентрации примесей в МКК SoG, а также концентрации легирующих и металлических примесей на эффективность солнечных элементов, полученных из различного кремниевого сырья.

Образцы и методы исследования

Исследовали два вида ПК SoG: очищенный металлургиче-

Бетекбаев Азат Амргумарович¹ — Председатель наблюдательного совета, e-mail: abetekbaev@kazatomprom.kz; **Мукашев Булат Нигматович**¹ — профессор, доктор технических наук, академик НАН РК, e-mail: mukashev2005@mail.ru; **Laurent Pelissier**² — генеральный директор, e-mail: l.pelissier@ecmtech.fr; **Philippe Lay**² — PhD, технический директор, e-mail: p.lay@ecmtech.fr; **Gautier Fortin**² — инженер, e-mail: g.fortin@ecmtech.fr; **Lotfi Bounaas**² — PhD, инженер, e-mail: l.bounaas@ecmtech.fr; **Скаков Данел Маженевич**¹ — генеральный директор, e-mail: skakovdm@gmail.com; **Павлов Артем Александрович**¹ — инженер, e-mail: art_roll@mail.ru

ским путем и сверхчистый ПК EG как эталонный для сравнения.

Концентрацию примесей определяли методом химического анализа с использованием оборудования для масс-спектрологии и оптически-эмиссионной спектрологии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-OES соответственно). Данные методики позволяют определять концентрации элементов с погрешностью $\pm 10\%$ [3]. В табл. 1 приведены полученные значения концентрации легирующих примесей и металлов. Для более точного контроля измерения концентрации легирующих примесей и металлов в «казахстанском» кремнии [4, 5] проводили на всех этапах производства, начиная с исходного кварцевого сырья и заканчивая готовым ПК SoG. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Концентрации (в ppm wt) легирующих примесей и металлов в исследованном кремнии
[Table 1. Concentrations (ppm wt) of Doping Impurities and Metals in Silicon]

Легирующая примесь	ПК SoG		
	Сверхчистый	Доступный на мировом рынке	«казахстанский»
Бор	0,00004	0,26	0,20
Фосфор	0,0004	0,68	0,40
Металл	0,002	0,05	0,05
Общая сумма металлов	—	—	—/0,5

ПК SoG — поликристаллический кремний «солнечного» качества.

Таблица 2

Усредненные концентрации легирующих примесей в кварцитах и «казахстанском» кремнии после всех этапов производства*
[Table 2. Average Concentrations of Doping Impurities in Quartzites and Kazakhstan Silicon after Final Production Stages]

Тип материала	Концентрация примесей, ppm wt		
	Бор	Фосфор	Металлы
Кварциты	1,3	0,32	125
Металлургический кремний (MG)	15,4	68	400
Очищенный MG (UMG)	<5	8	2500
ПК SoG	0,2	0,57	<3

* Анализы проведены в сертифицированных лабораториях Schmid Pilot Production (SPP, Германия) и Национальной лаборатории возобновляемой энергии Департамента энергетики США (National Renewable Energy Laboratory, NREL).

Процесс направленной кристаллизации. Слитки МКК весом ~450 кг выращивали методом «направленной кристаллизации» в печи PV 600 по технологии фирмы ЕСМ [6]. Наружный слой печи — это двухслойная стенка с водяным охлаждением. Внутренний слой стенки представляет собой рабочую часть печи, которая состоит из горячей зоны, изолированной графитным материалом. В верхней части печи находится кремний в тигле из оксида кремния, окруженном графитовыми нагревателями в боковой и верхней частях. В нижней части расположены нижние нагревательные элементы, которые предназначены для плавки кремния. Кроме того, в печи имеется теплообменник, защищенный изолирующими задвижками из радиальных графитовых блоков.

Процесс выращивания слитков МКК занимает 63 ч и состоит из четырех этапов.

1. Разогрев кремния до температуры плавления 1423 °С.

2. Полное расплавление кремния.

3. Процесс кристаллизации от нижней до верхней части (происходит с применением теплового рассеивания, которое осуществляется при помощи водного охлаждения в нижней части слитка).

4. Процесс охлаждения слитка кремния в условиях гомогенизированной температуры печи для ограничения тепловых деформаций.

Весь процесс производства от кристаллизации слитков МКК с распиловкой их на блоки до процесса распила блоков на пластины реализован на заводе Kazakhstan Solar Silicon в Усть-Каменогорске.

Исследование солнечных элементов и пластин кремния. Как уже говорилось выше, исследовали влияние чистоты ПК на время жизни неосновных носителей заряда путем сравнения ПК SoG с эталонным ПК EG. Также рассматривали влияние процесса диффузии фосфора, который оказывает эффект внешнего геттерирования металлических примесей [7].

Эксперименты по измерению времени жизни неосновных носителей заряда на пластинах кремния проводили в несколько этапов.

1. Первый этап — травление пластин кремния размером 156×156 мм² в растворе кислот HF/HNO₃/CH₃COOH для удаления областей, поврежденных пилой, и микротрещин.

2. Второй этап — диффузия фосфора для исследования влияния геттерирования на время жизни неосновных носителей заряда. На некоторых образцах был создан n^+ -слой из газовой фазы POCl₃ на каждой стороне пластины, в то время как на остальных пластинах диффузию фосфора не проводили. Затем n^+ -слой стравливали аналогичным раствором кислот HF/HNO₃/CH₃COOH. Следует заметить, что пластины, на которых диффузию не проводили, были также подвержены травлению для получения идентичной толщины для всех образцов.

3. Третий этап — кратковременная RCA-очистка поверхности пластин от возможного загрязнения с последующим осаждением на обе стороны пластины антиотражающего покрытия (ARC) методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD).

4. Четвертый этап — измерение эффективного времени жизни $\tau_{\text{эфф}}$ неосновных носителей заряда на пластинах по методике измерения спада фотопроводимости в квазистабильном состоянии (QSSPC) [8].

Сравнение МКК, выращенного на основе ПК SoG, и эталонного ПК EG проводили в процессе изготовления солнечных элементов [9].

Солнечные элементы изготавливали, используя стандартную архитектуру Al-BSF. Согласно этой архитектуре, на верхней части солнечного элемента расположен однородный фосфорный эмиттер. Кроме того, верхняя часть электрически пассивирована слоем аморфного гидрогенизированного нитрида кремния ($\text{SiN}_x : \text{H}$), выступающего также в качестве антиотражающего покрытия. Задняя сторона солнечных элементов за счет трафаретной печати и вжигания тыльного контакта из алюминиевой пасты пассивирована p^+ -областью, называемой BSF (*back surface field* — поле на тыльной поверхности). Носители заряда собираются на сплошном алюминиевом тыльном контакте и на H-образном серебряном лицевом контакте, выполненном в виде сетки. Этапы создания солнечных элементов по Al-BSF-технологии показаны на рис. 1.



Рис. 1. Процесс производства солнечных элементов с архитектурой Al-BSF
Fig. 1. Al-BSF Solar Cell Technology

Наконец, исследовали влияние используемого кремниевого сырья на КПД солнечных элементов путем сравнения вольт-амперных характеристик (ВАХ) СЭ, изготовленных из пластин МКК, выращенного из ПК SoG, доступного на мировом рынке, и ПК SoG, произведенного в Казахстане (ПК SoG-A и ПК SoG-B соответственно). Солнечные элементы были изготовлены на производственной линии в 50 МВт.

Результаты и их обсуждение

Исследования свойств слитков мультикристаллического кремния. Перед выращиванием МКК необходима дополнительная очистка «казахстанского» ПК для соответствия требованиям, предъявляемым в фотовольтаической промышленности по концентрации бора и фосфора (0,15 и 0,3 ppm wt соответственно). На рис. 2 показана кривая изменения удельного электрического сопротивления ρ по высоте слитка.

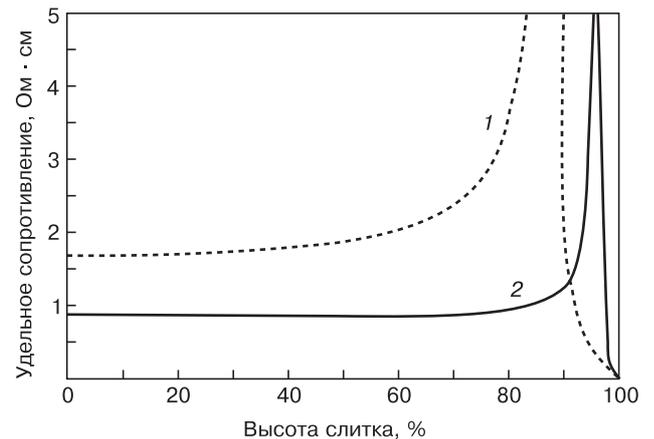


Рис. 2. Сравнение изменения удельного электрического сопротивления по высоте слитков :
1 — нелегированный материал; 2 — легированный бором (0,085 ppm wt)

Fig. 2. Comparison of Electrical resistivity in Ingot Height (1) Undoped, (2) Boron Doped (0.085 ppm wt)

Известно, что концентрация примеси значительно изменяется по высоте слитка из-за эффекта сегрегации. Сегрегация примесей между жидкой и твердой фазой кремния зависит от коэффициента сегрегации k . При заданной температуре T равновесный коэффициент сегрегации определяется отношением концентрации растворенной примеси в твердой фазе $C_s(T)$ к концентрации примеси в жидкой фазе $C_L(T)$ и может быть описан уравнением [10]

$$k = \frac{C_s(T)}{C_L(T)}. \quad (1)$$

Зная коэффициент сегрегации, распределение концентрации примесей $[I]$ по высоте направленно-кристаллизованного слитка может быть рассчитано с использованием уравнения Шейла [11]:

$$[I]_{f_s} = k_0 [I]_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1}, \quad (2)$$

где $[I]_{f_s}$ — концентрация примеси для соответствующей высоты слитка; $[I]_0$ — начальная концентрация примеси в расплаве кремния.

Для моделирования изменения и получения более однородного удельного сопротивления по высоте слитка рассчитывали концентрации бора, фосфора и галлия (см. уравнение (2)). Из полученных концентраций бора, фосфора и галлия по модели Ароры [12] затем рассчитывали подвижность основных носите-

лей заряда μ . Из полученных значений подвижности и концентраций легирующих примесей определяли удельное сопротивление по формуле

$$\rho = \frac{1}{\mu q p_0}, \quad (3)$$

где p_0 — эффективная концентрация носителей заряда, равная разнице концентраций акцепторных и донорных примесей ($N_B + N_{Ga} - N_P$).

Мониторинг изменения удельного сопротивления для металлургически-очищенного слитка показал, что основное удельное сопротивление ($\sim 1,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) резко увеличивается с увеличением высоты слитка до достижения изменения в типе легирования. Этот физический эффект основан на хорошо известном явлении сегрегации легирующих примесей в зависимости от следующих коэффициентов: $k_B = 0,8$, $k_P = 0,35$ для бора и фосфора соответственно. Данное явление вызывает потери материала, связанные с наличием зоны $p-n$ -перехода, показанной на рис. 3. Кремниевые пластины, вырезанные из этой зоны, не могут быть использованы для создания солнечных элементов. Однако описанное выше явление может быть ограничено путем регулировки содержания бора в слитке, как показано на рис. 2. Добавление бора приводит к сдвигу $p-n$ -перехода на 95 % высоты слитка. Однако следует учитывать отрицательное влияние уровня легирования из-за уменьшения удельного сопротивления в нижней части слитка ($0,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Известно, что высокий уровень легирования приводит к снижению КПД, которое, в свою очередь, происходит из-за уменьшения тока короткого замыкания.

Галлий известен как акцепторная примесь p -типа проводимости, коэффициент сегрегации которой составляет $k = 0,0086$. В работе [13] было подтверждено, что галлий не оказывает негативного влияния не только на продолжительность времени жизни носителей заряда в кремнии, но и на структурные дефекты кристаллического кремния. На рис. 4 показано расчетное изменение уровня легирования слитка галлием. Данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что только с галлием может быть достигнуто, с одной стороны, начальное удельное сопротивление порядка $1,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а с другой, — стабильность удельного сопротивления до 95 % высоты слитка без изменения типа проводимости МКК.

Преимущество легирования галлием заключается в полной компенсации фосфора, содержащегося в кремниевом материале, несмотря на его высокую концентрацию [14]. Для сравнения: компенсация примесью бора, при которой необходима более высокая чистота очищенного металлургического кремния по фосфору, приводит к дополнительным расходам по очистке. Кроме того, как показано на рис. 5, МКК на основе ПК SoG, легированный галлием, имеет стабильное значение удельного сопротивления

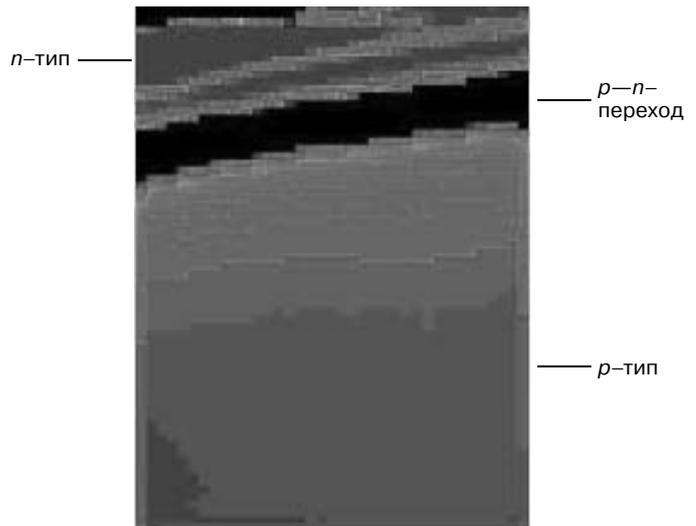


Рис. 3. Потери материала, связанные с наличием зоны $p-n$ -перехода

Fig. 3. Material Losses due to $p-n$ -Junction

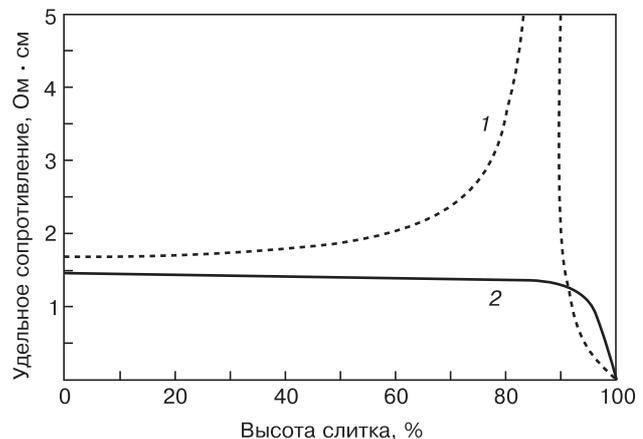


Рис. 4. Сравнение изменения удельного электрического сопротивления по высоте слитков МКК: 1 — нелегированный материал; 2 — легированный галлием (8 ppm wt)

Fig. 4. Comparison of Electrical resistivity in Multicrystalline Silicon Ingot Height: (1) Undoped, (2) Gallium Doped (8 ppm wt)

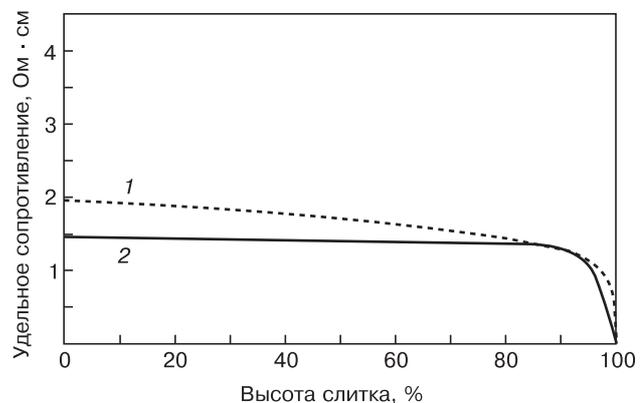


Рис. 5. Сравнение изменения удельного электрического сопротивления по высоте слитков МКК, легированных бором и галлием: 1 — EG-Si, легированный бором; 2 — SoG-Si, легированный галлием

Fig. 5. Comparison of Electrical resistivity in Boron and Gallium Doped Multicrystalline Silicon Ingot Height: (1) Boron Doped EG-Si, (2) Gallium Doped SoG-Si

практически по всей высоте слитка (~1,5 Ом·см для 0—90 % высоты слитка) в сравнении с МКК на основе ПК EG, легированным бором (изменение удельного сопротивления от 1 до 2 Ом·см). Полученные результаты имеют важное значение для производства солнечных элементов. Принимая во внимание тот факт, что большинство технологий по производству солнечных элементов оптимизированы для кремниевых пластин с $\rho \sim 1\text{--}2,5$ Ом·см, на рис. 2 показано, что добавление бора (кривая 2) увеличивает выход годного кремния по высоте (95 % вместо 75 % высоты слитка) по отношению к максимально допустимому удельному сопротивлению. Тем не менее ρ становится меньше 1 Ом·см, что приводит к потере КПД солнечного элемента.

При использовании галлия для регулировки уровня легирования (см. рис. 4, кривая 2) полезная высота соответствует 95 % общей высоты слитка при ρ от 1 до 2,5 Ом·см.

По полученным результатам можно сделать заключение, что используемые части слитков МКК, изготовленных из ПК EG и ПК SoG, практически идентичны при явном, более равномерном распределении удельного сопротивления по высоте слитков, выращенных из ПК SoG (см. рис. 2 и 4).

Кроме того, показано, что при правильно подобранных условиях кристаллизации экспериментально полученные значения удельного сопротив-

Влияние сырья кремния на электрические характеристики пластин кремния
[Table 3. Effect of Raw Silicon on Electrical Properties of Silicon Plates]

Тип материала	$\tau_{\text{эфф}}$, мкс	
	без геттерирования	с геттерированием
EG	139	207
SoG	91	151

ления хорошо согласуются с расчетными данными (рис. 6, а). На рис. 6, б представлены экспериментальные значения удельного сопротивления, измеренные на трех блоках, вырезанных из слитка, выращенного из «казахстанского» кремния и легированного галлием. Из результатов измерений видно, что изменение удельного сопротивления достаточно однородно для разных частей слитка, выращенного по новой технологии с использованием галлия.

Исследование пластин мультикристаллического кремния и солнечных элементов. Электрофизические свойства пластин МКК исследовали путем измерения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда [8] в пяти разных точках на образцах. В табл. 3 приведены средние значения времени жизни неосновных носителей заряда $\tau_{\text{эфф}}$ до и после геттерирования при диффузии фосфора для пластин МКК, полученного из ПК EG и ПК SoG. Пластины из МКК на основе ПК EG показывают более высокие значения $\tau_{\text{эфф}}$, поскольку содержат меньше примесей, которые ограничивают общее «электронное» качество кремния. Однако из результатов измерений видно, что эффект геттерирования, вызванный диффузией фосфора, оказывает положительное воздействие на время жизни в пластинах МКК на основе как ПК SoG, так и ПК EG (см. табл. 3). Наблюдаемое увеличение времени жизни является следствием удаления примесей металлов из объема кремниевой пластины в результате геттерирования [15]. Кроме того, наблюдаемый эффект более выражен для МКК на основе ПК SoG, так как увеличение времени жизни значительно выше.

Известно, что КПД солнечных элементов зависит от длины диффузии электронов L , которую можно рассчитать, используя уравнение

$$L = \sqrt{D\tau}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что повышение $\tau_{\text{эфф}}$ в пластинах из МКК на основе ПК EG не окажет значительного эффекта на КПД солнечных элементов, так как диффузионная длина электронов значительно больше толщины пластин МКК, что было подтверждено последующими экспериментальными результатами.

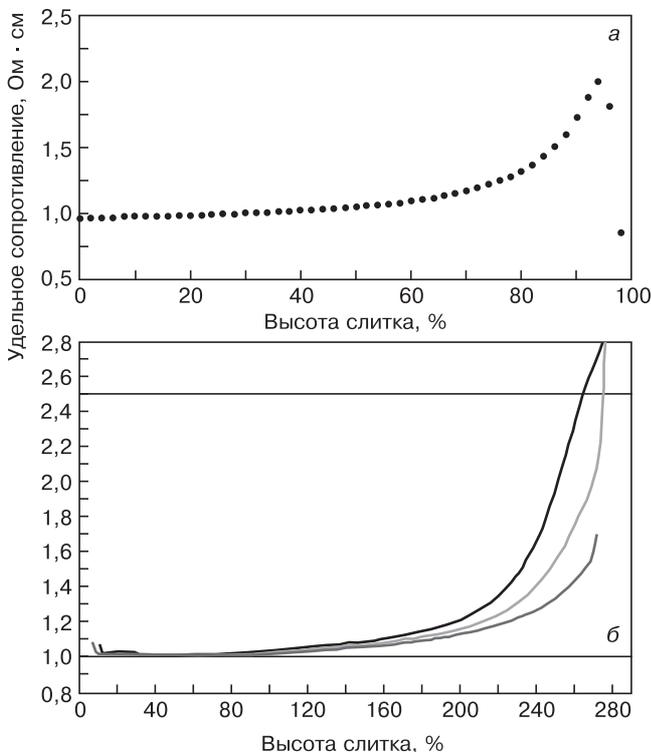


Рис. 6. Изменение удельного сопротивления по высоте слитка в МКК: а — ожидаемые расчетные значения; б — экспериментально полученные значения для трех блоков слитка SoG–Si, легированного галлием

Fig. 6. Comparison of Electrical resistivity in Multicrystalline Silicon Ingot Height: (a) Expected Calculated Values, (b) Experimental Data for Three Blocks of Gallium Doped SoG–Si

Таблица 4

Влияние кремниевого сырья на электрические характеристики солнечных элементов для EG– и SoG–материалов
[Table 4. Effect of Raw Silicon on Electrical Properties of Solar cells for EG and SoG]

Тип материала	V_{xx} , мВ	$I_{кз}$, мА	FF, %	η , %
EG	621	8443	76,5	16,5
SoG	621	8405	77,9	16,7
SoG–А	613	8393	77,2	16,3
SoG–Б	618	8349	77,4	16,4

Солнечные элементы изготавливали при последовательной обработке пластин (см. рис. 1). ВАХ солнечных элементов измеряли с использованием имитатора солнечного излучения. Анализ усредненных результатов для более чем 20 солнечных элементов (табл. 4) показал, что, несмотря на более низкое время жизни неосновных носителей заряда в пластинах МКК на основе ПК SoG, можно получить солнечные элементы с более высоким КПД. Разница в основном связана с более высоким коэффициентом заполнения ВАХ (FF) [16]. Вопрос, почему FF в солнечных элементах на пластинах МКК на основе ПК SoG выше, чем на пластинах МКК на основе ПК EG, требует дополнительных исследований. Следует отметить, что солнечный элемент с наивысшим КПД (17,2 %) был получен на пластинах МКК на основе ПК SoG.

Также сравнивали КПД солнечных элементов, изготовленных на пластинах МКК на основе ПК SoG двух видов: SoG–А и SoG–Б, используя данные, которые были получены из производственных линий солнечных элементов. Усредненные данные, приведенные в табл. 4, показывают практически идентичные КПД солнечных элементов, изготовленных на пластинах МКК на основе ПК SoG–А и SoG–Б. Таким образом, ПК SoG, произведенный в Казахстане, показывает хороший потенциал для производства солнечных элементов с высоким КПД.

Заключение

Показана возможность создания промышленной технологии выращивания МКК методом направленной кристаллизации (слитки весом 450 кг) из ПК, полученного в Казахстане, при которой КПД солнечных элементов не будет чувствителен к наличию примесей в ПК в диапазоне 0,2 ppm wt по бору и 0,4–0,6 ppm wt по фосфору. Благодаря наличию галлия, который компенсирует присутствие фосфора, полезная высота слитков МКК для резки на пластины при использовании полученного в Казахстане ПК SoG и сверхчистого ПК SoG эквивалентна. КПД солнечных элементов, изготовленных из этих материалов, также идентичны.

Так как для получения ПК SoG требуется гораздо меньше энергии, чем для ПК EG, то это является положительной тенденцией для снижения стоимости солнечных элементов.

Библиографический список

1. **Luque, A.** Handbook of photovoltaic science and engineering / A. Luque, S. Hegedus. – Chichester (UK) : John Wiley and Sons Ltd, 2011. – 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704
2. **Coletti, G.** Impact of metal contaminations in silicon solar cells / G. Coletti, P. C. P. Bronsveld, G. Hahn, W. Warta, D. Macdonald, B. Ceccaroli, K. Wambach, N. L. Quang, J. M. Fernandez // Adv. Funct. Mater. – 2011. – V. 21, N 5. – P. 879–890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
3. **Becker J. S.** State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials / J. S. Becker, H. J. Dietze // Int. J. Mass Spectrom. – 2003. – V. 228. – P. 127–150. DOI: 10.1016/S1387–3806(03)00270–7
4. **Школьник, В. С.** Высокотехнологические производства для создания кремниевой солнечной энергетики в Казахстане / В. С. Школьник, А. А. Бетекбаев, Б. Н. Мукашев // Докл. НАН РК. – 2014. – № 1. – С. 5–19.
5. **Mukashev, B. N.** Upgrading of metallurgical grade silicon to solar grade silicon / B. N. Mukashev, A. A. Betekbaev, D. M. Skakov, I. Pellegrin, A. A. Pavlov, Zh. Bektemirov // Eurasian Chemical Technological J. – 2014. – V. 16. – P. 309–313.
6. **Betekbaev, A. A.** KazPV project: Industrial development of vertically integrated PV production in Kazakhstan (from quartz processing up to production of solar cells and modules) / A. A. Betekbaev, B. N. Mukashev, K. Ounadjela, A. A. Pavlov, I. Pellegrin, V. S. Shcolnik // 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes. – Breckenridge (Colorado, USA), 2014. – P. 101–107.
7. **Peral, A.** Lifetime improvement after phosphorous diffusion gettering on upgraded metallurgical grade silicon / A. Peral, J. M. Miguez, R. Ordás, C. del Cañizo // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. – V. 130. – P. 686–689. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.02.026
8. **Sinton, R. A.** Contactless determination of current–voltage characteristics and minority–carrier lifetimes in semiconductors from quasi–steady–state photoconductance data / R. A. Sinton, A. Cuevas // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69, N 17. – P. 2510–2512. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.117723
9. **Мукашев, Б. Н.** 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 // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, вып. 10. – С. 1421–1428.
10. **Burton, J. A.** The distribution of solute in crystals grown from the melt. Pt 1: Theoretical / J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21, N 11. – P. 1987–1991. DOI: 10.1063/1.1698728.
11. **Scheil, E.** Bemerkungen zur schichtkristallbildung / E. Scheil // Z. Metallkd. – 1942. – Bd. 34. – S. 70–72.
12. **Arora, N. D.** Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature / N. D. Arora, J. R. Hauser, D. J. Roulston // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1982. – V. 29, N 2. – P. 292–295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698
13. **Schmidt, J.** Structure and transformation of the metastable boron– and oxygen–related defect center in crystalline silicon / J. Schmidt, K. Bothe // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, N 2. – P. 24107–24115. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024107
14. **Fourmond, E.** Electrical properties of boron, phosphorus and gallium co–doped silicon / E. Fourmond, M. Forster, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, M. Lemiti // Energy Procedia. – 2011. – V. 8. – P. 349–354. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.06.148
15. **Myers, S. M.** Mechanisms of transition–metal gettering in silicon / S. M. Myers, M. Seibt, W. Schroter // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88, N 7. – P. 3795–3819. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1289273.
16. **Macdonald, D. H.** Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells. PhD Thesis. – The Australian national university, 2001.

Статья поступила в редакцию
13 августа 2015 г.

Doping Optimization of Solar Grade (SOG) Silicon Ingots for Increasing Ingot Yield and Cell Efficiency

Azat A. Betekbaev¹ — Chairman of the Supervisory Board of «MC «KazSilicon»» LLP, Kazatomprom (abetekbaev@kazatomprom.kz); **Bulat N. Mukashev**¹ — Professor, Doctor of science, Academician of NAS RK (mukashev2005@mail.ru); **Laurent Pelissier**² — CEO (l.pelissier@ecmtech.fr); **Philippe Lay**² — PhD, Technical Director (p.lay@ecmtech.fr); **Gautier Fortin**² — R&D Engineer (g.fortin@ecmtech.fr); **Lotfi Bounaas**² — PhD, R&D Engineer (l.bounaas@ecmtech.fr); **Danel M. Skakov**¹ — General manager (skakovdm@gmail.com); **Artem A. Pavlov**¹ — Engineer of PTD (art_roll@mail.ru).

¹«MC «KazSilicon»» LLP,
Bastobe, 041011 Kazakhstan,

²ECM Greentech,
109 Rue Hilaire de Chardonnet, 38100 Grenoble, France

Abstract. In the close future, use of SoG should become prominent for photovoltaic ingot production as it requires much less energy for purification compared to Silicon grades using gas transformation and purification (usually Siemens process or equivalent also used for electronic-grade preparation). During this study, several kinds of silicon were compared with different rates of dopant content (mainly boron and phosphorus). Ingot yield and cell efficiency were optimized for each source of silicon at a production level (450 kg ingots) using boron or gallium doping. Starting from the resistivity specification given by the cell process, the doping level was adjusted in order to maximize the ingot silicon yield (weight of silicon bricks used for wafer cutting/weight of Silicon ingot). After doping adjustment, ingot quality was checked: brick resistivity, lifetime of minority carriers and wafers were processed into solar cells. Optimizing of doping led to get comparable ingot yields and cell efficiencies using SoG and silicon purified by Siemens process or equivalent. The study was implemented at Kazakhstan Solar Silicon plant in Ust-Kamenogorsk using Kazakhstan SoG, SoG from a European manufacturer and polycrystalline Silicon purified by Siemens process. Directional solidification furnaces were manufactured by the French company ECM Technologies.

Keywords: photovoltaic, silicon, boron, gallium, direct crystallization solar cells.

References

1. Luque A., Hegedus S. S. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons Ltd, 2011. 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704.
2. Coletti G., Bronsveld P. C. P., Hahn G., Warta W., Macdonald D., Ceccaroli B., Wambach K., Quang N. L., Fernandez J. M. Impact of metal contaminations in silicon solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2011, vol. 21, no. 5, pp. 879–890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
3. Becker J.S., Dietze H.J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2003, vol. 228, pp. 127–150.

4. Shcolnik V. S., Betekbaev A. A., Mukashev B. N. High-tech technologies to create silicon solar energy in Kazakhstan. *Doklady NAN RK*. 2014, no 1, pp. 5–19. (In Russ.)

5. Mukashev B. N., Betekbaev A. A., Skakov D. M., Pellegrin I., Pavlov A. A., Bektemirov Zh. Upgrading of Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Silicon. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2014, vol. 16, pp. 309–313.

6. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Ounadjela K., Pavlov A. A., Pellegrin I., Shcolnik V. S. KazPV Project: Industrial Development of Vertically Integrated PV Production in Kazakhstan (From Quartz Processing up to Production of Solar Cells & Modules). *24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*. Breckenridge (Colorado, USA), 2014, pp. 101–107.

7. Peral A., Míguez J. M., Ordás R., del Cañizo C. Lifetime improvement after phosphorous diffusion gettering on upgraded metallurgical grade silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2014, vol. 130, pp. 686–689. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.02.026

8. Sinton R. A., Cuevas A. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Appl. Phys. Lett.* 1996, vol. 69, no. 17, pp. 2510–2512. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.117723.

9. Mukashev B. N., Betekbaev A. A., Kalygulov D. A., Pavlov A. A., Skakov D. M. Research of the silicon obtaining processes and development of solar cells manufacturing technologies. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1421–1428.

10. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. 1: Theoretical. *J. Chem. Phys.* 1953, vol. 21, no. 11, pp. 1987–1991. DOI: 10.1063/1.1698728.

11. Scheil E. emergungen zur schichtkristallbildung / E. Scheil. *Z. Metallkd.* 1942, vol. 34, pp. 70–72. (In German)

12. Arora N. D., Hauser J. R., Roulston D. J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1982, vol. 29, no. 2, pp. 292–295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698

13. Schmidt J., Bothe K. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*. 2004, vol. 69, no. 2, pp. 24107–24115. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024107

14. Fourmond, E., Forster M., Einhaus R., Lauvray H., Kraiem J., Lemiti M. Electrical properties of boron, phosphorus and gallium co-doped silicon. *Energy Procedia*. 2011, vol. 8, pp. 349–354. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.06.148

15. Myers S. M., Seibt M., Schroter W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. *J. Appl. Phys.* 2000, vol. 88, no. 7, pp. 3795–3819. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1289273.

16. Macdonald D. H. Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells. *PhD Thesis*. The Australian National University, 2001.

Received August 13, 2015