

## Cienkowarstwowe ogniwa słoneczne w aplikacjach elastycznych

**Streszczenie.** W ostatnich latach notuje się gwałtowny wzrost wielkości instalacji fotowoltaicznych, którego przyczyną jest zarówno spadek cen ogniw słonecznych, jak również poprawa ich parametrów i rozszerzenie zakresu zastosowań. Niniejszy artykuł poświęcony jest przeglądowi aktualnie dostępnych konstrukcji, jak i badaniom ich możliwości aplikacyjnych do energooszczędnego, wielkoseryjnego procesu produkcyjnego, umożliwiającemu otrzymanie w pełni elastycznych struktur fotowoltaicznych nadających się do niekonwencjonalnych zastosowań.

**Abstract.** In recent years, the rapid growth in photovoltaic systems has been observed, which is both a cause of falling prices of solar cells, as well as improving their performance and extending the range of applications. This paper presents currently available structures and their potential application in energy-efficient, mass production processes, which allows to obtain a fully flexible structures suitable for unconventional photovoltaic applications. (**Thin film photovoltaic solar cells in flexible applications**)

**Słowa kluczowe:** fotowoltaika, ogniwa elastyczne, ogniwa cienkowarstwowe, transparentne tlenki przewodzące, związki organiczne.  
**Keywords:** photovoltaics, thin film solar cells, transparent conductive oxides, flexible solar cells, PV modules.

### Wstęp

Pojęcie *cienkowarstwowości* zostało wprowadzone jako jedno z kryteriów podziału przyrządów fotowoltaicznych w zależności od ich budowy i właściwości. Dotyczy ono wyłącznie grubości aktywnych warstw przyrządu, jednak w bardzo dobry sposób kategoryzuje ogniwa słoneczne, określając ich technologię wytwarzania, właściwości mechaniczne, jak i strukturę materiału, a w konsekwencji nawet ich współczynnik absorpcji. Obecnie w grupie nieorganicznych ogniw cienkowarstwowych znajdują się:

- Ogniwa z grupy II-VI na bazie CdS/CdTe;
- Ogniwa z grupy I-III-VI CIS/CIGS/CIGSS;
- Ogniwa a-Si z amorficznego krzemu;
- Ogniwa z krzemu mikromorficznego i ogniwa mikrokryształiczne.

Jednocześnie dużą uwagę przywiązuje się do dwóch nowatorskich rozwiązań, bazujących na materiałach organicznych. Są to przede wszystkim:

- Ogniwa hybrydowe na bazie TiO<sub>2</sub> (tzw. ogniwa uczulane barwnikiem);
- Ogniwa organiczne.

Przyrządy te, choć aktualnie znajdujące się dopiero w fazie wdrażania do produkcji, niosą ze sobą bardzo wiele potencjalnych zalet. Są pierwszymi, w pełni przygotowanymi rozwiązaniami technologicznymi, opartymi o metodę wytwarzania roll-to-roll. Z tego względu, a także z uwagi na szerokie wykorzystanie elastycznych warstw podłożowych jak i elastycznych kontaktów transparentnych, są one niewątpliwie przyszłościową gałęzią współczesnej elektroniki elastycznej. Warto zaznaczyć, że obecnie na rynek fotowoltaiczny wprowadzane są różne rozwiązania oferujące pewien stopień elastyczności w oparciu o moduły na bazie tradycyjnych, krystalicznych ogniw krzemowych. Dzięki niewielkim rozmiarom ogniw, połączonych w sposób elastyczny, a także zastosowaniu odpowiednich hermetyzujących warstw polimerowych (folie EVA, TEDLAR i pochodne), moduły takie stanowią ogniwo pośrednie na drodze do pełnej elastyczności modułu fotowoltaicznego. Przykładowy wygląd tego typu produktu przedstawiony jest na rysunku 1. Zaprezentowane moduły są lżejsze od tradycyjnych, sztywnych konstrukcji, a także podlegają całkowitemu przerobowi wtórnemu. Niestety nie oferują one pełnej elastyczności, a jednocześnie opierają się o kosztowną, energochłonną, grubowarstwową technologię krzemową.



Rys. 1. Półelastyczny moduł testowy, wykonany z monokrystalicznych ogniw krzemowych, produkcji ENECOM S.R.L. (fot autora)

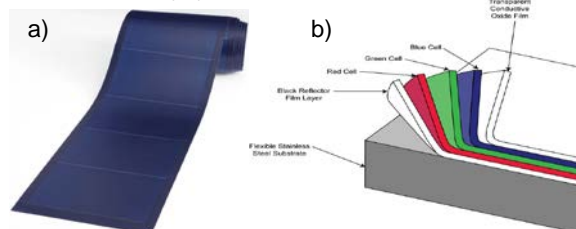
W celu określenia przydatności wybranej technologii do produkcji w pełni elastycznych konstrukcji fotowoltaicznych należy zweryfikować zarówno właściwości występujących w niej aktywnych warstw półprzewodnikowych, ich technikę nakładania, a także możliwe konfiguracje robocze i dostępne technologie produkcji. Niniejsza praca jest poświęcona przeglądowi dostępnych technologii fotowoltaicznych i ich dotychczasowych oraz przyszłych zastosowań w elektronice elastycznej.

### Wykorzystanie nieorganicznych konstrukcji cienkowarstwowych

Jedyna w pełni elastyczna struktura fotowoltaiczna na bazie krzemu to ogniwo amorficzne. Struktura taka cieszy się rosnącą popularnością od końca lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. a-Si jest materiałem bardzo dogodnym ze względu na możliwość regulowania tzw. optycznej przerwy energetycznej w granicach od 1,1 eV do 1,5 eV, poprzez zmianę zawartości wodoru w procesie produkcji wykorzystującym rozkład silanu. Ponadto współczynnik absorpcji w tego typu strukturze jest zawsze wyższy niż w krzemie krystalicznym. Niestety przyrządy oparte o amorficzny krzem posiadają wrodzoną wadę polegającą na stosunkowo szybkiej degradacji parametrów w trakcie ich użytkowania. Związane jest to z występującym w strukturze zjawiskiem Steablera-Wrońskiego, polegającym na zwiększaniu konduktywności amorficznego krzemu w trakcie jego naświetlania [1]. Jest to efekt odwracalny, jednak, aby uzyskać powrót do stanu pierwotnego należy w sposób długotrwały wygrzewać zdegenerowany materiał w ciemności, co nie jest możliwe w przypadku funkcjonujących już instalacji solarnych. Od wielu lat trwają prace, mające na celu wyeliminowanie lub procentowe zmniejszenie degradacji parametrów

elektrycznych ogniw tego typu, między innymi poprzez łączenie z mikro- i polikrystalicznym krzemem.

Przykładową strukturę tego typu przedstawia amorficzny moduł monolityczny produkcji firmy Uni-Solar, który został zaprezentowany na rysunku 2a. Ogniwa te produkowane są w technologii roll-to-roll, na co pozwala technika osadzania amorficznego materiału z fazy gazowej na bazie silanu. Monolityczny mini-moduł składa się z zestawów od 11 do 22 ogniw PV połączonych szeregowo, o nominalnej mocy między 68 a 144 W. Ogniwa te stanowią strukturę trójzłączową, wykorzystującą technologię inżynierii przerwy energetycznej krzemu a-Si (rysunek 2b). Pierwsza warstwa, odpowiedzialna za absorpcję światła niebieskiego, wykonana jest z a-Si o szerokości przerwy energetycznej ok. 1,8 eV. Warstwę środkową stanowi krzem amorficzny, domieszczowany w 10-15% germanem (a-SiGe), dzięki czemu uzyskiwana jest przerwa energetyczna 1,6 eV, dopasowana do absorpcji światła zielonego. Dolna warstwa wychwytuje fotony o długości fali odpowiadającej światłu czerwonemu i podczerwonemu. Jest to warstwa a-SiGe z zawartością Ge około 40-50%, co daje możliwość uzyskania przerwy energetycznej rzędu 1,4 eV [2]. Moduły produkowane są na podłożu z cienkiej folii ze stali nierdzewnej, zapewniającej dobrą wytrzymałość mechaniczną, jednak podnoszącą nieco wagę elementu. Kontakty emiterowe wykonane są na bazie warstwy TCO. Wybrane parametry tych ogniw prezentuje tabela 1.



Rys. 2. Elastyczny moduł PV Uni-Solar: a) wygląd rzeczywisty, b) struktura [2]

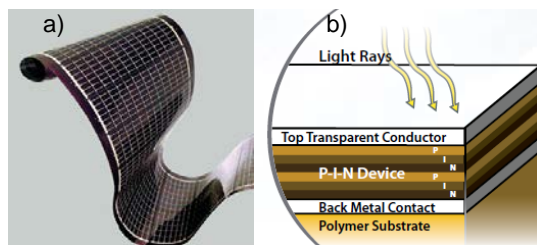
Tabela 1. Porównanie parametrów modułów Uni-Solar [2]

Typ modułu	$I_{SC}$ [A]	$V_{OC}$ [V]	$P_{MAX}$ [W]	Wymiary [mm]
ePVL-68	5,1	23,1	68	2771/ 373/ 3
ePVL-136	5,1	46,2	136	5412/ 373/ 3

Innym przykładem wykorzystania technologii krzemu amorficznego do produkcji modułów elastycznych w technologii roll-to-roll są produkty firmy Power Film. W przypadku tych produktów wykorzystuje się tandem dwóch złączy P-I-N, stosując warstwę pośrednią z mikrokrystalicznego krzemu, w celu redukcji degradacji parametrów na skutek efektu Steablera-Wrońskiego (rysunek 3). Wyroby te dostępne są w formie niewielkich modułów, o mocy nominalnej od 66 mW<sub>p</sub> do 3,08 W<sub>p</sub>, które występują w kilku seriach i ponad 20 wariantach różnicujących wartości ich prądów i napięć. Dzięki wykorzystaniu jako podłoża metalizowanej folii polimerowej moduły te są lekkie (od 0,7-26 g), cienkie (od 0,2-1,1 mm) i stosunkowo trwałe. Podobnie jak w poprzednim przypadku kontakt emiterowy zapewnia klasyczna warstwa TCO oraz metalowa siatka w formie elektrody zbiorczej. Tabela 2 przedstawia przykładowe parametry modułów, natomiast rysunek 3 – rzeczywisty moduł oraz strukturę ogniwa.

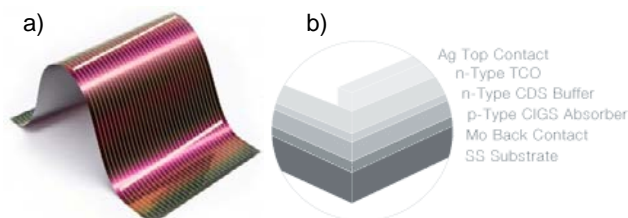
Tabela 2. Porównanie parametrów wybranych modułów Power Film [3]

Typ modułu	$I_{SC}$ [mA]	$V_{OC}$ [V]	$P_{MAX}$ [W]	wymiary [mm]
SP 3-37	30	4,1	0,066	64/ 37/ 0,2
RC 7.2-75	120	10,5	0,720	270/ 90/ 0,2
PT 15-300	240	19,0	3,080	325/ 270/ 1,1



Rys. 3. Moduły Power Film: a) wygląd rzeczywisty, b) struktura [3]

Kolejnym materiałem wykorzystywanym współcześnie do komercyjnej produkcji cienkowarstwowych ogniw elastycznych jest CIGS. Ogniwa słoneczne na bazie CIGS są jedną z najintensywniej rozwijanych cienkowarstwowych konstrukcji fotowoltaicznych. Syntezę CuInSe<sub>2</sub>, jako związku chemicznego, przeprowadzono po raz pierwszy w roku 1953 natomiast do konstrukcji monokrystalicznych elementów światłoczułych wykorzystano go w roku 1974 [4,5]. Obecnie ogniwa słoneczne z CuInSe<sub>2</sub> wykonywane są na bazie polikrystalicznej struktury cienkowarstwowej, a ich produkcja jest prowadzona komercyjnie w wielu miejscach na świecie i sięga około 10% udziału w rynku fotowoltaicznym, notując ciągły wzrost w trakcie ostatniej dekady [6,7]. Diselenek indowo-miedziowy (CIS) jest materiałem charakteryzującym się bardzo wysokim współczynnikiem absorpcji, dzięki czemu aż 99% światła padającego na ten materiał jest absorbowane w pierwszym mikrometrze powierzchni. Należy on do grupy tzw. chalkopirytów, czyli związków o podstawowym składzie I-III-VI, gdzie I oznacza pierwiastek z pierwszej grupy (np. Cu, Ag), III jest pierwiastkiem z grupy trzeciej (np. Al, Ga, In), zaś VI to chalkogenuk (np. Se, S). Wszystkie tego typu związki można zaliczyć do półprzewodnikowych, a kilka z nich dobrze sprawdza się w przemyśle fotowoltaicznym. Ogniwa słoneczne tego typu wykonywane są głównie na bazach polikrystalicznych warstw CIS, jak również na podłożach ze stopów CuInSe<sub>2</sub> z zawartością galu (CIGS), który dodany w ilości do 30% zwiększa przerwę energetyczną z 0,95 eV dla ogniw CIS do prawie 1,2 eV dla CIGS [8]. Także w tym przypadku produkcja prowadzona jest w wielkopowierzchniowej technologii roll-to-roll, która wymaga dodatkowo odpowiedniego dostosowania procesu współnapylania Se, Cu, In, i Ga. W miejsce tradycyjnego podłoża szklanego, pokrytego warstwą molibdenu stosowane są elastyczne folie ze stali nierdzewnej, pokryte molibdenem – w celu zapewnienia stabilnego kontaktu omowego. Kontakty emiterowe stanowi warstwa TCO uzupełniona zbiorczą elektrodą srebrną. Moduły tego typu wykonywane są w bardzo wielu wariantach, o mocach nominalnych od 2Wp do 300Wp. Przekrój omawianego modułu przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Elastyczny moduł CIGS produkcji Global Solar: a) wygląd rzeczywisty, b) przekrój struktury [9]

Innym wariantem technologicznym jest wykorzystanie tellurku kadmu do konstrukcji cienkowarstwowych, elastycznych ogniw fotowoltaicznych. Materiał ten, stosowany często w aplikacjach optoelektronicznych do budowy czujników optycznych, posiada także wiele cech, przydatnych do zastosowań w fotowoltaice [10, 11]. Jest on

związkiem półprzewodnikowym grupy II-VI o prostej przerwie energetycznej rzędu 1,45 eV. Jak pokazały obliczenia, przeprowadzone niezależnie przez różne ośrodki naukowe, jest to szerokość zbliżona do optymalnej w przypadku konwersji fotowoltaicznej dla standardowego widma słonecznego AM 1,5 [12]. Ze względu na szerokość przerwy energetycznej i rozkład wartości współczynnika absorpcji świetlnej  $\alpha$ , CdTe daje możliwość skutecznej generacji par dziura-elektron dla fali świetlnej o długości poniżej 830 nm. Z uwagi na dotychczasowy brak komercyjnych elastycznych ogniw CdTe, konstrukcja CdS/CdTe, jako jedna z najpopularniejszych spośród cienkowarstwowych przyrządów fotowoltaicznych, a jednocześnie dająca możliwość wykorzystania w zastosowaniach elastycznych, została zbadana przez autora pod kątem potencjalnej adaptacji do masowej produkcji na podłożach elastycznych [13]. W ramach eksperymentów porównane zostały trzy popularne techniki produkcyjne warstw absorbera CdTe: ICSVT z grupy CSS, sitodruk, a także naparowanie (PVD) z rekrytalizacją. We wszystkich badanych procesach kluczowym problemem okazała się temperatura rekrytalizacji, która ogranicza stosowanie podłoży polimerowych, tym niemniej poprzez wydłużony czas trwania procesu uzyskano zadowalające efekty [14]. Rysunek 5 przedstawia warstwę CdTe nałożoną na folię UPILEX®.



Rys. 5 Polikrystaliczna warstwa CdTe wraz z kontaktem bazowym Cu otrzymana na polimerowej folii elastycznej UPILEX®

W trakcie procesu posłużono się miedzią o czystości laboratoryjnej 99,99%, napyloną pod ciśnieniem  $4 \cdot 10^{-5}$  Pa. W efekcie uzyskano elastyczną warstwę metaliczną

*Przedstawiona praca była współfinansowana ze środków projektu badawczego: 2011/01/B/ST7/06571 pt. "Transparentna elektroda emiterowa do aplikacji fotowoltaicznych, wykonana na bazie nanorurek węglowych".*

*Maciej Sibiński jest uczestnikiem projektu: "naukowcy dla Gospodarki Województwa Łódzkiego", finansowanego w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, UE.*

#### Literatura

- [1] Wroński C. R., Proc 13<sup>th</sup> IDEE Photovoltaic Specialists Conference Washington, (1978), 744
- [2] <http://www.uni-solar.com/>, dostęp z dn.25.04.2012
- [3] <http://www.powerfilmsolar.com/>, dostęp z dn. 25.04.2012
- [4] Hahn H., Klinger F., Meyer W., Storger A., Untersuchungen über ternäre Chalkogenide, *Anorganische und Allgemeine Chemie*, 279 (1955), 241–270
- [5] Wagner S., Shay J., Migliorato P., Kasper H., CuInSe<sub>2</sub>/CdS heterojunction photovoltaic detectors, *Applied Physics Letters*, 25 (1974), 434
- [6] Dhere N. G., Toward GW/year of CIGS production within the next decade, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007), 1376–1382
- [7] Barber D. A., The CIGS PV Comeback, *Energy Trend*, [http://www.energytrend.com/CIGS\\_Comeback\\_09052011](http://www.energytrend.com/CIGS_Comeback_09052011), dostęp z dn.19.07.2012

o rezystywności rzędu  $2 \cdot 10^{-8}$   $\Omega$ m. Na tak przygotowane próbki naniesiono i rekrytalizowano w procesie ICSVT warstwę CdTe o grubości 2,5-3  $\mu$ m, uzyskując bazę ogniwa słonecznego w konfiguracji prostej. Otrzymana warstwa wykazała dużą jednorodność na całej powierzchni próbki z odchyleniami grubości nieprzekraczającymi 1  $\mu$ m. Dodatkowo stwierdzono dobrą adhezję do kontaktu i podłoża, umożliwiającą odkształcenia powierzchni powyżej 45% bez niebezpieczeństwa rozwarstwienia struktury ogniwa. Rezystancja szeregową uzyskanej warstwy nie przekraczała 5  $\Omega$ , co pozwala potwierdzić przydatność badanej technologii do wykorzystania w procesie wytwarzania ogniw CdS/CdTe. Badania potwierdzają także możliwość użycia tej technologii w aplikacjach BIPV.

#### Inne konstrukcje i możliwości dalszego rozwoju elastycznych ogniw słonecznych

Oprócz wymienionych konstrukcji nieorganicznych możliwości uzyskania elastycznej struktury fotowoltaicznej dają również ogniwa organiczne i hybrydowe [15]. Obydwa wymienione warianty zakładają wykorzystanie podłoży polimerowych, a ich budowa umożliwia uzyskanie potencjalnie wysokiej elastyczności jak również niskiej ceny produkcji oraz adaptację do produkcji masowej w technice roll-to-roll. Dzięki wymienionym cechom rozwiązania takie powinny w przyszłości stanowić znaczną część rynku fotowoltaiki elastycznej.

Należy jednak pamiętać, że w celu otrzymania komercyjnej technologii elastycznych modułów fotowoltaicznych konieczne jest rozwiązanie szeregu problemów technologicznych, do których można zaliczyć: poprawne wykonanie kontaktów TCL, oraz kontaktów bazowych (półprzezroczystych w przypadku niektórych ogniw organicznych), zachowanie pełnej elastyczności struktury półprzewodnikowej, jej właściwą hermetyzację oraz wytrzymałość mechaniczną elastycznego podłoża i warstw. Dopiero opracowanie technologii obejmującej wszystkie wymienione aspekty, oraz wdrożenie jej do produkcji przemysłowej może zapewnić komercyjny sukces elastycznych modułów fotowoltaicznych.

[8] Contreras M., Mansfield L., Egaas B., Li J., Romero M., Noufi R., Improved Energy Conversion Efficiency in Wide-Bandgap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells, 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 37), conference proceedings (2011), NREL/CP-5200-50669

[9] <http://www.globalsolar.com/>, dostęp z dn. 25.04.2012

[10] Rutkowski J., Fotodiody z HgCdTe, XVII Szkoła Optoelektroniki – materiały konferencyjne, (2003), 32

[11] Rogalski A., Detektory podczerwieni, VII Konferencja Technologia Elektronowa ELTE, (2000) F6R

[12] Hovel H. J., Semiconductors and semimetals, *Solar cells Academic Press*, 11(1975)

[13] Sibiński M., Znajdek K., Innovative Elastic Thin-Film Solar Cell Structures, *Solar Cells - Thin Film Technologies*, (2011), 253-274

[14] Sibiński M., Lisik Z., Polycrystalline CdTe solar cells on elastic substrates, *Biuletyn Polskiej Akademii Nauk*, 55 (2007), 287-292

[15] Iwan A., Chuchmała A., Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells, *Progress in Polymer Science*, 37(2012), 1805-1828

**Autorzy:** dr inż. Maciej Sibiński, Politechnika Łódzka, Katedra Przyrządów Półprzewodnikowych i Optoelektronicznych, ul. Wólczańska 211/215, 90-924 Łódź, E-mail: [maciej.sibinski@p.lodz.pl](mailto:maciej.sibinski@p.lodz.pl); mgr inż. Sylwia Walczak, Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia, ul. Piotrkowska 238, 90-360 Łódź, E-mail: [walczak@proakademia.eu](mailto:walczak@proakademia.eu).