

Автор: студентка Т-476  
Вятчина Евгения  
Руководитель : доцент кафедры АЭ  
к.т.н. Велькин В.И.

***Курс: Нетрадиционные и  
возобновляемые источники энергии***

***Тема: Кремний – материал для  
солнечных электростанций***

# Вопросы лекции

- 1. Значение кремния для солнечной энергетики
- 2. Примеры использования ФЭП
- 3. Методы получения чистого кремния
- 4. Конструкция кремниевого ФЭ

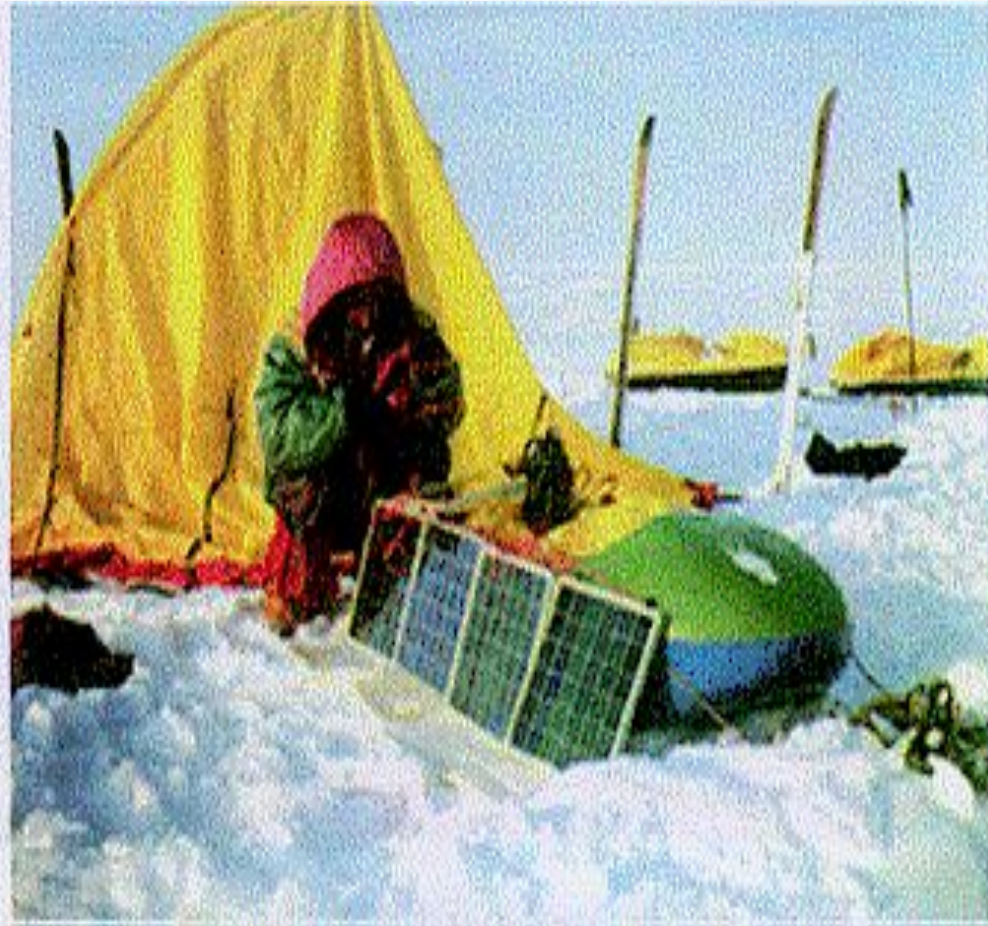
## *Изобретение и первое практическое использование кремниевых солнечных элементов*

- Кремний-наиболее изученный полупроводниковый материал, а изготовленные из него солнечные элементы являются простейшими фотоэлектрическими преобразователями. Кремниевый солнечный преобразователь был изобретен в 1953 году научными сотрудниками Bell Laboratories.

- Первое практическое применение солнечных элементов было осуществлено в 1955 году при испытаниях девятиваттной батареи для питания телефонного ретранслятора, установленного в штате Джорджия (США). Батарея работала непрерывно 6 месяцев.

# Солнечные модули и батареи

Солнечные модули и батареи являются компактными источниками постоянного тока. Солнечные батареи наземного применения мощностью от 0,5 до 40 Вт могут быть использованы для питания магнитофонов, радиоприемников, телевизоров, радиостанций, подзарядки аккумуляторов и освещения в различных условиях эксплуатации. Их надежная работа подтверждена арктической экспедицией.



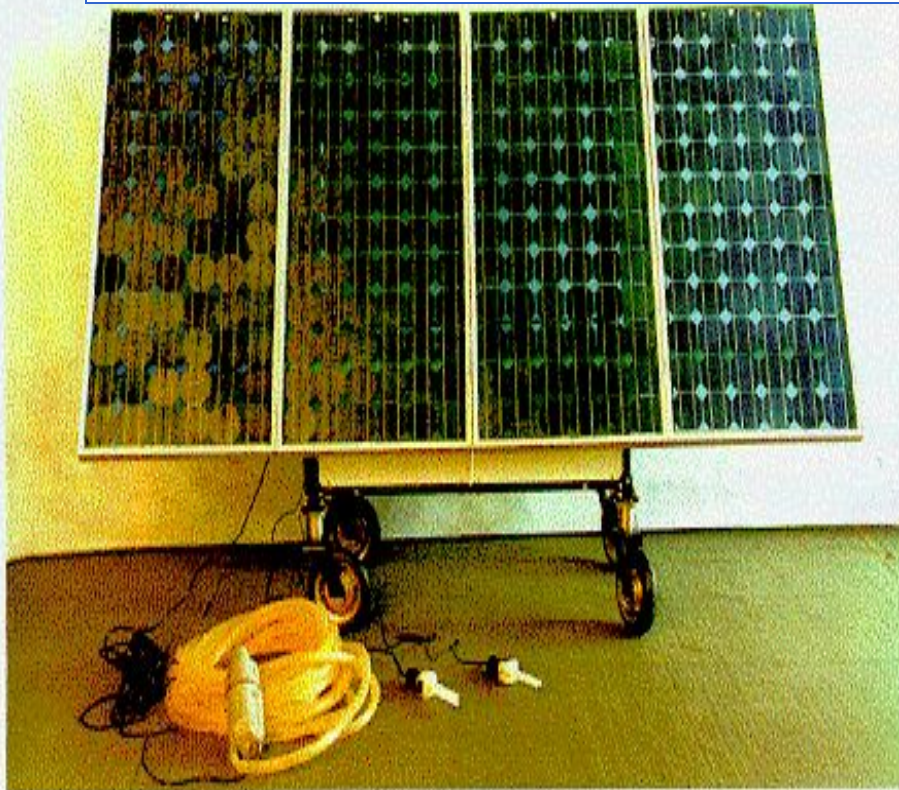
# Применение солнечных преобразователей в космосе



- Впервые солнечные преобразователи были использованы в космосе, начиная с запуска на орбиту Авангарда-1 17 марта 1958 года. Радиопередатчик этого спутника, получающий питание от солнечной батареи, подавал сигналы в течение 8 лет, до выхода из строя элементов из-за радиационного повреждения.



# Кремний, применяемый для солнечных батарей



Для выработки электрической энергии в солнечных батареях применяется кремний только высокой чистоты до **0,99999**.

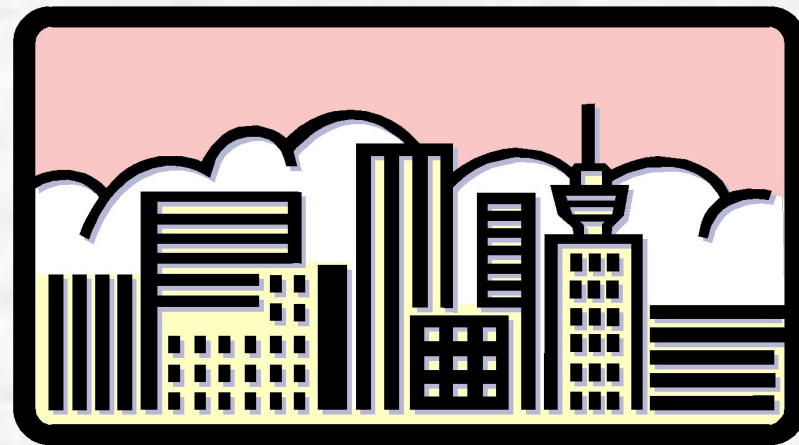
фотоэлектрическая станция ФЭС-0,2/24-10  
-передвижной автономный источник  
электроэнергии постоянного и переменного тока

# □ Этапы очистки кремния

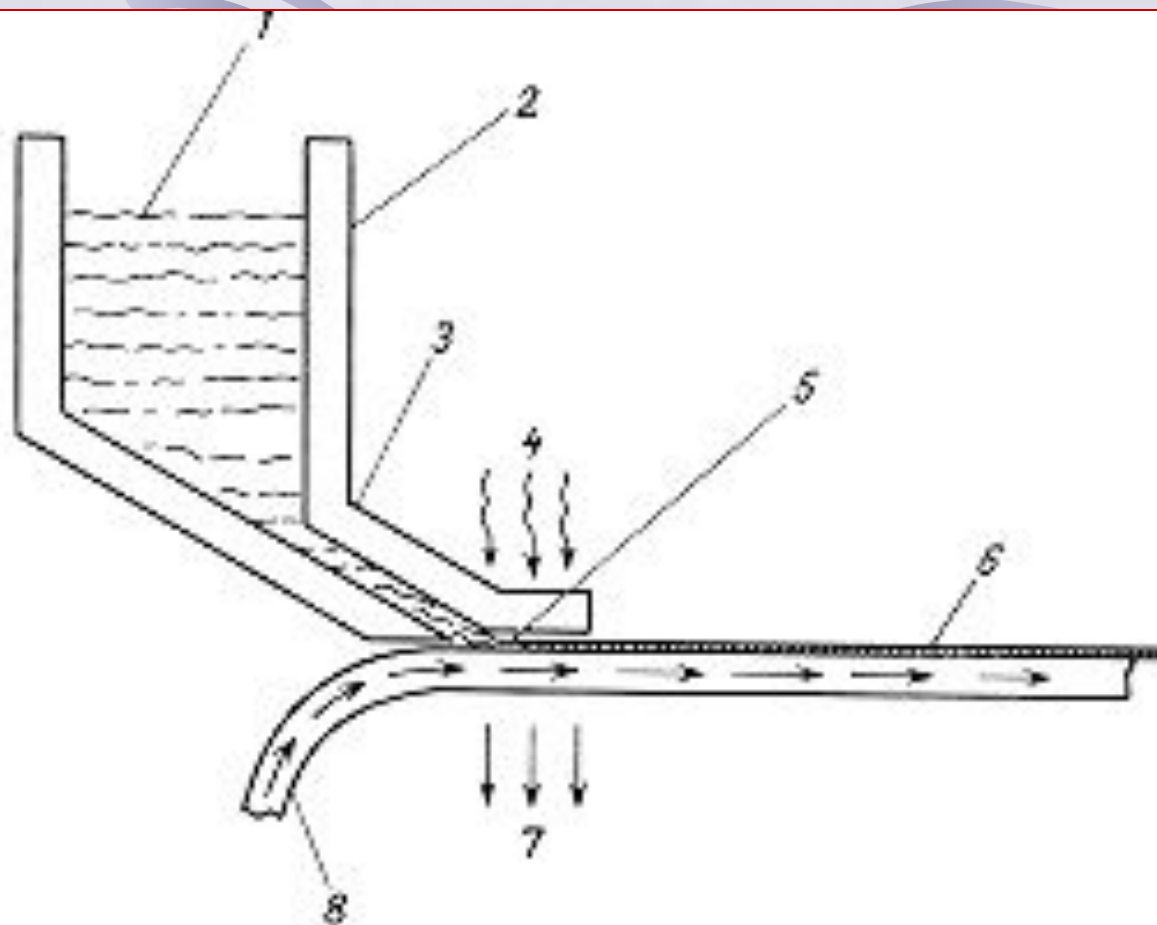
- Масса земной коры примерно на 20% состоит из кремния, в основном в виде  $\text{SiO}_2$ . Превращение исходного песка в высокочистый кремний происходит через следующие 6 основных этапов :
1. Восстановление  $\text{SiO}_2$  до  $\text{Si}$  в электроднодуговой печи с графитовыми электродами
  2. Получение промежуточного химического продукта, например, трихлорсилана
  3. Очистка дистилляцией или другими способами
  4. Восстановление промежуточного химического продукта до чистого кремния в высоко чистых условиях
  5. Отливка в формы, удобные для последующего выращивания кристаллов
  6. Выращивание кристалла, предусматривающее дополнительную очистку за счет сегрегации определенных примесей

# Промышленный процесс очистки кремния

Восстановление  $\text{SiO}_2$  до  $\text{Si}$  в электродуговой печи с графитовыми электродами – промышленный процесс, используемый в больших масштабах (в США в 1973 году – 200 000 т в год), дающий до 98-99% чистого кремния по ценам примерно 1 долл за 1 кг. Известны попытки предварительной очистки кремния для полупроводниковых источников тока методом ненаправленной кристаллизации расплава в дуговой печи.





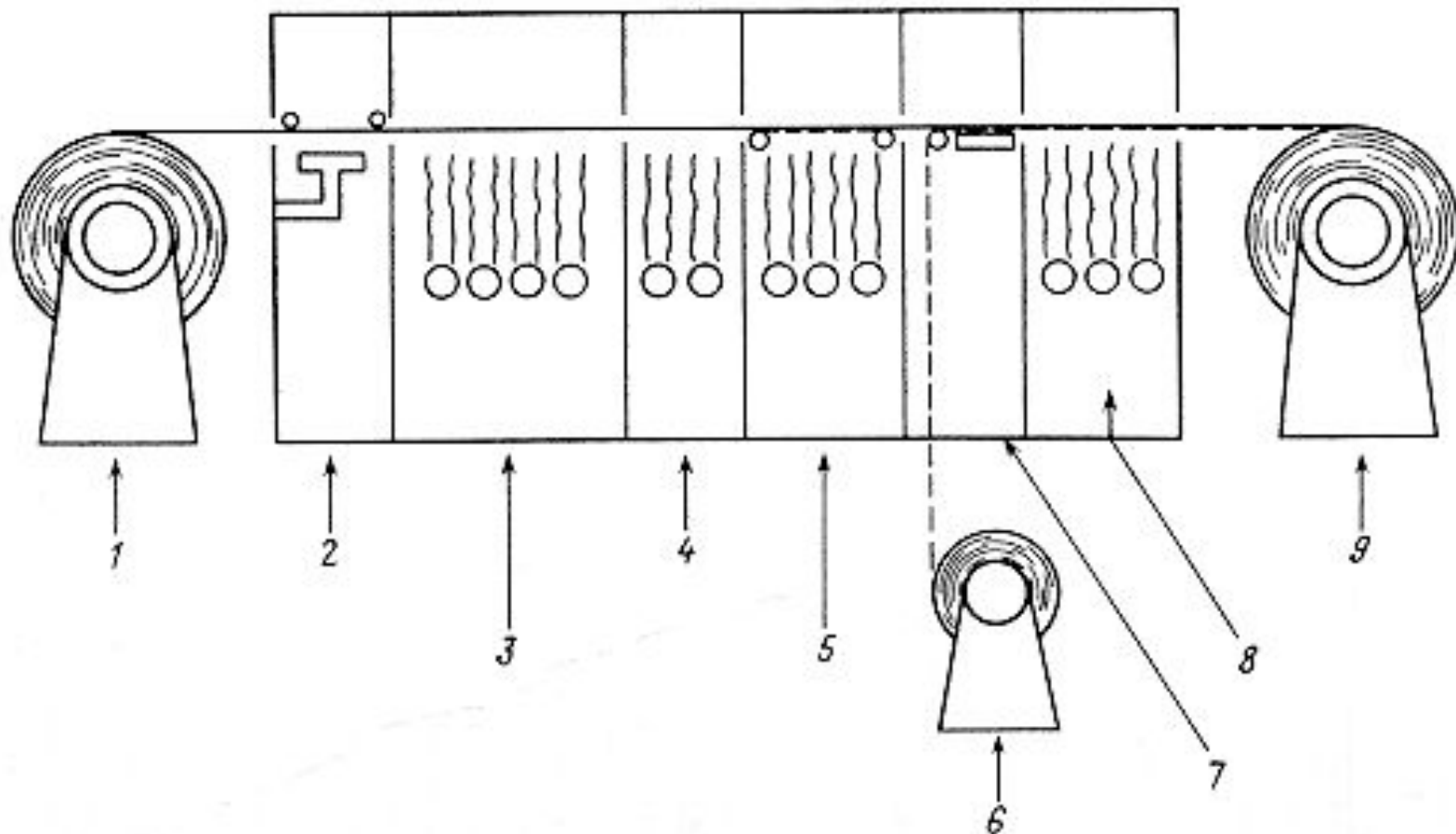


Фиг. 9. Схематическое изображение процесса рекристаллизации методом зонной плавки,

1 – жидкий Si; 2 –  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiN}$ ?); 3 – выпускное отверстие; 4 – нагрев;  
 5 – граница раздела жидкой и твердой фаз; 6 – лист кремния; 7 – охлаждение; 8 – транспортер с покрытием из Mo или SiN.

Тигель и выпускное устройство поддерживаются при температуре, превышающей точку плавления кремния, температура транспортера ниже точки плавления кремния.

# Процесс изготовления СЭ

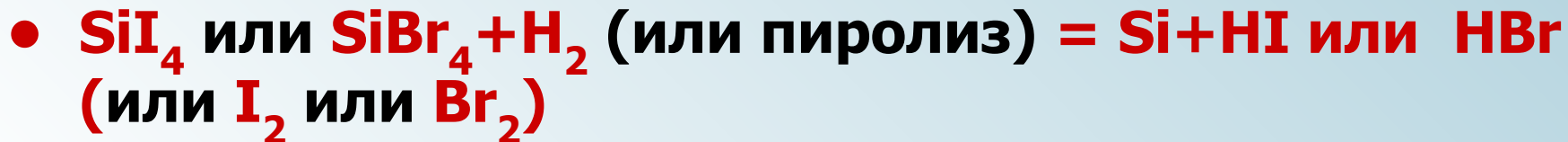
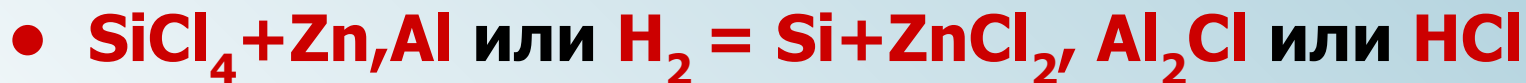


Фиг. 1. Схематическое изображение процесса изготовления солнечных элементов со структурой  $\text{CdS} - \text{Cu}_2\text{S}$ , полностью основанного на методе испарения в вакууме.  
1 — исходное сырье; 2 — очистка; 3 — испарение  $\text{CdS}$ ; 4 — испарение  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; 5 — напыление контактной сетки; 6 — материал токосъемной шины; 7 — прикрепление токосъемной шины; 8 — напыление стеклянного покрытия; 9 — готовые солнечные элементы.

# Схема реакций получения очищенного кремния

- Существует много способов, в соответствии с которыми из металлургически чистого кремния:
  1. получают соединения, более легко поддающиеся очистке.
  2. очищенное соединение затем восстанавливают водородом, активным металлом или методом пиролиза (разложения веществ под воздействием высоких температур).

- Типичная схема таких реакций:



# Недостатки реакций получения очищенного кремния

- используют дорогие исходные вещества (  $\text{SiI}_4$  или  $\text{SiBr}_4$  )
- мал выход реакций
- применяемые реактивы требуют особых мер безопасности при работе с ними



# Реакция промышленного метода очистки кремния

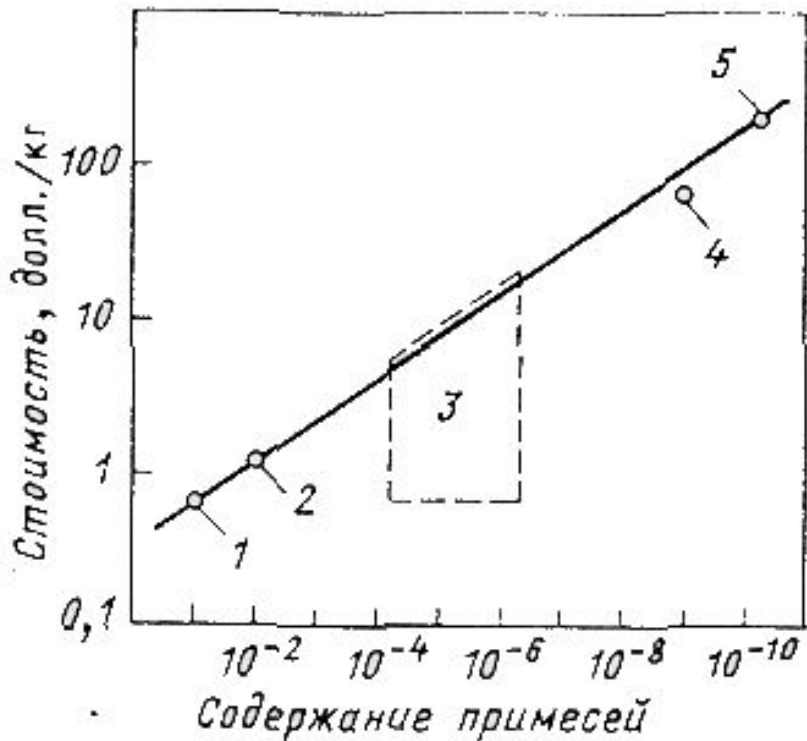
- В промышленности наиболее распространен метод, основанный на упрощенной реакции:
- **$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \text{ (нагрев)} = \text{Si} + 4\text{HCl}$  или**
- **$2\text{SiHCl}_3 + 2\text{H}_2 \text{ (нагрев)} = 2\text{Si} + 6\text{HCl}$**

# Процесс получения кремния, пригодного для выращивания кристалла

- Газ  $\text{SiCl}_4$ , образующийся при хлорировании кремния в жидкой ванне, дистиллируют примерно при 58 градусах Цельсия и затем осаждают на нагретые подложки из кварца или тантала, а чаще на стержни из кремния, нагретые с помощью ВЧ-индукционной печи в присутствии водорода примерно при 950 градусах Цельсия.

В ряде случаев для придания кремнию формы, необходимой для выращивания кристалла, применяют литье. Но горячие литейные формы являются источниками примеси, поскольку расплавленный кремний растворяет в различной степени все металлы и даже немного растворяет тигли из  $\text{SiO}_2$ , примеси из которого переходят в расплав. При использовании охлаждаемых форм удается локализовать примеси в приповерхностных слоях.

# Зависимость стоимости кремния от содержания в нем примесей



- 1 - для сплавов;
  - 2 - металлургически-чистый;
  - 3 - «солнечный»;
  - 4 - полупроводниково-чистый;
  - 5 - для детекторов.
- «Солнечный» кремний - критерием его качества является время жизни, а не требования высокой очистки и малой концентрации дефектов.

# Требования для выращивания кристаллов Si

- В процессе выращивания контролируют:
- **1. температуру тигля**
- **2. скорость вытягивания кристалла из расплава**
- **3. перемешивание расплава при вращении вытягиваемого кристалла или тигля.**
- Для инициирования роста кристалла затравочный кристалл опускают в расплав, плавно уменьшают его температуру и начинают вытягивать кристалл из расплава. (Метод Чохральского).

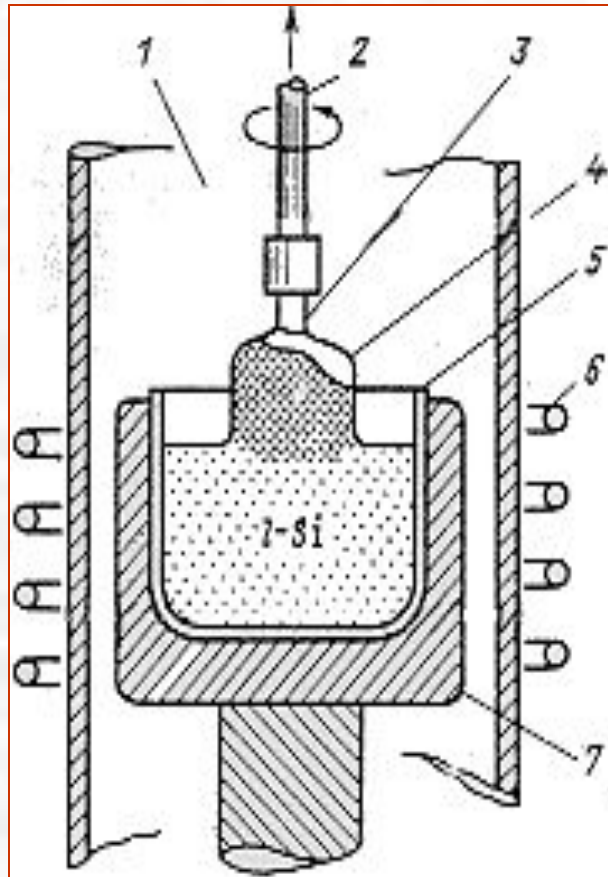




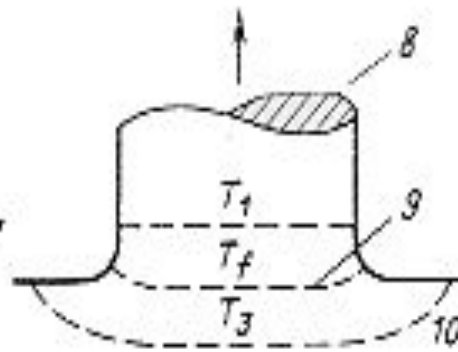
# Выращивание кристаллов методом Чохральского

- Обычно в качестве материала тигля, в котором расплавляют кремний, используют  $\text{SiO}_2$  (температура размягчения около **1600 град. Цельсия**).
- Легирующие примеси растворяют в расплаве, и до начала кристаллизации расплав гомогенизируют.
- Кристаллизацию проводят **в вакууме** в среде инертного газа.
- Кристаллы вытягивают со **скоростью  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  см/с** и вращают с **частотой 10-40 об/мин**.
- **Методом Чохральского выращивают слитки диаметром до 30 см и длиной до нескольких метров.**

# Схема установки для выращивания кристаллов кремния по методу Чохральского



- 1 - вакуум или инертная среда;
- 2 - стержень для вытягивания кристаллов;
- 3 - кристаллическая затравка;
- 4 - растущий кристалл;
- 5 - кварцевый тигель;
- 6 - высокочастотный индуктор;



- 7 - графит, нагреваемый индукционными токами;
- 8 - кристалл Si;
- 9 - фронт кристаллизации;
- 10 - жидкий кремний.

# Метод зонной плавки

- Исходным материалом для зонной плавки является поликристаллический слиток. Оба его конца и конец монокристаллической затравки с желаемой кристаллографической ориентировкой локально нагревают и затем соединяют способом, напоминающим выращивание кристаллов методом Чохральского. Зону нагрева ( $\approx 2$  см) обычно перемещают вертикально вверх.
- В процессе зонной плавки происходит медленное перемещение узкой области расплава вдоль кремниевого слитка, помещенного в вакуум или на инертную среду. Слиток размещают в вертикальном положении и нагревают с помощью высокочастотного индуктора. Расплавленная зона удерживается за счет поверхностного натяжения и эффекта левитации в высокочастотном поле.
- Условия, накладываемые на температурные градиенты в кольцевых и радикальных направлениях, такие же, как и при выращивании кристаллов методом Чохральского.

# Достоинства метода

- **Более высокая степень очистки кристаллов, выращенных методом зонной плавки, обусловлена отсутствием загрязнений, связанных с тиглем; в частности, содержание кислорода может быть снижено в 20-100 раз.**

- Выращивают кристаллы от 50 до 100 см и диаметром до 7,5 см, однако получены кристаллы диаметром до 10 см.
- Скорость выращивания кристаллов зонной плавкой немного превышает скорость выращивания кристаллов по методу Чохральского.



# Недостатки методов Чохральского и зонной плавки

- ***Высокая стоимость операций резки слитков на пластины***

- ***Высокая стоимость их полировки***

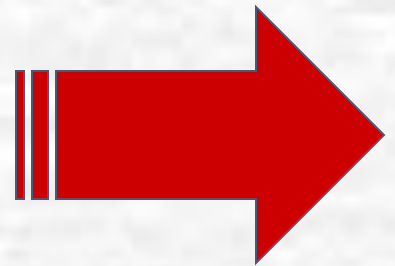
Вышеперечисленные недостатки стимулировали развитие методов выращивания кремния **непосредственно в виде тонких лент.**

# Новые методы

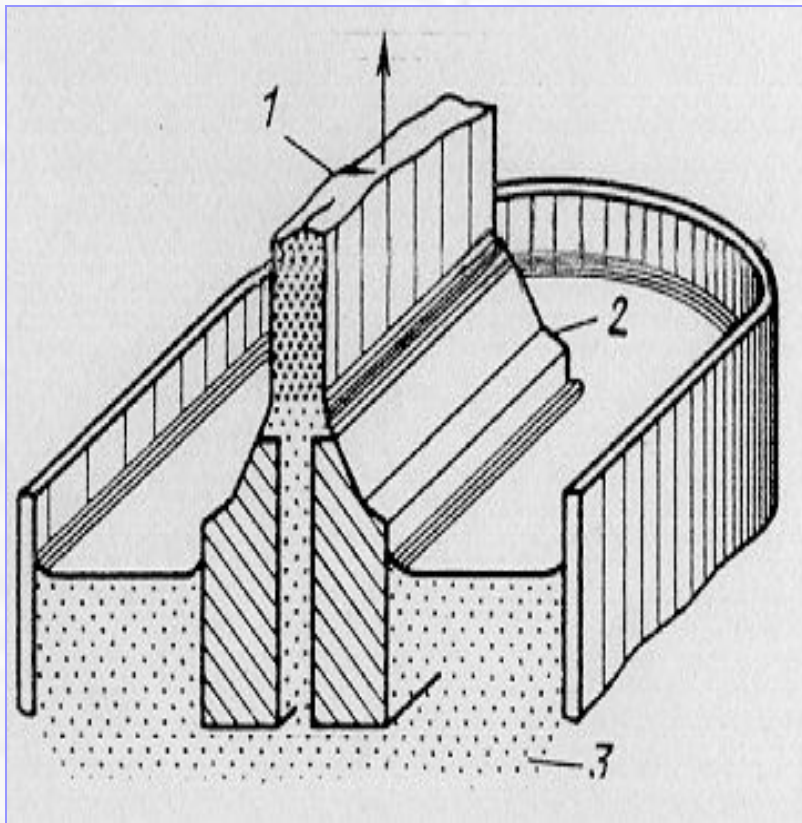
# Краткая хар-ка

- **EFG- способ получения профилированных кристаллов;**
- **способ с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста ;**
- **выращивание междендритных лент.**

**В соответствии с EFG-способом графитовый формообразователь с щелевидным отверстием частично погружают в тигель с расплавленным кремнием.**



# Упрощенная схема выращивания ленты EFG- способом

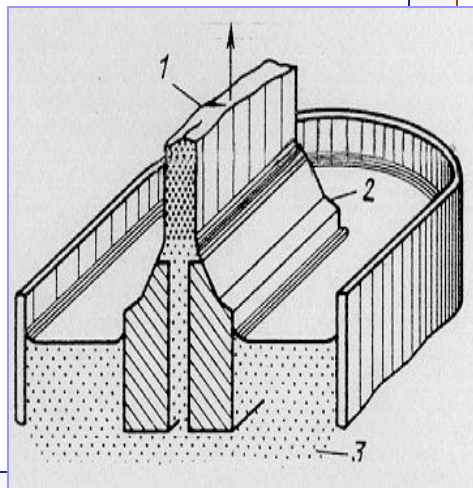


**1 - кремниевая лента;  
2 - формообразователь;  
3 - жидкий кремний.**

**Жидкий кремний смачивает  
формообразователь и,  
протекая через щель,  
подпитывает твердофазную  
зону выращиваемой ленты.**

# EFG-метод: параметры кремниевой ленты

- Скорости вытягивания лент толщиной 0,05 и шириной до 5 см достигали 5 см/мин.(1980 г)
- За один технологический цикл выращивали ленты длиной до 20 м.
- Лента не требует применения операции

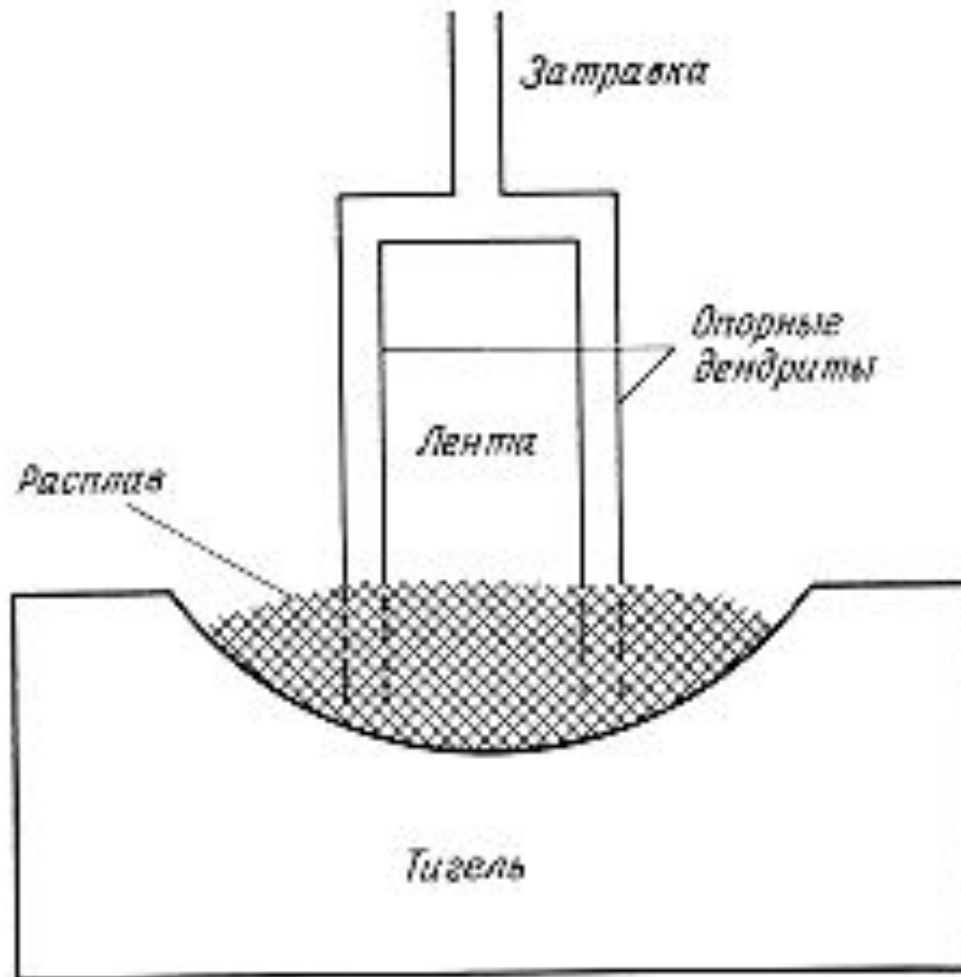


- В солнечных элементах с диффузионным p-n переходом, изготовленных из кремниевой ленты, в 1977 г. был получен КПД 10,6%.
- Этот способ нашел применение для выращивания пустотелых трубчатых солнечных элементов.

# Выращивание дендритных лент

- **Выращивание дендритных лент было доведено фирмой Westinghouse в 1966-1967 гг. до опытного производства;**
- **Солнечные элементы на основе таких лент имели КПД 10%, однако малый спрос в те годы привел к сворачиванию их производства.**
- **В связи с расширением наземного производства солнечных элементов интерес к методам выращивания дендритных лент вновь возобновился в 1977-1979**

# Схема выращивания междендритных лент



Фиг. 6. Схематическое изображение процесса выращивания междендритных лент.



# Выращивание дендритных лент

Два параллельных дендрита формируют границы пластины или ленты, вытаскиваемых из переохлажденного расплава.

(Д.-минеральные кристаллы древовидной формы. Образуются в результате быстрой кристаллизации по тонким трещинам или в вязкой среде.

## Параметры кремниевых дендритных лент

- При ширине ленты 4 см были получены скорости роста около 10 см/мин и соответствующие скорости выхода продукции около 27 с м<sup>2</sup>/с.
- При выращивании дендритных лент необходим тщательный контроль температуры.
- Были изготовлены солнечные элементы с КПД 15,5%.

# Сверхскоростной способ выращивания кремниевой ленты

- **Краткое описание:**
- Под давлением расплавленный кремний разбрызгивают через щель в дне тигля, содержащего расплав, на систему охлажденных вращающихся цилиндров, тем самым производя ленту со скоростью от 10 до 40 м/с.
- **Характеристики ленты :**
  - толщина 20-200 мкм,
  - ширина 0,1-5 см,
  - размер зерна 10-100 мкм,
  - КПД 5% ( без просветляющего покрытия ).
- **Недостаток:** низкая скорость выращивания кристаллов.

# Метод вакуумно-термического испарения

## Особенности:

- *высокая температура источника испарения (1800 град.)*
- *высокий вакуум (не более  $1,53 \cdot 10^{-5}$  Па) для предотвращения образования SiO.*

*КПД солнечных элементов, выращенных таким образом достигал **3%**.*

- Для получения пленок с большим размером зерен (эпитаксиальных или поликристаллических) температура подложки должна превышать 1000 град.
- Температуру можно снизить при соиспарении пленок Pt или других металлов толщиной в несколько монослоев.

# Метод химического осаждения из паровой фазы.

- **Основан** на разложении  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$  или кремнийорганических соединений на горячей подложке.
- **Температура 1100-1300 град.,**
- **Скорости роста 6-14 мкм/мин, (но предпочтительнее скорости около 1 мкм/мин.)**
- **Достоинства метода :**
  - 1. простота контролируемого легирования (осуществляется путем введения газообразных примесей, таких, как диборан, фосфин или арсин, в газовый поток);*
  - 2. возможность травления подложек;*
  - 3. простым изменением потока легирующей примеси можно последовательно выращивать слои высокого качества p- и n- проводимости.*

# Другие способы выращивания ленточного кремния

• Основаны на:

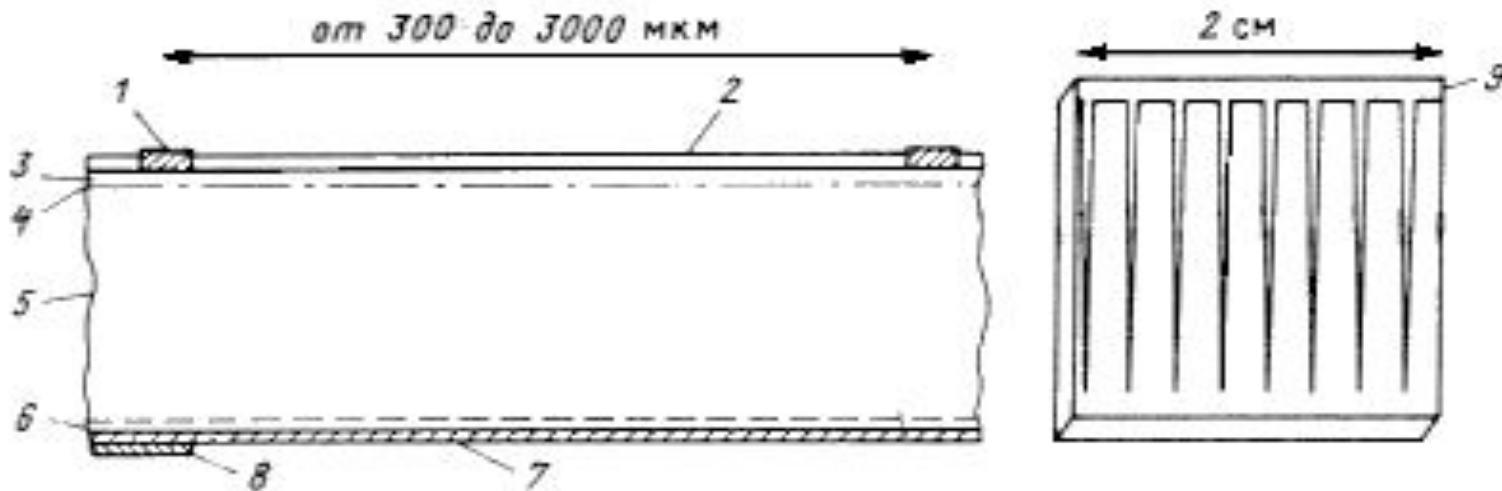
- 1) **погружении подложек** из силиката алюминия или керамики на основе оксида алюминия в расплавленный кремний;
- 2) **прокатке кремния** при температурах около 1380 град;
- 3) **литье** методом направленной кристаллизации с последующей резкой слитка на пластины;
- 4) **эпитаксии** из жидкой фазы с использованием раствора Si в Sn .

Эпитаксия -ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого

Отличается дешевой

Полученные слитки отличаются высоким совершенством; размер зерен в них превышает несколько миллиметров.

# Типичная геометрия солнечного Si элемента



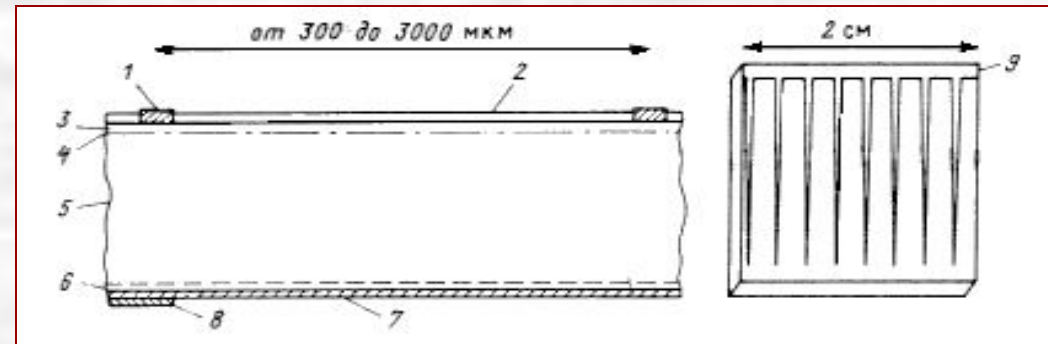
1 - лицевой сетчатый токосъемный контакт (многослойная система Ti - Pd - Ag - припой); 2 - просветляющее покрытие; 3 - легированный слой n-типа толщиной 0,2 мкм; 4 - слой объемного заряда толщиной 0,5 мкм; 5 - база p-типа толщиной 200 мкм; 6 - p<sup>+</sup>-слой толщиной 0,5 мкм; 7 - тыльный контакт; 8 - токосъемная шина; 9 - сетчатый токосъем .



# Конструкция солнечного элемента

На рисунке схематически показаны поперечный разрез и вид сверху солнечного элемента на основе n-p-гомоперехода в Si.

- Основой элемента является пластина толщиной 200-500 мкм из монокристалла Si.



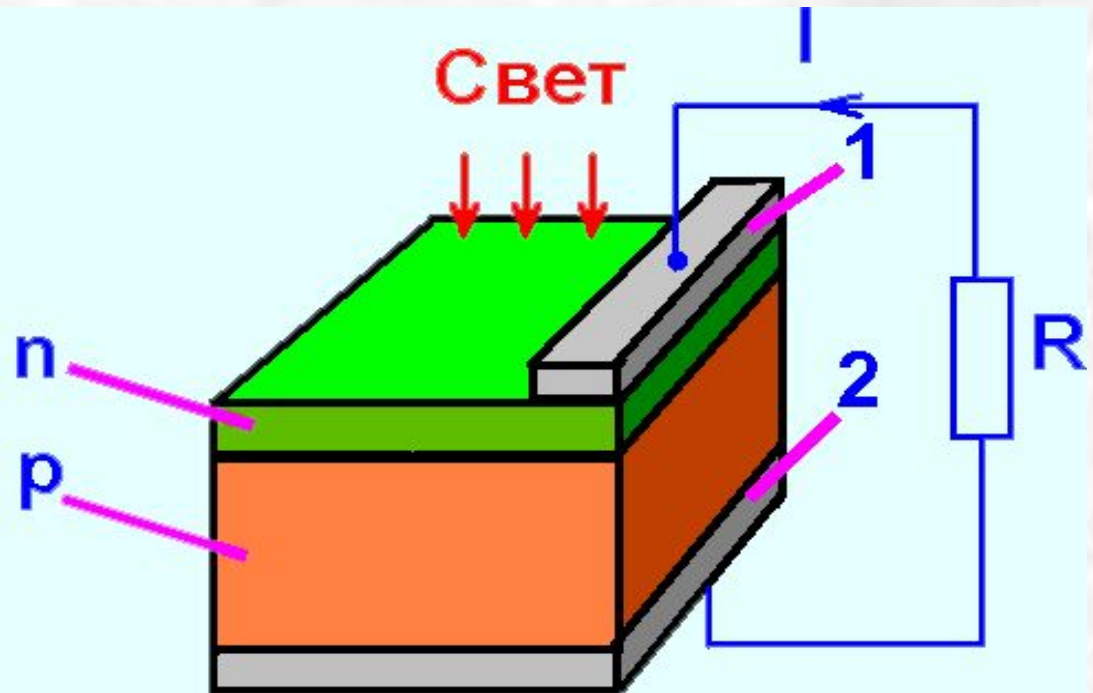
- Толщина пластин выбирается скорее исходя из **структурных критериев**, чем из требований полного поглощения света. Действительно, в солнечных элементах толщиной 50 мкм получен КПД 11,8%.

# Конструкция солнечного элемента

## Фотоэлектрический преобразователь (ФЭП)

**n** - освещенная пластина с донорной примесью, толщиной  $1_{\text{мкм}}$  ;

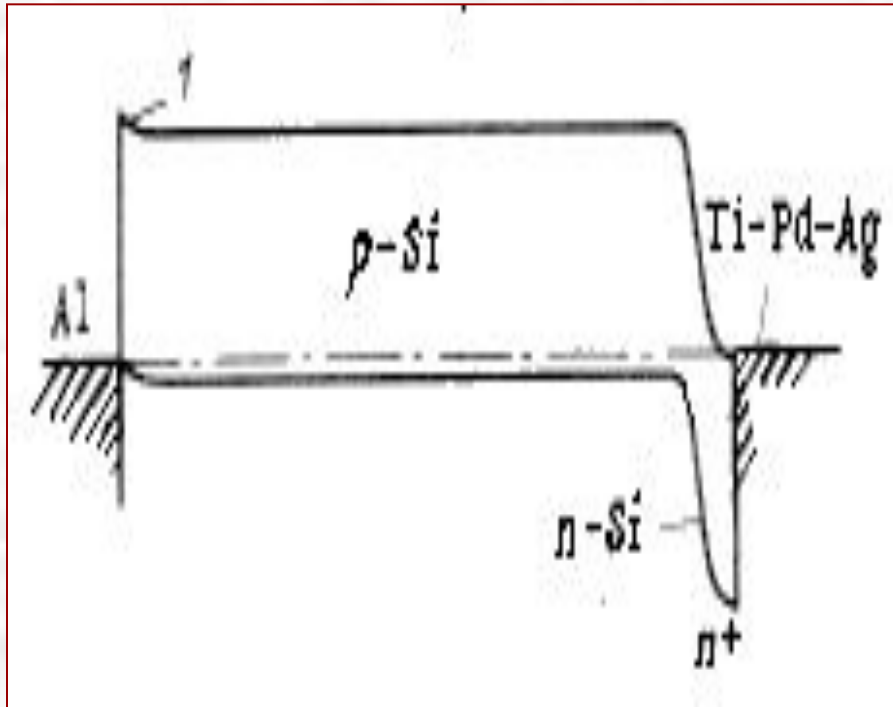
**p** - неосвещенная пластина с акцепторной примесью, толщиной  $500_{\text{мкм}}$ .



**1** - тонкая металлическая полоска;

**2** - сплошной металлический электрод.

# Энергетическая зонная диаграмма типичного солнечного элемента



1 - электрическое поле  
вблизи тыльного контакта.  
(На рисунке толщина n -  
слоя увеличена).

Слой n - типа толщиной  
0,4-0,5 мкм создают  
диффузионным  
способом, затем  
наносит электрические  
контакты и  
просветляющее  
покрытие.

# Этапы изготовления солнечного элемента

- 1) контроль качества кремниевого слитка (диаметр может превышать 15 см, а длина - более полуметра);
- 2) разделение на пластины (толщина их обычно 0,5, а потери на пропил при резке составляют 0,2 мм);
- 3) обезжиривание и очистка;
- 4) механическая полировка (или химическая на большую глубину);
- 5) травление;
- 6) окончательная очистка;
- 7) проведение двусторонней диффузии фосфора;
- 8) удаление стеклообразного слоя диффузанта путем травления в HF;
- 9) осаждение Al толщиной 50 нм на тыльную поверхность методом испарения в вакууме;

# Этапы изготовления солнечного элемента

- **10) проведение диффузии Al при 800 град. в течение 15 мин.**
- **11) маскирование для создания рисунка токосъемной сетки**
- **12) осаждение Ti, Pd и Ag на лицевую и тыльную поверхности**
- **13) удаление маски**
- **14) заключительный отжиг контактов примерно при 550 град. в течение 10 мин.**
- **15) погружение в припой**
- **16) осаждение просветляющего покрытия (например,  $Ta_2O_5$ ) и последующее впекание при 450 град. в течение 1 мин.**
- **17) резка на прямоугольники и обработка торцов**
- **18) контроль качества и отправка на изготовление солнечных батарей**

# Развитие элементной базы

*Исходные материалы*

**Чтобы снизить  
стоимость  
солнечных  
элементов  
необходимо  
решить проблемы  
по следующим  
направлениям:**

*Очистка*

*Технология*

*Новые идеи*



# Экономика и новые идеи

## Кремний:

В природе -  
в достаточном количестве;  
Дешев.

## Проблема:

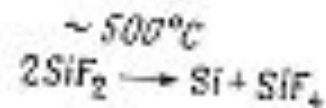
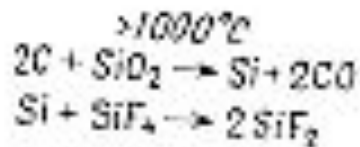
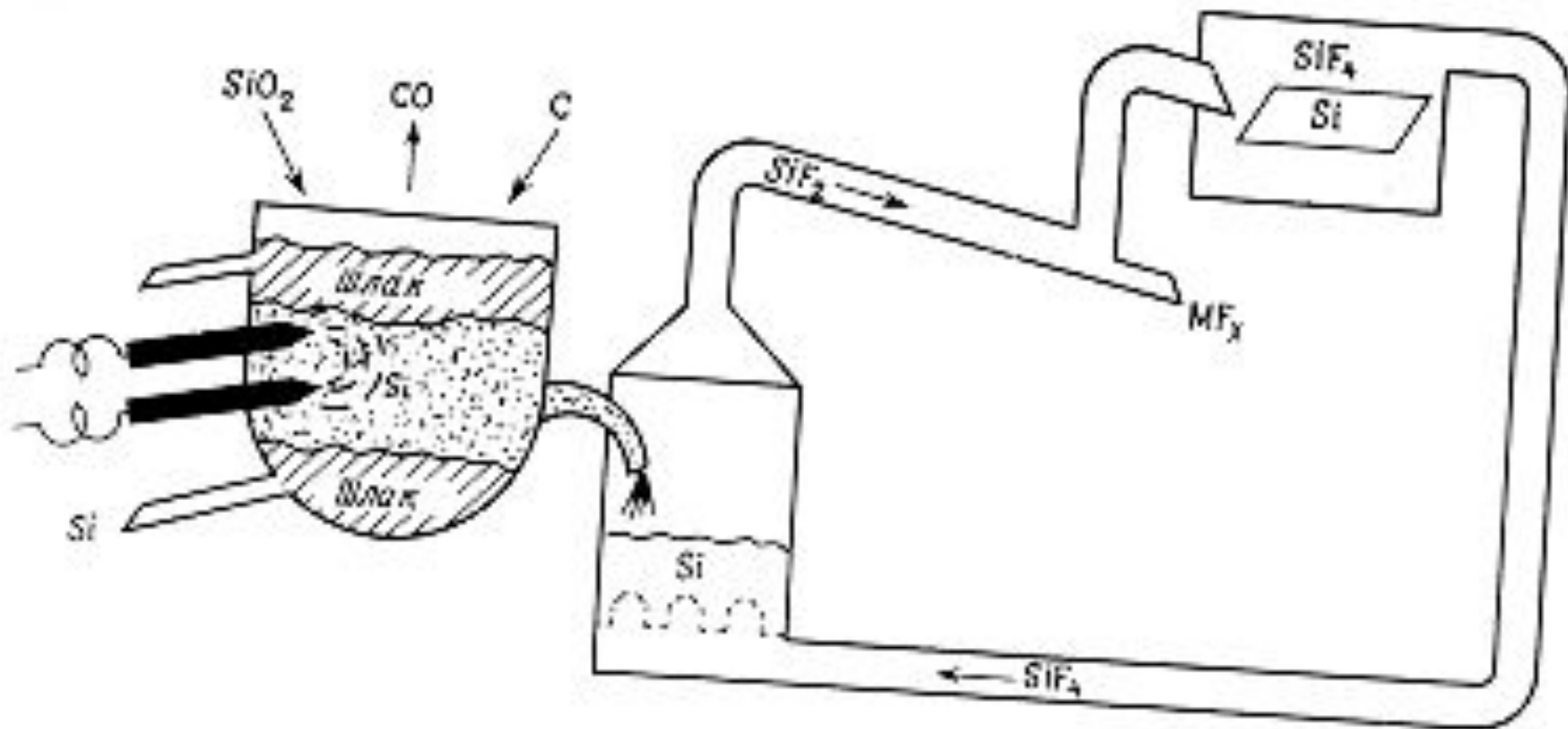
Достижение высокой  
степени очистки

## Одно из решений

ликвидация не всех,  
а определенных примесей

- **Снижение себестоимости технологических процессов за счет:**
- **автоматизации,**
- **изготовления контактов методами шелкографии**
- **использование ионной имплантации с последующим лазерным отжигом для получения тонких диффузионных слоев.**

# Способ очистки кремния



Фиг. 5. Возможный способ очистки кремния в процессе газотранспортной реакции и получение поликристаллических листов кремния методом химического осаждения из паровой фазы.

# Стоимость кремния

Табл.

Стоимость кремния (пересчитано на 1 кг содержания чистого кремния)

Основные этапы изготовления кремния для элемента и характеристики стоимости кремния	Цена фр./кг
Песок	0
Si металлургический (98%)	3
Si "чистый" (99,8%)	75
Si полупроводниковый (99,999999%)	350
Монокристалл, полученный по методу Чохральского	1100
Диски: толщиной 300 мкм или на 1 см <sup>2</sup>	2700
Себестоимость на 1 Вт мощности элемента (11%)	0,2
Продажная цена на 1 Вт мощности элемента (150% себестоимости)	18
	27

# Зависимость стоимости единицы генерируемой пиковой мощности от объема производства солнечных элементов

- Применение солнечных элементов в электронных калькуляторах на несколько порядков снизило их стоимость (кривая с 70%-ным наклоном на рисунке). Сплошной кривой отмечены результаты, указывающие на фактическое снижение стоимости кремниевых солнечных элементов за 25 лет, а пунктирной - перспектива снижения цен.

