

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

Materiały dydaktyczne do laboratorium NLTK dla studentów Inżynierii Kwantowej.  
Część II

*„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”*

## **Nowoczesne metody badania struktur półprzewodnikowych w laboratorium NLTK. Część II.**

Ewa Popko  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Podstawowych Problemów Techniki  
Katedra Technologii Kwantowych

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

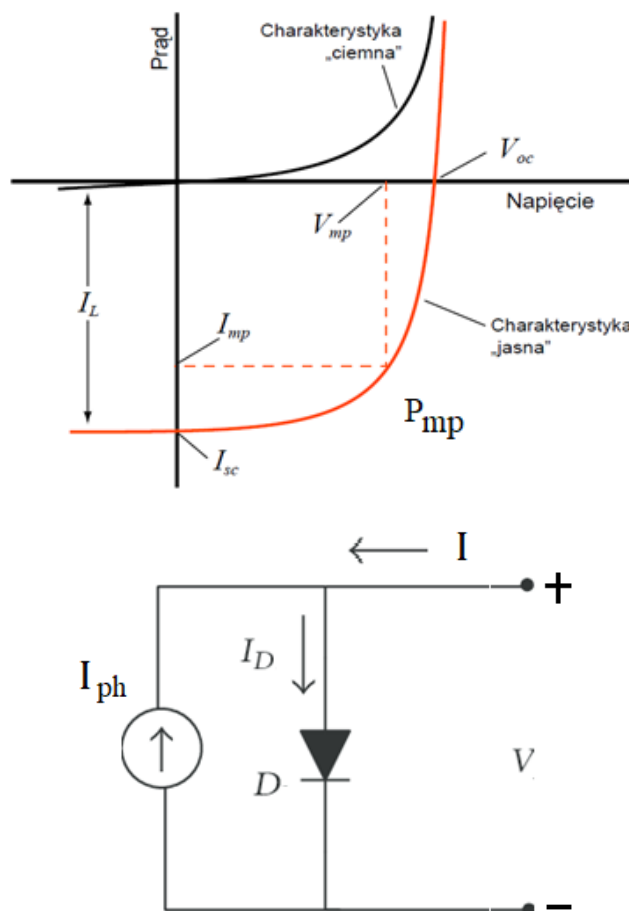
Wstęp.

Materiał zawarty w wykładzie przeznaczony jest dla studentów realizujących kurs laboratorium NLTK na WPPT PWr. Skrypt podzielono na dwie części. W części pierwszej przedstawiono podstawowe właściwości elektryczne i optyczne materiałów półprzewodnikowych, które mają zastosowanie w fotowoltaice. Kolejno krótko podsumowano parametry ogniw słonecznych idealnych i rzeczywistych oraz metody postępowania stosowane do polepszenia ich sprawności. W części drugiej opisano ogniwa słoneczne I, II i III generacji.

## I. Charakteryzacja ogniwa słonecznych

### 1. Parametry ogniw słonecznych.

Najważniejsze parametry, które charakteryzują ogniwa słoneczne to moc maksymalna,  $P_{max}$ , gęstość prądu zwarcia  $J_{sc}$ , napięcie rozwarcia  $V_{oc}$ , współczynnik wypełnienia  $FF$  (por. Rys. 1), maksymalna moc  $P_{mp}$  oraz sprawność  $\eta$ . W celu porównania różnych ogniw parametry te wyznacza się w warunkach standardowych, tj. natężenie źródła musi być równe  $E = \frac{1000W}{m^2}$ , widmo źródła światła powinno spełniać warunki oświetlenia AM1,5 a temperatura ogniwa ma być stała i równa 25°C. W Tabeli I zebrano wzory, które opisują te parametry (tu zamiast prądu zwarcia jest formuła na gęstość fotoprądu  $J_{ph}$ ).



Rys.1a) Charakterystyka I-V ogniwa przed i po oświetleniu b) schemat zastępczy.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Tabela I

$J_{ph} \left[ \frac{A}{cm^2} \right]$	$V_{oc} [V]$	$FF$	$\eta[\%]$
$qG(L_n + W + L_p)$	$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right)$ $V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{(N_A + \Delta n) \Delta n}{n_i^2} \right]$	$\frac{J_{mp} V_{mp}}{J_{sc} V_{oc}}$	$\frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{J_{mp} V_{mp}}{P_{in}}$ $= \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$

$G$  to szybkość generacji nośników,  $W$  – szerokość obszaru zubożonego w złączu p-n,  $L_n$  długość drogi dyfuzji elektronów po stronie  $p$  złącza a  $L_p$  długość drogi dyfuzji dziur po stronie  $n$  złącza. Dla ogniwa krzemowego napięcie rozwarcia można opisać wzorem<sup>1</sup>:

$$\frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1}, \quad (1)$$

gdzie  $v_{oc} = V_{oc} q / nkT$  i  $n$  – współczynnik idealności złącza.

Charakterystykę idealnego ogniwa opisuje zgodnie z zasadą superpozycji (por. Rys. 1b) wzór:

$$J = J_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] - J_{ph} . \quad (2)$$

Zatem charakterystyka I-V idealnego złącza po oświetleniu przesuwa się w dół o gęstość fotoprądu  $J_{ph}$ , która praktycznie nie zależy od napięcia. W idealnym złączu, spełniona jest równość  $J_{ph} = J_{sc}$ .

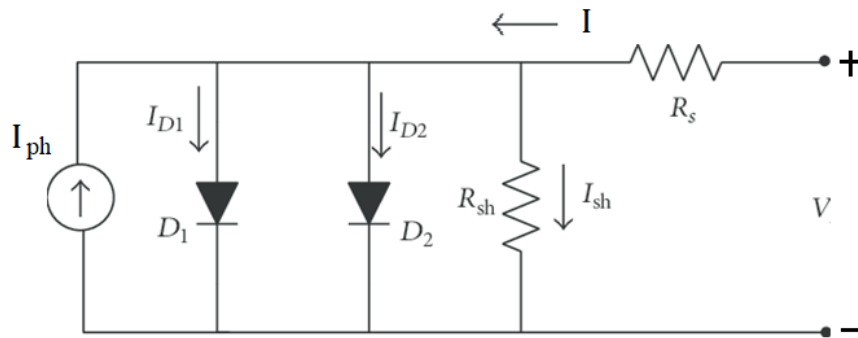
W rzeczywistym złączu należy uwzględnić rezystancję szeregową  $R_s$  i rezystancję upływu  $R_{sh}$ . Ponadto zazwyczaj oprócz prądu dyfuzyjnego płynie jeszcze prąd rekombinacji. Wówczas zmodyfikowany schemat zastępczy ogniwa przedstawiony na Rys. 2 będzie skutkował następującym równaniem opisującym charakterystykę I-V:

$$J = J_{01} \left[ e^{\frac{q(V-AJR_s)}{kT}} - 1 \right] + J_{02} \left[ e^{\frac{q(V-AJR_s)}{2kT}} - 1 \right] + \frac{V-AJR_s}{R_{sh}} - J_{ph} , \quad (3)$$

gdzie  $J_{01}$  i  $J_{02}$  to gęstości prądu nasycenia dyfuzyjnego i rekombinacji.

<sup>1</sup> M. A. Green, "Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions", *Solid-State Electronics*, vol. 24, pp. 788 - 789, 1981.

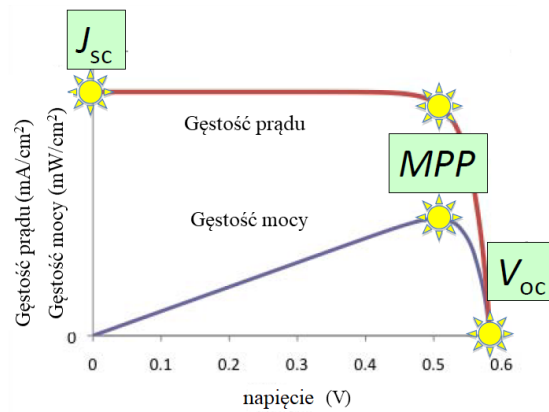
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys.2. Model dwudiodowy ogniwa uwzględniający rezystancję szeregową  $R_s$  i rezystancję upływu  $R_{sh}$ .

Często charakterystyką I-V ogniwa prezentuje się w pierwszej ćwiartce I-V (por. Rys. 3). Wtedy równanie (3) ma postać:

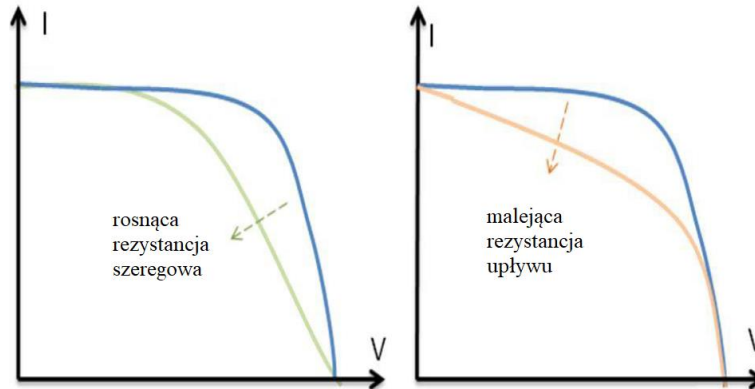
$$J = J_{ph} - J_{01} \left[ e^{\frac{q(V+AJR_S)}{kT}} - 1 \right] - J_{02} \left[ e^{\frac{q(V+AJR_S)}{2kT}} - 1 \right] - \frac{V+AJR_S}{R_{sh}}. \quad (4)$$



Rys. 3. Charakterystyka I-V oraz P-V z odwróconą osią prądu. Zaznaczono punkt maksymalnej mocy MPP.

Na Rys. 4a przedstawiono wpływ oporności upływu  $R_{sh}$  a na Rys. 4b – oporności szeregowej  $R_s$  na charakterystykę I-V ogniwa.

„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 4a) Wpływ rezystancji upływu i b) rezystancji szeregowej na charakterystykę I-V ogniwa.

Jak wynika z powyższych wykresów, rezystancja szeregową powinna być jak najmniejsza a rezystancja upływu jak największa.

## 2. Wpływ temperatury na napięcie rozwarcia i prąd zwarcia

Na pierwszy rzut oka z równania na napięcie rozwarcia  $V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right)$  wynika, że powinno ono liniowo wzrastać z temperaturą. Jednak w rzeczywistości napięcie rozwarcia maleje ze wzrostem temperatury ze względu na wzrost prądu nasycenia  $J_0$  ze wzrostem temperatury, który wynika z zależności temperaturowej koncentracji samoistnej  $n_i$ . Np. dla złącza skokowego  $p^+n$  gęstość prądu nasycenia jest dana wzorem<sup>2</sup>:

$$J_0 \approx \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} = q \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{n_i^2}{N_D} \propto T^{\frac{\gamma}{2}} \cdot T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (5)$$

gdzie  $D_p$  – współczynnik dyfuzji dziur a  $\tau_p$  – czas życia dziur,  $N_D$  – koncentracja donorów,  $\gamma$  – współczynnik zależny od mechanizmu ograniczającego ruchliwość nośników (zwykle między 0,5 a 2,5). Tak jest dla idealnego złącza, w którym jedynym prądem ciemnym jest prąd dyfuzyjny i  $J_0$  jest prądem generacji termicznej pasmo-pasmo.

Korzystając z relacji  $V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \cong \frac{kT}{q} \ln \frac{J_{ph}}{J_0}$ , można obliczyć zmianę napięcia rozwarcia z temperaturą:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = \frac{V_{oc} - V_g}{T} - \frac{\gamma + 3}{2} \cdot \frac{kT}{q}. \quad (6)$$

Dla  $\gamma = 0$  otrzymujemy dla Si  $\frac{dV_{oc}}{dT} = -2,2 \frac{mV}{^\circ C}$ .

W rzeczywistych złączach o prądzie  $J_0$  decydują mechanizmy rekombinacji. Np. dla krzemowych ogniw monokrystalicznych w warunkach oświetlenia AM1,5  $V_{oc} = 0,764 eV$

<sup>2</sup> S.M.Sze „Physics of Semiconductor Devices” J.Wiley and Sons, NY 1981, dostępna wersja elektroniczna, e-książki, BG PWR.

<sup>3</sup> <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/effect-of-temperature>

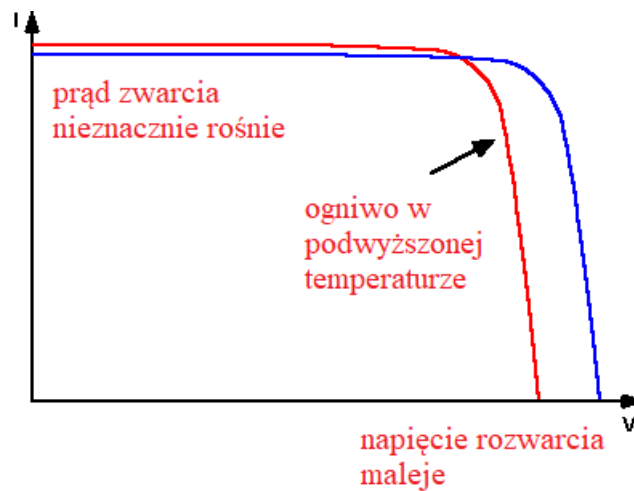
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

podczas gdy komercyjne ogniwa mutikrystaliczne w tych samych warunkach charakteryzuje  $V_{oc} = 0,600eV^4$ .

Prąd zwarcia rośnie ze wzrostem temperatury, głównie ze względu na zmniejszenie się przerwy wzbronionej półprzewodnika ze wzrostem temperatury. Dla krzemu względna zmiana prądu zwarcia przypadająca na  $1^\circ C$  wynosi<sup>3</sup>:

$$\frac{1}{I_{sc}} \frac{dI_{sc}}{dT} \approx 0,0006/^\circ C. \quad (7)$$

Na Rys. 5 przedstawiono jakościowo wpływ temperatury na charakterystykę I-V ogniwa.



Rys. 5 Wpływ temperatury na charakterystykę I-V ogniwa

Względna zmiana współczynnika wypełnienia dla ogniwa Si<sup>3</sup>:

$$\frac{1}{FF} \frac{dFF}{dT} \approx \left( \frac{1}{V_{oc}} \frac{dV_{oc}}{dT} - \frac{1}{T} \right) \approx -0,0015/^\circ C. \quad (8)$$

Wreszcie względna zmiana mocy w maksimum, przypadająca na  $1^\circ C^3$ :

$$P_{Mzm} = \frac{1}{P_M} \frac{dP_M}{dT} = \frac{1}{V_{oc}} \frac{dV_{oc}}{dT} + \frac{1}{FF} \frac{dFF}{dT} + \frac{1}{I_{sc}} \frac{dI_{sc}}{dT}. \quad (9)$$

Dla Si  $\frac{1}{P_M} \frac{dP_M}{dT} \approx -\frac{0,004 + 0,005}{^\circ C}$ .

### 3. Odpowiedź spektralna i zewnętrzna wydajność kwantowa

Fotoprąd  $I_{ph}(\lambda)$  jest zależny od liczby fotonów  $\Psi_{ph,\lambda}$  o energii  $hc/\lambda$  padających na ogniwo w czasie 1s:

<sup>4</sup> A. Augusto, Herasimenka, S. Y., King, R. R., Bowden, S. G., and Honsberg, C., "Analysis of the recombination mechanisms of a silicon solar cell with low bandgap-voltage offset", *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 20, p. 205704, 2017.



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

$$I_{ph}(\lambda) = q \cdot EQE(\lambda) \cdot \Psi_{ph,\lambda} , \quad (10)$$

Współczynnikiem proporcjonalności między fotoprądem a liczbą fotonów jest zewnętrzna wydajność kwantowa (ang. External Quantum Efficiency, EQE).  $EQE = 1$  jeśli każdy foton generuje jeden elektron.

Odpowiedź spektralna fotoogniwa to stosunek fotoprądu, który pojawia się na skutek oświetlenia ogniwa promieniowaniem o długości fali  $\lambda$ , o mocy  $P_\lambda$ :

$$S_R(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{P_\lambda} \left[ \frac{A}{Wnm} \right]. \quad (11)$$

Liczba fotonów o energii  $hc/\lambda$  emitowanych przez źródło o mocy  $P_\lambda$  [W/m] w jednostce czasu (ang. Spectral Photon Flow) wyraża się wzorem:

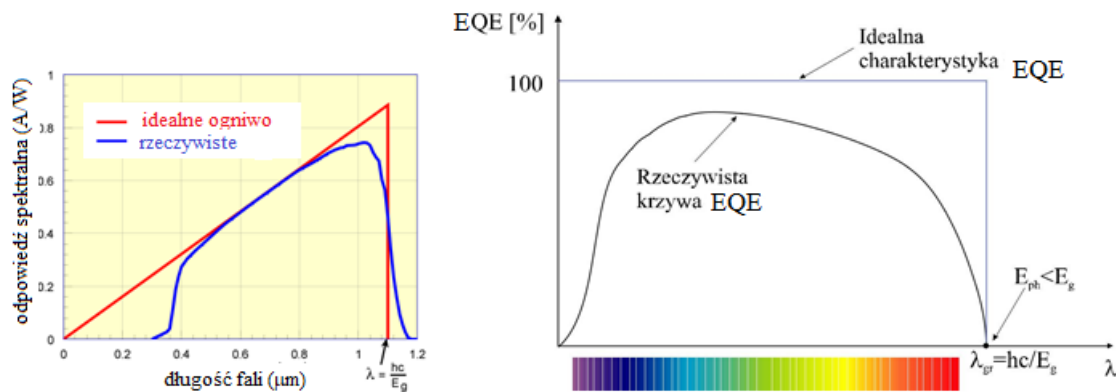
$$\Psi_{ph,\lambda} = \frac{P_\lambda}{hc} \left[ s^{-1}m^{-1} \right], \quad (12)$$

Korzystając z równania (12), równanie (11) przekształcamy do postaci:

$$S_R(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)\lambda}{\Psi_{ph,\lambda}hc}. \quad (13)$$

Jak wynika ze wzoru (13) odpowiedź spektralna jest liniową funkcją długości fali.

Na Rys. 6a przedstawiono przykładową charakterystykę widmową odpowiedzi spektralnej dla idealnej i rzeczywistej diody krzemowej a na Rys. 6b – zależność widmową zewnętrznej wydajności kwantowej.



Rys. 6. Przykładowa charakterystyka widmowa idealnego i rzeczywistego ogniwa krzemowego a) fotoodpowiedzi i b) zewnętrznej wydajności kwantowej, EQE.

Obserwowany na Rys. 6 spadek fotoodpowiedzi i wydajności kwantowej dla fal krótkich w rzeczywistych ogniwach jest spowodowany rekombinacją powierzchniową. Fotony krótkofalowe są absorbowane w cienkiej warstwie tuż pod powierzchnią półprzewodnika i nośniki wygenerowane światłem ulegają rekombinacji zanim dotrą do obszaru złącza. Spadek fotoodpowiedzi od strony fal dłuższych jest związany z krawędzią absorpcji: efekt fotowoltaiczny wywołują jedynie fotony o energii większej od przerwy wzbronionej  $E_g$  półprzewodnika. Dla ogniwa krzemowego, spadek fotoodpowiedzi nie

**„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

zmienia się skokowo jak dla idealnego złącza – krzem jest półprzewodnikiem ze skośną przerwą wzbronioną i współczynnik absorpcji nie zmienia się skokowo po spełnieniu warunku  $E_f = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g$ . Obserwowany na Rys. 6b spadek wydajności kwantowej poniżej 100% w środkowym obszarze charakterystyki widmowej wynika ze strat związanych z odbiciem światła padającego na ogniwo oraz ze zbyt krótką długością drogi dyfuzji nośników. Jeśli długość drogi dyfuzji jest mniejsza aniżeli odległość złącza od powierzchni ogniwa, to nośniki nie zdążą dotrzeć do obszaru złącza, gdzie mają zostać rozseparowane przez pole elektryczne. Natomiast spadek wydajności w pobliżu krawędzi absorpcji, jest związany z rekombinacją w tylnej części ogniwa.

#### 4. Wydajność konwersji energii słonecznej.

Wydajność konwersji energii słonecznej ogniwa słonecznego to stosunek uzyskanej energii elektrycznej do energii światła słonecznego:

$$\eta = \frac{P_{wy}}{P_{in}}. \quad (14)$$

Na całkowitą wydajność składają się wydajności kolejnych etapów procesów zachodzących w ogniwie:

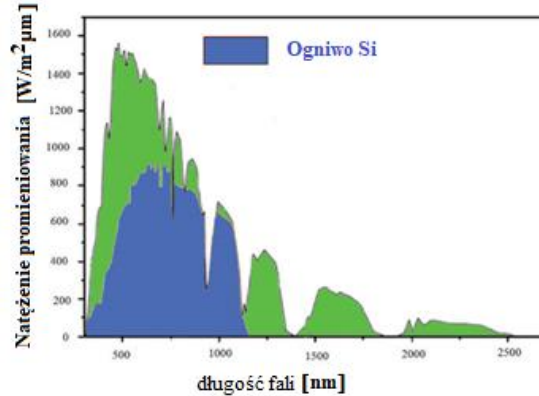
$$\eta_{całkowite} = \eta_{absorpcja} \times \eta_{kreacja} \times \eta_{dryft/dyf} \times \eta_{separ} \times \eta_{zbierania}. \quad (15)$$

Współczynnik  $\eta_{absorpcja}$  określa w jakim stopniu światło padające na ogniwo zostanie zaabsorbowane,  $\eta_{kreacja}$  definiuje procent fotonów, które wygenerują nośniki,  $\eta_{dryft/dyf}$  stanowi o tym, na ile nośniki wygenerowane światłem będą w stanie dotrzeć do obszaru złącza,  $\eta_{separ}$  – jaka będzie zdolność złącza do rozdzielania nośników i  $\eta_{zbierania}$  – w jakim stopniu nośniki rozseparowane polem elektrycznym złącza dotrą do odpowiednich elektrod zbierających. Poniżej rozważymy każdy z czynników wymienionych w równaniu (15) z osobna.

#### 5. Teoretyczna granica wydajności ogniwa Shockley'a-Queissera (SQ)

Granica ta dotyczy nieuniknionych strat wydajności pojedynczego ogniwa homozłączonego. Najpierw rozważymy niedopasowanie spektralne fotoodpowiedzi widmowej ogniwa i natężenia promieniowania Słońca. Na Rys. 7 przedstawiono charakterystyki widmowe natężenia promieniowania Słońca i ogniwa krzemowego. Jak wynika z Rys. 7, światło słoneczne o długości fali  $\lambda > \frac{hc}{E_g}$ , nie jest wykorzystywane a oprócz tego maksimum fotoodpowiedzi ogniwa jest przesunięte względem maksimum widma Słońca.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 1

Rys. 7. Widmo promieniowania Słońca i ogniwa krzemowego.  
(Rysunek na podstawie<sup>5</sup>).

Założymy, że każdy foton o energii większej od przerwy wzbronionej, generuje elektron o napięciu  $V_g = hv_g/q$ .

- o Część promieniowania słonecznego, która zostanie zaabsorbowana o energii fotonów  $E_f \geq E_g$  jest dana wzorem:

$$p_{abs} = \frac{\int_0^{\lambda_g} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}, \quad (16)$$

gdzie  $\Phi_{ph,\lambda} = \frac{\Psi_{ph,\lambda}}{A}$  to widmowy strumień fotonów, zaś widmowe natężenie promieniowania  $I_{e,\lambda} = \Phi_{ph,\lambda} \cdot \frac{hc}{\lambda}$ .

- o Część promieniowania zostanie stracona ze względu na efekt termalizacji. Polega on na tym, że fotony o energii  $E_f > E_g$  kreują wzbudzone pary elektron – dziura. Dopiero gdy te nośniki stermalizują, tzn. znajdą się odpowiednio na dnie pasma przewodnictwa (elektrony) lub u wierzchołka pasma walencyjnego (dziury) będą mogły zostać rozseparowane i pojawi się fotoprąd (gdy złącze jest zwarte) lub fotonapięcie (gdy złącze jest rozwarte). W procesie termalizacji nośniki oddają nadmiar energii np. na drodze rekombinacji niepromienistej. Użyteczną część promieniowania opisuje wzór:

$$p_{uzyt} = \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}. \quad (17)$$

- o Część energii przerwy wzbronionej, która zostanie przetworzona na napięcie rozwarcia jest dana wzorem:

$$\eta_V = \frac{qV_{oc}}{E_g}. \quad (18)$$

- o Należy jeszcze uwzględnić straty związane ze współczynnikiem wypełnienia FF.

<sup>5</sup> <https://www.ee.co.za/article/thermal-photovoltaics-energy-generation-storage.html>

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

W efekcie końcowym, wydajność zgodnie z limitem Shockley’a-Queissera jest dana wzorem:

$$\eta = p_{abs} \cdot p_{uzyt} \cdot \eta_V \cdot FF. \quad (19)$$

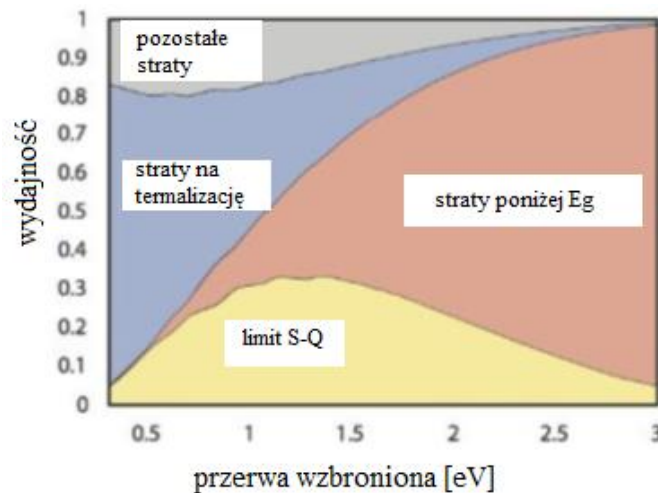
Na Rys. 8 przedstawiono wydajność  $\eta$  obliczoną według powyższego wzoru dla ogniwa wykonanego na złączu p-n półprzewodnika z prostą przerwą wzbronioną, oświetlonego promieniowaniem AM1,5.

Fotoprąd jest dany wzorem:

$$J_{ph} = -q \int_0^{\lambda_g} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda, \quad (20)$$

przy założeniu, że każdy foton o energii większej od przerwy wzbronionej, generuje elektron o napięciu  $V_g = hv_g/q$ . Uwzględniając wzory (16), (17) fotoprąd można wyrazić równością:

$$J_{ph} = -\frac{P_{in} p_{abs} p_{uzyt}}{V_g}. \quad (21)$$



Rys. 8. Wydajność ogniwa w granicy Shockley’a – Queissera, przy założeniu, że ogniwo homozłączowe wykonane z półprzewodnika z prostą przerwą wzbronioną jest oświetlane w warunkach AM1,5 (rys. na podst.<sup>6</sup>).

## 6. Straty optyczne i elektryczne

Światło padające na ogniwo jest częściowo odbijane, tak, że do ogniwa dociera tylko część padającego promieniowania pomniejszona o czynnik  $(1-R)$ , gdzie  $R$ -współczynnik odbicia. Ponadto elektrody zbierające zasłaniają część padającego promieniowania.

<sup>6</sup> A.Smets i in. „Solar Energy the Physics and Engineering of Phtovoltaic Conversion Technologies and Systems” App. C, ed. UIT Cambridge LTd. (2016).

**„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

Wprowadza się pojęcie współczynnika, który określa jaka część ogniwa jest efektywnie oświetlana:

$$C_f = \frac{A_f}{A_c}, \quad (22)$$

gdzie  $A_f$  – powierzchnia aktywna,  $A_c$  – powierzchnia całkowita.

Z kolei nie wszystkie nośniki wygenerowane światłem docierają do elektrod, głównie ze względu na rekombinację w objętości, na interfejsach i na powierzchni złącza. Uwzględniając powyższe straty, zewnętrzną wydajność kwantową można wyrazić wzorem:

$$EQE(\lambda) = (1 - R)IQE_{opt}(\lambda)\eta_GIQE_{el}(\lambda), \quad (23)$$

gdzie  $IQE_{opt}(\lambda)$  to wewnętrzna wydajność kwantowa, która określa prawdopodobieństwo, że foton zostanie zaabsorbowany,  $\eta_G$  jest wydajnością kwantową generacji nośników. Zwykle przyjmuje się  $\eta_G = 1$ , ale fotony wysokoenergetyczne mogą spowodować generację więcej niż jednej pary elektron-dziura.  $IQE_{el}(\lambda)$  definiuje prawdopodobieństwo, że wygenerowany światłem nośnik dotrze do elektrody zbierającej. W rezultacie fotoprąd zwarcia można wyrazić wzorem:

$$J_{sc} = J_{ph}(1 - R^*)IQE_{opt}^*\eta_G^*IQE_{el}^*, \quad (24)$$

gdzie symbol \* oznacza wartości uśrednione ze względu na określony zakres długości fal. Ponieważ  $\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{E}$ , to uwzględniając wzory (16), (17), (22) i (24) ostatecznie otrzymujemy wyrażenie na wydajność ogniwa:

$$\eta = \frac{\int_0^{\lambda_g} \frac{g_{hc}}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{hc}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda} \cdot \frac{E_g \int_0^{\lambda_g} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} \frac{g_{hc}}{\lambda} \Phi_{ph,\lambda} d\lambda} \cdot (1 - R^*) \cdot IQE_{opt}^* \eta_G^* \cdot IQE_{el}^* \cdot \frac{A_f}{A_c} \cdot \frac{eV_{oc}}{E_g} \cdot FF. \quad (25)$$

Podsumujmy wszystkie człony powyższego równania.

- Pierwszy człon to straty związane z krawędzią absorpcji – fotony o energii mniejszej niż przerwa wzbroniona nie są absorbowane.
- Drugi człon – straty związane z termalizacją nośników. Energia fotonów o energii większej od przerwy wzbronionej jest tracona w procesie rekombinacji niepromienistej.
- Trzeci – część światła padającego na ogniwo nie jest absorbowana ponieważ odbija się.
- Czwarty – straty wynikające z ograniczonej absorpcji światła ze względu na niedostateczną grubość ogniwa.
- Piąty – nie wszystkie nośniki wygenerowane światłem docierają do odpowiednich elektrod zbierających ponieważ ulegają rekombinacji.
- Szósty – część oświetlanej powierzchni jest zasłonięta przez nieprzezroczyste elektrody zbierające.
- Siódmy – napięcie rozwarcia jest zawsze mniejsze od przerwy wzbronionej
- Ósmy – współczynnik wypełnienia.

„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

## 7. Sposoby zmniejszenia strat w ogniwach słonecznych

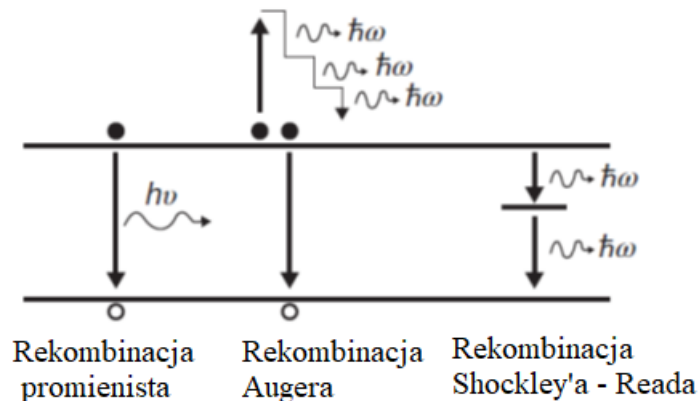
- o Eliminacja strat związanych z faktem, że  $eV_{oc} < E_g$ .

Jak wiadomo napięcie rozwarcia jest równe rozszczepieniu kwazi-poziomów Fermiego (por. wykład 12 Ogniwa fotowoltaiczne <sup>7</sup>). Napięcie rozwarcia można wyrazić wzorem<sup>8</sup>:

$$V_{oc} \approx \frac{2kT}{q} \ln\left(\frac{G\tau_0}{n_i}\right), \quad (26)$$

gdzie  $G$  – szybkość generacji nośników,  $\tau_0$  – czas życia nośników mniejszościowych i  $n_i$  koncentracja samoistna nośników. Im większe natężenia oświetlenia, tym większa szybkość generacji nośników i tym większe napięcie rozwarcia. Ten efekt jest wykorzystywany w koncentratorach Słońca, gdzie natężenie oświetlenia może być nawet o 3 rzędy większe.

Jak wynika ze wzoru (26) im większy czas życia nośników mniejszościowych tym większe napięcie rozwarcia. Z kolei na czas życia nośników mają wpływ procesy rekombinacji, przedstawione na Rys. 10. Rekombinacja Augera i rekombinacja promienista pasmo-pasmo zależą jedynie od właściwości półprzewodnika. Tymczasem rekombinacja Shockley'a – Reada – Halla (SRH) jest związana z obecnością pułapek lub domieszek w półprzewodniku<sup>9</sup>.



Rys. 9 Procesy rekombinacji w półprzewodnikach.

Pułapki wynikają z obecności defektów w objętości półprzewodnika lub na interfejsach czy na powierzchni w ogniwie. W przypadku ogniw o niewielkiej ilości defektów, bazujących na półprzewodnikach z prostą przerwą wzbronioną (np. GaAs) przy standardowym oświetleniu AM1,5 dominuje rekombinacja promienista natomiast przy dużym natężeniu – rekombinacja Augera. Jeśli chodzi o ogniwa wykonane z półprzewodników o skośnej przerwie wzbronionej przeważa rekombinacja Augera,

<sup>7</sup> <http://www.if.pwr.wroc.pl/~popko/w11/Ogniwa%20I%20W/Wyk%C5%82ad%2012.pdf>

<sup>8</sup> R. A. Sinton and Cuevas, A., "Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data", *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2510-2512, 1996.

<sup>9</sup> Przegląd mechanizmów rekombinacji w ogniwach:

<http://www.if.pwr.wroc.pl/~popko/w11/Ogniwa%20I%20W/Wyk%C5%82ad%208ost-1.pdf>

**„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”**

ponieważ rekombinacja promienista jest mało prawdopodobna. Obecność defektów skutkuje w dominacji rekombinacji SRH.

Napięcie rozwarcia zależy również od stosunku długości drogi dyfuzji nośników do grubości absorbera <sup>6</sup>:

$$V_{oc} \approx C + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{L}{W}\right), \quad (27)$$

gdzie L jest długością drogi dyfuzji nośników mniejszościowych a W – grubością absorbera i założono, że można pominąć rekombinację powierzchniową. Im większa długość drogi dyfuzji w stosunku do grubości absorbera, tym większe napięcie rozwarcia. Jak już wcześniej wspomniano, tylko te nośniki wygenerowane światłem, które dotrą do złącza zanim ulegną rekombinacji wywołują fotoefekt.

- Eliminacja strat związanych z niedopasowaniem spektralnym fotoodpowiedzi ogniwa do widma Słońca

Jak wynika z granicy Shockley’a-Queissera, optymalna przerwa energetyczna półprzewodnika, który ma być absorberem w ogniwie przypada na ok. 1,45eV (por. Rys. 8). Pasuje tu GaAs lub CdTe, Si trochę mniej. Ogniwa wielozłączone są projektowane tak, aby przekroczyć limit S-Q. Ogniwa te omówione zostaną dalej.

- Wzrost efektywnego wykorzystania światła padającego na ogniwo  
Zgodnie z prawem Lamberta-Beera natężenie światła spada w głąb materiału zgodnie z zależnością:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (28)$$

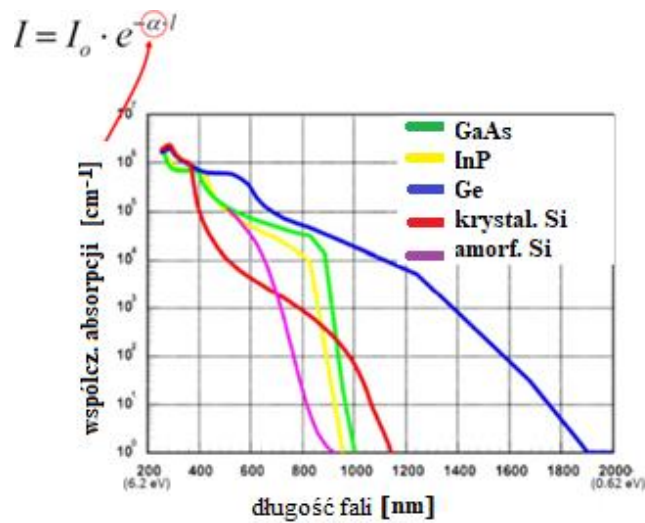
gdzie  $I_0$  to natężenie światła na powierzchni (po uwzględnieniu strat wynikających z odbicia),  $\alpha$  – współczynnik absorpcji absorbera o grubości  $d$ . Ilość światła, która zostanie zaabsorbowana jest równa różnicy między natężeniem światła padającego i światła, które przeszło przez warstwę o grubości  $d$ :

$$I^{abs} = I_0 [1 - \exp(-\alpha d)]. \quad (29)$$

Aby ilość światła zaabsorbowanego  $I^{abs}$  była jak największa, współczynnik absorpcji powinien być jak największy i absorber możliwie gruby. Na Rys. 10 przedstawiono współczynnik absorpcji dla kilku różnych półprzewodników z prostą (GaAs i InP) i skośną przerwą wzbronioną (Ge, Si amorficzny i krystaliczny). W zakresie widzialnym długości fal, współczynnik absorpcji dla GaAs i InP jest znacznie większy niż dla Si. Krzem jest słabym absorberem, a więc aby zaabsorbowana została taka sama ilość światła jak w przypadku GaAs czy InP, konieczna jest znacznie grubsza warstwa materiału. Jak wynika z wykresów na Rys. 10, dla większości półprzewodników współczynnik absorpcji jest duży w ultrafiolecie (UV). Głębokość wnikania światła UV jest bardzo mała, rzędu pojedynczych nm.

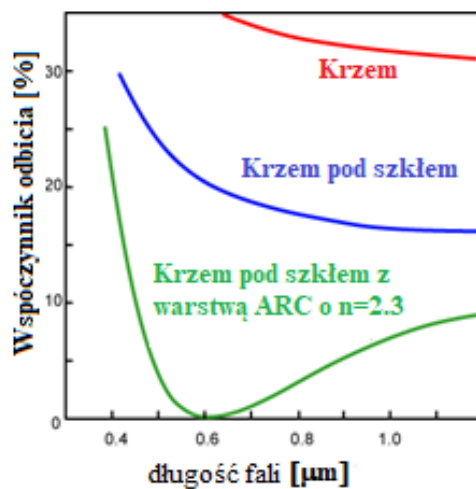
Ze względu na ilość światła, dostępną w poszczególnych warstwach ogniwa, należy zaznaczyć, że ilość światła od strony oświetlanej jest dużo większa niż od strony tylnej. Zatem EQE w zakresie światła niebieskiego jest związana z generacją nośników w przedniej części ogniwa podczas gdy EQE w zakresie światła czerwonego odpowiada generacji nośników w całej warstwie absorbera.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 10. Zależność współczynnika absorpcji wybranych półprzewodników od długości fali (rys. na podst. 6).

Kolejnym czynnikiem ograniczającym wydajność ogniwa są straty związane ze światłem, które ulega odbiciu. Aby zmniejszyć te straty, stosuje się m.in. warstwy antyrefleksyjne, ARC (ang. anti-reflective coatings, ARC). Można pokazać, korzystając z równań Fresnela, że współczynnik odbicia może być istotnie zmniejszony, jeśli warstwę półprzewodnika pokryje się cienką warstwą materiału o współczynniku załamania  $n_1 = \sqrt{n_o n_s}$ , gdzie  $n_o$  – współczynnik załamania powietrza a  $n_s$  – współczynnik załamania półprzewodnika. Np. dla długości fali  $500\text{nm}$  współczynnik odbicia dla Si wynosi 38,8% a wprowadzenie warstwy o współczynniku załamania 2,1 powoduje spadek współczynnika odbicia do 22,9%. Zastosowanie większej ilości cienkich warstw o odpowiednich współczynnikach załamania, powoduje dalsze zmniejszenie współczynnika odbicia.

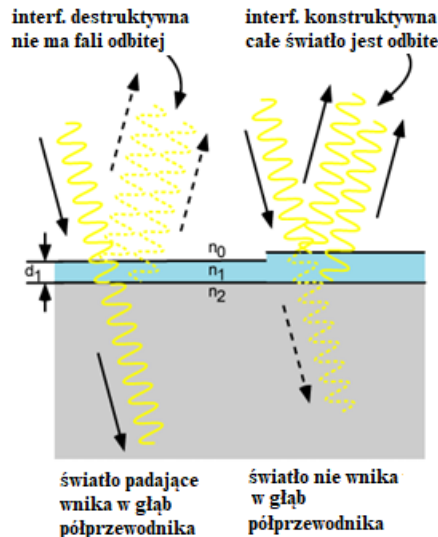


Rys. 11. Współczynnik odbicia dla czystego krzemu, krzemu pod szkłem oraz krzemu pod szkłem z pokryciem ARC o  $n=2.3$  (rys. na podstawie<sup>8</sup>).



„ZPR PWR – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Innym sposobem zmniejszenia współczynnika odbicia jest wykorzystanie efektu interferencji. Załóżmy, że ogniwo pokryte jest warstwą o grubości  $d$  i współczynniku załamania  $n_1$ . Światło o długości fali  $\lambda$ , odbite od górnej i dolnej powierzchni warstwy jest przesunięte w fazie o długość drogi optycznej  $2n_1d$ . Jeśli ta droga optyczna jest równa  $\lambda/2$  to nastąpi interferencja destruktywna i padające światło nie ulegnie odbiciu. Ilustruje to Rys. 12.



Rys. 12. Zasada pracy ARC przy wykorzystaniu zjawiska interferencji (rys. na podst. <sup>10</sup>).

Kolejnym sposobem jest użycie teksturowanych warstw: nierówności powierzchni powodują, że światło odbite od nachylonej powierzchni odbija się ponownie od kolejnej nierówności, tak, że efektywnie ilość odbitego światła jest znacznie mniejsza niż dla płaskiej powierzchni. Ilustruje to Rys. 13.



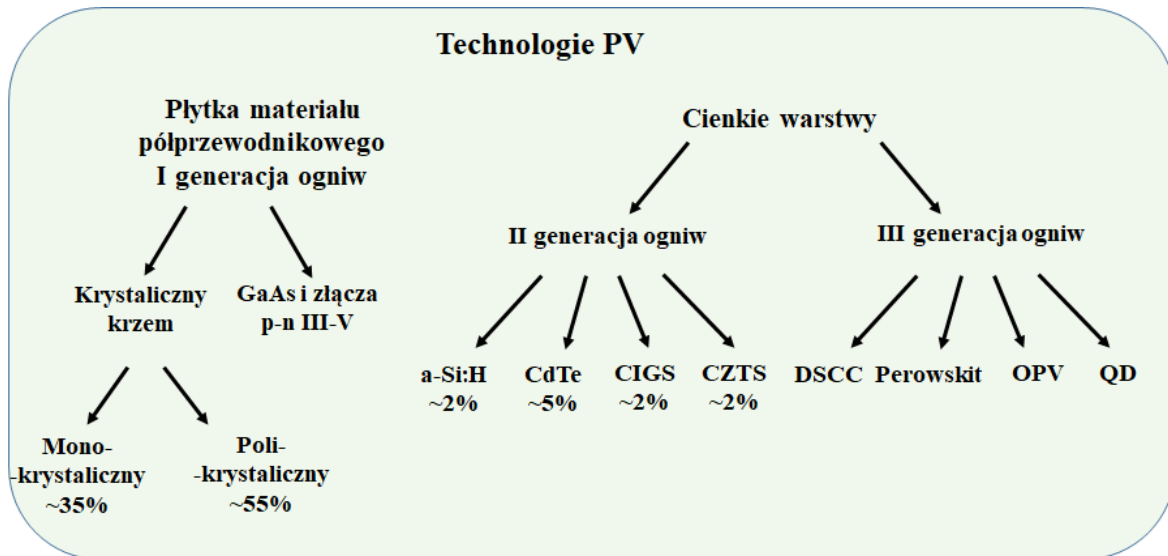
Rys. 13. Ilustracja zmniejszenia współczynnika odbicia na powierzchni teksturowanej (rys. na podst. <sup>11</sup>).

## II. Ogniwa I, II i III generacji.

Rys. 14 przedstawia schemat podziału ogniw na ogniwa I, II i III generacji. Podział ten wynika z rodzaju technologii wytwarzania ogniw. Przedstawiono również odpowiednio procentowy udział ogniw w rynku fotowoltaicznym. Jak wynika z przedstawionego schematu, w chwili obecnej ogniwa krzemowe zdecydowanie dominują na rynku fotowoltaicznym (ok. 91%). Udział ogniw II generacji obejmuje zaledwie niecałe 10% podczas gdy ogniwa III generacji nie zostały jeszcze skomercjalizowane i pozostają na razie w fazie badań w laboratoriach badawczych.

<sup>10</sup> <https://www.pveducation.org/pvcdrom/design-of-silicon-cells/anti-reflection-coatings>

<sup>11</sup> <https://www.pveducation.org/pvcdrom/design-of-silicon-cells/surface-texturing>



Rys. 14. Diagram przedstawiający aktualne technologie fotowoltaiczne: a-Si:H – ogniwa amorficzne krzemowe, CZTE – tzw. kesterity, DSCC – ogniwa barwnikowe, OPV – ogniwa organiczne, QD – ogniwa na kropkach kwantowych.

## 1. Ogniwa I generacji

Krzem jako absorber jest bardzo dobrym materiałem: stabilny, nie toksyczny, powszechnie dostępny i bardzo dobrze scharakteryzowany i rozpoznany. Przerwa wzbroniona jest równa 1.12eV, blisko optymalnej wartości dla ogniwa równej 1.34eV<sup>12</sup>. Wadą jest przynależność krzemu do klasy półprzewodników ze skośną przerwą wzbronioną, z czym wiąże się konieczność stosowania grubej warstwy absorbera (por. rys. 10). Limit Shockley’a - Quiesera wydajności dla ogniwa krzemowego wynosi 29.43%<sup>13</sup>.

Na Rys. 15a przedstawiono schemat standardowego ogniwa krzemowego. Jak łatwo zauważyć, warstwa typu p (zwana absorberem) jest znacznie grubsza (100-300μm) podczas gdy warstwa typu n (zwana emiterem) jest znacznie cieńsza (ok. 0.3 μm). Jest to spowodowane charakterystyką widmową współczynnika absorpcji krzemu i generacją nośników w warstwie krzemu. Jak wynika z prawa Lamberta-Beera (równ. 28), głębokość wnikania światła jest funkcją wykładniczą a więc w skali półlogarytmicznej zależność szybkości generacji nośników w funkcji grubości warstwy powinna być liniowa. Jednak jeśli ogniwo jest oświetlane światłem słonecznym (np. AM1,5), to ze względu na zależność współczynnika absorpcji od długości fali (Rys. 10) szybkość generacji maleje wykładniczo w głąb warstwy tak jak to ilustruje Rys. 15b. Większość nośników generowanych jest w cienkiej warstwie o grubości rzędu kilku mikrometrów. Jeśli warstwa emitera jest odpowiednio cienka, to znaczna ilość nośników wygenerowanych światłem ma szansę dotrzeć do złącza, ponieważ długość drogi dyfuzji nośników w krzemie jest rzędu dziesiątych części mikrometra.

Na Rys. 16 przedstawiono ogniwo PERL, o wydajności 25% (wczesne lata 90 ub. wieku), w którym zastosowano teksturyzację powierzchni i podwójną warstwę ARC. PERL – pasywowany emiter i tylny kontakt (ang. Passivated Emitter Rear Locally diffused). W tym

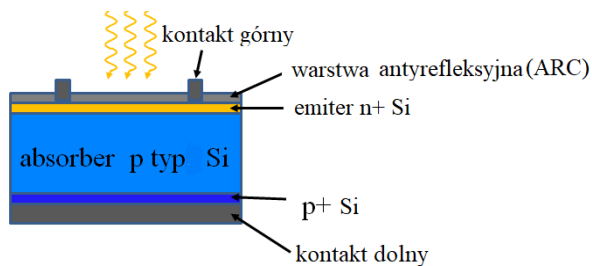
<sup>12</sup> W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells”, *J. Appl. Phys.* **32**, 510-519 (1961)

<sup>13</sup> A. Richter, M. Hermle and S. W. Glunz, “Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells”, *IEEE J. Photovoltaics* **3**, 1184–1191 (2013).

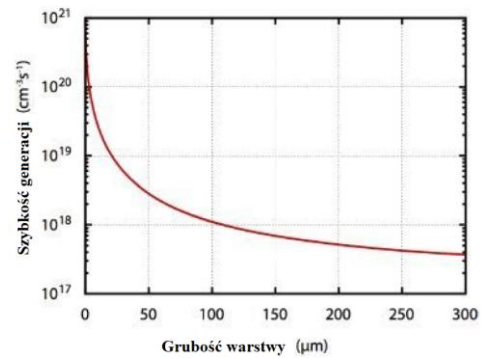
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

ogniwie emiter jest słabiej domieszkowany aniżeli w standardowym rozwiązaniu, jedynie silniej domieszkowany jest obszar pod kontaktem, aby był on omowy. Słabsze domieszkowanie powoduje, że odpowiedź spektralna w zakresie światła niebieskiego jest lepsza. Emiter jest pasywowany tlenkiem krzemu ( $\text{SiO}_x$ ) lub azotkiem krzemu ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) aby zmniejszyć rekombinację powierzchniową. Na krańcu powierzchni krzemu brakuje sąsiednich atomów – wiązania ulegają zerwaniu. Takie defekty struktury są źródłem rekombinacji Shockley’a – Read’a. Mówimy wtedy o rekombinacji powierzchniowej. Aby wyeliminować ten efekt, krzem pokrywa się warstwą pasywującą, którą jest izolator. Pasywacja polega na odtworzeniu zerwanych wiązań a warstwa izolatora zapewnia uwięzienie elektronów w warstwie emitera. W tym samym celu dolna warstwa absorbera jest również pasywowana tlenkiem krzemu. Z kolei warstwa silnie domieszkowanego Si typu p w dolnej części absorbera zapewnia odpychanie elektronów z obszaru w pobliżu kontaktów, zmniejszając prawdopodobieństwo rekombinacji powierzchniowej. Ilustruje to diagram pasmowy przedstawiony na Rys. 16b. Bariera potencjału między obszarami typu p i p+ powoduje, że elektrony są odpychane w głąb złącza i rekombinacja powierzchniowa maleje.

a)

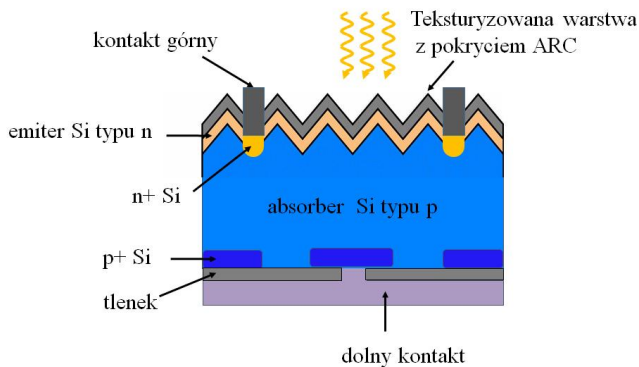


b)

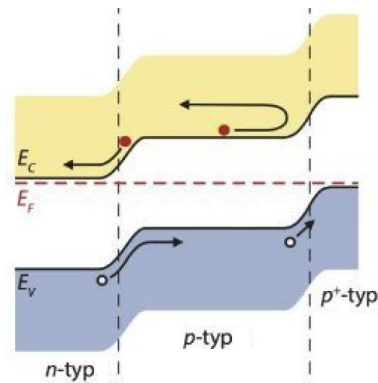


Rys. 15a) Schemat standardowego ogniwka krzemowego; b) profil generacji nośników w krystalicznym Si w warunkach oświetlenia AM1,5 (rys.15a na podst.<sup>14</sup>, 15b na podst.<sup>15</sup>).

a)



b)



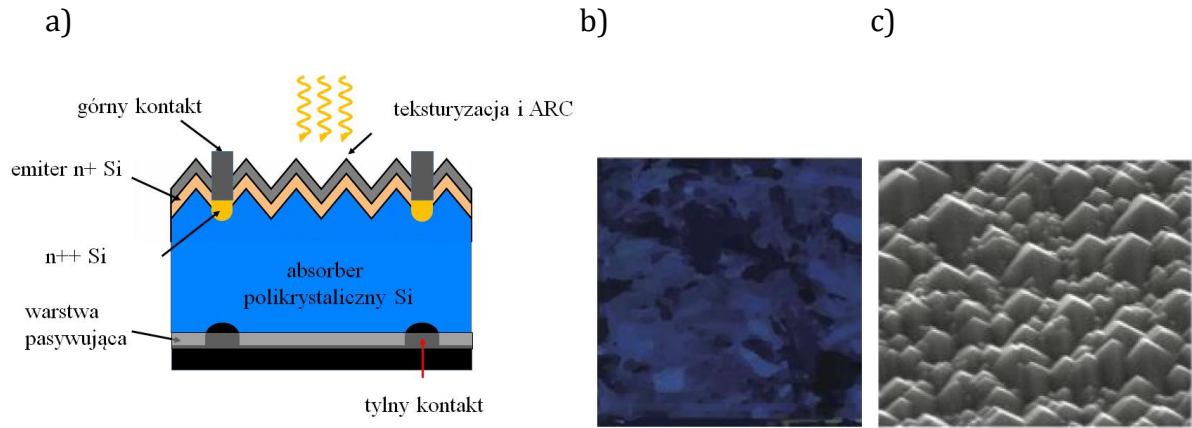
Rys. 16 a) Ogniwko PERL i b) diagram pasmowy ilustrujący działanie pola elektrycznego na elektrony na styku warstw p-p+ (rys.15a na podst.<sup>14</sup>, rys. 15b na podst.<sup>6</sup>).

<sup>14</sup> E.Płaczek-Popko, “Top PV market solar cells 2016”, *Opto-Electronics Review* **25**, 55–64 (2017).

<sup>15</sup> <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/collection-probability>

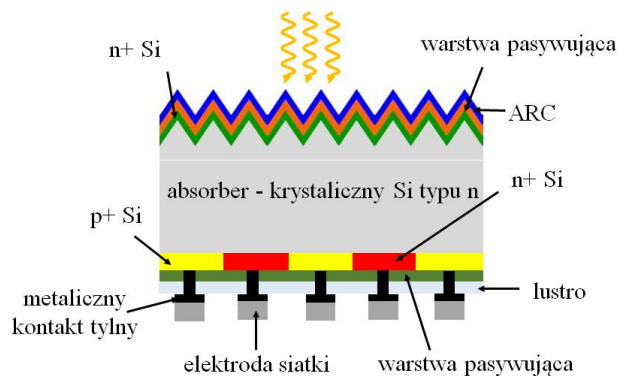
„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Na Rys. 17 przedstawiono kolejną wersję ogniwa o wysokiej wydajności, tzw. ogniwo PERC, (ang. Passivated Emitter and Rear Contact) w którym zamiast monokrystalicznego zastosowano dużo tańszy polikrystaliczny krzem<sup>16</sup>. Należy zauważyć, że dolna elektroda jest w tym rozwiązaniu zlokalizowana.



Rys. 17a) Ogniwo PERC (rys. na podst. <sup>15</sup>) b) ogniwo polikrystaliczne pokryte warstwą ARC, c) ogniwo polikrystaliczne teksturowane.

Kolejne rozwiązanie to ogniwo z naprzemiennym kontaktem tylnym IBC (ang. Interdigitated Back Contact), przedstawione na Rys. 18. W tym ogniwie obydwa kontakty znajdują się w dolnej części, dzięki czemu światło nie jest zasłaniane przez sieć elektrod przednich. Absorberem jest krzem typu n. Zastosowanie krzemu typu n eliminuje tworzenie się defektów - kompleksów bor-tlen, które w krzemie typu p powodują spadek sprawności w ciągu kilku pierwszych tygodni po instalacji paneli fotowoltaicznych.



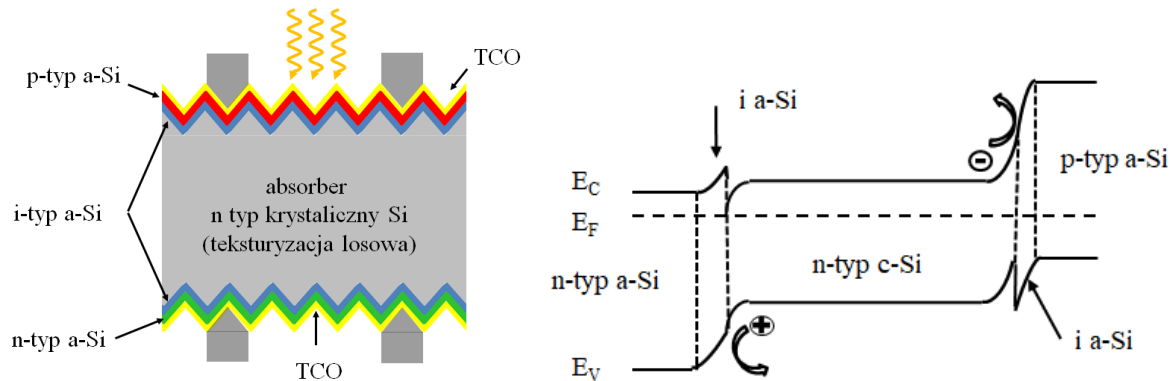
Rys. 18. Ogniwo IBC (rys. na podst. <sup>14</sup>).

Współczesne ogniwa krzemowe nie przypominają pierwszych ogniw bazujących na homołączu krzemowym p-n. Najbardziej popularne są ogniwa HIT, w których warstwa monokrystalicznego krzemu typu n jest umieszczona pomiędzy dwiema warstwami samoistnego krzemu amorficznego. Na tej warstwie z kolei z jednej strony osadzona jest

<sup>16</sup> S. Zhang, X. Pan, H.Jiao, W. Deng, J.Xu, Y. Chen, P.P. Altermatt, Z. Feng, P.J. Verlinden, “335 watt world record p-type mono-crystalline module with 20.6% efficient PERC solar cells”, *IEEE Journal of Photovoltaics* **6**, 145–152 (2016).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

warstwa p-typu a-Si:H a z drugiej – n typu a-Si:H. Heterozłącze p-n formuje się między Si typu n i krzemem amorficznym typu p. Energia wzbroniona krzemu amorficznego wynosi 1.6-1.8eV, w zależności od zawartości wodoru. W odróżnieniu od krzemu, jest to półprzewodnik z prostą przerwą wzbronioną, zatem znacznie lepiej absorbuje światło niż krzem krystaliczny (por. Rys. 10). Istotną korzyścią wynikającą z zastosowania amorficznego krzemu, materiału o szerszej przerwie wzbronionej niż krzem, jest niższa koncentracja nośników mniejszościowych, co prowadzi do mniejszej szybkości rekombinacji. Rys. 19a) ilustruje ogniwo HIT a rys. 19b) odpowiadający mu diagram pasmowy.



Rys. 19a) Schemat ogniwa HIT ; b) diagram pasmowy ogniwa HIT (rys. na podst. <sup>14</sup>).

Energie wzbronione a-Si:H i c-Si różnią się od siebie o 0.5 - 0.7 eV, przy czym wiadomo, że band-offset w pasmie walencyjnym jest ok. 2-3 razy większy niż dla pasma przewodnictwa<sup>17</sup>. Nośniki mniejszościowe – dziury są zbierane przez elektrodę przednią, większościowe – elektrony, przez elektrodę tylną. Niewielka grubość warstwy (i) a-Si:H umożliwia tunelowanie dziur do emitera (p) a-Si:H. Duży band offset w pasmie walencyjnym odpycha dziury uniemożliwiając rekombinację powierzchniową. To samo dotyczy elektronów od strony przedniego kontaktu (strzałki na Rys. 19b).

## 2. Ogniwa II generacji

Są to ogniwa cienkowarstwowe. Cienka warstwa materiału gwarantuje znaczne obniżenie kosztów produkcji. Niestety, za tym rozwiązaniem kryje się problem z absorpcją dostatecznej liczby fotonów, szczególnie w krzemie. To powoduje, że ogniwa cienkowarstwowe mają dużo niższe sprawności w porównaniu do ogniw objętościowych. Rozróżniamy ogniwa cienkowarstwowe homo- i heterozłączowe.

### o Ogniwa homozłączowe

#### o Ogniwo GaAs

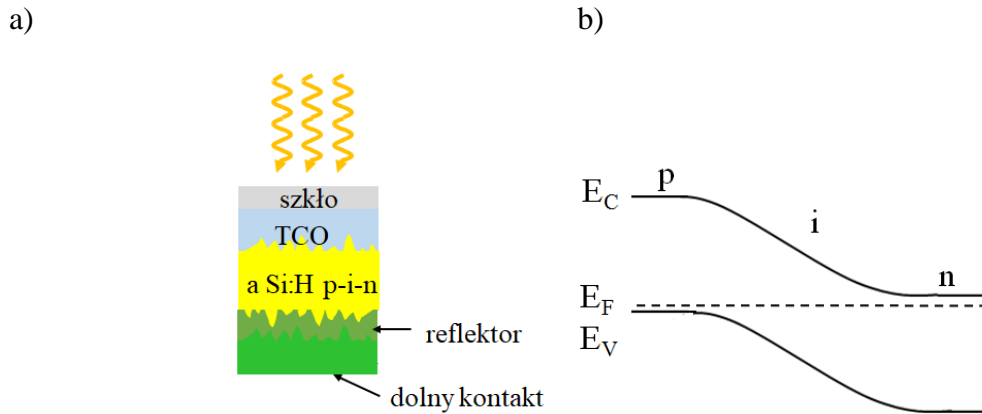
Ogniwo praktycznie nie różni się w budowie od typowego ogniwa krzemowego. Jego podstawową zaletą w stosunku do ogniwa krzemowego jest prosta przerwa wzbroniona GaAs. W związku z tym absorber nie musi być taki gruby jak w przypadku ogniwa krzemowego (por. rys. 10). Dlatego ogniwa na bazie GaAs zaliczane są do ogniw cienkowarstwowych.

<sup>17</sup> T. F. Schulze, L. Korte, F. Ruske, and B. Rech: “Band lineup in amorphous/crystalline silicon heterojunctions and the impact of hydrogen microstructure and topological disorder”, *Physical Review B* **83**, 165314-1 – 165314-11(2011).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

- o Ogniwo krzemowe amorficzne.

Na rys. 20a przedstawiono schemat ogniwa amorficznego a na rys. 20b – odpowiedni diagram pasmowy. TCO to warstwa przezroczystego tlenku (ang. Transparent Conducting Oxide).

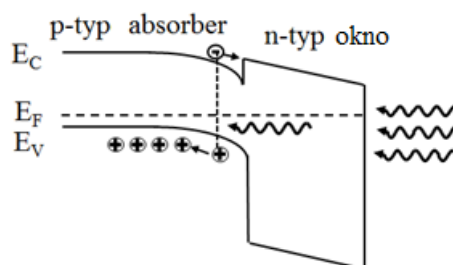


Rys. 20a) Schemat krzemowego ogniwa amorficznego, b) diagram pasmowy ogniwa (rys. na podst. <sup>14</sup>).

Pole elektryczne obszaru zubożonego powoduje, że transport nośników jest zdominowany raczej przez unoszenie nośników aniżeli przez dyfuzję. To ma istotne znaczenie, ponieważ w amorficznym „uwodornionym” krzemie długość drogi dyfuzji jest mniejsza aniżeli w krzemie krystalicznym, rzędu 100-300nm, ze względu na dużą koncentrację defektów (rzędu  $10^{16} \text{cm}^{-3}$ )<sup>18</sup>. Jak łatwo zauważyć na Rys. 20 a), interfejsy w strukturze ogniwa są nieregularne w celu zwiększenia rozpraszania światła i efektywnej długości drogi światła.

o Ogniwa heterozłączone

Ogniwa heterozłączone są zbudowane zwykle z materiału o szerszej przerwie wzbronionej, który pełni rolę okna oraz materiału o węższej przerwie, który jest absorberem. Na Rys.21 przedstawiono diagram pasmowy dla takiego ogniwa.



Rys.21. Diagram pasmowy dla ogniwa heterozłączonego (ang. Heterojunction, HJ)

Główną korzyścią wynikającą z zastosowania heterozłącza, jest eliminacja rekombinacji powierzchniowej. Obszar “okna” jest przezroczysty dla fotonów wysokoenergetycznych o

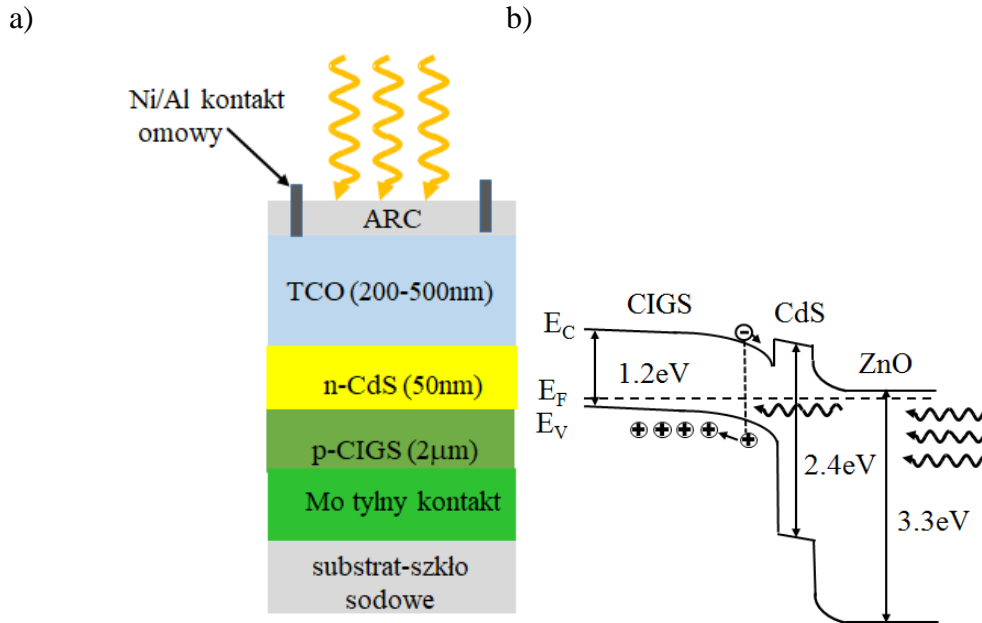
<sup>18</sup> R.A.Street, *Hydrogenated amorphous silicon* ed. Cambridge University Press, UK, 1991

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

energii większej od przerwy wzbronionej absorbera a mniejszej od energii wzbronionej “okna”. Wadą ogniw heterozłączowych jest tworzenie się defektów na interfejsie absorber-okno.

○ **Ogniwa CIGS**

Standardowa struktura i diagram pasmowy dla ogniwa CIGS ilustruje Rys. 22.



Rys. 22. a) struktura ogniwa CIGS; b) diagram pasmowy standardowego ogniwa CIGS (rys. na podst. <sup>14</sup>).

Pod skrótem CIGS(E) kryje się związek półprzewodnikowy  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}$  lub  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ . Zwykle w tych ogniwach, absorberem jest krystaliczny CIGS typu p, o grubości  $2\mu\text{m}$ , hodowany na podłożu szklanym (szkło sodowe) pokrytym warstwą molibdenu, która stanowi jednocześnie kontakt omowy. Na absorberze jest osadzana warstwa buforowa CdS typu n, o grubości 50nm, która jest partnerem typu n do heterozłącza. Dalej na warstwie CdS jest hodowana warstwa ZnO oraz ZnO:Al. Ta ostatnia stanowi przezroczysty przedni kontakt omowy (TCO). Zwykle absorberem jest  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  z  $x=0.2-0.3$  o przerwie wzbronionej od 1.1-1.2eV, tworząc heterozłącze z CdS o przerwie wzbronionej równej 2.5eV. Na rys. 22b przedstawiono diagram pasmowy heterozłącza CIGS. Niedopasowanie (ang. band offset) pasma walencyjnego jest równe 0.9eV a pasma przewodnictwa 0.45eV<sup>19</sup>. Band offset pasma przewodnictwa pomiędzy buforem a ZnO wynosi 0.4eV<sup>20</sup>. Najwyższą certyfikowaną wydajność dla ogniwa CIGS, równą 23.35% zgłoszono w r. 2017<sup>21</sup>.

○ **Kesterity**

<sup>19</sup> M. Contreras, L. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, and W. Mannstadt, *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* pp.000026–000031, 2011.

<sup>20</sup> M.Ruckh, D.Schmid, H.W.Schock, “Photoemission study of the ZnO/CdS interface” *J.Appl. Phys.* **76**, 5945-5948 (1994).

<sup>21</sup> Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, Yasaki Y, Kato T, Sugimoto H. “Cd-free Cu (In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin-film solar cell with a new world record efficacy of 23.35%”, 46th IEEE PVSC, Chicago, IL, June 19, 2019. (see also [http://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117\\_press.html](http://www.solar-frontier.com/eng/news/2019/0117_press.html))

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

Ind jest pierwiastkiem, który występuje niezwykle rzadko na Ziemi. W związku z tym prowadzone są badania nad materiałami, w których ind zostanie zastąpiony innym pierwiastkiem. Do tych alternatywnych materiałów należą związki półprzewodnikowe  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  (CZTSSe), zwane kesteritami. Wszystkie pierwiastki wchodzące w skład tego związku występują w dużej ilości, są tanie i nie są toksyczne. Ich przerwa wzbroniona może być zmieniana w zakresie od 1.0 eV ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) do 1.5 eV ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) a współczynnik absorpcji jest większy od  $10^4\text{cm}^{-1}$ . Rekordowa wydajność 11.3% została potwierdzona w r. 2018<sup>22</sup>

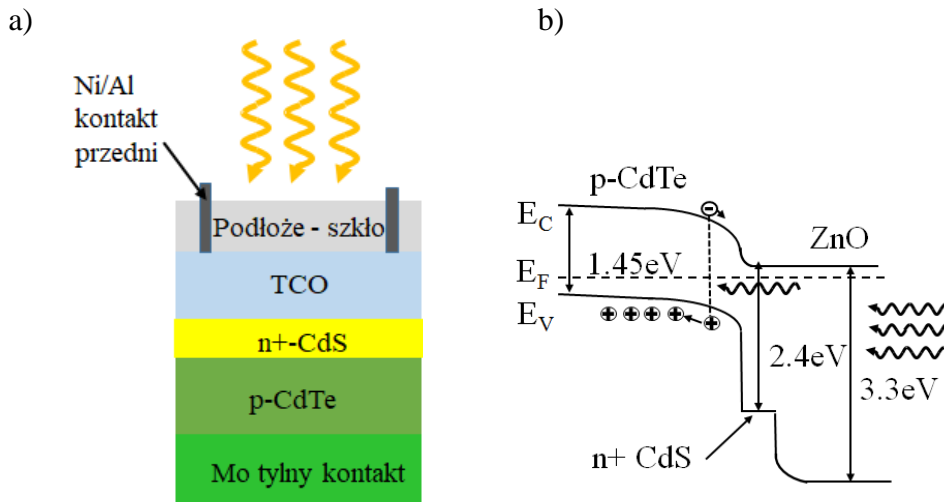
o CdTe

Na Rys. 23a) zaprezentowano schemat ogniwa CdTe a na Rys. 23b) odpowiadający mu diagram pasmowy. CdTe, to związek półprzewodnikowy II-VI o prostej przerwie wzbronionej równej 1.44eV, bliskiej optymalnej przerwie do zastosowań w fotowoltaice. Teoretyczny limit S-Q dla CdTe sięga 33.5%. Warstwa epitaksjalna CdTe jest typu p. Partnerem typu n, podobnie jak w przypadku ogniwa CIGS, jest zwykle CdS. Najwyższa wydajność raportowana w r. 2014 jest równa 22.1%<sup>23</sup>

o Ogniwa wielozłączone

Każde z wyżej wymienionych ogniw wykorzystuje jedynie część widma promieniowania słonecznego. Dla przykładu, w przypadku ogniwa krzemowego straty wynikające z termalizacji oraz z zakresem widma poniżej przerwy wzbronionej krzemu wynoszą ok. 55% . Przedstawia to Rys. 24, na którym porównano widmo promieniowania słonecznego AM1.5 oraz widmo wykorzystywane przez ogniwo krzemowe.

Koncepcja ogniwa wielozłączonego polega na idei wykorzystania całego spektrum promieniowania słonecznego poprzez zastosowanie połączenia kilku ogniw wykonanych na bazie różnych półprzewodników. Najprostsze ogniwo wielozłączone jest złożone z 3 złączy, 3J (ang. 3 Junction) o trzech przerwach wzbronionych, dopasowanych do różnych zakresów widma Słońca.



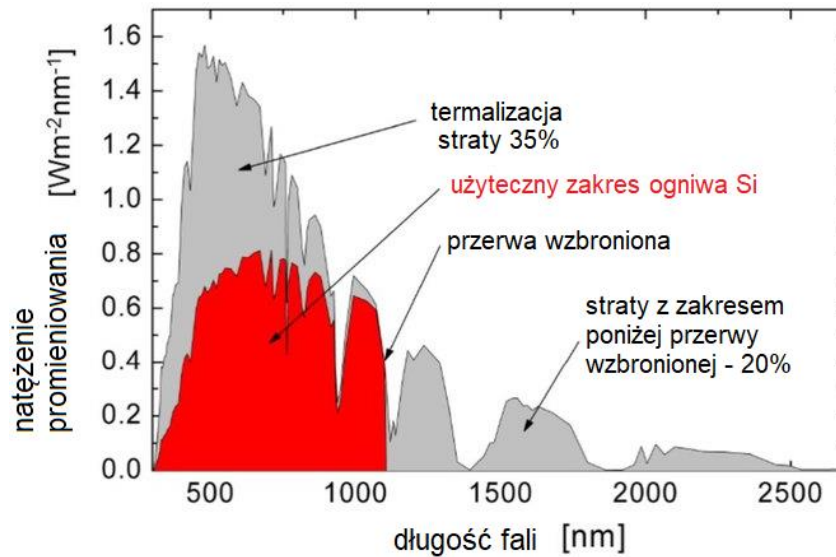
Rys. 23. a) struktura ogniwa CdTe; b) diagram pasmowy standardowego ogniwa CdTe (rys. na podst. <sup>14</sup>).

<sup>22</sup> [https://en.dgist.ac.kr/site/dgist\\_eng/menu/984.do](https://en.dgist.ac.kr/site/dgist_eng/menu/984.do) (accessed 28 October 2018).

<sup>23</sup> First Solar Press Release, “First Solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record”, 5 August 2014.



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 24. Widmo AM1.5 i zakres spektralny tego widma wykorzystywany przez ogniwo krzemowe (rys. na podstawie<sup>24</sup>).

Na Rys. 25 przedstawiono podział widma światła słonecznego i przykładowe ogniwo 3J  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{As}/\text{Ge}$ . W przypadku tego ogniwa poszczególne warstwy zostały tak dobrane, aby niedopasowanie sieciowe związane z różną strukturą krystaliczną materiałów było jak najmniejsze. Złącze o największej przerwie wzbronionej jest umieszczone na części przedniej struktury, złącze o najmniejszej w części tylnej a złącze o pośredniej przerwie jest umieszczone pomiędzy nimi. Taka konfiguracja jest związana z tym, że fotony wysokoenergetyczne są absorbowane blisko powierzchni złącza podczas gdy te o niższej energii docierają głębiej. Pomiedzy tymi ogniwami znajdują się jeszcze złącza tunelowe, które zapobiegają tworzeniu się złącza spolaryzowanego w kierunku zaporowym na styku obszaru typu p górnego złącza i obszaru typu n środkowego złącza jak również pomiędzy obszarem typu p środkowego złącza i typu n dolnego złącza.

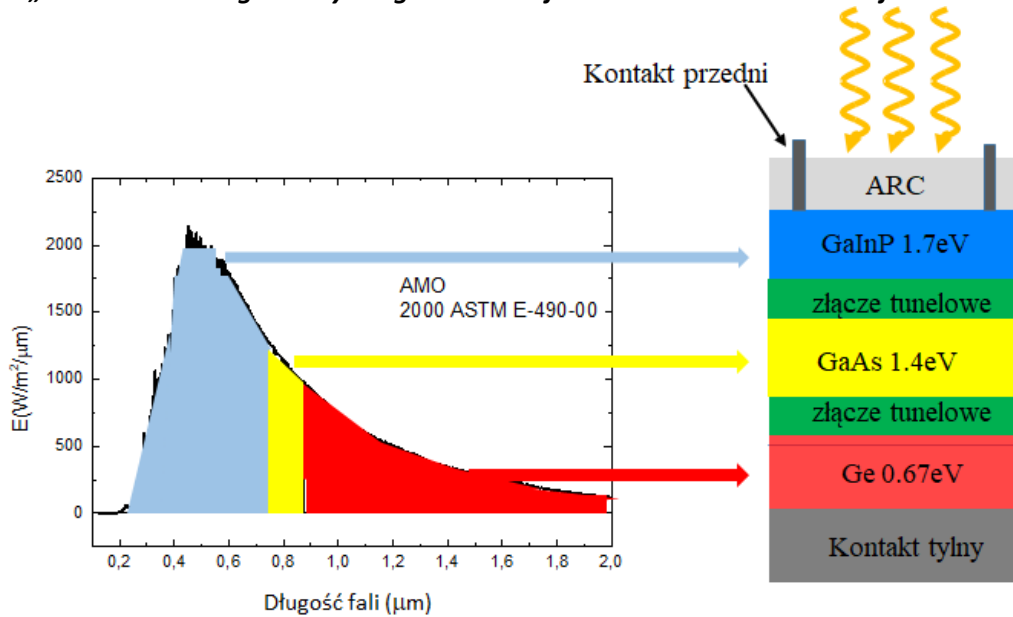
Ogniwa są połączone szeregowo, zatem całkowite napięcie jest równe sumie napięć na poszczególnych ogniwach podczas gdy natężenie prądu jest równe najmniejszemu natężeniu. Dla takiego złącza wydajności przy oświetleniu światłem skoncentrowanym sięgają 40%<sup>25</sup>.

Ze względu na skomplikowaną strukturę ogniwa wielozłączone, MJ (ang. Multijunction) są bardzo drogie i dlatego ich zastosowanie jest ograniczone do pracy w kosmosie. W celu zredukowania kosztów, zwykle oświetla się je światłem skoncentrowanym. Dlatego wydajność ogniw wielozłączeniowych jest mierzona w świetle skoncentrowanym. Skoncentrowane światło słoneczne powoduje wzrost wydajności ogniw - to pozwala na redukcję powierzchni ogniwa co jest równoznaczne z obniżeniem kosztów jego wytwarzania.

<sup>24</sup> J. M. Román, *State-of-the-art of III-V solar cell fabrication technologies, device designs and applications*, Advanced Photovoltaic Cell Design, 2004.

<sup>25</sup> J.H. Ermer, R.K. Jones, P.Hebert, P.Pien, R.R. King, D. Bhusari, R. Brandt, O.Al-Taher, C.Fetzer, G. S. Kinsey, and N. Karam, “Status of C3MJ+ and C4MJ production concentrator solar cells at spectrolab” *IEEE Journal of Photovoltaics* **2**, 209-213 (2012).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 25a) Widmo AMO, które zostało podzielone na zakresy odpowiadające poszczególnym warstwom ogniwa trójzłączowego (3J) o strukturze przedstawionej na rys. b) (rys. na podst. <sup>14</sup>).

W celu osiągnięcia jak najwyższej wydajności, realizuje się ogniwa MJ z możliwie jak największą liczbą ogniw. Najlepsze ogniwa MJ osiągają wydajności przekraczające limit Shockley’a-Quiessera. Na rys. 26 przedstawiono jedno z rozwiązań takiego ogniwa 5J, które ma wydajność równą 46.2% przy oświetleniu AM0 z koncentratorem Słońca <sup>26</sup> (1500 Słońc). W skład ogniwa wchodzi: InGaP (1.64eV)/ InGaP(1.64eV)/ InGaAsP(1.3eV)/ InGaAsP(1.02eV)/ InGaAs(0.74eV) wyhodowane na podłożu InP. Dolne trzy ogniwa są dopasowane sieciowo do InP podczas gdy naprężenia rozciągające wynikające z niedopasowania sieciowego w przypadku górnego ogniwa GaInP są zrelaksowane dzięki zastosowaniu metamorficznej technologii wzrostu. Metoda ta polega na zastosowaniu warstw buforowych, które mają na celu dopasowanie sieciowe sąsiadujących złączy p-n. Należy zwrócić uwagę, że podobnie jak w przypadku ogniwa prezentowanego na rys. 25, pomiędzy ogniwami zastosowano złącza tunelowe. Rekordową sprawność równą 47.1% odnotowano dla ogniwa 6J AlGaInP/AlGaAs/GaAs/GaInAs(3) w r. 2018<sup>27</sup>, pod oświetleniem 143 Słońc.

### 3. Ogniwa III generacji

#### o Ogniwa organiczne

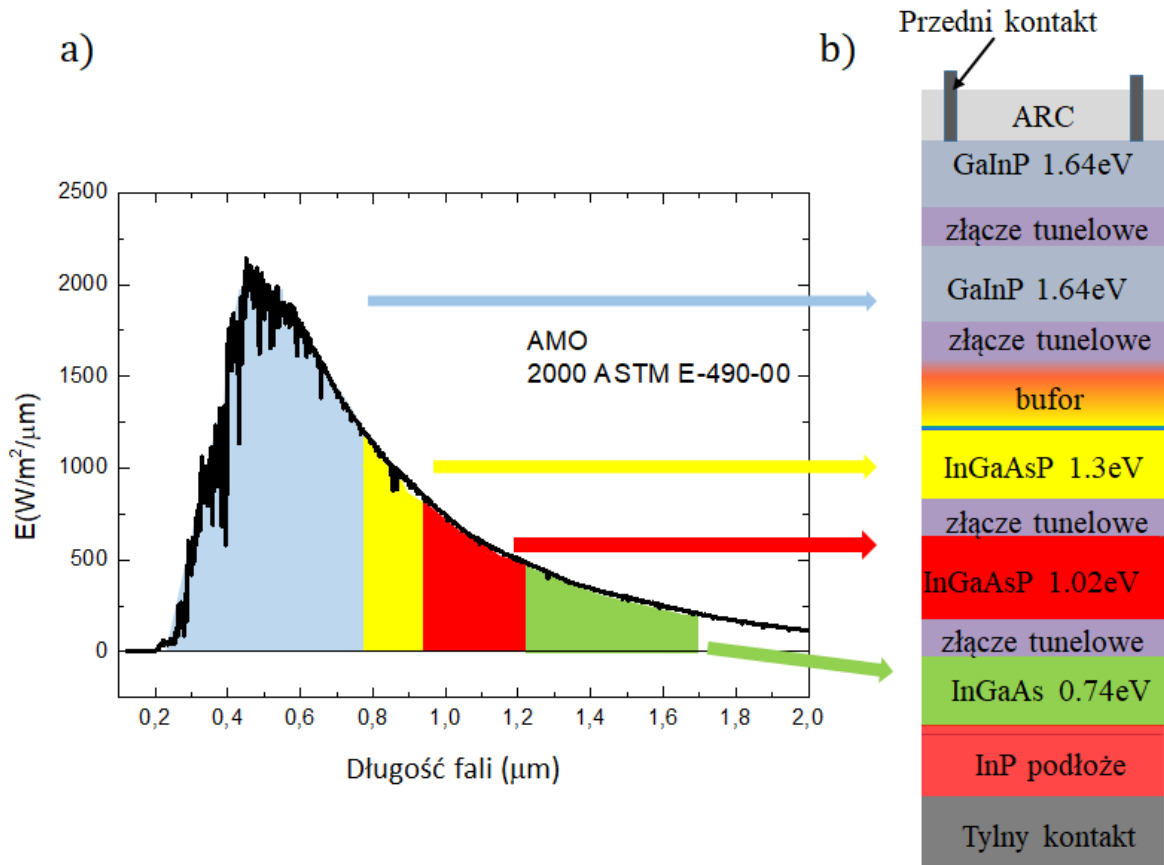
W ogniwach organicznych wykorzystuje się albo przewodzące organiczne polimery albo organiczne cząsteczki, które zawierają węgiel, tworząc bądź to cykliczną, bądź niecykliczną, albo liniową strukturę czy wreszcie strukturę złożoną z ich różnych kombinacji. Są to tzw. związki skoniugowane, zawierające układ naprzemiennych wiązań podwójnych i pojedynczych. Na Rys. 27 przedstawiono kilka przykładowych struktur cząsteczek

<sup>26</sup> Y. Huang and H. Yang, “Design of InP-based metamorphic high efficiency five-junction solar cells for concentrated photovoltaics”, *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 105031- 105038 (2015).

<sup>27</sup> Geisz JF, Steiner MA, Jain N, et al. “Building a six-junction inverted metamorphic concentrator solar cell”. *IEEE J Photovoltaics*.2018;8:626-632.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

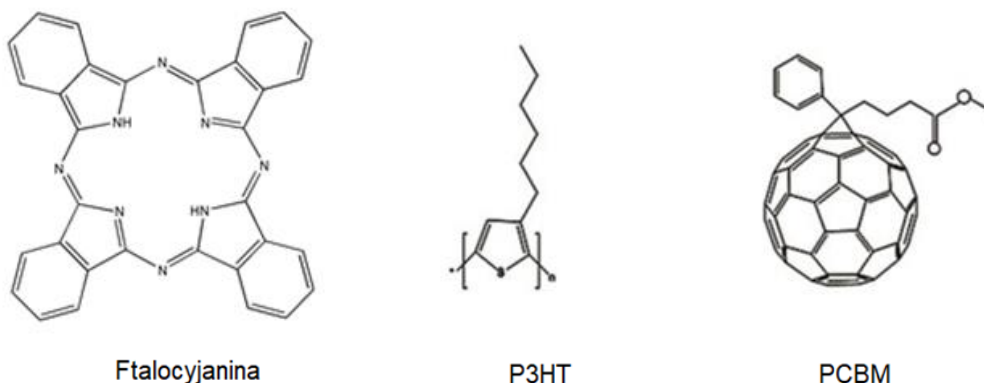
stosowanych w organicznej fotowoltaice. Polimerami przewodzącymi najszerzej badanymi w fotowoltaice polimerowej są poli(3-heksylotiofen) (P3HT), ftalocyjanina oraz PCBM - pochodna fulerenu C60 podstawiona estrem butylowym kwasu masłowego.



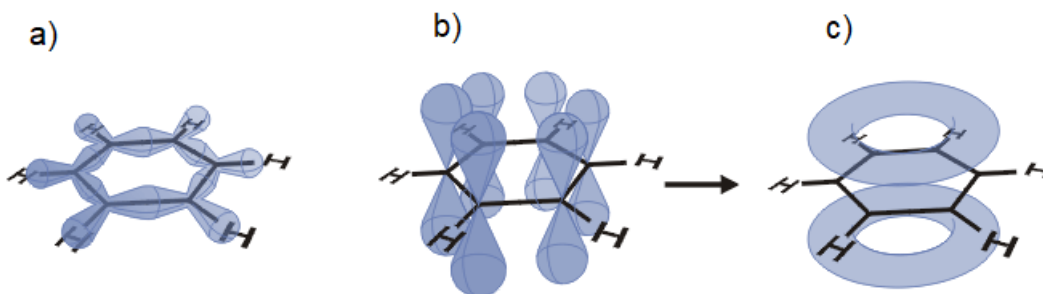
Rys. 26a) Widmo AMO, które zostało podzielone na zakresy odpowiadające poszczególnym warstwom ogniwa 5J o strukturze przedstawionej na rys. b) (rys. na podstawie <sup>14</sup>).

Przykładem cyklicznej cząsteczki skoniugowanej jest benzen  $C_6H_6$ . Na Rys. 28 pokazano dla przykładu jak z orbitali  $p_z$  tworzą się orbitale zhybrydowane  $\pi$  w benzenie, podobnie jak w krzemie, w którym z orbitali  $s$  i  $p$  tworzą się orbitale zhybrydowane  $sp_3$ . Benzen to cząsteczka planarna, w której sześć atomów węgla leży w wierzchołkach sześciokąta foremnego, a kąty między wiązaniami wynoszą  $120^\circ$ . Węgiel ma konfigurację elektronową  $1s^2 2s^2 2p^2$  a wodór  $1s^1$ . W sześciocłonowym pierścieniu benzenu każdy atom węgla wiąże się trwałym wiązaniem  $\sigma$  z dwoma sąsiednimi atomami węgla i z jednym atomem wodoru, wykorzystując w tym celu 3 hybrydy  $sp_2$  (Rys. 28a). Każdy atom węgla posiada jeszcze po jednym elektronie walencyjnym, którego stan opisuje orbital atomowy  $2p_z$  (Rys. 28b). Te elektrony tworzą zdelokalizowane wiązanie typu  $\pi$  (Rys. 28c). W tym orbitalu 3 elektrony są zdelokalizowane powyżej a 3 poniżej płaszczyzny sześciokąta (Rys. 28c).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 27. Cząsteczki organiczne stosowane w fotowoltaice.



Rys. 28 Benzen a) orbitale  $sp_2$ , b) orbitale  $6p_z$  c) zhybrydyzowany orbital  $\pi^{28}$ .

Podobnie jak w przypadku orbitala zhybrydowanego  $sp_3$  w półprzewodniku, orbitale zhybrydowane  $\pi$  mogą tworzyć stany wiążące (o niższej energii) i antywiązące – o wyższej energii. Orbital wiążący o niższej energii nazywa się orbitalem HOMO (ang. highest occupied molecular orbital) zaś orbital antywiązący o wyższej energii – LUMO (ang. lowest unoccupied molecular orbital). Pomiedzy tymi poziomami jest przerwa energetyczna – podobnie jak w półprzewodniku pomiedzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa. W przypadku związków organicznych odpowiednikiem maksimum pasma walencyjnego w półprzewodniku jest poziom HOMO a odpowiednikiem minimum pasma przewodnictwa - poziom LUMO.

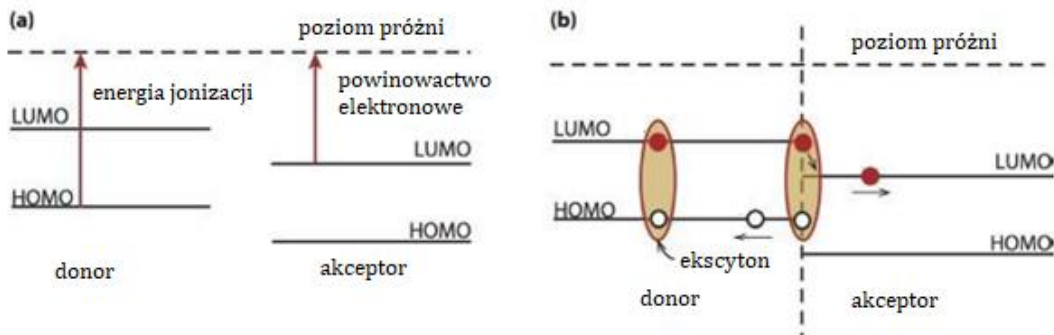
Wiązania międzycząsteczkowe w materiałach organicznych to słabe wiązania van der Waalsa. Są one znacznie słabsze od wiązań kowalencyjnych w samej cząsteczce. Dlatego materiały organiczne są miękkie i łatwo topliwe. W efekcie słabych wiązań międzycząsteczkowych, stany elektronowe są ściśle związane ze stanami elektronowymi cząsteczek a więc są zlokalizowane. To samo dotyczy również fononów. To powoduje, że właściwości optyczne tych materiałów są podobne do właściwości optycznych cząsteczek tworzących materiał organiczny.

Na Rys. 29 przedstawiono poziomy HOMO i LUMO w organicznym półprzewodniku. Zaznaczono również energię jonizacji – jest to energia potrzebna do wzbudzenia elektronu z najwyższego poziomu, który zajmuje, czyli HOMO - do poziomu próżni. Zaznaczono również powinowactwo elektronowe – energię, którą uzyskamy jeśli elektron przejdzie z poziomu próżni do najniższego poziomu nieobsadzonego elektronem, czyli LUMO. Jeśli potencjał

<sup>28</sup> Sansculotte - Praca własna, CC BY-SA 1.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=327784>

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

jonizacji jest niski, to elektron może łatwo zostać uwolniony i taki materiał nazywa się donorem. Z drugiej strony, jeśli ma duże powinowactwo, łatwo przyjmie elektron. Taki materiał nazywa się akceptorem.



Rys. 29. a) poziomy energetyczne w półprzewodniku organicznym, b) separacja ładunków ekscytonu na interfejsie akceptor-donor.

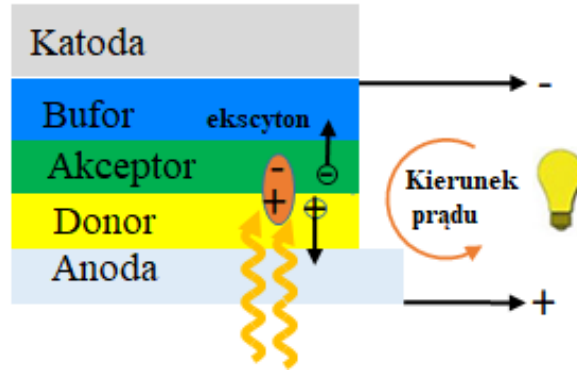
Jeśli półprzewodnik nieorganiczny zostanie oświetlony światłem o energii fotonów większej od przerwy wzbronionej, powstaje para nośników elektron- dziura, które łatwo zostają rozdzielone w polu elektrycznym złącza p-n, ponieważ nośniki mają wystarczająco długą drogę dyfuzji aby dotrzeć do obszaru zubożonego złącza. W materiałach organicznych powstaje para związanych oddziaływaniem Coulomba nośników – ekscyton (Rys. 29b). Rozdzielenie ładunków jest tu dużo mniej prawdopodobne, bo długość drogi dyfuzji ekscytonu jest rzędu kilku dziesiątek nanometrów.

Jeśli utworzyć złącze akceptor-donor, to na interfejsie obydwu materiałów tworzy się pole elektryczne. Jeśli to pole będzie dostatecznie duże, to ekscyton ulegnie rozpadowi na elektron i dziurę. Elektron podąży do obszaru akceptora a dziura do obszaru donora.

Rys. 30 ilustruje warstwową strukturę ogniwa słonecznego opartego na heterozłączu donor-akceptor. Swobodne nośniki ładunku powstające w wyniku dysocjacji ekscytonu na interfejsie obydwu materiałów przemieszczają się w stronę odpowiednich elektrod na skutek gradientu koncentracji oraz pola wewnętrznego. Dziury poprzez warstwę donora docierają do anody, zaś elektrony poprzez warstwę akceptora do katody. Niestety ze względu na krótką drogę dyfuzji, sprawność takiego ogniwa jest bardzo mała. Alternatywnie realizuje się struktury objętościowego ogniwa słonecznego, BHJ (ang. Bulk Heterojunction), w którym materiały donorowy i akceptorowy tworzą mieszaninę. W takiej strukturze ekscytony są w stanie dotrzeć do obszaru złącza, nośniki zostają rozdzielone i docierają do odpowiednich elektrod. Zwykle transparentny przewodzący tlenek (TCO) stanowi anodę a metalowa elektroda – katodę. W r. 2019 doniesiono o ogniwie organicznym o rekordowej sprawności 17.4%<sup>29</sup>.

<sup>29</sup> <https://www.uni-potsdam.de/en/university-of-potsdam.html> (accessed 28 October, 2019)

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 30 Organiczne ogniwo dwuwarstwowe.

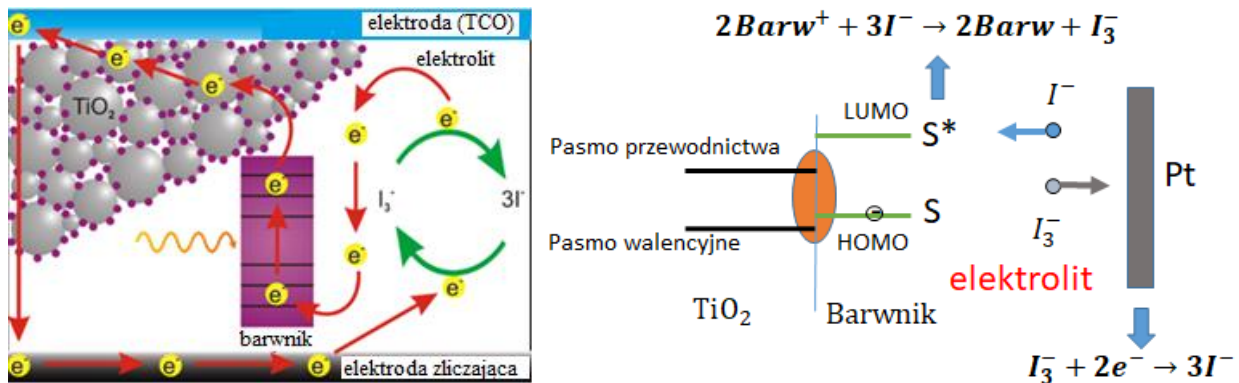
Niewątpliwym atutem ogniw organicznych jest okres zwrotu kosztów (ang. Energy Pay-back Time) dla tych ogniw słonecznych. Szacuje się, że jest on podobny do okresu zwrotu dla ogniw barwnikowych tj. mniej niż jeden rok. Dla krzemowych ogniw słonecznych okres zwrotu wynosi ok. trzy lata maksymalnie<sup>30</sup>.

o **Ogniwa barwnikowe**

Angielski skrót pełnej nazwy tego ogniwa to DSSC (ang. Dye-Sensitized Solar Cell). Schemat takiego ogniwa przedstawiono na Rys. 31a) a na Rys. 31b) odpowiadający mu diagram energetyczny. Proces technologiczny wytwarzania ogniwa barwnikowego jest prosty. Roztwór półprzewodnikowego  $TiO_2$  jest nakładany na szkło pokryte transparentną elektrodą (TCO) i wygrzewany aby wytworzyć pory. Następnie całość jest zanurzana w elektrolicie zawierającym fotoczuły barwnik (np. kompleksy rutenu). Zwykle elektrolitem jest bezwodny rozpuszczalnik z parą redokсовą oraz substancjami wspomagającymi ruchliwość jonów. Najczęściej wykorzystywaną parą redokсовą jest  $I^- / I_3^-$ . Kropla elektrolitu jest wpuszczana w pory warstwy  $TiO_2$ , elektrolit dyfunduje. Barwnik zostaje zaadsorbowany przez nanocząstkę  $TiO_2$ . Na wierzchu nakładana jest platynowa elektroda zliczająca.

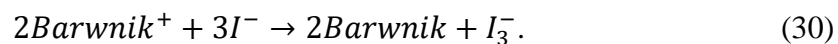
Barwnik (fotouczulacz) pełni rolę donora a  $TiO_2$  pełni rolę akceptora (Rys. 31b). Donory i akceptory są więc wymieszane podobnie jak w ogniwie organicznym objętościowym, BHJ. Zasada działania ogniwa DSSC jest następująca. Jeśli foton zostanie zaabsorbowany przez fotoczułacz, to elektron zostaje wzbudzony ze stanu podstawowego S (HOMO) do stanu wzbudzonego  $S^*$  (LUMO), który znajduje się powyżej poziomu LUMO  $TiO_2$ . W efekcie elektrony są wstrzykiwane do  $TiO_2$  a barwnik zyskuje ładunek dodatni. Elektrony dyfundują do transparentnej elektrody i dalej przez zewnętrzny obwód elektryczny do elektrody zliczającej. Elektroda zliczająca jest w kontakcie elektrycznym z barwnikiem poprzez elektrolit: dodatnio naładowana molekula barwnika jest neutralizowana przez ujemnie naładowany jodek  $I^-$  (reakcja utleniania).

<sup>30</sup> M. Graetzel, *et al.* Nature, 488 (2012), p. 304.



Rys. 31a) Schemat ogniwa barwnikowego b) diagram energetyczny (rys. na podst. <sup>6</sup>).

Trzy ujemnie naładowane jodki neutralizują dwie molekuly barwnika i wytwarza się jeden ujemnie naładowany trójjodek:



Trójjodek przemieszcza się do elektrody zliczającej, gdzie ulega redukcji poprzez oddziaływanie z dwoma elektronami do trzech ujemnie naładowanych jonów jodu I<sup>-</sup>:



Do zalet ogniwa barwnikowego należą prosta, tania i odnawialna technologia, możliwość osadzania na elastycznych podłożach i dużych powierzchniach. W chwili obecnej najczęstsze zastosowanie to transparentne okna. Natomiast fakt, że elektrolit jest w postaci ciekłej, krótki czas życia oraz niska wydajność (nie więcej niż kilkanaście %) to podstawowe wady ogniw barwnikowych. Ogniwo o najwyższej wydajności 12.25% zostało zrealizowane pod koniec roku 2019<sup>31</sup>.

### o Ogniwa perowskitowe

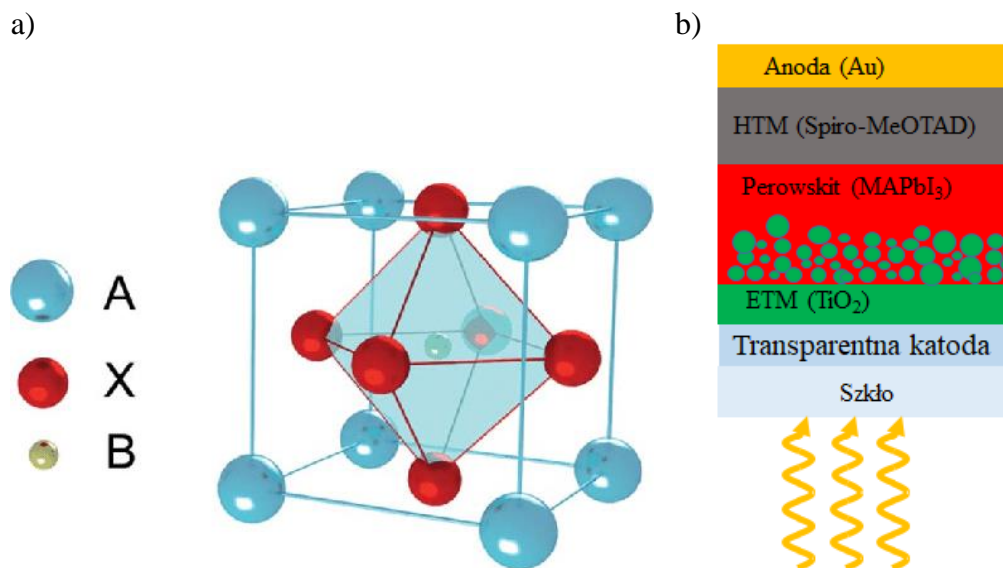
Na Rys. 33a) prezentowana jest struktura krystaliczna perowskitu o ogólnej formule chemicznej ABX<sub>3</sub>, gdzie X to anion zaś A oraz B są kationami. W ogniwach fotowoltaicznych, zwykle kation A jest organiczny (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), kation B zwykle zawiera Pb. X jest halogenkiem, jest to np. jodek chloru lub bromek chloru.

Perowskitowe ogniwo słoneczne może zostać zrealizowane poprzez umieszczenie warstwy perowskitu pomiędzy dwoma kontaktami – materiałem transportującym dziury i materiałem transportującym elektrony. Absorpcja światła o energii większej od przerwy wzbronionej perowskitu powoduje przejście elektronu do pasma przewodnictwa, kreowana jest równocześnie dziura w pasmie walencyjnym. W ten sposób powstaje ekscyton, ale ponieważ jego energia wiązania jest niewielka (rzędu kilku meV), rozdziela się na swobodny elektron i swobodną dziurę. Nośniki podążają do odpowiednich kontaktów, które je transportują do obwodu zewnętrznego. Na Rys. 33b) przedstawiono jedno z typowych rozwiązań ogniwa perowskitowego. Jest to struktura najczęściej realizowana przez różnych badaczy. M.in. na

<sup>31</sup> <https://www.epfl.ch/labs/lspm/>; <https://www.epfl.ch/labs/lpi/> (accessed 28 October 2019).

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

takiej strukturze osiągnięto rekordową wydajność 20.2%<sup>32</sup>. Architektura tej struktury jest następująca: szklane podłoże, warstwa przewodzącego tlenku FTO (tlenek cynku domieszkowany fluorem), elektroda transportująca elektrony ETM (ang. Electron-Transporting Material) (zwykle  $\text{TiO}_2$ ) o grubości 50-70nm, warstwa mezoporowatego tlenku metalu (mp- $\text{TiO}_2$  lub mp- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wypełnionego perowskitem, o grubości 150-350nm, przykryta warstwą perowskitu o grubości ok. 300nm, warstwa spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene) o grubości 150-250nm, stanowiąca elektrodę transportującą dziury, HTM (ang. Hole-Transporting Material) i metalowa (Au lub Ag) elektroda o grubości ok. 50 -100nm.



Rys.33a) Komórka elementarna kryształu perowskitu i b) podstawowy typ struktury ogniwa perowskitowego (rys a) na podst.<sup>33</sup> b) na podst.<sup>34</sup>).

W przypadku ogniw perowskitowych mówi się o „gorączce”<sup>35</sup> co jest związane z niezwykle szybkim wzrostem sprawności ogniw perowskitowych w przeciągu zaledwie kilku ostatnich lat. Ilustruje to wykres ewolucji certyfikowanych sprawności ogniw słonecznych<sup>36</sup>, którego fragment przedstawia rys. 34. Pierwsze ogniwo perowskitowe o certyfikowanej wydajności 13.6% zostało umieszczone na tym wykresie w r. 2013, ostatnie doniesienia dotyczą ogniwa o wydajności 25.2%<sup>37</sup>.

<sup>32</sup> W. S. Yang et al., “High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange,” *Science* 348(6240), 1234–1237 (2015).

<sup>33</sup> Available via license: [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

<sup>34</sup> Z.Song, S.C.Watthage, A.B.Philips, M.J.Heben „, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications” *J.of Photonics for Energy*, 6, p. 022001-23 (2016).

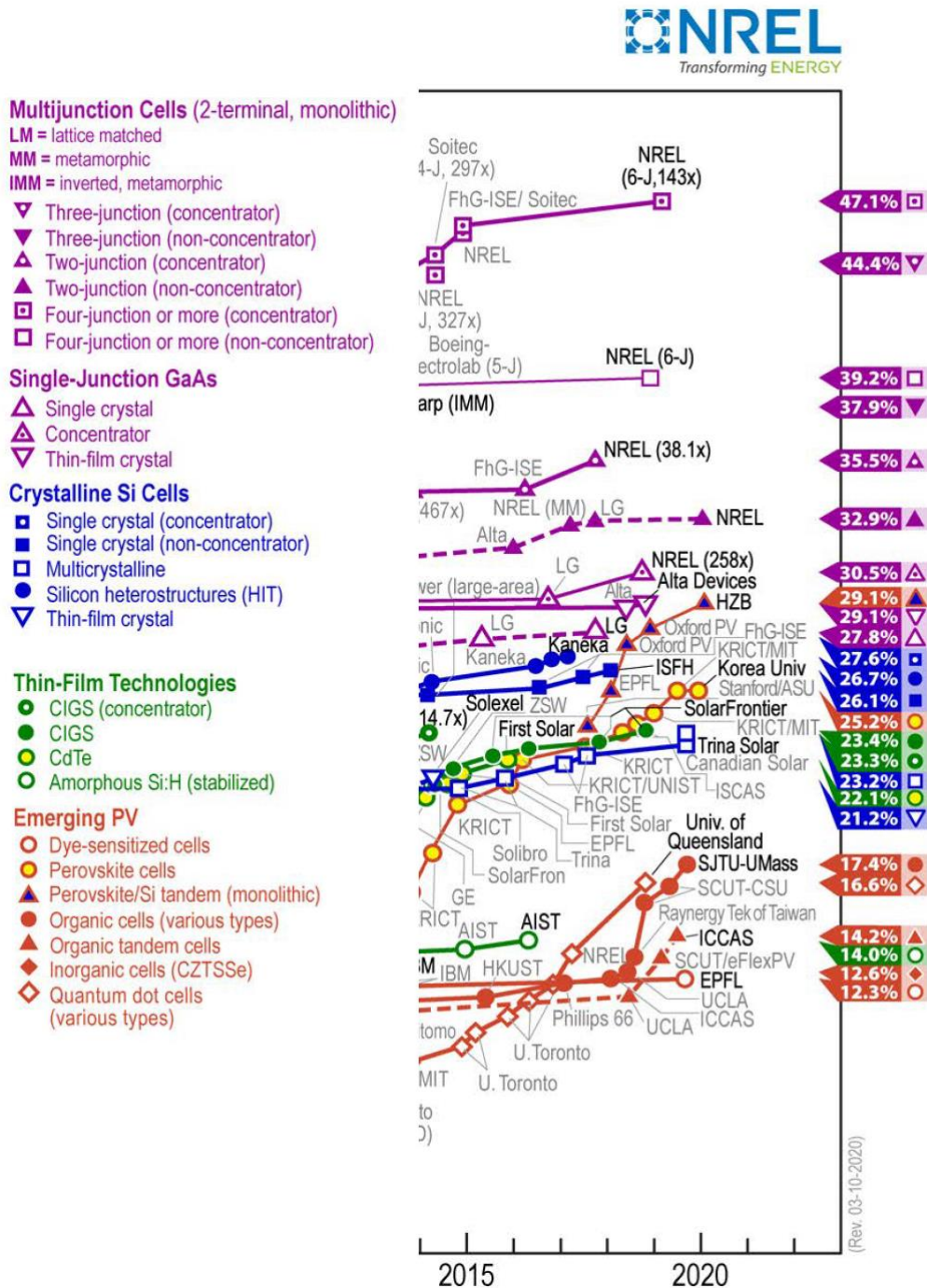
<sup>35</sup> Editorial, *Nat. Mater.*, 13, 837 (2014).

<sup>36</sup> <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200311.pdf>

<sup>37</sup> Jung EH, Jeon NJ, Park EY, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene). *Nature*. 2019;567:511-515.



„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wroclawskiej”



Rys. 34. Fragment wykresu ewolucji certyfikowanych sprawności ogniw słonecznych.

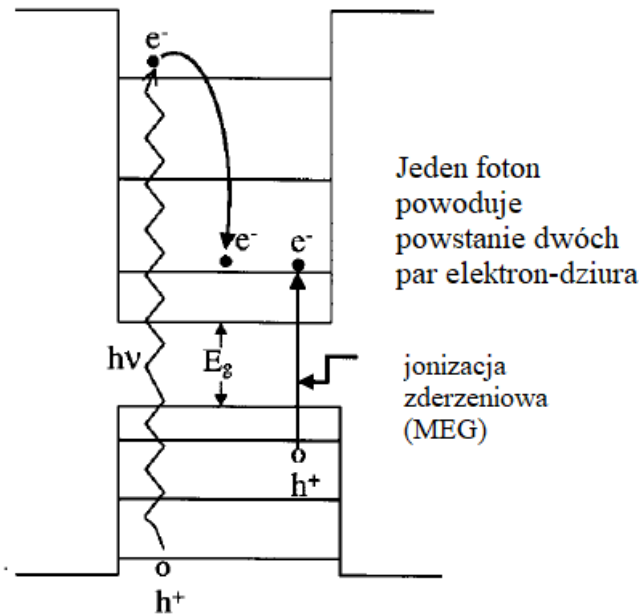
○ **Ogniwa na kropkach kwantowych**

Technologia ogniwa na kropkach kwantowych, QD, (ang. quantum dots) jest rozwijana dopiero w ostatnich latach. Najwyższa wydajność, jaką udało się uzyskać dla tych ogniwa wynosi 16.6% (r. 2014, por. Rys. 34).

W ogniwie na kropkach kwantowych rolę takiego absorbera jak krzem, CdTe czy CIGS pełnią kropki kwantowe. Najczęściej są to kropki kwantowe PbS, PbSe, CdS czy CdSe. Zaletą kropek kwantowych w stosunku do standardowych materiałów fotowoltaicznych

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”

jest możliwość przestrajania układu poziomów energetycznych a zatem i przerwy wzbronionej poprzez zmianę rozmiaru kropek. W przypadku kropek kwantowych dochodzi do zjawiska powielania ekscytonów, MEG (ang. Multiple Exciton Generation). Uwięzienie nośników w studni potencjału kropki kwantowej powoduje wzrost oddziaływania Coulomba pomiędzy elektronem i dziurą. To powoduje, że oddziaływanie elektron-fonon, które jest odpowiedzialne z proces termalizacji w klasycznych ogniwach, jest dużo słabsze. Proces MEG może być kontrolowany poprzez zmianę materiału kropek i ich geometrii. Zatem kropki kwantowe mogą wykorzystać zakres energii dużo wyższych od energii wzbronionej, które w klasycznych ogniwach jest tracona w procesie termalizacji. Proces termalizacji w ogniwie z kropkami kwantowymi ilustruje Rys. 35.

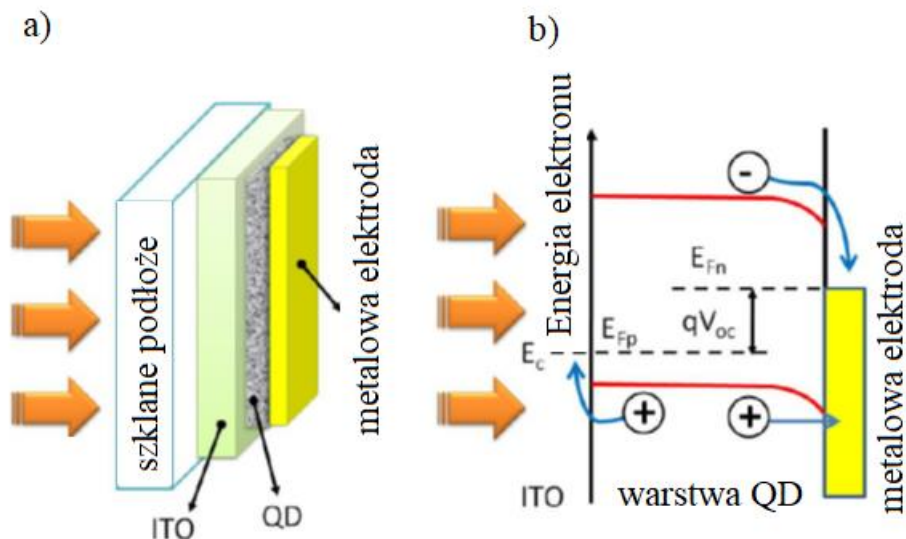


Rys. 35 Proces powielania ekscytonów (MEG) w ogniwie z kropkami kwantowymi (rys. na podstawie <sup>38</sup>).

Na Rys. 36 przedstawiono schemat najprostszego ogniwa na kropkach kwantowych zrealizowanego w konfiguracji struktury metal-półprzewodnik. Światło po przejściu przez transparentną elektrodę pada na warstwę absorbera złożonego z kropek kwantowych w wyniku czego następuje generacja par elektron-dziura. Nośniki są separowane przez pole elektryczne i podążają do odpowiednich elektrod, generując prąd. Podobnie jak w przypadku ogniw organicznych, technologia ogniw na kropkach kwantowych jest tania, ponieważ ilość energii konsumowanej w trakcie procesu technologicznego jest niewielka. Można je produkować na elastycznych podłożach, mają niski stosunek masy do generowanej mocy.

<sup>38</sup> Nozik A.J. “Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots.” Chemical Physics Letters 2008; 457 3-11.

„ZPR PWr – Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej”



Rys. 36 a) Schemat ogniwa na kropkach kwantowych i b) diagram energetyczny ogniwa. (rys. na podstawie <sup>25</sup>).

Niestety technologia ogniw III generacji nie jest jeszcze na tyle dojrzała, aby ogniwa te mogły w najbliższym czasie wyprzeć z rynku fotowoltaicznego ogniwa krzemowe.

Diagram przedstawiony na rys. 34, aktualizowany niemal na bieżąco (ten jest z marca 2020r.), przedstawia wydajności ogniw słonecznych otrzymywanych w ostatnich latach w różnych technologiach. Są to wyniki certyfikowanych wydajności dla najlepszych ogniw otrzymanych w laboratoriach. Należy zauważyć, że wydajności modułów fotowoltaicznych są w każdym przypadku niższe. Informacje na temat najnowszych osiągnięć są od wielu lat raportowane w tablicach „Solar cell efficiency tables” autorstwa Martina Greena i in. <sup>39</sup> (w chwili obecnej jest to już 55 wersja). W tej publikacji zawarte są informacje odnośnie wydajności aktualnie najlepszych ogniw i modułów.

<sup>39</sup> Solar cell efficiency tables (Version 55), Martin A. Green et al. in Prog Photovolt Res Appl. 2020;28:3–15.