

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245553 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443344**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.19 BUP 25/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.26 WUP 35/2024**

(51) MKP:

H01L 21/265 (2006.01)

H01L 21/324 (2006.01)

H01L 31/0248 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

PAWEŁ WĘGIEREK, Lublin, PL

JUSTYNA PASTUSZAK, Lublin, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Maciej Nowicki, Lublin, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym

PL 245553 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym.

Przykładem ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym jest ogniwo z pasmem pośrednim. Zostało ono przedstawione w artykule E. López, A. Martí, E. Antolin & A. Luque: „On the Potential of Silicon Intermediate Band Solar Cells”, z czasopisma *Energies* 2020 (DOI: 10.3390/en13123044). Stwierdzono w nim bowiem, że ideą ogniwa słonecznego z pasmem pośrednim (IBSC) jest absorpcja fotonów o energii poniżej pasma przewodnictwa w celu wytworzenia pracy elektrycznej. Fotony te są pochłaniane dzięki właściwościom materiału półprzewodnikowego, który oprócz pasma przewodnictwa i walencyjnego wykazuje pasmo pośrednie w obrębie konwencjonalnej przerwy półprzewodnikowej. W podstawowej strukturze IBSC, pasmo pośrednie jest pokazane jako rozdzielające całkowitą przerwę pasmową półprzewodnika, na dwa podpasma o niskiej i wysokiej energii. Pochłanianie fotonów w tych podzakresach powoduje wzrost fotoprądu ogniwa, zapewniając wzrost sprawności, jeżeli napięcie wyjściowe nie jest ograniczone przez żaden z zakresów podpasma. Podejście do wdrażania materiałów z pasmem pośrednim polega na wprowadzeniu dużej koncentracji domieszek do siatki półprzewodnika. Oddziaływanie tych domieszek może skutkować powstaniem głębokich poziomów wewnątrz półprzewodnikowej przerwy pasmowej, które zwykle działają jako centra rekombinacji radiacyjnej. Ogniwa IBSC oparte na krzemie mogą być w praktyce realizowane poprzez wprowadzenie domieszek metali przejściowych takich jak tytan, kobalt, selen i siarka. Jest to poparte wynikami eksperymentalnymi, które potwierdzają niektóre cechy związane z działaniem IBSC, takie jak absorpcja podpasmowa.

Z artykułu G. Jin et al., „Ion implant technology for state-of-the-art high efficiency solar cell applications” 16th International Workshop on Junction Technology (IWJT), 2016, pp. 59–63 (DOI: 10.1109/IWJT.2016.7486674) znany jest sposób wytwarzania krzemowych ogniw fotowoltaicznych. Pierwszym etapem produkcji ogniw słonecznych z krzemu jest wytworzenie monokryształów, które będą stanowić podłoże ogniwa. Drugim etapem jest pocięcie bloków krzemu na cienkie płytki. Kolejną fazą produkcji jest teksturyzacja. Po wykonaniu mechaniczno-chemicznej obróbki podłoża przeprowadza się domieszkowanie. Krzemowym płytkom nadaje się charakter przewodnictwa absorbera jeszcze na etapie krystalizacji, stosując odpowiednie domieszki, natomiast warstwę emitera tworzy się w osobnym procesie technologicznym. W tym celu krzem poddaje się dyfuzji lub implantacji jonowej. Dla zachowania prawidłowej izolacji złącza p-n, po przeprowadzeniu domieszkowania, krawędzie krzemu poddaje się trawieniu plazmowemu. Płytki układa się w stosy, a następnie nanoszona jest warstwa antyrefleksyjna zwiększająca sprawność ogniwa. Ostatnim etapem produkcji ogniw jest nanoszenie elektrody górnej oraz dolnej. Ze względu na charakter jednostronnego domieszkowania, który opiera się na kierunkowej charakterystyce implantacji jonów, produkcja bardziej skomplikowanych struktur komórkowych z więcej niż jednym etapem domieszkowania, takich jak ogniwa IBSC, została uproszczona wraz z wprowadzeniem technologii implantacji jonów do przetwarzania komórek. Zaletą stosowania implantacji jonowej w tym zastosowaniu jest precyzyjnie kontrolowana jednorodność domieszkowania oraz łatwiejsze do uzyskania niskie stężenie powierzchniowe. Standardowy proces obejmuje: 1) Teksturyzację, 2) Domieszkowanie metodą implantacji jonowej, 3) Wyrzutowanie poimplantacyjne i pasywację, 4) Osadzanie powłoki antyrefleksyjnej, 5) Nanoszenie elektrod i utwardzanie w piecu.

W opisie patentowym US6444897B1 przedstawiono ogniwo słoneczne zawierające półprzewodnik z pasmem pośrednim, które jest w połowie wypełnione elektronami, umieszczonym pomiędzy dwiema warstwami zwykłych półprzewodników typu n i typu p. Po oświetleniu, pary elektron-dziura są tworzone albo przez foton, który pochłania niezbędną energię, albo przez dwa fotony, które pochłaniają mniejszą energię, co powoduje przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma pośredniego i z tego ostatniego do pasma przewodnictwa. Powstaje prąd elektryczny, który wypływa po stronie p i wpływa przez stronę n. Warstwy n i p zapobiegają również kontaktowi pasma pośredniego z zewnętrznymi połączeniami metalowymi, co spowodowałoby zwarcie. Wspomniane ogniwo przetwarza energię słoneczną na energię elektryczną w sposób bardziej efektywny niż ogniwa konwencjonalne i przyczynia się do udoskonalenia urządzeń fotowoltaicznych.

W opisie zgłoszenia patentowego CN103334155A przedstawiono metodę przygotowania krystalicznego materiału krzemowego zawierającego pasmo pośrednie z domieszką tytanu. Krystaliczny materiał krzemowy zawierający pasmo pośrednie z domieszkami tytanowymi składa się z warstwy krzemowej i warstwy pasma pośredniego umieszczonej na górnej powierzchni warstwy krzemowej. Sposób

przygotowania obejmuje następujące kroki: przygotowanie warstwy tytanu na powierzchni krzemu; przeprowadzenie naświetlania laserem krzemu posiadającego warstwę tytanu; wygrzewanie napromieniowanego laserem krzemu i korodowanie wygrzanego krzemu w celu przygotowania krystalicznego materiału krzemowego zawierającego pasmo pośrednie z domieszką tytanu. Jeśli stężenie wprowadzania domieszki tytanu przekracza stężenie przejścia Motta, wtedy tworzy się pasmo pośrednie. Przedstawione patenty nie rozwiązują problemu, który rozwiązuje przedmiotowy wynalazek.

Sposób wyznaczania energii aktywacji ΔE , poprzez wyznaczenie współczynnika $e^{\Delta T_p}$ określającego emisję termiczną – metodą termicznej spektroskopii admitancyjnej TAS, został opisany w artykule: Barbolla, J., Duenas, S., & Bailon, L. „Admittance spectroscopy in *junctions*”, Solid-state electronics, 1992, 35(3), 285–297 (DOI: 10.1016/0038-1101(92)90232-2). Każdy głęboki poziom energetyczny, występujący w obszarze przerwy energetycznej badanego półprzewodnika, wykazuje maksimum konduktancji G_m w temperaturze T_m oraz punkt przegięcia pojemności C_i w temperaturze T_i . Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie wartości współczynnika emisji termicznej $e^{\Delta T_p}$, na podstawie której można obliczyć energię aktywacji ΔE za pomocą aproksymacji liniowej danych eksperymentalnych, która ma postać równania Arrheniusa. Przy pomocy programu Grapher można stworzyć wykresy temperaturowych zależności pojemności oraz konduktancji, które umożliwiają analizę wpływu implantacji jonowej oraz wygrzewania poimplantacyjnego na parametry elektryczne badanego materiału.

Artykuł autorstwa Węgierek P., Kowalski M., „Zmiennoprądowe przewodnictwo elektryczne krzemu implantowanego jonami”, Elektronika, 2009, vol. 50, 9, 100–102, rozważany jest jako najbliższy stan techniki w tej dziedzinie. Omówiono w nim mechanizm przewodnictwa elektrycznego krzemu silnie zdefektowanego w wyniku implantacji w temperaturze pokojowej, jonów neonu o energii $E = 600$ keV i dawce $D = 1,2 \times 10^{15}$ cm⁻². Badania przeprowadzono na próbkach wygrzewanych izochronicznie w zakresie temperatur 323... 873 K przy częstotliwościach z przedziału 50 Hz... 5 MHz. Analiza wyników badań wykazała, że całkowita konduktywność jest superpozycją dwóch składowych: pasmowej, która dominuje przy niskich częstotliwościach, i skokowej, charakterystycznej dla dużych wartości częstotliwości. Zmiany przewodności są bezpośrednio związane z koncentracją poszczególnych defektów i zależą od temperatur ich wygrzewania. W wyżej wymienionym dokumencie nie został ujawniony sposób wytwarzania krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym, a ponadto przedstawiony artykuł nie rozwiązuje problemu opisanego w celu wynalazku.

Problemem technicznym do rozwiązania jest zwiększenie sprawności krzemowych ogniw fotowoltaicznych, poprzez wprowadzenie dodatkowego poziomu energetycznego w paśmie zabronionym półprzewodnika z wykorzystaniem technologii implantacji jonów neonu w procesie produkcji. Trudność technologiczna wynika z faktu, że po wytworzeniu poziomu pośredniego, każdy kolejny proces technologiczny prowadzący do wytworzenia kompletnego ogniwa powinien zapobiegać wysokiej koncentracji uzyskanych defektów, które nie uległy zniszczeniu, np. poprzez późniejsze włączenie obróbki cieplnej powodującej segregację defektów lub tworzenie skupisk implantowanego pierwiastka. Poddanie próbek obróbce termicznej w wyższych temperaturach powoduje całkowity zanik defektów powstałych w wyniku implantacji jonowej w strukturze krzemu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym półprzewodnika, składającego się z warstwy krzemu typu p i warstwy krzemu typu n, a także elektrody dolnej i górnej wraz z warstwą pasywującą powierzchnię i powłoką antyrefleksyjną, w którym teksturyzuje się, domieszkuje się metodą implantacji jonowej, wygrzewa się poimplantacyjnie i pasywuje, a następnie osadza się powłokę antyrefleksyjną i nanosi się elektrody oraz utwardza w piecu.

Istotą sposobu jest to, że warstwę krzemu typu n 4, domieszkowaną antymonem, o rezystywności ρ od $0,01 \Omega \times \text{cm}$ do $10 \Omega \times \text{cm}$, korzystnie $0,01 \Omega \times \text{cm}$, implantuje się jonami neonu o dawce D od $1,0 \times 10^{13}$ cm⁻² do $4,0 \times 10^{14}$ cm⁻², korzystnie $1,5 \times 10^{14}$ cm⁻² i energii $E = 100$ keV, a następnie wygrzewa izochronicznie w temperaturze $T_a = 598$ K, w czasie $t = 15$ min.

Korzystnym skutkiem wynalazku, biorąc pod uwagę kierunek rozwoju technologii wytwarzania ogniw krzemowych, polegający na coraz szerszym wykorzystaniu implantacji jonowej w procesie produkcji, jest obniżenie kosztów wdrożenia wynalazku oraz zwiększenie opłacalności stosowania ogniw krzemowych, poprzez zwiększenie ich sprawności. Zastosowanie technologii implantacji jonowej zapewnia zwiększenie precyzji domieszkowania warstw krzemu oraz generowania dodatkowych poziomów energetycznych w paśmie zabronionym, co ostatecznie przekłada się na poprawę jakości i obniżenie kosztów produkcji.

Sposób według wynalazku został objaśniony w przykładach wykonania z wykorzystaniem rysunku, na których poszczególne figury przedstawiają:

fig. 1a – schemat przekroju krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym, wytworzonym z wykorzystaniem implantacji jonowej,

fig. 1b – model pasmowy ogniwa,

fig. 2 i fig. 3 – wykresy Arrheniusa funkcji $\ln(e^{\frac{1}{kT_p}}/T_p^2) = f(1/kT_p)$ dla wybranych przykładów wykonania, z zastosowaniem różnych dawek D neonu obrazujące sposób wyznaczenia energii dodatkowego poziomu energetycznego w paśmie zabronionym.

Oznaczenie a.u. (ang. arbitrary unit) na wykresach to w nauce i technice dowolna jednostka lub jednostka zdefiniowana procedurą jest względną jednostką miary pokazującą stosunek ilości substancji, intensywności lub innych wielkości do z góry określonej miary odniesienia.

Dodatkowy poziom energetyczny 3 zostaje wytworzony w warstwie krzemu typu p 2, tworzącej złącze p-n z warstwą krzemu typu n 4, przy użyciu implantacji jonów neonu 7. Krzemowe ogniwo fotowoltaiczne zawierające elektrodę dolną 1 oraz górną 6 wraz z warstwą pasywującą powierzchnię i powłoką antyrefleksyjną 5, wykonane jest sposobem według wynalazku fig. 1a.

Przykłady: We wszystkich przykładach wykonania, próbka krzemu typu n o rezystywności ρ , domieszkowana antymonem, została poddana implantacji jonami neonu o dawce D oraz energii $E = 100$ keV za pomocą implantatora jonów UNIMAS 79, a następnie wygrzana izochronicznie w temperaturze $T_a = 598$ K w czasie $t = 15$ min w piecu rezystancyjnym. Wybrane parametry implantacji pozwoliły na wytworzenie krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym w paśmie zabronionym. Badanie właściwości elektrycznych próbki krzemu przeprowadzono przy użyciu komory klimatycznej Discovery DY600C z wykorzystaniem autorskiego programu komputerowego PV Cells Meter oraz oprogramowania Winkratos. Do pomiaru wartości pojemności i konduktancji wykorzystano mostek RLC GW Instek LCR-8110G, natomiast wartość temperatury próbki mierzono za pomocą mierników Fluke 289 oraz Lutron TM-917. Wartości energii dodatkowego poziomu energetycznego dla próbki krzemu, które przedstawiono w tabeli, zostały określone na podstawie analizy empirycznie wyznaczonych krzywych Arrheniusa metodą TAS w programie Grapher.

Tabela – Wartości energii dodatkowego poziomu energetycznego dla próbki krzemu domieszkowanej antymonem, poddanej implantacji jonów Ne^+

Nr przykładu	Rezystywność ρ [$\Omega \times \text{cm}$]	Dawka D [cm^{-2}]	Energia aktywacji ΔE [eV]
1	0,01	$1,0 \times 10^{13}$	0,22
2	0,01	$4,0 \times 10^{13}$	0,28
3	0,01	$1,5 \times 10^{14}$	0,46
4	0,01	$4,0 \times 10^{14}$	0,33
5	10	$1,5 \times 10^{14}$	0,31

Badania zostały ukierunkowane na ustalenie wpływu stopnia i rodzaju zdefektowania krzemu na jego właściwości elektryczne, w aspekcie możliwości wytworzenia dodatkowego poziomu energetycznego 3 w paśmie zabronionym półprzewodnika 8, a tym samym zwiększenia sprawności ogniwa słonecznego poprzez umożliwienie wieloetapowego przejścia elektronów z pasma walencyjnego 9 do pasma pośredniego 3, a następnie do pasma przewodnictwa 10, co przedstawiono na fig. 1b. W ten sposób zostanie zapewniony wieloetapowy mechanizm absorpcji fotonów o energiach poniżej szerokości pasma zabronionego, co wpłynie na zwiększenie efektywności fotokonwersji energii słonecznej.

Sposób wyznaczenia wartości energii dodatkowego poziomu energetycznego w paśmie zabronionym krzemu typu n domieszkowanego antymonem, o rezystywności $\rho = 0,01 \Omega \times \text{cm}$, przedstawiono na rysunkach: fig. 2 – dawka $D = 1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ oraz fig. 3 – dawka $D = 4,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, które obrazują sposób wyznaczania energii aktywacji ΔE , poprzez wyznaczenie współczynnika $e^{\frac{1}{kT_p}}$ określającego emisję termiczną – metodą termicznej spektroskopii admitancyjnej TAS.

Na podstawie analizy empirycznie wyznaczonych krzywych Arrheniusa zidentyfikowano defekty radiacyjne, tworzące dodatkowe poziomy energetyczne w paśmie zabronionym krzemu $E_G = 1,12$ eV. Przeprowadzone badania potwierdziły, że implantacja jonów neonu Ne^+ powoduje generację defektów

radiacyjnych sieci krystalicznej krzemu, jako bazowego materiału na ogniwa fotowoltaiczne i daje możliwość wytworzenia dodatkowego poziomu energetycznego w paśmie zabronionym, co wpływa na poprawę sprawności ogniwa fotowoltaicznego wykonanego na jego podstawie.

Temperatura T_a dotyczy procesu wygrzewania ogniwa po uprzednio przeprowadzonej implantacji jonów neonu.

Temperatura T_p oznacza temperatury, przy których były wykonywane pomiary parametrów elektrycznych (rezystancja i pojemność) próbek krzemu po uprzednim wykonaniu implantacji jonów neonu.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania krzemowego ogniwa fotowoltaicznego z dodatkowym poziomem energetycznym (3) w paśmie zabronionym półprzewodnika (8), składającego się z warstwy krzemu typu p (2) i warstwy krzemu typu n (4), a także elektrody dolnej (1) i górnej (6) wraz z warstwą pasywującą powierzchnię i powłoką antyrefleksyjną (5), w którym teksturyzuje się, domieszkuje się metodą implantacji jonowej, wygrzewa się poimplantacyjnie i pasywuje, a następnie osadza się powłokę antyrefleksyjną i nanosi się elektrody oraz utwardza w piecu, **znamienny tym**, że warstwę krzemu typu n (4) domieszkowaną antymonem, o rezystywności ρ od $0,01 \Omega \times \text{cm}$, do $10 \Omega \times \text{cm}$, korzystnie $0,01 \Omega \times \text{cm}$, implantuje się jonami neonu o dawce D od $1,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ do $4,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, korzystnie $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ i energii $E = 100 \text{ keV}$, a następnie wygrzewa izochronicznie w temperaturze $T_a = 598 \text{ K}$, w czasie $t = 15 \text{ min}$.

Rysunki

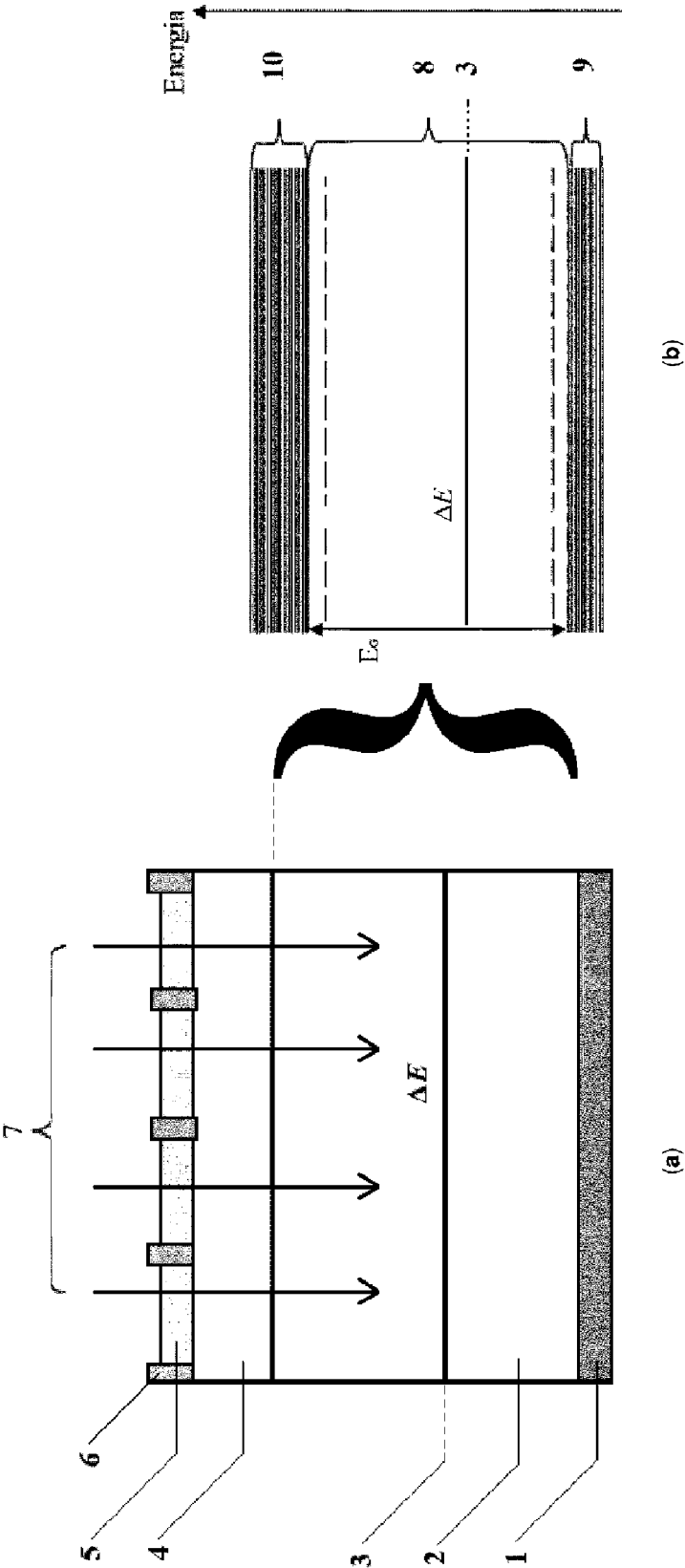


Fig. 1

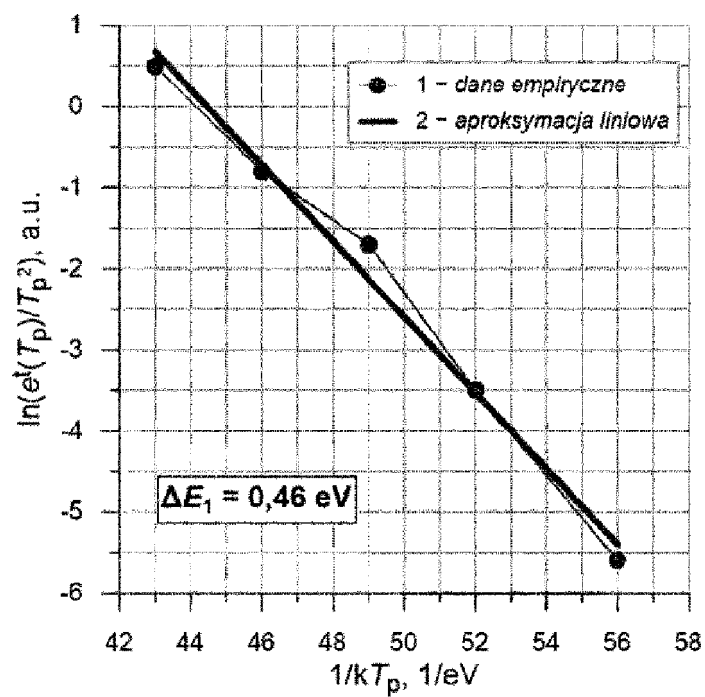


Fig. 2

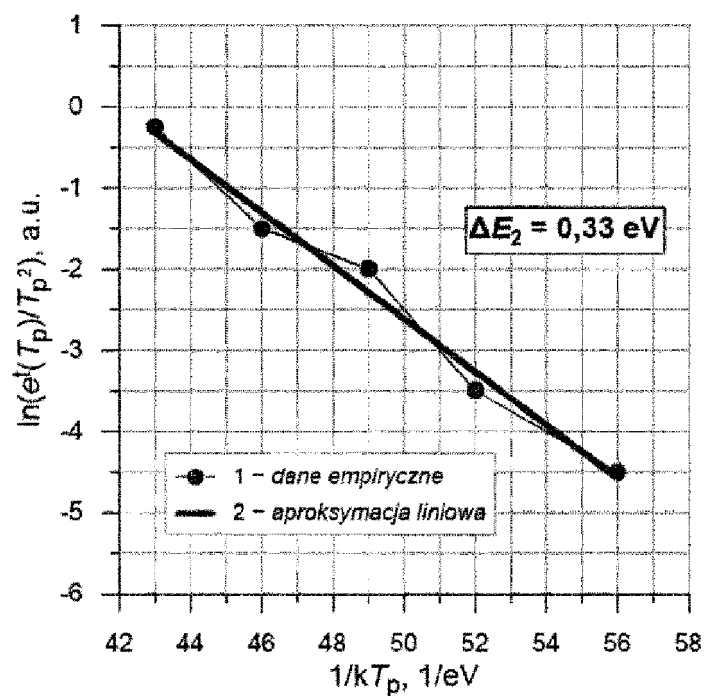


Fig. 3