

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

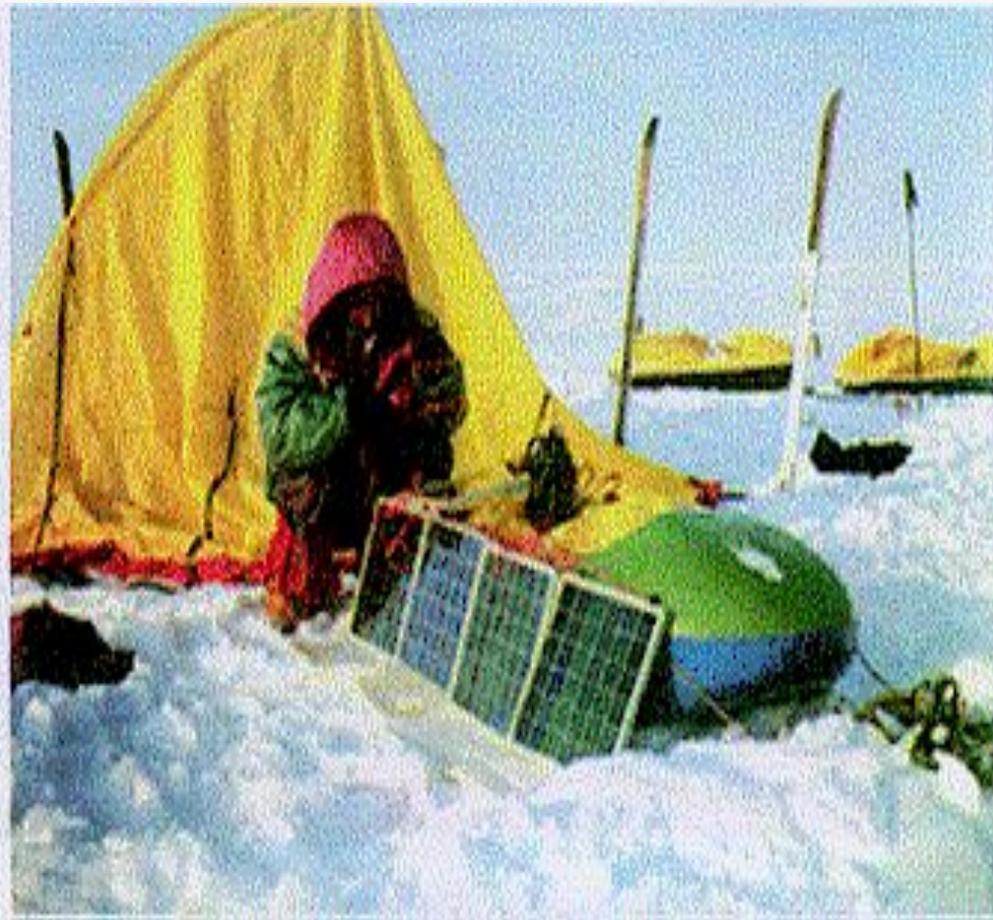
Изобретение и первое практическое использование кремниевых солнечных элементов

- 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.

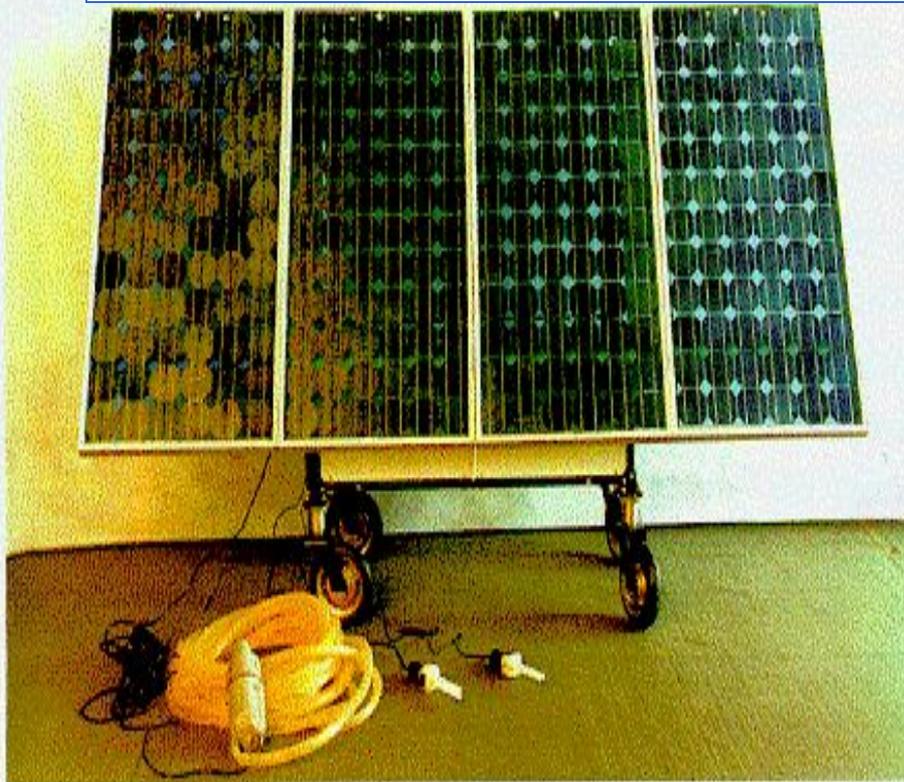


Применение солнечных преобразователей в космосе



- 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

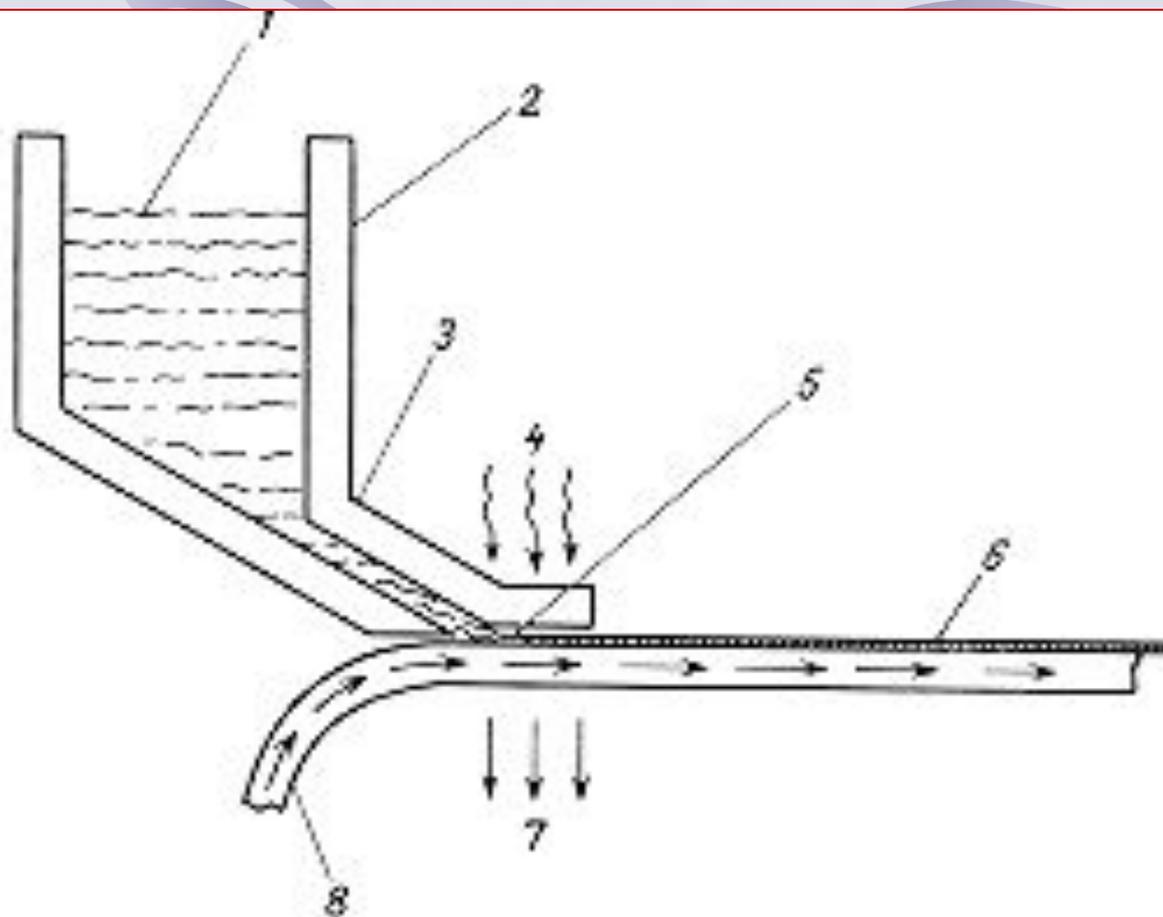
□ Этапы очистки кремния

- Масса земной коры примерно на 20% состоит из кремния, в основном в виде SiO_2 . Превращение исходного песка в высокочистый кремний происходит через следующие 6 основных этапов :
1. Восстановление SiO_2 до 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 SiO_2 до 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.



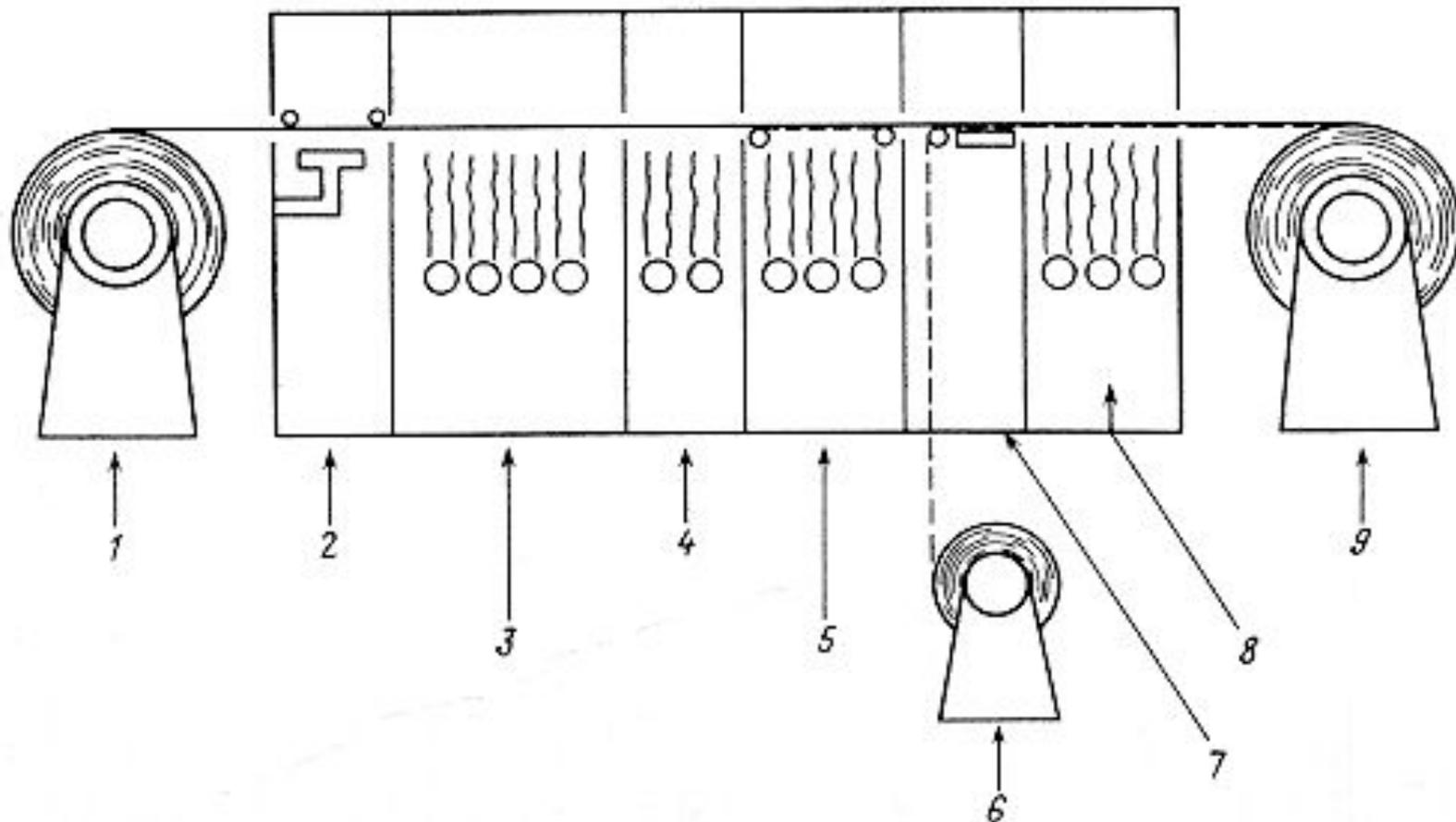


Фиг. 9. Схематическое изображение процесса рекристаллизации методом зонной плавки,

1 – жидкий Si; 2 – SiO_2 (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

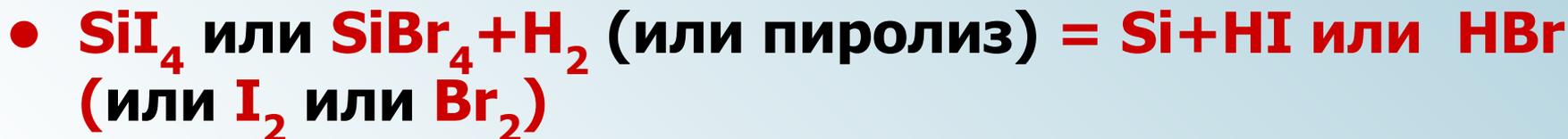


Фиг. 1. Схематическое изображение процесса изготовления солнечных элементов со структурой CdS – Cu₂S, полностью основанного на методе испарения в вакууме.
1 – исходное сырье; 2 – очистка; 3 – испарение CdS; 4 – испарение Cu₂S; 5 – напыление контактной сетки; 6 – материал токосъемной шины; 7 – прикрепление 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 (SiI_4 или SiBr_4)
- мал выход реакций
- применяемые реактивы требуют особых мер безопасности при работе с ними

Реакция промышленного метода очистки кремния

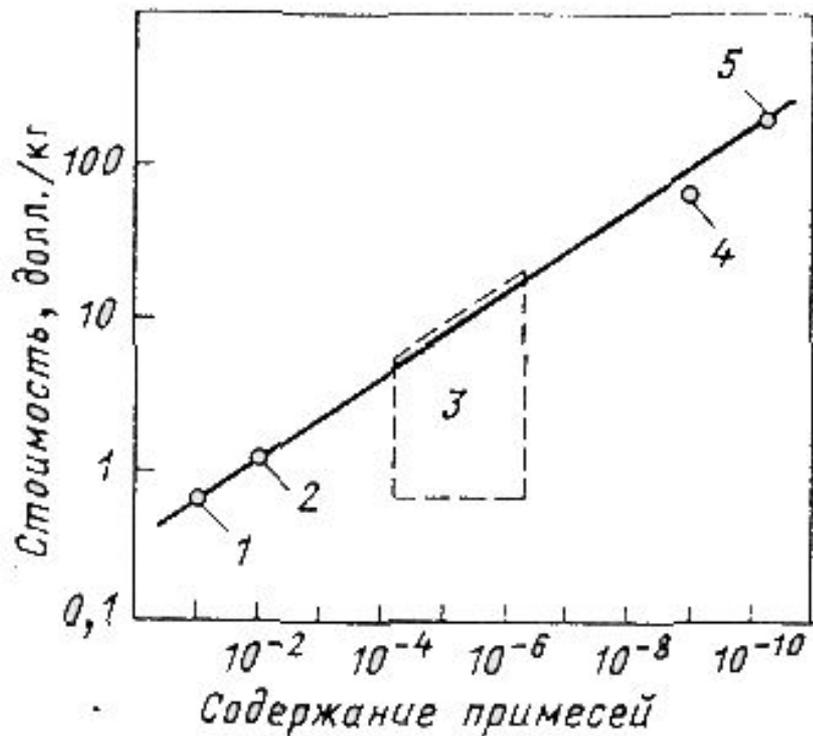
- В промышленности наиболее распространен метод, основанный на упрощенной реакции:
- **$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$ (нагрев) = $\text{Si} + 4\text{HCl}$ или**
- **$2\text{SiHCl}_3 + 2\text{H}_2$ (нагрев) = $2\text{Si} + 6\text{HCl}$**

Процесс получения кремния, пригодного для выращивания кристалла

- Газ 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 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

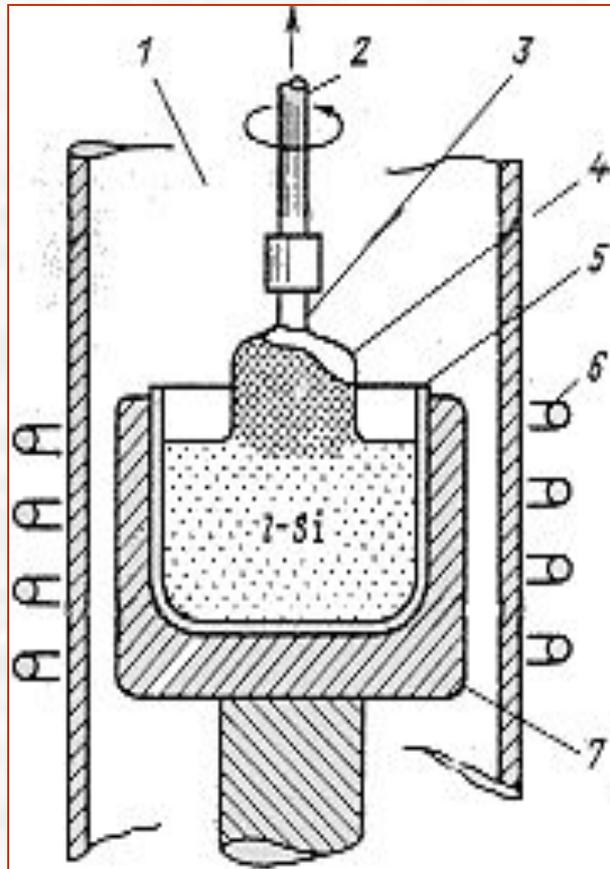
- В процессе выращивания контролируют:
- **1. температуру тигля**
- **2. скорость вытягивания кристалла из расплава**
- **3. перемешивание расплава при вращении вытягиваемого кристалла или тигля.**
- Для инициирования роста кристалла затравочный кристалл опускают в расплав, плавно уменьшают его температуру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



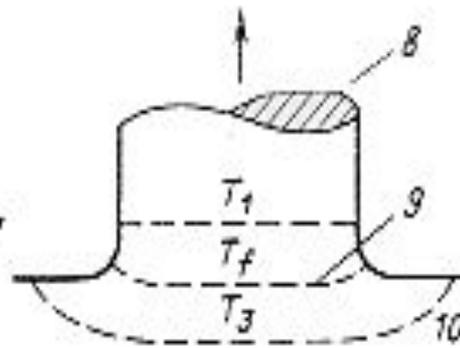
Выращивание кристаллов методом Чохральского

- Обычно в качестве материала тигля, в котором расплавляют кремний, используют 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 (≈ 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***

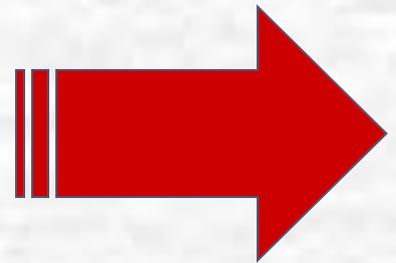
Вышеперечисленные недостатки стимулировали развитие методов выращивания кремния **непосредственно в виде тонких лент.**

Новые методы

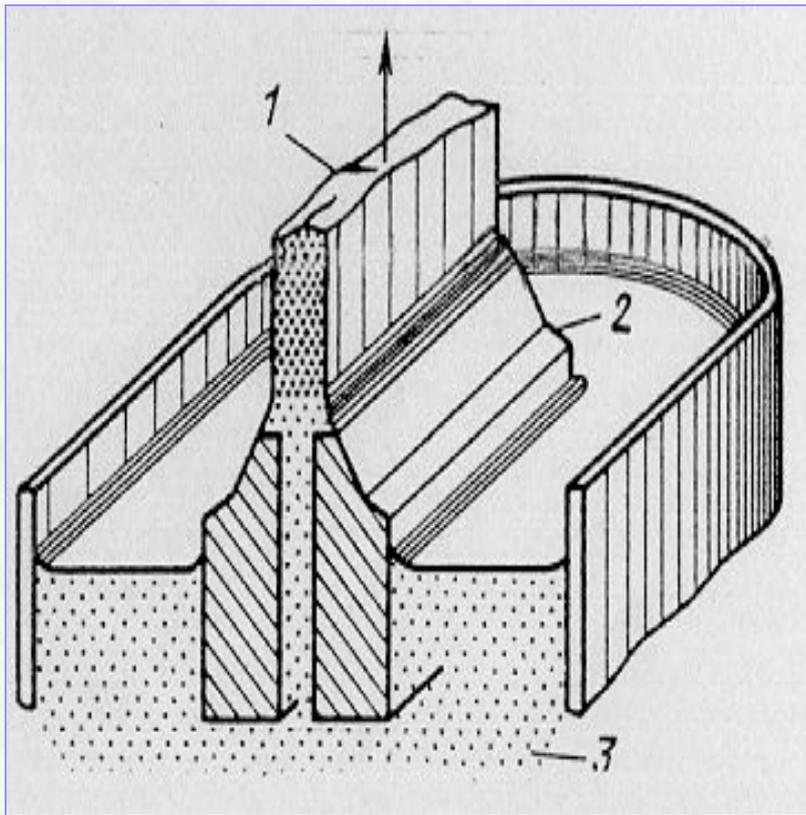
Краткая хар-ка

- **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

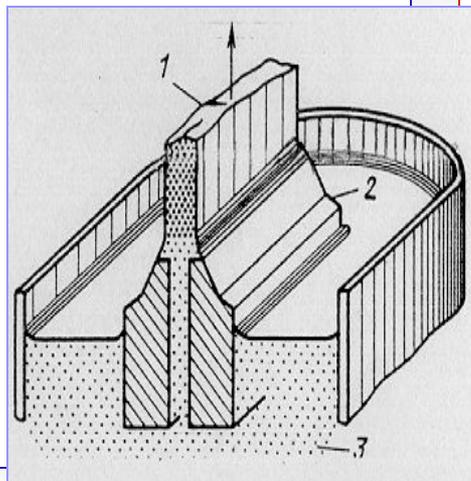


- 1 - кремниевая лента;**
- 2 - формообразователь;**
- 3 - жидкий кремний.**

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

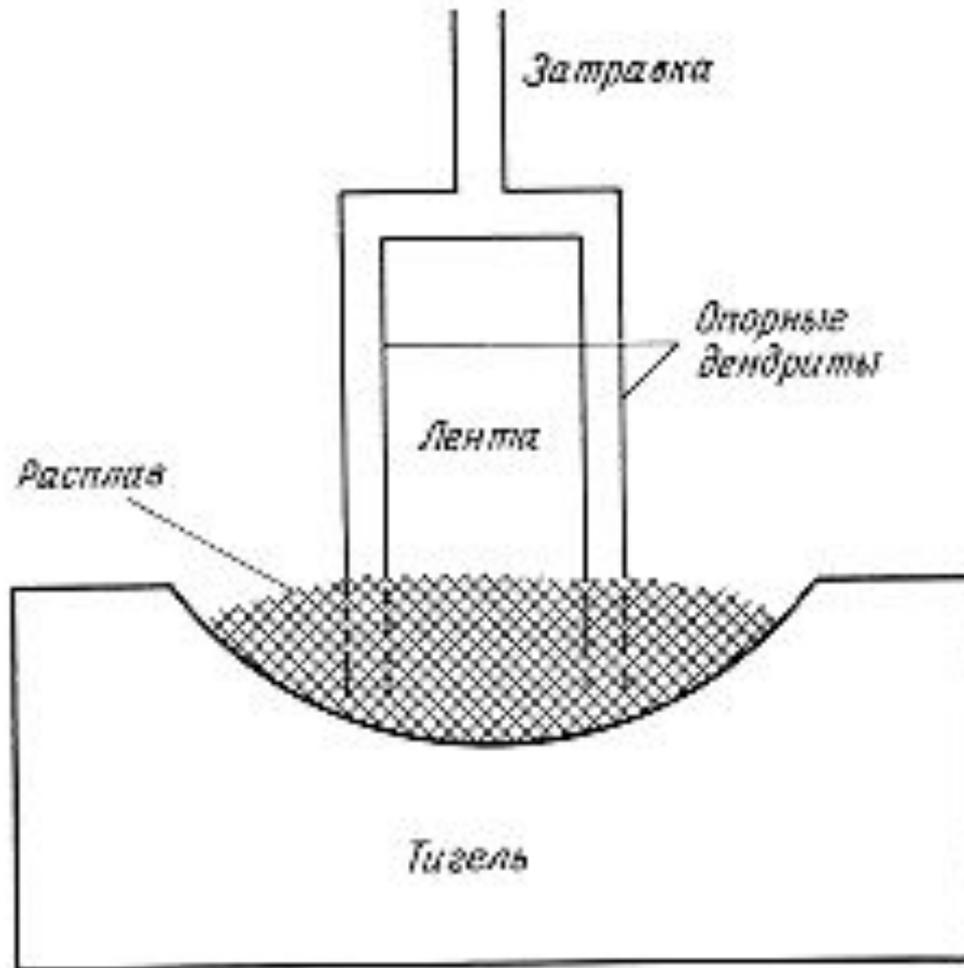


- В солнечных элементах с диффузионным p-n переходом, изготовленных из кремниевой ленты, в 1977 г. был получен КПД 10,6%.
- Этот способ нашел применение для выращивания пустотелых трубчатых солнечных элементов.

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 м²/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 SiCl_4 , 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:

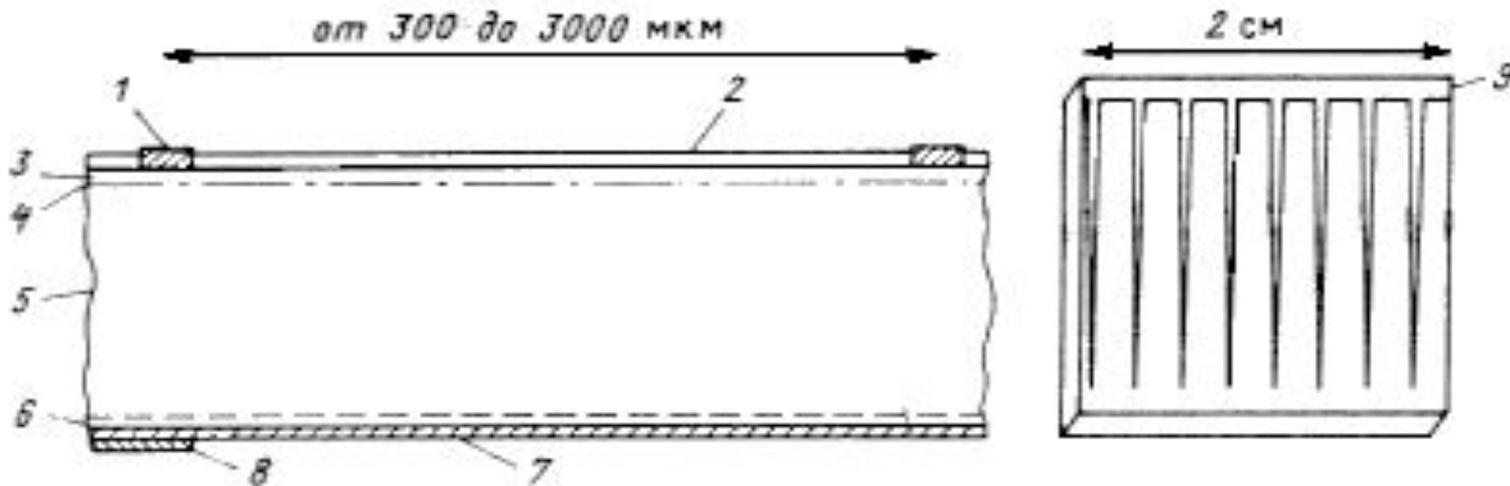
- 1) **погружении подложек** из силиката алюминия или керамики на основе оксида алюминия в расплавленный кремний;
- 2) **прокатке кремния** при температурах около 1380 град;
- 3) **литье** методом направленной кристаллизации с последующей резкой слитка на пластины;
- 4) **эпитаксии** из жидкой фазы с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

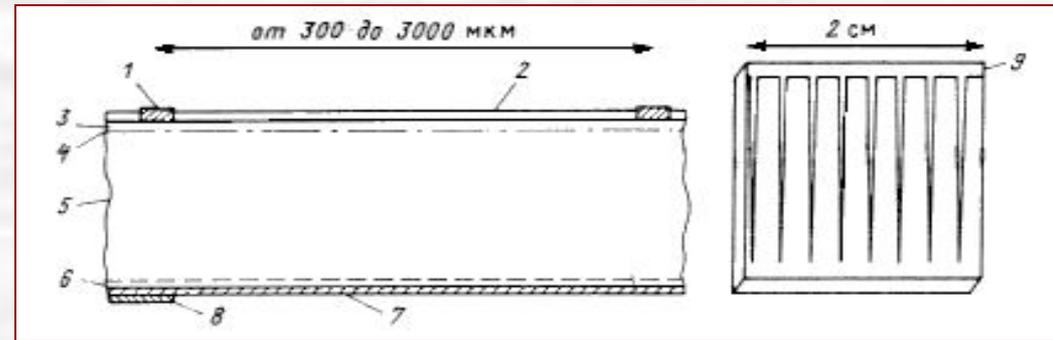


1 - лицевой сетчатый токосъемный контакт (многослойная система Ti - Pd - Ag - припой); 2 - просветляющее покрытие; 3 - легированный слой n-типа толщиной 0,2 мкм; 4 - слой объемного заряда толщиной 0,5 мкм; 5 - база p-типа толщиной 200 мкм; 6 - p⁺-слой толщиной 0,5 мкм; 7 - тыльный контакт; 8 - токосъемная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



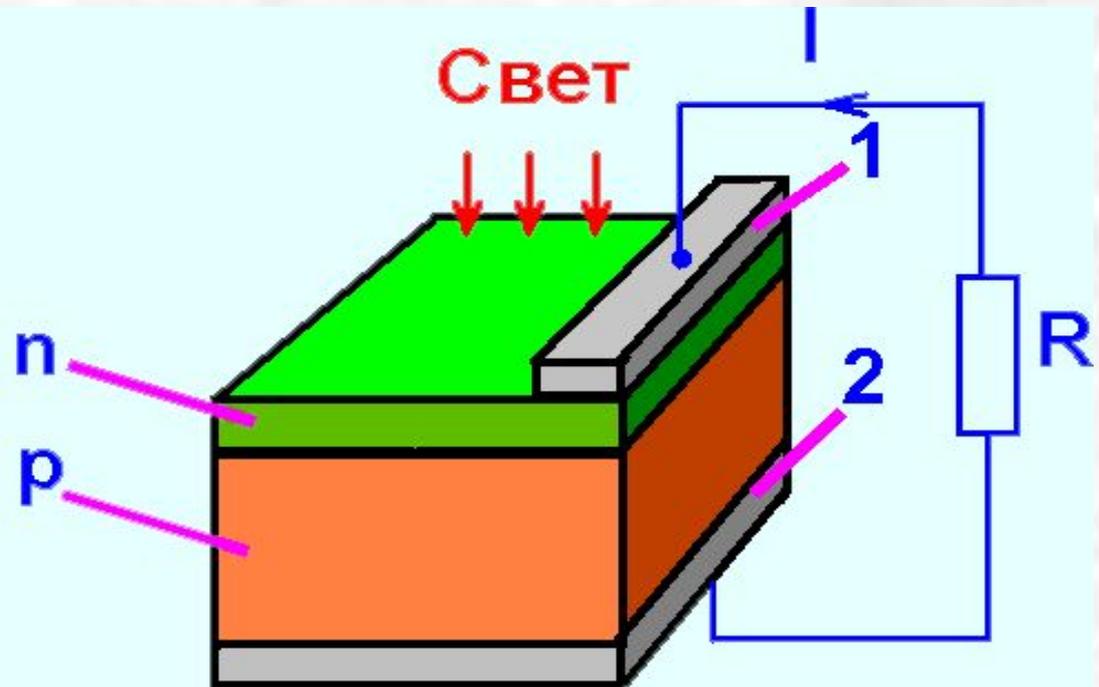
- Толщина пластин выбирается скорее исходя из **структурных критериев**, чем из требований полного поглощения света. Действительно, в солнечных элементах толщиной 50 мкм получен КПД 11,8%.

Конструкция солнечного элемента

Фотоэлектрический преобразователь (ФЭП)

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

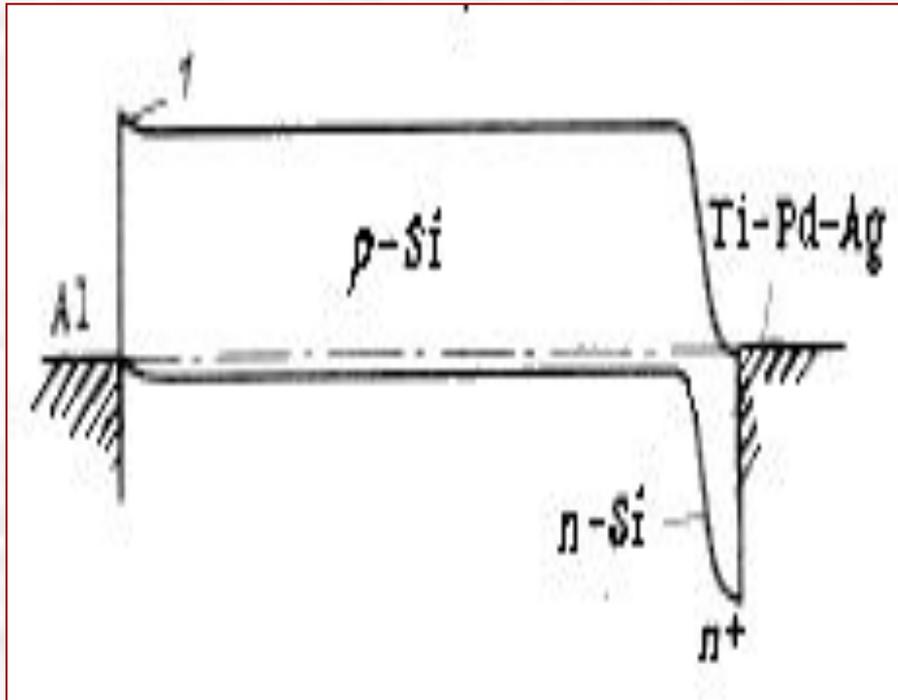
p - неосвещенная пластина с акцепторной примесью, толщиной $500_{\text{мкм}}$.



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, Ta₂O₅) 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:

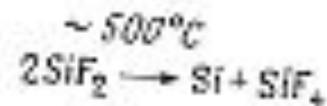
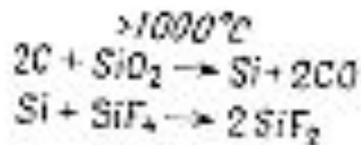
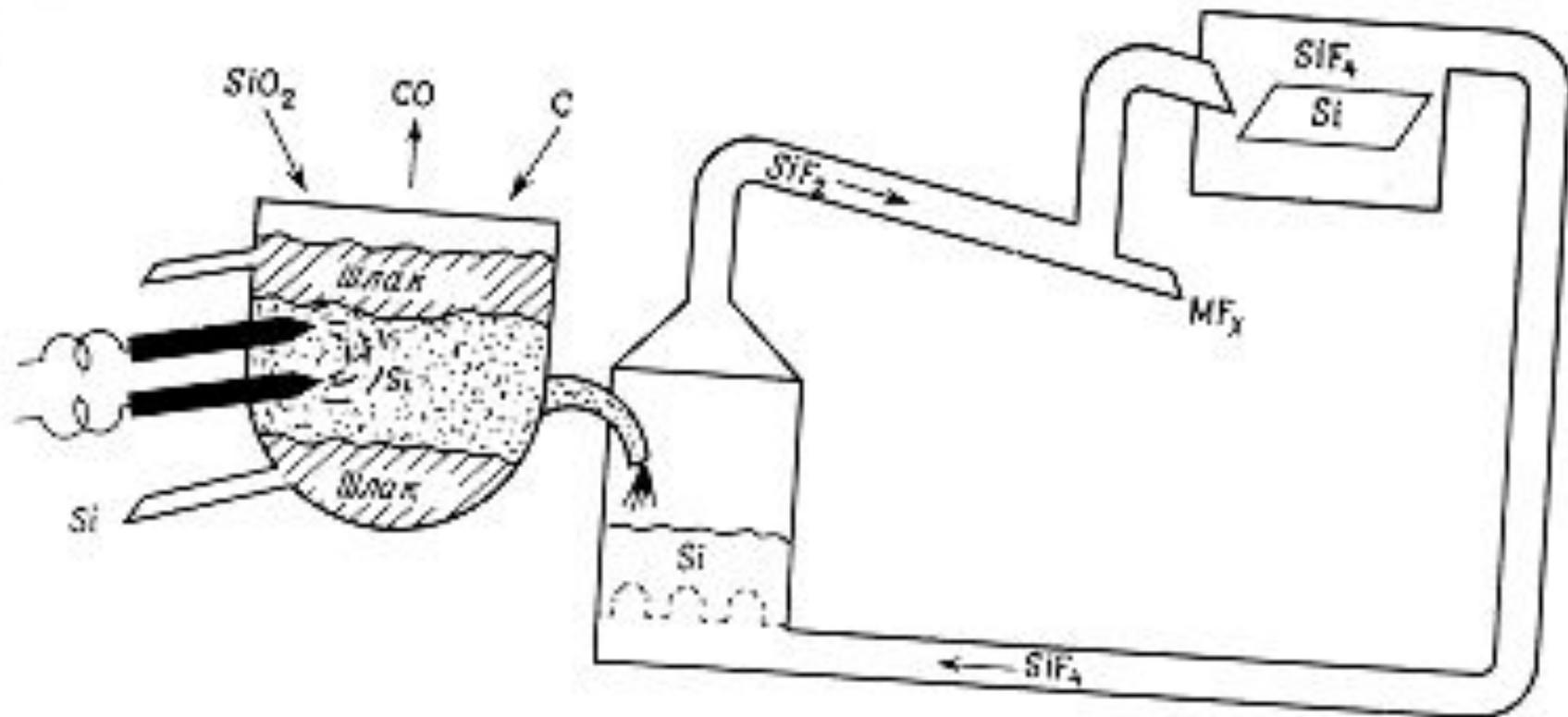
Достижение высокой
степени очистки

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 ²	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.

