

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227817**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407335**

(51) Int.Cl.

H01L 31/074 (2012.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/0236 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **27.02.2014**

(54) **Struktura ogniwa fotowoltaicznego
oraz sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.08.2015 BUP 18/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2018 WUP 01/18

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

SYLWIA GIERAŁTOWSKA, Warszawa, PL

MAREK GODLEWSKI, Warszawa, PL

GRZEGORZ ŁUKA, Rzeszów, PL

RAFAŁ PIETRUSZKA, Wilczyce Dacharzów, PL

ŁUKASZ WACHNICKI, Warszawa, PL

BARTŁOMIEJ WITKOWSKI, Warszawa, PL

PL 227817 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest struktura ogniwa fotowoltaicznego oraz sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego. Struktury tego typu mogą być wykorzystywane jako źródło energii elektrycznej, ponieważ podczas oświetlania światłem generują napięcie elektryczne.

W literaturze naukowej jak i 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 krystaliczne, cienkowarstwowe ogniwa krzemowe. Chociaż obserwuje się znaczące postępy w technologii komórek/struktur PV opartych zarówno o monokrystaliczny jaki 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 cienko warstwowe materiały takie jak: tellurek kadmu (CdTe), siarczek kadmu (CdS), stopy miedziowo-indowo-galowo-dwuselenku (CIGS) oraz ogniwa wielo-złączowe wykorzystujące materiały A^{III}B^V. Wadą ogniw cienkowarstwowych CdTe-CdS jest ich wysoka cena (zwłaszcza koszt telluru) 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). 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.

Z publikacji R. Pietruszka, G. Luka, B.S. Witkowski, K. Kopalko, E. Zielony, P. Biegański, 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 półprzewodnikowa elektroda. Podłożem w tej strukturze jest podłoże typu p, które jest pierwszą warstwą, drugą warstwą jest warstwa tlenku cynku (typu n), a trzecią warstwą jest warstwa tlenku cynku domieszkowana aluminium. Koszt wytworzenia struktury jest stosunkowo niski w porównaniu ze strukturami wytwarzanymi komercyjnie, a sprawność ogniwa zbudowanego z takich struktur sięga 6%.

Z publikacji; R Pietruszka i inni, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2014, 5, p. 173–179 pt. „Photovoltaic properties of ZnO nanorods/p-type Si heterojunction structures” znana jest struktura ogniwa fotowoltaicznego na bazie ZnO, która posiada półprzewodnikowe podłoże typu p ze spodnim kontaktem elektrycznym (warstwa Al), na którym znajduje się warstwa zarodkująca ZnO oraz warstwa nanosłupków ZnO pokryta warstwą przezroczystej elektrody. ZnO:Al z kontaktem elektrycznym. Z publikacji tej znany jest także sposób wykonania takiej struktury. W przypadku takiej struktury efektywne złącze nie jest tworzone na całej powierzchni krzemu, a jedynie w miejscach, gdzie występują nanosłupki ZnO. Przestrzenie pomiędzy nanosłupkami, które zostały wypełnione warstwą AZO (ze względu na wysoką koncentrację; elektronów) nie biorą udziału w separacji nośników, a tym samym nie dają wkładu do wydajności ogniwa.

Celem wynalazku jest opracowanie struktury fotowoltaicznej o podwyższonej wydajności oraz względnie taniego sposobu wytwarzania takiej struktury.

Struktura fotowoltaiczna według wynalazku posiada półprzewodnikowe podłoże typu p, ze spodnim kontaktem elektrycznym, na którym znajduje się warstwa aktywna ZnO, w postaci nanosłupków ZnO osadzonych na warstwie zarodkującej oraz warstwa przezroczystej elektrody ZnO:Al z kontaktem elektrycznym. W strukturze tej warstwa aktywna ma postać nanosłupków ZnO przykrytych dodatkową warstwą ZnO o grubości co najmniej 200 nm.

Sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego według wynalazku polega na tym, że najpierw na podłożu półprzewodnikowym typu p, ze spodnim kontaktem elektrycznym, wytwarza się

w znany sposób warstwę zarodkującą a następnie warstwę aktywną ZnO w postaci nanosłupków ZnO oraz warstwę przezroczystej elektrody ZnO:Al i kontakt elektryczny. W sposobie tym, po zakończeniu procesu krystalizacji nanosłupków ZnO usuwa się z podłoża i wykryształizowanych nanosłupków ZnO zanieczyszczenia, korzystnie wygrzewając przez co najmniej 1 sekundę w temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$. Następnie nanosłupki ZnO pokrywa się dodatkową warstwą ZnO o grubości co najmniej 200 nm i dopiero taką warstwę aktywną pokrywa się warstwę przezroczystej elektrody ZnO:Al, na której wykonuje się górny kontakt elektryczny. Korzystnie jest jeżeli dodatkową warstwę ZnO, którą pokrywa się nanosłupki warstwy aktywnej osadza się w co najmniej 1000 cyklach procesu ALD stosując jako prekursor cynku dietylocynk, dimetylocynk lub chlorek cynku, a jako prekursor tlenu wodę, ozon lub plazmę tlenową.

Otrzymana struktura generuje napięcie elektryczne pod wpływem światła z zakresu widzialnego, podczerwieni i bliskiego UV. Technologia wykonania struktury fotowoltaicznej według wynalazku jest tania i prosta, a struktura jest strukturą wielokrotnego użytku.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie wykonania struktury fotowoltaicznej Ti-Au/ZnO:Al/ZnO/ZnO_{NR}/Si/Al pokazanej na rysunku.

Do wykonania przykładowej struktury wykorzystano komercyjne podłoże krzemowe typu p o oporności $2.3 \Omega \text{ cm}$ i rozmiarach $1,5 \times 1,5 \text{ cm}$. Podłoże na początku zostało poddane oczyszczaniu, które prowadzono w płuczce ultradźwiękowej. Podłoże płukano w 3 etapach po 30 sekund, kolejno w izopropanolu, acetonie i wodzie dejonizowanej. Na wyczyszczone podłoże 1, od spodu, metodą rozpylania katodowego naniesiono warstwę glinu 2 stanowiącą spodni kontakt elektryczny. W drugim etapie przystąpiono do wytworzenia na oczyszczonym podłożu warstwy aktywnej ZnO w postaci nanosłupków ZnO 4 pokrytych cienką warstwą ZnO 5. W tym celu najpierw na górnej powierzchni podłoża 1 również metodą rozpylania katodowego, naniesiono nanocząsteczki srebra, stanowiące zarodki 3 do wzrostu hydrotermalnego nanosłupków. Następnie podłoże z zarodkami umieszczono w mieszaninie reakcyjnej zawierającej rozpuszczony octan cynku doprowadzony do wartości pH równej 8. Mieszaninę wraz z podłożem podgrzano do temp. 50°C i w tej temperaturze przez 2 minuty prowadzono wzrost nanosłupków. Po zakończeniu wzrostu podłoże 1 z wykryształizowanymi nanosłupkami 4 wypłukano w izopropanolu dla usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń i przystąpiono do osadzania na nich warstwy ZnO 5. W tym celu podłoże umieszczono w reaktorze ALD gdzie wygrzewano je przez 2 minuty w temperaturze 200°C . Po wygrzewaniu komora reaktora została schłodzona do temp. 160°C , i w tej temperaturze, w 1000 cyklach ALD nanosłupki ZnO (oraz częściowo podłoże) zostały dokładnie pokryte warstwą ZnO o grubości ok. 200 nm. Następnie bez wyciągania z reaktora ALD podłoża z osadzoną warstwą aktywną, nałożono warstwę przezroczystej elektrody 6 w postaci warstwy tlenku cynku domieszkowanego glinem ZnO:Al. W tej samej temperaturze (160°) w 1700 cyklach ALD, na warstwie aktywnej (nanosłupki 4 pokryte warstwą ZnO 5) osadzono warstwę ZnO:Al o grubości 300 nm stanowiącą górną, przezroczystą elektrodę 6.

Warstwę elektrody 6 osadzono stosując jako prekursor cynku dietylocynk, jako prekursor tlenu wodę, a jako prekursor glinu trimetyloglin. Po osadzeniu warstwy elektrody 6, w procesie rozpylania katodowego naniesiono punktowy omowy kontakt do warstwy ZnO:Al 7 wykonany z tytanu i złota.

Pokrycie nanosłupków ZnO dodatkowo warstwą ZnO zwiększyło obszar złącza separującego nośniki, co zdecydowanie wpłynęło na zwiększenie sprawności struktury według wynalazku. Otrzymana struktura wykazała sprawność $\sim 12\%$ (pomiar laboratoryjny z wykorzystaniem symulatora słońca).

Zastrzeżenia patentowe

1. Struktura ogniwa fotowoltaicznego, posiadająca półprzewodnikowe podłoże typu p, ze spodnim kontaktem elektrycznym, warstwę aktywną ZnO w postaci nanosłupków ZnO osadzonych na warstwie zarodkującej oraz warstwę przezroczystej elektrody ZnO:Al z kontaktem elektrycznym, **znamienna tym**, że warstwa aktywna ZnO ma postać nanosłupków przykrytych dodatkową warstwą ZnO o grubości co najmniej 200 nm.
2. Sposób wykonania struktury ogniwa fotowoltaicznego, w którym na podłożu typu p, ze spodnim kontaktem elektrycznym, wytwarza się w znany sposób warstwę zarodkującą a następnie warstwę aktywną ZnO w postaci nanosłupków ZnO, oraz warstwę przezroczystej elektrody ZnO:Al i kontakt elektryczny, **znamienny tym**, że po zakończeniu procesu wytwarzania nanosłupków ZnO usuwa się z podłoża i wykryształizowanych nanosłupków ZnO zanieczyszczenia, korzystnie wygrzewając przez co najmniej 1 sekundę w temperaturze $\geq 100^{\circ}\text{C}$,

po czym nanosłupki ZnO pokrywa się za pomocą procesu ALD, dodatkową warstwą ZnO o grubości co najmniej 200 nm i dopiero taką warstwę aktywną pokrywa się warstwą przezroczystej elektrody ZnO:Al, na której wykonuje się górny kontakt elektryczny.

3. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że dodatkową warstwę ZnO, którą pokrywa się nanosłupki warstwy aktywnej osadza się w co najmniej 1000 cyklach ALD stosując jako prekursor cynku dietylocynk, dimetylocynk lub chlorek cynku, a jako prekursor tlenu wodę, ozon lub plazmę tlenową.

Rysunek

