



Ogólna charakterystyka krzemowych ogniw fotowoltaicznych

M. Macek ^a, A. Drygała ^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Funkcjonalnych
email: madziam20@o2.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów
Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: aleksandra.drygala@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono ogólną charakterystykę krzemowych ogniw fotowoltaicznych: klasyfikację, budowę, zasadę działania oraz technologię wytwarzania.

Abstract: In this work a main characterization of crystalline silicon solar cells, classification, structure, operating principle, and technology are presented.

Słowa kluczowe: fotowoltaika, ogniwa słoneczne, krystaliczne krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, amorficzne krzemowe ogniwa fotowoltaiczne, technologia „Sliver”

1. WSTĘP

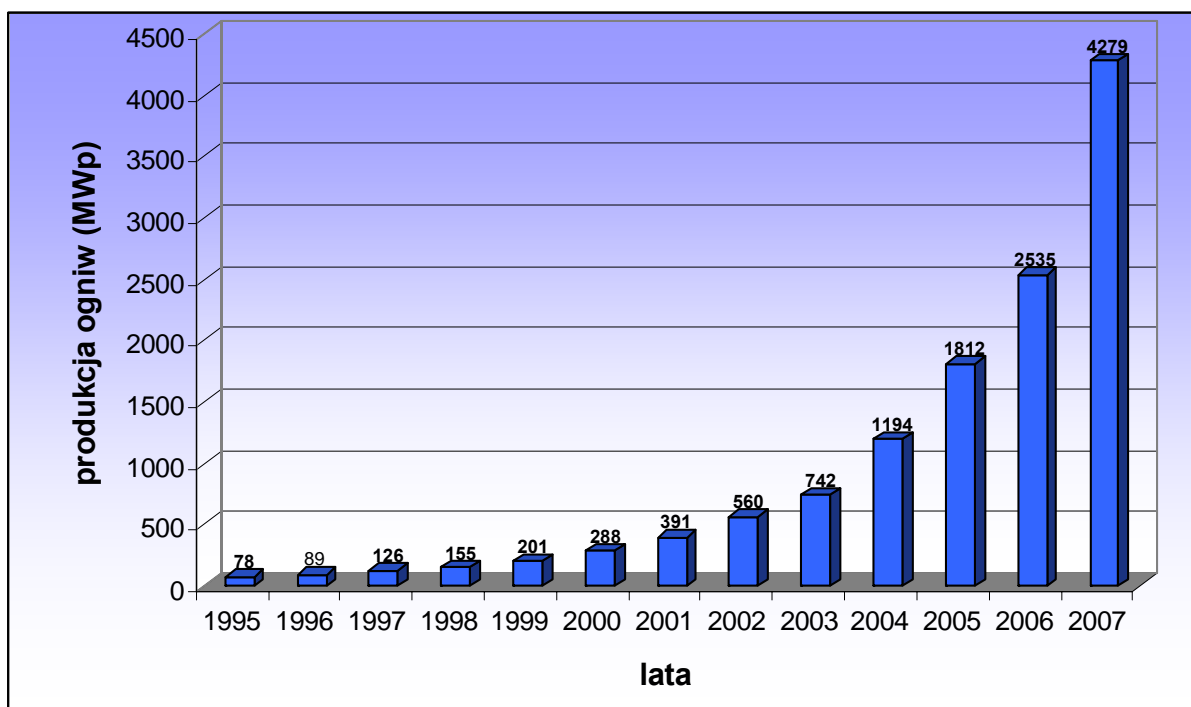
Ogniwo fotowoltaiczne jest elementem półprzewodnikowym, w którym następuje przemiana (konwersja) energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Słowo „fotowoltaiczny” pochodzi od greckich słów: *photos* (światło) i *volt* będącego jednostką siły elektromotorycznej wywołującej w przewodnikach ruch elektronów. Fotowoltaiczny oznacza generujący prąd elektryczny pod wpływem światła [1-3].

Efekt fotowoltaiczny po raz pierwszy został odkryty w 1839 roku przez francuskiego fizyka Edmonda Becquerela podczas badania baterii elektrochemicznej. Stwierdził on, że przy oświetleniu światłem słonecznym elektrody baterii, na jej zaciskach rosło napięcie. Do wytworzenia pierwszego fotoogniwa o sprawności 1% wykorzystującego efekt fotowoltaiczny w 1883 roku użyto płytki selenu z wtopionymi cienkimi drucikami ze złota, tworzącymi złącze niemetale-metal generujące pod wpływem oświetlenia ładunki elektryczne [1, 2, 4].

Najpowszechniej używanym materiałem w produkcji ogniw słonecznych jest krzem. Po raz pierwszy został on wydzielony w 1822r. przez Jonsa Berzeliusa z krzemionki SiO_2 , uważanej wówczas za pierwiastek, przeprowadzając ją kwasem fluorowodorowym w SiF_4 i redukując go potasem. Krzem odgrywa zasadniczą rolę w świecie nieożywionym, ponieważ

krzemionka SiO_2 w różnych odmianach polimorficznych (kwarc, trydymit, krystobalit) oraz minerały krzemiany i glinokrzemiany stanowią większość skał tworzących skorupę ziemską [1, 2].

Przemysł związany z fotowoltaiką jest jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się gałęzi przemysłu. Światową produkcję ogniw słonecznych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Światowa produkcja ogniw fotowoltaicznych [4]

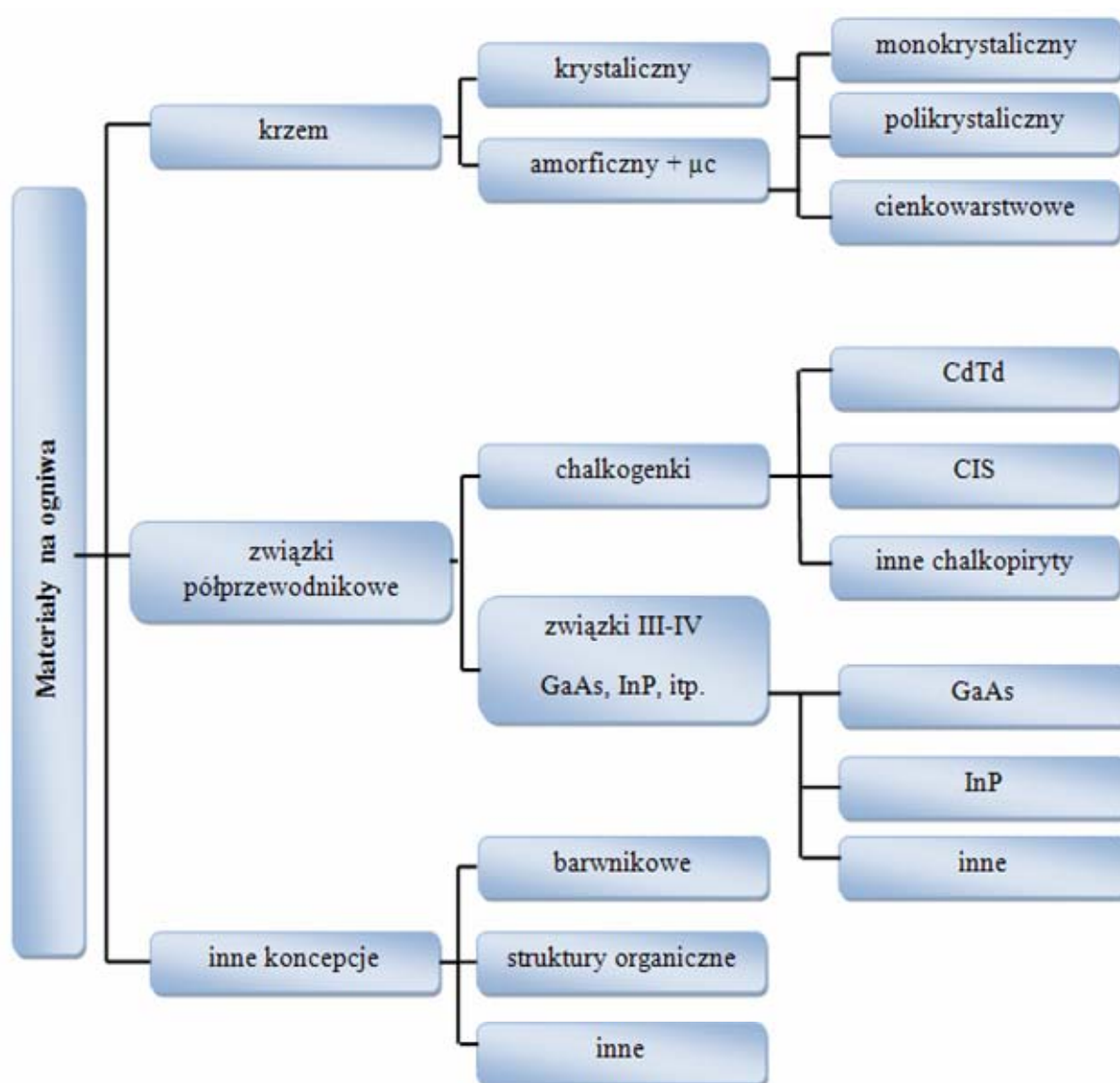
2. KLASYFIKACJA OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

W ostatnich latach obserwuje się znaczny rozwój technologii ogniw słonecznych. Do ich wytwarzania wykorzystuje się wiele materiałów półprzewodnikowych. Najwyższy poziom rozwoju osiągnęły technologie oparte na krzemie polikrystalicznym i monokrystalicznym. Spośród nich najwyższą sprawność uzyskują ogniwa fotowoltaiczne wykonane na bazie krzemu monokrystalicznego jednak są one najdroższe. Rysunek 2 przedstawia główne grupy materiałów odgrywających dzisiaj rolę w rozwoju produkcji ogniw słonecznych. Ciągłe trwają prace nad poszukiwaniem nowych, lepszych, tańszych materiałów, jak również technologii produkcji, która pozwoli ograniczyć zużycie materiału w produkcji ogniw fotowoltaicznych [1].

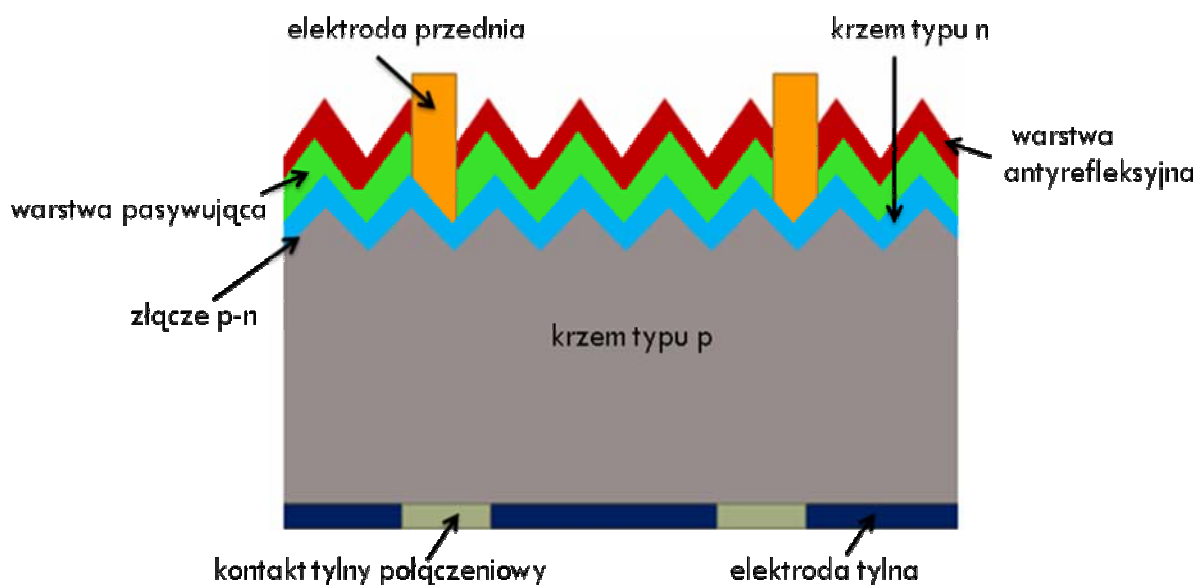
3. BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

W cienkiej warstwie powierzchniowej płytki krzemowej typu p wyciętej z monokrystalicznego walca wytwarza się przez dyfuzję fosforu obszar typu n. Uzyskuje się

w ten sposób złącze p-n na głębokości rzędu 1 μm . Zadaniem elektrod znajdujących się na przedniej i tylnej powierzchni ogniwa jest odprowadzanie ładunku elektrycznego. Elektroda tylna pokrywa prawie całą powierzchnię, natomiast przednia ma kształt w jak najmniejszym stopniu przysłaniający powierzchnię czynną ogniwa i jednocześnie zapewniający dobre odprowadzenie ładunku elektrycznego. Powierzchnia przednia poddawana jest teksturowaniu i pokrywana warstwą antyrefleksyjną (np. azotkiem krzemu), aby zwiększyć współczynnik absorpcji promieniowania słonecznego [1-3, 5-8]. Część ogniwa, na którą pada promieniowanie słoneczne, jest chroniona przed wpływem [1, 2]. Część ogniwa, na którą pada promieniowanie słoneczne, jest chroniona przed wpływem korozji i kurzu dodatkową cienką i przezroczystą osłoną szklaną [1, 2]. Na rysunku 3 przedstawiono budowę krzemowego ogniwa słonecznego.

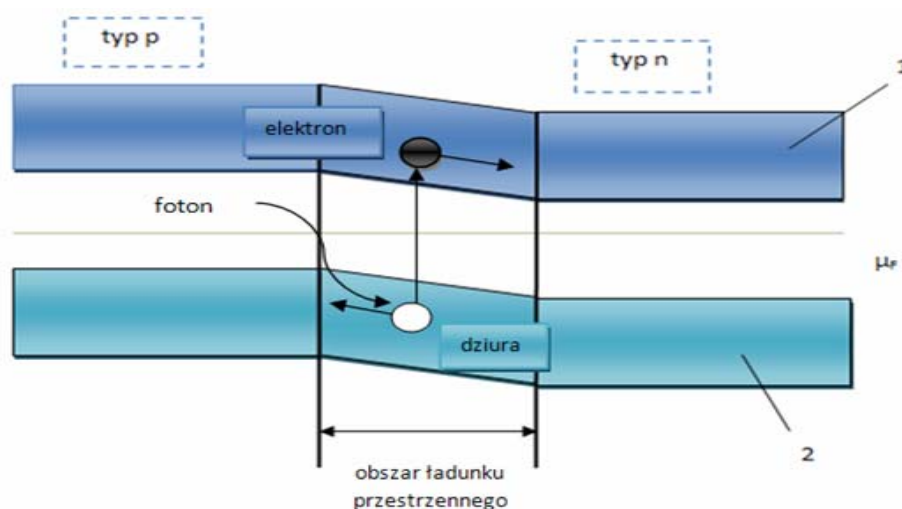


Rys. 2. Klasyfikacja ogniw słonecznych [1]



Rys. 3. Budowa ogniwa słonecznego [2, 3, 5-8]

Jeżeli ogniwo słoneczne zostanie wystawione na promieniowanie słoneczne zajdą w nim procesy zwane efektem fotowoltaicznym. Zaabsorbowane fotony promieniowania słonecznego generują w nim pary nośników prądu elektron - dziura. Nośniki te dyfundują w stronę obszaru złącza, gdzie pod wpływem istniejącego pola elektrycznego zostają rozseparowane, tzn. elektron przechodzi z obszaru typu **p** do obszaru typu **n** i odwrotnie, dziura z obszaru typu **n** przechodzi do obszaru typu **p** (rys. 4). W ten sposób obie strefy nie są już neutralne elektrycznie, zawierają one bowiem nadmiar nośników większościowych, które zostały w nich uwolnione pod wpływem promieniowania lub przechodzą z drugiego obszaru. Proces ten powoduje powstanie w złączu i po obu stronach płytki różnicy potencjałów zwanej napięciem fotowoltaicznym. Po połączeniu obu stron złącza i płytki przewodnikiem następuje uporządkowany ruch ładunków elektrycznych - przepływ prądu elektrycznego [2, 3, 5-8].

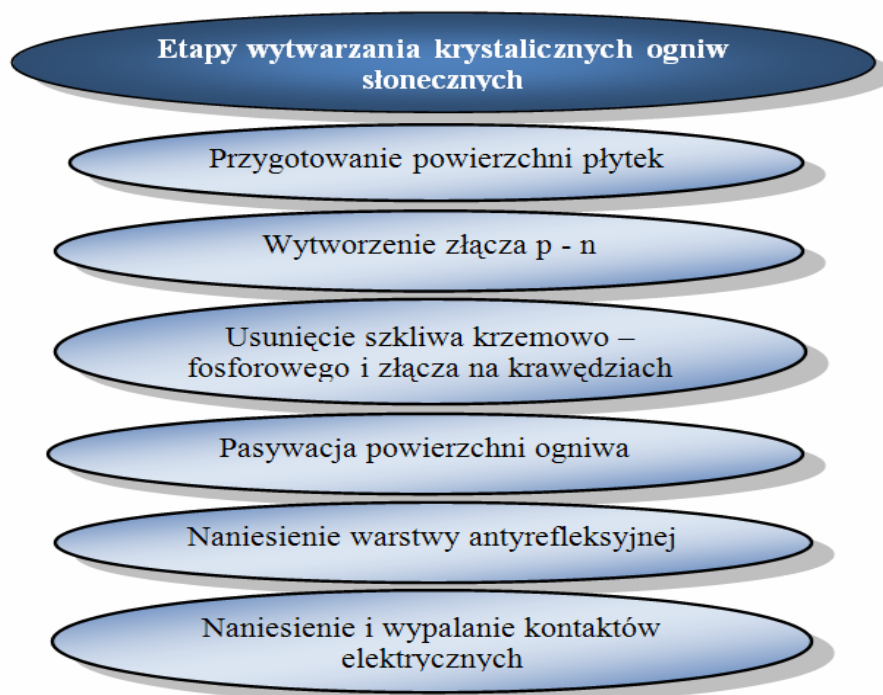


Rys. 4. Schemat efektu fotowoltaicznego: 1 - pasmo przewodnictwa, 2- pasmo walencyjne [5]

4. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA KRZEMOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH

4.1. Technologia wytwarzania krystalicznych krzemowych ogniw słonecznych

Krystaliczne krzemowe ogniwa fotowoltaiczne dzielą się na polikrystaliczne i monokrystaliczne [2, 5]. Płytki z krzemu polikrystalicznego są tańsze, jednak sprawność uzyskanych z nich ogniw jest niższa. Rysunek 5 przedstawia etapy wytwarzania krystalicznych krzemowych ogniw słonecznych.



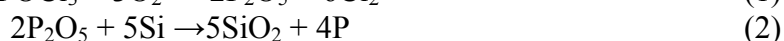
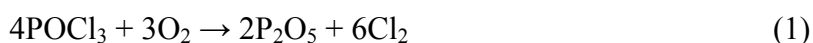
Rys. 5. Technologia wytwarzania krystalicznych krzemowych ogniw fotowoltaicznych [9-11]

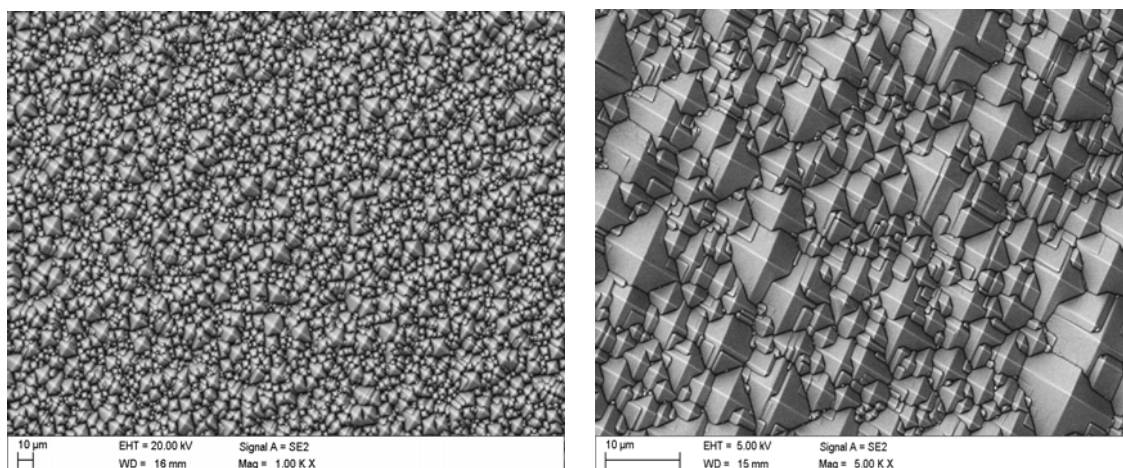
Przygotowanie powierzchni płytek

Powierzchnie płytek krzemowych są odtłuszczane, czyszczone i polerowane (mechanicznie lub chemicznie). W celu zmniejszenia odbicia promieniowania słonecznego wykonuje się teksturowanie, w wyniku którego na powierzchni płytek o orientacji krystalograficznej (100) wytwarza się piramidalną strukturę (rys. 6), którą otrzymuje się poprzez zanurzenie w 40 % roztworze KOH w temperaturze ok. 80°C [9-11].

Wytworzenie złącza p – n

Złącze p - n najczęściej wytwarzane jest metodą dyfuzji domieszki donorowej do płytki bazowej (typu p). W procesie tym zazwyczaj stosuje się trójtlenochlorek fosforu (POCl₃) jako źródło domieszki, N₂ jako gaz nośny i ochronny oraz O₂ jako gaz reakcyjny. Dyfuzja przebiega w piecu reakcyjnym w temperaturze ok. 800°C według następującej reakcji chemicznej [12]:





Rys. 6. Topografia teksturowanej powierzchni krzemu monokrystalicznego o orientacji krystalograficznej (100)

Usunięcie szkliwa krzemowo – fosforowego i złącza na krawędziach ogniwa

W wyniku dyfuzji podczas wytwarzania złącza p – n na powierzchni płytek krzemowych powstaje szkliwo krzemowo – fosforowe, które musi zostać usunięte na przykład przez zanurzenie w kwasie fluorowodorowym HF. Usunięcie złącza z krawędzi płytek odbywa się przez kąpiel w roztworze $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HF}$ [9-11].

Pasywacja powierzchni ogniwa

Pasywacja powierzchni krzemu znacznie zmniejsza prędkość rekombinacji powierzchniowej. Krzem można pasywować warstwą SiO_2 , która powstaje wskutek utleniania jego powierzchni. Cienką warstwę dwutlenku krzemu o kontrolowanej grubości można otrzymać poprzez wygrzewanie płytki krzemowej w strumieniu gazu obojętnego (np. azot) z dodatkiem suchego tlenu [9-11].

Naniesienie warstwy antyrefleksyjnej

Krzem odbija od 33-54% promieniowania słonecznego od swojej powierzchni [4]. W celu zmniejszenia odbicia światła na powierzchnię płytki nanosi się warstwę antyrefleksyjną (z ang. AntiReflection Coating) np. TiO_2 , SiO , SiO_2 , Si_4N_4 , a także ZnS/MgF_2 , czy Ta_2O_5 . Niektóre z wymienionych materiałów również pasywują powierzchnię krzemu, a także chronią ogniwo przed korozją atmosferyczną. Warstwę tlenkową osadza się przez: rozpylenie katodowe, naparowanie w próżni, napylenie roztworu, drukowanie [2, 6].

Naniesienie i wypalenie kontaktów elektrycznych

Najczęstszą metodą nanoszenia metalowych kontaktów elektrycznych jest metoda sitodruku z wykorzystaniem między innymi takich materiałów jak: pasta srebrna, aluminiowa lub miedziana. Wypalanie kontaktów zachodzi w temperaturze ok. 800°C . Podczas wytwarzania elektrody tylnej aluminium dyfunduje do krzemu, tworząc ciekłą warstwę p^+ [9-11].

Warstwy metaliczne w ogniwie powinny mieć następujące własności [2, 7]:

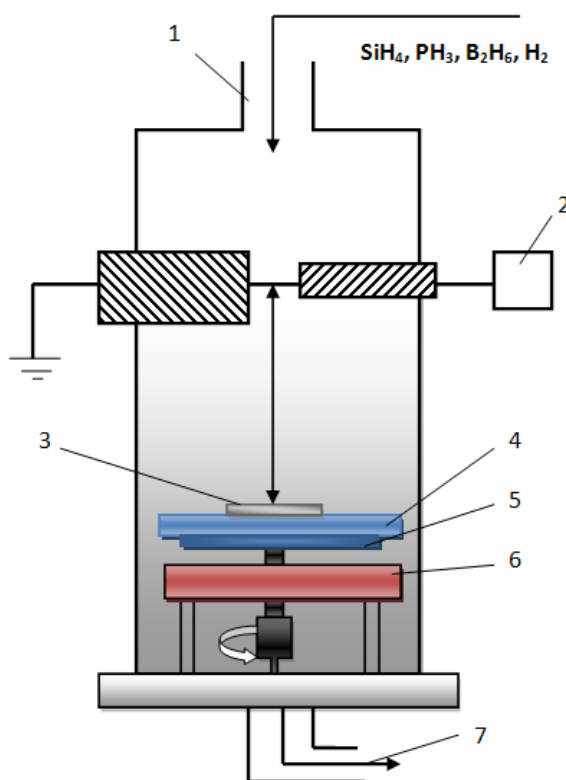
- omowe kontakty z krzemem,
- małą rezystywność kontaktową,
- dobrą przyczepność do powierzchni krzemu.

4.2. Technologia wytwarzania amorficznych ogniw fotowoltaicznych

Produkcja ogniw słonecznych z krzemu amorficznego różni się od produkcji ogniw z krzemu krystalicznego. Cienkie warstwy a-Si:H otrzymuje się następującymi metodami [3, 6, 8]:

- techniką rozkładu silanu SiH_4 w wyładowaniu jarzeniowym;
- techniką rozkładu dwusilanu Si_2H_2 w wyładowaniu jarzeniowym;
- techniką rozkładu gazowego związku krzemowego za pomocą nadfioletowego światła z lampy rtęciowej;
- techniką rozpylenia krzemu i dyfuzji wodoru.

Pierwsza wymieniona metoda jest najbardziej rozpowszechniona (rys. 7). Polega ona na rozkładzie gazów (SiH_4 lub mieszaniny SiH_4 z gazami domieszkującymi zawierającymi np. fosfor i bor (PH_3 lub B_2H_6) w komorze próżniowej w wyładowaniu jarzeniowym i osadzeniu warstwy krzemu amorficznego na tanim podłożu (szkło, stal nierdzewna, ceramika, folia plastikowa, itp.) [7, 8].



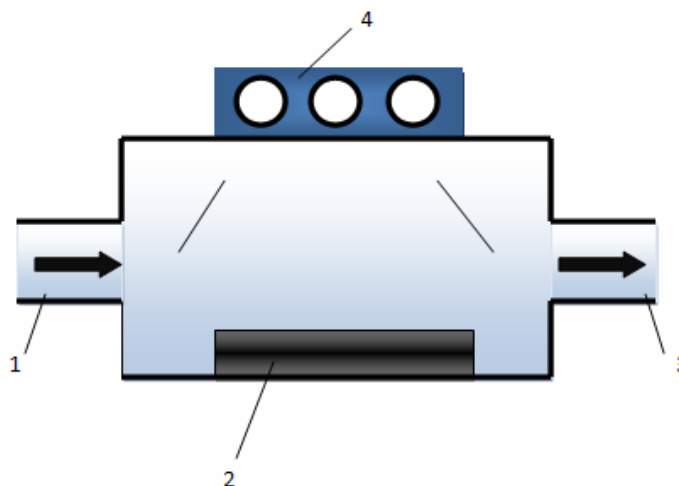
Rys. 7. Schemat aparatury do nakładania czystych i domieszkowanych cienkich warstw amorficznego krzemu metodą rozkładu silanu w wyładowaniu jarzeniowym: 1-wlot mieszaniny gazów, 2-generator częstotliwości radiowej, 3-podłoże, 4-czujnik, 5-wirnik, 6-grzejnik, 7-wylot gazów [6]

W nałożonych opisaną metodą cienkich warstwach uwodornionego amorficznego krzemu atomy nie tworzą przypadkowej sieci ciągłej, ale występują niejednorodności struktury i składu, które zależą od warunków technologicznych. Warstwy te wykazują strukturę

kolumnową i rosną prostopadle do podłoża. Najwięcej wbudowanego wodoru znajduje się na granicach ziarn, a zawartość wodoru w ziarnach wynosi od 2 do 4% at [2, 6, 8].

Metodą rozkładu SiH_4 w wyładowaniu jarzeniowym uzyskuje się warstwy a-Si:H o małej gęstości nienasyconych wiązań i tym samym niewielkiej gęstości niepożądanych stanów w przerwie energetycznej, pochodzących od defektów [6].

Kolejną metodą wytwarzania cienkich warstw amorficznego krzemu jest technika rozkładu gazowego związku krzemowego za pomocą nadfioletowego światła z lampy rtęciowej (rys. 8).

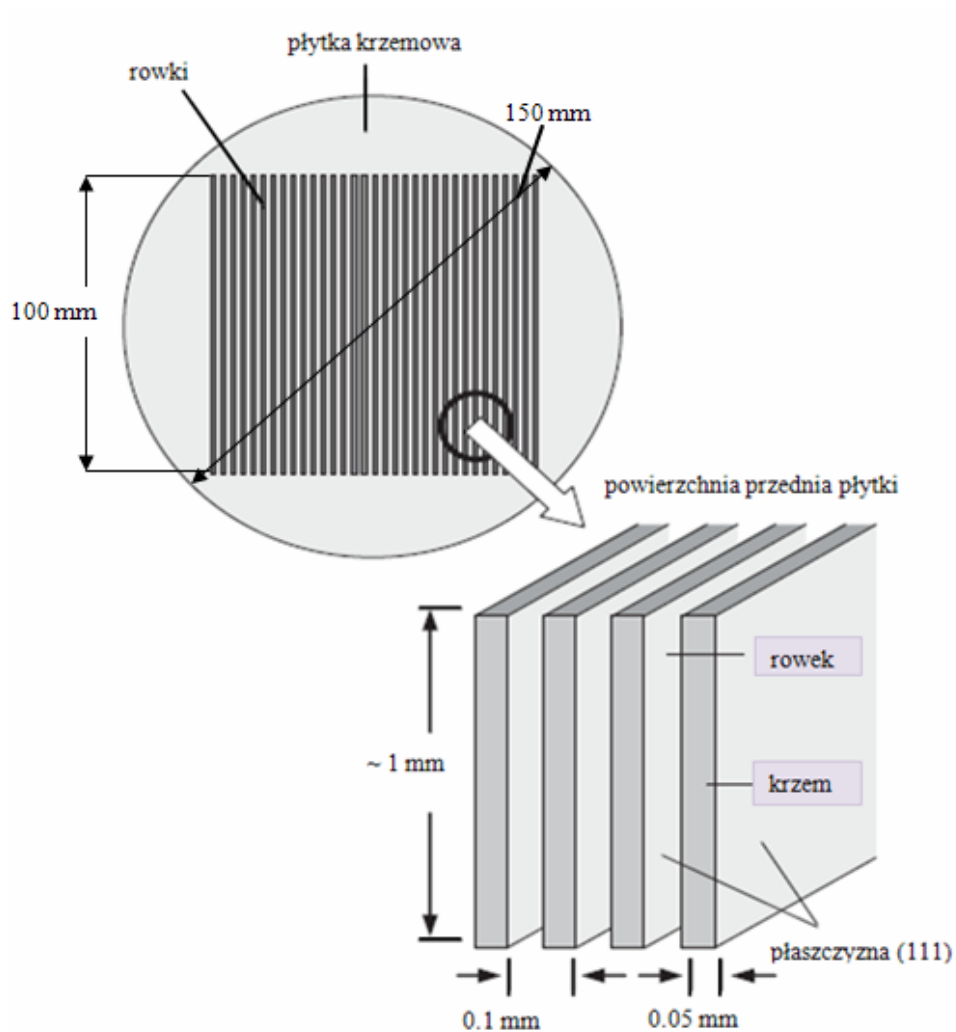


Rys. 8. Schemat aparatury do nakładania czystych i domieszkowanych cienkich warstw amorficznego krzemu za pomocą promieniowania nadfioletowego: 1-wlot mieszanki gazów, 2-podłoże, 3-wylot gazów, 4-lampa rtęciowa [6]

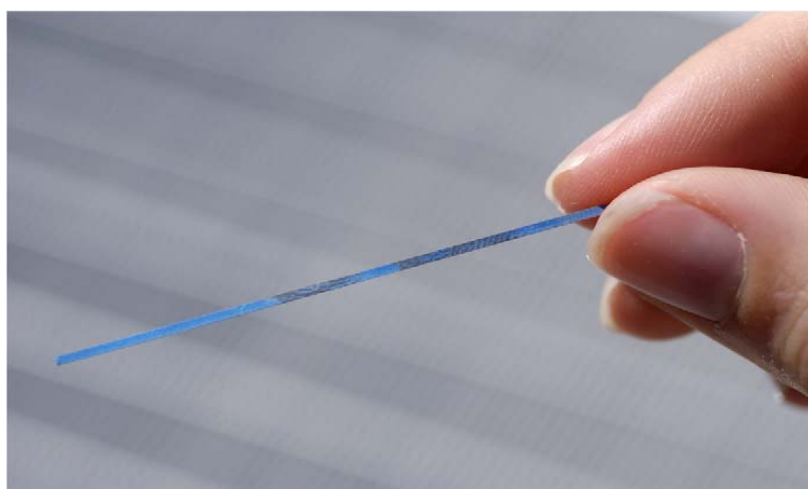
Technologia wytwarzania ogniw słonecznych z krzemu amorficznego jest prosta i tania. Domieszkowanie i wytwarzanie złącza następuje jedynie poprzez doprowadzenie odpowiedniej mieszanki gazu, dzięki czemu zużycie energii jest małe (procesy zachodzą w temperaturze ok. 300°C) [8].

4.3. Technologia „Sliver”

Nowa, niedawno wynaleziona technologia wytwarzania ogniw słonecznych „Sliver” jest kolejną metodą zmierzającą w celu znacznej redukcji zużycia krzemu do produkcji ogniw słonecznych. Materiałem wyjściowym w procesie są standardowe płytki krzemowe o grubości 1-2 mm, w których za pomocą specjalnych technik mikroobróbki, takich jak oderwanie laserowe, czy selektywne trawienie chemiczne wykonuje się szereg bardzo wąskich (w odstępach ok. 0,1 mm) żłobków (rys. 9) otrzymując ciąg cienkich pasków krzemowych (rys. 10). Nie sięgają one brzegów płytki, dzięki czemu pozostała na obrzeżu nienaruszona część pełni funkcję mocującą. Technologia produkcji ogniw słonecznych z płytek „Sliver” wykonywana jest konwencjonalnymi metodami. Typowe ogniwa wykonane na płytkach krzemowych o grubości 1 mm i średnicy 150 mm mierzą 100 mm długości, 1 mm szerokości, 50-65 μm grubości (rys. 9) [13].



Rys. 9. Schemat płytki krzemowej „Sliver” [13]



Rys. 10. Zdjęcie paska krzemowego „Sliver” [13]

W porównaniu z tradycyjnym sposobem produkcji ogniw słonecznych technologia „Sliver” przynosi zdecydowany wzrost powierzchni czynnej. Z typowej okrągłej płytki o średnicy 15 cm można wykonać aż 1000 ogniw „Sliver” o łącznej powierzchni 1500 cm² (w dotychczasowej technologii zaledwie 140 cm²). Duże oszczędności materiału można osiągnąć pozostawiając odstępy między poszczególnymi ogniwami w module. Światło przechodząc przez szczeliny ulega odbiciu od zwierciadła umieszczonego z tyłu modułu i w drodze powrotnej pada na ogniwo „Sliver”. Technologia ta zużywa 7-10 razy mniej krzemu na wykonanie modułu o tej samej mocy (1-2 kg krzemu/kW mocy modułu). Kolejną zaletą jest wysoka sprawność ogniw „Sliver” (potencjalnie nawet powyżej 18,3 %) [13]. Technologia „Sliver” zużywa 1,1 tony krzemu na MW_p¹ energii (tablica 1), co daje oszczędność rzędu 90% w porównaniu z konwencjonalnymi technologiami [13].

Tablica 1.

Porównanie technologii „Sliver” z konwencjonalną metodą wytwarzania ogniw wykonanych z płytek uzyskanych metodą Czochralskiego [13]

grubość płytki „Sliver” (mm)	1	1	1,5
długość pasków krzemowych (μm)	100	100	90
przerwa pomiędzy ogniwami	brak	szerokość ogniwa	2 × szerokości
sprawność (%)	16,8	14,1	12,2
zasób krzemu (ton/MW_p)	3,25	1,62	1,1
oszczędność krzemu (ton/MW_p)	4	8	12
ilość płytek/ MW_p	47,000	28,000	13,000
oszczędność w wytwarzania (ilość płytek/ MW_p)	10	16	35

Ogniwa te są cieńsze i elastyczne, dzięki czemu można je montować na zakrzywionym podłożu, co daje możliwości wykorzystania ich na konstrukcjach o różnym kształcie [14].

5. ZALETY I WADY KRZEMOWYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

Ogniwa słoneczne wykorzystujące efekt fotowoltaiczny jako proces konwersji, mają wiele zalet [1-4, 6-8]:

- nie zanieczyszczają środowiska, nie emitują zanieczyszczeń podczas pracy;
- są statyczne, wymagają małego serwisu i są niezawodne;
- mogą być instalowane na terenach oddalonych od sieci energetycznej (Afryka, Azja, Południowa Ameryka i Australia);

¹ W_p – wat mocy szczytowej (ang. watt peak), czyli moc dostarczana w warunkach standardowych STC (Standard Test Conditions), tj. przy promieniowaniu słonecznym AM 1,5 o mocy 1000 W/m² i temperaturze otoczenia 25°C [8]

- mogą być zintegrowane z budynkami i innymi konstrukcjami;
- są modułowe, dlatego też mogą dostarczać niskiej, jak również bardzo wysokiej energii w scentralizowany i zdecentralizowany sposób;
- wymagają krótkiego czasu projektowania i wdrażania do produkcji, co redukuje problem z instalacją nieużytych ogniw;
- wykorzystują obecny w dużej ilości w przyrodzie surowiec (krzem);
- wykorzystują darmowe źródło energii, jakim jest Słońce.
Do wad krzemowych ogniw słonecznych należą [1-4, 6-8]:
- konieczność zastosowania dużych ilości drogiego krzemu o wysokiej czystości, co jest głównym czynnikiem powodującym wysoki koszt produkcji;
- zależność od lokalizacji (szerokość geograficzna), pory dnia i roku, pogody;
- potrzeba rozległych obszarów do instalacji ogniw słonecznych.

Ze względu na niski współczynnik absorpcji dla uzyskania wysokiej sprawności niezbędny jest gruby obszar absorbera. Zastosowanie dużych ilości drogiego krzemu o wysokiej czystości jest głównym czynnikiem powodującym wysoki koszt produkcji.

6. PODSUMOWANIE

Najczęściej stosowanym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych jest krzem, którego udział w światowej produkcji wynosi ok. 90% [3, 13]. Zarówno ogniwa z krzemu polikrystalicznego, jak i monokrystalicznego odgrywają bazową rolę w ich produkcji. Przemysł fotowoltaiczny jest jednym z najdynamiczniej rozwijających się gałęzi rynku. Całkowita światowa produkcja modułów fotowoltaicznych osiągnęła 4279 MWp w 2007 roku [15]. Zwiększenie zakresu zastosowań ogniw słonecznych na Ziemi jest związane z gwałtownym wzrostem ich sprawności (obecnie ok. 20%), obniżką kosztów produkcji, jak również z wyczerpywaniem się konwencjonalnych źródeł energii oraz ograniczeniem zanieczyszczenia środowiska.

PODZIĘKOWANIA

Niniejsza praca częściowo realizowana jest w ramach projektu badawczego N N508 444 136 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. R. Ciach, J. Żelazny, Materiały i technologie fotowoltaiczne, Fundacja Rozwoju Nauk Materiałowych, Kraków, 2005.
2. E. Klugmann, E. Klugmann-Radziamska, Alternatywne źródła energii, energia fotowoltaiczna, Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1999.
3. E. Wiśniewski, Energia słoneczna. Przetwarzanie i wytwarzanie energii promieniowania słonecznego, Fundacja Ekologiczna SILESIA, Katowice, 1999.
4. <http://www.pv.pl/>

5. L.A. Dobrzański, *Niemetalowe materiały inżynierskie*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2008.
6. Z.M. Jarzębski, *Energia słoneczna: konwersja fotowoltaiczna*, PWN, Warszawa, 1990.
7. T. Markvart, L. Castaner, *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*, Elsevier, Oxford, 2006.
8. T. Rodacki, A. Kandyba, *Przetwarzanie energii w elektrowniach słonecznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2000.
9. L.A. Dobrzański, A. Drygała, Laser texturization in technology of multicrystalline silicon solar cells, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 29/1 (2008) 7-14.
10. P. Panek, M. Lipiński, E. Beltowska-Lehman, Industrial technology of multicrystalline silicon solar cells, *Opto-Electronics Review* 11/4 (2003) 269-275.
11. M. Lipiński, P. Panek, Optimisation of monocrystalline silicon solar cells, *Opto-Electronics Review* 11/4 (2003) 291-295.
12. J. Hennel, *Podstawy elektroniki półprzewodnikowej*, WN-T, Warszawa, 2003.
13. P.J. Verlinden, A.W. Blakers, Sliver solar cells: A new-crystalline silicon photovoltaic technology, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 3422-3430.
14. www.gigawat.net.pl