

1. Производство кремниевых фотоэлектрических преобразователей

Так как по распространенности в земной коре кремний занимает второе место после кислорода (27,8%), то его использование в солнечной энергетике является экономически обоснованным. Перед тем, как получить фотоэлектрический преобразователь необходимо получить кремниевые пластины, которые в дальнейшем подвергнутся специальной обработке. Получение кремниевых пластин включает в себя следующие этапы:

- 1) Получение технического кремния из кремнезема;
- 2) Получение и очистка легколетучих соединений кремния;
- 3) Получение поликристаллического кремния высокой чистоты;
- 4) Получение нелегированных и легированных монокристаллов кремния.

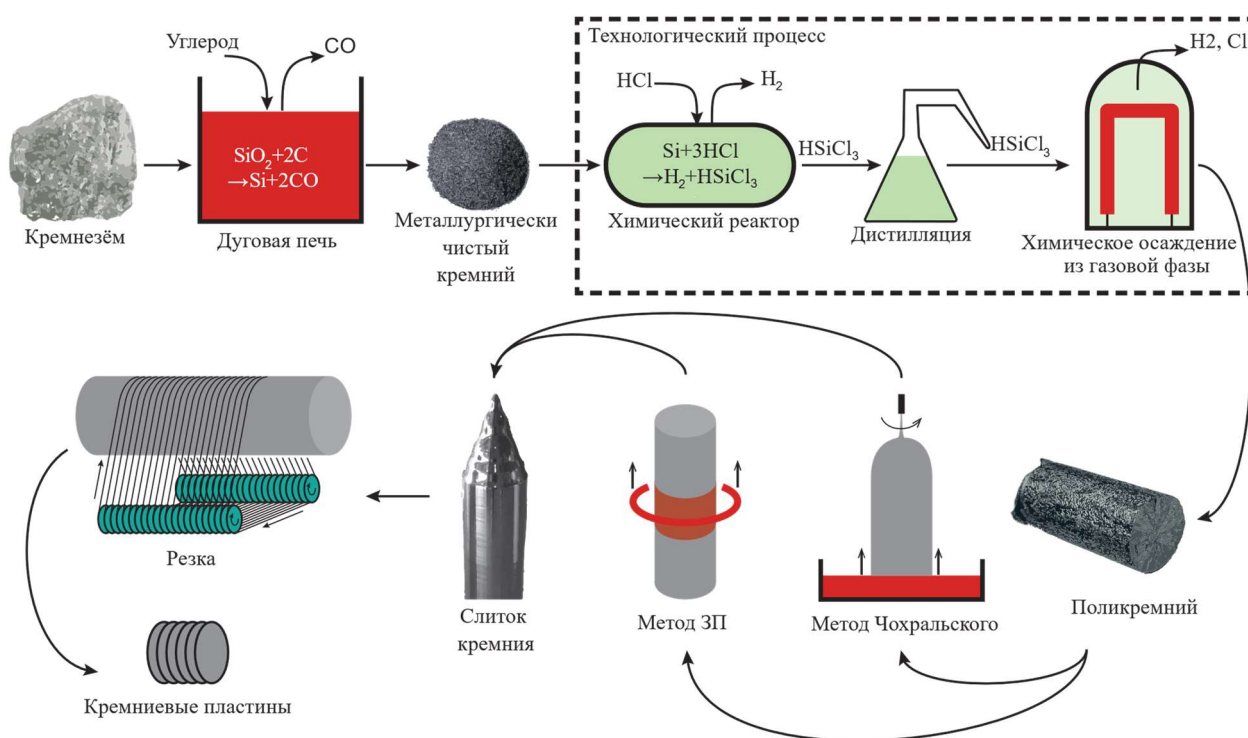
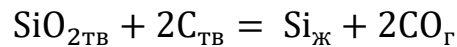


Рисунок 1 – Схема, иллюстрирующая процесс получения кремниевых пластин

1.1. Получение технического кремния

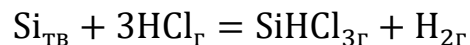
Для получения технического кремния необходимо восстановить диоксид кремния углеродом:



Процесс восстановления диоксида кремния проводят в печах при температурах порядка 1750 °С. Полученный технический кремний содержит не менее 99% основного компонента.

1.2. Получение и очистка легколетучих соединений кремния

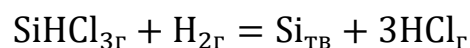
Для глубокой очистки технического кремния используется синтез и очистка различных легколетучих соединений с дальнейшим восстановлением из его очищенных соединений. Данный метод является наиболее простым и экономичным. В качестве легколетучего соединения используется трихлорсилан SiHCl_3 (ТХС), с помощью которого получают до 80% всего кремния высокой частоты. Трихлорсилан можно получить, используя реакцию взаимодействия с хлористым водородом технического кремния:



Невысокие температуры кипения позволяют использовать для очистки этих соединений целый набор относительно недорогих процессов очистки, связанных с перегонкой через газовую фазу (сублимация, дистилляция, ректификация).

1.3. Получение поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты

Для восстановления кремния из ТХС используют так называемый Сименс-процесс: взаимодействие ТХС с водородом на поверхности разогретых до температур 650 – 1300 высокочистых кремниевых стержней – основ по суммарной реакции:



Такие стержни-основы имеют длину до 2 метров и составляют в диаметре от 4 до 30 мм. Из них изготавливают нагреватели, нагрев которых осуществляется пропусканием через них электрического тока. По мере осаждения на поверхность таких стержней элементарного кремния происходит увеличение температуры для сохранения оптимальных температурных условий для осуществления процесса. В итоге диаметр таких стержней уже может варьироваться от 150 до 250 мм.

Для того, чтобы повысить чистоту синтезируемого кремния используют высокочистый водород и реакционную арматуру из кварцевого стекла и высококачественных антикоррозийных сортов стали. Кроме того, все газообразные продукты, которые образуются после реакций очистки и разделения могут быть использованы повторно.

При использовании моносилана в качестве промежуточного соединения кремния поликристаллический кремний также получают на кремниевых стержнях при температуре порядка тысячи градус по Цельсию согласно реакции:



Такой кремний обладает более высокой степенью чистоты, чем кремний, который получается путем восстановления ТХС, из-за высокой химической активности соединений, содержащих хлор.

Для получения кремния высокой чистоты полученные поликристаллические стержни подвергаются кристаллизационной очистке методом зонной плавки. В процессе зонной плавки происходит очистка от нелетучих акцепторов и от летучих доноров.

1.4. Получение легированных и нелегированных монокристаллов кремния

До 90% от общей массы слитков монокристаллов кремния получают методом Чохральского и методом бестигельной зонной плавки. Схема установки для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского представлена на рисунке 2.

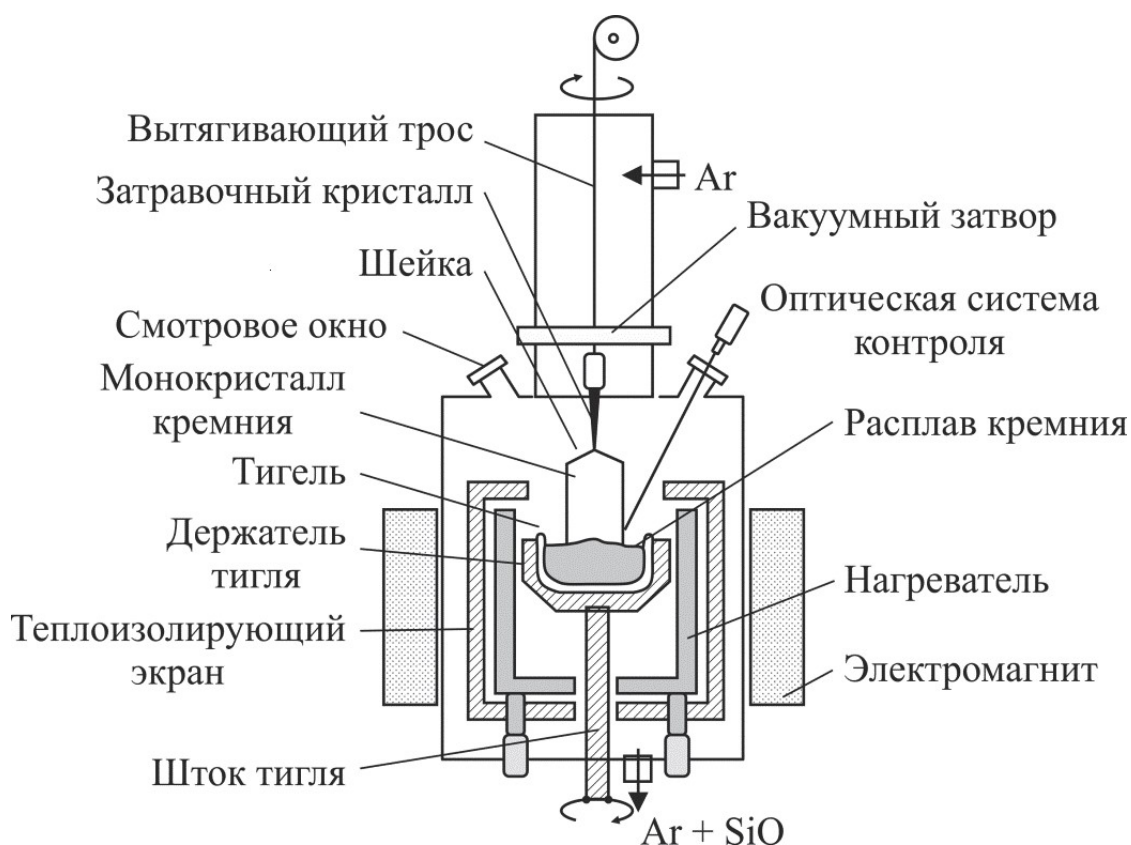


Рисунок 2 – Схема установки выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского

Выращивание по методу Чохральского проводят в реакторе при давлении порядка 10^4 Па в потоке высокочистого аргона. Выращивание при пониженном давлении позволяет дополнительно очистить расплав от летучих примесей за счёт их испарения, а также снизить вероятность попадания в растущий кристалл включений монооксида кремния, приводящих к образованию дефектов.

Для получения кристаллов n- и p-типа проводят легирование исходного поликристаллического стержня или расплава соответствующими элементами (фосфор, бор, мышьяк, сурьма) или их сплавами с кремнием, которые используются для повышения точности дозы лигатуры.

После получения необходимых слитков монокристаллического или поликристаллического кремния они подвергаются резке на пластины, которые послужат основой для создания будущих фотоэлементов.

Логично, что распиливание слитка приводит к повреждению поверхности получаемых пластин. Поэтому следом за этапом обработки следует этап полировки. Самым большим недостатком распиливания является то, что значительная часть кремния теряется в результате пропила, причём потери определяются толщиной предмета для распила и обычно составляет порядка 100 мкм. Поскольку пластины, используемые в современных солнечных элементах, имеют толщину порядка 200 мкм, то потери при распиле являются очень весомыми.

Нехватка кремниевого сырья является основным препятствием для понижения цен на фотоэлектрические модули и является отправной точкой для развития новых технологий, которые позволяют экономно расходовать исходный материал. Для решения этой проблемы используется технология выращивания ленточного кремния. Так как этот метод не включает в себя никакого этапа распиливания, потери при пропилах не происходят. Кроме того, выращивание ленточного кремния является менее энергетически затратным процессом, что в перспективе позволяет сократить время окупаемости фотоэлектрического модуля. Различные методы выращивания лент могут быть в целом разделены на две категории: методы вертикального ленточного роста, которые характеризуются малой границей раздела твердая/жидкая фаза и горизонтального ленточного роста, характеризующееся большей границей раздела твердая/жидкая фаза. Несмотря на то, что технология выращивания ленточного кремния является менее затратной, чем стандартные методы зонной плавки и метода Чохральского, качество получаемого кремния уступает монокристаллическому кремнию.

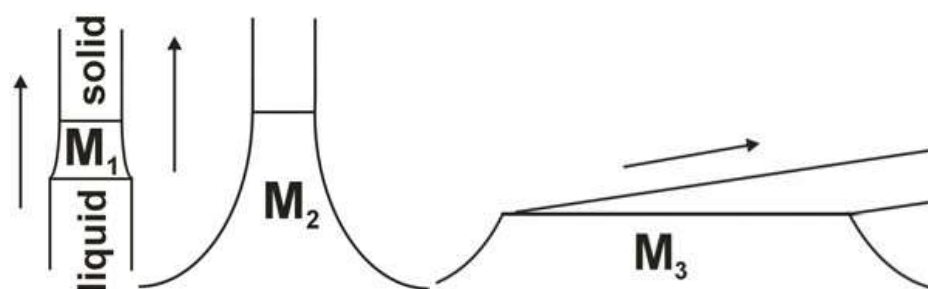


Рисунок 3 - Классификация технологий кремниевых лент в зависимости от формы мениска на границе раздела жидкая/твердая фаза. Для M1 нижняя часть мениска образована формирующей головкой, тогда как M2 имеет широкое основание на свободной поверхности жидкости. И M1, и M2 представляют ленточные технологии, в которых кристаллизация движется в направлении ленточного переноса (тип I). M3 характеризуется большой границей раздела жидкая/твердая фаза и представляет методы с переносом пластин почти перпендикулярно направлению роста кристаллов (тип II).

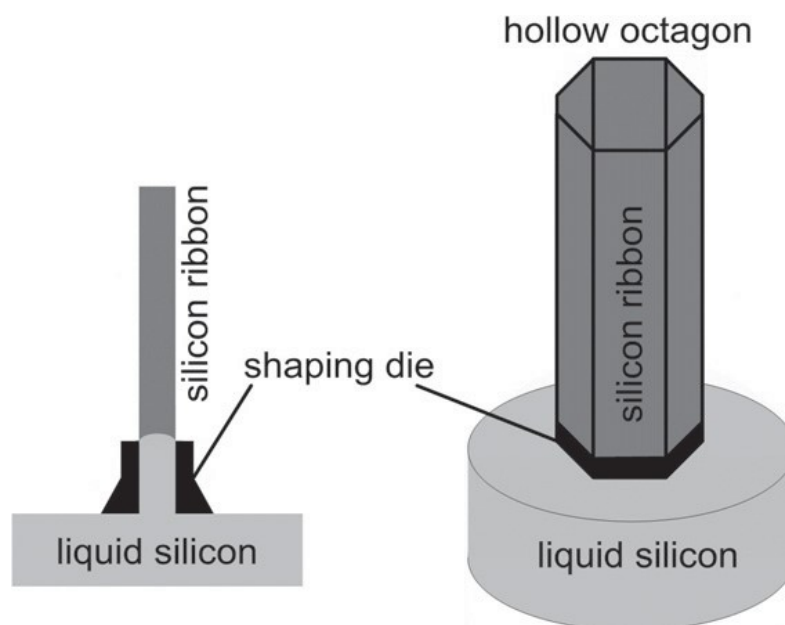


Рисунок 4 – Схематичное изображение технологии плёночного роста в качестве примера процесса I типа. Жидкий кремний поднимается капиллярными силами и вытягивается в виде ленточного кремния. Такие формы как восьмиугольник используются для избегания краевых дефектов.

1.5. Химическая обработка

Итак, основной для будущего солнечного элемента служит монокристаллическая или поликристаллическая кремниевая пластина. Любая такая пластина имеет поверхность, поврежденную при резке на микроуровне. Этот нарушенный слой необходимо отполировать, но при этом нельзя просто убрать несколько микрон с помощью химического травления. В таком случае пластина окажется слишком гладкой и будет отражать большую часть падающего на нее излучения. Необходимо как можно лучше сконцентрировать излучение, падающее на фотоэлектрический преобразователь. Этого добиваются с помощью операции, которая называется текстурированием.

Текстурированная поверхность представляет из себя множество расположенных пирамид. Излучение, падая на поверхность пирамиды отражается под тем же углом и в большинстве случаев попадает на грань соседней пирамиды. Уже на этом этапе только за счет создания текстурированной поверхности удастся снизить коэффициент отражения с 35 до 11 процентов.

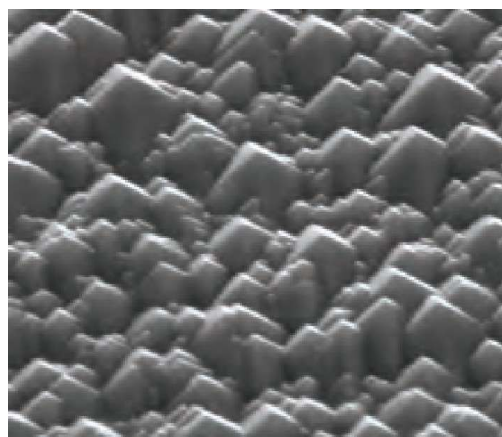


Рисунок 5 – Текстурированная поверхность

Для того, чтобы отполировать неровный слой пластины и создания текстурированной поверхности используются химическая обработка пластин. Состав раствора и используемые температуры, а также длительность обработки напрямую зависят от типа обрабатываемых пластин, состояния их

поверхности и многих других факторов. Монокристаллические пластины, как правило, травят в щелочных растворах с комбинированием кислотных обработок. Опять же, операции полировки и текстурирования уменьшают толщину получаемых пластин, что сказывается на проценте выхода годных изделий. После завершения всех химических операций пластины промываются в воде и сушатся.

1.6. Создание электронно-дырочного перехода солнечного элемента

Способность p-n перехода быть энергетическим барьером для носителей заряда, то есть пропускать его только в одном направлении, является одним из главных свойств. Именно на нём базируется генерация электрического тока в солнечных элементах. Излучение, попадающее на поверхность элемента, генерирует в объёме полупроводника носители заряда разных знаков – электроны и дырки. Благодаря своим свойствам электронно-дырочный переход разделяет их, пропуская каждый тип только на свою половину, поэтому хаотически движущиеся носители заряда оказываются по разную сторону энергетического барьера, после чего могут быть переданы во внешнюю цепь для создания напряжения на нагрузке, подключенной к солнечному элементу.

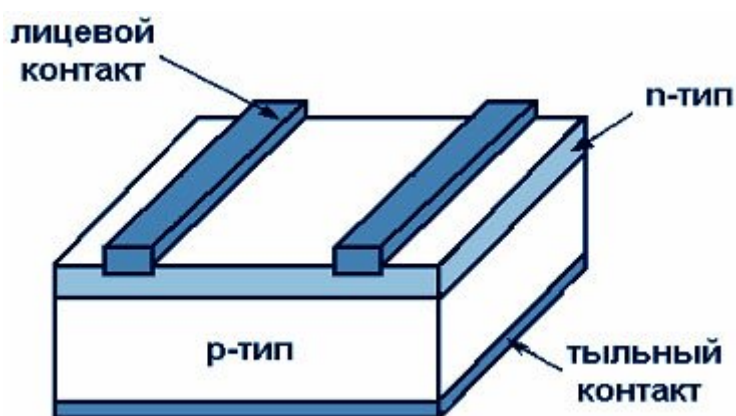


Рисунок 6 – Электронно-дырочный переход в фотоэлектрическом преобразователе

Как правило, для производства солнечных элементов используются пластины с исходной проводимостью p-типа. Для этого слиток кремния еще

на этапе выращивания легируют необходимой акцепторной примесью. Для того, чтобы создать донорный слой, необходимо внедрить другую примесь, которая будет компенсировать действие акцептора и насытит полупроводник донорами.

Одним из наиболее традиционных и экономически обоснованным способом насыщения кремния легирующей примесью является диффузия, то есть процесс, при котором донор под действием высоких температур проникает в полупроводник. Обычно диффузию проводят в трубчатых или конвейерных печах при температурах 800 градусов по Цельсию. В первом случае пластины помещают в специальные кварцевые кассеты, в то время как печную трубу заполняют парами вещества, содержащих донора. Таким образом, регулируя время нахождения пластин в реакторе, а также температуру и потоки газов внутри него, технологи получают электронно-дырочный переход с необходимыми свойствами. Во втором же случае вещество, содержащее донор наносят распылением на поверхность пластин, лежащих на ленте конвейерной печи. После этого пластины подвергаются высокотемпературной подготовке.

В результате проведения диффузии донора на поверхности и в торцах кремниевой пластины формируется слой n-типа, проникающий всего на глубину порядка 0,5 мкм. То есть электронно-дырочный переход залегает у самой поверхности солнечного элемента. Это сделано для того, чтобы разноименные носители заряда, которые были сгенерированы под действием вынуждающего излучения, как можно быстрее попали в зону влияния перехода, в противном случае они встретятся друг с другом и взаимно компенсируются, так и не дав вклада в генерацию электрического тока.

1.7. Плазмохимическое травление