



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00435

(22) Data de depozit: 19/07/2019

(41) Data publicării cererii:
29/01/2021 BOPI nr. 1/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CHILIBON IRINELA, STR.LUICĂ NR.15,
BL.4, SC.1, AP.18, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILIU ILEANA CRISTINA,
STR. DRUMUL TABEREI, NR.55, BL.R5,
AP.49, ET.1, SC.A, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SAVASTRU DAN, STR.IANI BUZOIANI
NR.3, BL.16, SC.A, AP.2, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• ORNULF NORDSETH,
OVRE KJELLERSTUVEI 4, NO - 2007,
KJELLER, NO;
• SEAN ERIK FOSS, TAERUDSTIEN 21, NO
- 2020, SKEDSMOKORSET, NO;
• MONAKHOV EDUARD, VETLANDSVEIEN,
83 B, NO - 0685, OSLO, NO;
• KUMAR RAJ, KIRKEVEIEN 87, OSLO, NO;
• FARA LAURENȚIU, STR.ARGENTINA,
NR.19, SECTOR 1, BUCUREȘTI, RO;
• MITROI MIHAI RĂZVAN,
STR.ION MANOLESCU, NR.2, BL.129,
SC.3, ET.5, AP.112, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NINULESCU VALERICA,
BULEVARDUL NAȚIUNILE UNITE, NR.4,
BL. 106, SC.B, AP.32, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• FARA SILVIAN, STR.ARGENTINA, NR.19,
SECTOR 1, B, RO;
• CRĂCIUNESCU DAN, STR.CRIȘAN,
NR.62, BL.Z6B, SC.2, AP.15,
DROBETA TURNU SEVERIN, MH, RO

(54) CELULĂ SOLARĂ CU PATRU TERMINALE CU STRUCTURĂ
HETEROJONCȚIUNE PE BAZĂ DE OXIZI METALICI
NETOXICI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o celulă solară cu patru terminale cu structură heterojoncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici și la un procedeu de obținere a acesteia, celula fiind utilizată pentru realizarea celulelor solare avansate și a panourilor fotovoltaice. Celula solară conform invenției este constituită din două subcelule solare:

a) o subcelulă frontală (SF) formată din straturile (L2) ca emițător de tip n și stratul (L3) tampon, peste care se află stratul (L1) din cuarț, stratul (L4) absorbant de tip p din Cu_2O , stratul (L5) de tip p^+ din Cu_2O dopat cu N și stratul (L6) din material transparent optic, și

b) subcelula posterioară (SP) formată din straturile (L9) ca emițător tip n din c-Si, stratul (L10) ca bază tip p(c-Si) din material absorbant Cu_2O și stratul (L11) din material c-Si tip p^+ , cele două subcelule fiind despărțite de un strat (L7) de interfață de încapsulare și de un strat (L8) din SiNx , iar stratul (L12) este un strat metalic de contact din Al prevăzută cu patru terminale de ieșire (T1...T4) care asigură legăturile exterioare de contact. Procedul conform invenției are următoarele etape: realizarea plachetelor tăiate tip p, 1...3 Ohm cm, 100 μm , 6 inch; imprimare (KOH) și texturarea suprafeței frontale; difuzia emițătorului de fosfor; eliminarea sticlei de fosfosilicat (PSG); depunerea de SiNx prin depunere în fază de vapori chimici pe bază de plasmă

(PECV); serigrafie de Ag frontal și Al posterior; prelucrare cu laser; încălzirea contactelor; sudarea straturilor; realizarea contactelor frontale și laminarea subcelulei (SF) pe subcelula (FP).

Revendicări: 2
Figuri: 2

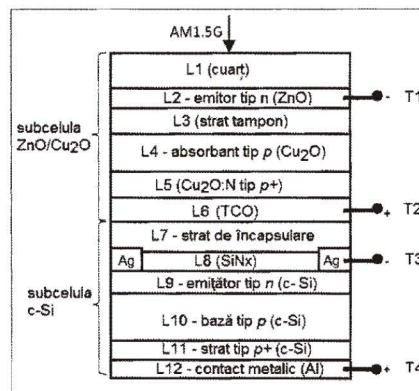


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Titlu brevet:**Celulă solară cu patru terminale cu structură heterojuncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici**

Invenția se referă la un dispozitiv pentru conversia energiei solare în energie electrică, de tip celulă solară cu structură complexă heterojuncțiune cuarț / Cu_2O / AZO cu patru terminale (4T), care este destinat utilizării în domeniul aplicațiilor celulelor solare avansate și ale panourilor fotovoltaice corespunzătoare.

Invenția propune o soluție pentru creșterea randamentului conversiei celulelor solare monocristaline de siliciu conventionale peste limita tradițională a acestei tehnologii, prin dezvoltarea unor celule solare tandem performante pe bază de siliciu, utilizând oxizi metalici netoxici și ieftini.

Stadiul actual al tehnologiilor de fabricație a celulelor solare

Celula fotovoltaică este un dispozitiv electric care transformă direct energia solară în electricitate prin efectul fotovoltaic, iar parametrii săi electrici (cum ar fi curentul, tensiunea) variază atunci când este expusă la lumină. Aceasta poate genera curent electric fără a fi conectată la o sursă de tensiune, dar necesită o sarcină externă pentru consumul de energie.

În prezent, celulele solare fotovoltaice industriale sunt fabricate pe bază de siliciu monocristalin, siliciu policristalin, siliciu amorf, telură de cadmiu sau selenură / sulfură de indiu, de cupru sau sisteme multijuncțiune bazate pe GaAs.

Brevetul [1] descrie o celulă solară cu heterojuncțiune constituită din straturi de oxizi metalici, pe baza de siliciu; prezintă un strat subțire de oxid metalic, care contribuie la îmbunătățirea stabilității celulei, reducerea costurilor de fabricație și îmbunătățirea procesului de încapsulare.

Brevetul [2] are la bază o heterostructură alcătuită din două straturi, reprezentând doi compusi binari diferiți ai aceluiași metal. Compusul binar care acționează ca material absorbant optic al dispozitivului fotovoltaic are o bandă interzisă de aproximativ 1,0 - 1,8 eV.

Brevetul [3] prezintă o metodă de fabricare a unei celule solare cu heterojuncțiune pe baza de siliciu monocristalin.

Brevetul [4] se referă la o heterojuncțiune pe baza de oxizi de cupru pentru o celulă solară tandem.

Brevetul [5] prezintă o metodă de fabricare pentru celule solare cu heterojuncțiune. Conform acestei metode, introducerea unei fibre nanometrice pe baza de ZnO influențează calitatea interfeței $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ și conductivitatea purtătorilor de sarcină.

Brevetul [6] prezintă o metodă de procesare a unei heterojuncțiuni $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO}$, în care stratul de Cu_2O este depus pe substrat conductiv prin proces electrochimic, iar stratul de ZnO este depus cu laser pulsatoriu sau prin pulverizare cu magnetron.

Brevetul [7] prezintă o celulă solară tandem (multijuncțiune) cu strat absorbant de Cu_2O .

Descriere

Prezenta invenție se referă la un dispozitiv pentru conversia energiei solare în energie electrică, de tip celulă solară cu structură complexă tandem heterojuncțiune cuarț/ Cu_2O /AZO cu patru terminale (4T), care



este destinat utilizării în domeniul micilor aplicații ale celulelor solare avansate și panourilor fotovoltaice corespunzătoare.

Dispozitivul *Celulă solară cu patru terminale cu structură heterojoncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici* pentru conversia energiei solare în energie electrică constă din: un ansamblu tip sandwich a două subcelule solare: (a) **subcelula frontală** (SF) formată din straturile L2 – emitor de tip n (material AZO) și stratul L3 (strat tampon sau “buffer”), peste care sunt dispuse: stratul L1 (material cuarț), stratul L4 absorbant de tip p (material Cu_2O), stratul L5 de tip p^+ (material Cu_2O dopat cu N ($\text{Cu}_2\text{O}:\text{N}$)) și stratul L6 (material transparent optic TCO) și (b) **subcelula posterioară** (SP) formată din straturile: L9 – emitor tip n (material c-Si), L10 – baza tip p (c-Si) (material absorbant Cu_2O , tip p), L11 (material c-Si, tip p^+) Cele două subcelule sunt separate de un strat de interfata L7- de încapsulare și L8 (material SiNx); stratul L12 este un strat metalic de contact de aluminiu (Figura 1). Dispozitivul este prevăzut cu patru terminale de ieșire T1 ÷ T4, care asigură legăturile exterioare de contact.

Etapele tehnologice de realizare a dispozitivului Celulă solară cu patru terminale cu structură heterojoncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici conform invenției sunt următoarele:

- 1] Proiectarea mecanică și electrică a dispozitivului;
- 2] Realizarea elementelor metalice, de încapsulare și placutelor semiconductoare la dimensiunile corespunzătoare, rezultate din proiectarea mecanică;
- 3] Realizarea stratului L2 prin co-pulverizarea unei ținte ceramice ZnO puritate de 99,99% la 50 W și o țintă de 99,999% Al la 3 W în Ar la o temperatură a substratului de 400 ° C, obținându-se un conținut de aluminiu de 4% în stratul depus;
- 4] Realizarea stratului L3 prin pulverizarea unei ținte ceramice de ZnO de puritate 99,99% la 50 W la o temperatură de 400 ° C;
- 5] Realizarea stratului L4 prin pulverizarea reactivă a unei ținte de Cu de puritate 99,999% în O_2 / Ar (6/49 sccm) la o temperatură de 400 ° C;
- 6] Realizarea stratului L5 prin pulverizare reactivă a unei ținte de Cu de puritate 99,999% în O_2 / Ar / N_2 (7,5 / 32,5 / 10 sccm) la o temperatură a substratului de 400 ° C;
- 7] Realizarea stratului L6 prin co-pulverizarea unei ținte ceramice de ZnO de puritate 99,99% la 50 W și o țintă de Al de puritate 99,999% la 3 W în Ar la o temperatură a substratului de 400 ° C, obținându-se un conținut de aluminiu de 4% în straturile depuse;
- 8] Realizarea stratului L7 de încapsulare laminarea unui copolimer etilen-acetat de vinil (EVA) la o temperatură de 180 ° C timp de 10 minute;
- 9] Realizarea stratului L8 prin *depunere în vapori chimici pe baza de plasma* (PECVD) utilizând un amestec de gaze SiH_4 / N_2 / NH_3 (20 / 980 / 20 sccm);
- 10] Realizarea contactelor metalice de Ag prin serigrafierea unei paste metalice pe partea frontală a plăcii c-Si urmată de uscarea într-un cuptor la 300 ° C timp de 1 minut și arderea într-un cuptor la 800 ° C timp de 10 secunde;



11] Realizarea stratului L9 prin difuzia fosforului în suprafața de placă c-Si la 840 °C utilizând POCl_3 ca sursă de dopant urmată de gravarea în HF de 5% timp de 20 de minute pentru îndepărtarea sticlei fosfosilicat;

12] Realizarea stratului L10 prin îndepărtarea deteriorării și texturarea suprafeței unei plachete de siliciu monocristalin dopat comercial cu bor, prin etanșare chimică umedă în KOH 30% timp de 5 minute;

13] Realizarea stratului L11 prin serigrafiera unei paste metalice pe partea din spate a plăcilor c-Si urmată de uscarea într-un cuptor la 300 °C timp de 1 minut și arderea într-un cuptor la 800 °C timp de 10 secunde;

14] Realizarea electrozilor metalici din trasee de argint prin serigrafiera unei paste metalice pe partea din spate, urmată de uscarea într-un cuptor la 300 °C;

15] Conectarea electrozilor la terminalele T1 ÷ T4;

16] Verificarea mecanică și testarea electrică și fotoelectrică în condiții de lucru a dispozitivului “Celulă solară cu patru terminale cu structură heterojoncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici”.

Etapele procesului de fabricație a celulelor solare cu patru terminale cu structură heterojoncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici:

În Figura 2 se da un exemplu al procesului de fabricație a celulelor solare aplicat invenției.

(a) subcelula frontala (SF) pe baza de oxizi metalici

1. Purificarea substratului de cuarț în soluție piranha;
2. Purificarea substratului în apă deionizată;
3. Uscarea substratului cu azot gazos;
4. Depunerea stratului Al:ZnO prin co-pulverizarea unei tinte ceramice ZnO de puritate 9999% la 50 W și a unei tinte de Al de puritate 99.999% la 3 W pentru o temperatură a substratului de 400 °C;
5. Depunerea stratului tampon de ZnO prin pulverizarea reactivă a unei tinte de Cu de puritate 99.999% în O_2/Ar (6/49 sccm) pentru o temperatură de 400 °C;
6. Depunerea stratului de Cu_2O prin pulverizarea reactivă a unei tinte de Cu de puritate 99.999% în O_2/Ar (6/49 sccm) pentru o temperatură a substratului de 400 °C;
7. Depunerea stratului de N: Cu_2O prin pulverizarea reactivă a unei tinte de Cu de puritate 99.999% în $\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ (7.5/32.5/10 sccm) pentru o temperatură a substratului de 400 °C;
8. Depunerea stratului TCO prin co-pulverizarea unei tinte ceramice ZnO de puritate 9999% la 50 W și a unei tinte de Al cu puritate 99.999% la 3 W în Ar pentru o temperatură a substratului de 400 °C;
9. Depunerea de electrozi de contact din Al pe straturile de Al:ZnO frontal și posterior.

(b) subcelula posterioara (SP) pe baza de siliciu monocristalin (c-Si)

1. Îndepărtarea defectiunilor datorate tăieturilor cu ferastraul și texturarea suprafeței în soluție de 30% KOH timp de 5 minute;
2. Purificare în apă deionizată;



3. Curatare in 20% HCl timp de 20 de minute;
4. Purificare in apa deionizata;
5. Imprimare in solutie de 5% HF;
6. Purificare in apa deionizata;
7. Difuzia emitorului la o temperature de 840 °C timp de 30 de minute intr-un cuptor tubular folosind gaz precursor POCl_3 ;
8. Imprimare in solutie de 5% HF timp de 20 de minute;
9. Purificare in apa deionizata;
10. Depunerea stratului antireflector frontal (SiNx) folosind procedeul PECVD si un amestec gazos de SiH_4 , N_2 si NH_3 ;
11. Serigrafiere pasta metalica pe latura frontala (Ag) si posterioara (Al) pentru formarea contactelor metalice;
12. Uscarea pastei metalice la 300 °C timp de 1 minut intr-un cuptor transportor;
13. Incalzirea pastei metalice la 800 °C timp de 10 secunde intr-un cuptor transportor;
14. Izolatie marginala folosind ablatia laser;
15. Sudura traseelor metalice de interconectoare pe latura frontala si posterioara a celulei;
16. Laminarea subcelulei frontale (SF) (cu heterojonctiunea de oxizi metalici) pe subcelula posterioara (SP) folosind copolimer EVA la temperatura de 180 °C timp de 10 minute.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia sunt:

- Permite cresterea randamentului de conversie a dispozitivului prin utilizarea a doua subcelule solare conectate in serie, (SF) si (SP);
- Solutia propusa cu patru terminale (4T) comparativ cu cea conventionala cu 2 terminale (2T) contribuie la cresterea densitatii de curent si randamentului de conversie;
- Stratul intermediar de încapsulare L7 impreuna cu stratul L8 permit realizarea separarii electrice între cele doua subcelule (SF) si (SP) si posibilitatea conexiunii la terminalele T2 si T3;
- Creșterea grosimii stratului L8 de SiNx poate reduce reflectanța totală a dispozitivului;
- Solutia propusa contribuie la realizarea unei celule solare imbunatatite prin utilizarea de materiale cu costuri mici si oxizi metalici netoxici, care inlatura dezavantajele celulelor solare clasice;
- Stabilirea unei tehnologii optime de realizare a dispozitivului.

Bibliografie

- [1] Brevet CN104993006B - A transition metal oxide - silicon heterojunction solar cell and a preparation method (publicat in 2017)
- [2] Brevet US7763794B2 - Heterojunction photovoltaic cell (publicat in 2010)
- [3] Brevet KR101139443B1 – Fabrication method for a heterojunction solar cell (publicat in 2012)



[4] Brevet EP2631954A1 - Copper oxide (Cu_2O , Cu_4O_3 or CuO) heterojunctions, for tandem solar cells (publicat in 2013)

[5] Brevet CN105185859A - Manufacturing method for efficient heterojunction inorganic solar energy cells (publicat in 2015)

[6] Brevet CN103882494A - Preparation method of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction material – (publicat in 2014)

[7] Brevet WO2019058605A1 - Multijunction solar cell, PV module and solar power generation system (publicat in 2019)



REVENDICARI

1. Dispozitivul **Celulă solară cu patru terminale cu structură heterojonctiune pe bază de oxizi metalici netoxici** pentru conversia energiei solare în energie electrică, **caracterizat prin aceea ca** este constituit din ansamblul a doua subcelule solare: **subcelula frontala (SF)** formata din straturile L2 – emitor de tip n (material AZO) si L3 (strat tampon sau “buffer”), peste care sa afla stratul L1 (material cuarț), stratul L4 strat absorbant de tip p (material Cu_2O), stratul L5 de tip p^+ (material Cu_2O dopat cu N ($\text{Cu}_2\text{O:N}$)), si stratul L6 (material transparent optic TCO) si **subcelula posterioara (SP)** formata din straturile: L9 – emitor tip n (material c-Si), L10 – baza tip p (c-Si) (material absorbant Cu_2O , tip p) si L11 (material c-Si, tip p^+). Cele doua subcelule sunt despartite de un strat de interfata L7 - de incapsulare si L8 (material SiNx), iar L12 este un strat metalic de contact din aluminiu si este prevazut cu patru terminale de iesire T1 ÷ T4, care asigura legaturile exterioare de contact;
2. Dispozitivul conform revendicarii independente 1 **caracterizat prin aceea ca** este realizat conform **Etapelor tehnologice de realizare a dispozitivului** si a **Procesului de fabricatie a celulelor solare cu patru terminale cu structură heterojonctiune pe bază de oxizi metalici netoxici.**



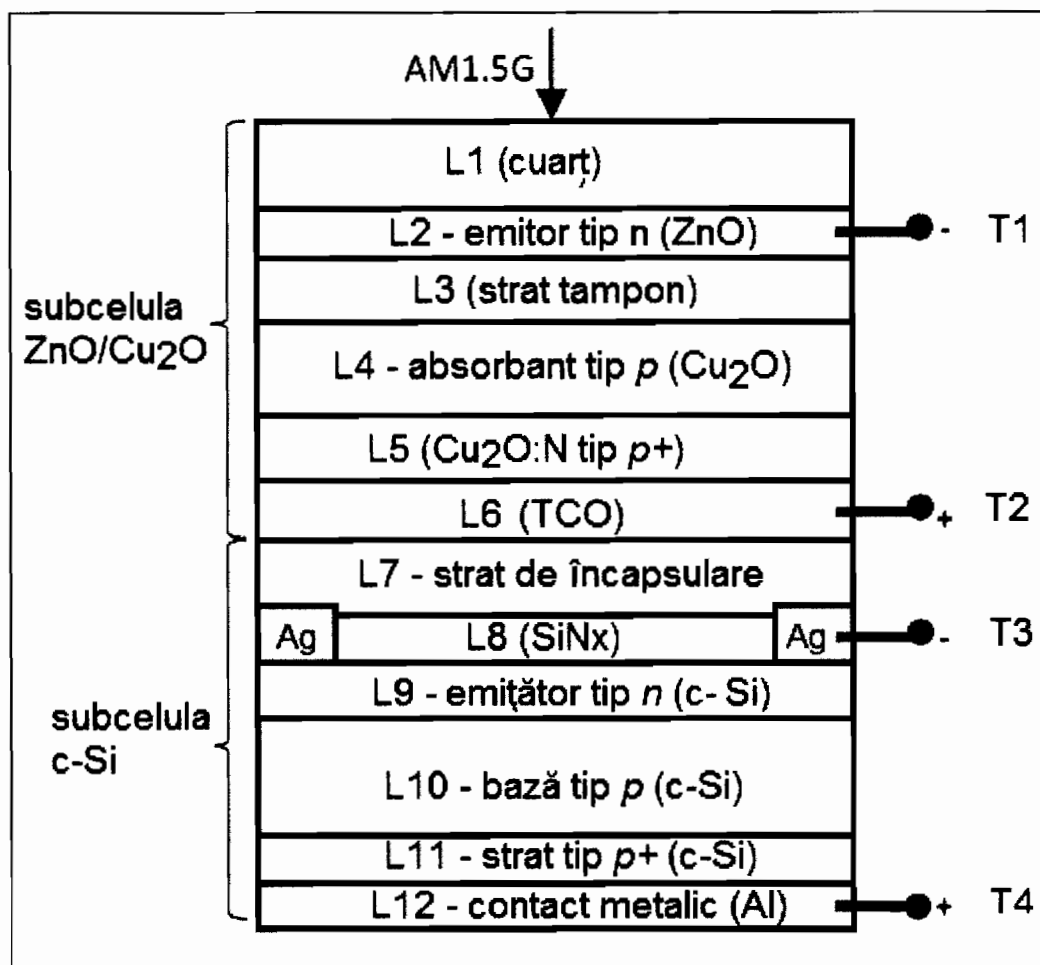
DESENE EXPLICATIVE

Figura 1. Secțiune în structura unei celule solare cu patru terminale cu structură heterojuncțiune pe bază de oxizi metalici netoxici



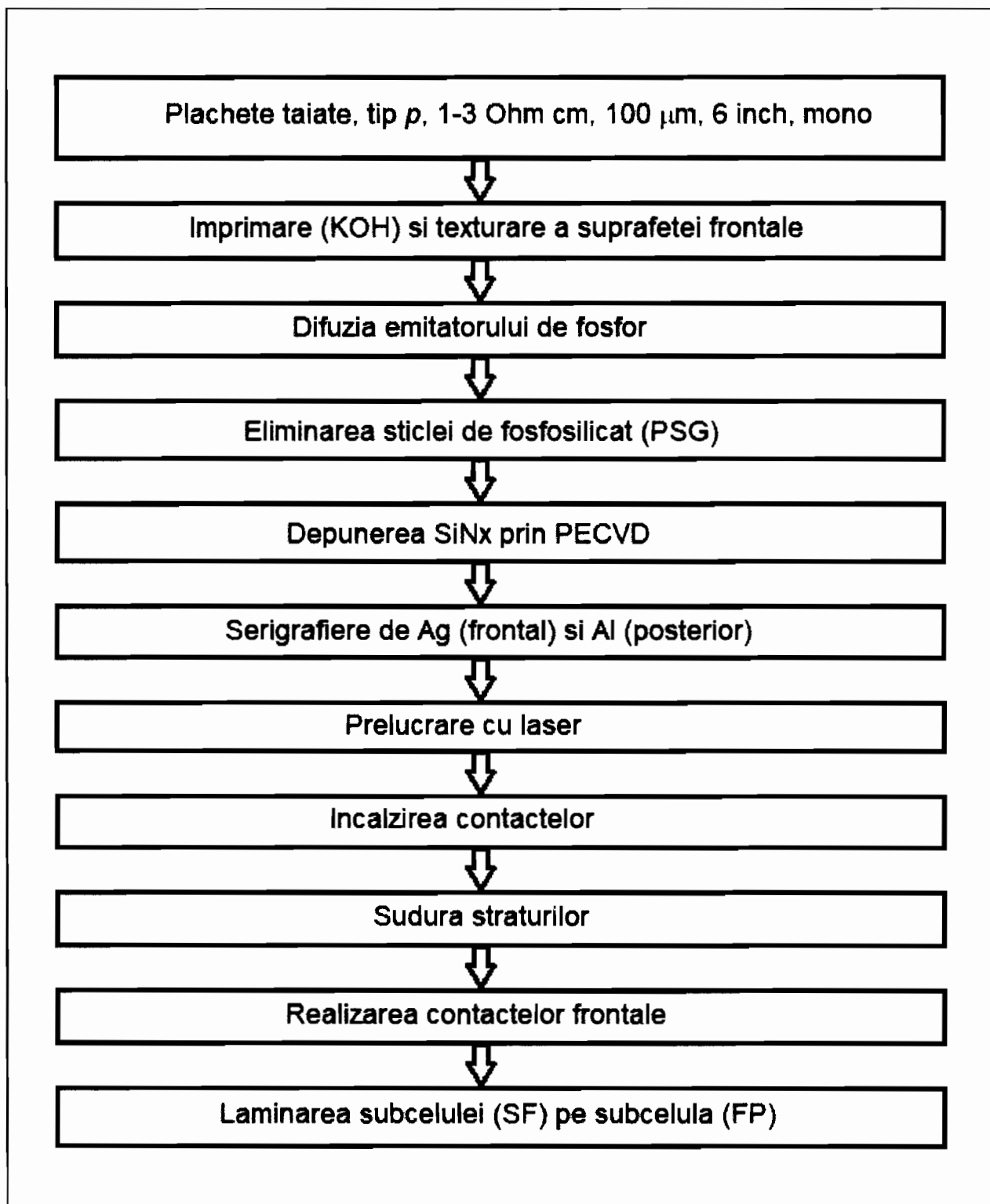


Figura 2. Procesul de fabricatie a celulelor solare cu patru terminale cu structură heterojonctiune pe bază de oxizi metalici netoxici.

