

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei
Abstract of PhD Thesis

**VÉKONYRÉTEG-NAPELEM RÉTEGSZERKEZETEK
VIZSGÁLATA**

**THIN FILM SOLAR CELL LAYERS STRUCTURES
ANALYSES**

LOVICS RIKU ATTILA
Témavezető / Supervisor: Dr. Vad Kálmán



DEBRECENI EGYETEM
Fizikai tudományok Doktori Iskolája

University of Debrecen
PhD School in Physics

Debrecen, 2015

Bevezetés

A napenergia a rendelkezésünkre álló egyik legígéretesebb megújuló energiaforrássá vált. Bőséges rendelkezésre állása nagyban felülmúlja bármely más energiaforrásét. A fotovoltaikus termelési technológiában az elmúlt évtizedben tapasztalt hatalmas előrelépésnek köszönhetően a napenergia elektromos energiává való konvertálásának az ára is gyorsan csökken. Ugyanakkor további árcsökkenésre van még szükség ahhoz, hogy a napenergia közvetlenül versenyképes legyen a hagyományos energiaforrásokkal, a világ nagy részén.

A napenergia-konvertálás hatásfoka és a hatásfok javulásának mértéke a napelem fizika megértésén túl a napelemek pontos lokális összetételére vonatkozó mérési módszerek rendelkezésre állásán múlik. Magát a témakört az ipar irányából ismertem meg, ahol feladataim egy része kapcsolódott a napelemek gyártáshoz, más részről a debreceni kapcsolataim révén hallottam a másodlagos semleges részecske tömegspektrometriai módszerről. Ez a helyzet volt az, ami végül felkeltette az érdeklődésemet a téma iránt. A dolgozat első része a másodlagos semleges részecske tömegspektrometria módszerre alapozott módszerfejlesztésre és annak alkalmazására fókuszál, míg a második részben saját gyártású és

részben saját tervezésű kamrában gyártott TCO rétegeket vizsgáltam ipari partnerekkel együttműködésben.

Célkitűzés

A dolgozatban alapvetően öt cél megvalósítását tűztem ki.

1. A napelemek szerkezetek vizsgálatához ***kidolgozzak egy olyan mélységprofil-analízis technikát***, mellyel minősíteni lehet a vékonyréteg technológiával készült napelemeket, valamint gyártási/ipari technológia folyamatokat is lehet vizsgálni. A rendelkezésre álló nagyszámú napelem típus miatt a módszernek típus és fajta függetlennek kell lennie, megbízhatóan és a napelem teljes mélységében kell működnie. Ezzel a technikával a napelem-iparban alkalmazott rétegszerkezetek és adalékolások feltárhatók és analizálhatók.
2. A mélységprofil-analízis technikára építve, egyfajta 'ujjlenyomatként', ***a kereskedelmi forgalomban lévő napelemek minősítésére kidolgozzak egy gyártó-azonosító technikát***. Ipari partnereink érdeklődését is szem előtt tartva a célkitűzés arra is vonatkozott, hogy mennyire egyértelmű és pontos a rétegszerkezet azonosítása, milyen mértékű

az adalékolás, illetve kimutatható-e az „ujjlenyomatban” a napelemek mesterséges öregítésének a nyoma.

3. ***A napelem működése szempontjából fontos és meghatározó TCO réteg tanulmányozás céljából kifejleszttek egy saját ZnO vékonyréteg szerkezet előállító berendezést,*** melyben a gyártási paramétereket, a gyárthatósági lehetőségeket, a belső szerkezetek stabilitását és javíthatóságát vizsgálok.
4. ***LPCVD-vel előállított ZnO vékonyréteg gyártástechnológiai fejlesztését*** valamint az eredmények átültetését ipari környezetbe, az eljárás kidolgozása és gyártási paraméterek optimalizálásán keresztül. Célul tűztem ki egy stabilan és megbízhatóan működő laboratóriumi gyárthatóság kidolgozását is.
5. Kritikus paraméterként ***vizsgálom az előállított ZnO vékonyréteg filmek időbeli és termikus stabilitását,*** különös tekintettel a napelem teljesítményét degradáló Na és H diffúziós mozgással előidézett migrációs

Eredményeim

Kutatómunkám első részében módszerfejlesztési kérdésekkel és a mérési módszer kereskedelemben kapható napelemekre vonatkozó alkalmazásával foglalkoztam. Ehhez a munkához kapcsolódik az első két tézispontom.

1. Vékonyfilm-napelemek rétegszerkezetének mélységi feltárását mélységprofil-analízissel végeztem másodlagos semleges tömegspektrométer (SNMS) segítségével. A napelemek belső szerkezete mindig tartalmaz elektromosan rossz vezető réteget, amely megnehezíti a mélységi szerkezet feltárását a felületen kialakuló töltésfelzaporodás miatt. Bár az SNMS elrendezésben, az u.n. váltakozó feszültségű üzemmódban rövid idejű ellentétes polaritással semlegesítésre kerül a felzaporodott felületi töltés, bizonyos esetekben mégis tapasztaltam a töltésfelzaporodás jelenségét. Hatására a porlasztás laterális homogenitása megszűnik, a kráter alakja, és ezáltal a mélységi feloldás, leromlik. Az SNMS-sel végzett mérések során kidolgoztam egy eljárást arra vonatkozólag, hogyan küszöbölhető ki a töltés felhalmozódás nagy mélységi feloldású

mélységprofil elemzés megvalósítása céljából. Bebizonyítottam, hogy a felületre alkalmasan elhelyezett fémhálóval megakadályozható a felületi töltésfelzaporodás [A1,A4,A5,A7,P1,P2,P5].

2. A napelem-cellák hatásfokának növelése érdekében egyre újabb és bonyolultabb szerkezetekkel kísérleteznek szerte a világban. Az általam végzett mélységi elemanalízis vizsgálatok célja éppen az volt, hogy az eredményeimet felhasználva segítsen elő jó hatásfokkal rendelkező napelemek kifejlesztését. ill. a már kereskedelmi forgalomban kapható napelem-panelek minősítését. Kereskedelmi forgalomban kapható két különböző gyártótól vásárolt napelemtáblát abból a célból vizsgáltam meg, hogy a belső szerkezetük pontos feltárásával a gyártástechnológiájuk és ezen keresztül a gyártójuk azonosíthatók-e. Az elért eredmény a napelemek minősítését segíti elő, ami ipari és kereskedelmi szempontból rendkívül fontos [A1,A6,P1].

Kutatómunkám második részében saját magam által előállított ZnO vékonyréteg szerkezetek tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztam. Az

itt kapott eredményekre vonatkoznak a 3.,4. és 5. tézispontok.

3. Minden típusú napelem működéséhez elengedhetetlenül hozzátartozik egy olyan vékonyréteg, mely átengedi a fényt és az elektromos vezetőképessége is nagyon jó. Ezt a réteget az angol nevéből TCO rétegnek (Transparent Conductive Oxide layer) nevezzük. Feladata a fény áteresztése és a megtermelt elektromos energiának a napelemből való elvezetése. Egy vékony oxidréteg majdnem teljes mértékben átengedi a beeső fényt, de dópolás nélkül elektromosan szigetelő. Ezért TCO réteggént csak dópolt formában alkalmazható. Bebizonyítottam, hogy porlasztással előállított ZnO rétegek tulajdonságai nagyban függenek az előállítási paramétereiktől és egy utólagos, néhány százalék hidrogén tartalmú argon gázban végrehajtott hőkezelés drasztikus változásokat eredményez mind az optikai, mind az elektromos paramétereiben. Az utólagos hőkezelés a film minőségének időbeli stabilitására is kedvezően hat [A5,A7,P3,P4,P5].
4. A kémiai leválasztás (CVD) technikája merőben eltér a fizikai leválasztásoktól. A

kémiai leválasztás során a prekursorok vagy közvetlenül gáznemű állapotban, vagy folyadékból elpárologtatva kerülnek a CVD kamra reakcióterébe. A reakcióterben lejátszódó kémiai reakciók eredményeként a magas hőmérsékletű hordozóra előre meghatározott vastagságú film leválik. Kifejlesztettem egy kisnyomású CVD kamrát (LPCVD), melyben ZnO rétegeket dietilcink és elpárologtatott víz keverékéből állítottam elő. Bebizonyítottam, hogy LPCVD-vel előállított ZnO rétegek minősége, nem optimálisan beállított technológia paraméterek esetén, már aránylag alacsony hőmérsékletű és rövid idejű levegőn történő hőkezelés (150°C , 14 perc) hatására is leromlik. A kristálytérben meglévő és nem egyensúlyi állapotot előidéző megkötött gázok felszabadulása a film degradációjához vezet. Optimálisan beállított technikai paraméterekkel a jelenség kialakulása megakadályozható [A2,P6,P7,P8,P9].

5. CVD-vel előállított ZnO rétegeket alkálifémmentes hordozóra készítettem. A hordozó AF45 típusú üveg volt, mely felülete 500 nm vastag SiO_2 réteggel volt bevonva. Bebizonyítottam, hogy AF45 típusú üvegre, mint hordozóra készített ZnO rétegek minőségét nem módosítja a hordozóból a

filmbe diffundáló Na és H, mivel a diffúziós folyamatot a hordozó felületére előzetesen rávitt SiO_2 réteg megakadályozza. Ezzel ellentétben hétköznapi üveghordozókra vagy szilícium lapkákra készített ZnO rétegek minőségét lerontják a hordozóból a rétegbe diffundáló Na és H elemek [A2,P8,P9,P10,P11].

Introduction

Solar energy is one of the most promising renewable energy source what we have. We have plenty available of it, compared to other traditional and renewable energy sources. In the photovoltaic power generation technique we have seen a rapid grown in the past year, also a significant price reduction. However we need continues improvements to reach market price competitive whit other energy resources.

The solar energy conversation efficiency and the efficiency improvement scale, not only needs understanding the solar physics but also to create a deep profile measuring techniques. I did get in touch whit the photovoltaic science from the industrial side truth my employer, where partly my duties where solar cell production line installation. From previous contacts in Debrecen I did know about the

SNMS technique. This combination of the know how did waken my interest, to combine this information. In the first part of my work I do focus on the SNMS techniques, and applying it to the solar measurements. In the second part of my work I create own TCO layers, whit two different deposition ways.

Aim of the work

I did set five goals for myself in this work what I'm presenting now.

1. The solar cell structure analysis, I did develop a method of deep profile analysis, which can be used to classify, whit thin film techniques prepared solar cells. Also we can study industrial production techniques. There is available a large number of different types of cells, that why the techniques needed to be independents from deposition material and process parameters. But to be accurate enough to detect the smallest doping levels.
2. Using the deep profile analyses as a ground developing a technique to identify individual producer of thin film solar cells, which are available on the market. Our industrial partners where interested to see is it

possible to indentify a producer whit is end product, can it be used as a fingerprint how the product ages, behaves by aging the product in laboratory.

3. A high effectively solar cell needs a good, well functioning TCO layer. To study this layers parameters, I need to develop TCO layer whit good material properties. Study the parameters and the long term stability also how we can improve the parameters. It's need to be suitable for the industrial production.
4. To create the samples whit LPCVD technique, first I needed to make an LPCVD chamber and all other necessary accessories to create ZnO samples. In the beginning we made laboratory scale samples, but this was just a midterm step for us we needed to create everything also in industrial size.
5. As critical parameters I studied the ZNO layers thermal stability in time. Also the degradation possibility related to the layer and also to the carrier, specially Na and H movement from the substrate to the coating

Results

The first part of my research work I'm focusing on developing a method to analyze cells, and to use this method on cells available on the market. The first and second thesis I'm focusing on this.

1. Thin film solar cell layer structure was carried out in a depth exploration of the depth profile analyses using secondary neutral mass spectrometry (SNMS). The layer structure of a thin film solar cell always contains a layers which has low electrical conductance performance, this layer makes it difficult to explore due to the surface forming, because of the accumulation of charges in the crater. Although the SNMS arrangement, the so-called high fervency mode (HFM) briefly reversed in the accumulated surface charge is neutralized, in some cases, they have experienced the phenomenon of accumulation of charges. Homogeneity of the sputtering effect of lateral stops in the form of craters, and thus the depth resolution, is deteriorated. I worked during the measurements SNMS-sel, a procedure carried out on how to be eliminated in order to implement a high-resolution depth profile depth analysis of

the charge accumulation. It was proved that the surfaces have been placed in a metal mesh prevents the surface of accumulation of charges [A1,A4,A5,A7,P1,P2,P5].

2. To increase solar cell efficiency developments are going for a more and more complex structure around the world. The purpose of the tests I carried out in depth profile analysis of the elements, I can boost the developments of high effectively solar cells, also already commercially available solar panels qualification. Commercially available two different vendors bought solar panels in order to ascertain whether the precise exploration of the internal structure of their production and through their manufacturers to be identified. The results achieved helps to classification of solar panels, which is important from industrial and commercial point of view [A1,A6,P1].

In the second part of my research work I created ZnO thin films, dealt with by examining the properties of structures. The results obtained here relate to the third, fourth and fifth theses.

3. For each type of solar cells operation it is indispensable include a thin film that is transmits light and electrical conductivity is also very good. This layer is called the English name of TCO layers (transparent conductive oxide layer). Responsible for draining the transmission of light and the generated electric energy to the solar cell. A thin metal oxide layer is almost completely transmits the incident light, but electrically insulting without doping. This is way TCO layers are always used in doped form. It has been proved that the properties of ZnO layers prepared by sputtering largely depend on the production parameters and additional few percent argon, hydrogen gas made of heat annealing results in drastic changes in both the optical and electrical parameters. The annealing has also a positive effect on the layer quality and long term stability [A5,A7,P3,P4,P5].
4. Chemical Vapor Deposition (CVD) technique is entirely different from the physical layer forming method. During the deposition of chemical precursors directly or gaseous state, or liquid to be evaporated in the reaction area of the CVD chamber. As a result of the chemical reaction in the reaction zone of high temperature media a

predetermined thickness of the film becomes detached. I have developed a laboratory scale low pressure (LPCVD) chamber, with the accessories required to create ZnO layers from diethylzinc and a mixture of vaporized water. This chamber was a down size of an industrial scale chamber, where I did also prepare samples. It was proved that with LPCVD produced ZnO layers with quality, high depend on optimally selected parameters and quality chamber design. Studying the gas and vapor phase reactions and subsidence of the reaction material, fine adjustments needed in the process parameters also in the chamber design. Because the smallest parameter variation effect that they degraded due to a relatively low temperature and short-time heat treatment in air (150 °C, 14 min) [A2,P6,P7,P8,P9].

5. The unique crystal growing structure of ZnO, gives us special parameters and features. Not only positive but also negative. I needed to test the diffusion barrier effect of the layer, and also the possibility how to create a barrier layer. Produced ZnO layers by CVD on alkali metal free substrate. The AF45-type glass substrate was coated 500 nm thick SiO₂ layer. It has been proved that the

quality type ZnO layers produced on AF45 substrate, the film does not modify the substrate diffusing Na and H. Compared to layers created on silicon wafers, or window glass, where the layer degraded because of substrate layer diffusing Na and H elements [A2,P8,P9,P10,P11].

Publikációk / Publication

Disszertáció alapjául szolgáló publikációk / Scientific papers related to the dissertation

Referált / Referred

- A1. Lovics R. , Csik A., Takáts V. , Hakl J. , Vad K. , Langer G. A.: Depth profile analysis of solar cells by Secondary Neutral Mass Spectrometry using conducting mesh. Vacuum **86** (2012) 721-423, IF: 1.317.

- A2. R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, J. Hakl, K. Vad, Structural modification of boron-doped ZnO layers caused by hydrogen outgassing, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2015, B 354 pp. 305-307, IF: 1.186.

- A3. R. Lovics, A. Csik, V. Takáts, J. Hakl, K. Vad, Thermal assisted motion of oxygen and hydrogen in zinc oxide layer, Thin Solid Films, 2015, közlésre beküldve.

Konferencia és egyéb közlemények / Meeting and other notices

- A4. Lovics R., Takáts V., Csik A., Langer G.A., Vad K.: Depth profile analysis of amorphous/microcrystalline Si solar cells by secondary neutral mass spectroscopy, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, 6-10 Sept., 2010. Proceedings. Eds: de Santi, G.F. et al. (CD) (2010) pp. 3152-3153, IF: 0.000
- A5. Riku Lovics, Attila Csik, Viktor Takáts, Kálmán Vad, Study of atomic migration in ZnO layers by depth profile analysis, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Frankfurt, Germany 25-28 Sept., 2012. Proceedings. Eds: de Santi, G.F. et al. (CD) (2012) pp.2530-2532, IF:0.000
- A6. TÜV részére készített zárójelentés, Report on depth profile analysis of photovoltaic panels, ATOMKI, Debrecen 2012, IF:0.000

- A7. Lovics R., Depth profile analysis of amorphous/microcrystalline silicium solar cells and Aluminum doped Zinc oxide by secondary neutral mass spectroscopy; Acta Physica Debrecina **XLIV** (2010) 69-76, IF: 0.000

**Tudományos előadások és poszterek /
Presentations and Posters**

- P1. Lovics R. , Csik A. , Takáts V. , Vad K. , Langer G. A. : Depth profile analysis of solar cells by secondary neutral mass spectrometry using conducting mesh (Abstr.: p. 155), 13th Joint Vacuum Conference, JVC 13. Strbske Pleso, Slovak Republic, 20-24 June, 2010.
- P2. Vad K., Csik A., Takáts V., Lovics R., Langer G. A., Nanoscale depth profile analysis of functional thin-layer structures, 16th Workshop on Applied Surface Analysis, Kaiserslautern, Germany, 26-29 Sept., 2010.
- P3. Lovics R., Csik A., Takáts V. , Vad K., Langer G. A., Átlátszó vezető oxid-rétegek tulajdonságainak vizsgálata. (in Hung.),

Fizikus Vándorgyűlés. Pécs, 2010. augusztus 24-27.

- P4. Tóth J., Németh Á., Lovics R., Csik A., Lábadi Z., Kövér L., Vad K., Cserny I., Varga D., Bársony I., ZnO(Al) röntgen fénnnyel gerjesztett elektronszínképe (Abstr.: p. 65). (in Hung.), Fizikus Vándorgyűlés. Pécs, 2010. augusztus 24-27.
- P5. Lovics R., Takáts V., Csik A., Langer G. A., Vad K., Depth profile analysis of amorphous/microcrystalline Si solar cells by secondary neutral mass spectroscopy. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia, Spain, 6-10 Sept., 2010.
- P6. Lovics R. , Takáts V. , Csik A. , Hakl J. , Langer G. A. 2 , Baji Zs., Lábadi Z., Vad K. : Surface roughness and interface study by SNMS. 14th Joint Vacuum Conference, 12th European Vacuum Conference, 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society,

19th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting.
Dubrovnik, Croatia, 4-8 June, 2012.

- P7. Takáts V. , Csik A. , Lovics R. , Haki J. , Vad K. , Langer G. A. ,: Surface roughness in sputter-based depth profile analyses, Diffusion, Solid State Reactions and Phase Transformations on Noanoscale International Workshop. Eger, Hungary, 27-29 Sept., 2012.
- P8. Lovics R. , Csik A. , Takáts V. , Haki J. , Vad K. : Structural modification of boron-doped ZnO layers caused by hydrogen outgassing, International Conference on Smart Functional Materials for Shaping our Future. Debrecen, Hungary, 19-20 Sept., 2014.
- P9. Lovics R. , Csik A. , Takáts V. , Vad K. : Study of atomic migration in ZnO layers by depth profile analysis, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany, 25-28 Sept., 2012.
- P10. Lovics R. , Csik A. , Takáts V. , Haki J. , Vad K. : Structural modification of boron-doped ZnO

layers caused by hydrogen outgassing, 26th International Conference on Atomic Collisions in Solids, ICACS 26, Debrecen, Hungary, 13-18 July, 2014.

- P11. Lovics R. , Csik A. , Takáts V. , Haki J. , Vad K. : Thermal assisted motion of oxygen and hydrogen in zinc oxide layer, International Conference on Thin Films. Dubrovnik, Croatia, 13-16 Oct., 2014 0 (2014).

Egyéb közlemények / Other publications:

Csik Attila, Lovics Riku, Felületi nanotechnológia - Vékonyrétegek a mindennapokban, Természet Világa 143. évf. 5. sz, 2012 május

Balogh B., Lovics R. , Farkas Cs., Harsányi G., Illyefalvi-Vitéz Zs., Measurements and modeling of thickness distribution to improve the uniformity of evaporated thin films, European Microelectronics and Packaging Conference. EMPC. Brugge, Belgium, 12-15 June, 2005.

Balogh B., Farkas Cs., Harsányi G., Illyefalvi-Vitéz Zs., Lovics R., Measurements and Modeling of Thickness Distribution to Improve the Uniformity of Evaporated Thin Films, Proc. of the 15th European Microelectronics & Packaging Conference EMPC 2005 (IMAPS), Brugge, Belgium (2005) pp. 58-62, IF: 0.000

Lovics Riku, Farkas Csongor, Aluminium thin film in the television production, BME-VIK. TDK – Tudományos Diákköri Konferencia, Budapest, 2004 november.