

## Parametry konwersji fotowoltaicznej dla fotoogniw plazmonicznych na bazie ZnO z nanocząstkami srebra i złota

**Streszczenie.** W pracy zbadano struktury fotowoltaiczne na bazie nanosłupków tlenku cynku pokrytych warstwą ZnMgO, a następnie warstwą ZnO:Al (AZO). Nanosłupki zostały wytworzone na podłożu krzemowym i pokryte nanocząstkami złota lub srebra. Z pomiarów transmisji i odbicia wynioskowano, że próbki z nanocząstkami srebra odbijają znaczną ilość światła w zakresie widzialnym, co powoduje spadek wydajności kwantowej w tym zakresie. W podczerwieni próbki z nanocząstkami mają wyższą wydajność kwantową niż próbka referencyjna bez nanocząstek. Stwierdzono, że próbka z nanocząstkami złota ma najwyższą wydajność kwantową w całym zakresie czułości 400-800 nm. Ponadto jej sprawność osiąga również najwyższą wartość – 5,79%.

**Abstract.** In this article photovoltaic structures based on ZnO nanorods covered with ZnMgO and ZnO:Al (AZO) layers were studied. The nanorods were grown on silicon and covered with gold or silver nanoparticles. From the transmission and reflection measurements it was concluded that the samples with silver nanoparticles reflect more light in the visible spectra, which cause the decrease in external quantum efficiency for this wavelength range. In the infrared range the samples with nanoparticles have higher external quantum efficiency than the reference sample without the nanoparticles. It was also concluded, that the sample with gold nanoparticles have the highest external quantum efficiency in the wavelength range from 400-800 nm. Furthermore, the sample has the highest efficiency – 5.79%. (**Parameters of photovoltaic conversion for plasmonic solar cells based on ZnO with Au and Ag nanoparticles**).

**Słowa kluczowe:** ogniwa słoneczne, ZnO, ALD, plazmonika.  
**Keywords:** solar cells, ZnO, ALD, plasmonics.

### Wprowadzenie

W ostatnich latach nastąpił szybki rozwój nowych technologii fotowoltaicznych. Jednocześnie nieustannie wzrasta popularność baterii słonecznych w zastosowaniach nie tylko przemysłowych, ale również w gospodarstwach domowych. Te czynniki powodują, że coraz większy nacisk kładzie się nie tylko na zwiększenie sprawności ogniw słonecznych, ale również na obniżenie ich ceny.

Tlenek cynku jest atrakcyjnym materiałem w zastosowaniach optoelektronicznych ze względu na szeroką przerwę wzbronioną – 3,37 eV [1]. Jest jednym z nielicznych związków wykorzystywanych do produkcji tzw. przezroczystej elektroniki. Natomiast domieszkowany glinem jest stosowany jako przezroczysta elektroda. Ze względu na niską cenę i nietoksyczność jest poważnym rywalem popularnego tlenku indowo-cynowego (ITO) [2].

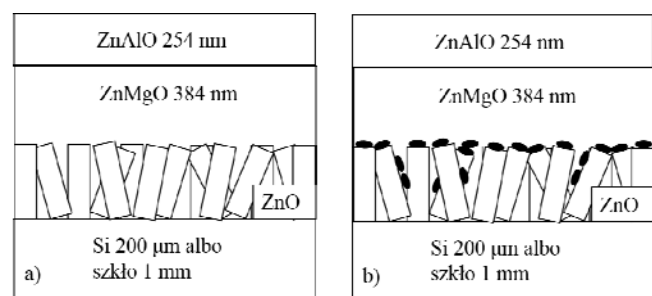
Metoda osadzania warstw atomowych (ALD) jest jedną z metod wytwarzania cienkich warstw ZnO. Jest atrakcyjna dla przemysłu za względu na niskie ceny aparatury, prekursorów jak również możliwość skalowania procesu. Ogromną zaletą tej metody jest jednorodne pokrywanie nieregularnych nanostruktur, takich jak np. nanosłupki [3].

Jedną z metod zwiększania sprawności fotoogniw jest nanoszenie nanocząstek metalicznych w celu wykorzystania efektów plazmonicznych [4]. W naszej poprzedniej pracy [5] zbadano wpływ rozmiarów nanocząstek ze srebra na zwiększanie sprawności fotoogniw. Natomiast w tej pracy zbadano wpływ nanocząstek srebra i złota o wielkości ok. 20-30 nm na pracę ogniw słonecznych na bazie ZnO, ZnMgO oraz Si [6].

### Technologia wytwarzania próbek

Zostały przygotowane dwa rodzaje podłoża – krzem typu p o grubości 200  $\mu\text{m}$  i rezystywności 2  $\Omega\text{cm}$  oraz szkło o grubości 1 mm. W płuczce ultradźwiękowej oczyszczono podłoża w izopropanolu, acetonie oraz wodzie dejonizowanej. Następnie w procesie ALD naniesiono nanowypsy z tlenku cynku, które zarodkowały wzrost nanosłupków z ZnO typu n w procesie hydrotermalnym. Kolejnym krokiem było napylenie nanocząstek metalicznych ze złota oraz srebra o rozmiarze 20-30 nm. Pozostawiono

część próbek bez nanocząstek jako próbki referencyjne. Wszystkie próbki włożono do reaktora ALD w celu naniesienia warstw ZnMgO oraz AZO. Na rysunku 1 schematycznie zaprezentowano rozkład warstw w próbkach. W celu dokonania pomiarów elektrycznych na próbki naniesiono elektrody z aluminium.



Rys. 1. Schemat badanych próbek a) próbki referencyjne, b) próbki z nanocząstkami srebra lub złota (rysunek nie w skali)

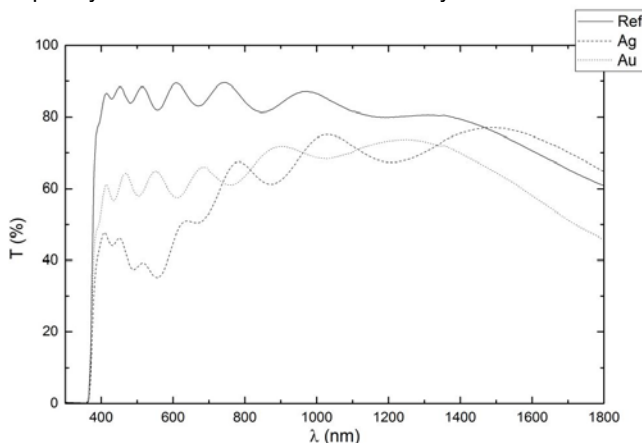
Widma transmisji, odbicia oraz odpowiedzi spektralnej zmierzono na stanowisku do pomiaru charakterystyk spektralnych PVE300 firmy BENTHAM w zakresie 300-1200 nm. Charakterystyki I-V zmierzono na symulatorze słońca SS100AAA firmy Photo Emission Tech, Inc ze stabilizacją temperatury.

### Eksperyment

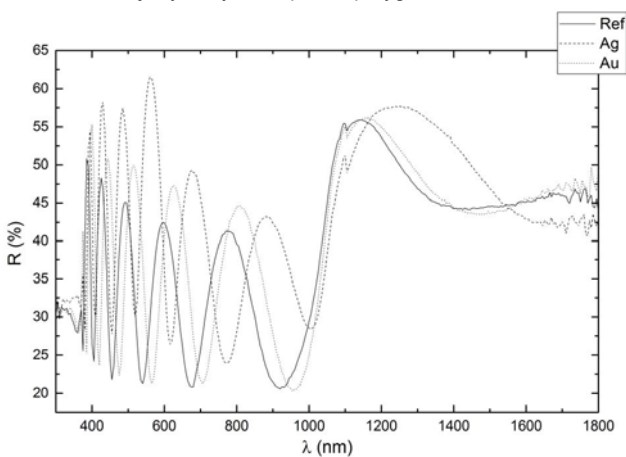
#### Transmisja i odbicie

Dla próbek na podłożu szklanym dokonano pomiarów spektralnych transmisji. Wyniki pomiarów przedstawia rysunek 2. Największą transmisję, bliską 90%, w zakresie od 350-1500 nm obserwuje się zgodnie z oczekiwaniami dla próbki referencyjnej [5]. Transmisja próbek z nanocząstkami jest niższa od transmisji próbki referencyjnej w całym zakresie 350-1500 nm. Dla próbki z nanocząstkami Ag w zakresie 400-700 nm w widmie transmisji pojawia się szerokie minimum. Mogłoby to sugerować lokalne zwiększenie absorpcji w tym zakresie długości fal, jednak w tym samym zakresie w widmie

odbicia dla tej próbki (rys. 3) pojawiają się kolejne maksima interferencyjne Fabry-Perot. Natomiast próbka z nanocząstkami Au ma tylko nieznacznie wyższy współczynnik odbicia w zakresie widzialnym.



Rys. 2. Widma transmisji warstw dla próbki referencyjnej, z nanocząstkami srebra oraz nanocząstkami złota. Do pomiarów widm transmisji wykorzystano próbki przygotowane na szkle



Rys. 3. Widma odbicia dla próbki referencyjnej, z nanocząstkami srebra oraz nanocząstkami złota. Do pomiarów odbicia wykorzystano próbki przygotowane na krzemie

Z charakterystyki spektralnej odbicia pokazanej na rysunku 3 obliczono grubości warstw na nanostłupkach na podstawie wzoru:

$$(1) \quad d = \frac{i}{2n_{ZnO} \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_i} \right)},$$

gdzie  $d$  – grubość warstwy,  $i$  – rząd prążka,  $\lambda_0$  – długość fali, przy której występuje prążek zerowego rzędu,  $\lambda_i$  – długość fali, przy której występuje prążek  $i$ -tego rzędu, natomiast  $n_{ZnO}$  – to współczynnik załamania ZnO obliczony z zależności [7]:

$$(2) \quad n_{ZnO} = 2,81418 + \frac{0,87968\lambda^2}{\lambda^2 - 0,3042^2} - 0,00711\lambda^2.$$

Wyniki obliczeń przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Grubości warstw obliczone z charakterystyki spektralnej odbicia

Próbka	Referencyjna	Nanocząstki Ag	Nanocząstki Au
$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0,742 \pm 0,081$	$0,882 \pm 0,085$	$0,780 \pm 0,086$

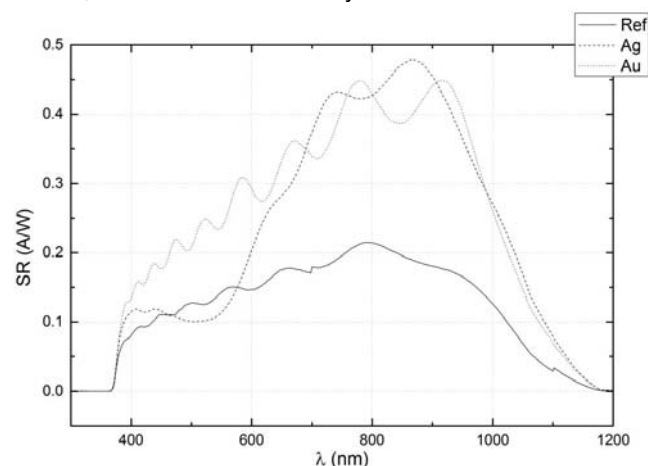
Grubość warstwy na naostłupkach wg tabeli 1 jest największa dla próbki z nanocząstkami srebra. Rozbieżność w wynikach otrzymanych w tabeli 1 a grubościami warstw przedstawionymi na rysunku 1 wynika z pominięcia w obliczeniach nanostłupków.

#### Wydajność kwantowa

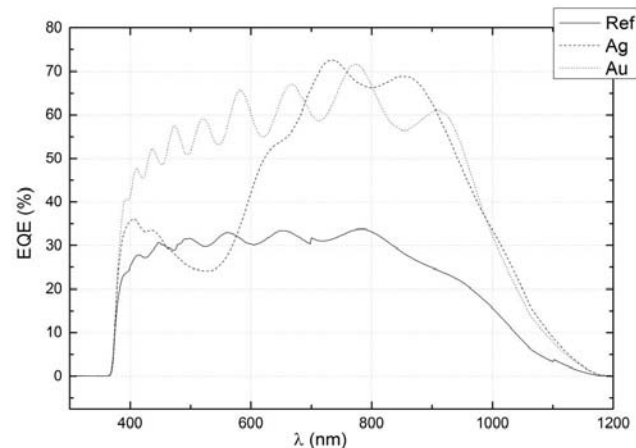
Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów odpowiedzi spektralnej (SR) dla próbki referencyjnej oraz próbki z nanocząstkami srebra i złota. Natomiast rysunek 5 przedstawia tzw. zewnętrzną wydajność kwantową (EQE) dla tych samych próbek obliczoną z pomiarów odpowiedzi spektralnej na rysunku 4 ze wzoru:

$$(3) \quad EQE = \frac{SR}{\lambda} * \frac{hc}{e},$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali,  $h$  – stała Plancka,  $c$  – prędkość światła,  $e$  – ładunek elementarny.



Rys. 4. Odpowiedź spektralna badanych próbek



Rys. 5. Zewnętrzna wydajność kwantowa badanych struktur

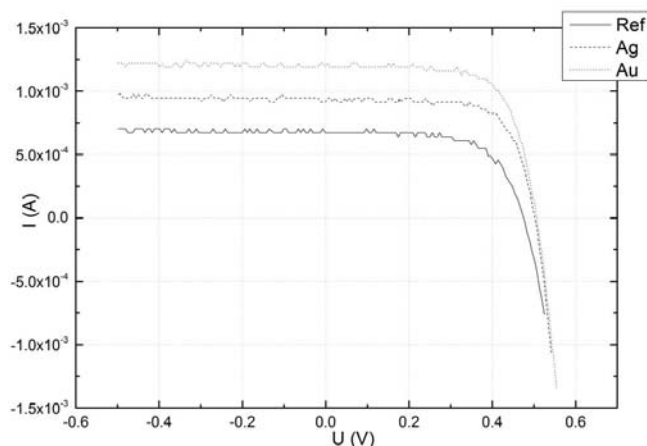
W zakresie spektralnym 600-1000 nm wydajność kwantowa dla próbek z nanocząstkami jest wyraźnie większa niż dla próbki referencyjnej. Natomiast w zakresie widzialnym próbka z nanocząstkami srebra ma niższą EQE niż próbka referencyjna. Minimum widoczne na tej charakterystyce odpowiada maksimum w widmie odbicia dla tej próbki. Natomiast próbka ze złotymi nanocząstkami ma większą wydajność kwantową niż próbka referencyjna w całym zakresie pomiarowym. Ta próbka wydaje się być najbardziej obiecująca.

#### Charakterystyki I-V

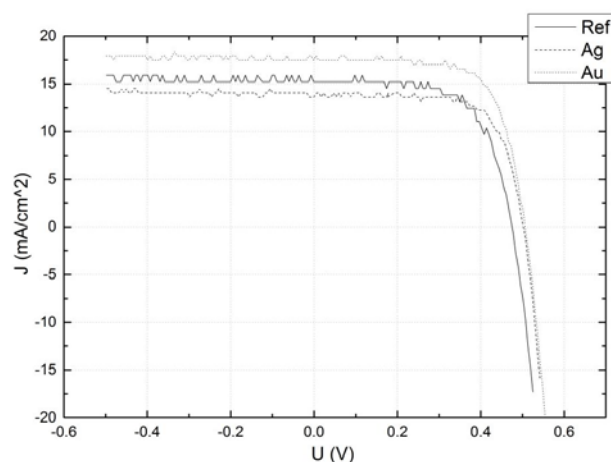
Rysunek 6 przedstawia wyniki pomiarów charakterystyk I-V w warunkach oświetlenia AM1.5. Z tych charakterystyk wyznaczono podstawowe parametry opisujące ogniwa

słoneczne, które zostały zawarte w tabeli 2. Próbka referencyjna ma najniższą sprawność – 4,45%. Próbka z nanocząstkami srebra ma nieznacznie większą – 4,6%. Natomiast próbka z nanocząstkami złota ma największą sprawność 5,79%, co jest zgodne z pomiarami odbicia i wydajności kwantowej.

Rysunek 7 przedstawia zależność gęstości natężenia prądu od napięcia, dla trzech próbek, które miały różne powierzchnie. Próbka z nanocząstkami srebra ma najmniejszą gęstość prądu zwarcia, jednak o wiele większe napięcie rozwarcia, co powoduje, że ma większą sprawność, niż próbka referencyjna. Próbka z nanocząstkami złota ma największe prawie wszystkie parametry, co przekłada się na tak znaczny wzrost sprawności w porównaniu do próbki referencyjnej.



Rys. 6. Charakterystyki jasne I-V dla badanych struktur



Rys. 7. Charakterystyki J-V dla badanych struktur

Tabela 2. Parametry wyznaczone z charakterystyk jasnych I-V.  $V_{oc}$  – napięcia rozwarcia,  $J_{sc}$  – gęstość prądu zwarcia,  $J_m$  – gęstość prądu dla mocy maksymalnej,  $V_m$  – napięcie dla mocy maksymalnej,  $P_m$  – moc maksymalna, FF – współczynnik wypełnienia,  $\eta$  – sprawność

Próbka	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$J_m$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_m$ [mV]	$P_m$ [mW]	FF	$\eta$ [%]
Ref	474,67	15,17	13,36	355,55	0,21	0,65	4,45
Ag	501,86	13,81	12,47	392,56	0,33	0,7	4,6
Au	506,24	17,62	15,71	391,81	0,42	0,69	5,79

## Podsumowanie

Zbadano plazmoneczne ogniwa słoneczne na bazie tlenku cynku, tlenku cynku z magnezem oraz krzemu pokryte nanocząstkami złota lub srebra. Z pomiarów charakterystyk spektralnych odbicia i transmisji wywnioskowano, że nanocząstki srebra zwiększają współczynnik odbicia w zakresie widzialnym w znacznie większym stopniu niż nanocząstki złota. Wydajność kwantowa jest większa dla fotoogniw z nanocząstkami w zakresie podczerwieni. Natomiast w zakresie widzialnym widać wyraźny spadek dla fotoogniwa z nanocząstkami srebra, związany ze zwiększonym współczynnikiem odbicia. Próbka z nanocząstkami złota wykazuje wysoką wydajność kwantową również w zakresie widzialnym.

Z jasnych charakterystyk I-V wyznaczono sprawność fotoogniw. Najwyższą – 5,79% uzyskała próbka z nanocząstkami złota, co jest zgodne z pozostałymi wynikami zawartymi w tej pracy. Natomiast próbka z nanocząstkami srebra ma sprawność porównywalną z próbką referencyjną.

Badania wspierane były przez Polsko-Tajwański/Tajwańsko-Polski Joint Research Project DKO/PL-TW1/3/2013, Narodowe Laboratorium Technologii Kwantowych (POIG. 02.02.00-00-003/08-00) oraz Narodowe Centrum Nauki (DEC-2013/11/B/ST7/01385 oraz DEC-2012/06/A/ST7/00398).

**Autorzy:** mgr inż. Katarzyna Gwóźdź, dr hab. prof. nadzw. Ewa Placzek-Popko, dr inż. Eunika Zielony, dr inż. Zbigniew Gumienny, Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Katedra Technologii Kwantowych, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: [katarzyna.r.gwozdz@pwr.edu.pl](mailto:katarzyna.r.gwozdz@pwr.edu.pl); [ewa.popko@pwr.edu.pl](mailto:ewa.popko@pwr.edu.pl); [eunika.zielony@pwr.edu.pl](mailto:eunika.zielony@pwr.edu.pl);  
mgr Rafał Pietruszka, dr Bartłomiej S. Witkowski, Krzysztof Kopalko, prof. dr hab. Marek Godlewski, Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: [pietruszka@ifpan.edu.pl](mailto:pietruszka@ifpan.edu.pl); [bwitkow@ifpan.edu.pl](mailto:bwitkow@ifpan.edu.pl); [godlew@ifpan.edu.pl](mailto:godlew@ifpan.edu.pl).

## LITERATURA

- [1] Janotti A., Van de Walle C.G., Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, (2009)
- [2] Luka G., Krajewski T.A., Witkowski B.S., Guziewicz E., Godlewski M., Wisz G., Virt I.S., Aluminum-doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for transparent electrode applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 22, (2011), 1810-1815
- [3] Pietruszka R., Witkowski B.S., Gieraltowska S., Caban P., Wachnicki L., Zielony E., Gwozdź K., Bieganski P., Placzek-Popko E., Godlewski M., New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, (2015), 99-104
- [4] Atwater H.A., Polman A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, vol. 9, (2010), 205-213
- [5] Placzek-Popko E., Gwozdź K., Gumienny Z., Zielony E., Pietruszka R., Witkowski B.S., Wachnicki Ł., Gieraltowska S., Godlewski M., Jacak W., Chang L.-B., Si/ZnO nanorods/Ag/AZO structures as promising photovoltaic plasmonic cells, *Journal of Applied Physics*, vol. 117, (2015), 193101
- [6] Pietruszka R., Schifano R., Krajewski T.A., Witkowski B.S., Kopalko K., Wachnicki L., Zielony E., Gwozdź K., Bieganski P., Placzek-Popko E., Godlewski M., Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering, vol. 147, (2016), 164-170
- [7] Bond W.L., Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals, *Journal of Applied Physics*, vol. 36, 1674, 1965