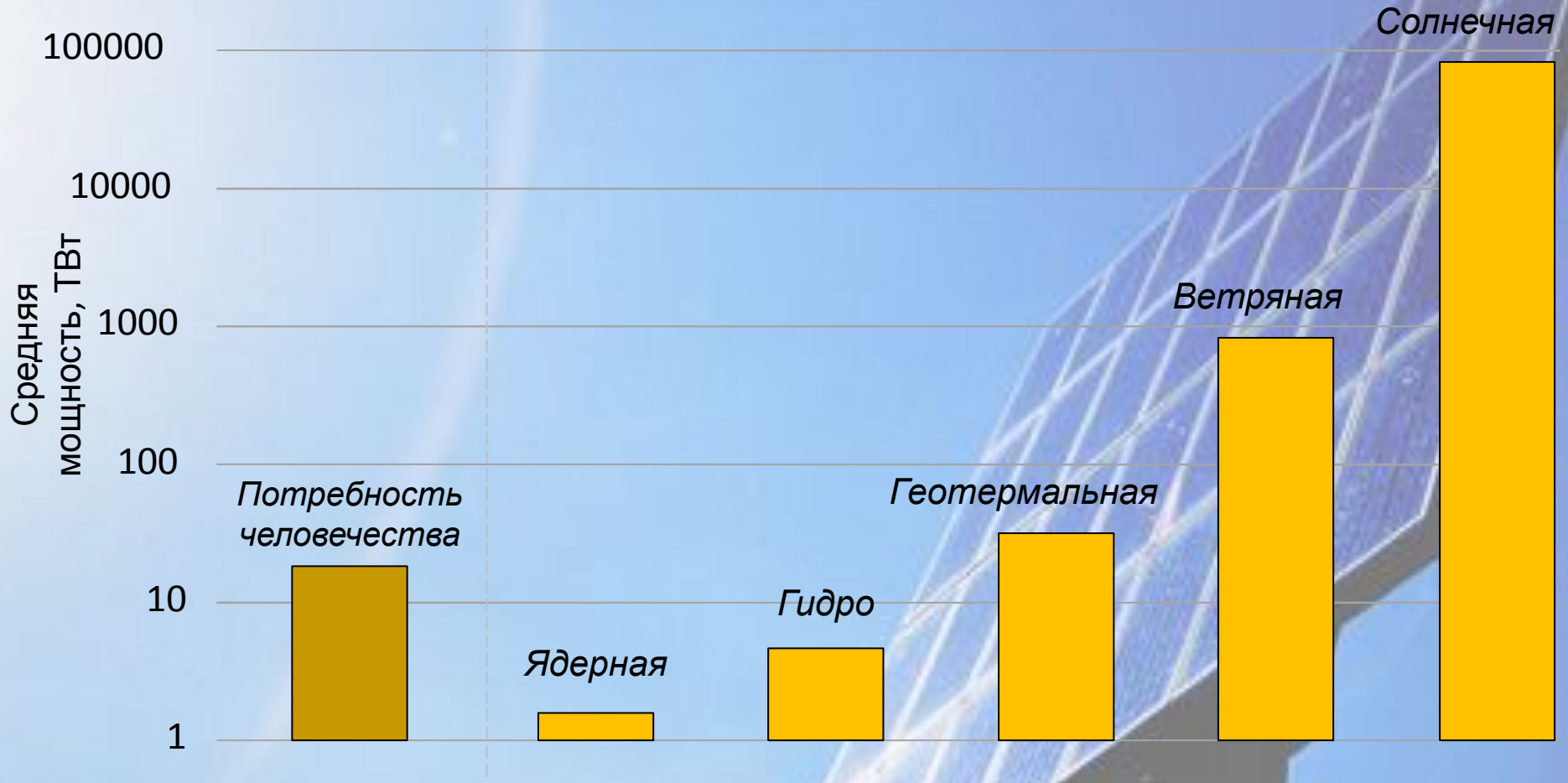
Кремний для солнечной энергетики

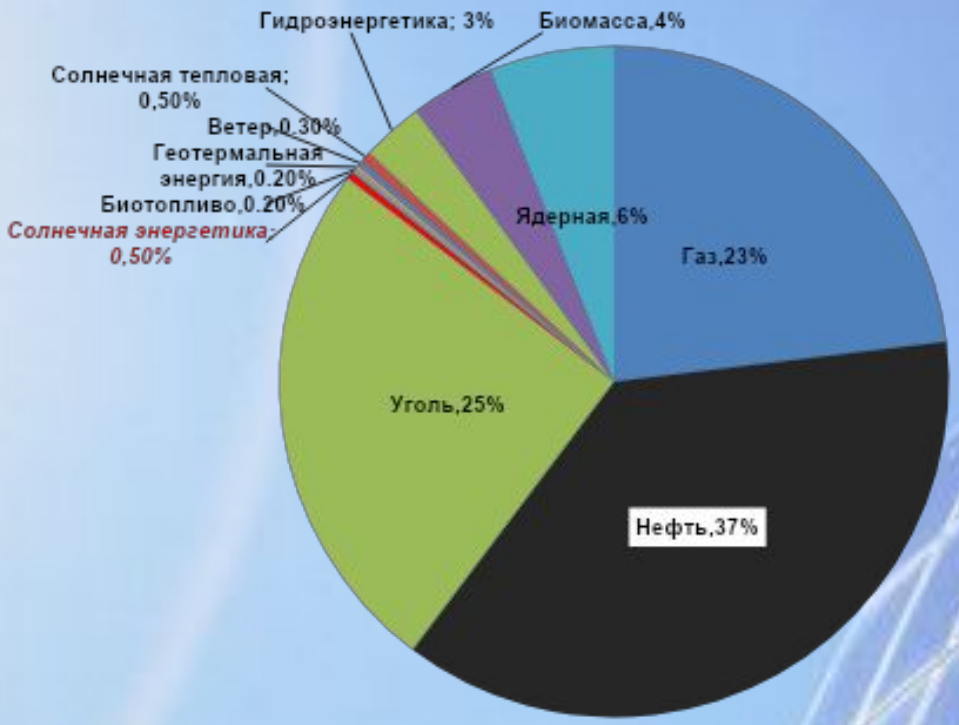
И.А. Елисеев
г. Иркутск, Институт геохимии СО РАН.

Потенциал роста мощностей альтернативных источников энергии



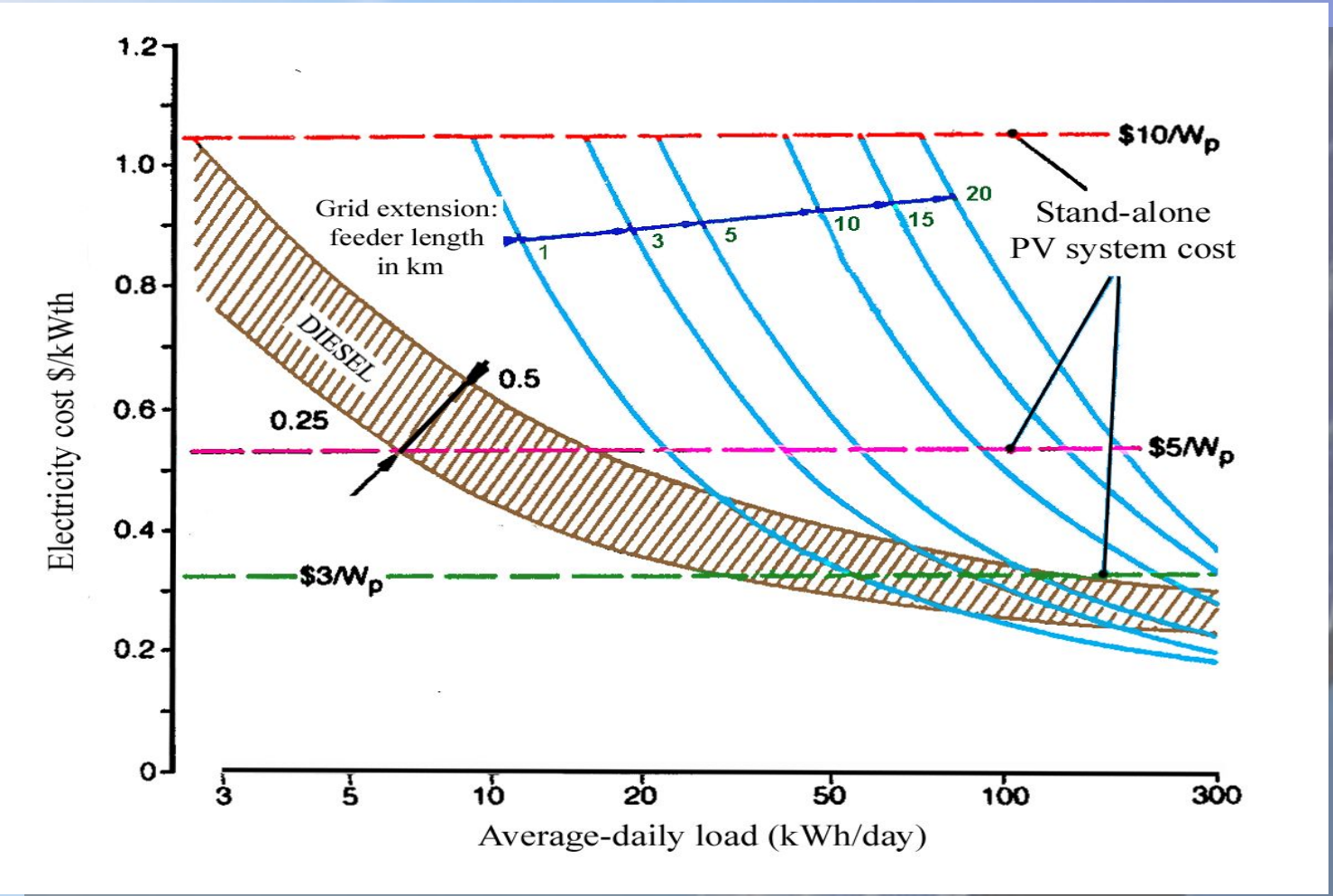
*Источник: W.A. Herman. Energy 31, 13490-1366 (2006)

Глобальное потребление электроэнергии

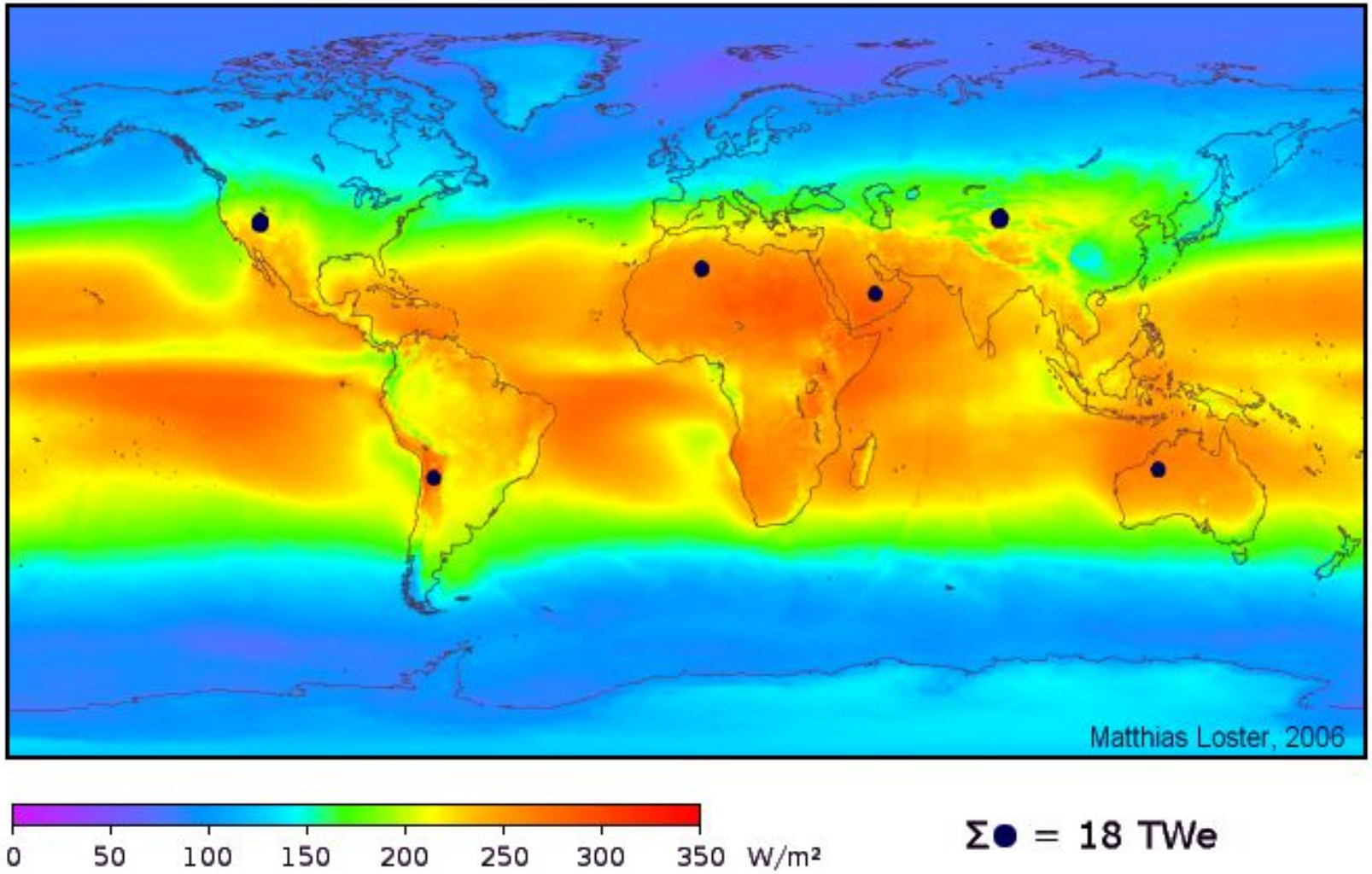


- **Мировое потребление энергии: 16 500 ТВтч/год**
- **Оценка доли выработки энергии от PV: 90 ТВтч/год**
- **Доля выработки энергии от PV: 0.50%.**
- **Доля выработки энергии от PV в Европе достигнет более 12% к 2020 году. (По данным EPIA http://www.epia.org/)**

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

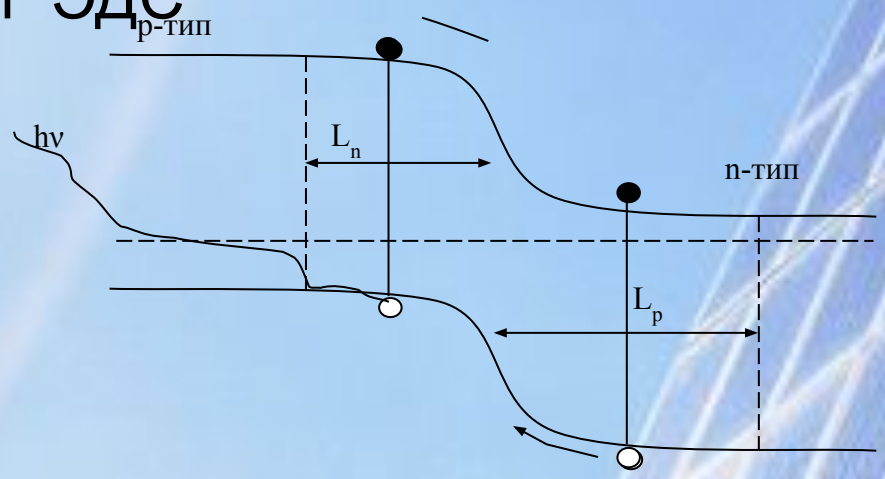


На расстоянии в одну астрономическую единицу (то есть на орбите Земли) количество энергии, проходящей через площадку единичной площади, равна приблизительно 1367 Вт/м²

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 p-n перехода происходит разделение зарядов и возникает ЭДС



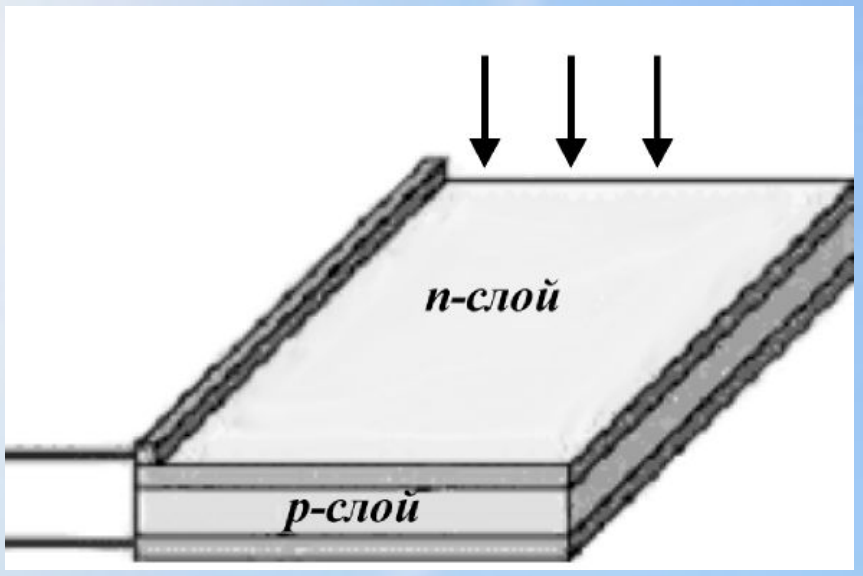
$$U_{pv} = kT/e \ln(1+(I_f-I)/ I_s),$$

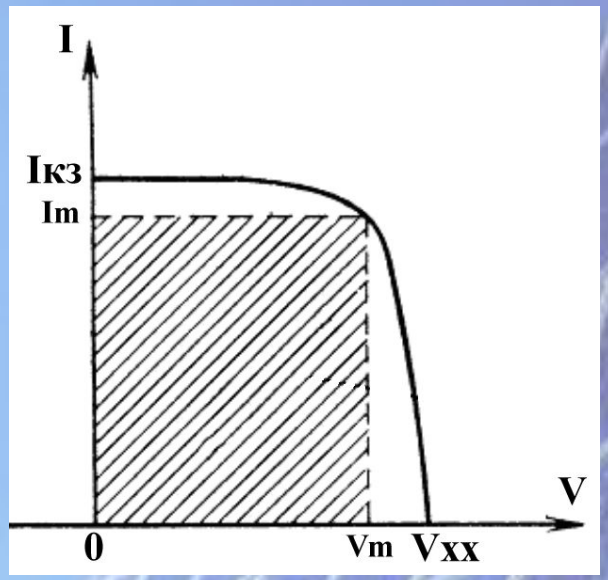
Где I- ток во внешней цепи, I_s – ток насыщения p-n перехода, I_f – добавочный ток фотоэффекта

- 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 фотоэллементы 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 вначале 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):

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

где *Pin* – общая мощность падающего солнечного излучения

Iкз – ток короткого замыкания (при *V=0*)

Vxx – напряжение холостого хода (при *I=0*)

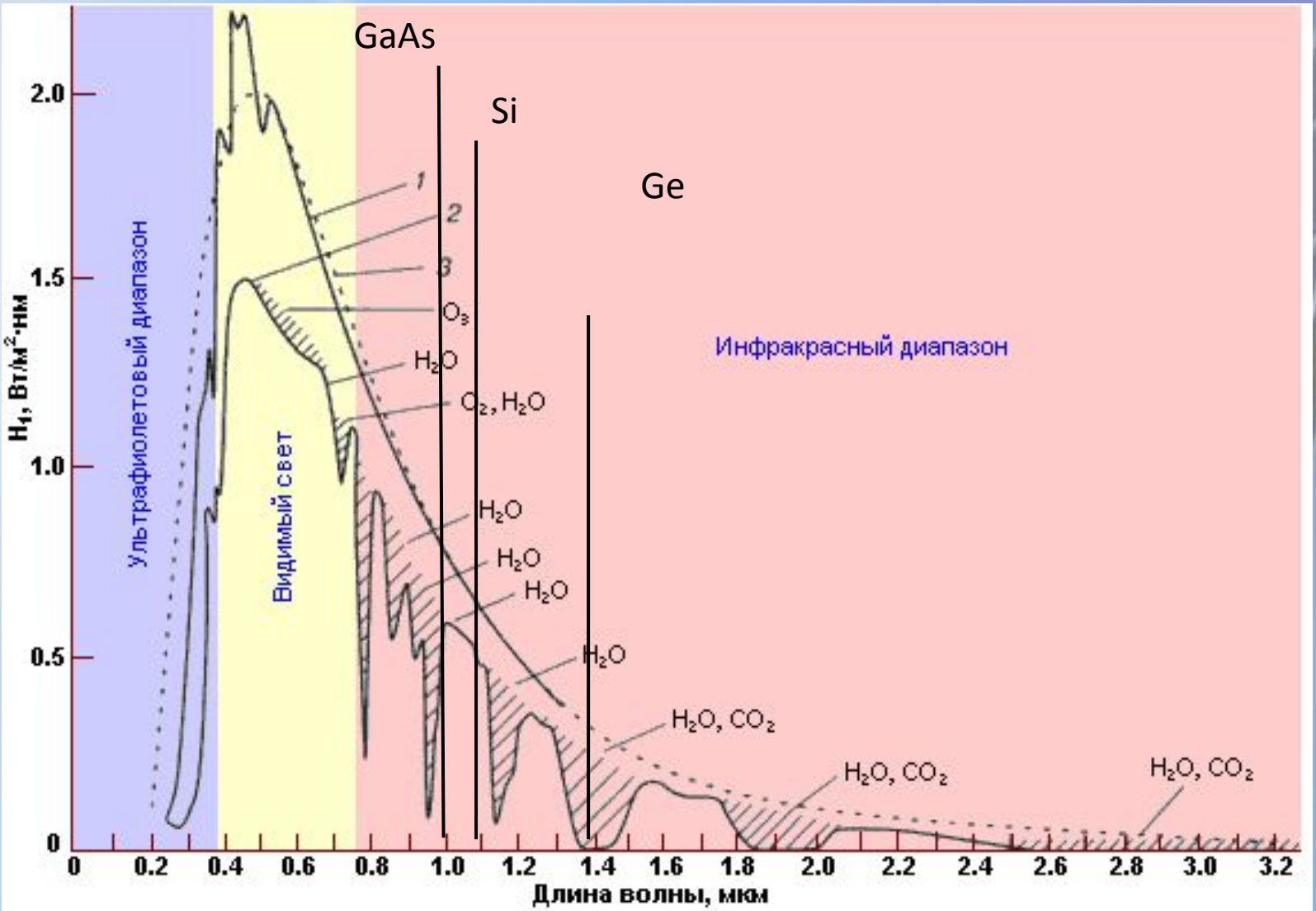
Отношение площади *Im* × *Vm* к общей площади ВАХ называют фактором заполнения (*FF*)

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

где A - коэффициент “совершенства” барьера, I_T - темновой ток

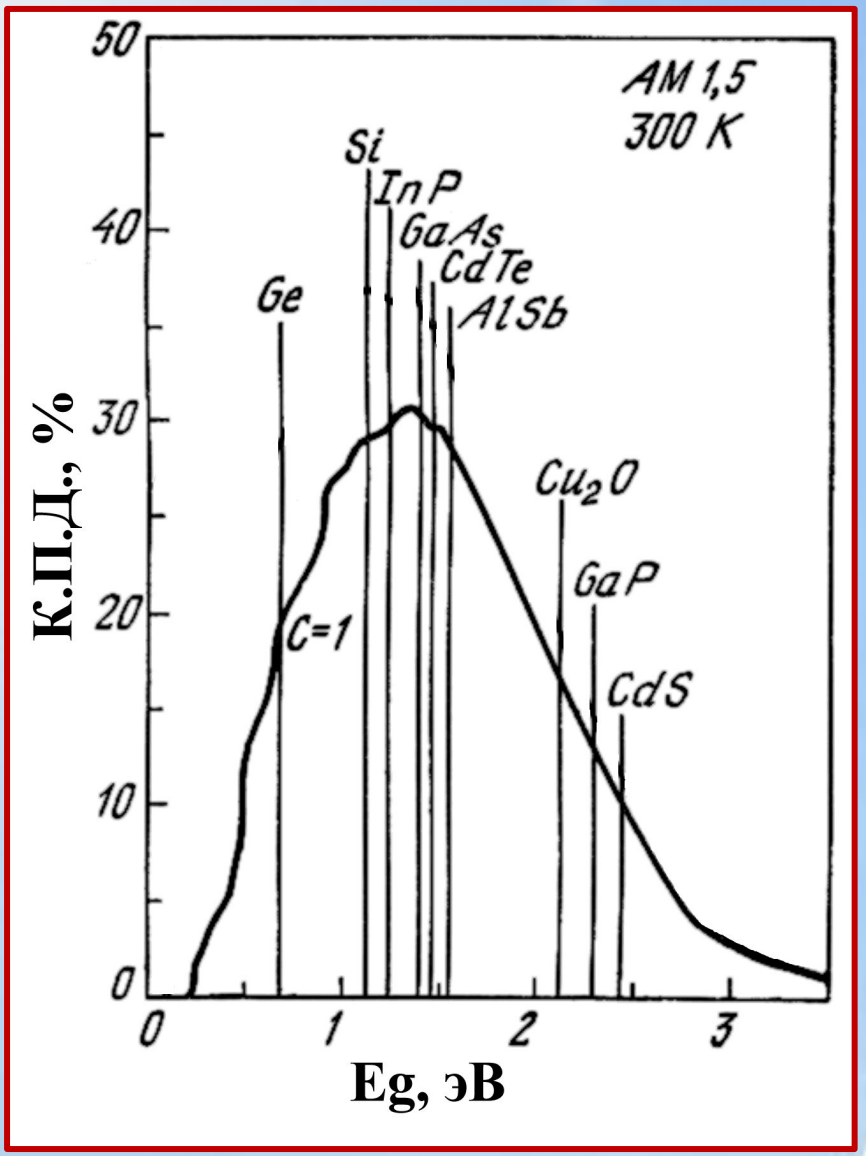
Необходимые условия для эффективной работы СЭ

- ✔ Высокий коэффициент λ 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);
- ✔ Однородная структура тонких пленок, чтобы



*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)*

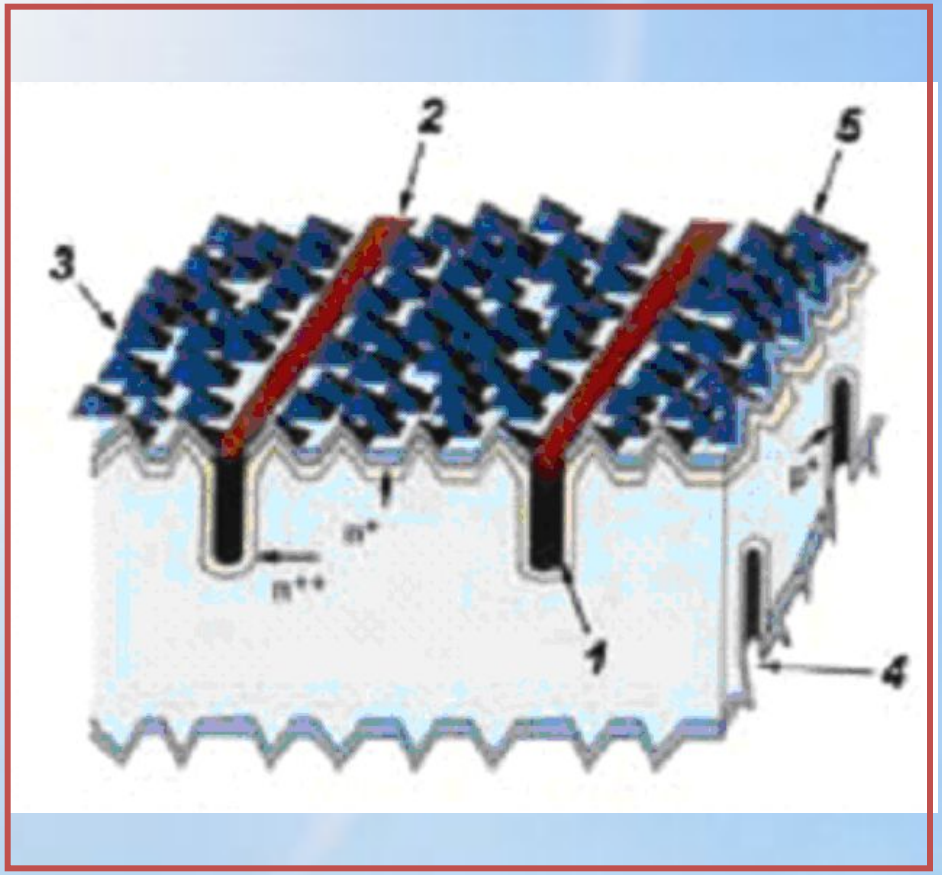
Зависимость идеального КПД СЭ от Eg



Все материалы с *Eg* от 1 до 2 эВ пригодны для создания СЭ

- кристаллический *Si* (*Eg* =1.1 эВ)
- аморфный *Si* (*Eg* от 1.7 до 1.9 эВ)
- поликристаллический кремний (*Eg*≈1.45эВ)
- Монокристаллический GaAs (Eg = 1,4 эВ)

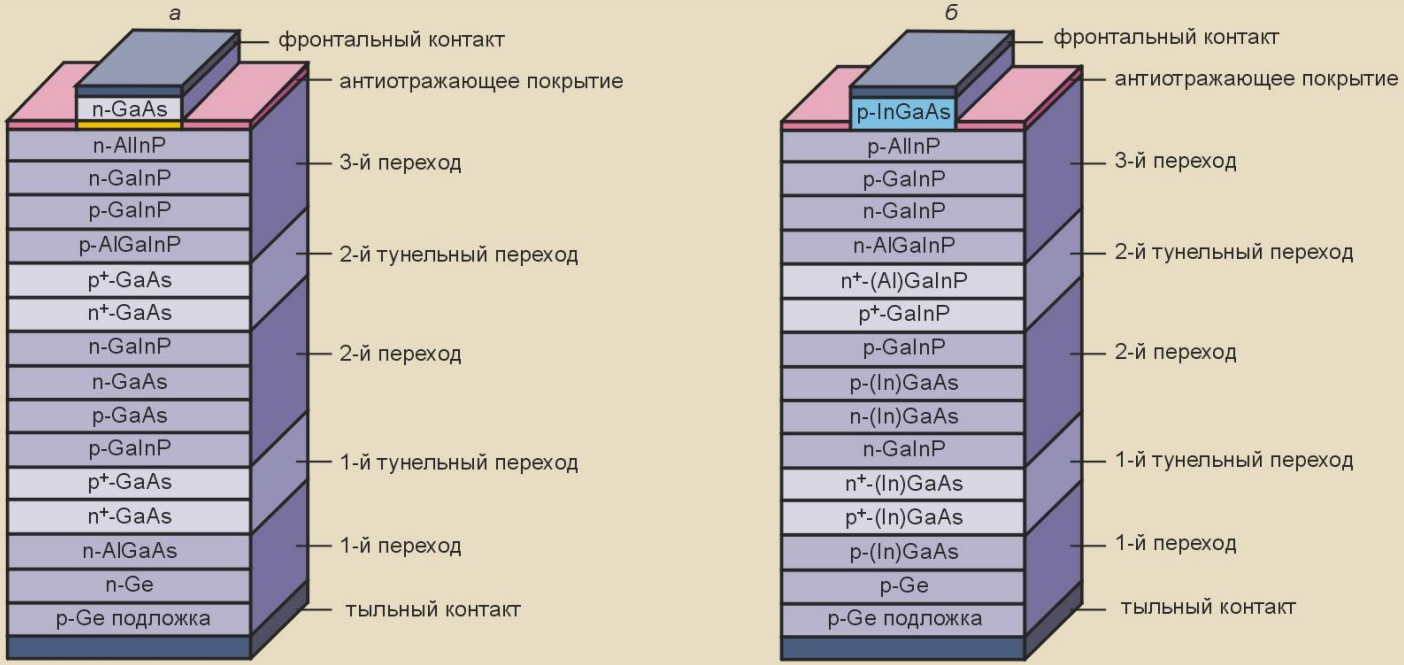
ФЭП на моно-Si с рекордным значением КПД



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

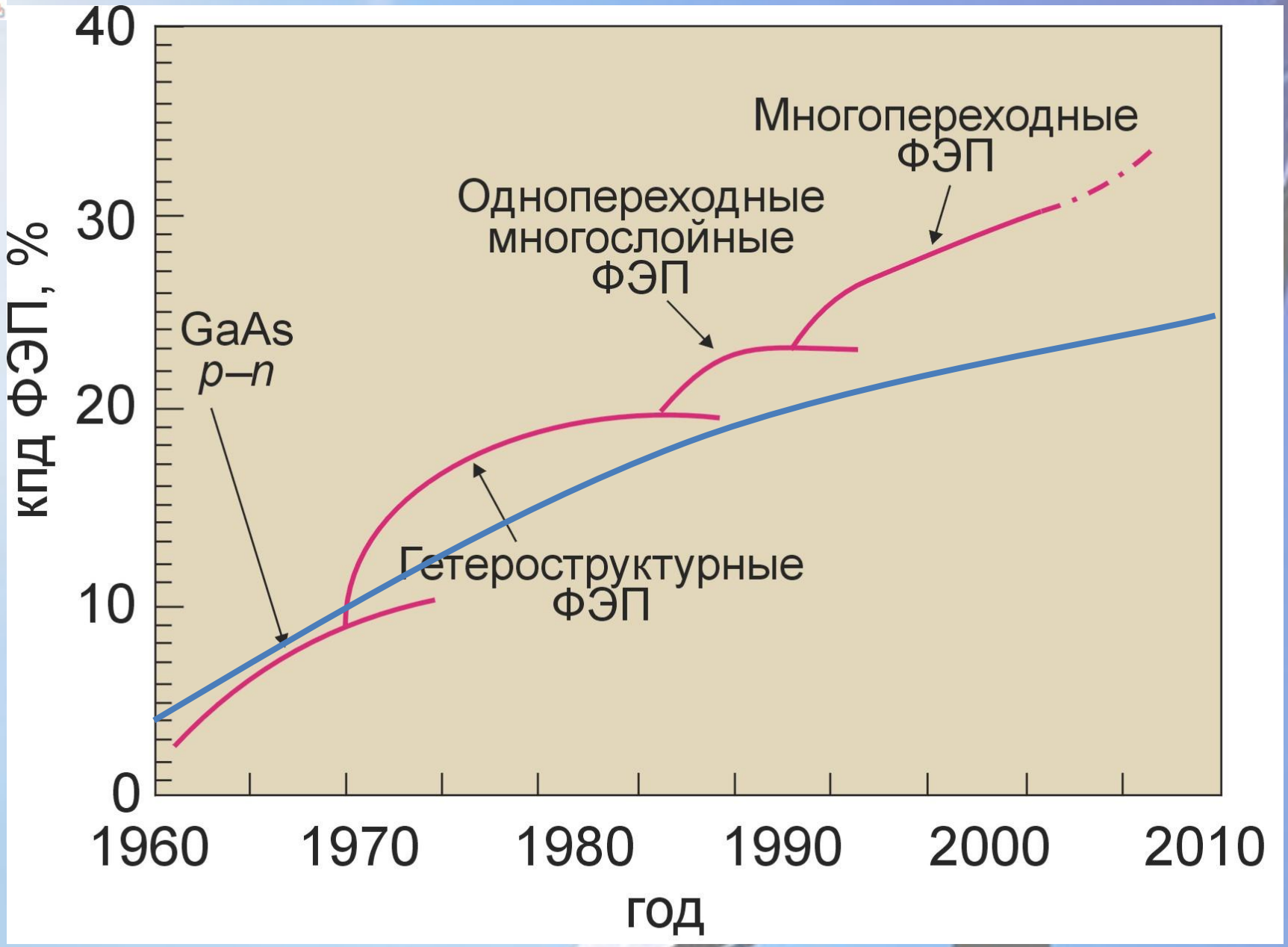
В массовом производстве самое высокое к.п.д. (17%) имеют СЭ размером 125×125 мм, выпускаемые в Испании на заводе фирмы BP Solar с 1991 года.



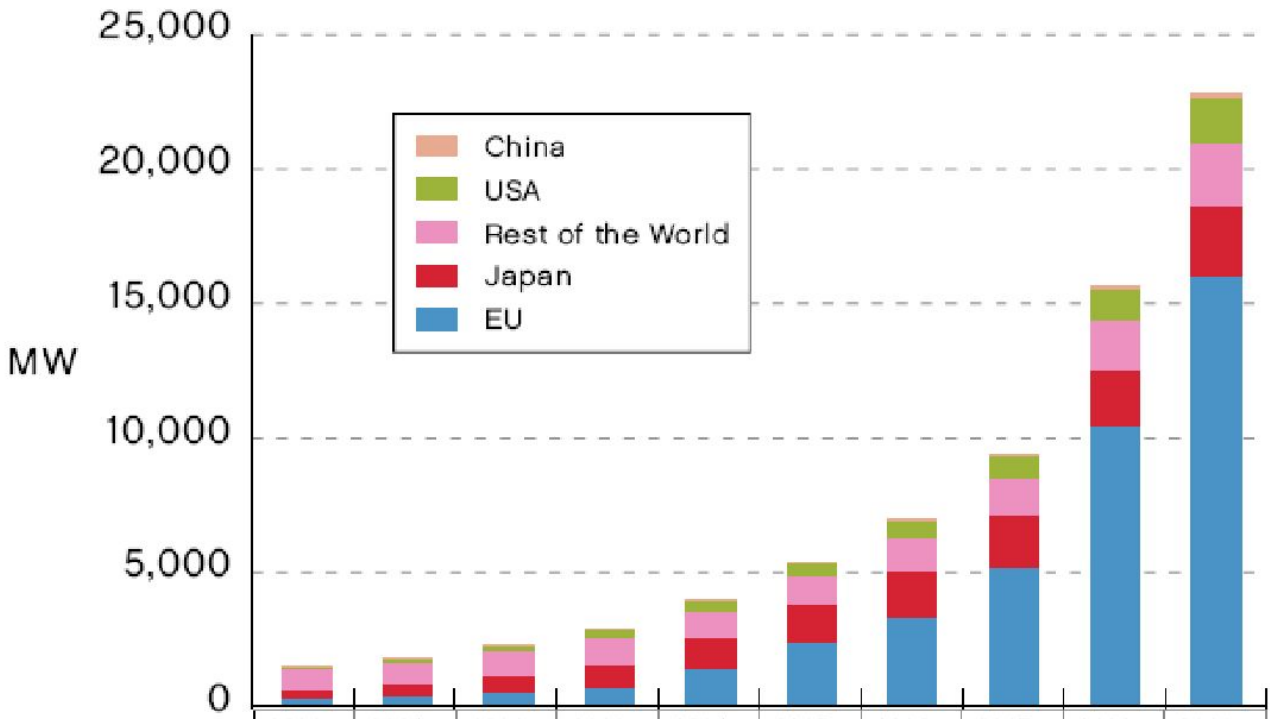
Теоретические, ожидаемые и достигнутые значения кпд каскадных солнечных элементов

Спектр солнечного излучения	кпд,%					
	Значение	Количество *p–n*- 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	–	–

Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев
Физика и техника полупроводников, 2004, т.38, в.8, с.937 - 947

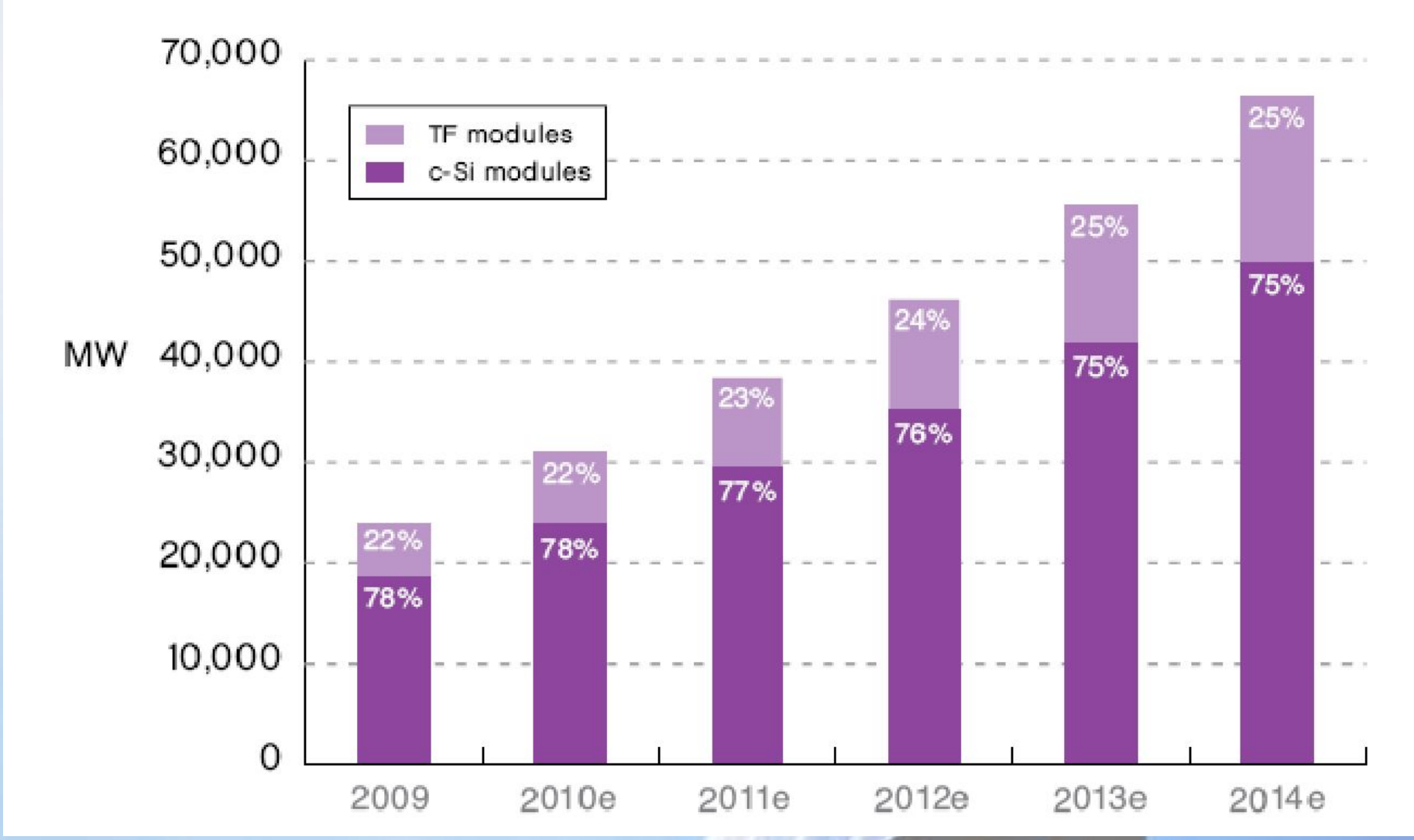

40
30
20
10
0
кпд ФЭП, %
1960
1970
1980
1990
2000
2010
год
Многопереходные ФЭП
Однопереходные многослойные ФЭП
GaAs
p–n
Гетероструктурные ФЭП

К концу 2009 года общий объем установленных мощностей солнечных энергосистем составил

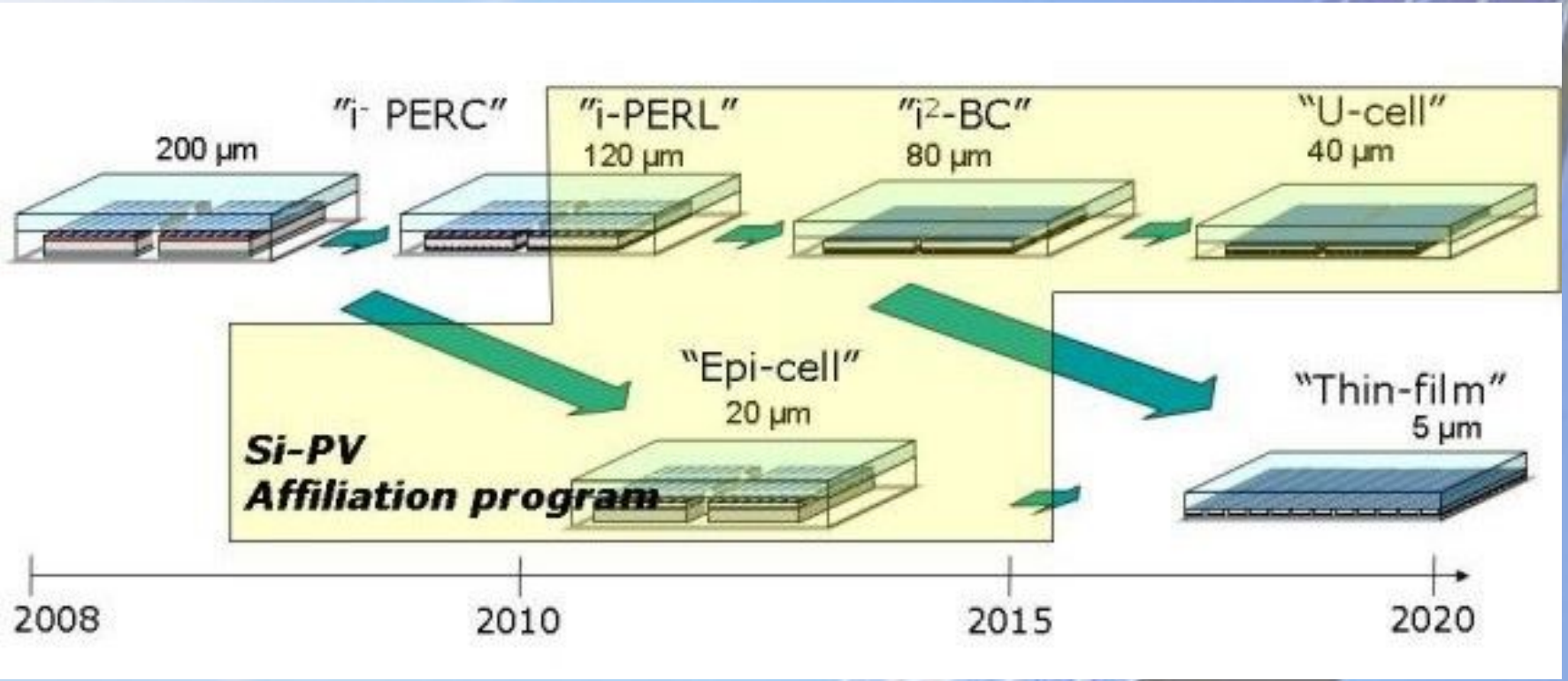


	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
China	19	30	45	55	64	68	80	100	145	305
USA	139	168	212	275	365	479	624	831	1,173	1,650
ROW	763	825	913	1,000	1,044	1,051	1,235	1,422	1,870	2,347
Japan	318	452	637	860	1,132	1,422	1,708	1,919	2,149	2,633
EU	189	286	422	633	1,319	2303	3,282	5,088	10,340	15,958

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% SiO_2

Кокс, нефтекокс, древесный уголь

Восстановление в электродуговой печи (t>2500°C)

Технический кремний 96-99% Si

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

$$SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO$$

$$Si + SiO_2 \longrightarrow SiO$$

$$SiO + C \longrightarrow SiC + CO$$

$$SiO_2 + SiC \longrightarrow SiO + CO$$

$$SiO + SiC \longrightarrow Si + CO$$

Применение технического кремния

Мировое производство технического кремния – более 1 млн. тонн.

Производство технического кремния в России – более 250 тыс. тонн

Области применения технического кремния

Стоимость технического кремния

Моносилановый процесс

Кремний технический

↓

$3SiCl_4 + 2H_2 + Si \rightarrow 4SiHCl_3$

↓

Трихлорсилан

↓

$2SiHCl_3 \rightarrow SiCl_4 + SiH_2Cl_2$

$2SiH_2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + SiH_4$

↓

Моносилан - сырец

↓

Ректификация

↓

Высокочистый моносилан

↓

$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$

↓

Высокочистый поликремний

$SiCl_4$ и H_2 возвращаются в процесс

Трихлорсилановый процесс

Технический кремний

↓

$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2$

↓

Трихлорсилан - сырец

↓

Разделение / Ректификация

↓

Высокочистый трихлорсилан

↓

$SiHCl_3 + H_2 = Si + 3HCl$

↓

Высокочистый поликристаллический кремний

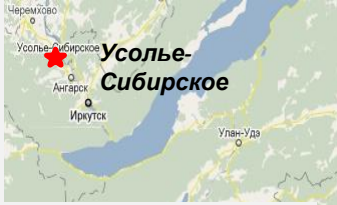
Отходящие газы: $SiHCl_3$, $SiCl_4$, HCl, H_2

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.*

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

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

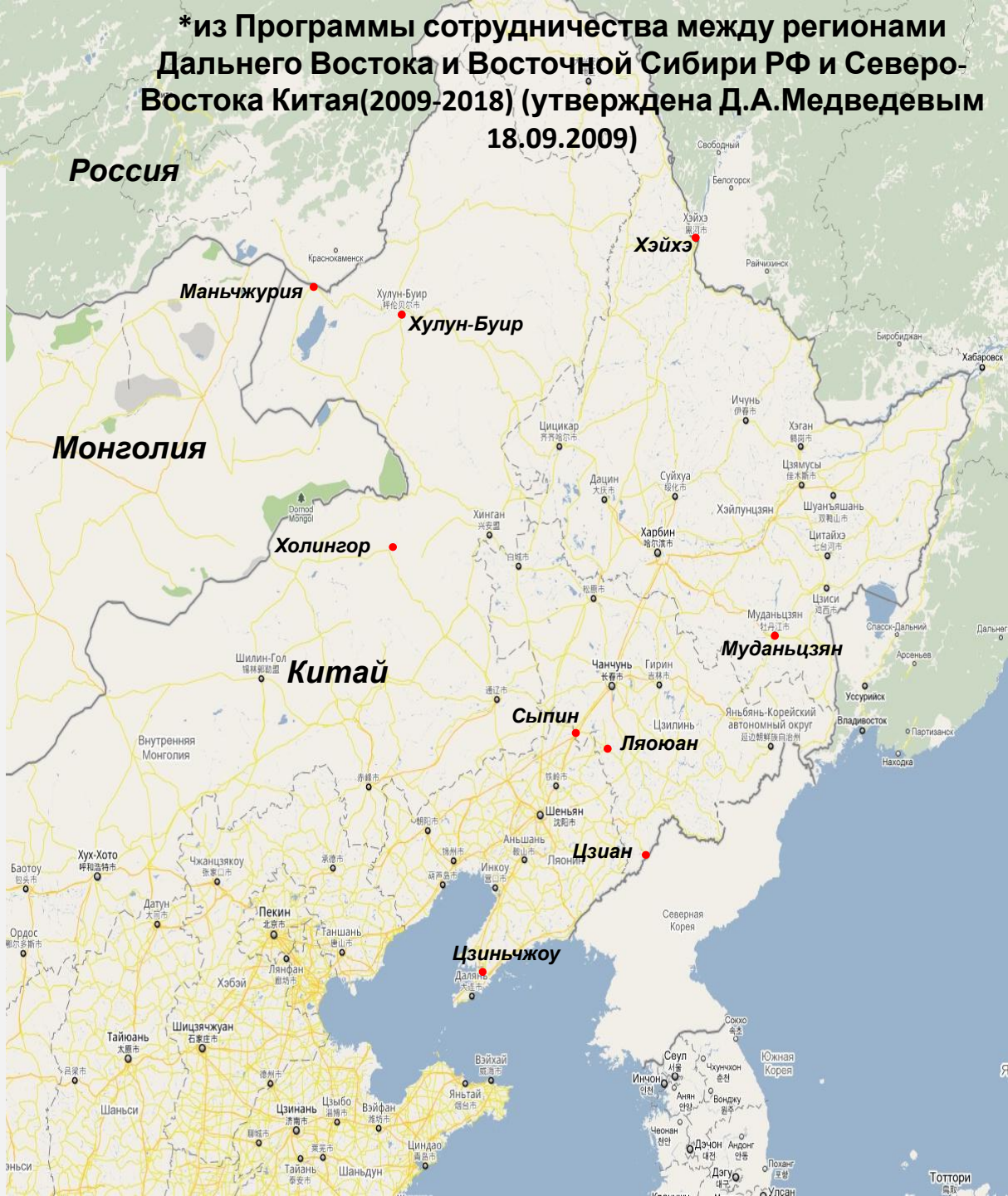
Хэйхэ
Производство поликристаллического кремния 1 500 тонн/год
Производство поликристаллического кремния 5 000 тонн/год и производство промышленного кремния 140 000 тонн

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



2008

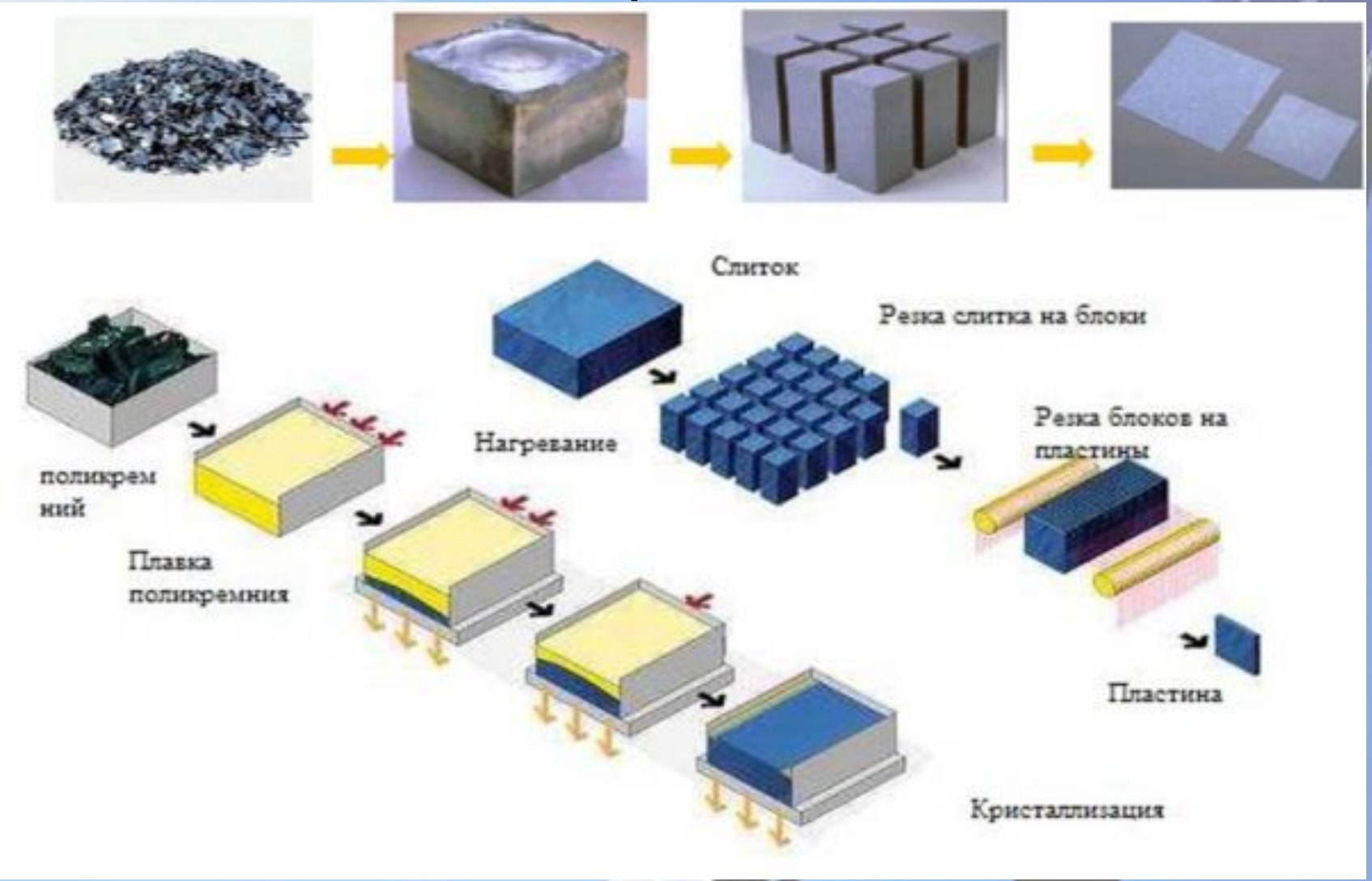
LDK LIGHT OUR FUTURE 阳光照亮未来 World Class Solar Company **2GW/year**

2009

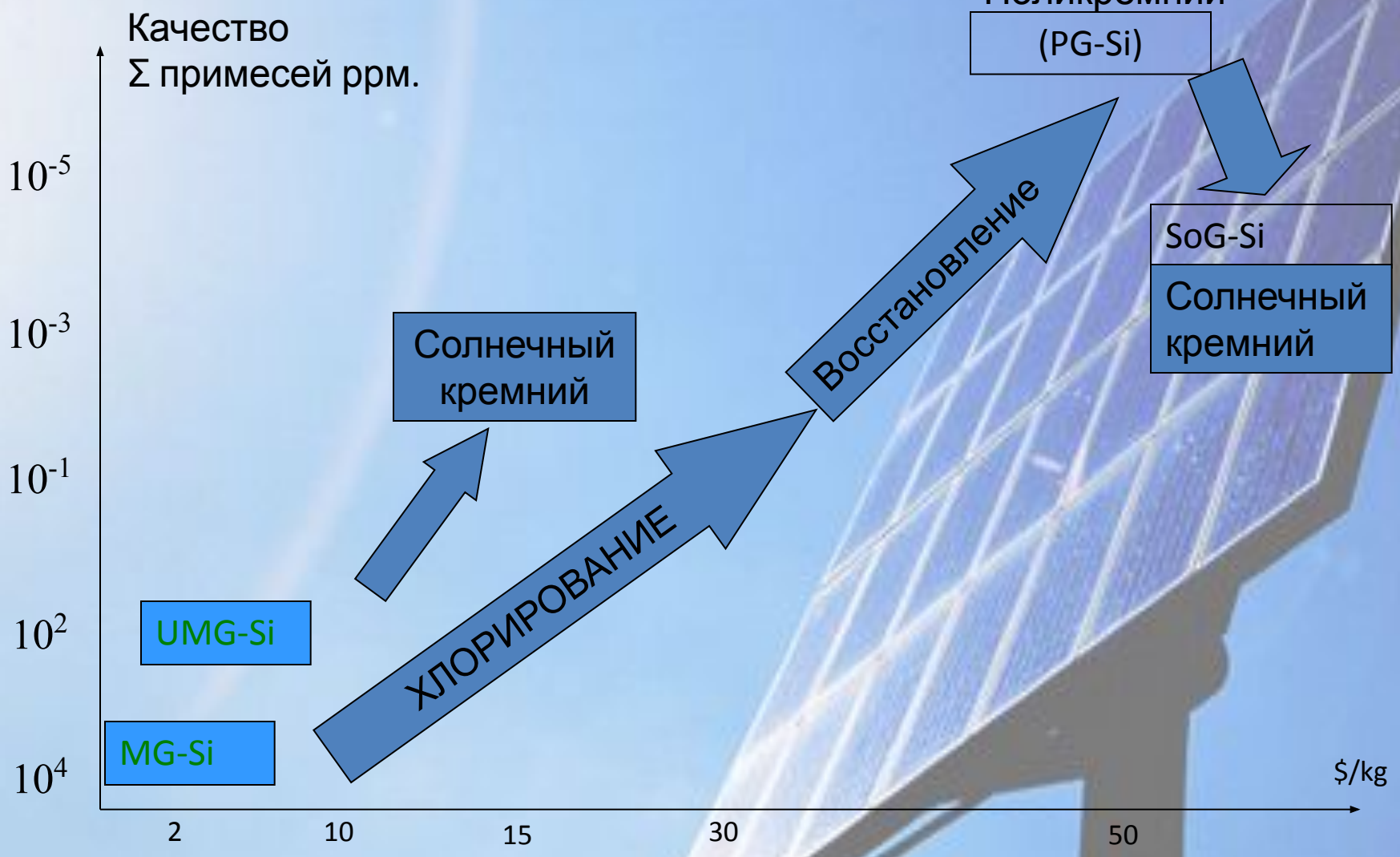
- ТХС – 10 000 т/г
- polySi – 3 500 т/г

MUTEX 2

Этапы получения пластин для солнечной энергетики



Соотношение цена –качество на различных этапах производства кремня



Силицидный процесс

Смесь порошков SiO_2 и Mg

$$SiO_2 + 4Mg \rightarrow Mg_2Si + 2MgO$$

Силицид магния

$$Mg_2Si + 4NH_4Cl \xrightarrow[NH_3]{\text{жидк.}} SiH_4 + 2MgCl_2 + 4NH_3$$

Моносилан - сырец

Ректификация моносилана

Высокочистый моносилан

$$SiH_4 \xrightarrow{t} Si + 2H_2$$

Высокочистый поликремний

Фторидно-гидридный процесс

Кремний технический

↓

$Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$

Тетрафторид

↓

$SiF_4 + Na \longrightarrow Si + Na2SiF6$

Кремнефториднатрия

↓

Термолиз NaF ->

↓

Кремний (порошок)
чистота 99,99%

Возможно использование Ca, Mg ..

Монооксидный процесс

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

↓

$SiO_2 + Si \rightarrow 2SiO$

↓

Монооксид кремния
чистота 99,99%

↓

$SiO + H_2 \rightarrow Si + H_2O$

↓

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)

Технический кремний

↓

Плавление кремния

↓

Вакуумная дистиляция
(электронно-лучевая обработка)

↓

1-я направленная кристаллизация

↓

Плавление кремния

↓

Обработка активными газами
(парами H_2O в аргоновой плазме)

↓

2-я направленная кристаллизация

↓

Высокочистый поликремний

Рафинирование технического кремния

Технология Elkem ASA (Норвегия)

Технический кремний

↓

Плавление кремния

↓

Обработка силикатными шлаками (расплавами оксидов Ca, Mg, Al)

↓

Кристаллизация расплава

↓

Измельчение кремния (размол)

↓

Кислотное выщелачивание порошка (HCl, HF и их смеси)

↓

Плавление порошка

↓

Направленная кристаллизация

↓

Высокочистый поликремний

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

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2131843

На основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, Российским агентством по патентам и товарным знакам выдан настоящий патент на изобретение

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Патентообладатель(ли):

Институт геохимии им.Виноградова А.П. СО РАН, Администрация Иркутской области

по заявке № 98106898, дата поступления: 30.03.98

Приоритет от 30.03.98

Автор(ы) изобретения:

см. на обороте

Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с **30 марта 1998 г.** при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

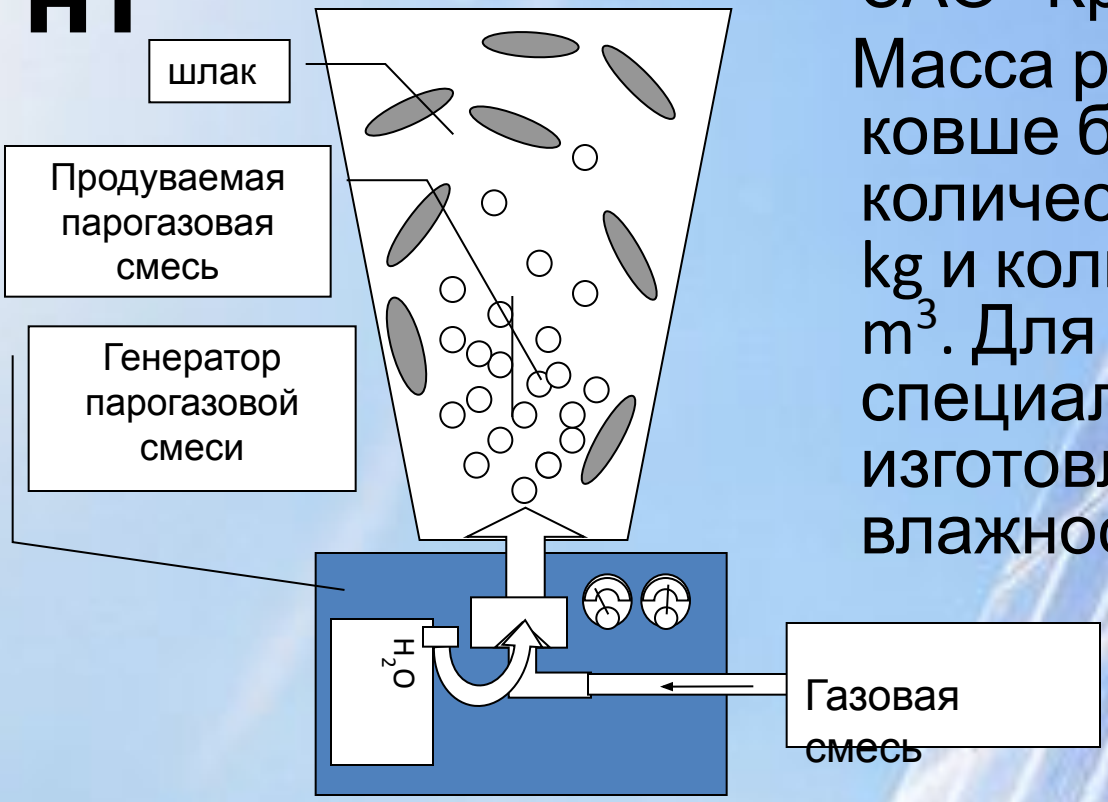
г. Москва, ***20 июня 1999 г.***

Генеральный директор

А.Д. Корчагин

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

Эксперимент



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 Silcon»*

Разработана принципиально новая технология получения мультикремния для солнечной энергетики.

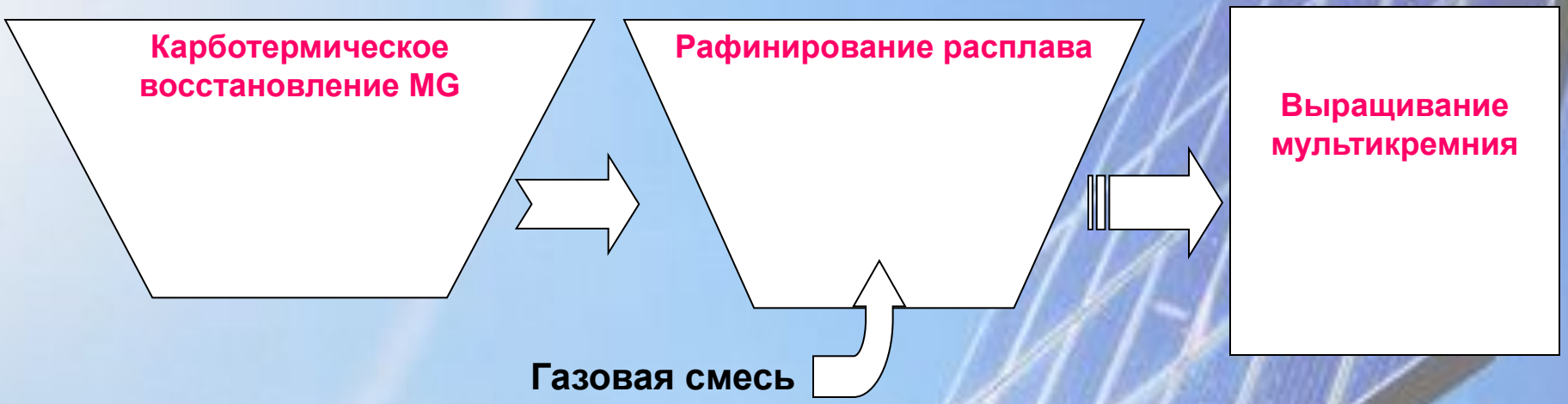


Схема технологии прямого получения SoG мультикремния из высокочистого рафинированного MG кремния.

Лабораторная линия для получения мультикремния

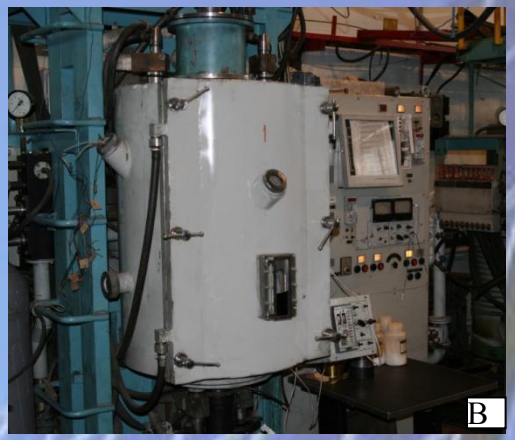
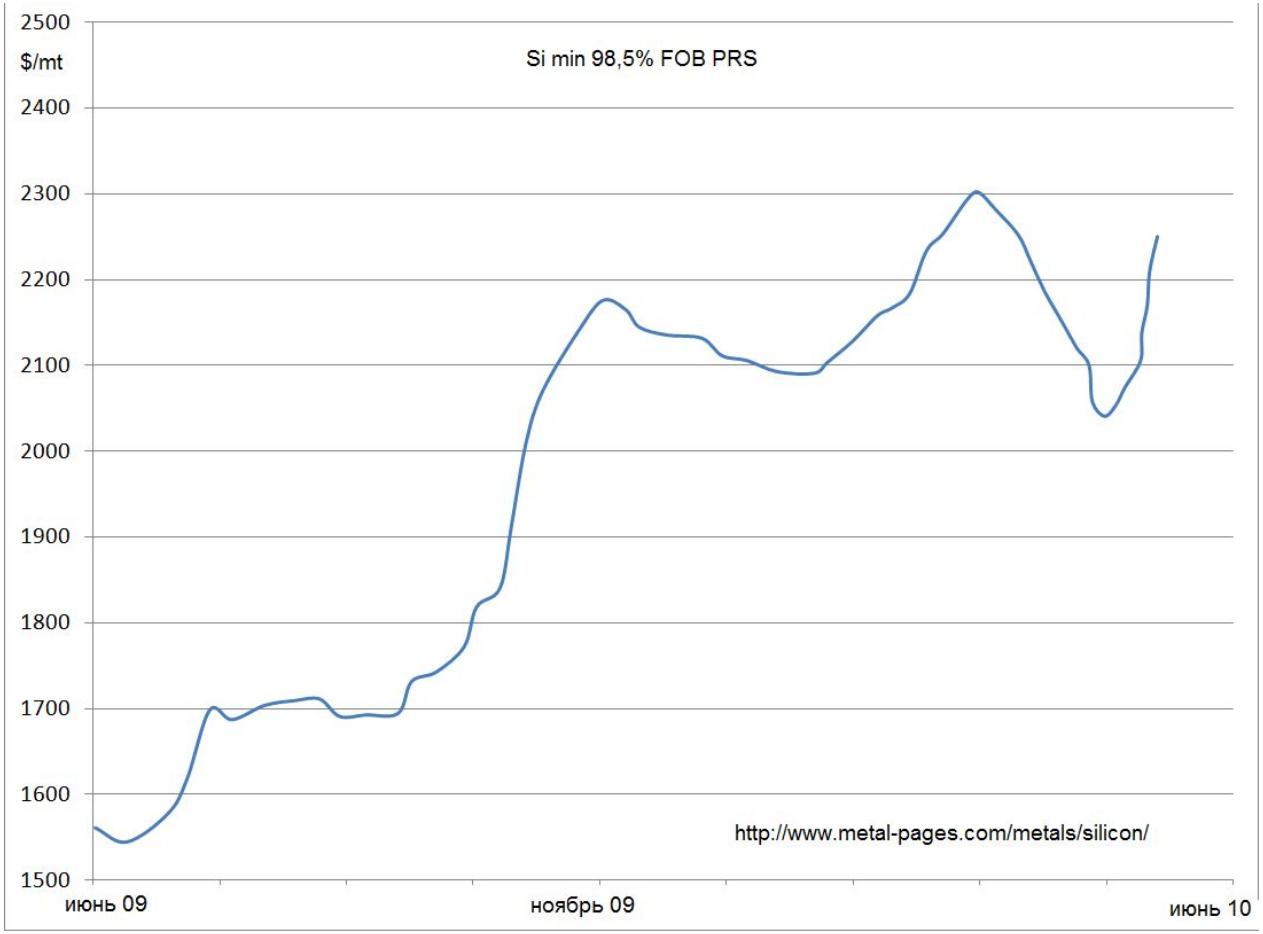


Рис. . Лабораторная линия полного цикла получения мультикремния для изготовления солнечных элементов:
А – Дуговая печь для восстановления двуокиси кремния до кремния. Аналог металлургической печи для получения кремния.
Б – Высокотемпературная печь. Предназначена для изучения процессов барботирования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

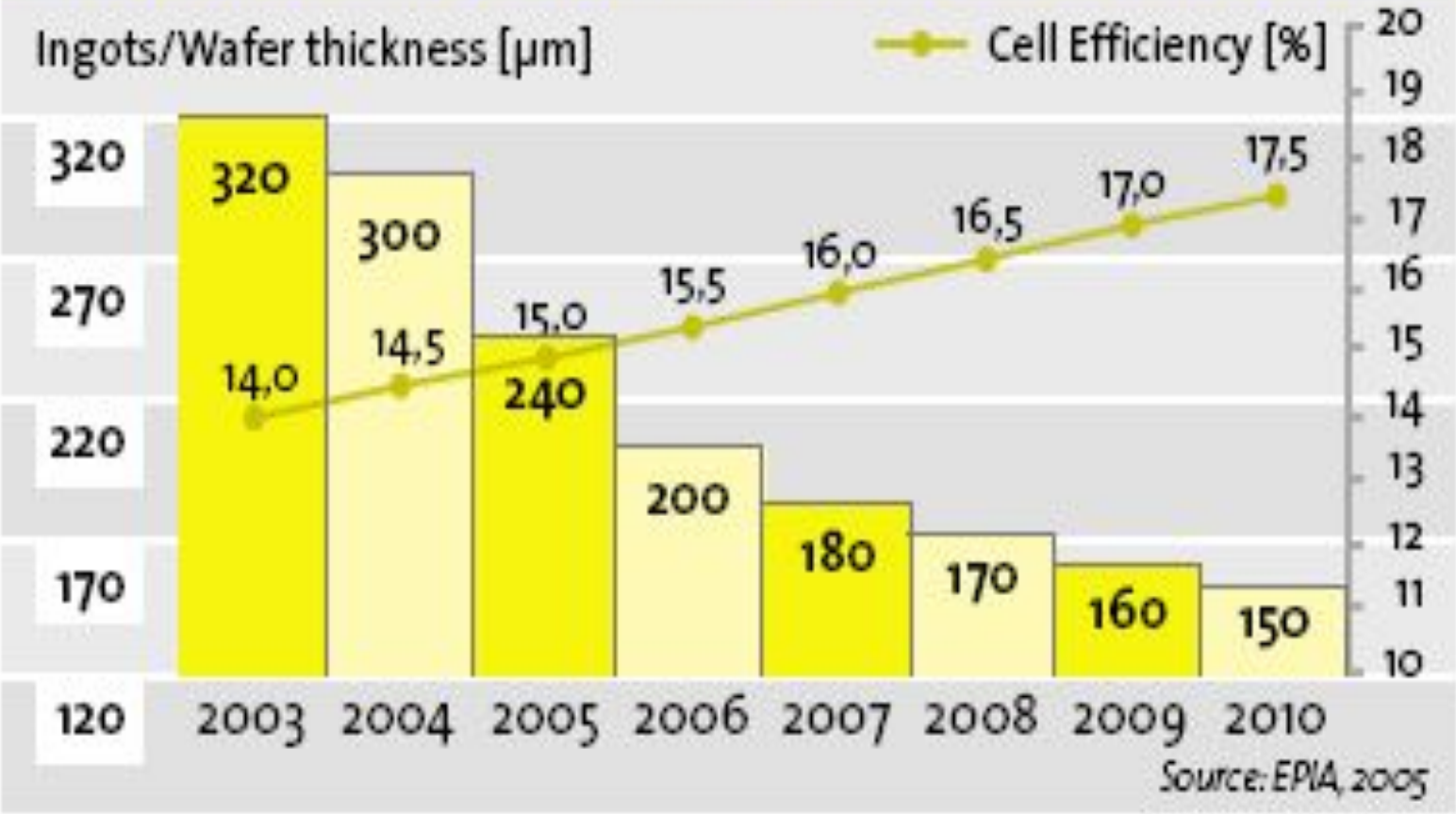
Спасибо за внимание!


Si min 98,5% FOB PRS
$/mt
2500
2400
2300
2200
2100
2000
1900
1800
1700
1600
1500
http://www.metal-pages.com/metals/silicon/
июнь 09
ноябрь 09
июнь 10

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]



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 моноблоков	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 Σ<0.1 ppm

Требования к SoG кремнию

Содержание примесей в SoG кремнию *(не более, ppm)*

Carbon	*3*	*Copper*	*0.1*
Oxygen	*10*	*Nickel*	*0.1*
Boron	*0.3*	*Chromium*	*0.01*
Phosphorous	*0.2*	*Manganese*	*0.01*
Sodium	*0.2*	*Iron*	*0.03*
Magnesium	*0.2*	*Cobalt*	*0.01*
Potassium	*0.5*	*Zinc*	*0.1*
Aluminium	*0.1*	*Barium*	*0.1*
Titanium	*0.001*	*Calcium*	*0.1*