

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245092 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435887**

(22) Data zgłoszenia: **2020.11.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.05.09 BUP 19/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.13 WUP 20/2024**

(51) MKP:

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/04 (2006.01)

H01L 31/04 (2014.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

BARTŁOMIEJ WITKOWSKI, Warszawa, PL

MAREK GODLEWSKI, Warszawa, PL

MONIKA OŻGA, Szczytno, PL

(54) Tytuł:

Sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego

PL 245092 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego, które może być wykorzystywane jako źródło energii elektrycznej, ponieważ podczas oświetlania światłem generuje napięcie elektryczne.

W literaturze naukowej jak i w patentowej znajdują się opisy struktur fotowoltaicznych różnego rodzaju. Do najbardziej znanych należą krzemowe ogniwa fotowoltaiczne (PV), które stanowią prawie 90% rynku fotowoltaicznego. Obecnie w handlu znajdują się panele PV zawierające monokrystaliczne, polikrystaliczne oraz amorficzne cienkowarstwowe ogniwa krzemowe. Chociaż obserwuje się znaczące postępy w technologii komórek/struktur PV opartych zarówno o monokrystaliczny jak i o polikrystaliczny krzem nadal technologia ich wytwarzania jest zbyt droga i w większości przypadków jest po prostu nieopłacalna. Pozostałe 10% rynku fotowoltaicznego stanowią ogniwa fotowoltaiczne oparte o cienkowarstwowe materiały takie jak: tellurek kadmu (CdTe), siarczek kadmu (CdS), stopy miedziowo-indowogalowo-selenkowy (CIGS) oraz ogniwa wielo-złączowe wykorzystujące materiały A-III B-V. Wadą ogniw cienkowarstwowych CdTe-CdS jest ich wysoka cena, zwłaszcza koszt telluru, którego jest również za mało aby zaspokoić potrzeby rynku fotowoltaiki, jak również ich negatywny wpływ na środowisko ze względu na użycie kadmu. Kolejnym problemem który ogranicza stosowalność technologii opartej o CdTe są problemy związane z wykonaniem kontaktów omowych zarówno do p-typu CdTe jak i do n-typu CdS. Te utrudnienia powodują, że CdTe oraz CdS są materiałami trudnymi dla fotowoltaiki. W przypadku ogniw opartych o stop selenku indowo-galowo-miedziowego (CIGS), problem jest podobny, gdyż partnerem do p-typu przewodnictwa CIGS najczęściej stosowany jest CdS.

Znane są także ogniwa zawierające wielowarstwy różnych materiałów, tzw. ogniwa wielozłączowe, wytwarzane za pomocą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) lub metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Struktury takich ogniw zbudowane są na ogół z trzech warstw. Dolną warstwą jest warstwa podłożowa z germanu (Ge), środkową jest wielowarstwa InGaAs, a górną warstwą jest również wielowarstwa InGaP. Sprawność ogniw trój-złączowych jest wprawdzie najwyższa (rzędu 40% w warunkach laboratoryjnych) ale ich koszt wytworzenia jest bardzo wysoki co powoduje, że ich masowa produkcja nie jest możliwa. Ponadto metoda otrzymywania stabilnych w czasie warstw tunelowych jest bardzo skomplikowana, a tak wysokie sprawności są uzyskiwane jedynie przy skoncentrowanym oświetleniu, co wiąże się z występującym wówczas problemem grzania się takich ogniw. Z publikacji R. Pietruszka, G. Luka, B.S. Witkowski, K. Kopalko, E. Zielony, P. Bieganski, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, „Electrical and photovoltaic properties of ZnO/Si heterostructures with ZnO films grown by atomic layer deposition”, *Thin Solid Films*, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.110, znana jest struktura ogniwa fotowoltaicznego, wytwarzana za pomocą technologii osadzania warstw atomowych (ang. Atomic Layer Deposition – ALD). Struktura ta jest strukturą trój-warstwową o układzie półprzewodnik typu p / półprzewodnik typu n / przezroczysta elektroda. Podłożem w tej strukturze jest półprzewodnik typu p, który jest pierwszą warstwą, drugą warstwą jest warstwa tlenku cynku (typu n), a trzecią warstwą jest warstwa tlenku cynku domieszkowana glinem. Koszt wytworzenia struktury jest stosunkowo niski w porównaniu ze strukturami wytwarzanymi komercyjnie, a sprawność ogniwa zbudowanego z takich struktur sięga 6%. W opisie patentu PL 229128 ujawniono ogniwo, które składa się z podłoża w postaci krzemu typu p, pokrytego warstwą nanosłupków ZnO, które z kolei pokryte są warstwą ZnMgO. Zadaniem górnej warstwy pokrywającej nanosłupki jest zwiększenie obszaru złącza Si/ZnO i poszerzenie zakresu absorbowanego światła, które stanowi element aktywny ogniwa. Dzięki takiemu rozwiązaniu otrzymana sprawność ogniw osiąga 14%.

Z publikacji Czerwisz Elżbieta, et al. Heterozłącza p-Cu/n-Si dla zastosowań fotowoltaicznych *Elektronika: konstrukcje. Technologie, zastosowania*, 2019, 60.12 oraz z publikacji. Jeifar, et al. Characterization of nano-powder grown ultra-thin film p-CU/n-Si hetero-junctions by employing vapour-liquid-solid method for photovoltaic applications. *The Solid Films*, 2016, 612:331 – 336 znana jest struktura ogniwa fotowoltaicznego, w której złącze absorbujące światło tworzy podłoże półprzewodnikowe typu n i warstwa o przeciwnym typie przewodnictwa, posiadająca kontakty elektryczne do podłoża i warstwy. W strukturze tej podłoże ma od spodu dolny kontakt elektryczny a od góry ma cienką warstwę zarodkującą o grubości 1–3 nm ze złota, srebra, miedzi lub CuO na której znajduje się warstwa tlenku miedzi o grubości 10–2000 nm i górny kontakt elektryczny. W pierwszej publikacji struktura wykonana jest w technologii łączącej technologię PVD (Physical Vapor Deposition) oraz termiczne utlenianie. Sposób ten, a w szczególności metoda PVD wymaga zastosowania wyrafinowanej i skomplikowanej aparatury, która jest droga, a ponadto znacznie trudniej skalowalna do dużych rozmiarów.

Sposób wykonania struktury przedstawionej w drugiej publikacji opiera się na dwuetapowym wykonaniu warstwy CuO. Najpierw wytwarzane są nanoproszki CuO za pomocą chemicznej metody z roztworu, po czym proszki te są łączone z grafitem i wykorzystane jako źródło CuO do wzrostu warstwy z pomocą metody fizycznej depozycji z fazy gazowej w temp. 600°C. Sposób wytwarzania warstwy CuO w tym rozwiązaniu jest skomplikowany i energochłonny, trudny do skalowania.

Z publikacji „Ultra-fast growth of copper oxide (II) thin films using hydrothermal method, M. Ozga, J. Kaszewski, A. Seweryn, P. Sybilski, M. Godlewski, B.S. Witkowski, Materials Science in Semiconductor Processing 120 (2020), 105279 znana jest metoda wytwarzania warstwy CuO metodą hydrotermalną. Metoda ta cechuje się niezwykle szybkością, prostotą i brakiem wymagań szczególnej czystości odczynników. Przewiduje się, że warstwy CuO ze względu na szerokość przerwy energetycznej mogą stanowić świetną warstwę aktywną w zastosowaniach fotowoltaicznych. Niestety technologia wytwarzania warstw CuO była dotąd bardzo trudna. Opisana w ww. publikacji metoda otwiera wprowadzić nowy potencjał zastosowania warstw CuO ale wykazano, że na jakość i grubość warstwy ma wpływ cały szereg parametrów takich jak: pH roztworu, ilość roztworu, stężenie miedzi, tempo grzania czy rodzaj zarodkowania.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego i taniego sposobu wytwarzania struktury fotowoltaicznej o akceptowalnej sprawności.

Sposób wytwarzania struktury według wynalazku polega na tym, że na krzemowym podłożu typu n osadza się cienką warstwę zarodkującą a na niej warstwę CuO, o przeciwnym typie przewodnictwie i kontakty elektryczne. Według sposobu najpierw na podłożu, za pomocą rozpylania katodowego lub przez nałożenie roztworu soli miedzi lub poprzez wygrzanie soli miedzi osadza się cienką warstwę zarodkującą o grubości mniejszej niż 3 nm w postaci warstwy złota, srebra, miedzi, albo nanocząstek tych metali lub związku CuO, a następnie przystępuje się do osadzania warstwy CuO. W tym celu podłoże z warstwą zarodkującą umieszcza się w roztworze o stężeniu miedzi od 0,1 mM/dm³ do 100 mM/dm³, o wartości pH 5,5 – 9, który zawiera rozpuszczalnik, co najmniej jeden prekursor tlenu, korzystnie wodę i co najmniej jeden prekursor miedzi, korzystnie octan miedzi, po czym prowadzi się proces osadzania, podgrzewając roztwór do temperatury 30 – 100°C i utrzymując w tej temperaturze przez od 1 sek. do 30 min. Po zakończeniu procesu osadzania warstwy CuO, strukturę płucze się i suszy po czym wykonuje się w typowy sposób górny kontakt elektryczny.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie struktury fotowoltaicznej Au/CuO/Si/Al pokazanej na rysunku. Przykładowa struktura ma półprzewodnikowe, krzemowe podłoże 1 typu n. Od spodu podłoże pokryte jest warstwą glinu tworzącą dolny kontakt elektryczny 2. Natomiast od góry na podłożu znajduje się warstwa zarodkująca 3, a na niej warstwa o przeciwnym typie przewodnictwa, warstwa tlenku miedzi 4 i punktowa warstwa złota 5 będąca górnym kontaktem elektrycznym. W strukturze tej warstwa CuO nie jest osadzona bezpośrednio na krzemowym podłożu typu n ale na podłożu wcześniej pokrytym warstwą zarodkującą. W przykładowych rozwiązaniach warstwą zarodkującą wzrost warstwy CuO na podłożu są nanocząstki srebra, złota i CuO ale mogą to być także nanocząstki miedzi lub warstwy tych materiałów.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej objaśniony na trzech przykładach wykonania struktury fotowoltaicznej Au/CuO/Si/Al.

W pierwszym przykładowym sposobie, do wykonania struktury wykorzystano komercyjne podłoże krzemowe typu n o rozmiarach 1,5 x 1,5 cm. Najpierw na podłożu tym, od spodu, metodą rozpylania katodowego naniesiono warstwę glinu o grubości ok. 100 nm stanowiącą dolny kontakt elektryczny. W drugim etapie przystąpiono do wytworzenia na podłożu (od góry) warstwy warstwa o przeciwnym typie przewodnictwa, warstwy CuO. W tym celu najpierw na górnej powierzchni podłoża również metodą rozpylania katodowego, naniesiono nanocząsteczki srebra, (naniesiono warstwę o grubości ok. 1,5 nm, ale przy takiej grubości srebro naturalnie zwija się w nanocząstki) stanowiące zarodki do wzrostu hydrotermalnego warstwy CuO. W kolejnym kroku, podłoże z zarodkami umieszczono w mieszaninie reakcyjnej o objętości 150 ml zawierającej rozpuszczony octan miedzi, o stężeniu miedzi 1 mM, doprowadzonej do wartości pH równej 6,5 poprzez strącanie 1-molowym roztworem wodorotlenku sodu. Mieszaninę wraz z podłożem podgrzano do temp. 90°C i w tej temperaturze przez 30 sekund prowadzono wzrost warstwy CuO. Uzyskano warstwę CuO o grubości 200 nm. Po zakończeniu wzrostu podłoże z wytworzoną warstwą CuO wypłukano w izopropanolu dla usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń pozostałych na powierzchni. Następnie w procesie rozpylania katodowego naniesiono punktowy omowy kontakt do warstwy CuO wykonany ze złota (o grubości ok. 100 nm). Otrzymana struktura wykazała sprawność 0,1% (pomiar laboratoryjny z wykorzystaniem symulatora słońca).

W drugim przykładowym sposobie do wykonania struktury wykorzystano komercyjne podłoże krzemowe typu n o rozmiarach 1 x 1 cm. Na podłożu, od spodu, metodą rozpylania katodowego naniesiono warstwę glinu o grubości 90 nm stanowiącą dolny kontakt elektryczny. W drugim etapie przystąpiono do wytworzenia na podłożu (od góry) warstwy warstwa o przeciwnym typie przewodnictwa, warstwy CuO. W tym celu najpierw na górnej powierzchni podłoża również metodą rozpylania katodowego, naniesiono nanocząsteczki złota (naniesiono warstwę o grubości ok. 1 nm, ale przy takiej grubości złoto naturalnie zwija się w nanokulki) stanowiące zarodki do wzrostu hydrotermalnego warstwy CuO. Następnie podłoże z zarodkami umieszczono w mieszaninie reakcyjnej o objętości 100 ml zawierającej rozpuszczony octan miedzi, o stężeniu miedzi 50 mM, doprowadzonej do wartości pH równej 6 poprzez strącanie 1-molowym roztworem wodorotlenku potasu. Mieszaninę wraz z podłożem podgrzano do temp. 90°C i w tej temperaturze przez 60 sekund prowadzono wzrost warstwy CuO. Uzyskano warstwę CuO o grubości 2000 nm. Po zakończeniu wzrostu podłoże z wytworzoną warstwą CuO wypłukano w izopropanolu dla usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń powstałych w procesie rozpylania. Następnie na powierzchnię warstwy CuO naniesiono w typowy sposób punktowy omowy kontakt wykonany ze złota (o grubości ok. 90 nm). Otrzymana struktura wykazała sprawność 0,05% (pomiar laboratoryjne z wykorzystaniem symulatora słońca).

W trzecim przykładowym sposobie wykorzystano komercyjne podłoże krzemowe typu n o rozmiarach 1 x 1 cm. Na podłożu, od spodu, metodą rozpylania katodowego naniesiono warstwę glinu o grubości 120 nm stanowiącą dolny kontakt elektryczny. W drugim etapie przystąpiono do wytworzenia na podłożu (od góry) warstwy o przeciwnym typie przewodnictwa, warstwy CuO. W tym celu najpierw na górnej powierzchni podłoża naniesiono roztwór octanu miedzi następnie wygrzanego w temperaturze 300°C przez 30 minut. W ten sposób wytworzono zarodki do wzrostu hydrotermalnego warstwy CuO. Następnie podłoże z zarodkami umieszczono w mieszaninie reakcyjnej o objętości 100 ml zawierającej rozpuszczony octan miedzi, o stężeniu miedzi 0,1 mM, doprowadzonej do wartości pH równej 6 poprzez strącanie 1-molowym roztworem wodorotlenku sodu. Mieszaninę wraz z podłożem podgrzano do temp. 90°C i w tej temperaturze przez 30 sekund prowadzono wzrost warstwy CuO. W wyniku tak prowadzonego procesu wzrostu otrzymano warstwę CuO o grubości 20 nm. Po zakończeniu wzrostu podłoże z wytworzoną warstwą CuO wypłukano w izopropanolu dla usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń, a następnie w procesie rozpylania katodowego naniesiono punktowy omowy kontakt do warstwy CuO wykonany ze złota, o grubości ok. 100 nm. Otrzymana struktura wykazała sprawność 0,03% (pomiar laboratoryjne z wykorzystaniem symulatora słońca).

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania struktury ogniwa fotowoltaicznego, w którym na półprzewodnikowym podłożu typu n osadza się cienką warstwę zarodkującą a na niej warstwę CuO, o przeciwnym typie przewodnictwa i kontakty elektryczne, **znamienny tym**, że najpierw na krzemowym podłożu typu n, na którym uprzednio wykonano w typowy sposób dolny kontakt elektryczny osadza się za pomocą rozpylania katodowego lub przez nałożenie roztworu soli miedzi lub poprzez wygrzanie soli miedzi cienką warstwę zarodkującą o grubości mniejszej niż 3 nm, w postaci warstwy złota, srebra, miedzi, albo nanocząstek tych metali lub związku CuO, a następnie przystępuje się do osadzania warstwy CuO, w tym celu podłoże z warstwą zarodkującą umieszcza się w roztworze o stężeniu miedzi od 0,1 mM/dm³ do 100 mM/dm³, o wartości pH 5,5 – 9, zawierającej rozpuszczalnik, co najmniej jeden prekursor tlenu, korzystnie wodę i co najmniej jeden prekursor miedzi, korzystnie octan miedzi, następnie roztwór podgrzewa się do temperatury 30 – 100°C i utrzymuje w tej temperaturze przez od 1 sek. do 30 min., po zakończeniu procesu osadzania warstwy CuO, strukturę płucze się i suszy po czym wykonuje się w typowy sposób górny kontakt elektryczny.

Rysunek

