

# OPTYMALIZACJA WYTWARZANIA PIERWSZEGO ZŁĄCZA TRÓJZŁĄCZOWYCH OGNIW SŁONECZNYCH NA BAZIE ZWIĄZKÓW InGaP/InGaAs/Ge

Ewa Dumiszewska<sup>1)</sup>, Piotr Knyps<sup>1, 2)</sup>, Marian Teodorczyk<sup>1)</sup>,  
Marek Wesolowski<sup>1)</sup>, Włodzimierz Strupiński<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,  
e-mail: ewa.dumiszewska@itme.edu.pl, piotr.knyps@itme.edu.pl, marian.teodorczyk@itme.edu.pl,  
marek.wesolowski@itme.edu.pl, wlodek.strupinski@itme.edu.pl, tel: (+48) 22 8353041 wew. 436

<sup>2)</sup>Politechnika Warszawska, IMiO, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa  
email: knyps@pv.pl, tel: (+48) 22 2347782

W pracy przedstawiono proces wytwarzania pierwszego złącza trójzłączowych ogniw słonecznych opartych o związki  $A_{III}-B_{IV}$  z wykorzystaniem technik osadzania MOCVD. Zaprezentowano także wstępne wyniki pomiarów elektrooptycznych pojedynczego złącza struktury Ge/InGaP:Si wykonanego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Złącze to powstało w wyniku dyfuzji atomów fosforu z warstwy InGaP. Wszystkie prace technologiczne zostały przeprowadzone w ITME.

**Słowa kluczowe:** ogniwo słoneczne, MOCVD, złącze InGaP/Ge

## Optimization of the technology of manufacturing the first junction of triple junction solar cells based on InGaP/InGaAs/Ge compounds

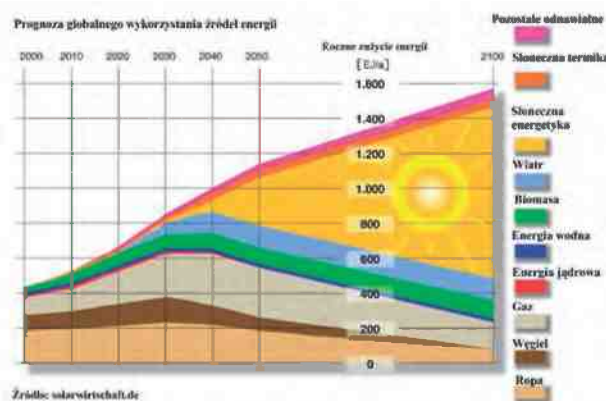
This work has been devoted to presenting the process of manufacturing the first junction of triple junction solar cells based on  $A_{III}-B_{IV}$  compounds using MOCVD deposition techniques. Moreover, preliminary results of electro-optical measurements performed on a single junction of a Ge/InGaP:Si structure produced in the Institute of Electronic Materials Technology have been introduced. This junction has been created as a result of the diffusion of phosphorus atoms from an InGaP layer. All technological processes have been carried out in ITME.

**Key words:** solar cells, MOCVD, InGaP/Ge junction

## 1. WSTĘP

Obecne zużycie energii słonecznej na świecie waha się pomiędzy 12-13 TW, przy czym Ziemia w ciągu godziny otrzymuje więcej energii słonecznej niż jest zużywane globalnie w ciągu roku. Ogniwa

słoneczne, które określa się również mianem fotoogniw są urządzeniami przekształcającymi energię słoneczną w elektryczność za sprawą zjawiska fotowoltaicznego, które w 1839 roku odkrył francuski naukowiec Henri Becquerel. Tempo rozwoju fotowoltaiki rozwoju jest niejednokrotnie porównywane do tempa w jakim upowszechniały się komputery (Rys. 1). W Polsce zainstalowanych jest do tej pory tylko kilka systemów fotowoltaicznych o łącznej mocy 2 MW. Najwięcej takich systemów na świecie jest zainstalowanych w Niemczech, a ich o łączna moc wynosi 17200 MW. Spośród krajów europejskich w tej dziedzinie przodują także Czechy, Hiszpania oraz Włochy [1].



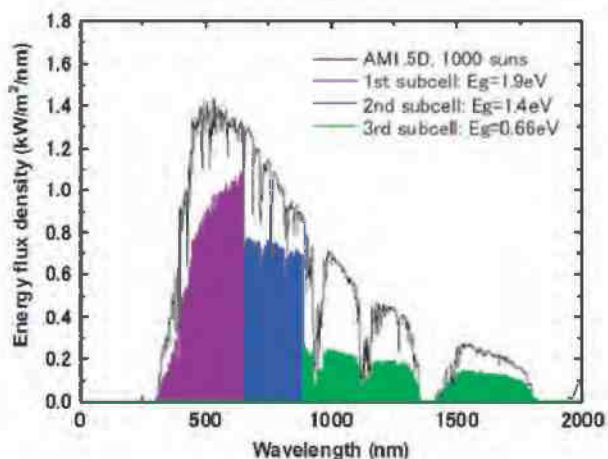
Rys. 1. Prognoza globalnego wykorzystania źródeł energii [2].

Fig. 1. Forecast of global use of renewable energy [2].

Ogniwa słoneczne uznaje się za istotne alternatywne źródło energii, szczególnie od czasu kryzysów naftowych w latach 70. Co więcej, są one dobrze rokującym bezwęglowym źródłem energii, redukując

jącym globalne ocieplenie. Prognozy Niemieckiego Związku Producentów Fotowoltaiki (BSW) wskazują że wykorzystanie energii słonecznej będzie bardzo szybko rosło w następnych latach i zdominuje światową energetykę.

Obecnie szerokie rozpowszechnienie fotowoltaiki jest jeszcze ograniczone ze względu na stosunkowo duży koszt i niską wydajność ogniw słonecznych. W tradycyjnych jednozłączowych ogniwach słonecznych duża część padającej energii słonecznej nie jest przekształcana na energię elektryczną. Wydajność takich najbardziej rozpowszechnionych krzemowych ogniw słonecznych wynosi  $\sim 20\%$  [3]. Jednym z najważniejszych czynników wpływających na stratę energii w ogniwach słonecznych jest różnica pomiędzy energią fotonu oraz przerwą energetyczną  $E_g$  materiału fotowoltaicznego. Absorpcja w materiale nie zajdzie, gdy energia fotonu będzie mniejsza niż jego przerwa energetyczna. Gdy będzie ona większa od przerwy energetycznej materiału, to różnica pomiędzy nimi zostanie stracona w postaci ciepła. W celu uniknięcia straty energii najbardziej odpowiednie jest wytworzenie ogniwa fotowoltaicznego składającego się z kilku złącz. Każde ze złącz składa się z innego materiału  $A_{III}B_V$  i przetwarza inną część widma promieniowania słonecznego co jest pokazane na Rys 2.



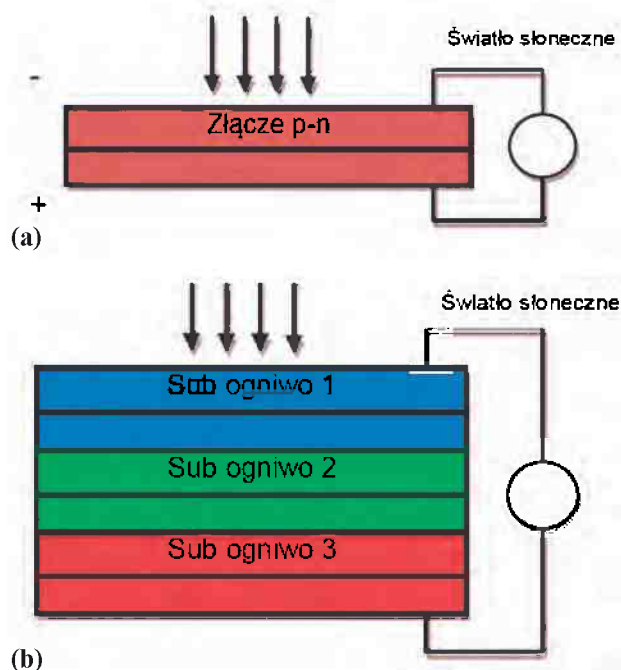
**Rys. 2.** Widmo słoneczne AM1.5G oraz wykorzystanie go poprzez trójzłączowe ogniwo słoneczne, przy koncentracji 1000 słońc.

**Fig. 2.** Solar spectrum AM1.5G and its utilization in triple junction solar cell, under  $\times 1000$  concentration.

Wielozłączowe ogniwa słoneczne (Rys. 3b) mają tą przewagę nad jednozłączowymi ogniwami słonecznymi, że mogą osiągać sprawności przekraczające 50% dzięki większemu wykorzystaniu widma promieniowania słonecznego (Rys. 2) i są bardzo obiecujące do zastosowań zarówno w kosmosie jak i na ziemi [4]. W tej chwili maksymalna sprawność,

jaką udało się uzyskać w takich ogniwach to  $\sim 43\%$  [5].

Na Rys. 3 pokazano przykładowe teoretyczne ogniwo z pojedynczym złączem a) oraz ogniwo z potrójnym złączem b).

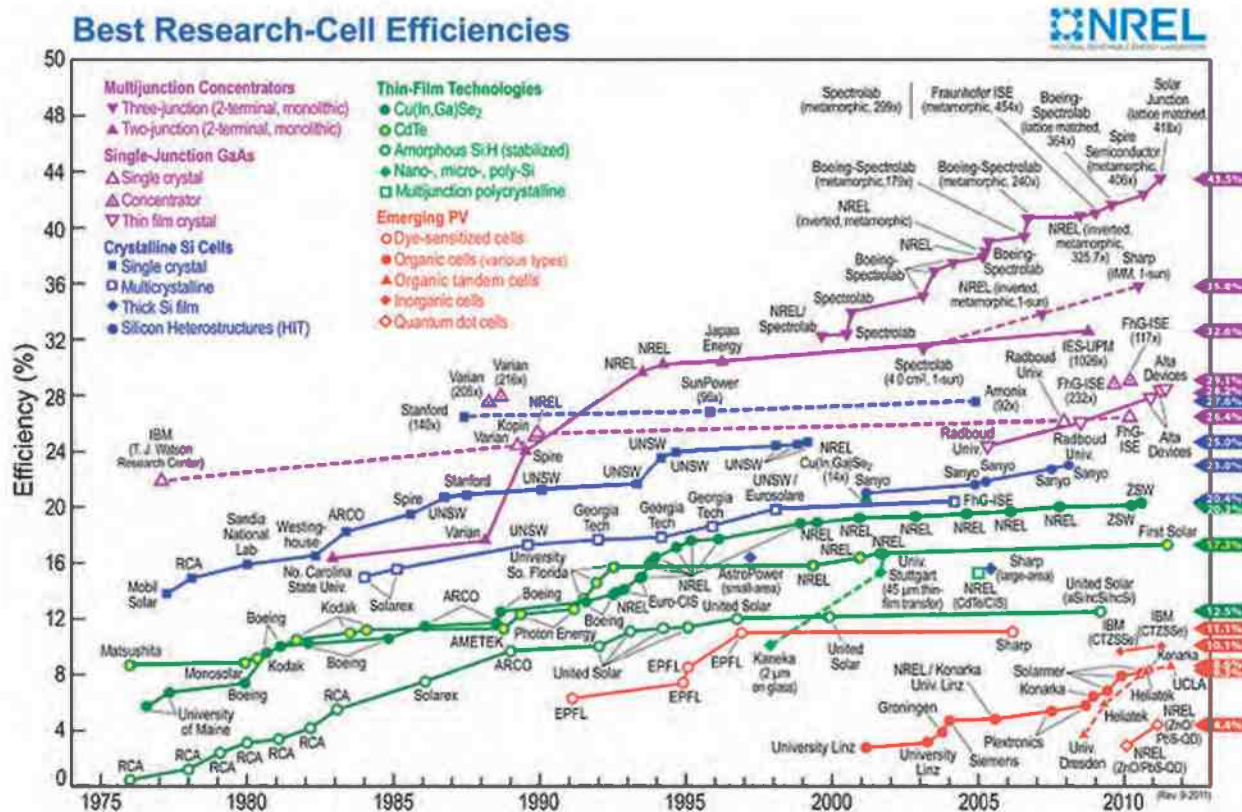


**Rys. 3.** Tradycyjne ogniwo z pojedynczym złączem a), ogniwo z potrójnym złączem b).

**Fig. 3.** Traditional single junction solar cell a), triple junction solar cell b).

Rys. 4 pokazuje najlepsze sprawności ogniw w zależności od technologii ich wykonania. Najlepsze rezultaty osiągane są przez ogniwa trójzłączowe, przy koncentracji promieniowania 400-500-krotnej względem standardowych warunków testu-STC ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , AM1.5). Równocześnie widać że dynamika wzrostu sprawności w ostatnich 5 latach jest największa spośród wszystkich technologii.

Najbardziej wydajnymi ogniwami słonecznymi będącymi w produkcji i osiągającymi typowo sprawność  $\sim 27.5\%$  są heterozłączowe ogniwa składające się z trzech warstw: GaInP, GaAs oraz Ge. Wyniki uzyskiwane przez wiele laboratoriów na świecie oraz zmniejszająca się cena ich wykonania pozwolą na komercjalizację ogniw słonecznych charakteryzujących się zdecydowanie wyższą sprawnością.



Rys. 4. Wykres rekordowych sprawności ogniw wykonanych w różnych technologiach. Źródło: Larry Kazmerski, NREL [www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/) (rev. 9.2011).

Fig. 4. Diagram of record efficiencies of solar cells produced using various technologies. Source: Larry Kazmerski, NREL, [www.nrel.gov/](http://www.nrel.gov/) (rev.9.2011).

## 2. CEL PRACY I ZAŁOŻENIA

Celem realizowanego projektu „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” jest wytworzenie trójzłączowego ogniwa fotowoltaicznego opartego o związki półprzewodnikowe grupy III-V oraz takie zoptymalizowanie procesów produkcyjnych, aby zbliżyć się do osiągniętych aktualnie rekordowych sprawności na świecie.

## 3. EKSPERYMENT

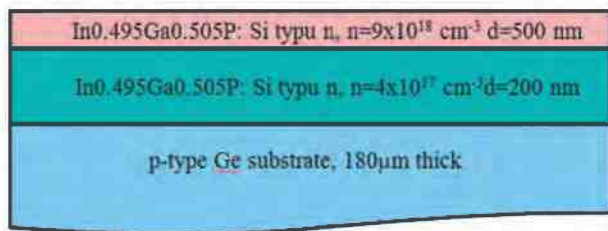
Najważniejszą częścią składową ogniwa jest półprzewodnikowa struktura składająca się z szeregu warstw o różnych właściwościach. Przerwa energetyczna Ge wynosi 0.66 eV i jest odpowiednia do zastosowania Ge w ogniwach z potrójnym heterozłączeniem jako materiału z najmniejszą przerwą. Złącze Ge-Ge p-n jest w takich ogniwach złączem położonym najdalej od powierzchni, na nim znajdują się złącza z GaAs (lub InGaAs) oraz z InGaP o coraz większych przerwach energetycznych. Stała sieci germanu (5.658Å) jest bliska stałej sieci GaAs

(5.6533Å) i równa stałej sieci In<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.99</sub>As oraz In<sub>0.495</sub>Ga<sub>0.505</sub> w związku z czym możliwa jest epitaksja warstw izomorficznych - oczywiście pod względem tylko stałej sieci - i uniknięcie problemów związanych z epitaksją warstw o istotnie różnych stałych sieciowych. Uzyskanie złącza p-n w germanie nie wymaga specjalnych procesów dyfuzyjnych lub epitaksji Ge. Wykorzystuje się w tym celu dyfuzję arsenu i fosforu z nałożonej na german warstwy GaAs lub InGaP. Arsen i fosfor są w germanie płytkimi donorami i w materiale typu p otrzymuje się przypowierzchniową warstwę o odwróconym typie przewodnictwa oraz złącze p-n.

Doniesienia literaturowe wskazywały na to, że lepszej jakości złącze p-n w germanie otrzyma się stosując jako bufor warstwę InGaP. Wynika to z faktu, że fosfor w germanie ma niższy współczynnik dyfuzji niż arsen. Z tego też względu prowadzone badania skoncentrowały się na osadzeniu warstwy InGaP domieszkowanych krzemem na podłożach germanowych. Przykładowa struktura pokazana jest na Rys. 5. Do badań posłużył reaktor AIX 200/4 firmy AIXTRON. Gazami źródłowymi pierwiastków grupy V był fosforowodór (PH<sub>3</sub>), natomiast grupy III trójmetrylek galu (TMGa) oraz trójmetrylek indu



(TMIn). Jako gazu domieszkującego użyto silanu  $\text{SiH}_4$ , natomiast gazem nośnym był wodór.



**Rys. 5.** Struktura pierwszego złącza trójzłączowej struktury ogniwa.

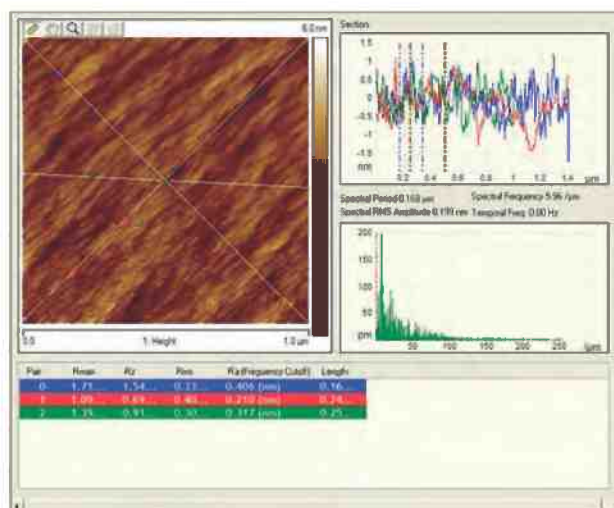
**Fig. 5.** Structure of the first junction of a triple junction solar cell.

W kolejnych krokach na przedniej powierzchni ogniwa naniesiono elektrodę srebrną z paskami o gęstości 20 linii/cm. Dolna powierzchnia także została pokryta przewodzącą warstwą srebra. Pozwoliło to w dalszej kolejności na wyznaczenie charakterystyki prądowo-napięciowej jasnej oraz ciemnej, z których można wyznaczyć najważniejsze parametry materiałowe i elektryczne. Pomiary były wykonywane w warunkach STC, w symulatorze promieniowania ciągłego w Laboratorium Fotowoltaiki Politechniki Warszawskiej.

#### 4. UZYSKANE WYNIKI

Optymalizacja parametrów wzrostu poszczególnych warstw pozwoliła na wytworzenie struktury epitaksjalnej charakteryzującej się jakością powierzchni (chropowatość RMS-root mean square  $<0.4$ ) odpowiedniej do zastosowania w ogniwie słonecznym. Na Rys. 6 a) oraz 6 b) pokazano obraz powierzchni górnej warstwy InGaP widziany za pomocą mikroskopu sił atomowych oraz mikroskopu z kontrastem Nomarskiego odpowiednio. Podczas badań podjęto próby otrzymania warstwy InGaP o możliwie najlepszej jakości krystalicznej na podłożu germanowym. Optimalna jakość warstwy ma decydujący wpływ na sprawność otrzymanego złącza p-n, a co za tym idzie działanie wytwarzanego ogniwa słonecznego.

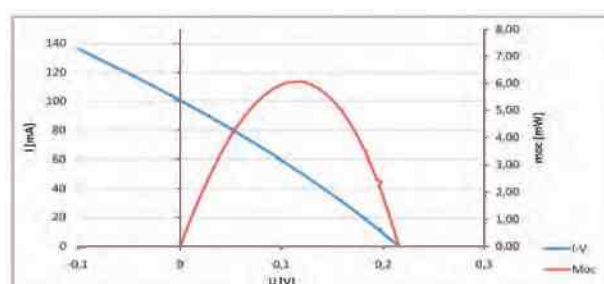
Na Rys. 7 pokazano charakterystykę prądowo-napięciową jasną otrzymanego ogniwa słonecznego o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$  w warunkach standardowego testu STC (natężenie promieniowania  $1000 \text{ W/m}^2$ , widmo AM1.5, temperatura ogniwa  $25^\circ\text{C}$ ). Napięcie  $V_{oc}$ , którego wartość można odczytać z przecięcia charakterystyki z osią OX (czerwona linia), wynosi  $\sim 215 \text{ mV}$ , co potwierdza działanie złącza p-n. Podobne wartości uzyskiwane są w symulacjach



**Rys. 6.** Obraz powierzchni struktury epitaksjalnej ogniwa słonecznego widziany: a) za pomocą mikroskopu AFM, b) mikroskopu z kontrastem Nomarskiego.

**Fig. 6.** Picture of the surface of the epitaxial structure of a solar cell made by: a) AFM microscope b) Nomarski contrast microscope.

przeprowadzonych w programie PC1D oraz [7]. Linia czerwoną oznaczona jest charakterystyka mocy, z maksimum wynoszącym  $6,0 \text{ mW}$ . Dominujący wpływ na kształt uzyskiwanych charakterystyk ma niska wartość rezystancji bocznikującej  $R_b$  wynosząca  $6,81 \Omega$ . Powoduje ona że współczynnik wypełnienia krzywej opisującej jej prostokątność wynosi tylko  $0,33$ . Pozytywne efekty powinny jednak nastąpić po podtrawieniu krawędzi ogniwa, które to są od-



**Rys. 7.** Charakterystyka I-V pojedynczego ogniwa InGaP/Ge podczas oświetlenia w warunkach testu STC.

**Fig. 7.** I-V characteristics of a single InGaP/GE solar cell during illumination under STC test.

powiedzialne za tak niską rezystancję bocznikującą i powstające drogi upływu nośników.

*technologii otrzymywania materiałów fotowoltaicznych.”*

## 5. PODSUMOWANIE

Wytworzono procesy osadzania warstwy InGaP na podłożu germanowym w reaktorze MOCVD. Miały one na celu wytworzenia pierwszego złącza p-n wielozłączonego ogniwa słonecznego. Uzyskano strukturę epitaksjalną o dobrych parametrach powierzchni, bez pęknięć i o niskiej chropowatości. Dużym problemem jest trawienie i pasywacja krawędzi ogniwa, tak aby nie było upływności prądu. Problem ten będzie rozwiązywany poprzez trawienie krawędzi. W dalszym etapie prac zostanie wytworzone kolejne złącze p-n wykonane z GaInAs, które zostanie połączone z pierwszym złączem za pomocą złącza tunelowego. Zamierza się także nałożyć warstwę antyrefleksyjną z azotku krzemu lub tlenku tytanu, która pozwoli na ograniczenie odbicia od powierzchni z ~ 40% do kilkunastu.

*Powyższą pracę sfinansowano w ramach projektu nr POIG.01.03.01-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania: Opracowanie*

## LITERATURA

- [1] <http://www.epia.org/> - „Global Market Outlook for Photovoltaics Until 2015” (aktualizacja 2011.09.25)
- [2] [www.solarwirtschaft.de](http://www.solarwirtschaft.de) (aktualizacja 2011.09.22)
- [3] Mulligan W. P., Rose D. H., Cudzinovic M. J., De Ceuster D. M., McIntosh K. R., Smith D. D., Swanson R. M.: Manufacture of solar cells with 21% efficiency, SunPower Corporation
- [4] Henry C. J.: Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy-gap terrestrial solar-cells, *Applied Physics*, 51, (1980), 4494–4500
- [5] <http://www.nrel.gov/solar/>.
- [6] Timò G., Flores C., Campesato R.: Bottom cell growth aspects for triple-junction InGaP/(In)GaAs/Ge, *Cryst. Res. Technol.* 40, 10–11, (2005), 1043-1047 (2005)/ DOI 10.1002/crat.200410483
- [7] Aiken D. J.: InGaP/GaAs/Ge multi-junction solar cell efficiency improvements using epitaxial germanium, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185