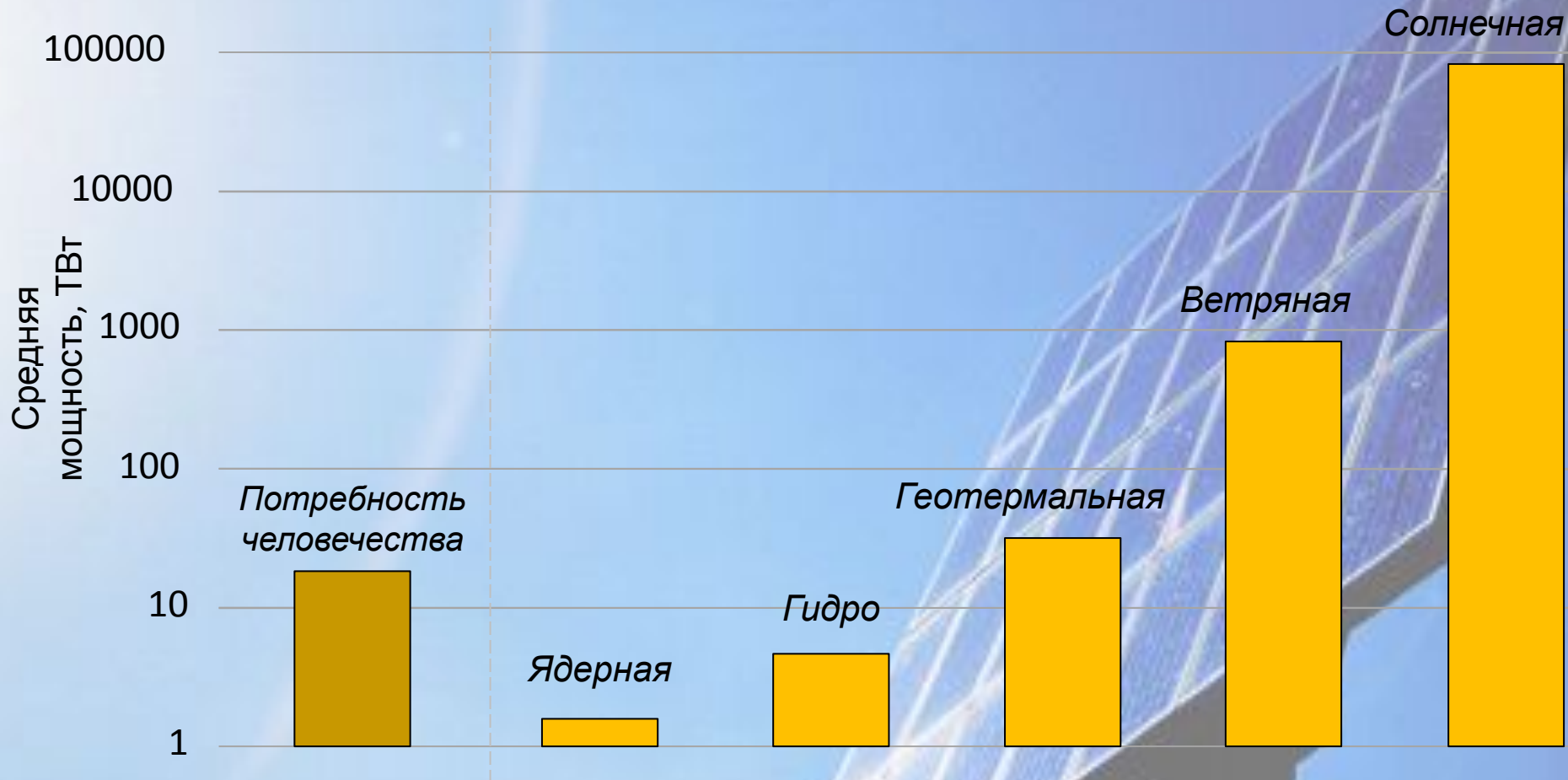


***Кремний для солнечной энергетики***

И.А. Елисеев

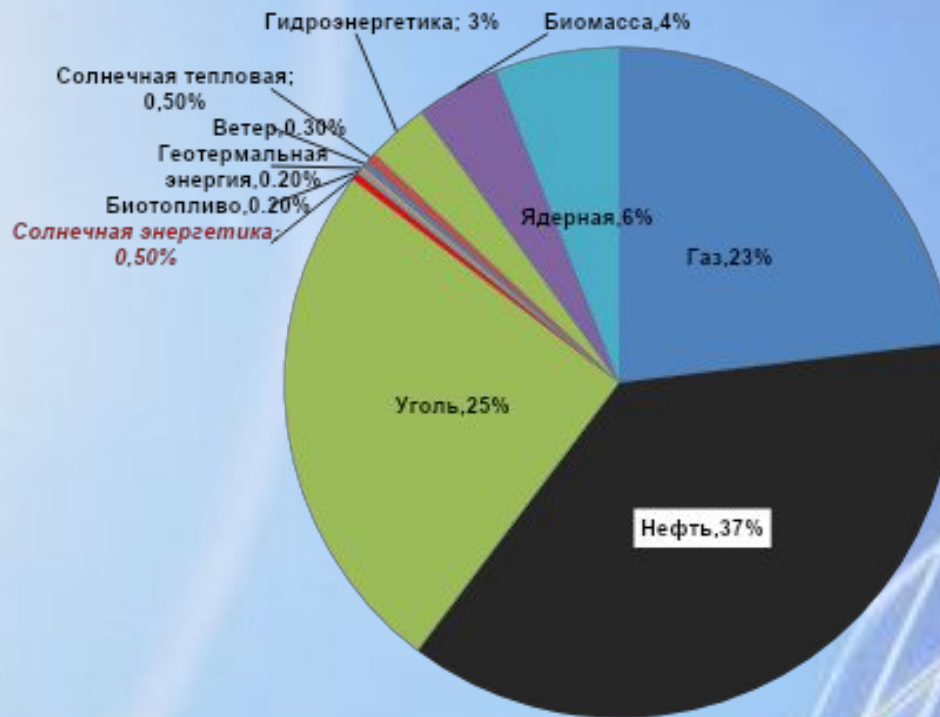
г. Иркутск, Институт геохимии СО  
РАН.

# Потенциал роста мощностей альтернативных источников энергии



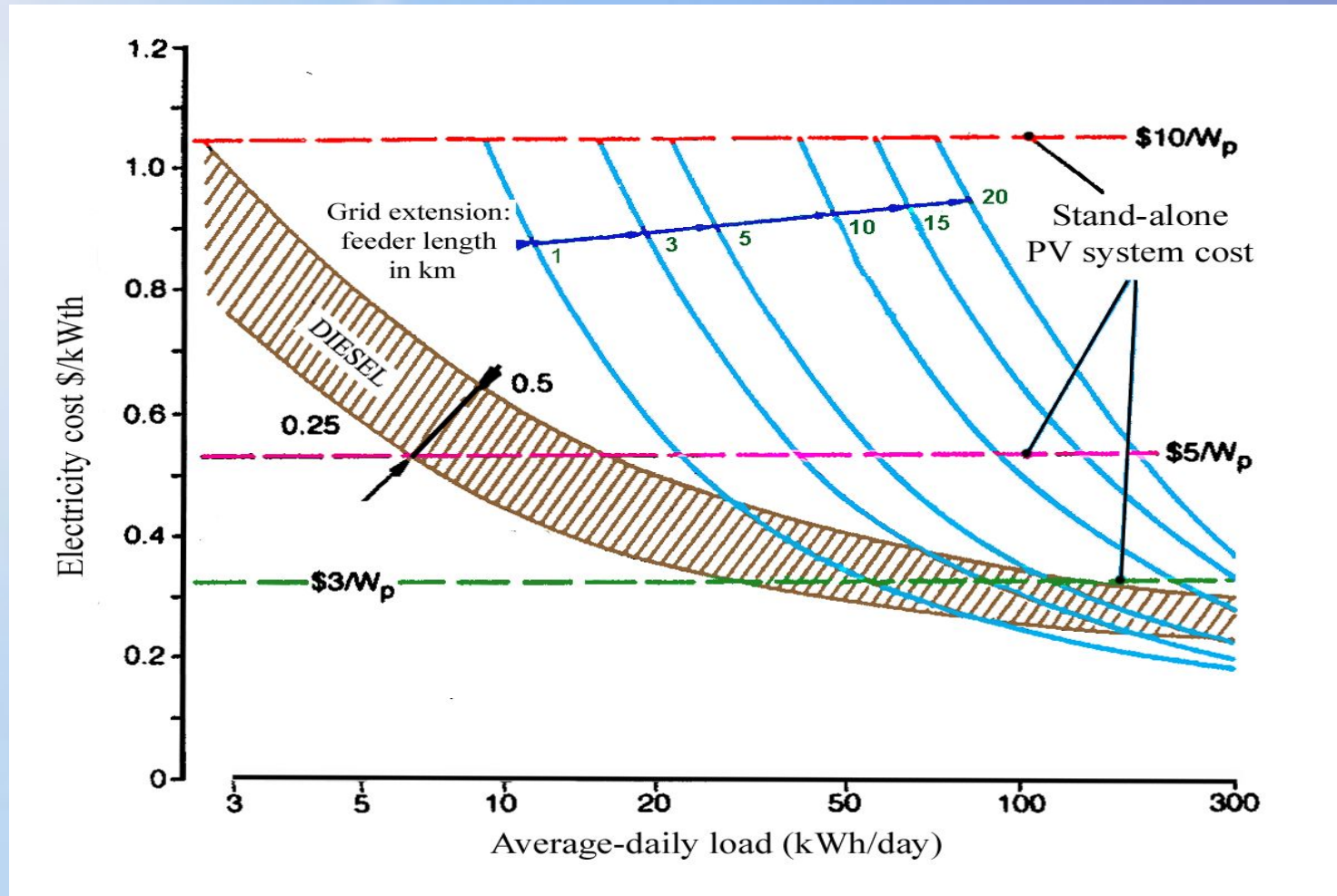
\*Источник: W.A. Herman. Energy 31, 13490-1366 (2006)

# Глобальное потребление электроэнергии

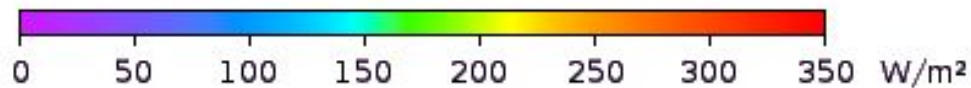
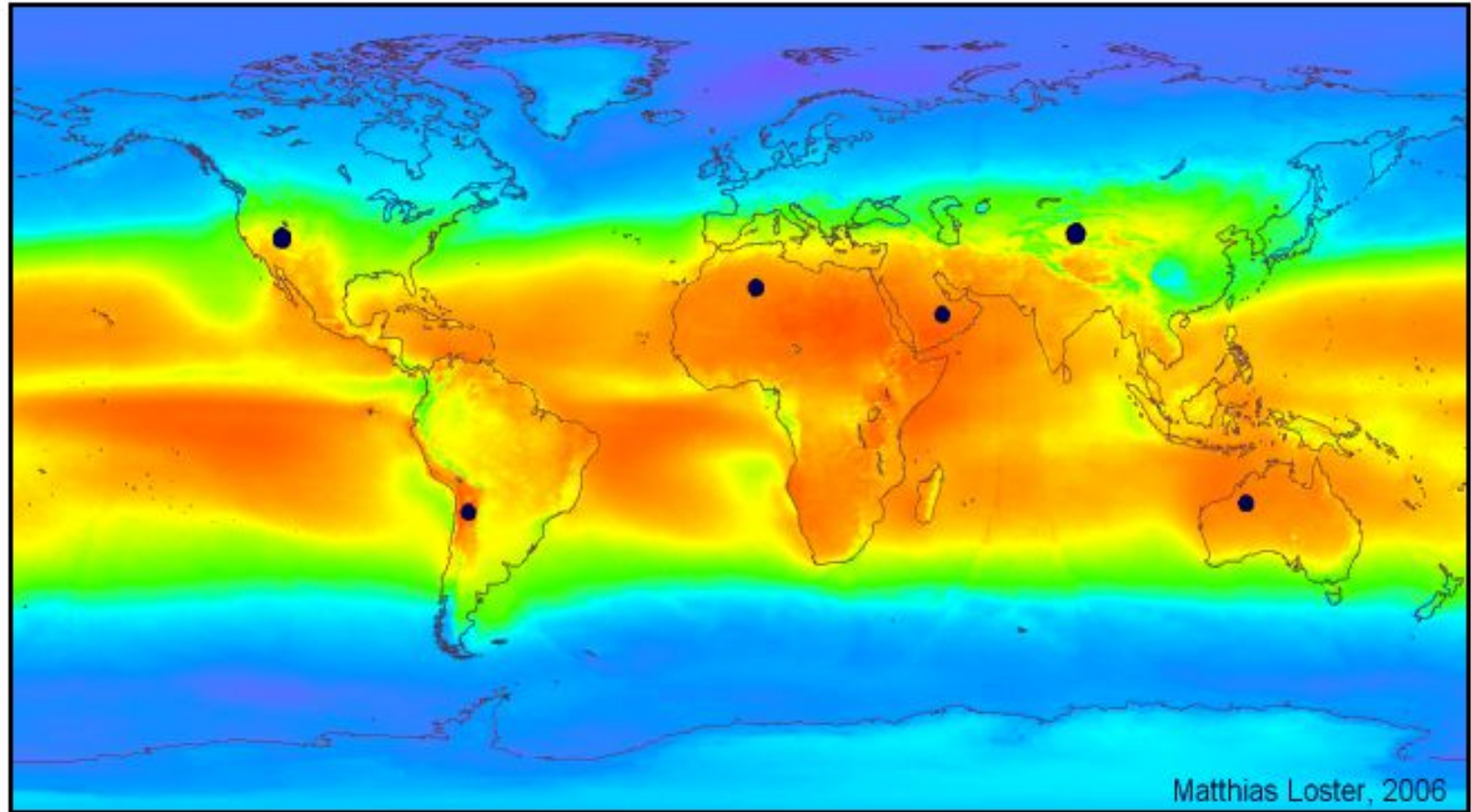


- Мировое потребление энергии: 16 500 ТВтч/год
- Оценка доли выработки энергии от PV: 90 ТВтч/год
- Доля выработки энергии от PV: 0.50%.
- Доля выработки энергии от PV в Европе достигнет более 12% к 2020 году. (По данным EPIA <http://www.epia.org/>)

# Стоимость получаемой электроэнергии.



Текущая стоимость модуля – \$2.6(\$3.8) /W (<http://www.aliexpress.com/product-gs/282978347-poly-solar-panel-wholesalers.html>),  
 2020 – ≤1 \$/W, 2030 – ≤0.5 \$/W



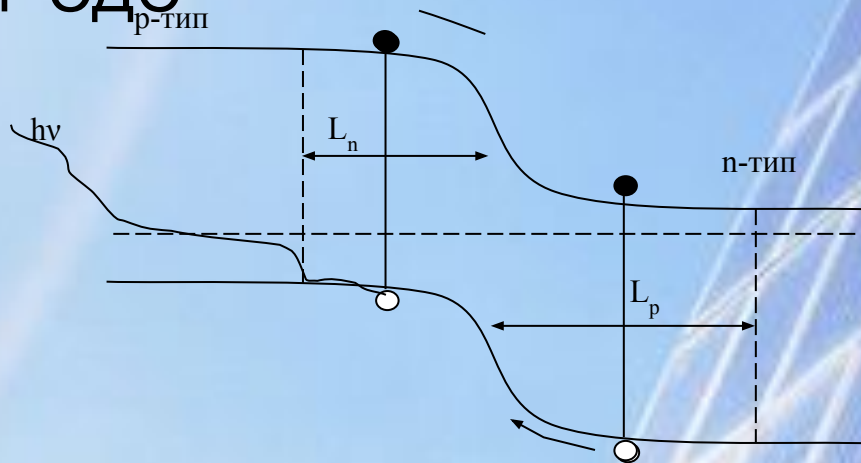
$$\Sigma \bullet = 18 \text{ TWe}$$

На расстоянии в одну астрономическую единицу (то есть на орбите Земли) количество энергии, проходящей через площадку единичной площади, равно приблизительно  $1367 \text{ Вт/м}^2$

# Фотовольтаический эффект

Впервые фотовольтаический эффект наблюдался в электролитической ячейке Эдмондом Беккерелем в 1839 году.

- При освещении полупроводника светом происходит образование электронно-дырочных пар
- В поле р-n перехода происходит разделение зарядов и возникает ЭДС



$$U_{pv} = kT/e \ln(1 + (I_f - I) / I_s),$$

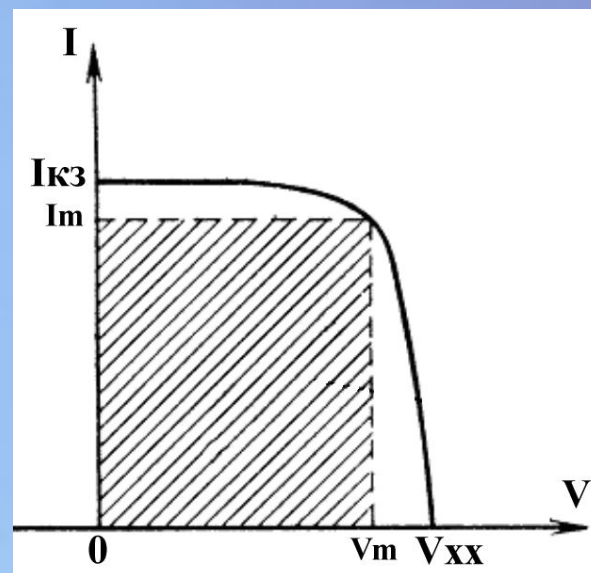
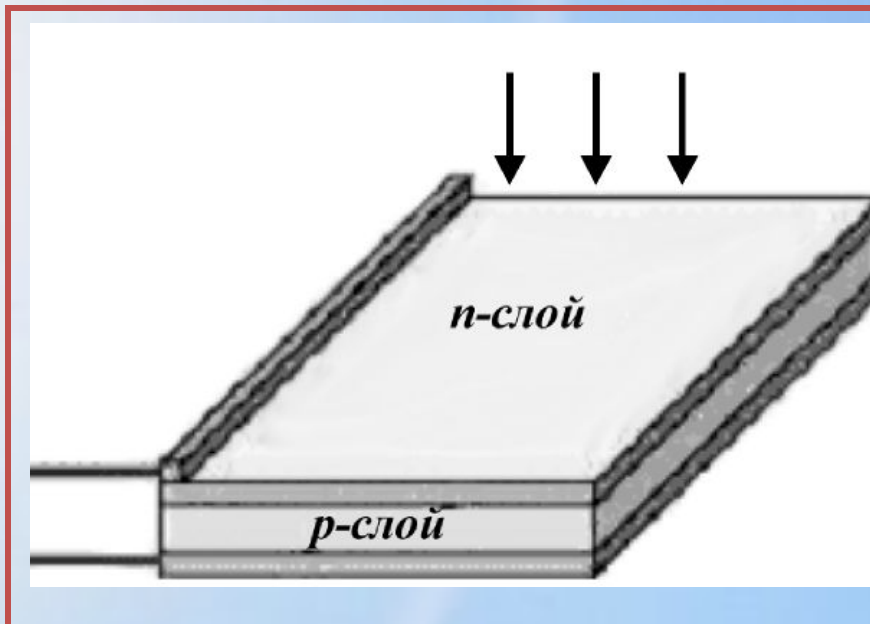
Где  $I$  - ток во внешней цепи,  $I_s$  - ток насыщения р-n перехода,  $I_f$  - добавочный ток фотоэффекта

- Первые эксперименты с твердотельными фотоэлектрическими элементами на основе селена проводились в 1876 году в Лондоне под руководством Адамса и Дея.
- В 1939 году в СССР в ФТИ АН СССР под руководством академика А.Ф.Йоффе были разработаны серно-таллиевые фотоэлементы с запорным слоем с эффективностью чуть более 1 %. Тем не менее уже в 1938 году академиком А.Ф.Йоффе была впервые представлена перед Правительством СССР программа использования солнечных фотоэлектрических крыш.
- Решающим в развитии солнечной фотоэнергетики явилось создание в начале пятидесятых годов двадцатого столетия кремниевых фотоэлектрических преобразователей с p-n переходами, имеющими КПД около 6 %.

- **Первое практическое применение солнечных элементов было в космосе. В 1958 году были запущены искусственные спутники Земли оснащенные кремниевыми солнечными батареями: советский «Спутник-3» и американский «Авангард-1».**
- **В начале 1960-х годов были созданы первые солнечные элементы с p-n переходом на основе арсенида галлия. Солнечные батареи на основе арсенида галлия были установлены на космических аппаратах, работающих в окрестностях Венеры (1965 год), а также на самоходных аппаратах «Луноход-1» и «Луноход-2», исследующих поверхность луны (1970 и 1972 годы)**



## Основные принципы работы солнечного элемента



Эффективность преобразования (КПД):

$$\eta = FF \times I_{кз} \times V_{хх} \times 100\% / P_{in}$$

где  $P_{in}$  – общая мощность падающего солнечного излучения

$I_{кз}$  – ток короткого замыкания (при  $V=0$ )

$V_{хх}$  – напряжение холостого хода (при  $I=0$ )

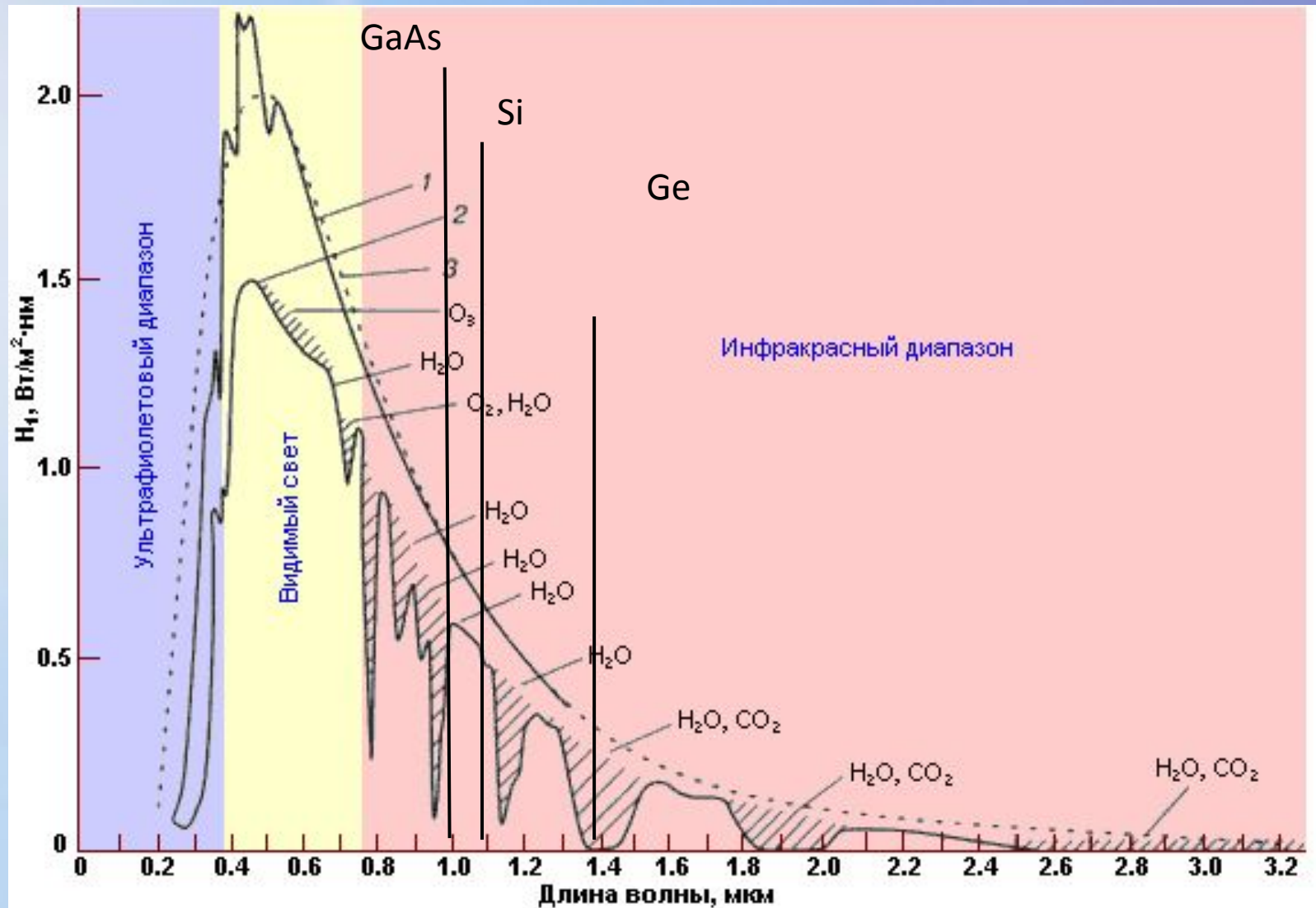
Отношение площади  $I_m \times V_m$  к общей площади ВАХ называют фактором заполнения ( $FF$ )

$$V_{хх} = A \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{кз}}{I_T} + 1\right)$$

где  $A$  – коэффициент “совершенства” барьера,  
 $I_T$  – темновой ток

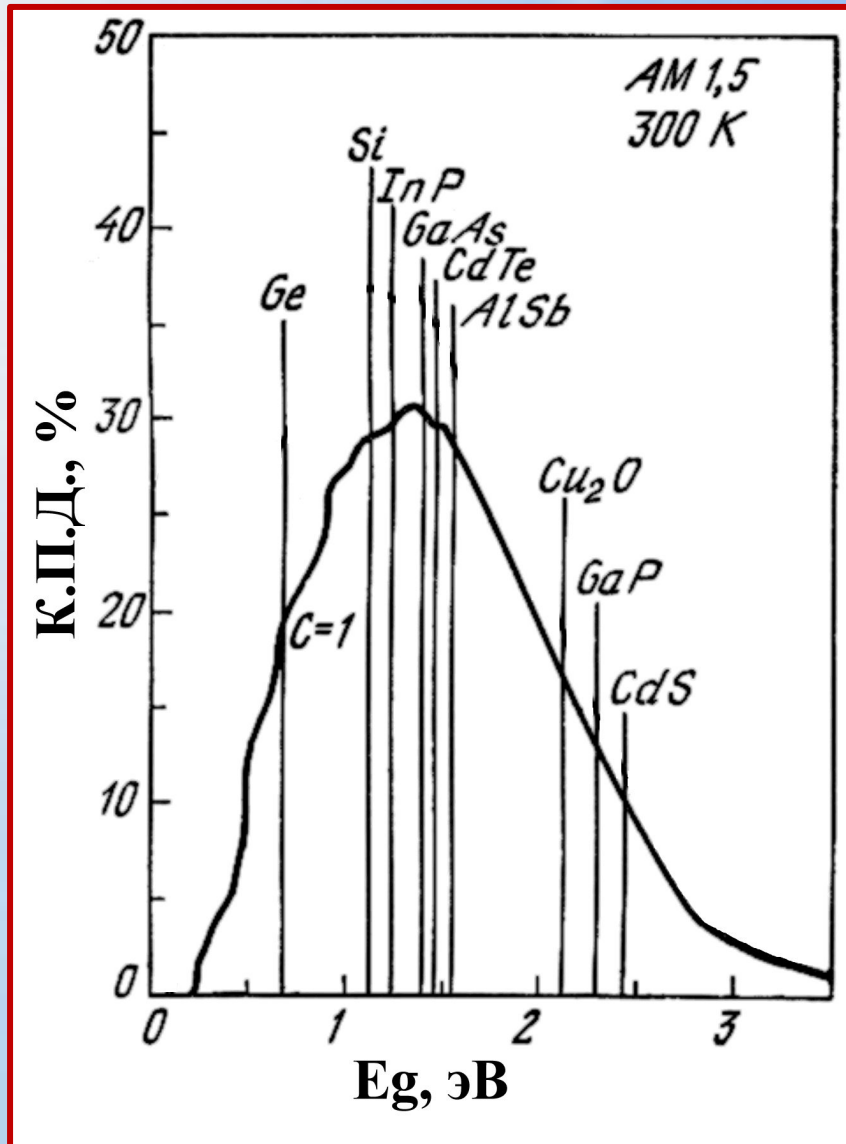
## Необходимые условия для эффективной работы СЭ

- ✓ Высокий коэффициент  $\lambda$  для более полного поглощения излучения в толщине слоя;
- ✓ Уменьшение отражения за счет просветляющих покрытий;
- ✓ Генерируемые носители заряда должны эффективно собираться на контактных электродах;
- ✓ Значительная высота барьера в  $p$ - $n$  переходе;
- ✓ Низкое сопротивление контактов, чтобы уменьшить потери мощности (джоулево тепло);



Интенсивность падающего на Землю солнечного излучения ( $H_1$ ) в зависимости от длины волны.

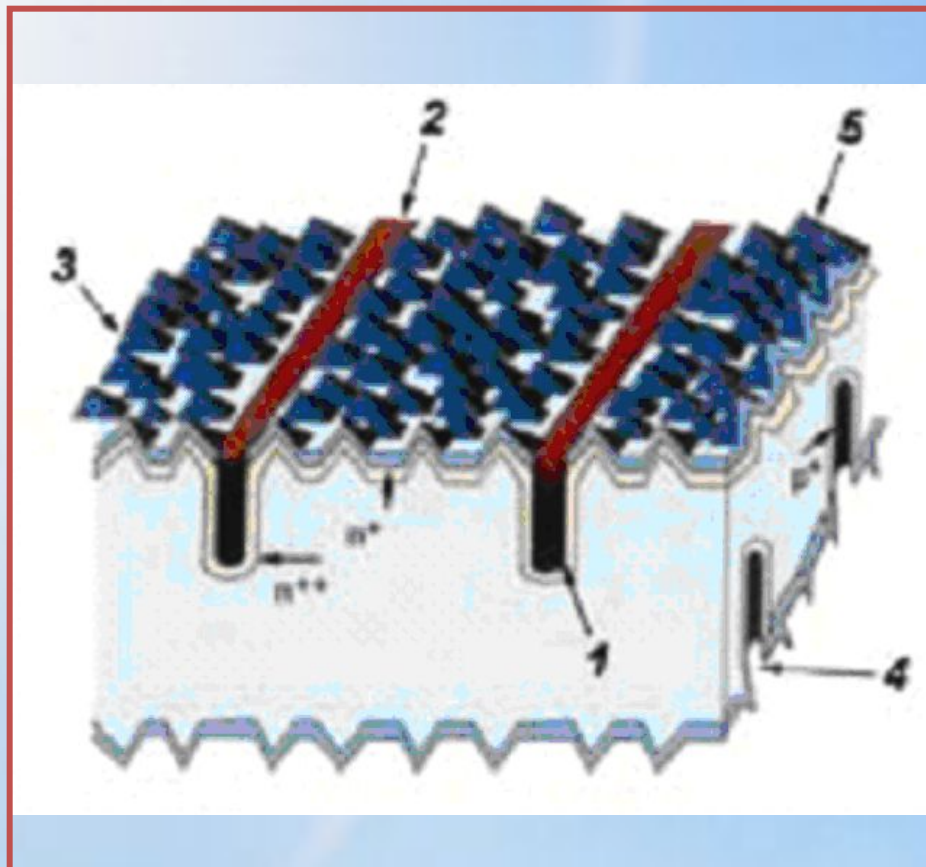
Заштрихованные области соответствуют участкам спектра, ненаблюдаемым на уровне моря из-за их поглощения указанными компонентами атмосферы. 1 — солнечное излучение за границей атмосферы, 2 — солнечное излучение на уровне моря, 3 — излучение абсолютно черного тела при 5900 К. (Справочник по геофизике и космическому пространству. Под ред. С.Л.Валлея и МакГроу-Хилла, Нью-Йорк, 1965)

Зависимость идеального КПД СЭ от  $E_g$ 

Все материалы с  $E_g$  от 1 до 2 эВ пригодны для создания СЭ

- кристаллический Si ( $E_g = 1.1$  эВ)
- аморфный Si ( $E_g$  от 1.7 до 1.9 эВ)
- поликристаллический кремний ( $E_g \approx 1.45$  эВ)
- Монокристаллический GaAs ( $E_g = 1,4$  эВ)

## ФЭП на моно-Si с рекордным значением КПД



Высокоэффективный (к.п.д. 24,7%) солнечный элемент Центра фотовольтаики в Сиднее (1995г) :

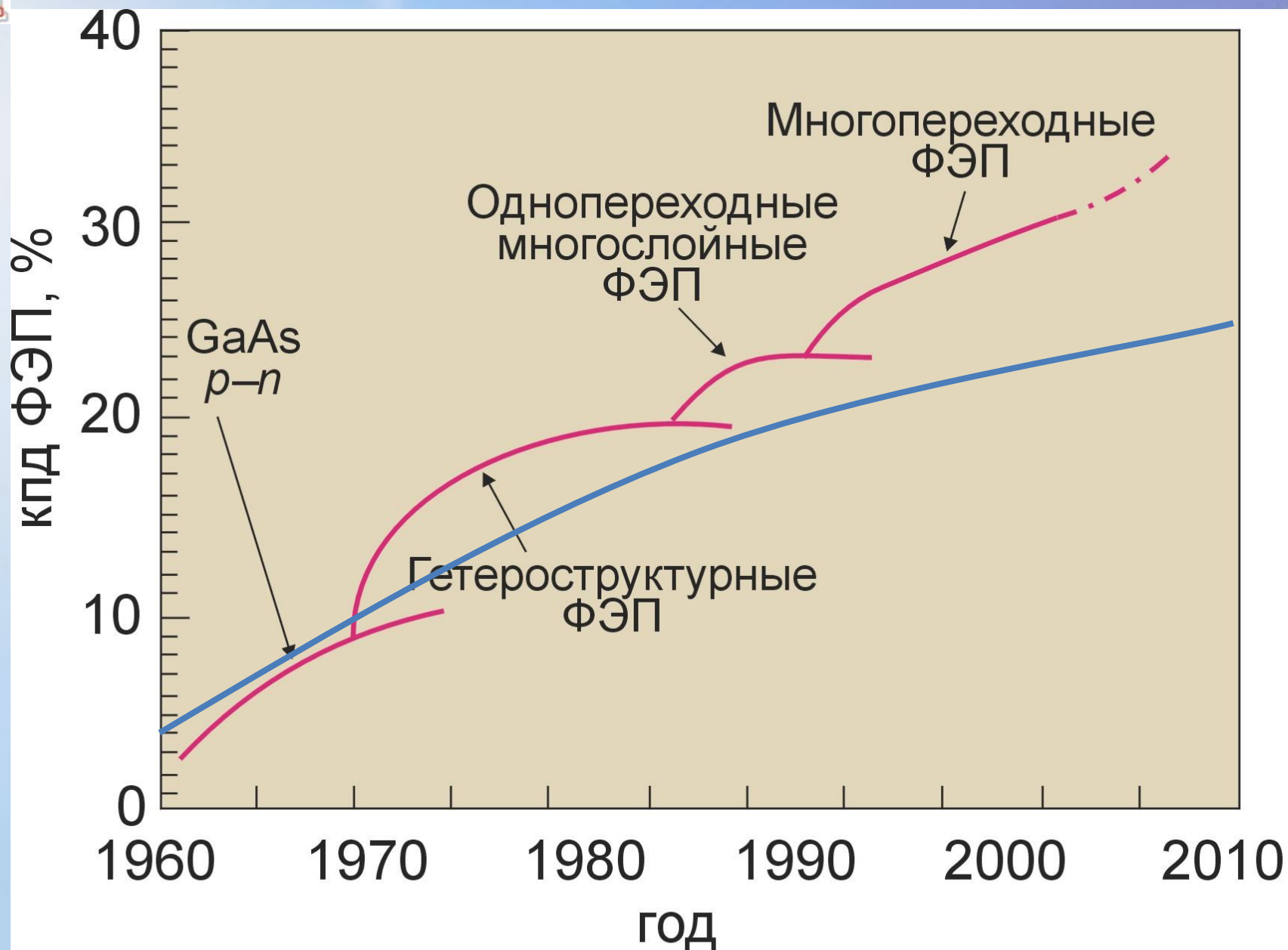
- 1 — паз, прорезанный лазерным лучом и заполненный расплавом металла,
- 2 — верхний контакт,
- 3 — структурированная поверхность,
- 4 — нижний контакт,
- 5 — окисная пленка

*В массовом производстве самое высокое к.п.д. (17%) имеют СЭ размером 125×125 мм, выпускаемые в Испании на заводе фирмы BP Solar с 1991 года.*

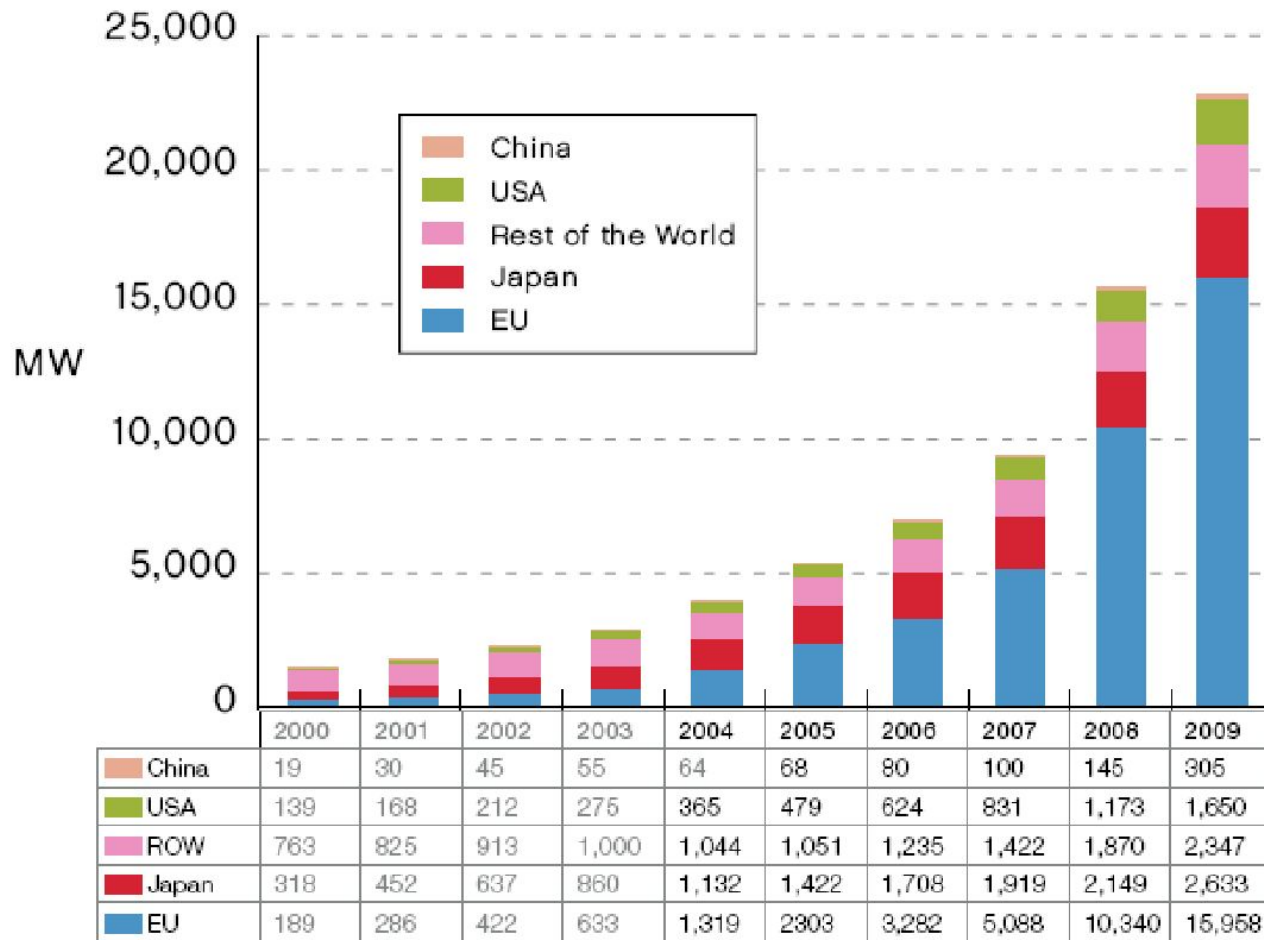


### Теоретические, ожидаемые и достигнутые значения КПД каскадных солнечных элементов

Спектр солнечного излучения	Значение	КПД, %				
		Количество <i>p-n</i> -переходов в каскаде				
		1	2	3	4	5
В условиях околоземного космоса (AM0)	Теоретическое	28	33	38	42	45
	Ожидаемое	23	28	33	36	38
	Реализованное	21.8	27.2	29.3	—	—
В наземных условиях (AM1.5)	Теоретическое	30	36	42	47	49
	Ожидаемое	27	33	38	42	44
	Реализованное	25.1	30.3	31.0	—	—
В наземных условиях с концентрацией (AM1.5)	Теоретическое	35	42	48	52	54
	Ожидаемое	31	38	43	47	49
	Реализованное	27.6	31.1	34.0	—	—

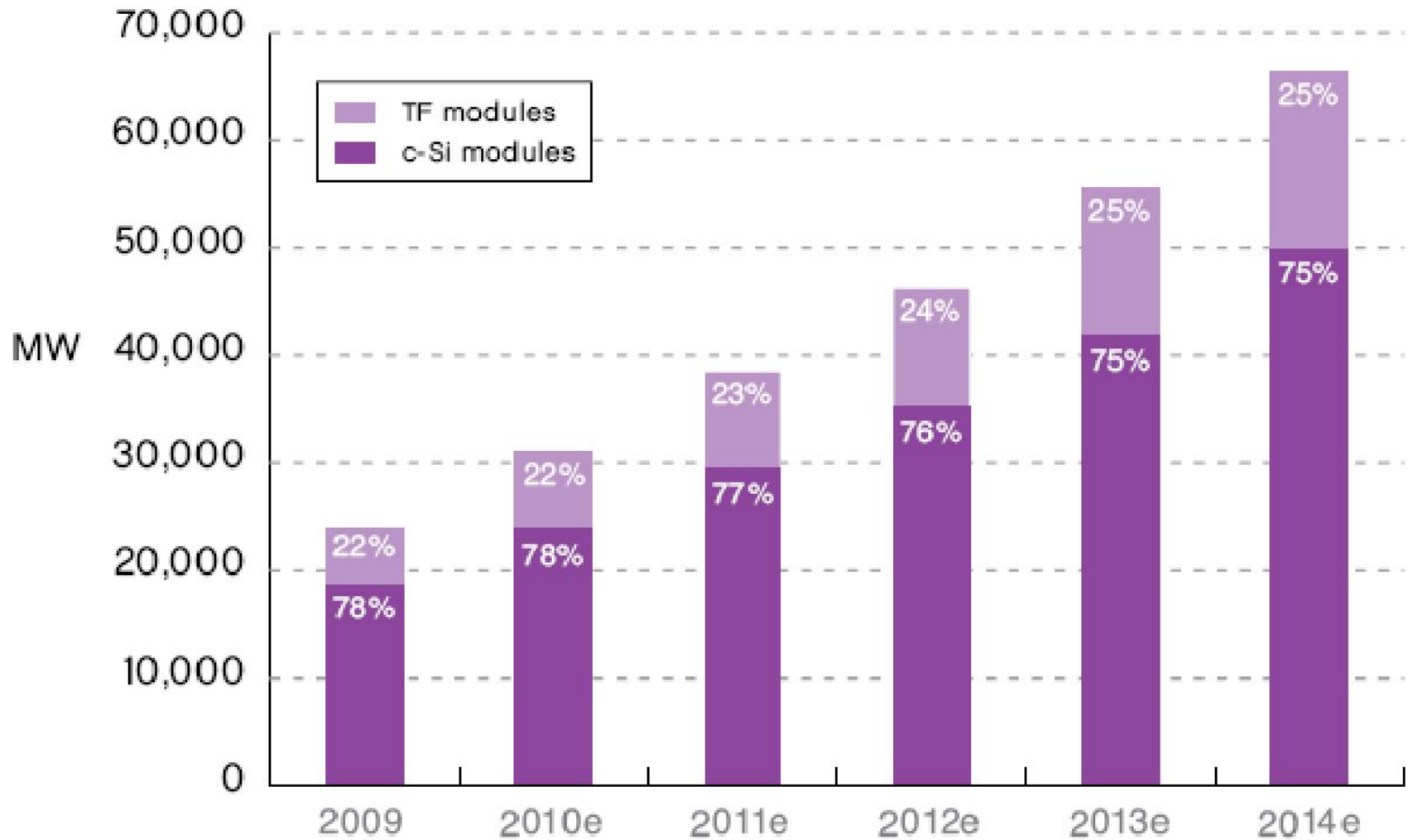


# К концу 2009 года общий объем установленных мощностей солнечных энергосистем составил

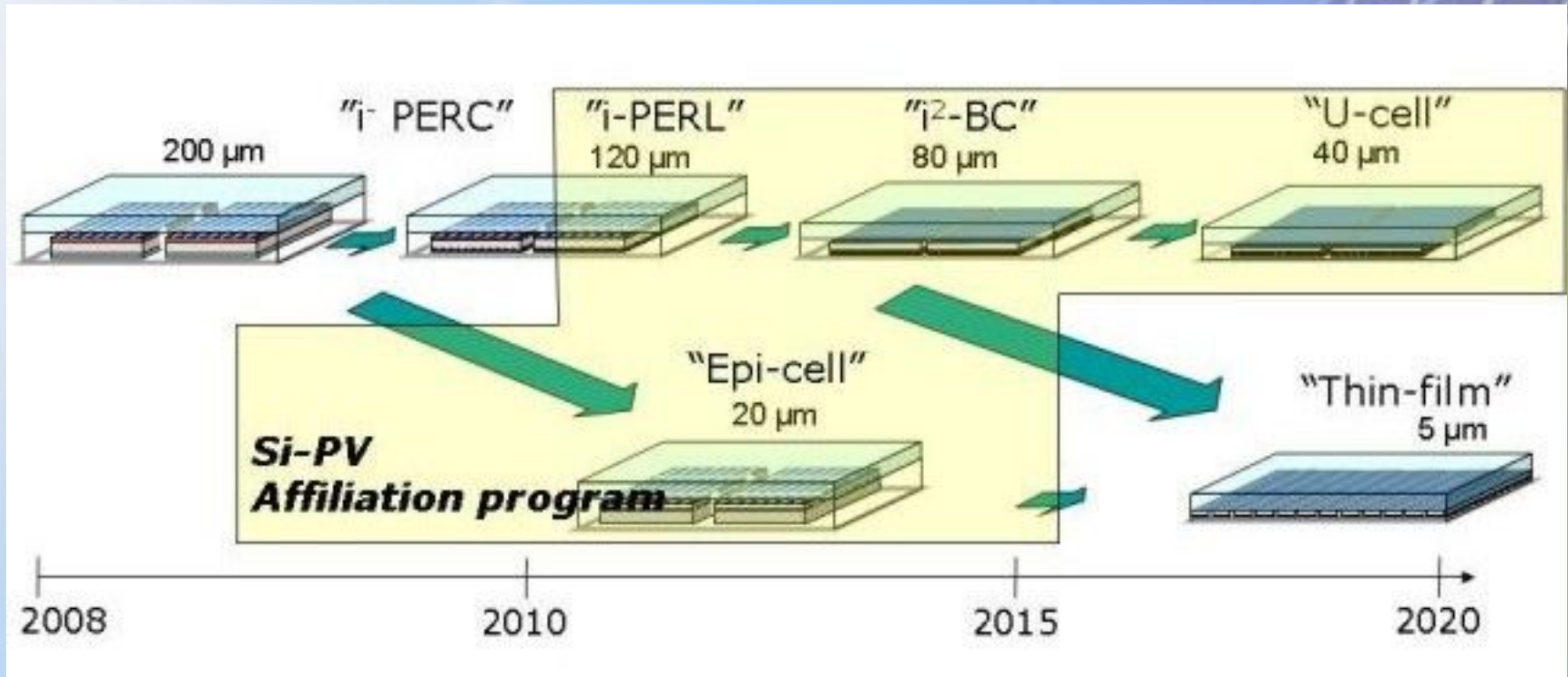


**Мировой объем инсталлированных энергосистем**



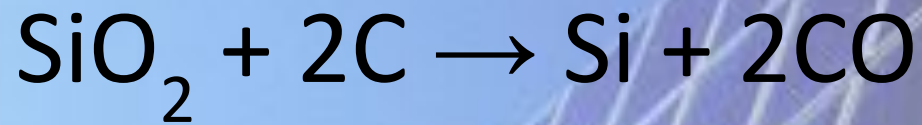


Соотношение солнечных модулей на пластинах кремния и тонкопленочных



<http://www.imec.be/ScientificReport/SR2009/HTML/1213355.html>

# Получение технического кремния

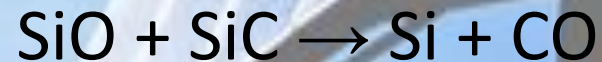
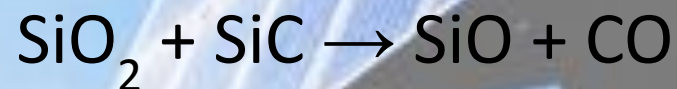
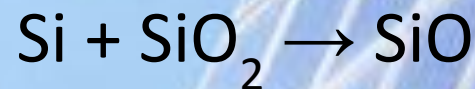


Кварц, кварциты,  
кварцевый песок  
95-99%  $\text{SiO}_2$

Кокс, нефтекокс,  
древесный уголь

Восстановление  
в электродуговой  
печи ( $t > 2500^\circ\text{C}$ )

Технический  
кремний 96-99% Si





# Применение технического кремния

Мировое производство технического кремния – более 1 млн. ТОНН.

Производство технического кремния в России – более 250 тыс. ТОНН.

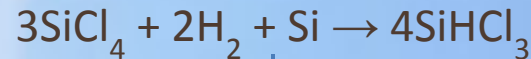


Стоимость технического кремния

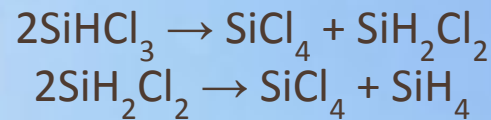


# Моносилановый процесс

Кремний технический



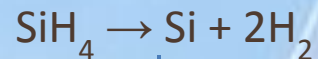
Трихлорсилан



Моносилан - сырец

Ректификация

Высокочистый моносилан

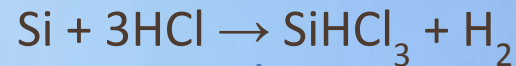


Высокочистый поликремний

$\text{SiCl}_4$  и  $\text{H}_2$  возвращаются в процесс

# Трихлорсилановый процесс

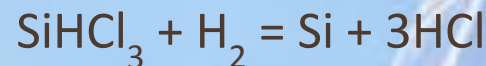
Технический кремний



Трихлорсилан - сырец

Разделение / Ректификация

Высокочистый трихлорсилан



Высокочистый поликристаллический  
кремний

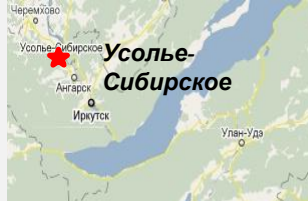
Отходящие газы:  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$

**Сегодня (на конец 2010 года) мировое производство поликристаллического кремния составляет около 130 тыс. тонн в год. Крупнейшими в мире производителями поликристаллического кремния являются корпорации:**

- **Hemlock Semiconductor (capacity 2010: 36 kt) from USA**
- **Wacker Chemie (capacity 2010: 25 kt) from Germany,**
- **GCL-Poly (capacity 2010: 18kt) from Hongkong,**
- **OCI (capacity 2010: 17 kt) from South Korea,**
- **MEMC Electronic Materials (capacity 2010: 8 kt ) from USA,**
- **Renewable Energy Corporation ASA (REC) (capacity 2010: 17kt)from Norway**
- **Tokuyama (capacity 2010: 8,2 kt) from Japan.**



**Усолье-Сибирское,  
Нитол-Силикон**  
поликристаллический  
кремний  
3 500 тонн/год



**Хулун-Буир**  
Производство поликристаллического  
кремния 3 000 тонн/год

**Маньчжурия**  
Производство поликристаллического  
кремния 1 000 тонн/год

**Холингор**  
Производство монокристаллического  
кремния 1 000 тонн/год

**Муданьцзян**  
Производство поликристаллического  
кремния 3 000 тонн/год

**Хэйхэ**  
Производство поликристаллического  
кремния 1 500 тонн/год

Производство поликристаллического  
кремния 5 000 тонн/год и производство  
промышленного кремния 140 000 тонн

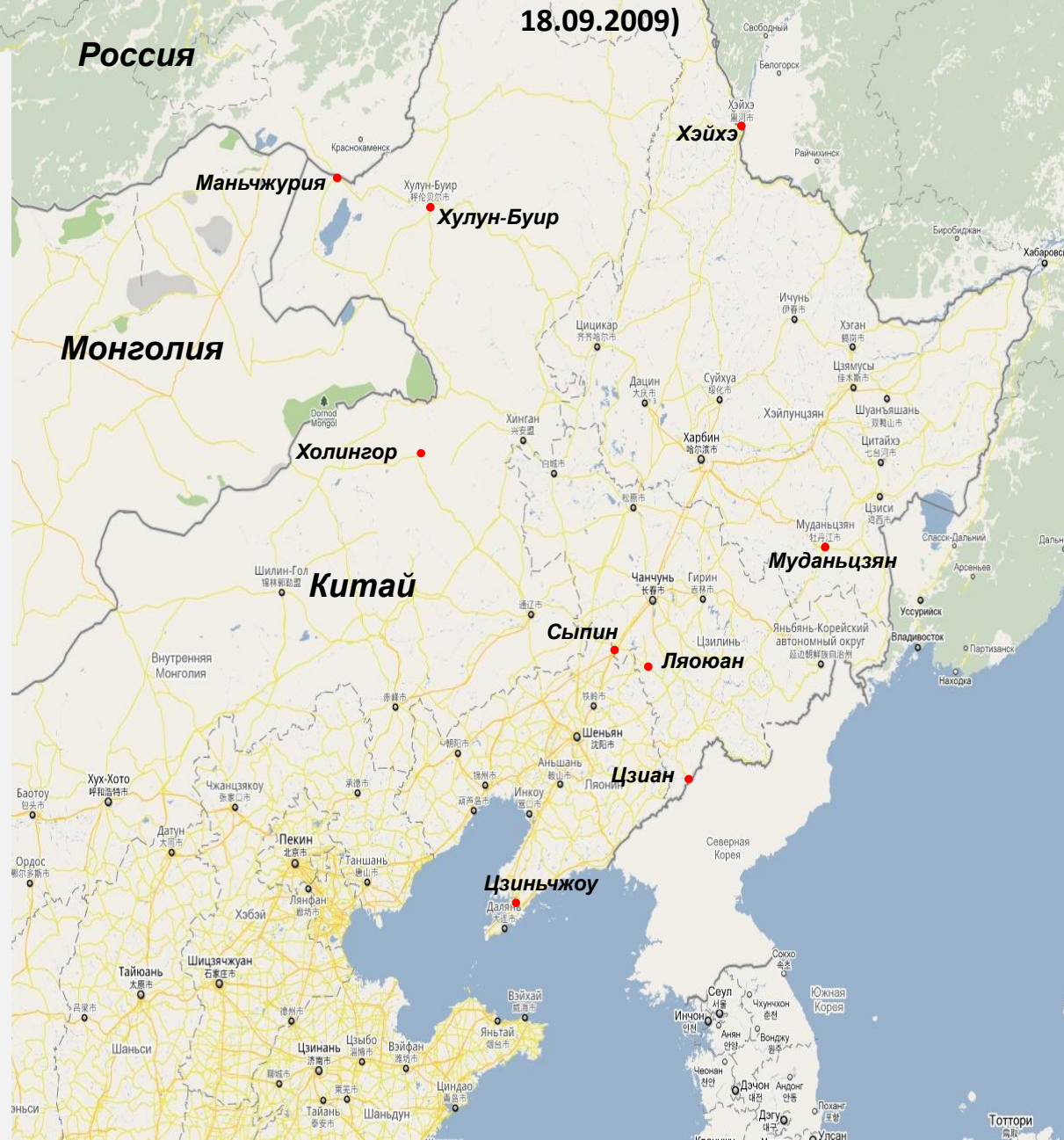
**Сыпин**  
Производство пленочных батарей солнечных  
элементов из аморфного кремния 30  
МВт/год

**Ляоюан**  
Производство линии солнечных элементов  
300 МВт/год

**Цзиан**  
Производство поликристаллического  
кремния марки SOG6N 1 000 000 тонн/год

**Цзиньчжоу**  
Создание центра по исследованию  
поликремниевых технологий и  
производственной линии по выпуску данной  
продукции с мощностью 1 500 тонн/год

**\*из Программы сотрудничества между регионами  
Дальнего Востока и Восточной Сибири РФ и Северо-  
Востока Китая(2009-2018) (утверждена Д.А.Медведевым  
18.09.2009)**



2008



2009

First polysilicon run completed in the 1000 MT facility on January 14, 2009



First run produced 11 months after the start of construction



World Class Solar Company 2GW/year



□ТХС – 10 000 т/г

□polySi – 3 500 т/г

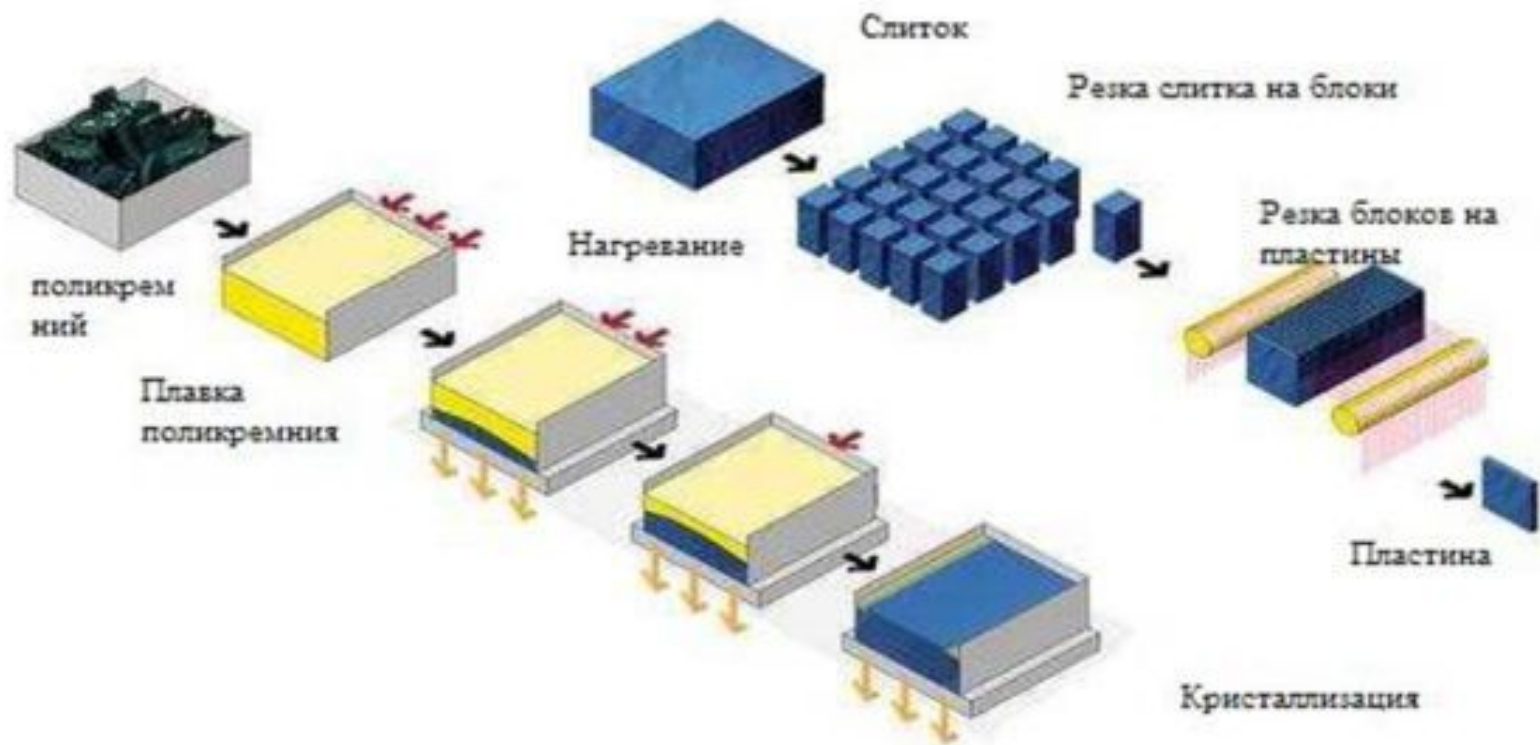




MUTEX 2

1107

# Этапы получения пластин для солнечной энергетики

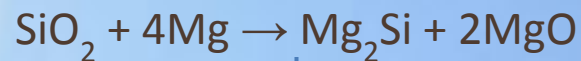


# Соотношение цена – качество на различных этапах производства кремния

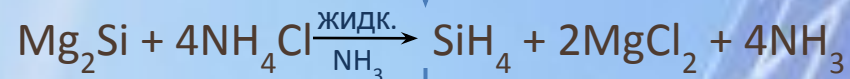


# Силицидный процесс

Смесь порошков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Mg}$



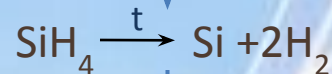
Силицид магния



Моносилан - сырец

Ректификация моносилана

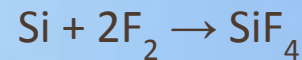
Высокочистый моносилан



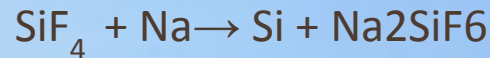
Высокочистый поликремний

# Фторидно-гидридный процесс

Кремний технический



Тetraфторид



Кремнефториднатрия

Термолиз  $\text{NaF} \rightarrow$

Кремний (порошок)  
чистота 99,99%

Возможно  
использование  
Ca, Mg ..



# Моноксидный процесс

Смесь порошков  
-кремний (чистота 98%)  
--диоксид кремния (чистота 99,9%)



Моноксид кремния  
чистота 99,99%



Кремний (порошок)  
чистота 99,99%

Финишная очистка и переплав в гранулы

Гранулированный кремний  
чистотой 99,999%

# Прямое рудотермическое восстановление

Кварцевое сырье  
чистота > 99,99%

Углеродная сажа  
чистота > 99,99%

Восстановление в  
электродуговой печи

Технический кремний  
чистота > 99,99%

Финишное  
рафинирование  
Направленная кристаллизация

Солнечный кремний  
чистота > 99,999%

Требуется специальная  
подготовка сырьевых  
материалов

Вместо углерода можно  
использовать металлы:  
Al, Mg, Zn

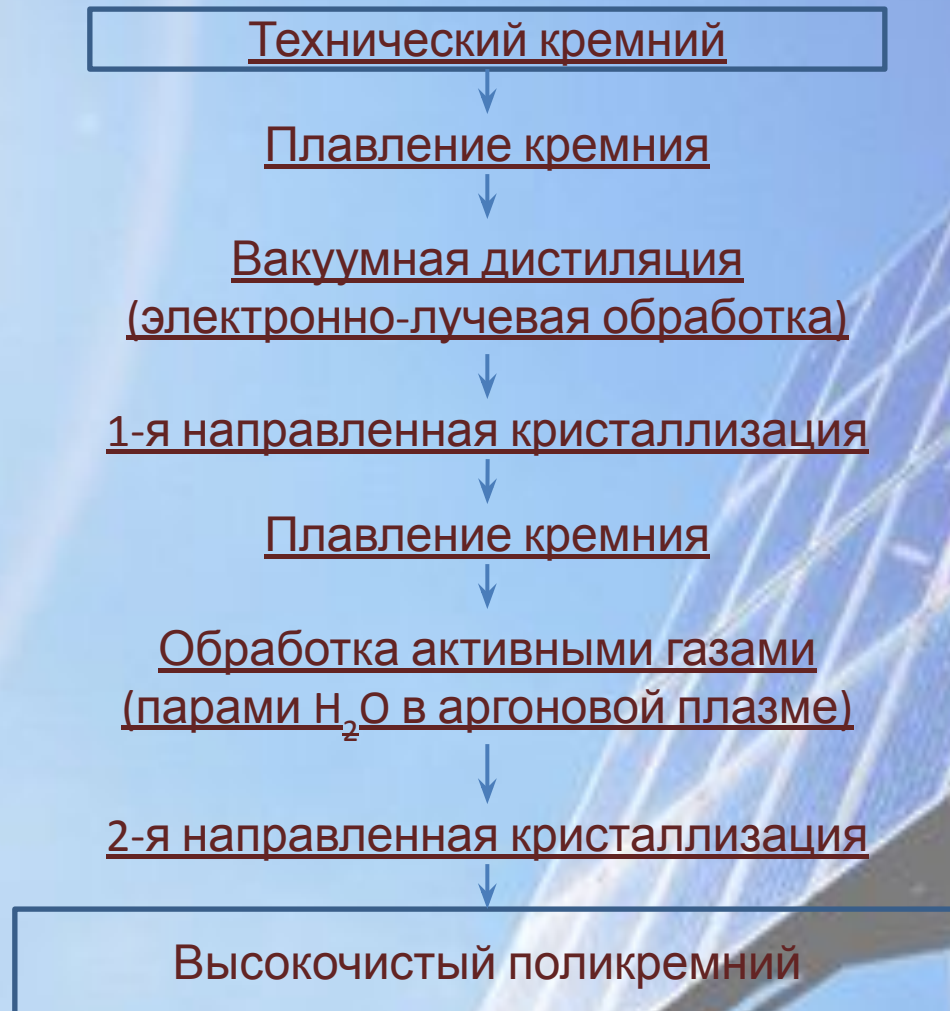
Процесс реализуется в  
пилотном производстве ПКК  
высокой чистоты фирмой  
«Solsilc Development Co»  
(Нидерланды)

Разработчики процесса в  
России

ИНХ СО РАН (Новосибирск)  
ИГХ СО РАН (Иркутск)

# Рафинирование технического кремния

## Технология JFE Steel (Япония)



# Рафинирование технического кремния

## Технология Elkem ASA (Норвегия)



Начало работ по тематике «Солнечный кремний» в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН – 1996 год

**30 марта 1998 года**  
**Институтом геохимии**  
**им. А.П.Виноградова СО**  
**РАН**  
**получен патент**  
**Способ получения**  
**кремния высокой**  
**чистоты**

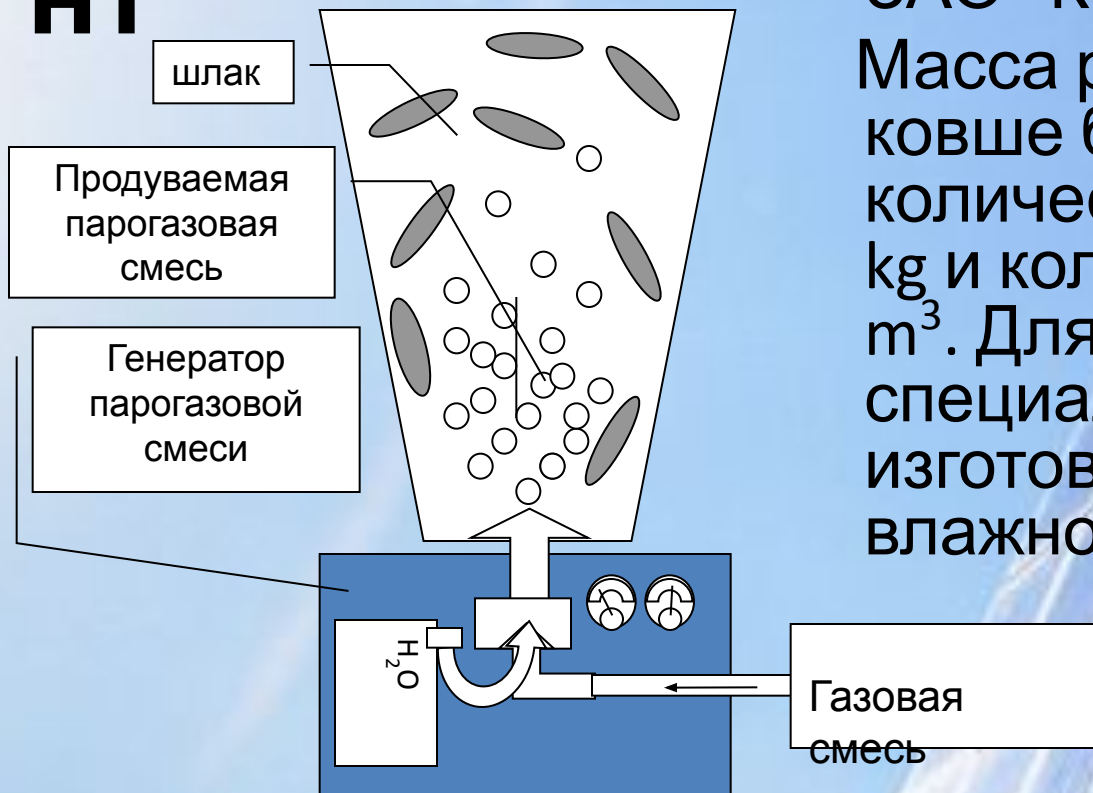


*Февраль 1999: получение высокочистого кремния на одной из 25 MVA печей ЗАО «Кремний»*



# Экспериме

## нт



В 2003 был проведен эксперимент на 16,5 МВт электротермической печи на ЗАО “Кремний” (г.Шелехов). Масса расплава кремния в ковше была 3000 kg, количество водяного пара 9 kg и количество воздуха 206  $m^3$ . Для эксперимента был специально разработан и изготовлен генератор влажности.

## Генератор газовой смеси

ГГС –Изготовленный в Институте геохимии аппарат предназначенный для отработки режимов рафинирования расплава металлургического кремния в ковше промышленных рудно-термических печей (РТП) с массой расплава кремния от 800 до 3 000 кг. Предназначен для отчистки кремния от бора, фосфора и легких металлов . При этом за счет конструктивных особенностей ГГС возможно гибко изменять параметры проведения рафинирования.





*Эксперимент Декабрь 2006: получение высокочистого кремния на одной из 20 MVA печей ТОО МК «Kaz Silicon»*



*Разработана принципиально новая технология  
получения мультикремния для солнечной  
энергетики.*



**Схема технологии прямого получения SoG мультикремния из  
высокочистого рафинированного MG кремния.**

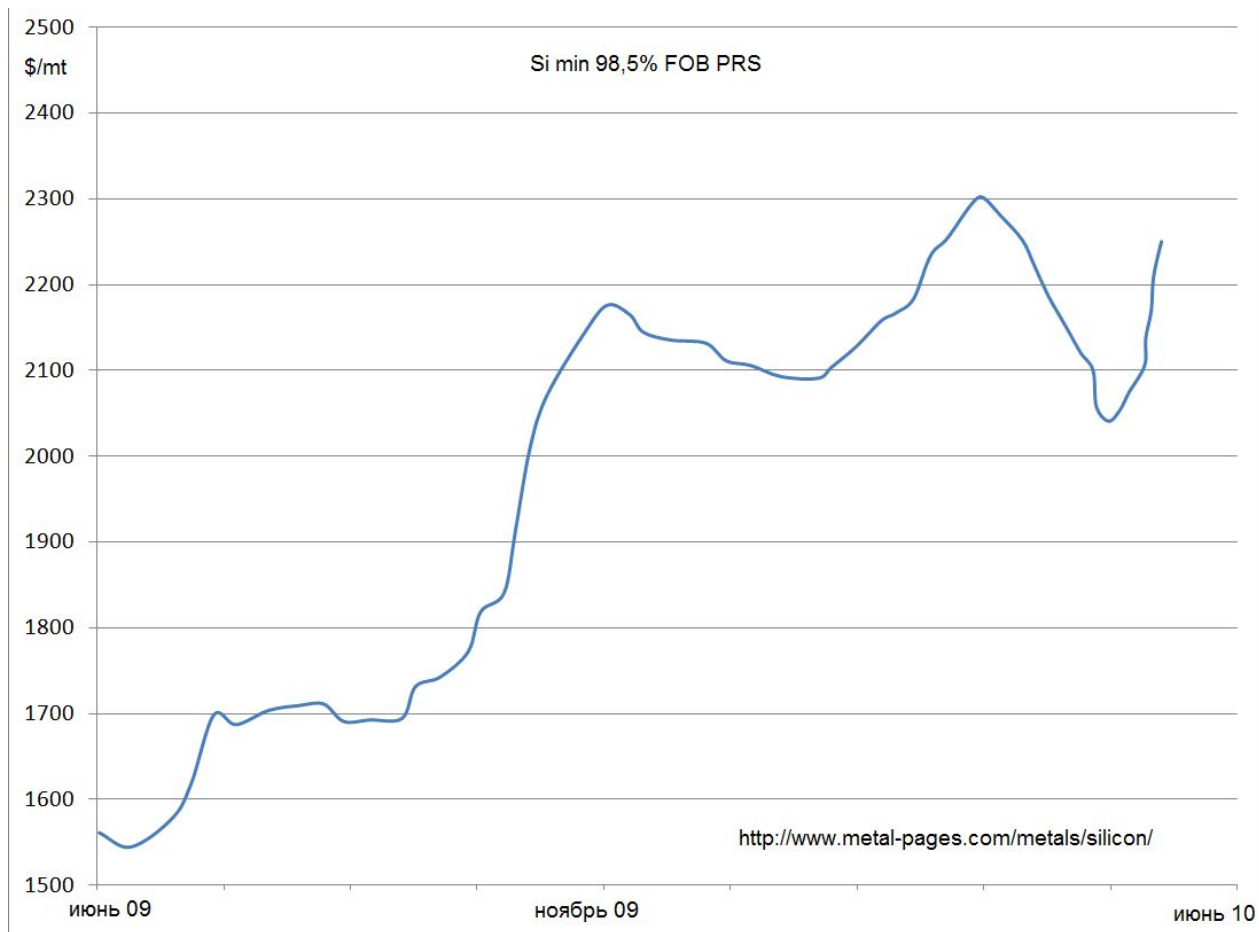
# Лабораторная линия для получения мультикремния



Рис. . Лабораторная линия полного цикла получения мультикремния для изготовления солнечных элементов:  
А – Дуговая печь для восстановления двуоксида кремния до кремния. Аналог металлургической печи для получения кремния.  
Б – Высокотемпературная печь. Предназначена для изучения процессов барботирования кремниевого расплава. Аналогов не имеет.  
В – Печь для выращивания слитков мультикремния.  
Г – Тигель для рафинирования кремния  
Д – Слиток мультикремния

A scenic view of a rocky coastline. A large, dark grey rock face dominates the right side of the frame, extending from the top to the water's edge. The water is a vibrant green color, reflecting the sky and the rocks. In the background, a forested hillside is visible under a clear blue sky. The text "Спасибо за внимание!" is overlaid in the center of the image in a white, serif font.

Спасибо за внимание!

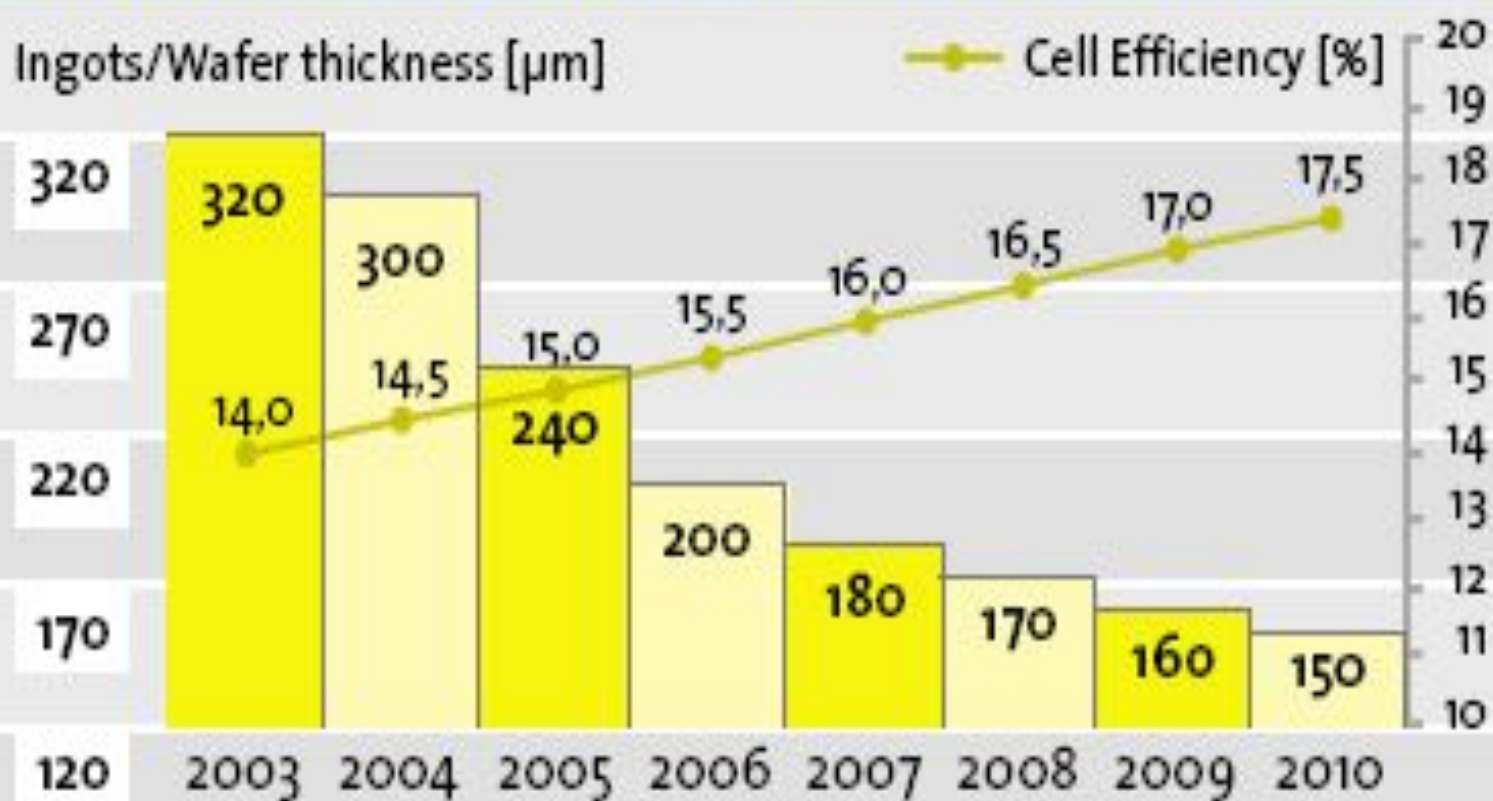


# Мотивация работы

**За последние 10 лет рост мирового производства солнечных элементов составил более 30 % ежегодно. В 2005 произведено 1318 МВт, и достигнет, по прогнозам, 4 ГВт в 2010 году.** [Solar Generation III. EPIA, September 2006. <http://www.epia.org/>].



Figure 2.1: Ingots / Wafer Thickness and Cell Efficiency in g/Wp depending on potential module production [MWp]



Source: EPIA, 2005

## Электрофизические характеристики кремния используемого для производства солнечных элементов

Параметры	Значения	
Тип проводимости	P	
Удельное сопротивление	Ом*см	0,5-3
Время жизни ННЗ	мкс	>5
Диффузионная длина свободного пробега ННЗ	мкм	>80
Размеры монокристаллов	мм	>2



# Регламентируемые примеси при изготовлении солнечных элементов

Углерод – менее 3 ppm

Кислород – менее 10 ppm

Бор – менее 0,3 ppm

Легирующие примеси (P, As) < 0,1  
ppm

Металлы  $\Sigma < 0.1$  ppm

# Требования к SoG кремнию

Содержание примесей в SoG кремнию (не более,

<i>ppm)</i> <i>Carbon</i>	<i>3</i>	<i>Copper</i>	<i>0.1</i>
<i>Oxygen</i>	<i>10</i>	<i>Nickel</i>	<i>0.1</i>
<i>Boron</i>	<i>0.3</i>	<i>Chromium</i>	<i>0.01</i>
<i>Phosphorous</i>	<i>0.2</i>	<i>Manganese</i>	<i>0.01</i>
<i>Sodium</i>	<i>0.2</i>	<i>Iron</i>	<i>0.03</i>
<i>Magnesium</i>	<i>0.2</i>	<i>Cobalt</i>	<i>0.01</i>
<i>Potassium</i>	<i>0.5</i>	<i>Zinc</i>	<i>0.1</i>
<i>Aluminium</i>	<i>0.1</i>	<i>Barium</i>	<i>0.1</i>
<i>Titanium</i>	<i>0.001</i>	<i>Calcium</i>	<i>0.1</i>