

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2728247

Устройство фотовольтаики

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет ИТМО" (Университет ИТМО) (RU)*

Авторы: *Ширшневa-Ващенко Елена Валерьевна (RU), Сокура Лилия Александровна (RU), Снежная Женевьева Геннадьевна (RU), Ширшнев Павел Сергеевич (RU), Романов Алексей Евгеньевич (RU), Бугров Владислав Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2019144310

Приоритет изобретения 27 декабря 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 28 июля 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 декабря 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК
H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/054 (2014.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01L 31/0216 (2020.02); *H01L 31/054* (2020.02); *B82Y 30/00* (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019144310, 27.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.12.2019

Дата регистрации:
28.07.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2019

(45) Опубликовано: 28.07.2020 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, лит. А, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Ширшнева-Ващенко Елена Валерьевна (RU),
 Сокура Лилия Александровна (RU),
 Снежная Женевьева Геннадьевна (RU),
 Ширшнев Павел Сергеевич (RU),
 Романов Алексей Евгеньевич (RU),
 Бугров Владислав Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Национальный
 исследовательский университет ИТМО"
 (Университет ИТМО) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2009012397 A3, 22.01.2009. WO
 2019200861 A1, 24.10.2019. RU 2415495 C2,
 27.03.2011. RU 2541698 C2, 20.02.2015. RU 116689
 U1, 27.05.2012. CN 101373795 A, 25.02.2009.

(54) Устройство фотовольтаики

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам покрытий полупроводниковых материалов и решает задачу увеличения эффективности захвата излучения солнечной батареей на длинах волн 440 ± 10 нм и в диапазоне от 900 до 1700 нм. Устройство фотовольтаики содержит кремниевый слой р-типа проводимости с подключенным первым электродом, слой n-типа проводимости, представляющий собой оксид металла, к которому подключен второй электрод и частицы наноструктурированного серебра, при этом согласно изобретению слой р-типа проводимости

выполнен из аморфного кремния, между слоем оксида металла, к которому подключен второй электрод, и слоем р-типа проводимости расположен слой аморфного кремния n-типа проводимости, частицы наноструктурированного серебра размером 30-40 нм внедрены на расстоянии 45-50 нм друг от друга с максимальной концентрацией не более $2 \cdot 10^{15}$ на см^3 в оксидный слой металла толщиной от 80 до 200 нм, в качестве которого использован оксид цинка, легированный алюминием в процентном соотношении 0,5-1,5 мол.%. 2 ил.

RU 2 7 2 8 2 4 7 C 1

RU 2 7 2 8 2 4 7 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01L 31/0216 (2014.01)
H01L 31/054 (2014.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01L 31/0216 (2020.02); H01L 31/054 (2020.02); B82Y 30/00 (2020.02); B82Y 40/00 (2020.02)

(21)(22) Application: **2019144310, 27.12.2019**

(24) Effective date for property rights:
27.12.2019

Registration date:
28.07.2020

Priority:
(22) Date of filing: **27.12.2019**

(45) Date of publication: **28.07.2020** Bull. № 22

Mail address:
197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, lit. A, Universitet ITMO, OIS i NTI

(72) Inventor(s):
**Shirshneva-Vashchenko Elena Valerevna (RU),
Sokura Liliya Aleksandrovna (RU),
Snezhnaya Zheneveva Gennadevna (RU),
Shirshnev Pavel Sergeevich (RU),
Romanov Aleksej Evgenevich (RU),
Bugrov Vladislav Evgenevich (RU)**

(73) Proprietor(s):
**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
universitet ITMO" (Universitet ITMO) (RU)**

(54) **PHOTOVOLTAIC DEVICE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to coating compositions for semiconductor materials. Photovoltaic device comprises a p-type silicon layer with a first electrode connected, a n-type conductivity layer which is a metal oxide, to which a second electrode and nanostructured silver particles are connected, wherein according to the invention, the p-type conductivity layer is made from amorphous silicon, between the metal oxide layer to which the second electrode is connected and the p-type conductivity layer, an amorphous silicon layer of n-type conductivity is located, nanostructured

silver particles with size of 30–40 nm are implanted at distance of 45–50 nm from each other with maximum concentration of not more than $2 \cdot 10^{15}$ per cm^3 into oxide layer of metal with thickness from 80 to 200 nm, in form of zinc oxide alloyed with aluminum in percentage ratio of 0.5–1.5 mol%.

EFFECT: invention solves the task of increasing efficiency of radiation capture by solar battery at wavelengths 440 ± 10 nm and in range from 900 to 1,700 nm.

1 cl, 2 dwg

1 C 7 2 7 2 8 2 4 7 R U

R U 2 7 2 8 2 4 7 C 1

Изобретение относится к фотовольтаики, к составам покрытий полупроводниковых материалов, усиливающим поглощение солнечного излучения в видимом и ближнем ИК диапазонах и приводящее к генерации носителей заряда в солнечных панелях, тем самым к увеличению эффективности преобразования света.

5 На данный момент известно, что плазмонные эффекты используются для улучшения общей эффективности преобразования энергии, генерации фототока и спектрального отклика в солнечных панелях. Также известно, что прозрачные проводящие оксиды (ППО) играют важную роль в повышении эффективности преобразования излучения в ток в устройствах фотовольтаики. На данный момент, наибольшее распространение
10 среди ППО получил оксид индия-олова (ITO), благодаря своему низкому удельному сопротивлению 1 мкОм·м и коэффициенту пропускания выше чем 80%. Однако, данный материал является дорогостоящим, поэтому дешевой альтернативой ITO является оксид цинка, легированный алюминием (AZO). Удельное сопротивления AZO порядка 2 мкОм·м. Данное покрытие является прозрачным для солнечного света и просветляющим
15 для кремниевой пластины.

Кремний является популярным и хорошо изученным полупроводниковым материалом фотовольтаики. Известно, что непрямозонный характер запрещенной зоны кремния является проблемой в усовершенствовании характеристик устройств на его основе. Непрямозонный характер запрещенной зоны значительно ограничивает поглощение
20 света и генерацию зарядов и, таким образом, приводит к необходимости создания широких пленок порядка сотни микрон для достижения почти полного поглощения света панели. Совершенно большое количество попыток включения плазмонных структур в кремневые солнечные панели для улучшения поглощения света и генерации тока путем захватывания большего количества света и образования сильной ближнеполевой
25 связи.

Известен состав покрытия для кремниевой солнечной панели (патент US 10304976 B2, опубликован 28 мая 2019 года), приводящий к увеличению поглощения света внутри структуры солнечной панели. Усиливающий слой покрытия включает чешуйчатые графеновые листы (графеновые островки, разделенные графеновыми «морщинами») для пропускания излучения в структуру солнечной панели и наночастицы алюминия
30 для рассеяния света внутрь панели. Графеновые чешуйчатые листы обеспечивают усиление поглощения света на длине волны 850 нм. Поверхность покрытия наночастицами алюминия должна составлять не более 30%. Размер наночастиц алюминия от 50 до 150 нм. В данном патенте наночастицы алюминия выбраны для предотвращения эффекта паразитного поглощения металлом, так как алюминий
35 обладает плазмонным резонансом в УФ области спектра, где интенсивность солнечного света незначительна. Недостатком предложенного покрытия является сложная структура, слой «морщинистого» графена является дополнительным элементом в дополнении к просветляющему слою солнечного элемента и его получение требует
40 добавление сложного трехстадийного технологического процесса получения графенового продукта, который можно нанести на поверхность солнечного элемента, из графита, через получение суспензии оксида графена в кислоте и химическом восстановлении оксида графена в течении нескольких часов, к технологии получения солнечных элементов на кристаллическом кремнии. Предложенное покрытие
45 увеличивает эффективность преобразования солнечной энергии в устройстве на 19%, в то же время ведет к существенному удорожанию продукта.

Известна структура (заявка US 2013/0037104 A1, опубликована 14 февраля 2013 года) в составе р-слоя тонкопленочной солнечной панели на р-n переходе, работающая на

принципе плазмонного резонанса. Поглощающий р-слой представляет собой материал группы твердых растворов селенида меди-индия. Наночастицы благородных металлов размером 5-20 нм наносятся между двумя слоями р-типа, толщина зазора между слоями от 25-200 нм. Эффект основан на усиленном поглощении излучения наночастицами благородных металлов и локальным усилением поля вблизи наночастиц, что приводит к усилению поглощения р-слоем. Условие работоспособности схемы в том, чтобы скорость поглощения излучения материалом р-типа должна превышать скорость затухания плазмонов в наночастицах.

Недостатком данного устройства является паразитное поглощение света в металлических структурах в видимом диапазоне спектра, а также необходимость внедрения этапа магнетронного напыления металлической структуры в технологию получения р-п солнечной панели.

Известно покрытие (заявка WO 2019200861 A1, опубликована 24 октября 2014 года), состоящие из просветляющего слоя диоксида титана с внедренными наночастицами благородных металлов. Покрытие предполагается наносить на солнечный элемент работающий на переходе Шоттки, представляющий собой графеновую пленку на подложке GaAs. Толщина слоя диоксида титана от 120 до 200 нм. Размер металлических наночастиц от 10 до 80 нм. Благодаря возбуждению локализованных плазмонных мод в наночастицах при освещении их светом с длиной волны резонансной собственным колебаниям свободных электронов в них, сечение рассеяния резонансного излучения частицей увеличивается, таким образом эффективность распространения солнечного света внутрь активной области возрастает. Кроме того, слой оксида титана является просветляющим покрытием для данного устройства, уменьшающим отражение падающего излучения. Фототок в солнечном элементе на переходе Шоттки, представляющем собой графеновую пленку на подложке GaAs возрос на 27,33% при нанесении на его поверхность слоя диоксида титана с металлическими наночастицами серебра.

Недостатком данного патента является то, что в качестве просветляющего слоя диоксид титана не подходит для распространенных солнечных элементов на кремнии.

Известно устройство фотовольтаики, взятое в качестве прототипа (заявка WO 2009012397 A2, опубликована 22 января 2009 года), представляющее собой солнечную панель на р-п переходе, где р- слой выполнен в виде кристаллического кремния, а п-слой представляет собой пленку оксида титана, в котором происходит увеличение эффективности преобразования солнечного излучения за счет увеличения количества носителей в п-слое из-за эффекта передачи энергии коллективного колебания электронов при возбуждении поверхностной плазмонной моды в наноструктурированном металлическом слое одному электрону. Таким образом электрон получает энергию, т.н. «горячий» электрон и способен преодолеть барьер Шоттки образующийся между металлом и оксидом титана, составляющий 0,7 эВ.

Устройство состоит из следующих основных компонентов:

- подложка из кристаллического кремния Si (100) р-типа проводимости;
- тонкая пленка SiO₂, толщиной 100 нм, нанесенная на подложку из кристаллического кремния Si (100) р-типа проводимости, в качестве гладкого, изолирующего слоя;
- золотого электрода, нанесенного на поверхность слоя SiO₂;
- пленки диоксида титана (TiO₂), в качестве п-слоя проводимости толщиной от 50 до 150 нм, нанесенной на золотой электрод;
- наноструктурированного слоя серебра толщиной от 1 до 50 нм, нанесенного на п-

слой диоксида титана (TiO₂);

- второго электрода, нанесенного с обратной стороны слоя диоксида титана, на границе образуется омический контакт

- На границе серебра и слоя диоксида титана образуется барьер Шоттки, 0,7эВ;

- Второй электрод нанесен с обратной стороны слоя диоксида титана, на границе образуется омический контакт.

Устройство работает следующим образом. При освещении солнечным светом наноструктурированной пленки серебра, возбуждаются поверхностные плазмоны. Возбужденные плазмонные моды в наноструктурированном серебре при затухании передают всю энергию возбуждения электрону, который обладает энергией коллективной моды вплоть до 7 эВ. Большинство горячих электронов достигает границы раздела серебро/диоксид титана. Электроны, обладающие энергией, превышающей барьер Шоттки в 0,7 эВ, образующийся на границе серебра и слоя диоксида титана переходят в зону проводимости TiO₂, увеличивая концентрацию носителей в n-слое, тем самым увеличивая значение тока, протекающего через гетеропереход, таким образом эффективность преобразования солнечного света в электричество увеличивается. Для возбуждения плазмонных мод толщина наноструктурированной пленки серебра должна составлять от 1 до 50 нм. Для варьирования длины волны возбуждения плазмонных мод, в качестве наноструктурированного металла можно выбрать: серебро, золото, медь, сплавы этих металлов друг с другом.

Теоретически эффективность такого устройства может достигать 50%

Недостатком прототипа является наличие эффекта генерации свободных носителей только в одной области спектра, соответствующей плазмонной моде наноструктурированного слоя.

Предлагаемое изобретение решает задачу усиления поглощения солнечного света солнечной батареи в видимом и ближнем ИК диапазонах. Поставленная задача решается за счет достижения технического результата, заключающегося в увеличении количества носителей заряда, участвующих в переносе электрического тока через p-n переход. Данный технический результат достигается тем, устройство фотовольтаики, содержащее кремниевый слой p-типа проводимости с подключенным первым электродом, слой n-типа проводимости, представляющий собой оксид металла, к которому подключен второй электрод и частицы наноструктурированного серебра, отличается тем, что слой p-типа проводимости выполнен из аморфного кремния, между слоем оксида металла, к которому подключен второй электрод и слоем p-типа проводимости расположен слой аморфного кремния n-типа проводимости, частицы наноструктурированного серебра размером 30-40 нм внедрены на расстоянии 45-50 нм друг от друга с максимальной концентрацией не более $2 \cdot 10^{15}$ на см³ в оксидный слой металла толщиной от 80 до 200 нм, в качестве которого использован оксид цинка легированный алюминием в процентном соотношении 0,5-1,5 молярных процента.

Сущность заявляемого изобретения поясняется следующим.

Устройство фотовольтаики (Фиг. 1), состоит из:

- диэлектрической подложки (не указана на рисунке);

- слоя аморфного кремния (a-Si:H) p-типа проводимости 1 толщиной от 50 до 150 нм;

- электрода 2, к слою аморфного кремния (a-Si:H) p-типа;

- слоя оксида цинка, легированный ионами алюминия (AZO) 3, в процентном соотношении 0,5-1,5 молярных процента 3 толщиной от 80 до 200 нм;

- электрод 4 к слою оксида цинка легированный ионами алюминия (AZO) 3;
- наночастиц серебра 5 размером от 30 до 40 нм, встроенных в слой оксида цинка (1) на расстоянии 45-50 нм друг от друга с максимальной концентрацией наночастиц серебра в слое AZO $2 \cdot 10^{15}$ на см^3
- 5 - слоя аморфного кремния (a-Si:H) n-типа проводимости 6 толщиной от 150 до 250 нм.

Устройство работает следующим образом: при освещении слоя оксида цинка, легированного алюминием с внедренными наночастицами серебра, происходит возбуждение локализованных плазмонных мод как в наночастицах серебра в видимом диапазоне спектра, так и в AZO в ближней ИК области спектра. Возбужденные плазмонные моды в наночастицах серебра при затухании передают всю энергию возбуждения электрону, который обладает энергией коллективной моды. Большинство горячих электронов достигает границы раздела серебро/AZO. Барьер Шоттки на границе серебряной наночастицы и AZO составляет 2 эВ. Электроны, обладающие энергией, превышающей барьер Шоттки, переходят в зону проводимости AZO. При возбуждении плазмонной моды в AZO в ближнем ИК диапазоне происходит локальное усиление поля, приводящее к понижению барьера Шоттки до 1,2 эВ. Переход электронов в AZO под действием света наблюдается в спектрах фотопроводимости слоя AZO с внедренными наночастицами серебра в качестве двух спектральных пиков (Фиг. 2).

Основным поглощающим материалом и источником электрон-дырочных пар является слой аморфного кремния (a-Si:H) n-типа проводимости. Селективно под действием излучения происходит увеличения концентрации носителей в слое оксида цинка с наночастицами серебра. Под действием приложенного напряжения происходит переход носителей из оксидного слоя в слой n-слой a-Si:H, таким образом увеличивается число носителей в активном слое.

В основе изобретения лежит эффект существования двух механизмов генерации носителей в композитной структуре из оксида цинка, легированного алюминием с металлическими наночастицами серебра: первый связан с генерацией горячих электронов при затухании плазмонных колебаний в наночастицах серебра и их переходе в зону проводимости окружающего полупроводника, второй с локальным усилением поля при возбуждении локализованного плазмонного резонанса непосредственно в самом AZO. Известно, что при легировании оксида цинка алюминием в процентном соотношении, обеспечивающем концентрацию свободных носителей не менее чем 10^{20} см^{-3} , AZO обнаруживает металлические свойства в ближней ИК, тем самым собственная частота колебаний электронов (плазменная частота) в AZO сдвигается в видимую и ближнюю ИК область спектра. Теоретическим обоснованием экспериментальных данных, а также моделированием, показано, что в такой композитной структуре имеет место возбуждение локализованных плазмонных резонансов в видимой области в наночастицах серебра и в ближней ИК области в AZO.

Изобретение обеспечивает решение задачи по усилению светопоглощения солнечной панели в видимой области 440 ± 10 нм и в ближней ИК области от 900 до 1700 нм.

(57) Формула изобретения

Устройство фотовольтаики, содержащее кремниевый слой p-типа проводимости с подключенным первым электродом, слой n-типа проводимости, представляющий собой оксид металла, к которому подключен второй электрод и частицы наноструктурированного серебра, отличающееся тем, что слой p-типа проводимости

выполнен из аморфного кремния, между слоем оксида металла, к которому подключен второй электрод, и слоем р-типа проводимости расположен слой аморфного кремния п-типа проводимости, частицы наноструктурированного серебра размером 30-40 нм внедрены на расстоянии 45-50 нм друг от друга с максимальной концентрацией не более $2 \cdot 10^{15}$ на см^3 в оксидный слой металла толщиной от 80 до 200 нм, в качестве которого использован оксид цинка, легированный алюминием в процентном соотношении 0,5-1,5 мол. %.

10

15

20

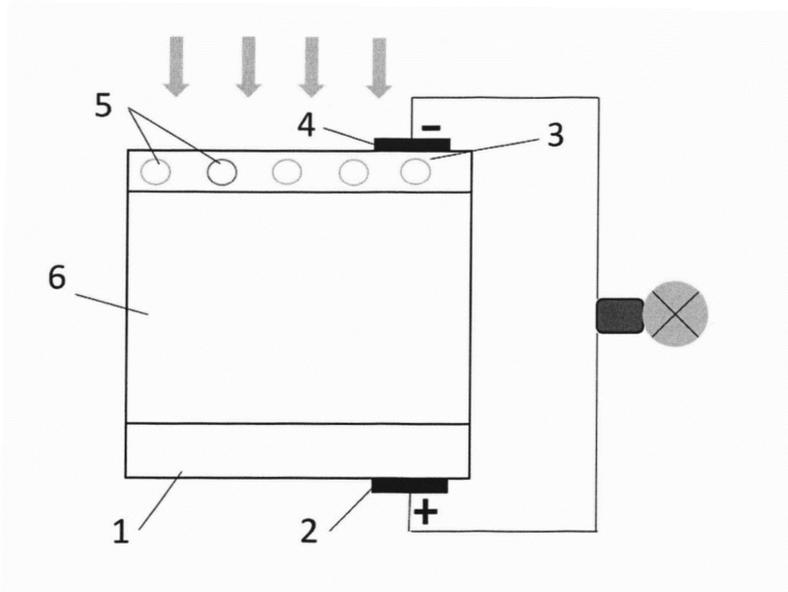
25

30

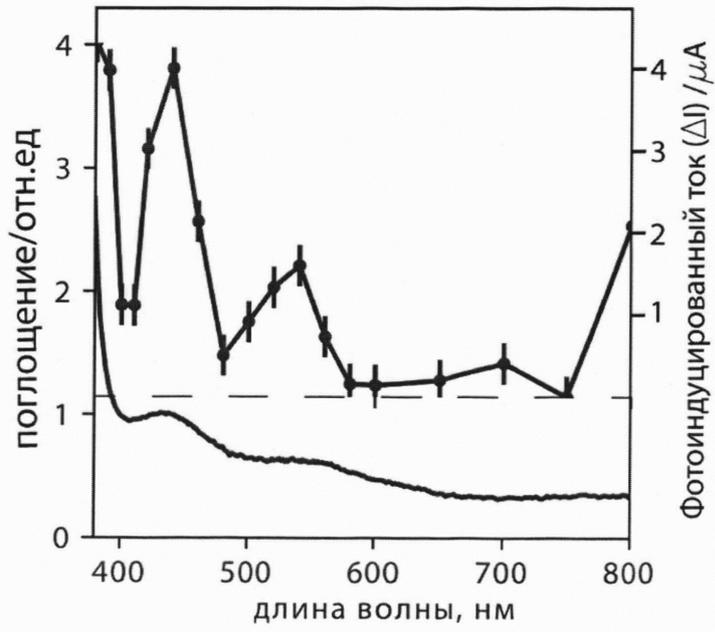
35

40

45



Фиг.1



Фиг.2