

# "Инженерия дефектов в поликристаллическом кремнии для солнечной энергетики"

**Виталий КВЕДЕР**  
[kveder@issp.ac.ru](mailto:kveder@issp.ac.ru)

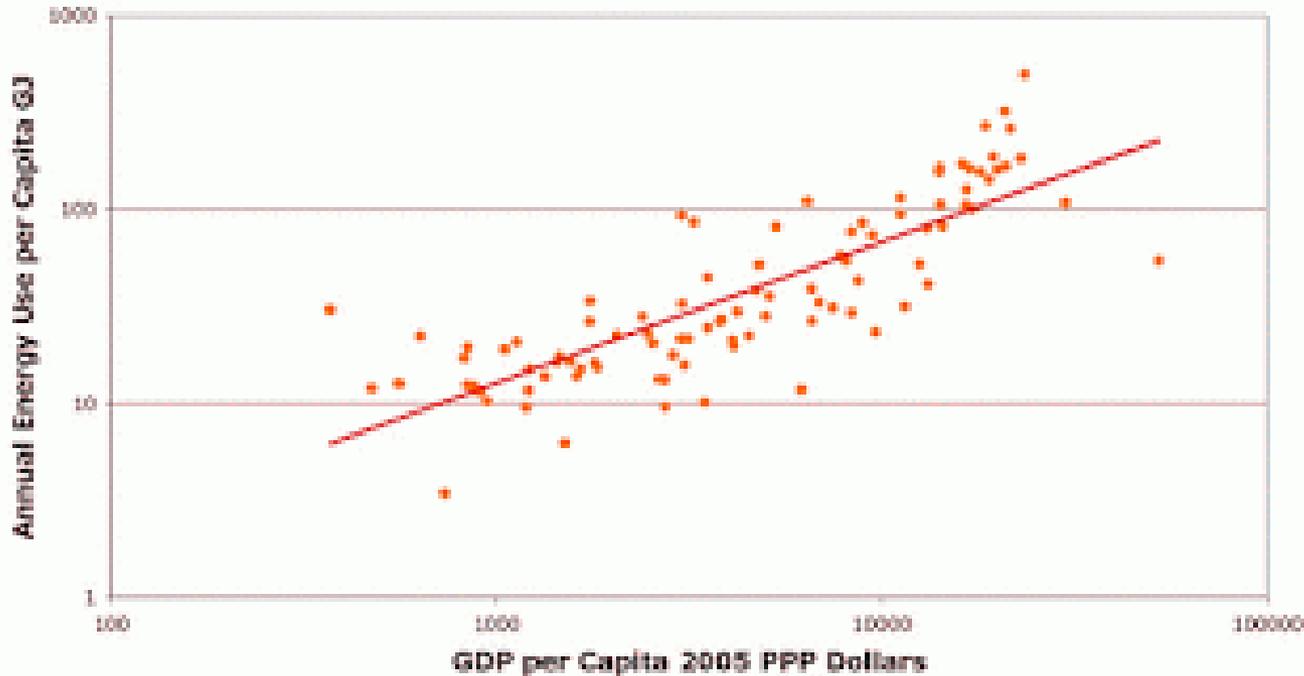
**Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН),  
142532, Черноголовка Московской обл., Россия**



Доклад больше пропагандистский, чем научный...

# Немного политики....

1971

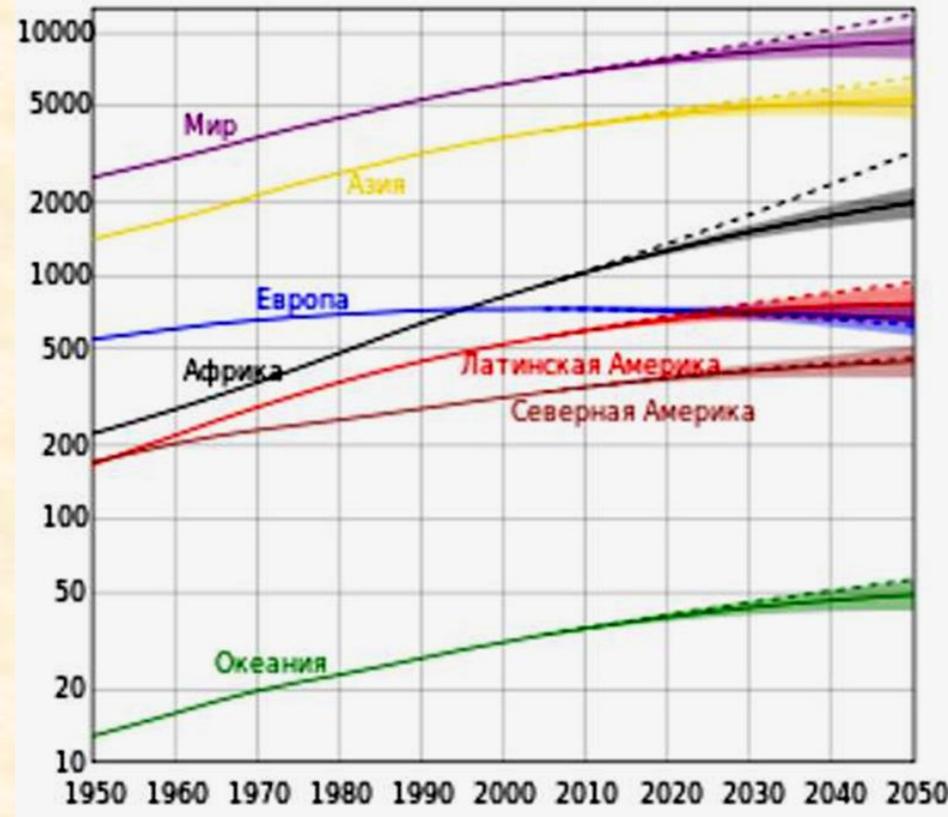


Потребление энергии на одного человека в зависимости от ВВП в \$(2005г., т.е. с учетом инфляции) на одного человека в 2013 г. для разных стран

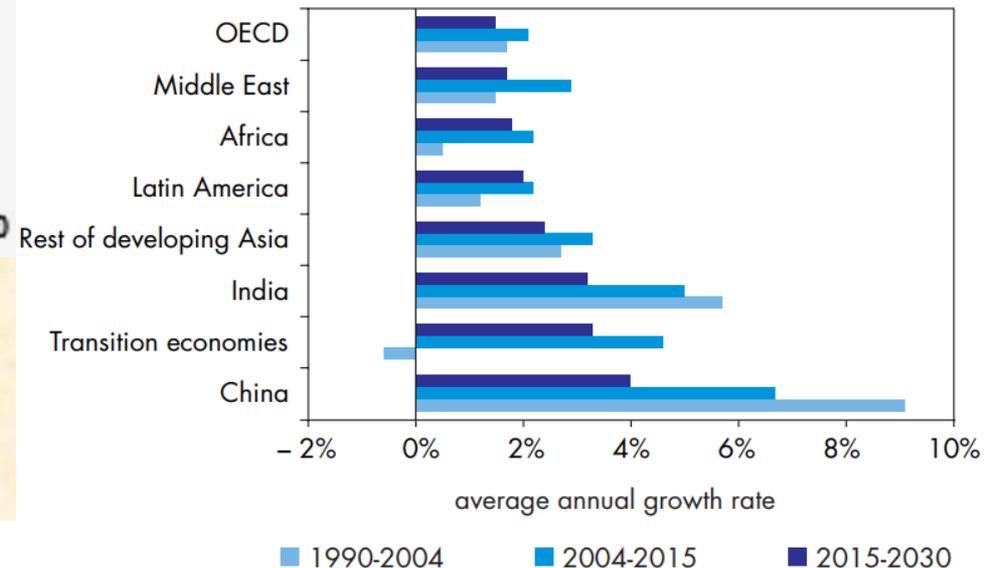
**Чем лучше живут люди, тем больше им нужно энергии !**

# Население земли растет, и средний уровень жизни тоже растет!

Сейчас на Земле 7.5 миллиардов человек, а через 35 лет ожидается население около 10-12 миллиардов и все будут требовать жить не хуже других!



Growth in Real GDP Per Capita by Region



# Потребление энергии (в пересчета на Мт нефти в год) разными странами стремительно растет!

United States	1,998
China	929
Russia	757
Japan	456
India	338
Germany	335
France	238
Canada	223
United Kingdom	215
Ukraine	189
Italy	153
Brazil	148

1993 г.

United States	2,262
China	1,440
Russia	645
Japan	505
India	472
Germany	337
France	266
Canada	264
United Kingdom	223
South Korea	206
Brazil	199
Italy	182

2003 г.

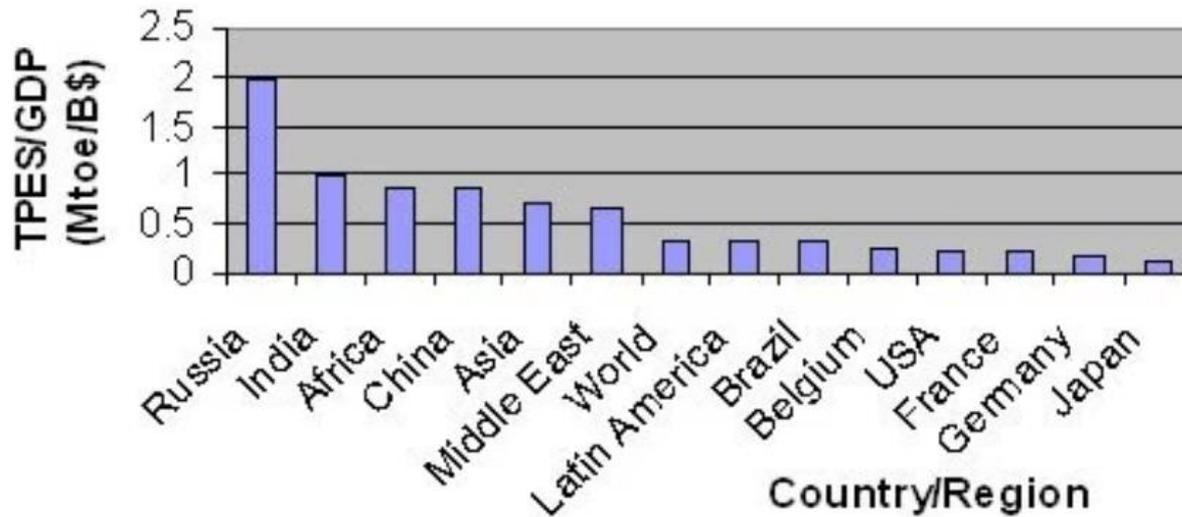
China	3,123
United States	2,204
India	884
Russia	692
Japan	437
Germany	311
Brazil	289
South Korea	288
Canada	273
Iran	248
France	243
Saudi Arabia	223

2016 г.

**При таких темпах ресурсов хватит лишь на 40-50 лет ! Экология  
развалится еще раньше! Что делать?**

# При таких темпах ресурсов хватит лишь на 40-50 лет ! Экология развалится еще раньше! **Что делать?**

Energy Efficiency



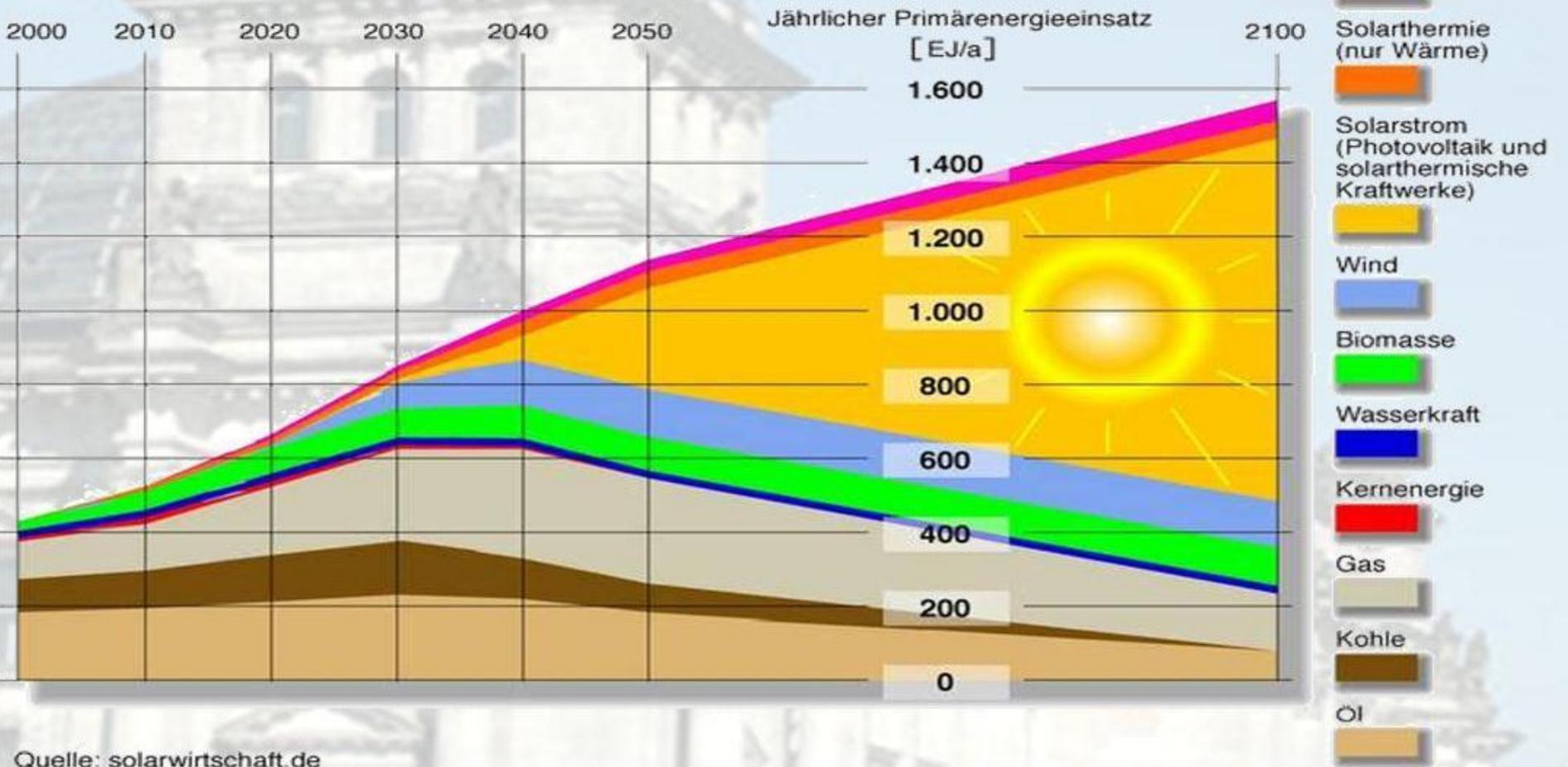
Нужно увеличивать эффективность использования энергии!  
Но это не решит всех проблем!

Требуются срочные меры:

1. Поменять источники энергии
2. Перейти на ресурсо-сберегающие технологии
3. Массово внедрить re-cycling
4. Забота об экологии - «зеленые технологии»
5. Поменять стиль жизни на менее расточительный и более экологичный

# Решение: солнечная энергетика! (использование нашего общего термоядерного реактора – Солнца).

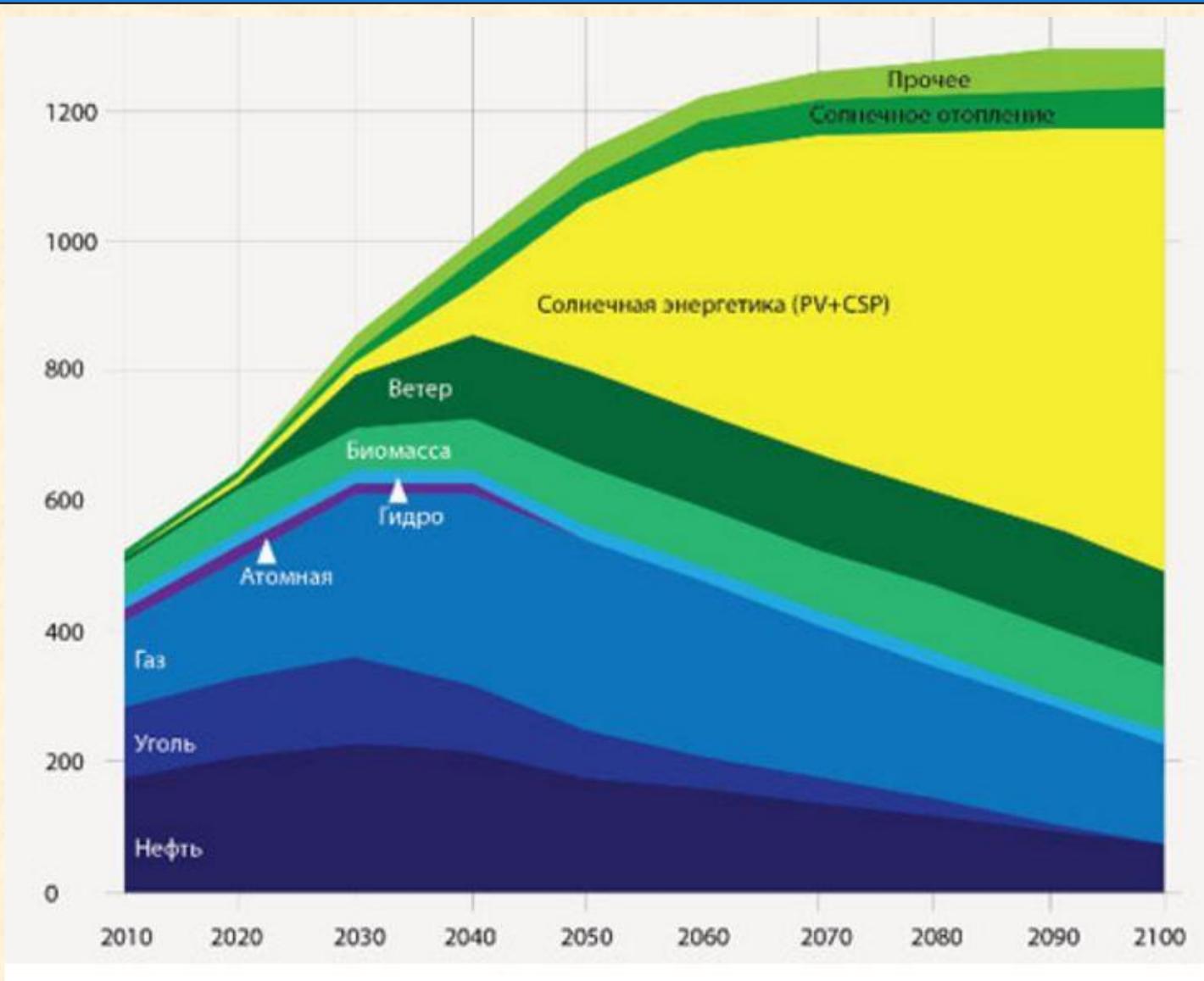
Prognose des Wissenschaftlichen Beirates der Bundesregierung  
Globale Umweltveränderungen



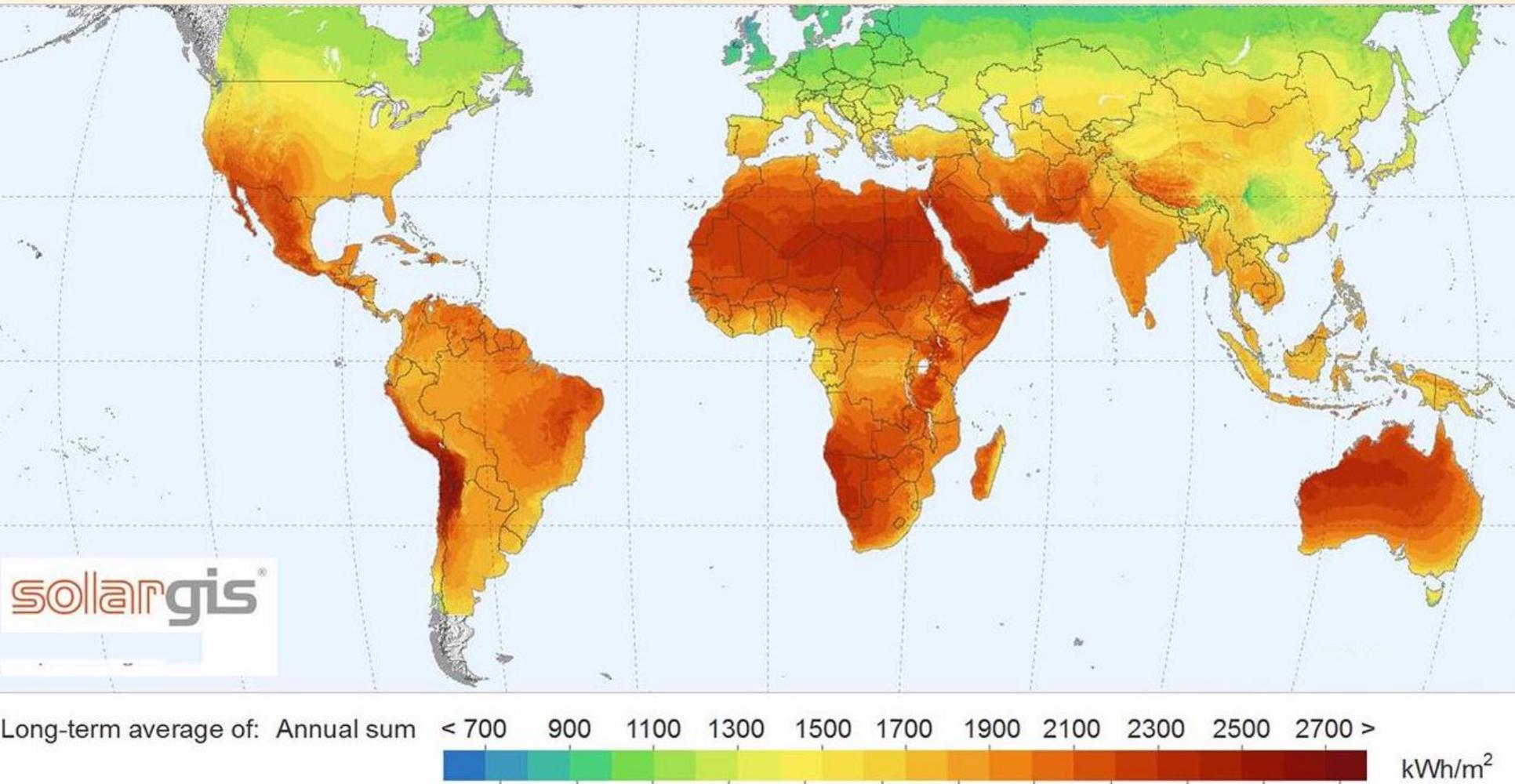
Quelle: solarwirtschaft.de

через 40-50 лет солнечные батареи станут основным источником электро-энергии для людей...

# Все экспертные оценки довольно близки...



# Солнечную энергетику можно использовать даже в Германии и России !



# Для полного обеспечения человечества энергией нужно не так много площади!

## Surface Area Required to Power the World

WITH 0 CARBON EMISSIONS, AND...

Total Surface



Boxes to-scale with map:

■ 1980 (based on actual use)  
207,368 SQUARE KILOMETERS

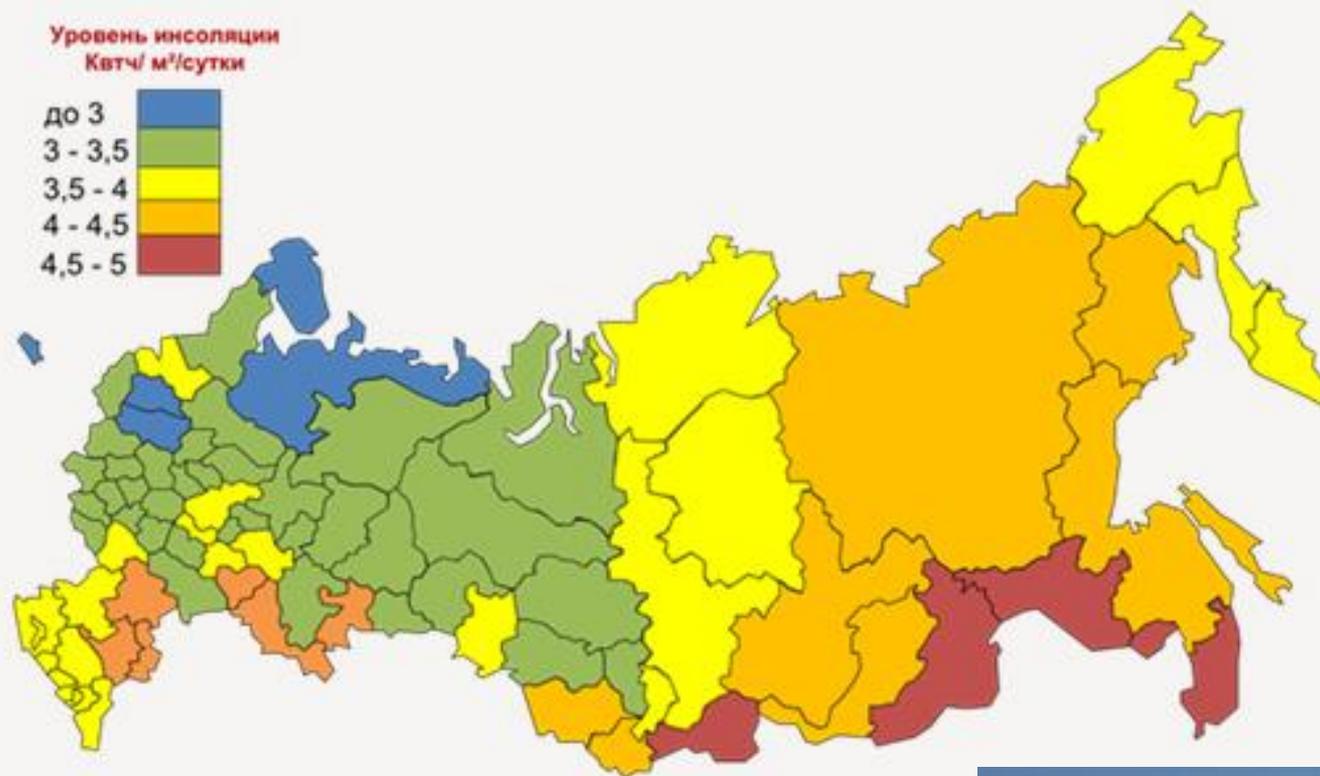
■ 2008 (based on actual use)  
366,375 SQUARE KILOMETERS

■ 2030 (projection)  
496,805 SQUARE KILOMETERS

Required area that would be needed in the year 2030 is shown roughly distributed around the world relative to use and weather pattern.

These 19 contiguous areas show roughly what would be a reasonable responsibility for various parts of the world. They would be further divided many times, the more the better to reach a diversified infrastructure that localizes use as much as possible. The large square in the Saharan Desert (1/4 of the overall 2030 required area) would power all of Europe and North Africa. Though very large, it is still 18 times less the total area of that desert. (area calculation does not include black border lines)

# В России есть много районов где солнца много. В частности, в Сибири! (Карта устаревшая, поэтому Крым не показан...)



15 миллионов людей в Сибири сейчас используют локальные дизельные генераторы. При этом себестоимость энергии порядка 15 - 20 Руб/кВт\*ч.

Установка там солнечных батарей даже при нынешних ценах окупается за 2 года.



# Пример: Автономная 100кВт гибридная электростанция (солнечная днем+дизель ночью) в алтайской деревне (с. Яйлю, Республика Алтай)

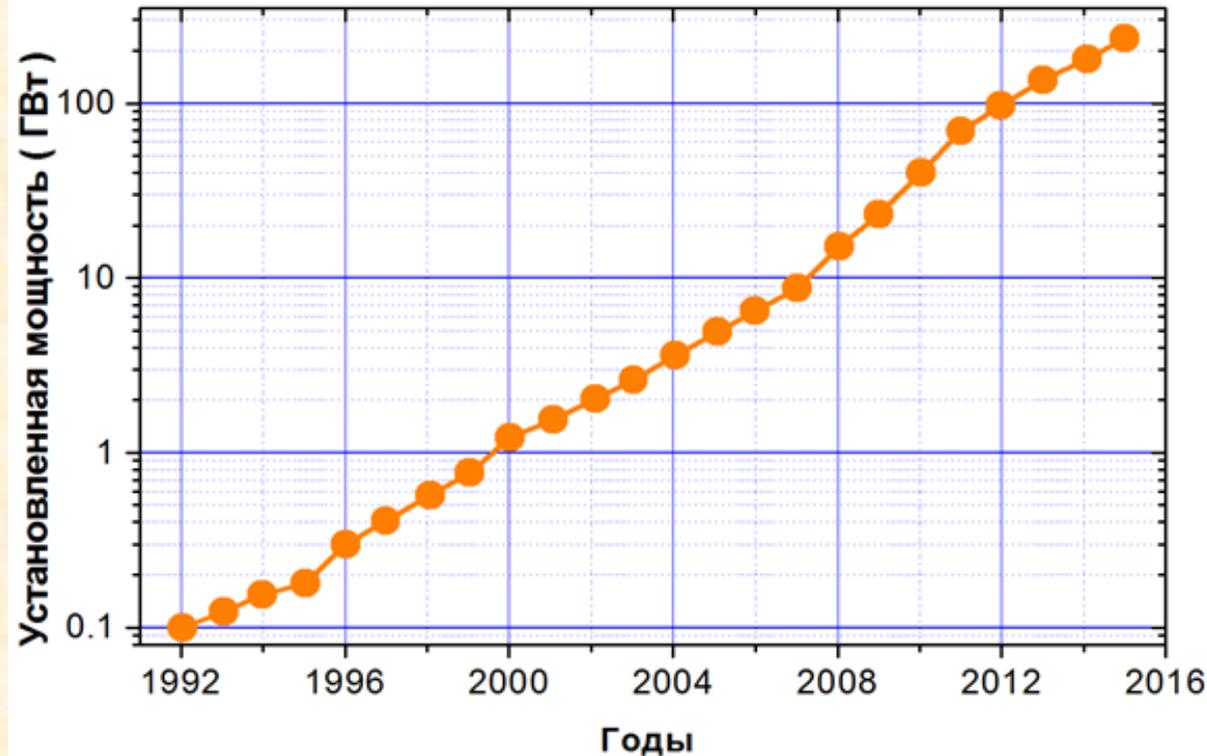
- Цена солнечных модулей  
 $\$600 \cdot 100\text{кВт} = 60 \text{ к}\$ = 3.5 \text{ Млн.руб}$  (+ 0.7 Млн.руб. – установка и инверторы).
- Она экономит 4 700 часов моторесурса дизеля и 29 тонн солярки в год (только на солярке экономия 1.5 млн.руб/год)

Полная окупаемость за 2-3 года, а дальше чистая прибыль по 1.5-2 млн/год (срок службы батарей 40-50лет).



# Процесс уже пошел!

Производство solar-cells удваивается каждые 2 года.



Рост мощности солнечных батарей (в ГВт) по годам.

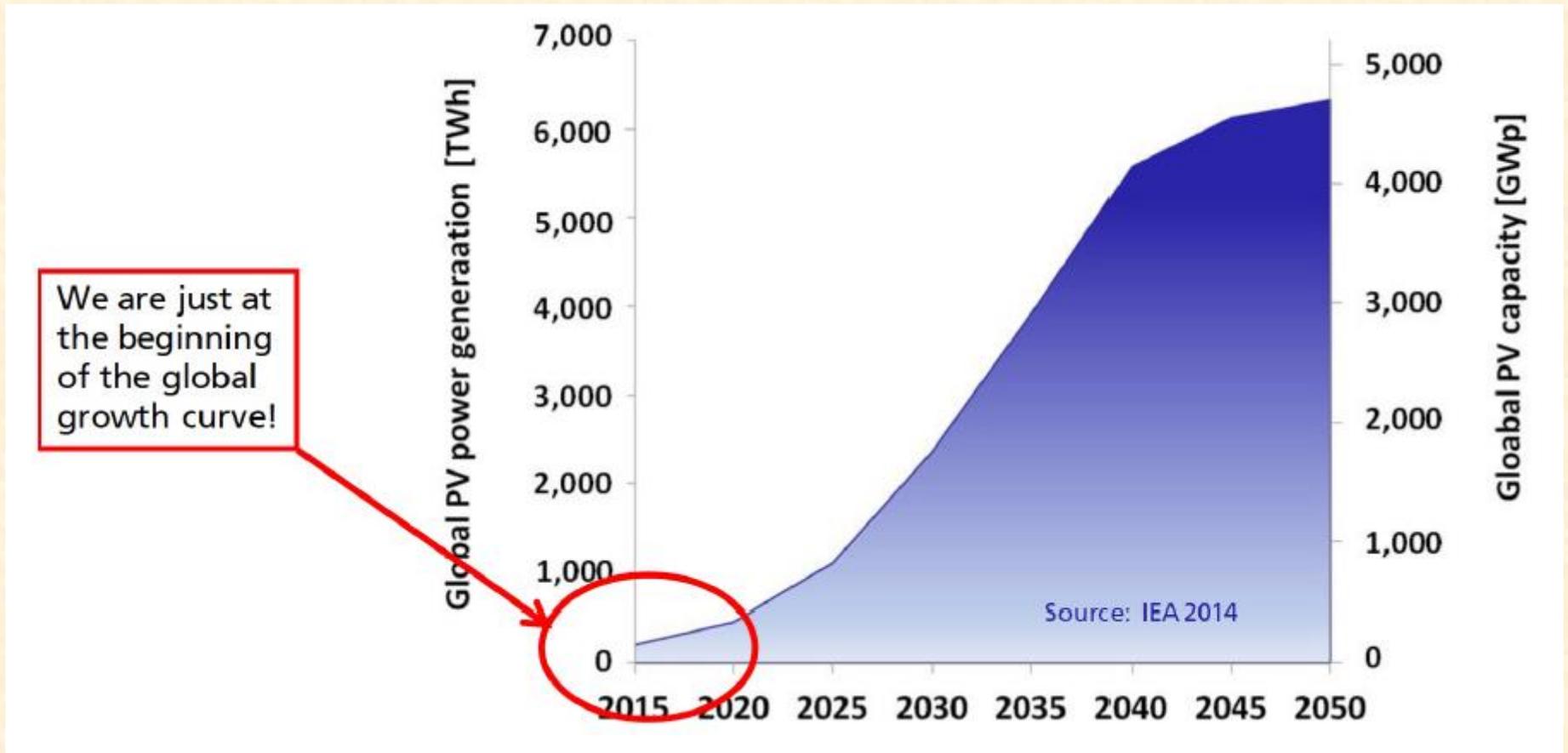
В 2015г. 30% прироста мощности электростанций Германии достигнуто за счет солнечных батарей.

В сентябре 2015г. мощность солнечных станций в Чили составила 741 МВт, а к октябрю 2017г. в Чили она достигнет 2.8 ГВт.

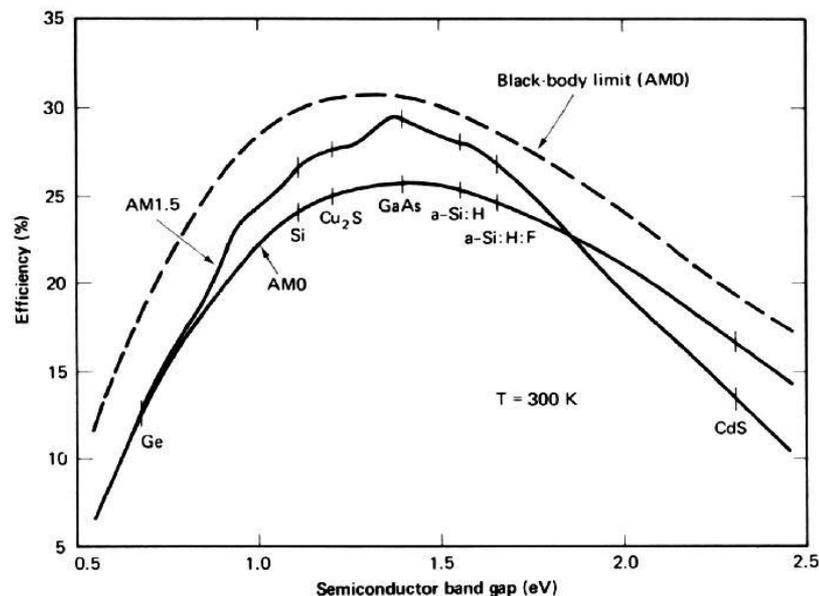
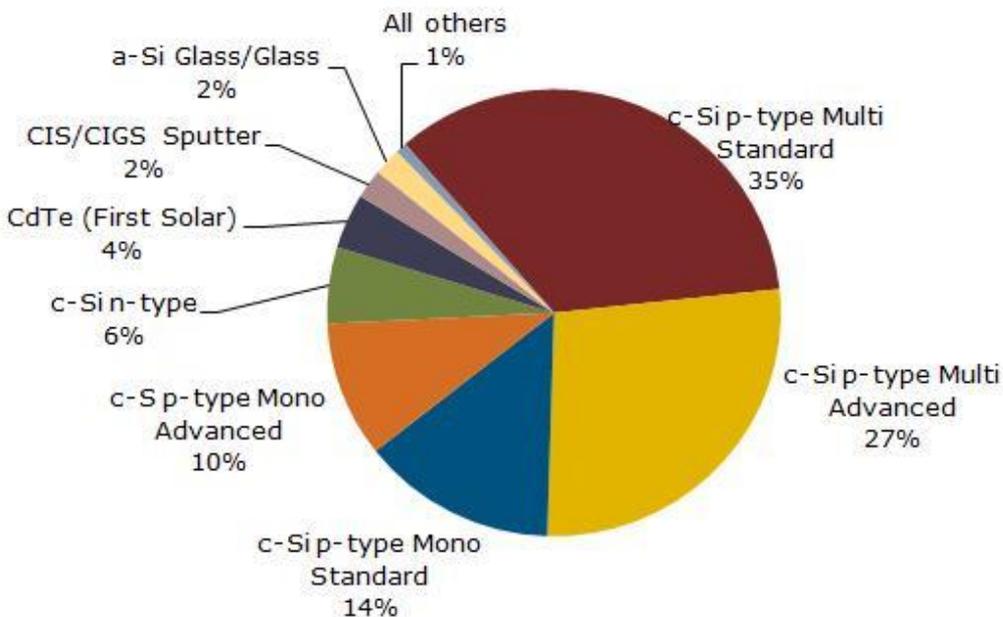


A solar panel farm at the Yamakura Dam reservoir (Japan)

# Сейчас мы находимся в самом начале «солнечной революции»!



# Основной материал - кремний



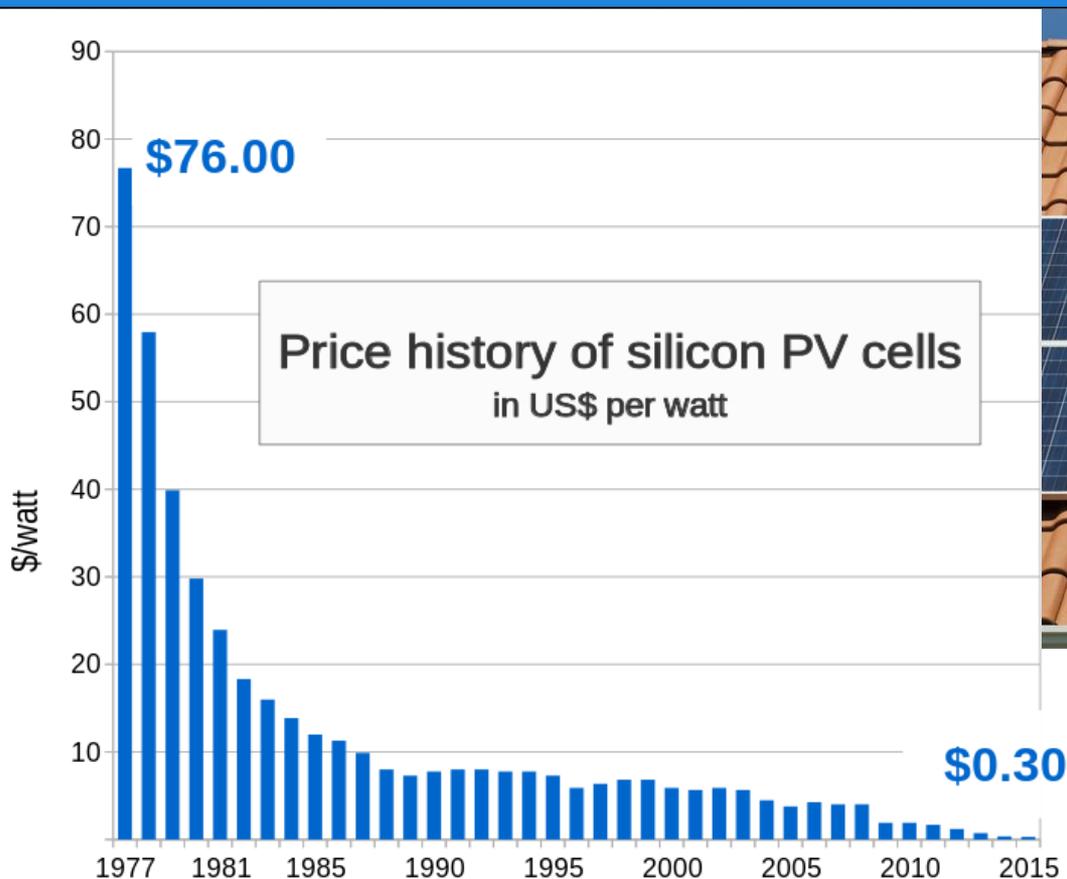
Сейчас солнечные батареи делаются на 93% из Si...

У кремния ширина запрещенной зоны близка к оптимальной, его очень много в природе, он нетоксичен, дешев, позволяет производить солнечные батареи с КПД до 25% и с большим (> 50 лет) сроком службы...

В космосе (у Земли) излучение **AM0=1.37кВт/м<sup>2</sup>**,

На поверхности надо учесть атмосферу. При расчетах принят усредненный стандарт **AM1.5=0.84кВт/м<sup>2</sup>** - на уровне моря и солнце под углом 41.8°

# Основная задача – снизить цену солнечных панелей в пересчете на 1 Вт их мощности.



Source: Bloomberg New Energy Finance & pv.energytrend.com

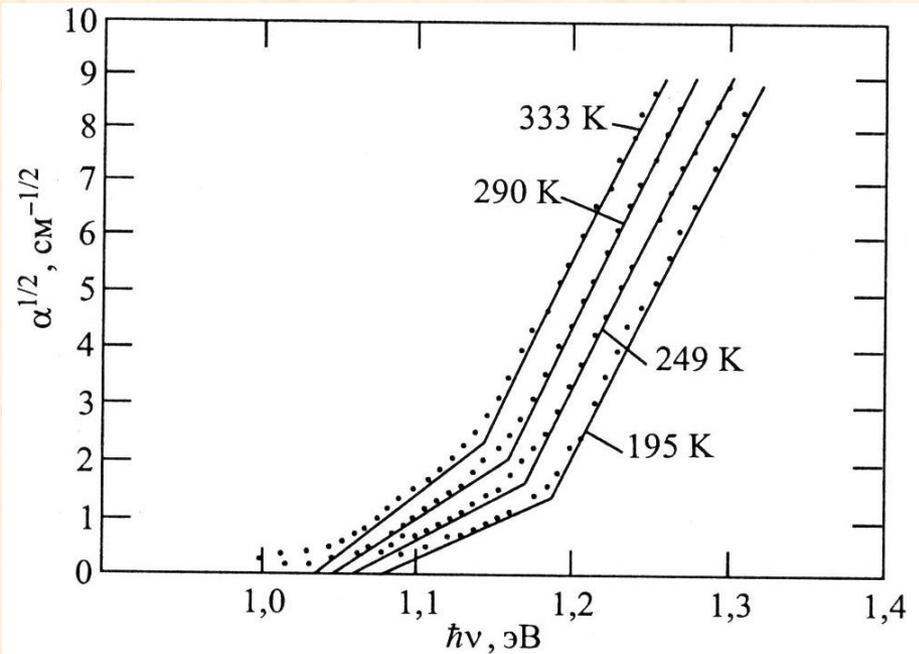
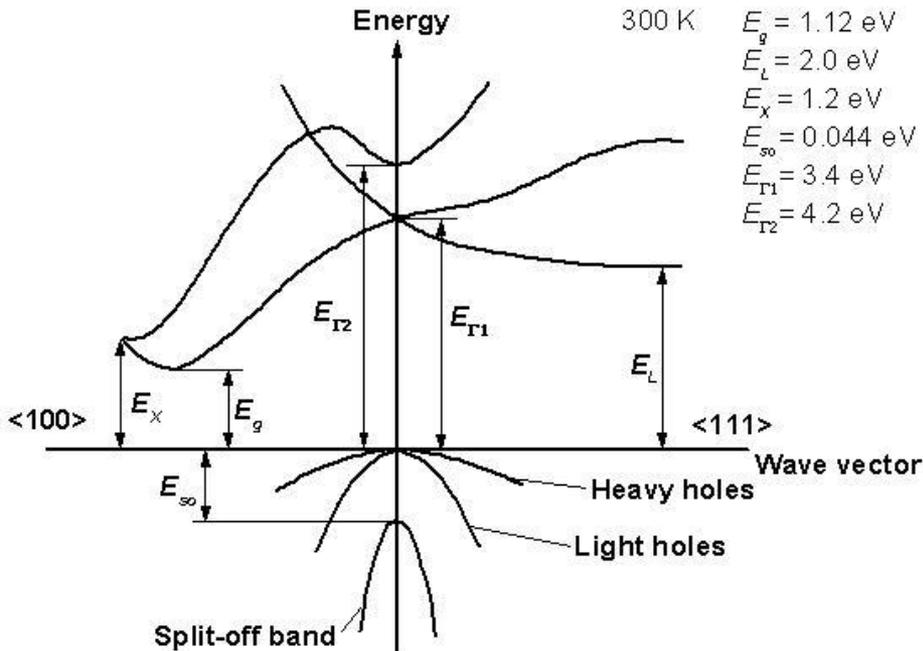


Требуется увеличить отношение:

$$\frac{(\text{КПД} \cdot \text{Срок Службы})}{\text{Себестоимость/м}^2}$$

Основная стратегия – использовать грязный кремний и дешевые технологии производства ваферов, поддерживая высокий КПД за счет «инженерии дефектов»

К сожалению, c-Si solar – cells должны быть довольно толстыми (>20 микрон) из-за не прямой энергетической щели.



## Electronic energy spectrum of c-Si

Dielectric constant=11.7 ;

Lattice constant=5.431 Å

Effective electron masses  $m_l=0.98m_0$ ;

$m_t=0.19m_0$ ;

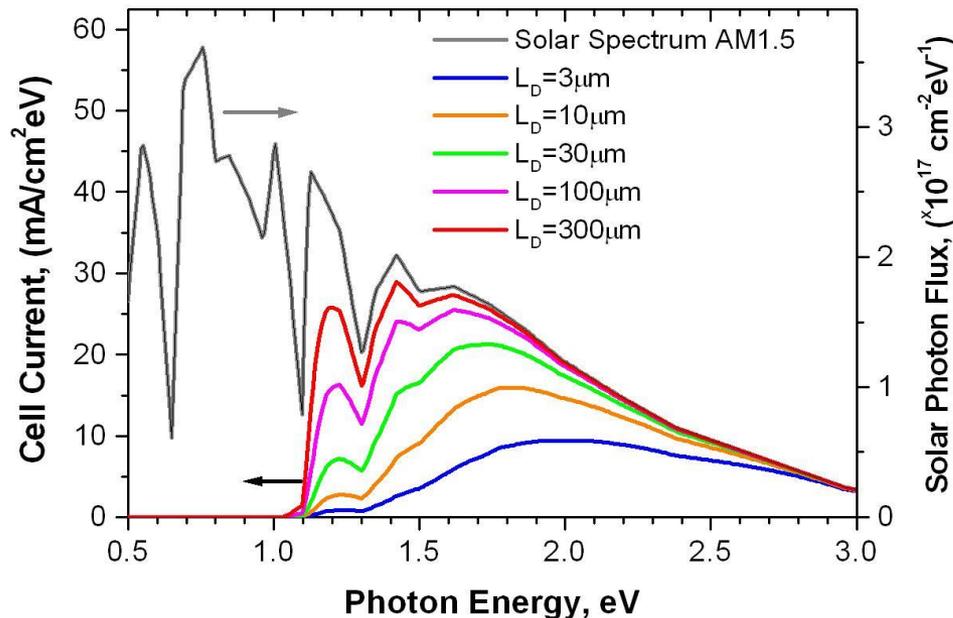
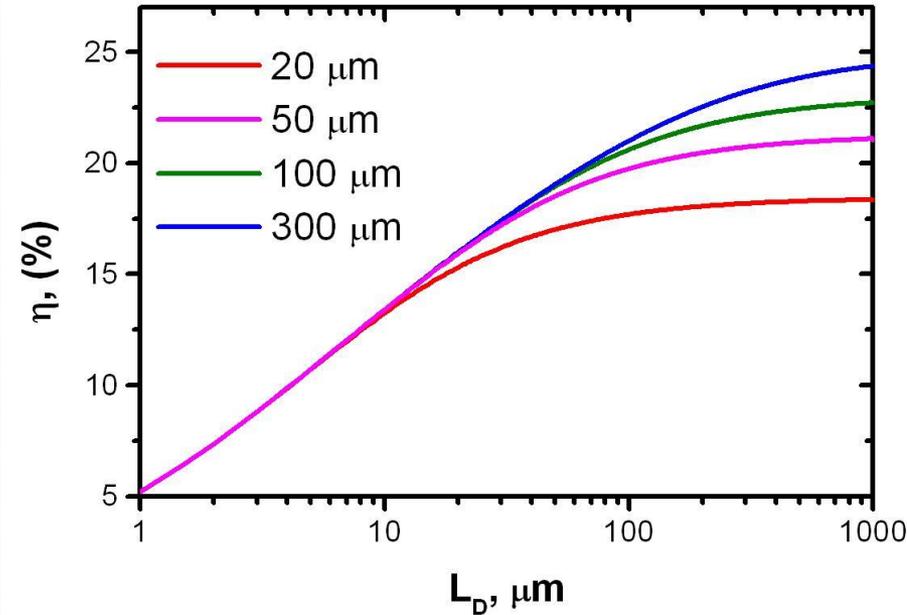
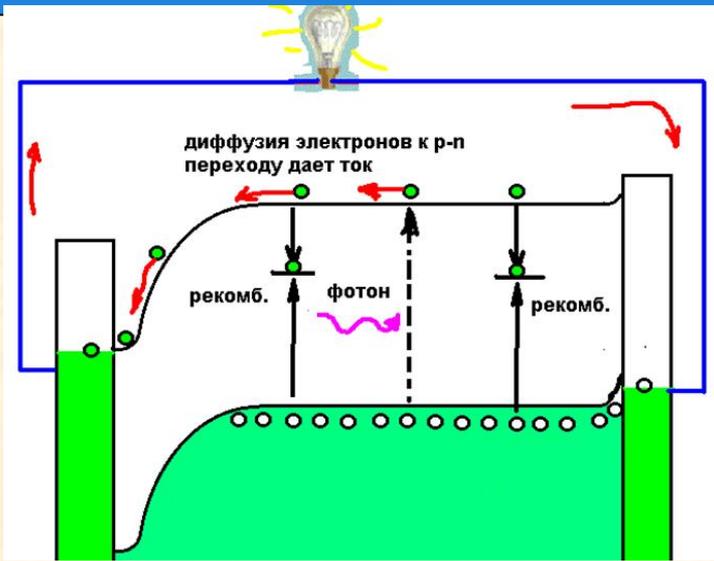
Effective hole masses  $m_h=0.49m_0$ ;

$m_{lp}=0.16m_0$ ;

Advantage : the e-h recombination in clean c-Si is very slow (up to 500ms)

Disadvantage : optical absorption near  $E_g$  is small. It means, solar cells must be relatively thick (>20  $\mu\text{m}$ )

# Длина диффузии фотовозбужденных электронов (или дырок) должна быть больше толщины вафера.



Спектры тока p-Si solar cell толщиной  $d=200\mu\text{m}$  при наземном солнечном освещении (AM1.5), для разных значений длины диффузии электронов  $L_D=(D_e \cdot \tau_e)^{1/2}$   
**Оптимально, когда  $L_D > 2d$**

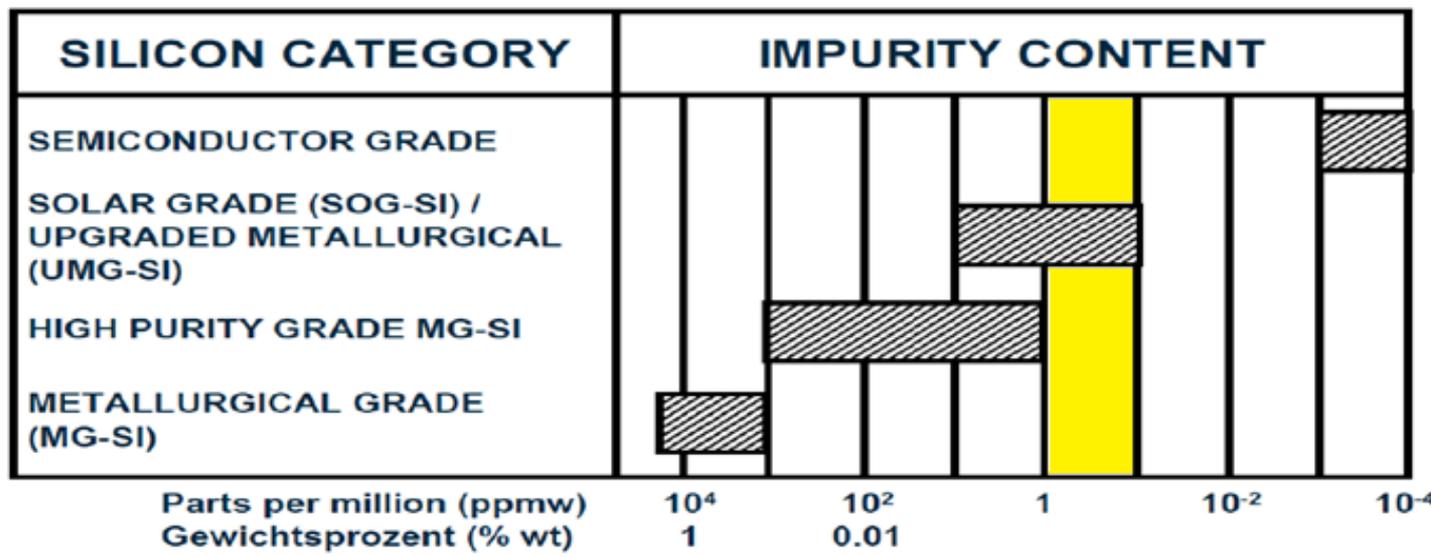
# Как уменьшить себестоимость за Ватт установленной мощности?

- Использовать более дешевый (но более грязный) исходный кремний
- Удешевить изготовление wafer (удешевить выращивание, уменьшить потери при резке)
- Уменьшить толщину ваферов (достаточно иметь 50 $\mu$ m)
- Радикально изменить дизайн (например перейти на тонкие меандры, квази-фракталы и т.д.)
- Но, основное - **поддерживать КПД за счет продвинутой «инженерии дефектов»**

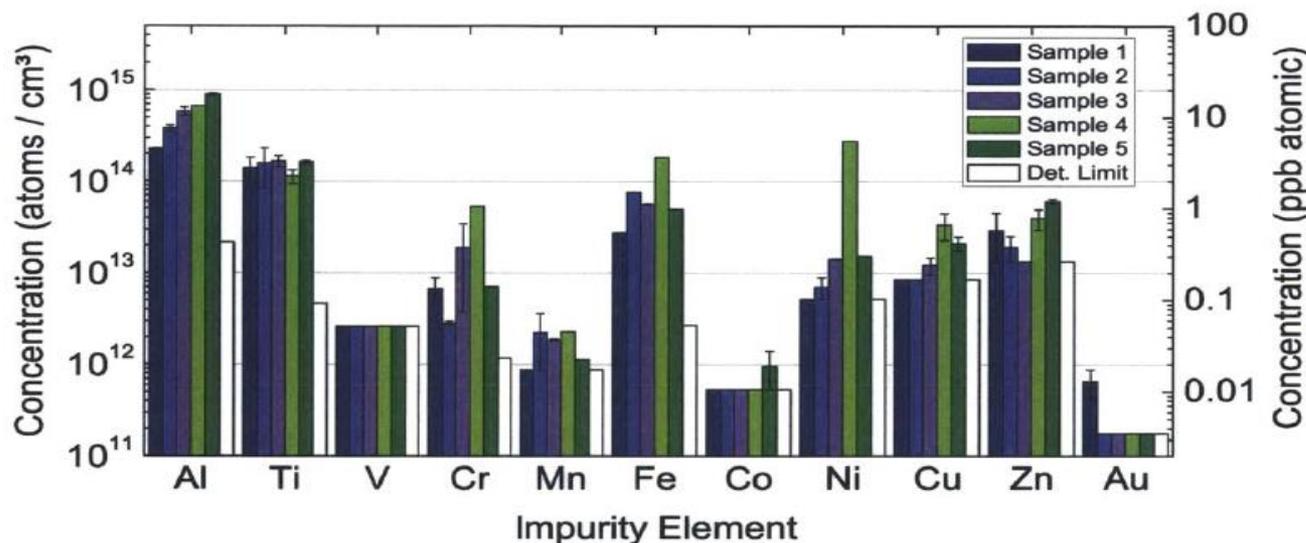
Использовать дешевые поликристаллические ваферы можно лишь благодаря «инженерии дефектов» при изготовлении (wafer -> cell)

Уменьшение расходов на «инженерию дефектов» - тщательная оптимизация тепловых режимов путем использования компьютерных симуляторов

# Идет переход на Solar-Grade и «улучшенный металлургический» кремний

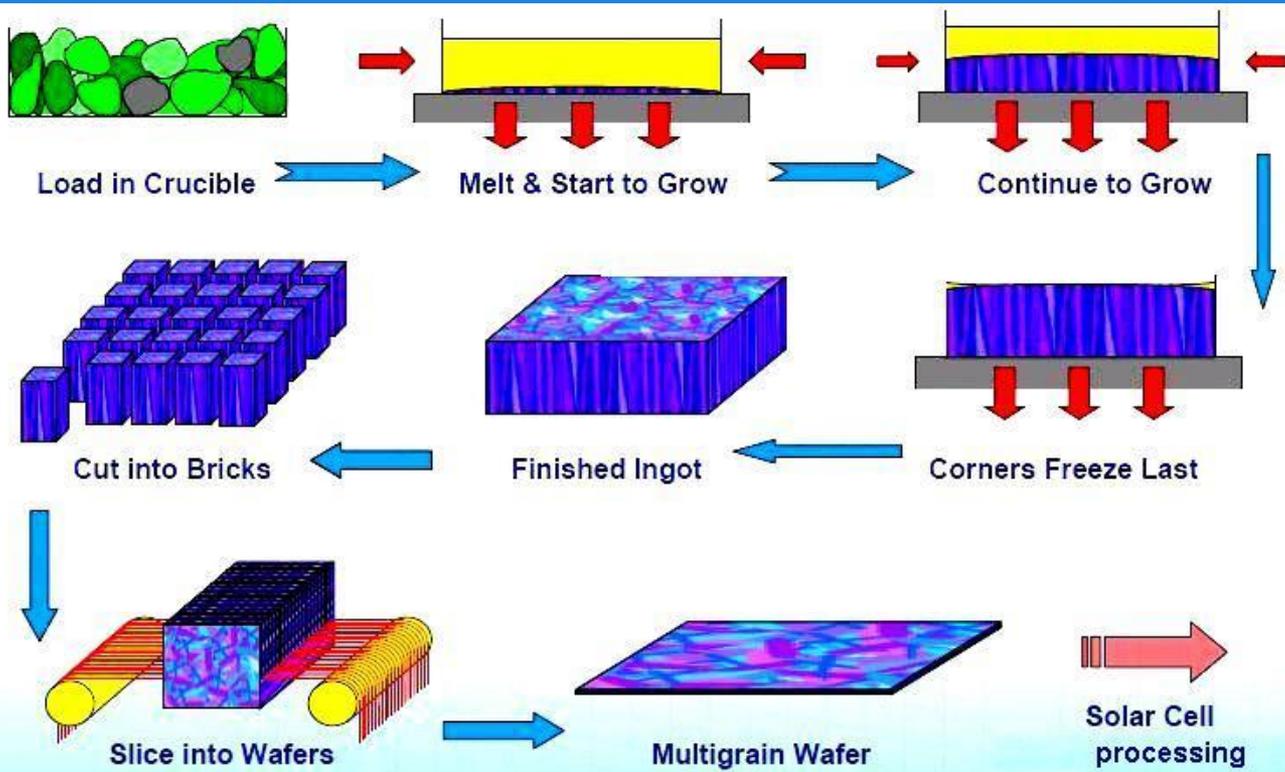


Классификация исходного Si сырья перед casting

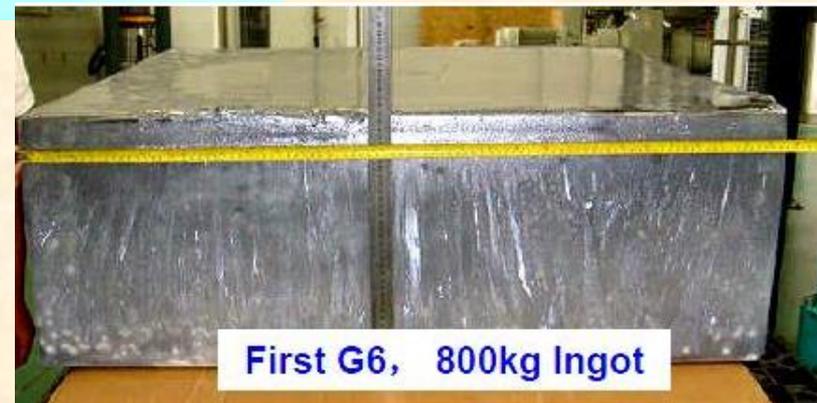


Сейчас типовой готовый mc-Si вафер содержит  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup> ( $\sim 0.1$  ppmw) вредных примесей переходных металлов.

# Современное производство mc-Si wafers – литье (casting) и проволочная резка.



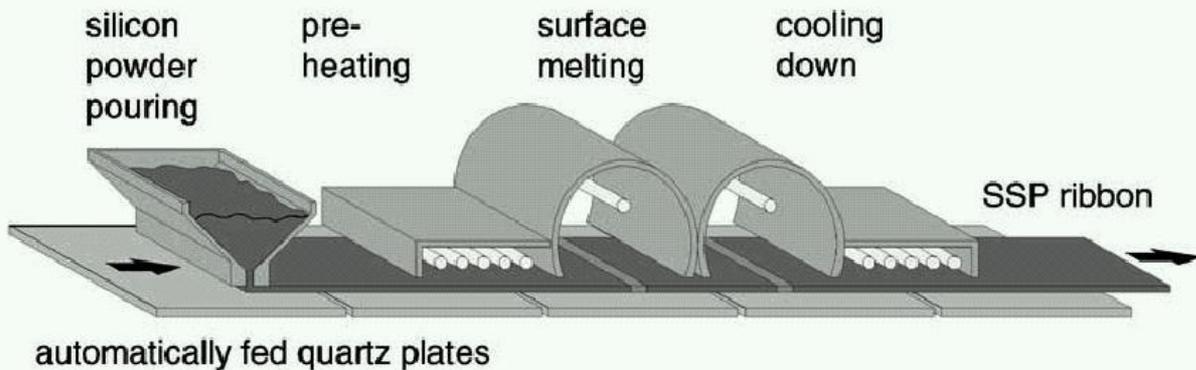
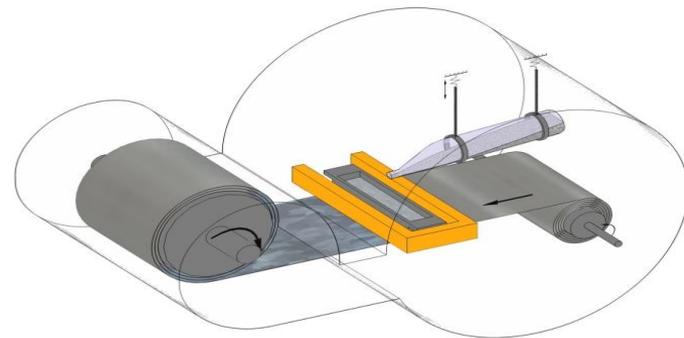
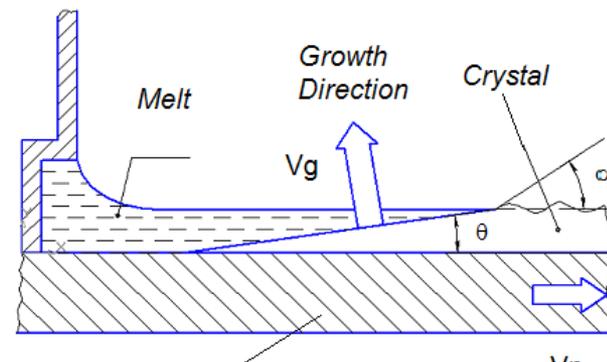
Толщина вафера ~200 $\mu$ m, толщина проволоки ~200 $\mu$ m, >30% кремния – в отходы.



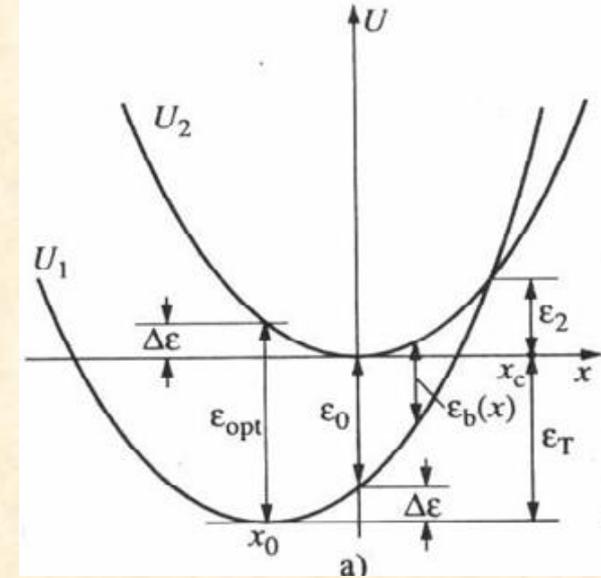
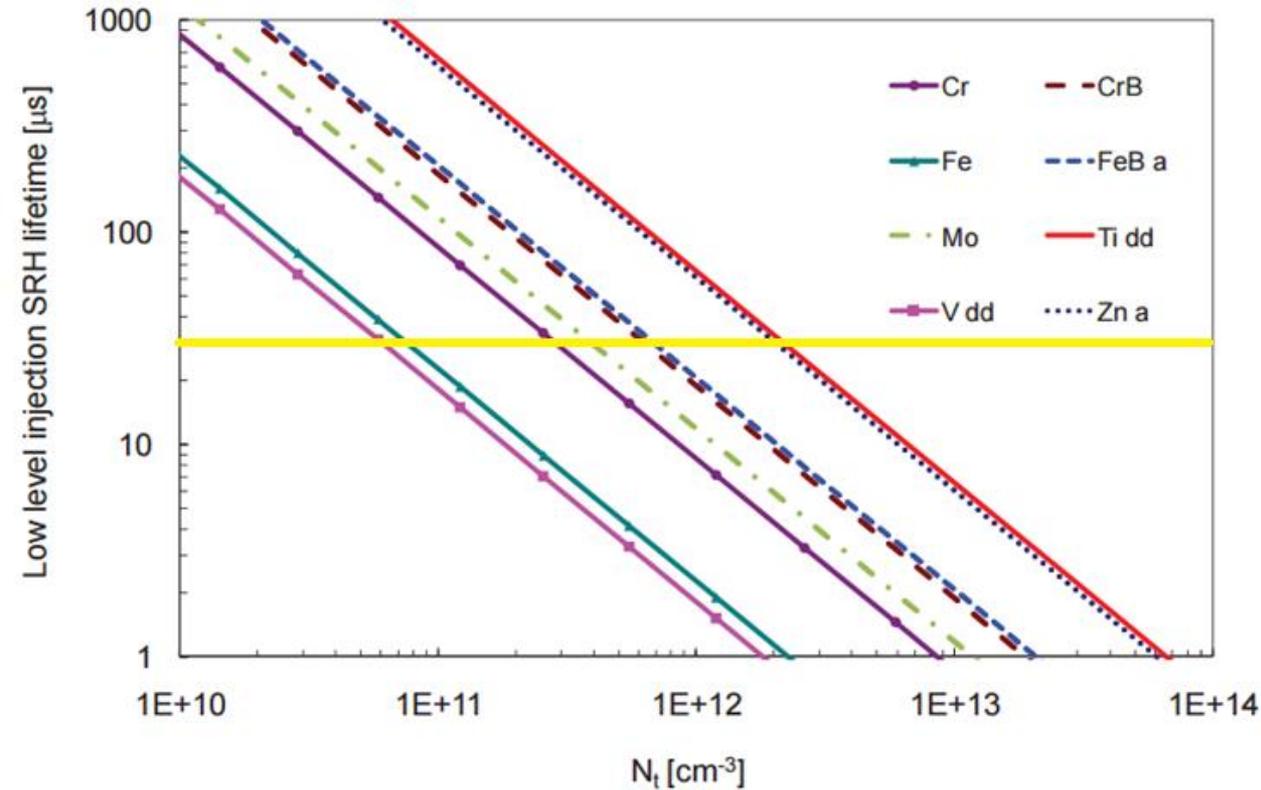
# Постоянно идет поиск более дешевых способов производства пластин $\text{mc-Si}$ (нужна толщина от 50 до 150 $\mu\text{m}$ )

Пробуют наращивать слои поли-Si на дешевые подложки:

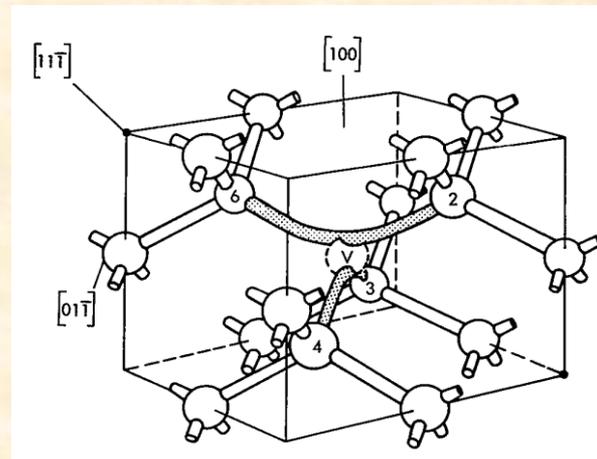
- из расплава на подложку.
- методом CVD (из силана  $\text{SiH}_4$ )
- наносить порошок и проплавливать,
- использовать smart-cut
- монослой c-Si гранул (0.4-0.3 мм), склеенных стеклом.



Проблема в том, что многие дефекты и примеси резко снижают время жизни и длину диффузии фотовозбужденных носителей тока – а значит и к.п.д.!



$\psi^2$  is important !



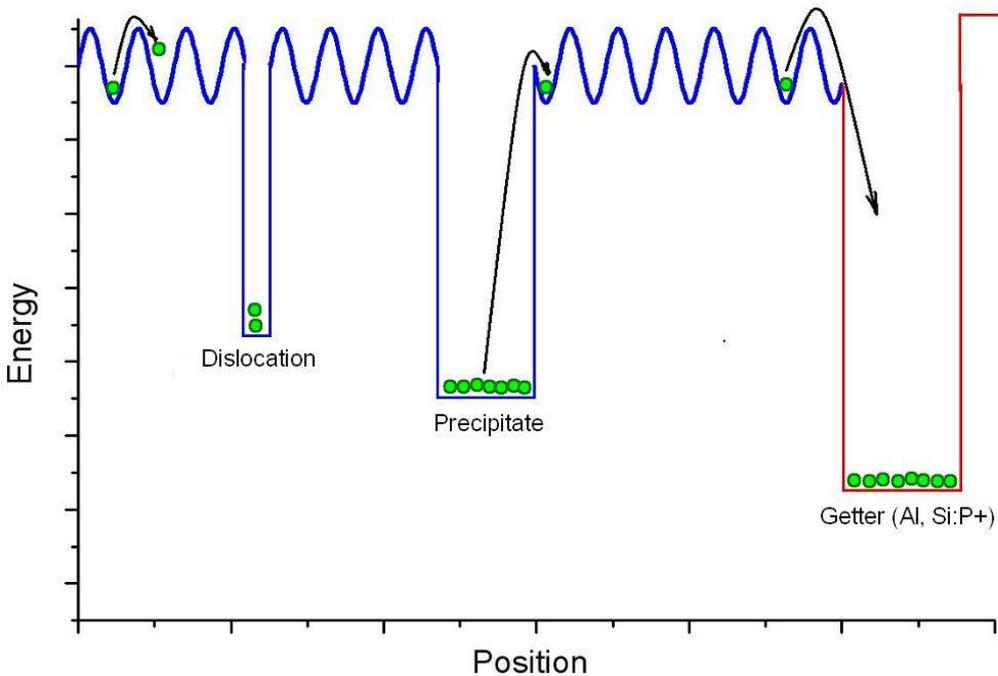
$L_D = (D_e \tau)^{1/2}$ . To have  $L_D > 170 \mu\text{m}$  (20% efficiency) we must have  $\tau > 30 \mu\text{s}$ .

So, we should have  $N_t < 10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  ! **What to do?**

# Типовые приемы «инженерии дефектов», применяемые при изготовления солнечных элементов !

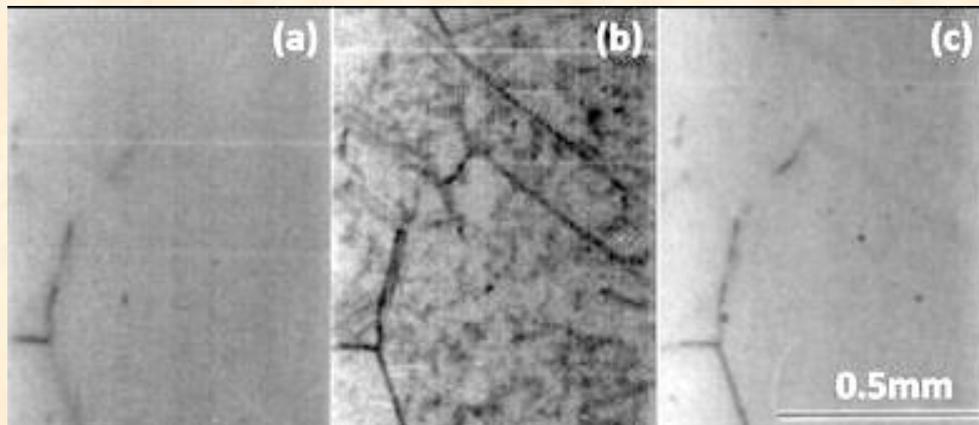
- 1. «Геттерирование»** - собирание опасных атомов переходных металлов в местах где они не опасны...
  - **«segregation gettering»** - за счет большей растворимости примеси в геттере. Не требует пересыщения объема вафера примесью. (Например PDG при формировании p-n-перехода и AlG при формировании обратного p-p+ контакта)
  - **«precipitation gettering»** - происходит при пересыщения объема вафера примесью за счет преимущественного роста precipитатов этой примеси в области геттера (например, BDG при концентрации бора больше его растворимости).
- 2. «Пассивация»** - превращение электрически активных примесей в электрически неактивные комплексы за счет их реакции с другими примесями и дефектами (например, с водородом)
- 3. Собираение атомов примеси в precipитаты такой фазы**, которая малоактивна в рекомбинации. Например,  $\beta\text{-FeSi}_2$  ( $T < 930^\circ\text{C}$ ) – полупроводник – малоактивен, а  $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$  ( $T > 930^\circ\text{C}$ )- металл – очень активен в рекомбинации («внутренний Шотки-контакт»)

# Гетерирование: Оптимизации процессов гетерирования требует серьезных исследований !



## Примитивный подход:

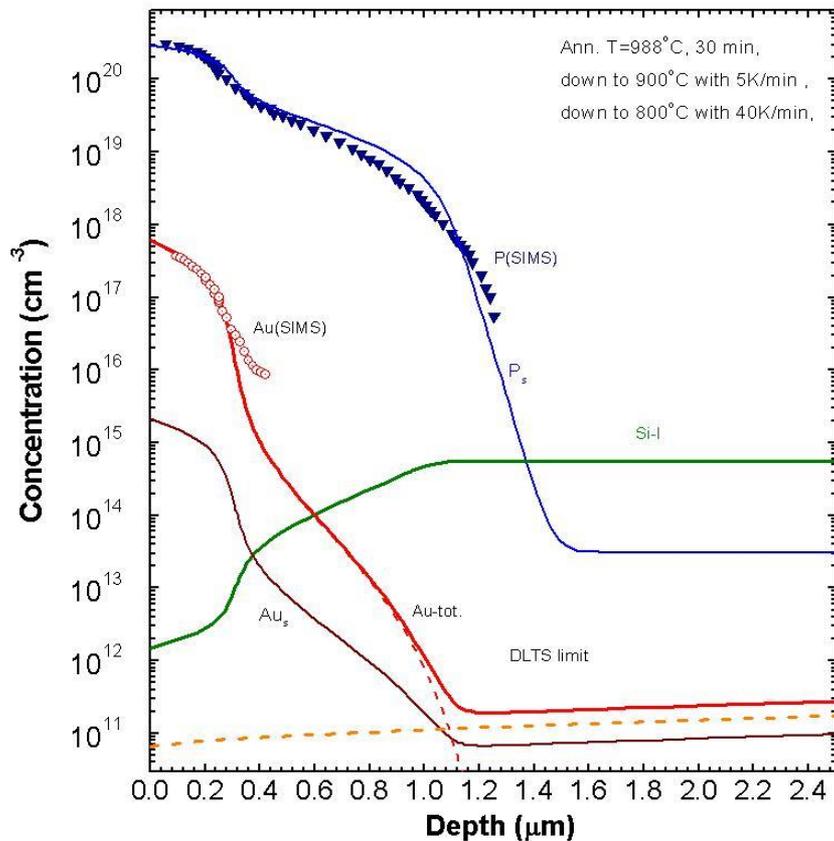
1. Нагреть до очень высокой  $T$  чтобы «испарить» примеси с дислокаций и растворить преципитаты.
  2. Охладить очень медленно чтобы примеси успели продиффундировать в место с минимальной энергией (геттер)
- Но это слишком дорого и результат не всегда хорош!**



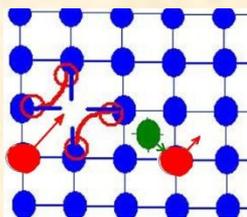
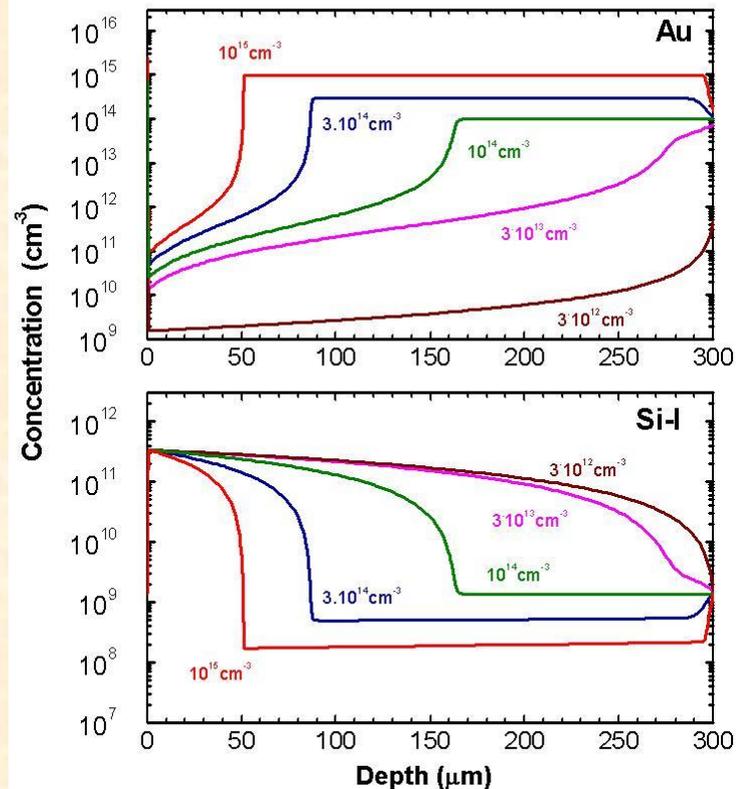
EBIC images of the same part of a wafer  
(a)- as-grown  
(b)- annealed at 1100°C and quenched  
(c)- annealed and slow cooled (10K/min)

Для Si без дислокаций все уже довольно хорошо понято и созданы соответствующие компьютерные симуляторы.

(например [V.Kveder, W.Schroeter, A.Sattler, M.Seibt, *Mat.Sci.&Eng. B71*, 175-181 (2000)])



PDG of Au from the front side depending on  $[Au]_{initial}$   
 $[P]_{surface} = 3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 850C, 1.5h, fast cooling



При PDG геттерирование происходит, в основном, за счет образования комплексов атом металла-фосфор...

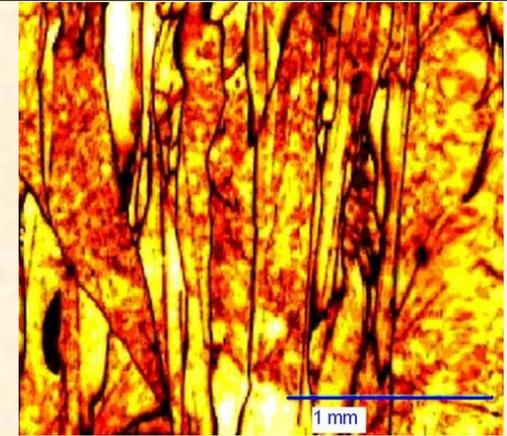
Пересыщение образца Si-I приводит к ускоренной диффузии substitutional атомов примеси, в ряде случаев, к ускорению «испарения» преципитатов и к увеличению эффективного segregation factor S...

Основная разница между c-Si и poly-Si – наличие дислокаций и границ зерен.

Это вызвало большой интерес к исследованию свойств дислокаций.

### Dislocations works as:

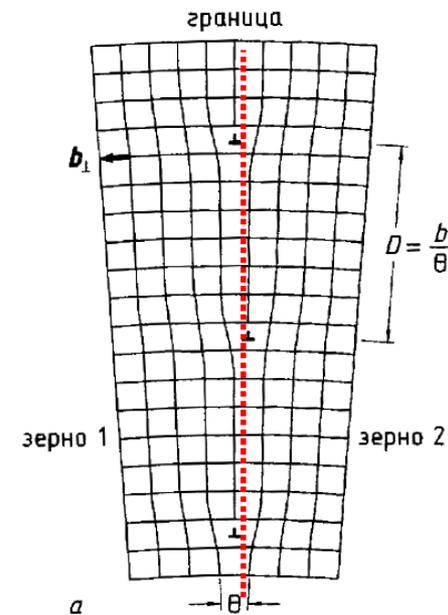
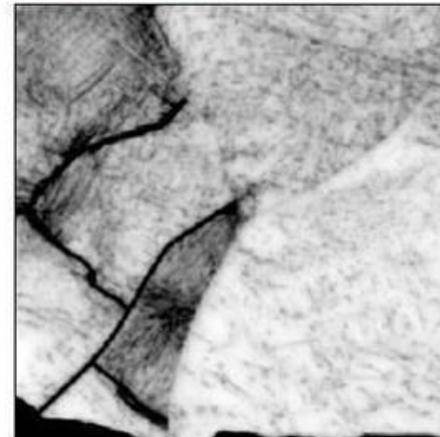
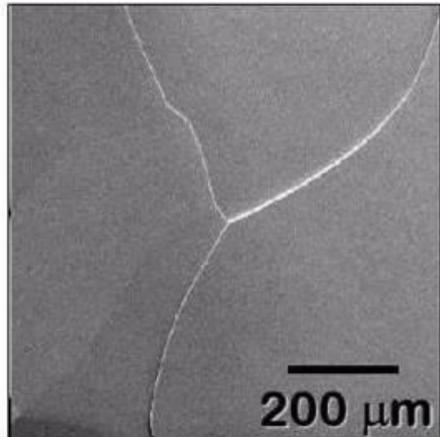
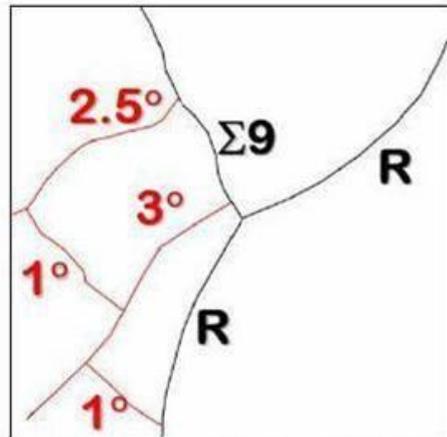
- Electron-holes recombination sites
- Sink for impurities and point defects
- Nucleation sites for impurity precipitation
- Dislocation motion at  $T < 800^\circ\text{C}$  can result in generation of vacancy-related point defects in a slip-plane



**EBSD**

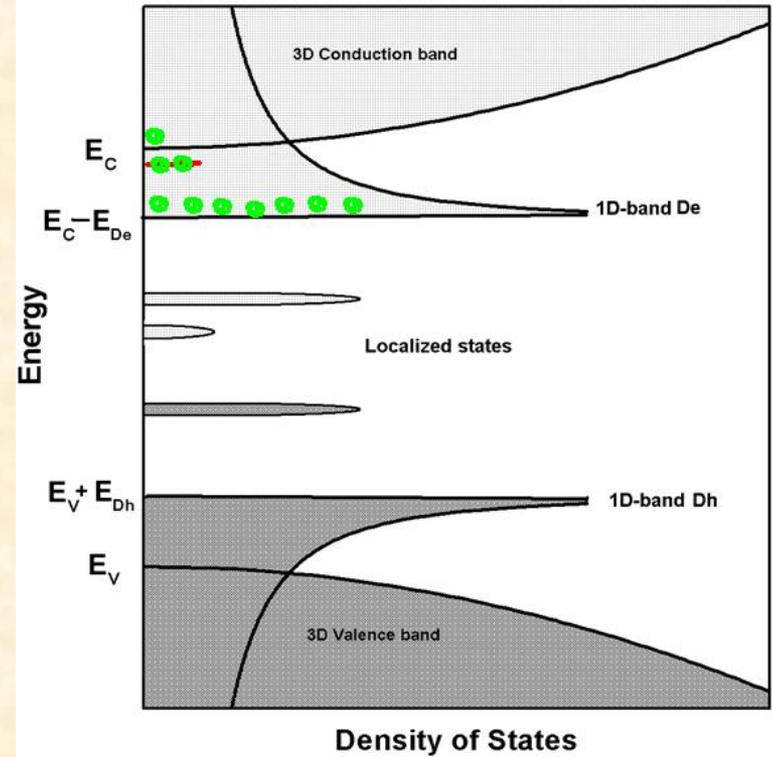
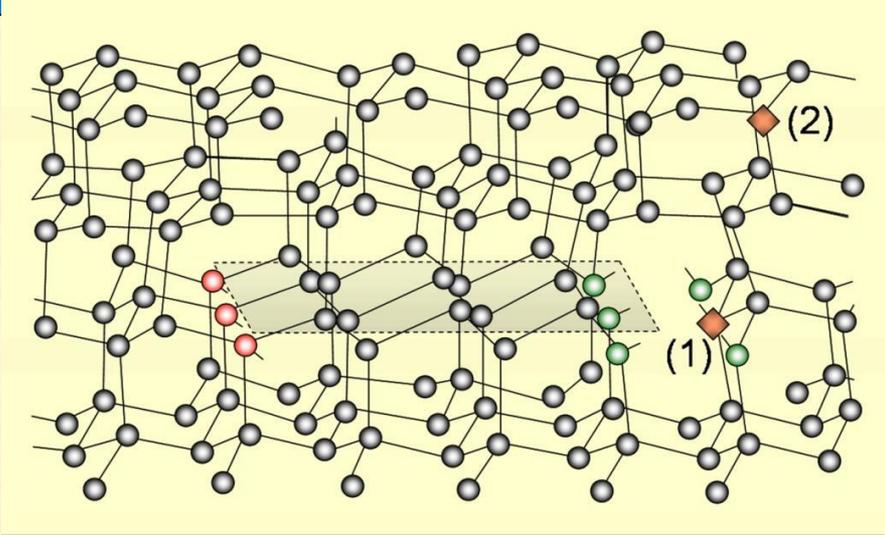
**SE**

**EBIC 100K**



**В рекомбинации активны лишь границы, содержащие дислокации !**

К счастью, и теория и эксперимент говорят, что «чистые» дислокации в Si дают лишь неглубокие (70-80 мЭв) одномерные зоны, не дающие быструю e-h рекомбинацию !

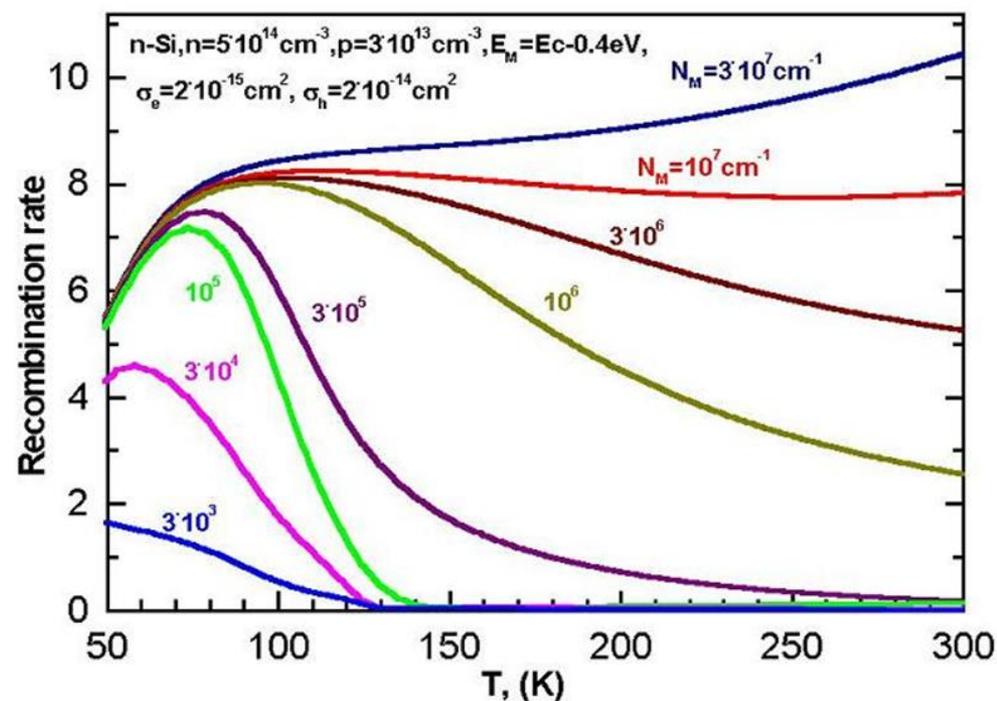
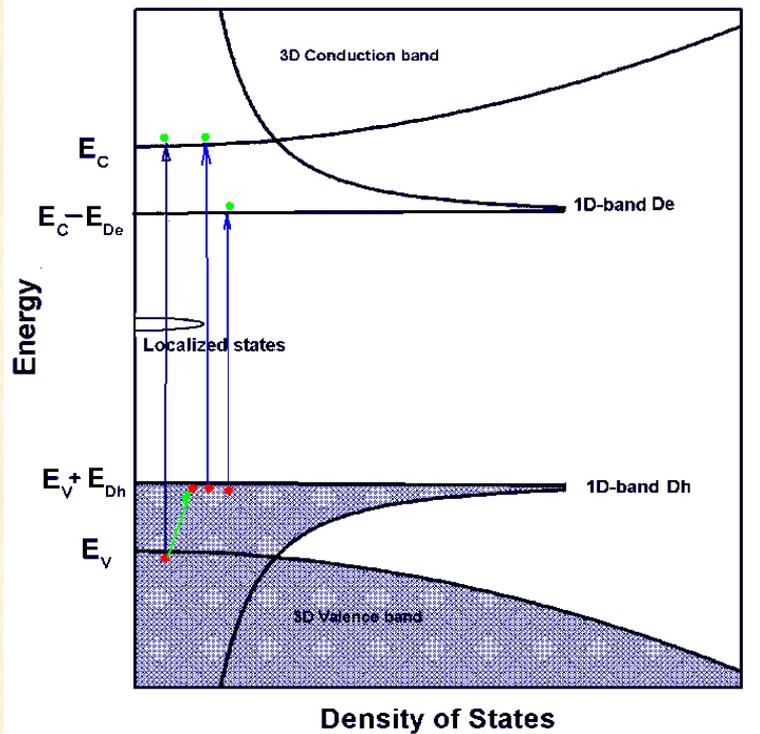


Чистая дислокация имеет две 1D-зоны, отщепленные от  $E_C$  и  $E_V$  слабо влияющие на e-h рекомбинацию

Но некоторые дефекты и примеси, захваченные на дислокацию, дают глубокие локализованные состояния, эффективные в рекомбинации.

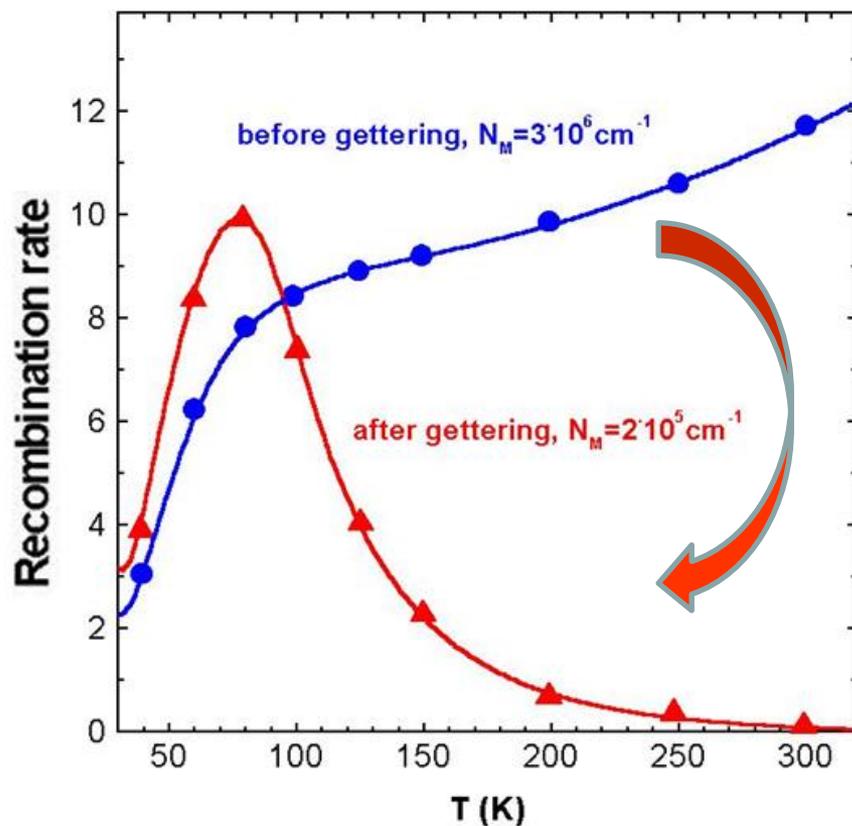
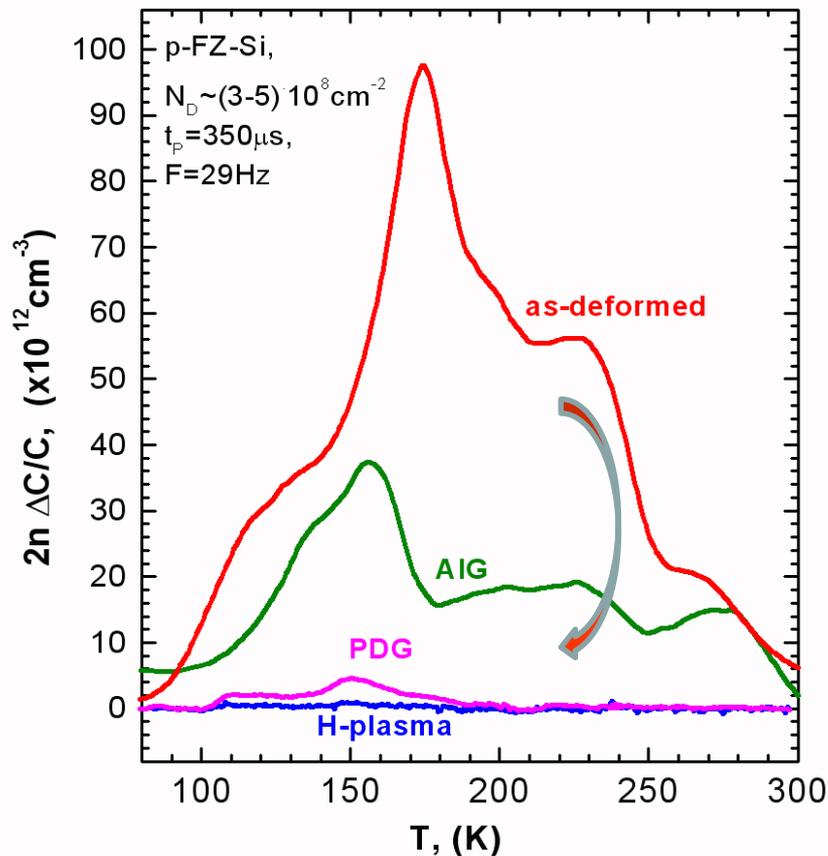
Reconstruction energy gain is of about 0.5 eV/bond

# Вычисления...



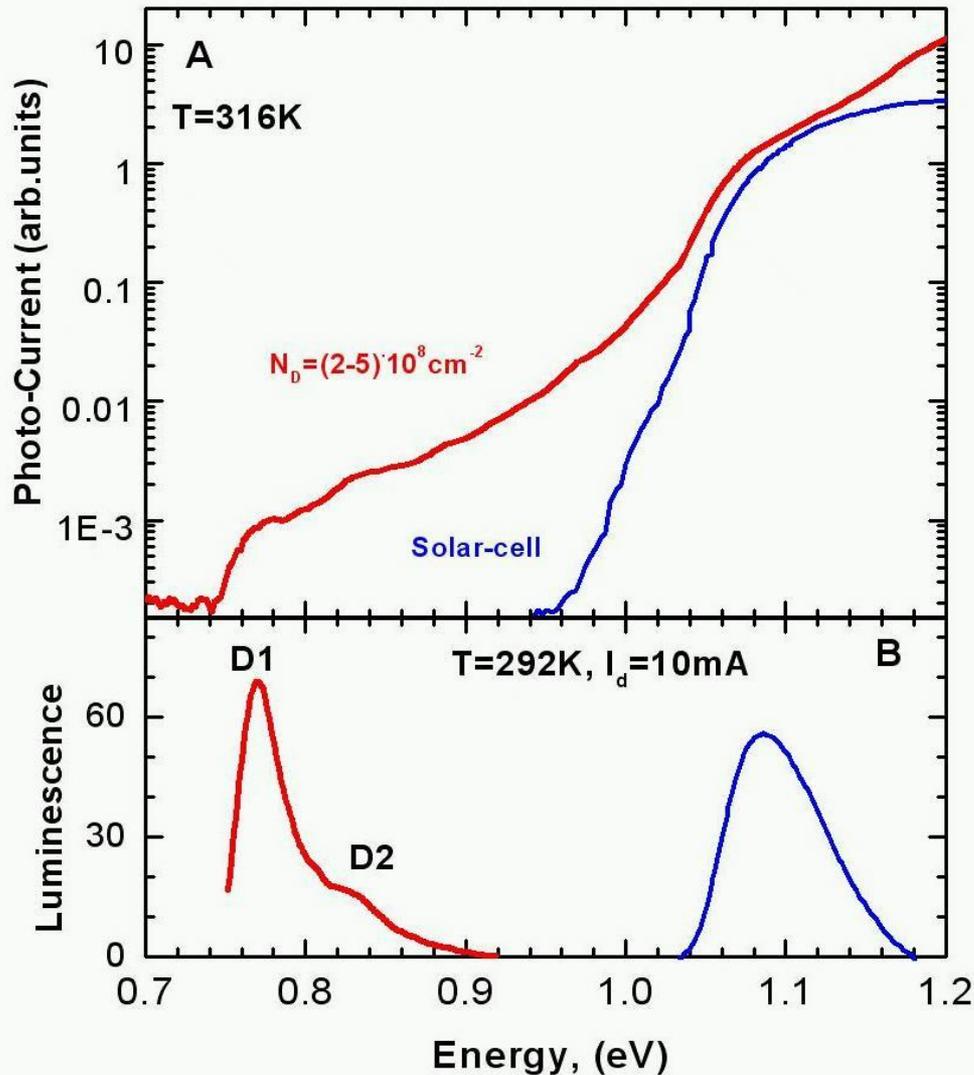
- захват свободных электронов и дырок в 1D-зоны. Влияние дальнодействующего упругого и кулоновского полей очень существенны.
- Их движение вдоль дислокации
- Их захват из 1D-зон на глубокие уровни и рекомбинация.

# Рекомбинация на дислокациях определяется, в основном некоторыми примесями в ядрах дислокаций (например, Ni)

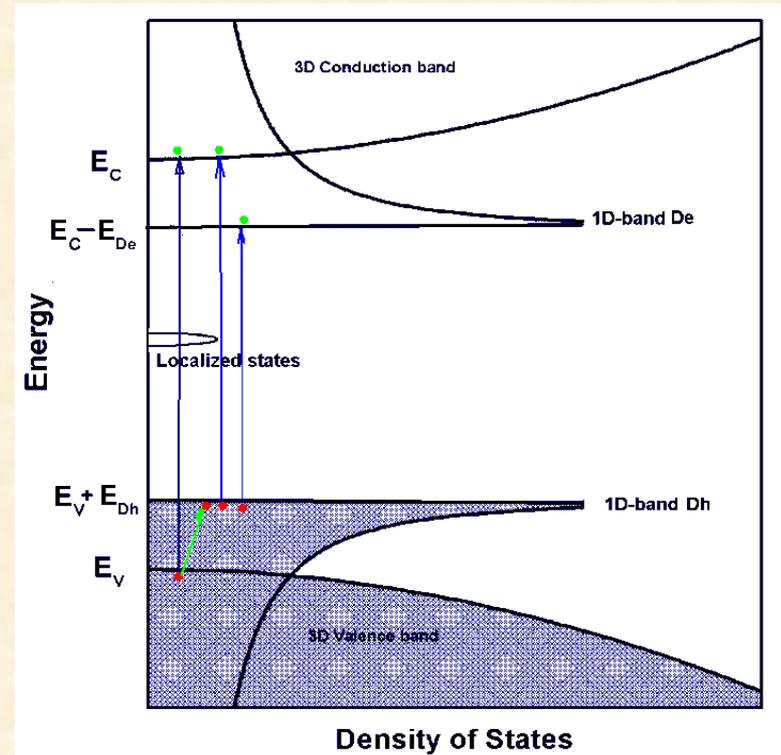


Если дислокации «почистить» геттерированием, они не опасны для солнечных элементов

# Чистые дислокации даже полезны?



[V.Kveder, M.Kittler, in "Advances in Light Emitting Materials" ed. H.Grimmeiss and Monemar, Materials Science Forum 590, 29-56 (2008)]



# Учесть дислокации в «компьютерных симуляторах» пока не удается – много неизвестных параметров... **Требуются фундаментальные исследования...**

**Взаимодействия примесей с дислокациями:**

- **Дальнодействующее взаимодействие с упругим полем ( $E_B \sim 0.4-0.8\text{eV}$ ,  $R \sim 1-2\text{nm}$ )**
- **Химические связи с ядром дислокации ( $E_B$  up to  $2-3\text{eV}$  !,  $R < 0.5\text{nm}$ )**
- **Энергию нуклеации преципитатов примесей на дислокациях меньше чем в объеме. Поэтому в присутствии дислокаций предипитаты примесей предпочитают рождаться на дислокациях.**

**Электронные свойства примесей в ядрах дислокаций могут радикально отличаться от их свойств вдали от дислокаций.**

**Кроме того, движение дислокаций при  $T < 700^\circ\text{C}$  может приводить к генерации точечных дефектов в плоскостях скольжения дислокаций VX – “trail defects”.**

**Требуются исследования:**

- \* реакций примесей с дислокациями,**
- \* электронных свойств примесей на дислокациях,**
- \* генерации дефектов дислокациями при их движении и свойств этих дефектов...**

**Что сейчас и делается...**

**Спасибо за внимание !**

