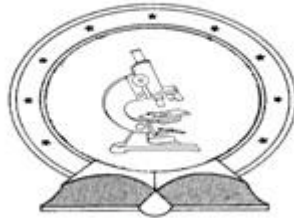


DE TTK



1949

**VÉKONYRÉTEG-NAPELEM RÉTEGSZERKEZETEK
VIZSGÁLATA**

EGYETEMI DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

LOVICS RIKU ATTILA

**TÉMAVEZETŐ:
DR. VAD KÁLMÁN**

**DEBRECENI EGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI DOKTORI TANÁCS
FIZIKAI TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLÁJA**

DEBRECEN 2015

Készült

a Debreceni Egyetem

Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának

Szilárdtestfizika és Anyagtudomány programja keretében

A disszertáció elkészítését a NKTH Nemzeti Technológiai Program TECH_08-A4/2-2008-0176 és a TÁMOP_4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036 számú projekt támogatta.

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen 2015.

.....

Lovics Riku Attila

Tanúsítom, hogy Lovics Riku Attila doktorjelölt 2009-2013 között a fent megnevezett doktori iskola Szilárdtestfizika és anyagtudomány programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen 2015.

.....

Dr. Vad Kálmán

témavezető

Vékonyréteg-napelem rétegszerkezetek vizsgálata

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében a fizika
tudományágban

Írta: Lovics Riku Attila okleveles villamosmérnök

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében
Témavezető: Dr. Vad Kálmán

A Doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

A doktori szigorlat időpontja 2013.

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2015.

Tartalomjegyzék

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK.....	1
A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK	3
1. BEVEZETÉS.....	5
2. FÉLVEZETŐK FIZIKÁJA	9
2.1. FÉLVEZETŐK ADALÉKOLÁSA.....	10
2.2. FOTON GERJESZTÉS	13
2.3. SZILÍCIUM VÉKONYRÉTEG NAPELEMEK.....	14
3. NAPELEMEK.....	18
3.1. MŰKÖDÉSI LEÍRÁS	18
3.1.1. <i>Napelem cella működése.....</i>	<i>20</i>
3.1.2. <i>TCO bemutatása és működése</i>	<i>23</i>
3.2. ELEKTROMOS PARAMÉTEREK.....	25
3.3. NAPELEMEK GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁSA.....	27
3.3.1. <i>TCO gyártása.....</i>	<i>28</i>
3.3.2. <i>Aktív réteg leválasztása.....</i>	<i>31</i>
3.3.3. <i>Lézeres vágás és összeszerelés.....</i>	<i>32</i>
3.4. NAPELEMEK FAJTÁI.....	34
4. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK BEMUTATÁSA.....	39
5. SAJÁT EREDMÉNYEIM.....	43
5.1. FELÜLETI TÖLTÉSFELSZAPORODÁS PROBLÉMÁJA, KRÁTER ALAKJA	43
5.2. KERESKEDELEMBEN KAPHATÓ VÉKONYRÉTEG NAPELEMEK RÉTEGSZERKEZETÉNEK A FELTÁRÁSA	47
5.2.1. <i>Mélységprofil-analízis eredmények.....</i>	<i>53</i>
5.3. PORLASZTÁSOS MINTÁK KÉSZÍTÉSE ÉS VIZSGÁLATA.....	59
5.3.1. <i>ZnO réteg készítése magnetronos porlasztással.....</i>	<i>59</i>
5.3.2. <i>PVD-vel előállított ZnO TCO rétegek vizsgálata.....</i>	<i>63</i>
5.4. KÉMIAI ELJÁRÁSSAL KÉSZÍTETT MINTÁK VIZSGÁLATA	68

5.4.1.	<i>ZnO réteg készítése CVD-vel</i>	68
5.4.2.	<i>CVD-vel előállított ZnO rétegek vizsgálata</i>	75
5.5.	NA VÁNDORLÁS CVD-VEL ELŐÁLLÍTOTT MINTÁKBAN	84
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	88
7.	SUMMARY	90
8.	PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK	92
8.1.	DISSZERTÁCIÓ ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ PUBLIKÁCIÓK	92
8.1.1.	<i>Referált</i>	92
8.1.2.	<i>Konferencia és egyéb közlemények</i>	92
8.1.3.	<i>Tudományos előadások és poszterek</i>	93
8.2.	EGYÉB KÖZLEMÉNYEK	94
9.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	96

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK

D_p	diffúziós együtható
D_n	elektron diffúziós együthatója
D_a	lyuk diffúziós együthatója
e	elemi töltés
FF	kitöltési tényező
I	napelemtábla névleges árama
I_{foto}	fotoáram
$b_s(E)$	megvilágító fény spektrális sűrűsége
E	foton energia
I_r	rövidzárási áram
I_s	sötétáram
I_0	telítési áram
I_m	maximális teljesítményhez tartozó áram
$J(V)$	áraműrűség a feszültség függvényében
J_n	n -típusú adalékolt réteg áramsűrűsége
J_p	p -típusú adalékolt réteg áramsűrűsége
J_{scr}	kiürített réteg áramsűrűsége
J_{sc}	rövidzárási áramsűrűség
J_{sc0}	maximális rövidzárási áramsűrűség
J_{dark}	sötétáram-sűrűség
L_i	töltéshordozók drift hossza
L_a	diffúziós hossz
n	elektronsűrűség
n_0	elektronsűrűség egyensúlyi állapotban
n_i	elektron töltésmennyiség i helyen
n_x	elektron töltésmennyiség x helyen

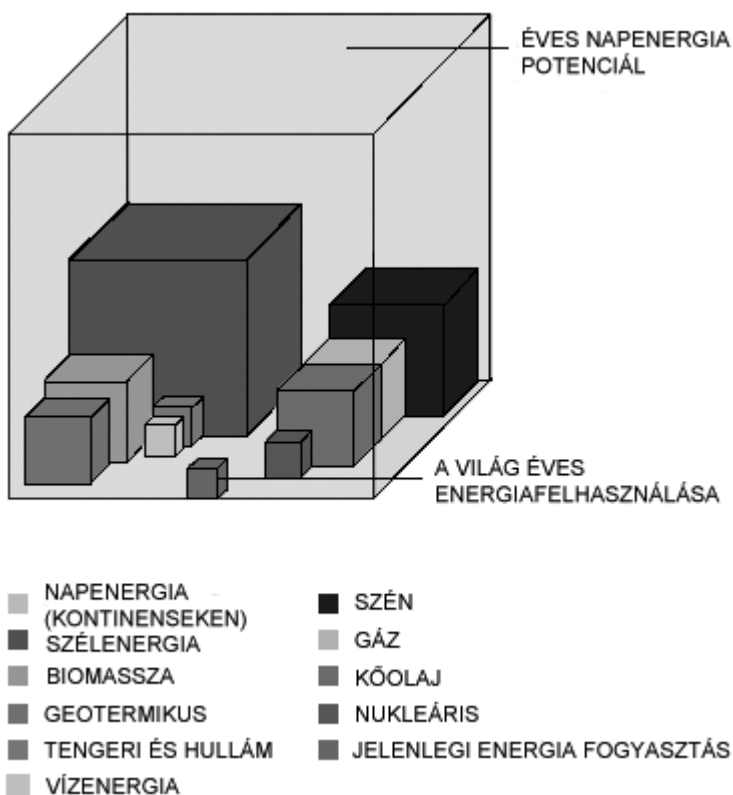
P	napelemtábla elektromos teljesítménye
P_{max}	maximális teljesítmény
P_{foto}	a megvilágítás energiája
p	lyuksűrűség
p_0	lyuksűrűség egyensúlyi állapotban
q	elektron töltése
R	terhelőellenállás
R_s	soros ellenállás
R_{sh}	söntellenállás
R_{p-v}	felületi durvaság csúcs-völgy értéke
T	hőmérséklet
U_0	üresjárás feszültség
U_T	termikus feszültség
U	napelemtábla névleges feszültsége
U_m	maximális teljesítményhez tartozó feszültség
V_{bi}	előfeszítési feszültség
μ	effektivitási mutató
τ_a	töltéshordozók élettartama
τ_n	elektron élettartama
τ_p	lyuk élettartama
Φ	a kísérletileg meghatározott maximális teljesítmény és a számolt érték közötti különbséget jellemző tényező

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK

ALD	Atomi réteg leválasztás (Atomic Layer Deposition)
ATOMKI	Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézet
CIGS	Cu(In,Ga)Se ₂
CIS	CuInSe ₂
CPV	Concentrated Photovoltaic effect
CVD	kémiai módszeren alapuló leválasztás (Chemical Vapour Deposition)
EDX	energiadiszperzív röntgenanalízis
EVA	Ethylene-Vinyl Acetate
HFM	nagyfrekvenciás üzemmód
LED	fénykibocsátó dióda
LPCVD	alacsony nyomású kémiai módszeren alapuló leválasztás
NKTH	Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal
NREL	National Renewable Energy Laboratory
PECVD	plazmával támogatott kémiai módszeren alapuló leválasztás
PV	fotovoltaikus (PhotoVoltaic)
PVD	fizikai módszeren alapuló leválasztás (Physical Vapour Deposition)
SNMS	másodlagos semleges részecske tömegspektrometria (Secondary Neutral Mass Spectrometry)
SnO	óndioxid
TCO	átlátszó vezető oxid réteg (Transparent Conductive Oxide)
TÁMOP	Társadalmi Megújulás Operatív Program
ZnO	cinkoxid

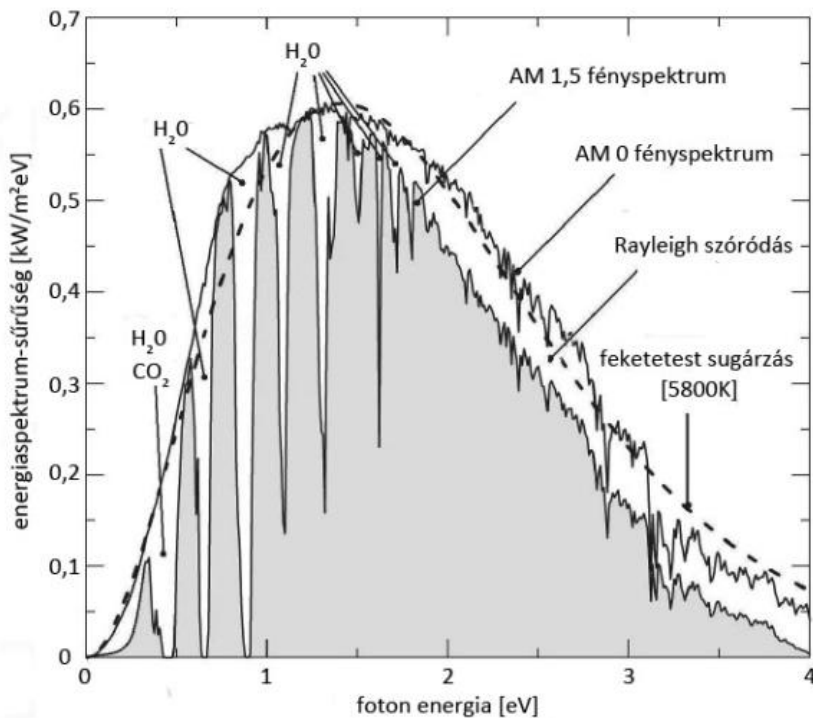
1. Bevezetés

Az 1970-es években elkezdődött drasztikus energiaár-emelkedés addig nem látott mértékben fordította az emberiséget a megújuló energiák irányába, a helyben megtermelhető elektromos áram, és a helyben megtermelhető melegvíz irányába. A drágulást nem is az európai villamosenergia-éhség okozta, hanem a távol keleti, főleg Kína, óriásira növekvő igénye okozta. A villamosenergia ára megdrágította a fosszilis energiahordozók árát. Emiatt már ismert, de csak néhány célterületen elterjedt technológiák kezdtek teret hódítani a mindennapokban, melyek lényege volt, hogy helyben megtermelt és felhasznált villamosenergiát állítsunk elő. Sok energiatermelési módszer vált felkapottá azáltal, hogy az emberek elkezdtek környezettudatosan gondolkodni és támogatni az addig csak kis mértékben ismert környezetbarát energia előállításra alkalmas technológiákat. Például a szélenergia és a biomassza használata is ezek közé tartozik. De nagyon felkapottá vált a napenergia hasznosítása is, mely két fő irányba indult el: a napkollektorok és a napelemek irányába. A napkollektor a napsugárzásból melegvizet állít elő, ami a háztartási melegvíz igényt hivatott biztosítani, vagy a fűtés ráségítésre szolgálhat. Napjainkban ezt a technológiát már egyre többen alkalmazzák háztartási méretben, de ipari méretekben is léteznek már megvalósult projektek. A napelem közvetlen villamos energia előállítására szolgál. Óriási potenciál található benne, mert a nap energiája, mely a Föld felületére érkezik, többszörösen meghaladja a világ jelenlegi energiaigényét, amint az 1. ábrán is látható. Természetesen ez csak egy ismertető jellegű ábra, hiszen nem veszi figyelembe a rendelkezésreállást és az eloszlást. A napelem is nagyméretű térhódításnak örvend, de csak azokban az országokban, ahol az energiaszolgáltató cégek érdekeltek a napelemes energiatermelésben.



1. ábra – A világ energiaigénye összehasonlítva a rendelkezésre álló energiahordozókkal [1].

A sok kicsi, szétszórt energiatermelő telep irányítása és kezelése elég bonyolult szabályozástechnikát igényel. A régi elavult villamosenergia-hálózatok nem képesek az oda-vissza történő energiátovábbításra, ezért ezen a területen az áramszolgáltatóknak is jelentős fejlesztéseket kell végrehajtaniuk. Sajnos a kezdeti nagy tőkeigény miatt csak az államilag jelentősen támogatott helyeken (pl. Németország) tudott mindennapossá válni a napelemekkel történő villamosenergia termelése magánszemélyek által. Németországban ipari vezető cégek alakultak napelemek gyártása, fejlesztése és telepítése céljából.



2. ábra - A Földre beeső napsugárzás intenzitáseloszlása [1].

A napenergia hasznosításának illusztrálására mutatom be az 2. és 3. ábrát, a Földre érkező napsugárzás intenzitáseloszlását és egy napelemekkel borított háztetősort egy dél német kis faluban, ahol a megújuló energia előállítása az összes energiatermelés 30-32 %-át is meghaladja [1,2].

Dolgozatomban a napelemekkel kapcsolatos kutatásaimról számolok be. Először ismertetem a napelemek működésének megértéséhez szükséges elméleti háttérrel. Bemutatom a napelemek típusait, a vékonyréteg napelemek szerkezetét, a napelemek konverziós hatásfokát és a kinyerhető elektromos teljesítményt meghatározó fizikai paramétereket, majd részletesen tárgyalom a TCO rétegek szerepéről és azok típusait. A dolgozat második felében a saját eredményeimet ismertetem a vékonyréteg napelemek szerkezetének minősítése és ZnO rétegek vizsgálata területén.



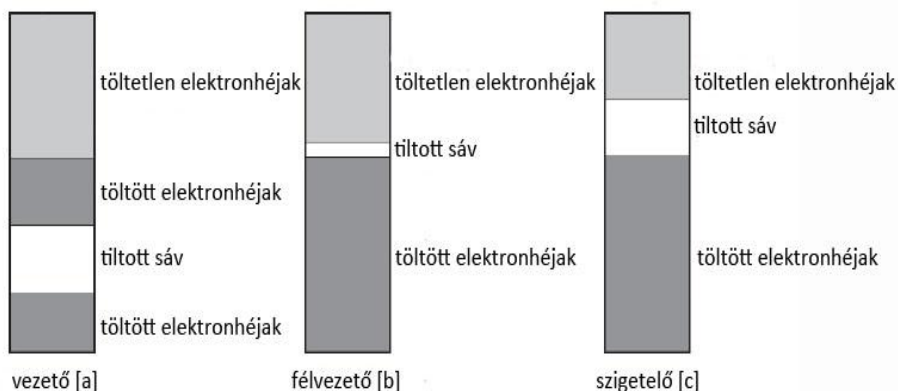
3. ábra – Német falvakban nagymértékben elterjedt a háztartásokba integrált önálló energiaellátás [2].

Kutatói munkám elvégzését szakmai érdeklődésem motiválta. Külföldi tartózkodásom alatt napelem-gyártó ipari cégeknél voltam alkalmazásban. Magyarországon is bekapcsolódtam a napelemek ipari gyártásának munkáiba. Tudományos kutatómunkámat két pályázat keretén belül végeztem. Mindkét pályázat témaköre a napelemfizikához kapcsolódott [3,4,5,6].

Munkám célja volt, hogy kidolgozzak egy olyan mélységprofil-analízis technikát, mellyel nemcsak minősíteni lehet a vékonyréteg technológiával készült napelemeket, de a gyártás ipari/technológiai folyamatait is lehet vizsgálni. Kutatási feladatomból az is, hogy a mai vékonyréteg-napelem technológiákban leginkább használt dópolt cinkoxid fényáteresztő és elektromosan jól vezető réteg előállításában és minősítésében felmerülő problémákra megoldásokat találjak [7,8].

2. Félvezetők fizikája

A napelem a napfényt közvetlenül villamos energiává alakítja. Többfajta napelem létezik. Működési alapelvük azonban azonos: a napfény fotonjai által generált töltések biztosítják az elektromos áramot. A napelemek nem összekeverendők az olyan eszközökkel, melyek először hőt termelnek, majd ezt a hőt alakítják át gőzturbinákkal villamos energiává. Ezt az eljárást nagyteljesítményű naperóművek használják. A napelemekben a fényenergia elektromos energiává való átalakítását a félvezetők különleges elektronszerkezete teszi lehetővé. A félvezetők az elektronikai ipar más területein is egyedülálló lehetőségeket biztosítanak. Az elektronikai forradalmat is, ami néhány évtizede lejátszódott a világban, a félvezetők sajátos elektromos vezetőképessége tette lehetővé [9,10].



4. ábra - Vezető, félvezető és szigetelő anyagok sávszerkezete [4].

Egy adott anyag elektromos és optikai tulajdonságait lényegében az anyagban található elektronok energiaállapotait leíró sávszerkezet határozza meg. Sávszerkezetük alapján a szilárdtesteket feloszthatjuk szigetelő, fém, és félvezető anyagokra. A két legnagyobb energiájú sávot vezetési és valenciasávnak nevezzük. A szilárdtestek elektromos tulajdonságait lényegében a vezetési és a valenciasáv elhelyezkedése és betöltöttsége határozza meg. Ha a vezetési és valenciasáv energiaállapotai között átfedés van, továbbá a vezetési sáv nincs teljesen betöltve, *fémekről* beszélünk. Elektromos áram esetén, amely a vezetési sávban található elektronok transzport mozgását is jelenti, a vezetési sávban található üres energiaállapotok miatt van mód arra, hogy az

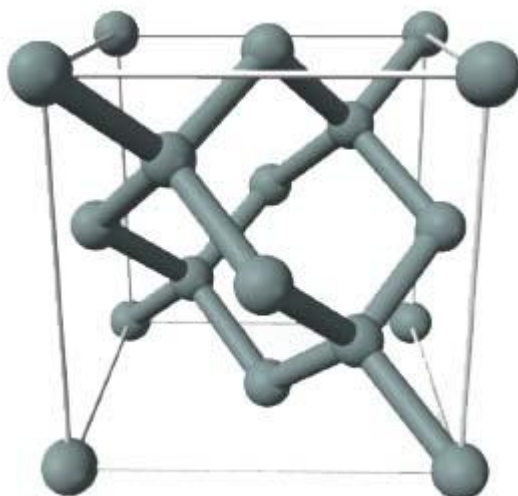
elektronok az elektromos térből vegyenek fel energiát, továbbá a szóró centrumokon történő szóródás is végbemenjen.

A *szigetelők* esetében a vezetési sáv teljesen üres, azaz nincsenek olyan energiaállapotokkal rendelkező elektronok, amelyek energiája a vezetési sávba esik. A vezetési és a valenciasáv közötti tiltott sáv is széles, ezért az anyag elektromos vezetőképessége kicsi, vagy nulla. Normál elektromos tér nem képes közölni annyi energiát a valenciasávban levő elektronokkal, hogy a vezetési sávba kerülve elektromos vezetés alakuljon ki. A vezetési sávba való átjutáshoz (felgerjesztéshez) szükséges energiát még termikus úton sem képes felvenni az anyag. Ezért szigetelők esetében nem beszélhetünk elektromos vezetésről.

Sávszerkezet alapján a *félvezetők* a szigetelők és a fémek között vannak (4. ábra). A szigetelőkhöz hasonlóan a félvezetők esetében is a valenciasávot és a vezetési sávot tiltott sáv választja el egymástól, azonban a tiltott sáv jóval keskenyebb. Emiatt a félvezetőkben a valenciasávból feljuthatnak elektronok a vezetési sávba és kialakulhat az elektromos vezetés. Ráadásul a folyamat hőmérsékletfüggő. A magasabb hőmérséklet elősegíti a vezetési sávba való átjutást. Miután a félvezetőipar felismerte a félvezetők technológiai jelentőségét, a tiszta félvezető anyagok sávszerkezetét dópolással (szennyező anyagok hozzáadásával) úgy módosította, hogy a tiltott sávba is kerüljön energianívó, elősegítve ezzel az elektronoknak a valenciasávból a vezetési sávba való átjutását. A félvezető eszközök termikus érzékenysége továbbra is megvan ugyan, de ezzel a megoldással elektromos térrel vezérelten is lehet elektrontranszportot végrehajtani az anyagban [9,10,11,12].

2.1. Félvezetők adalékolása

A félvezetőknél a dópolás (adalékolás) azt jelenti, hogy a tiszta anyaghoz olyan adalékanyagot kevernek, amely az elektromos vezetés szempontjából vagy elektrontöbbletes, vagy elektronhiányos állapotot hoz létre. A dópoló anyag a különböző félvezetők esetében más és más. Jelen fejezetben nem szándékozom részletesen tárgyalni az egyes félvezetők dópoló anyagait, csak a szilíciumra vonatkozólag ismertetem ezeket. A szilícium a legelterjedtebb félvezető, rendszáma 14, elektronszerkezete $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, és 4 vegyértékelektronnal rendelkezik. Vezetőképességének megváltoztatásához 3 vagy 5 vegyérték-elektronnal rendelkező szennyező atomokkal kell dópolni a tiszta szilíciumot.



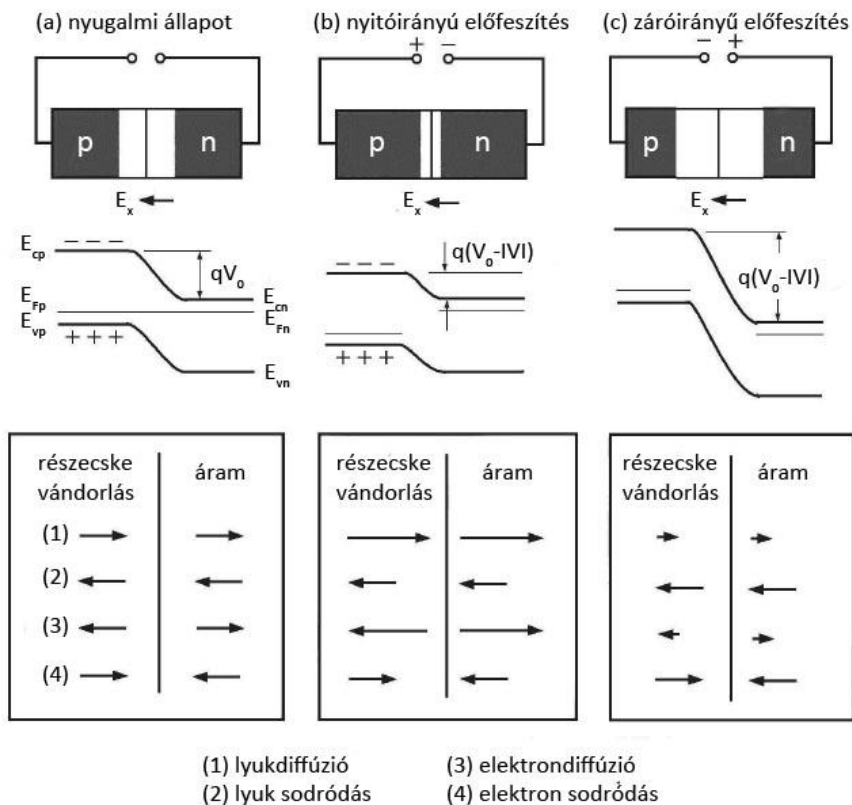
5. ábra - Tiszta szilícium köbös lapközéppontos rácsszerkezete [12].

Attól függően, hogy hány vegyértékelektronnal rendelkező szennyezővel végezzük a dópolást, az elektromos vezetési típus más és más lesz. Ha 5 vegyértékelektronnal rendelkező szennyezőkkel dópolunk, elektrontöbblet lesz a kristályrácsban és az elektromos vezetésben az elektronoké a főszerepet. A félvezető ebben az esetben n -típusú lesz. Ilyen 5 vegyértékű elem a foszfor és az arzén, vagyis foszforral dópolva a szilíciumot n -típusú félvezetőt kapunk. Három vegyértékelektronnal rendelkező elemekkel dópolva a szilíciumot, pl. bórral vagy galliummal, elektronhiány keletkezik és p -típusú félvezető lesz. A p -típusú félvezetők elektromos vezetésében főleg az elektronhiányos helyek, azaz a lyukak vesznek részt [3,4,12,13].

Önmagukban az n - és p -típusú félvezetők nem különösebben érdekesek. A mikroelektronikai forradalmat az indította el, amikor együttesen alkalmazták ezeket. Egy p - n átmenet, melyet diódának nevezünk, az elektromos vezetés szempontjából egyedülálló tulajdonságokkal rendelkezik, melyet az átmenetben kialakuló kiürítési tartománynak köszönhet. A dióda lényegében egyenirányító: az elektronok csak egy irányban jutnak át az átmeneten. Nyitó irányban elektromosan jó vezető, míg záró irányban rossz vezető, nem képes elektromos áramot vezetni (ezt természetesen elvi szempontból mondom, a gyakorlati megvalósításkor fellépő egyéb jelenségekről nem kívánok beszélni, mert nem ez a dolgozatom tárgya). A p - n átmenetben kialakuló kiürítési tartomány magyarázata a következő:

A gyakorlati megvalósításban a p és az n tartomány egy felületen érintkezik egymással. Az ellentétes adalékolás miatt a két tartományban a töltéshordozók koncentrációja közötti különbség nagy. A p -típusú tartomány lyukakban gazdag, míg az n -típusú elektronokban. A koncentráció különbségek és a termikus gerjesztés miatt az átmeneti felületen végbemegy egy diffúziós keveredés: az n -típusú tartományból elektronok jutnak át a p -típusú tartományba, és fordítva. Ennek következtében az addig semleges tartományokban töltés többlet, ill. töltés hiány alakul ki és egy elektromos térerő formálódik az átmeneten. Ez az elektromos térerő azonban korlátozza a diffúziós hatást, sőt a folyamat végén a töltések mozgását meg is gátolja. Az átmeneti tartomány p -oldalára átdiffundált elektronok rekombinálnak az ott nagy számban jelenlévő lyukakkal, az n -oldalra átdiffundált lyukak pedig az elektronokkal. Emiatt ebben a tartományban (határretegben) a mozgékony töltéshordozók száma jelentősen lecsökken és kialakul egy kiürített réteg.

Külső feszültség hiányában a töltéshordozók nem tudnak átjutni a kiürített rétegen, az átjutáshoz szükség van egy minimális feszültségre. Ez a nyitófeszültség, ami lehetővé teszi az elektromos áram kialakulását. Attól függően, hogy a feszültséget a diódára milyen polaritással kötjük, megkülönböztetünk nyitóirányú és záróirányú előfeszítést. Nyitóirányú feszültség esetén elektromos áram folyik keresztül a diódán, míg a záróirányú előfeszítés a kiürített tartományt szélesíti (növeli). A dióda elektromos vezetését nyitóirányú és záróirányú áram-feszültség karakterisztikákkal jellemezzük, amelyek természetesen hőmérsékletfüggőek. Nagy kiürített tartománnyal rendelkező diódákat $n-i-p$ -vel jelöljük ($n-i-p$ diódák) utalva arra, hogy a töltéshordozó-mentes területen belül csak a félvezető saját vezetési mechanizmusával történik az elektromos töltések transzportja, azaz 'intrinsic' vezetés van [9,10,11,14].

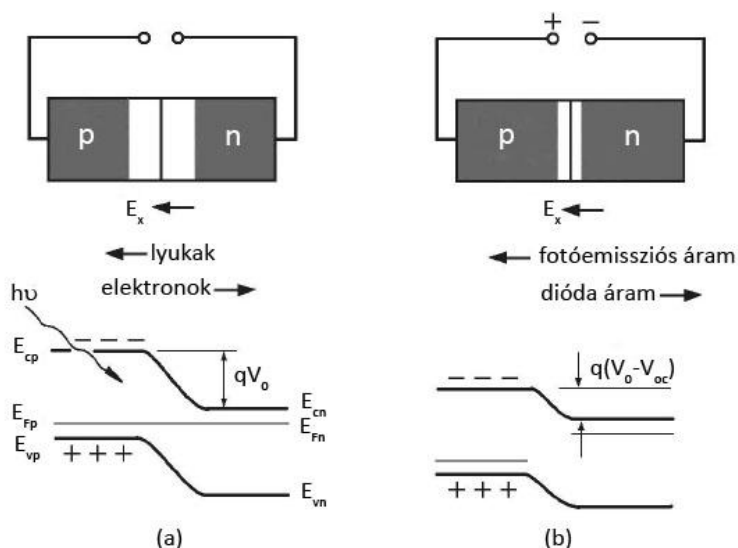


6. ábra - *p-n* átmenet [4].

2.2. Foton gerjesztés

A napelemek aktív részét *n-i-p* típusú diódaszerkezet alkotja. Ezért működés szempontjából egy napelem *n-i-p* diódának tekinthető. Az előző fejezetben ugyan megtárgyaltuk a dióda működését, de nem tettünk említést az átmenet fényérzékenységéről. Egy záróirányban előfeszített *n-p* átmeneten csak gyenge visszaáram (sötétáram) folyhat keresztül. Ez az áram a termikusan gerjesztett töltéshordozók jelenléte miatt keletkezik. A hőhatás mellett a fény is képes töltéshordozó párok keltésére. Ha a diódát úgy alakítjuk ki, hogy a kiürített tartományt fényel meg lehessen világítani, továbbá a fénykvantumok energiája nagyobb, mint a tiltott sáv energiája, a beeső fotonok töltéshordozó párokat generálhatnak. Az így keletkezett töltéspárokat a dióda *n-p*

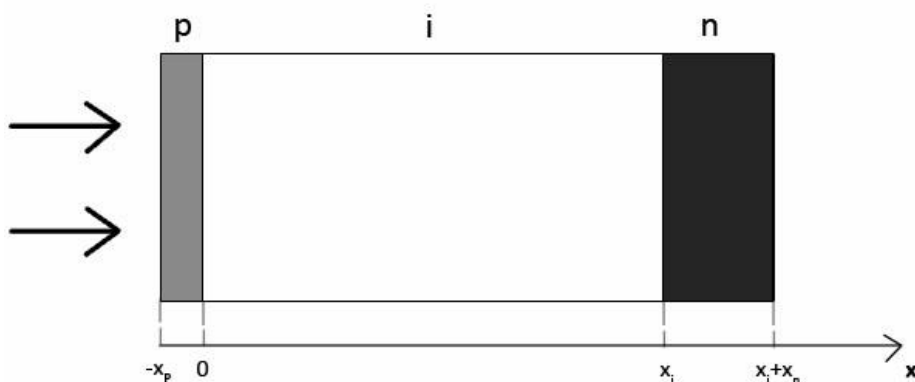
átmenetén kialakult elektromos térerő szétválasztja a dióda alapműködésének megfelelően és az elektronok az n -típusú oldalra, a lyukak a p -típusú oldalra jutnak. Vagyis az optikai gerjesztés következtében keletkezett fotoáram iránya pontosan megegyezik a záróirányban előfeszített dióda záróirányú áramával. Ezt az áramot az átmeneten kialakult töltéshordozó-felhalmozódás generálja és nem szükséges hozzá elektromosan előfeszíteni az átmenetet. Sőt, az így létrehozott áramot a napelem sarkairól elvezethetjük, és fogyasztó üzemeltetésére használhatjuk [2,13,15,16].



7. ábra - p - n átmenet energianívői fotongerjesztés esetén [4].

2.3. Szilícium vékonyréteg napelemek

Az általános fizika bemutatása után fókuszálunk az általam vizsgált napelemek alapfizikai paramétereire és azokra a fontos fizikai mennyiségekre, melyek meghatározzák a napelem tulajdonságait. A 8. ábrán felrajzoltunk egy p - i - n dióda szerkezetet.



8. ábra - *p-i-n* átmenet sematikus rajza. Az átmenet legyen előfeszítve egy V_{bi} feszültséggel, az átfolyó áram irányát a nyilak jelölik. A vízszintes tengelyen a geometriai távolságok vannak feltüntetve [4].

Ha a *p* és az *n* réteg sokkal nagyobb mértékben dópolt, mint az *i* réteg maximális szennyeződésének mértéke, akkor az átmeneten keresztülfolyó áramsűrűsége felírhatjuk az alábbi egyenletet.

$$J = -J_n(0) - J_p(x_i) - J_{scr} \dots\dots\dots(1)$$

ahol J_n és J_p a dópolt rétegekben az áramsűrűség (az elektron- és lyuk-áram sűrűsége), J_{scr} pedig a kiürített rétegben az áramsűrűség. Az áramok előjelének a napelem-átmentek esetében szokásosan használt előjelet vettük, vagyis pozitív, ha az áram egy külső elektromos körön keresztül a *p* rétegből az *n* rétegbe folyik. Ez ellentétje a hagyományos jelölésnek. Ebben az esetben a fényindukált fotoáram iránya is pozitív. Mind a három mennyiség függ az előfeszítési feszültségtől (V_{bi}) és az elektron-lyuk pár keletkezési gyakoriságától [3,4]. Miután a dópolt rétegek vékonyak, ezekben a rétegekben az elektron-lyuk pár keletkezési gyakorisága minimálisnak tekinthető. A kiürített réteg vastagsága és a dópolás szintje szoros kapcsolatban van egymással. Ha a dópolási koncentráció magas, a kiürítési tartomány keskeny lesz, viszont magas lesz a dióda előfeszítési feszültsége. A keskeny kiürített réteg hátrányos az elektron-lyuk pár keletkezésére, de előnyös a keletkezett töltéshordozók összegyűjtésére. Ezért a *p-i-n* szerkezet megtervezésekor kompromisszumot kell kötni a két szélsőérték között.

Az átmeneten keresztülfolyó áram elméleti leírását az 1. egyenlebről indulva lehet elvégezni, ami egy sokparaméteres feladat. Számolni kell a beérkező fotonok által keltett töltéshordozó számának meghatározásával, a már meglévő töltéshordozók rekombinációs valószínűségével (külön-külön kell figyelembe venni a felületi és a szemcsehatár rekombinációs valószínűségeket), számolni kell a

becsapdázódás lehetőségével is és a kiürített rétegből való töltéskivonás transzportfolyamataival. Mindezek hőmérséklet és dópolási szint függő folyamatok. Némi közelítést alkalmazva, pl. a J_{scr} áram helyett a J_{sc} rövidzár áramot bevezetve (ami rövidzár esetén megegyezik a fotoárammal), az 1. egyenlet helyett az 2. egyenletet kapjuk:

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark}(V) \dots\dots\dots(2)$$

ahol $J(V)$ a napelem-cellán ($p-i-n$ átmeneten) keresztülfolyó eredő áramsűrűség. Ebben az esetben a ténylegesen keletkező áram abszolút többsége az i rétegben keletkezik, mint fotoáram (J_{sc}). A fotoáram ellen dolgozik a J_{dark} sötétáram, mely a termikusan gerjesztett ellentétes irányú lyukak és elektronok mozgása. Ezt a jelenséget diffúziós áramnak is szokták hívni, vagy a napelemek esetében rekombinációs áramnak. A sötétáram nagyságát az anyag belső szerkezete határozza meg. Szilícium vékonyréteg napelem esetében az alábbi módon írható fel:

$$J_{dark}(V) = \frac{qn_i x_i}{\sqrt{\tau_n \tau_p}} \frac{2 \sinh(qV/2kT) \pi}{q(V_{bi}-V)/kT} \frac{\pi}{2} \dots\dots\dots(3)$$

Ebben az összefüggésben csak az anyagra jellemző paraméterek szerepelnek. V az átmenet sarkain levő feszültség, τ_n , τ_p az elektron és lyuk élettartama a dópolt rétegekben, q az elektron töltése, n_i és n_x az elektron sűrűsége az átmenet i és x mélységű helyein, V_{bi} a belső előfeszítés feszültsége (a kiürített tartomány szélein keletkezett feszültség).

A J_{sc} rövidzárási fotoáram meghatározásakor fontos kiemelni, hogy értéke nagyban függ az i rétegben lejátszódó töltéstranszporttól és a keletkezett elektron-lyuk párok élettartamától. Emellett a rétegre kapcsolt feszültség és a belső előfeszítési feszültség is jelentősen befolyásolja a J_{sc} értékét, melynek maximális értékét jelöljük J_{sc0} -val (4. egyenlet):

$$J_{sc} = J_{sc0} \left(1 - \frac{x_i^2}{\mu\tau(V_{bi}-V)} \right) \dots\dots\dots(4)$$

ahol $\mu\tau$ az elektron és a lyuk vezetőkire vonatkozó átlagmobilitás és élettartam. Ez az összefüggés lineáris kapcsolatot mutat az i rétegben az áram és a létrehozott elektron és lyuk párok között, melyek természetesen egymástól független élettartammal rendelkeznek. A töltéshordozók átlagos drift hosszát (L_i) fotonnal gerjesztet elektron-lyuk párokra az alábbi módon határozzuk meg:

$$L_i = \frac{\mu\tau(V_{bi}-V)}{x_i} \dots\dots\dots(5)$$

Ez az a paraméter, amely meghatározza a rétegvastagság és az élettartamok függvényében, hogy milyen valószínűséggel tudunk egy gerjesztet elektron-lyuk párt elvezetni a dópolt rétegekbe, mielőtt azok rekombinálnának. Sok elméleti és kísérleti modell létezik a drift hosszának a meghatározására, melyek mind ezen az egyenleten

alapszanak. A másik megközelítésben az áraműrűség fő hajtóerejeként nem driftet feltételezünk, hanem diffúziót. Ebben az esetben abból a feltételből indulunk ki, hogy a mozgató erő nem állandó az intrinsic rétegben, hanem sokkal nagyobb a p -i és az n -i átmeneti rétegek közelében. Sőt, az i réteg közepénél nullának is tekinthető. A két dópolt rétegben pedig közel egyenlő a töltéshordozók koncentrációja, $n \approx p$, ahol n az elektronok, p a lyukak sűrűsége egységnyi térfogatban. Ekkor az intrinsic rétegben a töltések mozgása az alábbi egyenletrendszerrel írható le [4]:

$$\frac{d^2p}{dx^2} - \frac{p-p_0}{D_p\tau_p} + \frac{g(E,x)}{D_p} = 0 \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{d^2n}{dx^2} - \frac{n-n_0}{D_n\tau_n} + \frac{g(E,x)}{D_n} = 0 \dots\dots\dots(7)$$

ahol D_n és a D_p az elektron és lyuk diffúziós együtthatói az i rétegben, n és p az elektron és lyuk sűrűsége, n_0 és p_0 pedig az elektron és lyuk sűrűsége egyensúlyi állapotban. Mivel $n=p$ és $n_0=p_0$, a két egyenlet így is felírható:

$$\frac{d^2n}{dx^2} - \frac{n-n_0}{L_0^2} + \frac{g(E,x)}{D_a} = 0 \dots\dots\dots(8)$$

ahol D_a a diffúziós együttható:

$$D_a = \frac{D_n D_p}{D_n + D_p} \dots\dots\dots(9)$$

A diffúziós hossz pedig:

$$L_a = \sqrt{D_a \tau_a} \dots\dots\dots(10)$$

ahol

$$\tau_a = \frac{D_n + D_p}{D_n/\tau_n + D_p/\tau_p} \dots\dots\dots(11)$$

Vagyis az élettartam erősen függ a diffúziós együtthatóktól, ami miatt feltételezhető, hogy az elektron és lyuk párok mozgása a határterületek közelében inkább diffúzió jellegű, mint az elektromos tér által gerjesztet sodródás [3,4,14,15].

3. Napelemek

Az előző fejezetben már érzékeltettem, hogy a dolgozatomban szilícium vékonyréteg napelemekkel foglalkozok. Ezért tekintsük át a szilícium vékonyréteg napelemek működési leírását, fizikai paramétereit és gyakorlati megvalósításait.

3.1. Működési leírás

Induljunk ki abból, hogy a napelem egy egyszerű dióda, azon belül is könnyen hasonlítható egy fényt kibocsátó diódához (LED-hez), csak a működése ellentétes. Az elektromos energiát nem fényenergiává alakítja, hanem fordítva, a fényenergiát alakítja át elektromos árammá. A szilícium egy félvezető anyag, tiltott sávja kellően kicsi a konverzió megvalósulásához. A tiltott sáv szélessége a kristályszerkezettől függően 1,1eV – 1,75eV. Ez a kristályszerkezet-függés további lehetőségeket kínál, mert változtatva a kialakított szilícium rétegek kristálystruktúráján, hangolni lehet, hogy milyen gerjesztés legyen optimális. A napelem-dióda egy széles kiürített tartományú dióda, melynek a középső szigetelő rétegében történik a tényleges foton elnyelés. Ezért a réteg határozza meg, hogy milyen fotonokat tud optimálisan, a legnagyobb hatásfokkal elnyelni, ill. az elnyelés eredményeként milyen valószínűséggel keletkezik egy elektron-lyuk pár.

A keletkezési valószínűség kvantummechanikai folyamat eredménye, amelyet a kvantumhatásfokkal jellemezünk (QE). A kvantumhatásfok (amely függ a megvilágító fotonok energiájától $QE(E)$ definíció szerint annak a valószínűsége, hogy egy E energiával rendelkező foton által keltett elektron eljut a külső áramkörbe. Azonban a fotoáram (J_{sc}) intenzitását nemcsak a keletkezett töltéshordozók száma határozza meg, az elektronoknak el is kell jutni a külső áramkörbe azért, hogy elektromos áram formájában hasznosuljanak. A fotoáram tehát az alábbi módon függ a kvantumhatásfoktól:

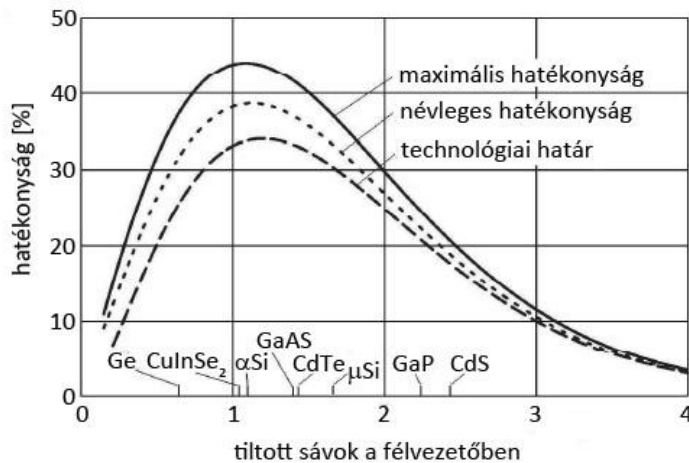
$$J_{sc} = e \int b_s(E)QE(E)dE \dots \dots \dots (12)$$

ahol e az elektron töltése, $b_s(E)$ pedig a megvilágító fény spektrális sűrűsége (azaz, az E és $E+dE$ közötti energiával rendelkező fotonok száma, melyek egységnyi felületre, egységnyi idő alatt jutnak).

Az adalékolással előidézett n és p típusú rétegek között kialakult elektromos térerő miatt az elektron az egyik irányba az n -tartomány felé,

a lyuk a másik irányba a p -tartomány felé vándorol, és reményeink szerint azelőtt eléri a vezető rétegeket, mielőtt rekombinálnának.

A napelemeket jellemző konverziós hatásfok szempontjából a kvantumhatásfok mellett a másik legfontosabb meghatározó tényező – ha már sikerült befogni egy fotont, amely sikeresen gerjesztett egy elektron-lyuk párt – a keletkezett töltések minél kisebb ellenállással történő elvezetése. Ezért arra kellene törekedni, hogy a nem vezető (intrinsic) rész minél vékonyabb legyen, ami persze teljesen ellentmond annak, amit a foton-elnyelés szempontjából szeretnénk, nevezetesen, hogy minél vastagabb legyen ez a réteg. Vagyis kompromisszumra kell törekednünk azért, hogy mind a két kritériumot kielégítsük. Például egy tandem cella megoldást jelenthet erre a problémára. Az elsődleges dióda-szerkezet egyik fő hatása az, hogy előfeszíti a második diódát és az abban képződő elektron-lyuk párokat az alap-előfeszítő feszültség segítségével nagyobb valószínűséggel sikerül kivonni a nem vezető tartományból. Ez jelentősen növelheti a dióda konverziós hatásfokát. A diódák sorba kapcsolásával is lehet növelni a hatásfokot az egyre jobban előfeszített diódák kialakításával, ami persze a napelem szerkezet által elérhető munkaponti feszültséget is növeli. A vékonyréteg diódák számának növelése esetén azonban az áramsűrűség is nő, vagyis ebben is optimumra kell törekedni. Az elrendezés azonban lehetőséget ad arra, hogy megtervezzük a kész napelem végfeszültségét is. Emellett fontos azt is figyelembe venni, hogy az előállítási anyagnak is vannak a fény spektrumra vonatkozó jellemzői. Ismerve az anyagnak a szerkezeti tulajdonságait meg lehet mondani azt is, hogy a megvalósított elrendezéssel kapott maximális effektivitás mennyire közelítette meg az elméleti határértéket. A maximális effektivitás paramétert tekintve a Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) és CuInSe_2 (CIS) napelem-szerkezetek a vezetők, amit a szilícium követ. Ez is igazolja, hogy miért ezzel az anyaggal foglalkozunk, hiszen ezen a téren várható még a legtöbb fejlesztés a konverziós hatásfok növelése céljából [4,13,17].



9. ábra - Anyagi jellemző hatások [3].

A szilícium esetében ráadásul még az is igaz, hogy az amorf és mikromorf felépítésű szilícium más és más hullámhosszúságú fényvel reagál. Tehát egy adott anyag felhasználásával tudunk két olyan diódát építeni, amelyek egymástól eltérő energiájú fotonokat abszorbeálnak és máshová esik az effektivitási maximumuk. Ezért is érdemes kombinálni a kétfajta diódát, mivel így a beeső fény szélesebb spektrumát tudja elnyelni a napelem, ami hatásfok növekedést eredményez. Természetesen azt is meg kell említenünk, hogy a mikromorf leválasztási technika sokkal időigényesebb. Egyelőre sajnos technológiailag nem sikerült drasztikusan lerövidíteni a leválasztási időket a mikromorf technika alkalmazása esetén. Erről a témáról a későbbiekben még részletesebben fogok beszélni, amikor a gyártást mutatom be [3,16].

3.1.1. Napelem cella működése

A napelem fizikai alapjainak ismertetése után vizsgáljuk meg az eszközt egy kicsit villamosmérnöki szempontból is. Napelem esetén is ugyanúgy beszélhetünk rövidzárási áramról és üresjárási feszültségről (U_0), mint egy galvánelem esetében, melyeket kísérletileg meg is tudunk mérni. Abban az esetben, ha a kimeneti sarkokra egy R terhelő ellenállást kötünk, akkor az ezen eső feszültség (U) az U_0 üresjárási feszültségnél kisebb lesz ($U < U_0$). Egyrészt a napelem belső soros ellenállásán történő energiavesztés miatt, másrészt a terhelő ellenálláson keletkezett feszültség lerontja a dióda kiürítési tartományában kialakult térerősséget, csökkentve ezzel a fotonok által keltett töltéspárok kivonási

valószínűségét. A kimeneti pólusokon lecsökkent feszültséggel együtt természetesen az átfolyó áram intenzitása is lecsökken egy I_{foto} fotoáram értékre az I_r rövidzárási áramhoz képest. A tényleges eredő áram (I) az I_{foto} és egy I_s sötétáram különbsége. Az $I_s(U)$ sötétáram egy gerjesztetlen napelemen (sötétben lévő napelemen) U feszültség alkalmazása esetén átfolyó áram, $I_s(U) = I_0 (e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1)$, ahol I_0 a telítési áram, e az elemi töltés, k_B a Boltzman-állandó, T a hőmérséklet. A napelemen ténylegesen átfolyó I áram:

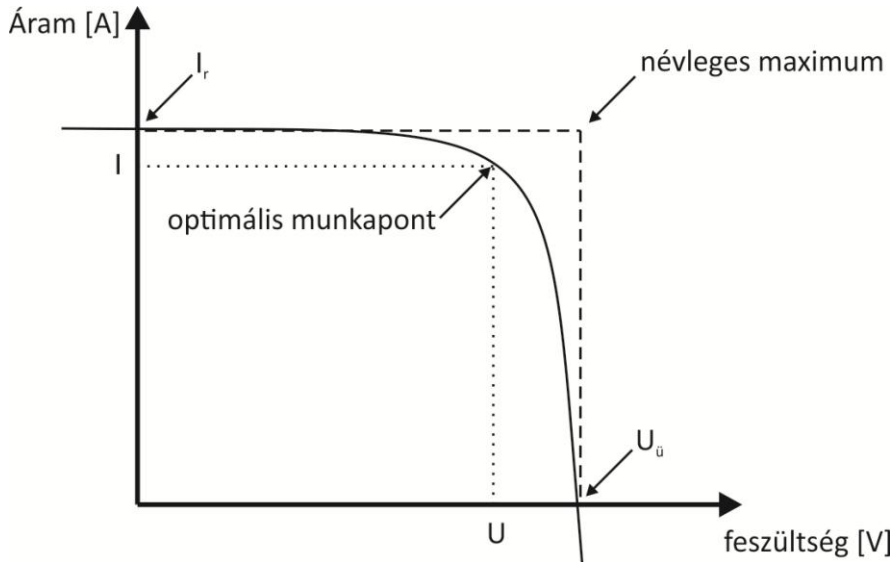
$$I = I_{foto} - I_0 \left[e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right] \quad (13)$$

A fenti egyenletből $U=0$ esetén megkapjuk a rövidzárási áramot, $I=0$ esetben pedig az üresjárási feszültséget. $U=0$ esetben a napelemen átfolyó áram (I) egyenlő a rövidzárási árammal $I=I_r$, az üresjárási feszültség ($I=0$ esetben) ennél kicsit bonyolultabb:

$$U_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_{foto}}{I_0} + 1 \right) = U_T \ln \left(\frac{I_{foto}}{I_0} + 1 \right) \quad (14)$$

ahol U_T a termikus feszültség. Az üresjárási feszültség egyenletéből látszik, hogy U_0 logaritmikusan függ a megvilágítás intenzitásától (I_{foto} -n keresztül). Az üresjárási feszültség abban az esetben növelhető jelentősen, ha csökkenteni tudjuk az I_0 telítési áramot. Ez gyártástechnológiai módszerekkel megoldható. Egyrészt a töltéshordozók élettartamának növelésével, oly módon, hogy akadályozzuk az idő előtt rekombinálódást, másrészt a töltéshordozók sűrűségének növelésével, amit az elnyelt fotonok számának növelésével lehet megvalósítani [3,4,15].

Kísérletileg az üresjárási feszültséget nagy belső ellenállású voltmérővel, a rövidzárási áramot pedig kis belső ellenállású árammérővel tudjuk megmérni. Ebből a két értékből lehet meghatározni az adott napelemmel elméletileg előállítható maximális teljesítményt. A 10. ábrán mutatjuk az eljárást. Az üresjárási feszültség és a rövidzárási áram kijelöl egy téglalapot, melyből a maximális teljesítmény meghatározható.



10. ábra - Áram feszültség kapcsolata [4].

A valóságban azonban, kísérletileg meghatározva a maximális teljesítményt, ennél a számolt értéknél kisebbet kapunk. A természetes és gyártás során kialakított veszteségeket is figyelembe kell vennünk ahhoz, hogy megkapjuk a valós értéket. A kísérletileg meghatározott maximum teljesítmény és a számolt érték közötti különbséget Φ tényező jellemezi. Az így kirajzolt maximális terület mutatja meg, hogy mekkora a maximálisan kinyerhető teljesítmény a cellából. Ezt a területet a 10. ábrán láthatjuk jól ábrázolva. A Φ tényező a gyakorlatban a 0,75 és 0,85 érték közé esik [4,16].

A valóban kinyert teljesítményt az alábbi módon lehet meghatározni és ennek megfelelően ábrázolni. Kiindulva a már ismert üresjárási feszültség és a rövidzárási áram értékekből, kiszámíthatjuk a névleges és a valós teljesítményt, és levezethetjük ezeknek a kapcsolatait. A P teljesítmény az áram és a feszültség szorzatából határozható meg.

$$P = I \cdot U = \left[I_{foto} - I_0 \left[e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right] \right] \cdot U \quad (15)$$

ahol U néveleges feszültségérték, mely a U_0 -tól egy minimális v értékben tér el. A maximális teljesítményhez tartozó feszültséget (U_m) a teljesítmény feszültség szerinti differenciálhányadosa adja meg, $dP/dU=0$ helyen. Elvégezve a differenciálást:

$$U_m = U_T \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{foto}}{I_0} \right) \quad (16)$$

Az U_m maximális feszültséghez a cellára jellemző feszültség-áram karakterisztika alapján meghatározható egy I_m maximális áram, amelyek szorzata adja meg a maximális teljesítményt:

$$P_{max} = U_{max} \cdot I_{max} \quad (17)$$

Természetesen a cellából a maximális teljesítményt csak optimális terheléssel lehet kinyerni, vagyis a terhelés ellenállásának meg kell egyeznie a cella belső ellenállásával.

A napelem cellák elektromos teljesítményét ún. FF (Fill Factor) kitöltési tényezővel is jellemezzük. A kitöltési tényező definíció szerint a maximális feszültség és áramértékek szorzatának, ill. a rövidzárási áram és az üresjárási feszültség szorzatának a hányadosa.

$$FF = \frac{U_m \cdot I_m}{U_0 \cdot I_r} \quad (18)$$

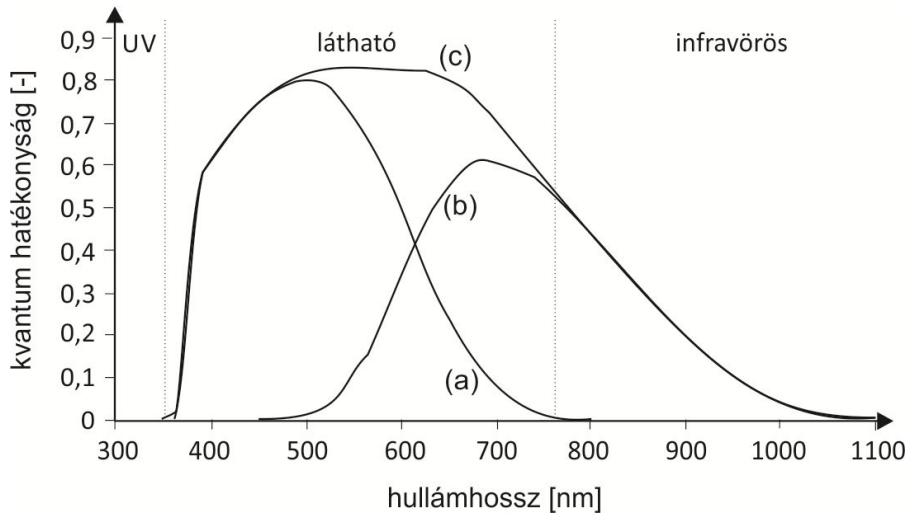
Egy cella hatásfoka μ hasonlóan számolható, ami nem összekeverendő az egész modulra használt effektivitási mutatóval:

$$\mu = \frac{\phi I_r U_0}{P_{max}} \quad (19)$$

Ha ebben az egyenletben a P_{max} értéket a megvilágítás által létrehozott P_{foto} energiára cseréljük, ténylegesen azt az értéket kapjuk meg, amit a gyártók hirdetni szoktak a reklámokban, vagy éppen ezzel az értékkel mutatják be, hogy mennyivel "jobb" az ő termékük, mint a versenytársaké [4,15,18].

3.1.2. TCO bemutatása és működése

Az önálló kutatásaim során TCO (az angol Transparent Conductive Oxide) rétegekkel foglalkoztam. Ezért a TCO rétegeket külön is bemutatom. Azon túl, hogy elektromosan jó vezető rétegekről van szó, optikailag is jó áteresztőképességgel rendelkeznek. Ez a két fő követelmény sok esetben ellentmond egymásnak.



11. ábra - Fény hullámhosszának függvényében a különböző cellatípusok elnyelési mutatói (a) α Si cella; (b) μ cSi cella; (c) kombinált cella[15].

Az optikai tulajdonságok javítását jelenti az az egyszerű megfontolás is, hogy az intrinsic rétegben maximalizáljuk a beérkező fotonok elnyelését és minimalizáljuk a réteghatárról a visszaverődést, pl. azáltal is, hogy az egyes rétegek törésmutatói közel azonosak legyenek. Vagyis maguknak a rétegeknek a tulajdonsága is fontos, de a rétegek egymáshoz való optikai illeszkedése is legalább annyira fontos. A beeső fény irányából az első TCO rétegnél a követelmény egyértelműen az, hogy egy homogén és nagy áteresztőképességgel rendelkező réteg legyen. Ezeket a követelményeket indiummal dópolt ónoxid réteg teljesíti, ráadásul előállítására egy nagyon jól bevált technikát is kifejlesztettek a gyártók. Minden TCO réteg esetén törekedni kell arra, hogy n -típusú vezetőt alakítsunk ki, vagyis a réteg elektrontöbblettel rendelkezzen. Az elektronvezetés megvalósítása után pedig fontos, hogy figyeljünk a rétegek geometriai kialakításra azért, hogy a p -típusú szilícium réteggel való érintkezés esetén ne alakuljon ki rekombináció. Ezt úgy szokták megakadályozni, hogy egy vékony, néhány 10 nanométer vastagságú, szigetelő réteggel választják el egymástól, melyen keresztül alagúteffektussal folyik az áram [19]. (Ez a megoldás nem újdonság a gyakorlati elektrotechnikában, hiszen a közönséges réz vezetékek felületét borító oxidrétegen keresztül is alagúteffektussal folyik az áram.) A nemkívánatos rétegek közvetlen érintkezését tehát ezzel a technikai megoldással lehet elkerülni. Szeretném megemlíteni, hogy ezt a megoldást használják a tandem cellákban egymásra épített diódák elválasztására is, így az n és p típusú szilícium rétegek

közvetlenül nem érintkeznek egymással. A probléma az, ha a gát réteget oxidként választjuk le (általában kémiai leválasztással – CVD – készítik ezt a réteget), az oxigén esetleg degradálja a már előzőleg leválasztott szilícium réteget [19,20].

Ezek után vizsgáljuk meg, hogy villamostechnikai szempontból, hogyan rajzolható fel egy napelem modul, mint áramforrás, továbbá a valóságban milyen helyettesítő képpel tudjuk a napelemet ábrázolni.

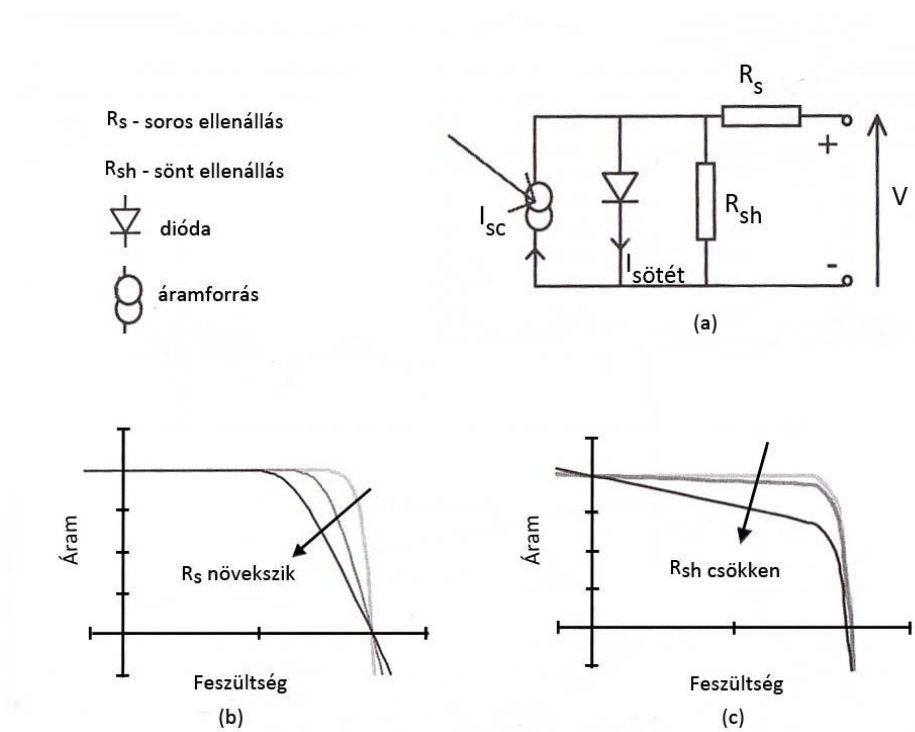
3.2. Elektromos paraméterek

Mint minden villamos eszköznek, a napelemnek is van nemzetközileg elfogadott jelölése. Ezt látható a 12. ábrán. A napelem helyettesítő képe a 13. ábrán látható. Ez az ábra segít megérteni magát a működést is.



12. ábra – A napelem villamostechnikai rajza [4].

Az elvi működését bemutató ábrán két ellenállás szerepel. Egyik ellenállás az R_s soros ellenállás, melyet minimalizálni szeretnénk, a másik ellenállás az R_{sh} sőtellenállás, melyet pedig maximalizálni szeretnénk, azért hogy a napelem cellából a lehető legnagyobb hatásfokkal tudjuk kinyerni az elektromos energiát. Lényegében ezen két ellenállás miatt nem esik a teljes áramgenerátor teljesítmény a terhelő R ellenálláson.

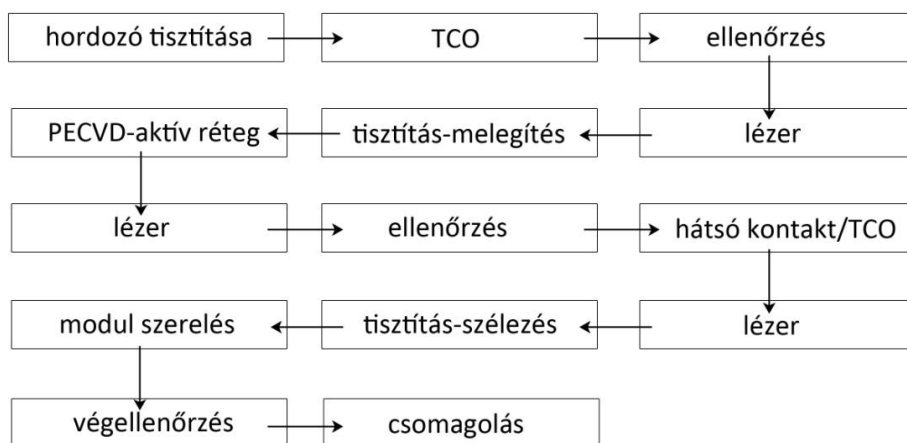


13. ábra -a; Villamos helyettesítő kép b; R_s ellenállás változásának hatása c; R_{sh} ellenállás változásának hatása [4].

Az R_s és az R_{sh} értéket a gyártástechnológiával tudjuk minimalizálni, illetve maximalizálni. Bár a gyártás során igyekszünk a rétegeket egymáshoz, valamilyen minimális ellenállásérték mindig lesz a cellában, ami az R_s ellenállásban jelenik meg. A keresztirányban is van valamekkora elfolyó, nemkívánatos söntáram, hiszen bármilyen nagy is az R_{sh} értéke egy minimális áram folyik keresztirányban a rétegek között. Az R_s értéket úgy tudjuk maximálisan tartani, hogy precíziósan illesztjük össze a dióda elemeket, ügyelve a lézervágásra és elkerülve a szennyeződések, azért, hogy áthúzások ne keletkezzenek. Sajnos a diódavágás miatt könnyen kialakulhat egy parazita dióda is, ami a sötét áramot adja. A soros ellenállás, a söntellenállás, és a dióda helyzete egy valós struktúrában a 13. ábrán látható. Az áramgenerátorral párhuzamosan kapcsolt dióda is egy olyan elem, melynek mérete és vezetőképessége attól függ, hogy mennyire pontos a lézervágásunk, vagyis kialakul egy parazita dióda. A lézervágások elhelyezéséről és pozicionálásról később, a gyártás bemutatása során, részletesen beszámolok [3,4,15].

3.3. Napelemek gyakorlati megvalósítása

A Földre érkező és a napelemet érő fényspektrumra, mint már korábban bemutattam, típustól függően reagálnak a napelemek. Minden típusra megtalálható az az optimális hullámhossz-tartomány, ahol a fény fotonjai a legnagyobb effektivitással képesek elektron-lyuk párt létrehozni. Ezért a napelem típust ennek megfelelően is célszerű megválasztani és igazodni kell a környezethez. Például melegebb környezetben az infravörös tartomány intenzívebb, mint hűvösebb környezetben. Az éjszakai holdfénynek is van olyan spektruma, melyre egy adott típusú napelem képes reagálni. A magas hegyekben pedig gyakori a főleg ultraibolya tartományba eső szórt fény. Ezért is mondható, hogy nem létezik 'tökéletes napelem', hanem vannak bizonyos optikai sávok melyekben azok a legjobban használhatók. Egy szilícium napelem soha nem fog az űrben olyan hatásfokkal működni, mint a Gallium - Arzenid napelemek, melyek az ultraibolya fotonokat jól abszorbeálják.



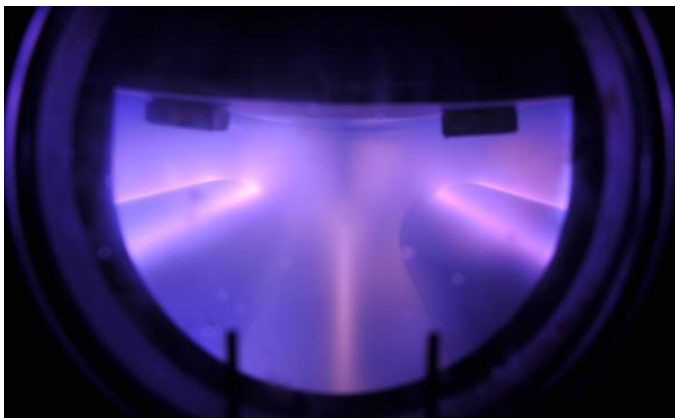
14. ábra –A napelem gyártás folyamatábrája.

A Gallium - Arzenid napelemek rendkívül magas árát ellensúlyozza az elérhető 43% - 48% effektív teljesítmény. A szilíciummal kapcsolatban viszont elmondható, hogy a Földön nem tartozik a ritka alapanyagok közé, nem is drága az előállítás, és emellett, a szilícium vonatkozásában, nagy tapasztalatokkal rendelkezünk mind a feldolgozásában, mind a használatában. Ezért a dolgozatomban a továbbiakban szilícium napelemekre fókuszálok, az előállítástól egészen a modul szerkezetéig.

Ugyanezek a technológiai lépések természetesen más típusoknál is előfordulnak. Először is tisztázni kell a hordozót, amire felépítjük a napelemet. Manapság elfogadott az üveg, de ezenkívül vannak más anyagok is, pl. fémek és műanyagok, amelyekre napelem struktúrákat építenek. A következő kérdés az, hogy a hátoldali panelre kezdjük az építést vagy pedig az első oldalra. Manapság az első oldali az elterjedtebb módszer. Mi most induljunk ki egy első oldali üveglap gyártásából, és a következőkben azt fogom bemutatni, hogy milyen lépések szükségesek egy tandem (2 diódás) napelem cella megépítéséhez (14. ábra). Induljunk ki tehát az elülső oldali üveglapból, melyet tisztítunk és előkészítünk a gyártás számára. Első lépésben egy elülső oldali TCO-t készítünk, mely jó optikai tulajdonságokkal kell, hogy rendelkezzen, hiszen az elnyelni kívánt fotonoknak ezen keresztül kell áthaladni. A napelem készítés következő lépése a TCO réteg lézeres vágása. Itt olyan lézert kell használni, ami optimálisan vágja a TCO réteg anyagát. A cinkoxid és az ónoxid réteg vágására más-más típusú lézert kell használni. A TCO réteget sokfajta módszerrel készíthetik: vákuumporlasztással, aerogel technikával, vagy kémiai leválasztással. A TCO réteg kritikus tulajdonságai közé tartozik a jó optikai áteresztőképesség és a jó elektromos vezetőképesség. Nem csökkentheti túlságosan a beeső fény intenzitását, mivel a lehető legtöbb fotonnak kell eljutni az aktív rétegbe. TCO réteggént alkalmazzák a különböző fémoxidokat, melyeknek az is előnyös tulajdonságuk, hogy jó a környezeti ellenállóképességük. Az elkészítés szempontjából az is fontos, hogy elektromosan és fizikailag is jól illeszkedjen az aktív réteg anyagához [21,22].

3.3.1. TCO gyártása

Az átlátszó vezető oxidrétegek elterjedten és sokoldalúan alkalmazott rétegek. A gyártásukra kialakult technológiák léteznek. Pl. az indiummal dópolt ónoxid réteget hagyományosan forgómagnetronos reaktív porlasztással állítják elő. Az elrendezésről a 15. ábrán látható egy kép, ahol az egyik target ón, a másik indium. A két anyag megfelelő mértékben való keveredését a két target egyszerre történő porlasztásával valósítják meg.



15. ábra - Forgómagnetronos ón és Indium porlasztás, argon oxigén gázban [23].

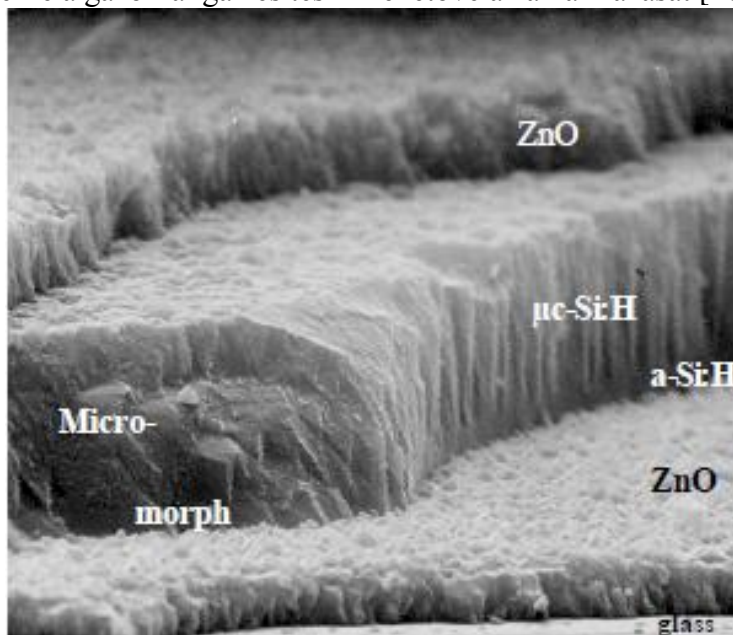
Az ónoxid réteg nagy népszerűségnek örvend és nagyon magas gyártási minőséggel rendelkezik szerte a világban. Az egyedüli probléma, hogy sokféle módon használják, repülőgépek ablakától az LCD tévéken keresztül mindenhol. Ezért, amikor a napelem iparban is használni kezdték, a felhasználásnövekedés közel 180 %-os volt, melyet nem tudott az ipar kiszolgálni. Így drasztikus áremelkedést következett [19,22], azzal együtt, hogy sok gyártó kapacitásnövekedést valósított meg. Ráadásul az indium ára is jelentősen megemelkedett, annak ellenére, hogy csak 2-5% közötti dópolási mértékben van jelen a rétegben. Az indium drága fém, alkalmazása eddig is a gyártási költségek közel 30% jelentette [23]. Közben a napelemes iparból extra igények jelentkeztek, mégpedig az, hogy az infravörös tartományban is áteresztőnek kell lennie a TCO rétegnek. Ahogy az a 11. ábra szerint látható, a második generációs napelemekben ebbe a tartományba eső fotonok is konvertálódnak. Az ónoxid réteg az infravörös tartományban nem áteresztő, ezért ZnO réteget kellett TCO réteggént alkalmazni. Egy összehasonlító képen (16. ábra) látszik, hogy az ónoxiddal készült napelem esetén a vörös tartomány részben tükröződik is. A cinkoxid réteg sokkal feketébb, ami azt jelenti, hogy sokkal szélesebb hullámhossztartományt enged át.



16. ábra - ZnO és az SnO₂ napelem modul összehasonlítása, a Cinkoxid modul teljesítménye 157W az Onoxidos modul teljesítménye 127W [19].

A cinkoxid réteg TCO réteggé váló alkalmazásának elején sokat kísérleteztek azzal, hogy mi legyen a dőpoló anyag: gallium, indium, vagy alumínium. Természetesen, mint az iparban oly sokszor, az ár volt a döntő szempont. Ezért először mindenki az alumíniummal dőpolt réteggel kezdett foglalkozni. Galliummal is jelentős kutatásokat végeztek, de végül az alumíniummal dőpolt cinkoxid réteg terjedt el. Először a hagyományos porlasztásos technikával állították elő a ZnO(Al) réteget. Elterjedt az egy tartótestből történő porlasztási technika is. Ez azt jelenti, hogy a target tartalmazza a dőpoló anyagot is. Megfelelő tömegszázalékban összekeverik az alapanyagot és a dőpoló anyagot, majd összesajtoltják. Az elkészült réteg minősége nagymértékben függ attól, hogy mennyire egyenletes a porlasztandó anyagok keveréke. A másik elterjedt és újdonságnak számító technika az LPCVD-s (Low Pressure Chemical Vapor of Deposition) módszer. Ezen előállítási technika előnyös tulajdonságai között kell megemlíteni azt, hogy a leválasztás rendkívül gyors is lehet (5nm/másodperc). Másik kedvező tulajdonsága, hogy nem tud gyártás közben elfogyni a leválasztási anyag és nem kell leállni a termeléssel targetcsere céljából, mivel target helyett gázpalackokat használnak. Másik kedvező tulajdonsága az LPCVD-vel készített rétegeknek az egyedi kristályszerkezetük. Megfigyelhető, hogy a leválasztási felületen először amorf struktúra alakul, amiből tetraédres kristály csúcsok növekednek. Ez jól látható a 17. ábrán, ahol az is megfigyelhető, hogy mennyire más a kristályszerkezete az amorf és a mikrokristályos szilícium rétegeknek. Az is jól látszik, hogy mennyire

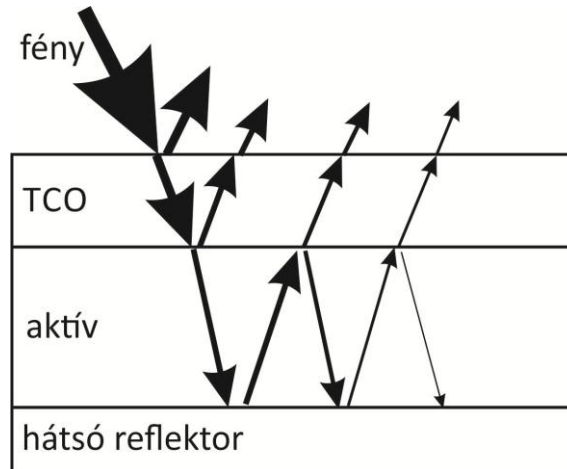
nagy a felületi érdessége a cinkoxid rétegnek, miközben a hordozó üveg felületére egyenletesen épül. Maga az LPCVD technika sok gáztechnikai tervezést igényel, és sok az olyan beállítandó paraméter, mely egyedileg csak ezekre a gázokra igaz és teszik lehetővé az alkalmazását [20,22].



17. ábra - Tandem szilícium napelem, és cinkoxid TCO rétegek kristályszerkezete [15].

3.3.2. Aktív réteg leválasztása

Az aktív réteg leválasztása, azaz a dióda struktúra kialakítása, leginkább kémiai leválasztással történik. Ez nemcsak szilícium alapú aktív rétegekre igaz, de más típusok esetén is ez a gyártástechnológia a bevett módszer. A PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) rétegleválasztás egy elterjedt és széleskörűen alkalmazott technika szilícium rétegek készítésére. PECVD berendezés építése nem egyszerű, mivel sok tervezési paramétert kell összehangolni. TCO réteg módosítása esetén (pl. SnO_2 réteget ZnO -ra cserélünk) az aktív réteg leválasztása is módosítást igényel, mivel át kell tervezni és illeszteni kell a TCO réteghez. Ezt mind elektromos, mind optikai szempontból meg kell valósítani, amint az a 18. ábrán is látható, azért hogy a rétegből visszavert fény minimális legyen.

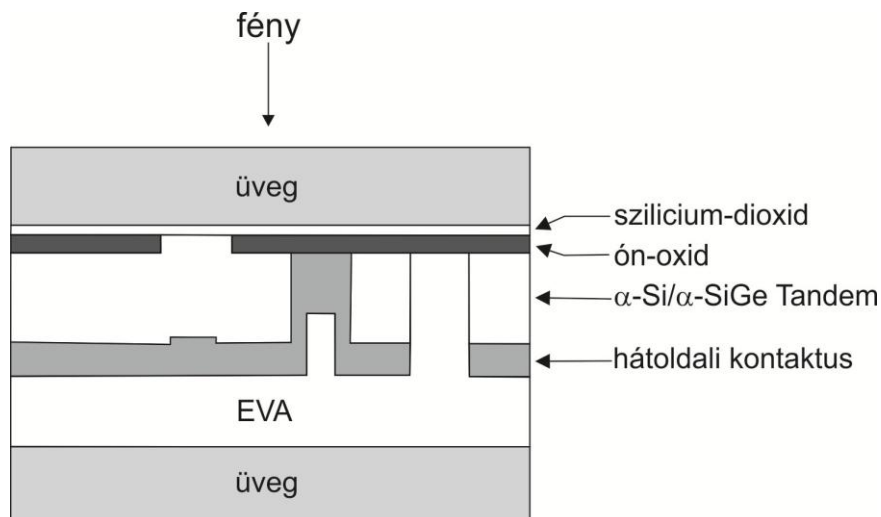


18. ábra - Reflexiók egy cellán belül [4].

Az aktív réteg után a hátoldali kontaktus kialakítása következik. Ennek az anyaga sok esetben megegyezik a TCO réteg anyagával, de olyan is van, hogy jól vezető fémréteget alkalmaznak hátoldali réteggént, mely egyben optikai reflektor is (19. ábra). Néha ezt kettős réteggel oldják meg, a két réteget optikailag illesztik egymáshoz úgy, hogy hosszabb legyen a fény útja az aktív rétegen keresztül. Ezzel is növelve a visszavert fotonok elnyelődési valószínűségét az aktív rétegben. A hátoldali kontaktus esetén is fontos lépés a lézervágás, mert ezzel alakítják ki a sorba kötött diódák láncolatát. A lézervágás jelen esetben is igényes feladat, minősége rendkívül kritikus. Pontosan a szükséges mélységben kell átvágni az anyagot, mert különben megnöveljük az elfolyó áram nagyságát [4,22].

3.3.3. Lézeres vágás és összeszerelés

A vákuum alatt sikeresen felépített dióda és TCO rétegszerkezetet ugyancsak lézeres vágással kell tovább alakítani, ami persze megint egy erre a folyamatra optimalizált színű lézerrel történik. A lézert úgy kell megtervezni, hogy ténylegesen csak a kiválasztott réteget vágja, de azt nagy hatékonysággal. Mivel minden réteg rendelkezik egy optimális elnyelési spektrummal, ha egy réteg előállítás technológiájában változtatunk valamit, akkor a lézervágás technológiáját is módosítani kell.



19. ábra – Háromlézeres vágás által kialakított szerkezet.[4].

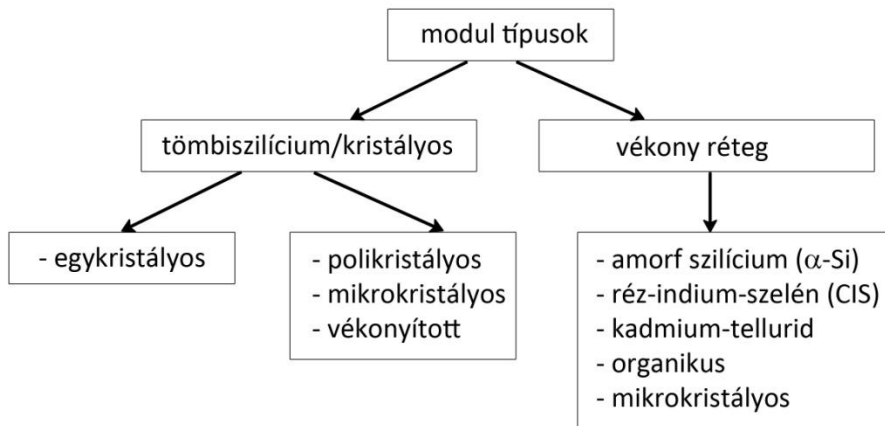
Végezetül, a napelem hátoldalát, a rétegszerkezet megóvása céljából, egy erős műanyag réteggel vonják be. Ez az u.n. EVA (Ethylene-Vinyl Acetate) réteg. A hátoldali zárásra egyébként üveget használnak, aminek jó az ellenállóképessége a környezettel szemben, és hőtágulása is megegyezik az elülső oldallal (19. ábra).

Összefoglalva, a napelemek rétegfelépítése és lézeres vágása a két legfontosabb technológiai lépés, mely szükséges a napelem gyártáshoz. A gyártás folyamán és a végén ezeket tudnunk kell vizsgálni és ellenőrizni. Sőt, ha lehetséges, ki kell dolgoznunk olyan öregítési eljárásokat a napelemek tesztelésre, melyek alapján változtatásokat tudunk végrehajtani a napelemünk belső felépítésében. A napelemek öregítésével működésének a megbízhatóságára kapunk információt, ami által különbséget tudunk tenni a különböző gyártástechnológiák között.

A dolgozatom további részében nem foglalkozom a tisztítások és mosások, a kontaktálás, a modul összeszerelés, és mindenfajta mérési, ellenőrzési módszer bemutatásán. Csak azokra a technológiai lépéseket tárgyalom, melyek az általam végzett vizsgálatokra és a rétegellátásra vannak hatással [3,4,18].

3.4. Napelemek fajtái

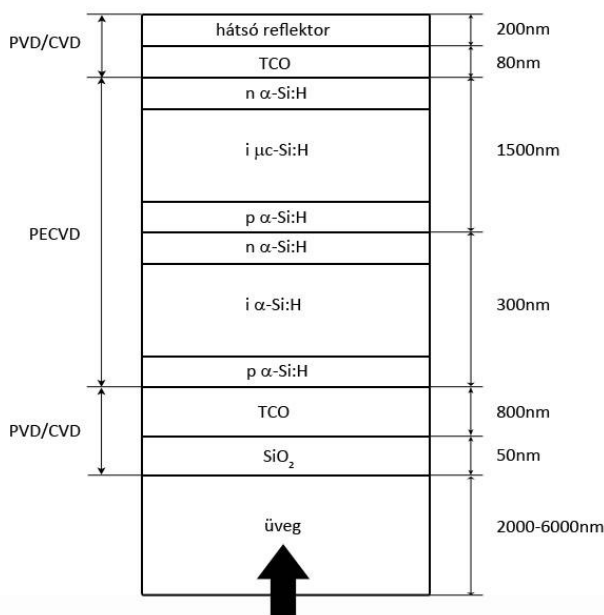
Bevezetésképpen engedtessek meg nekem egy rövid történelmi visszatekintés arra vonatkozóan, hogyan is indult a napelemek kifejlesztése. Az ezerkilencszázas évek elején kezdtek elméletileg kutatni a foton-elektron kölcsönhatást. Kísérletileg az első ilyen irányú megfigyeléseket Rudolf Hertz jegyezte fel: fényvel megvilágított elektródákon hamarabb és kisebb energiájú gerjesztésnél keletkezett villám [3,4]. A fotoeffektus működési elméletének kidolgozó személye azonban Albert Einstein volt, akinek ezen a területen végzett munkásságát később Nobel díjjal is jutalmazták. Maga a technológia lassan indult fejlődésnek. Egészen az 1960-as évekig várni kellett, hogy igazán komoly érdeklődés legyen a jelenség iránt. Erre a témára fókuszáló



20. ábra – A napelemek Családfaja.

Bell Laboratórium és a NASA nem a nagyközönség számára akart ilyen eszközt fejleszteni, hanem az űrutazás számára. Pearson, Chaplin és Fuller 1953-ban készítették az első igazi napelemet, amelyben ezüst elektródákkal ellátott szelén réteget vittek fel nagy tisztaságú réztömbre [15]. Egy évvel később elkészítették szilíciumból is az első ténylegesen működő napelemet. Azonban egészen a '90-s évek közepéig minimális volt az érdeklődés és a fejlesztés a napelemek területén. Az elmúlt 25 évben viszont nagy fejlődések indult a napelemgyártás. Sok gyártó különböző technológiával dolgozott és dolgozik ezen a területen. A régi nagy hagyományokkal rendelkező tömbi szilícium lapkákon alapuló napelemek (c-Si) a félvezető iparból hozott tapasztalattal és gépparkkal

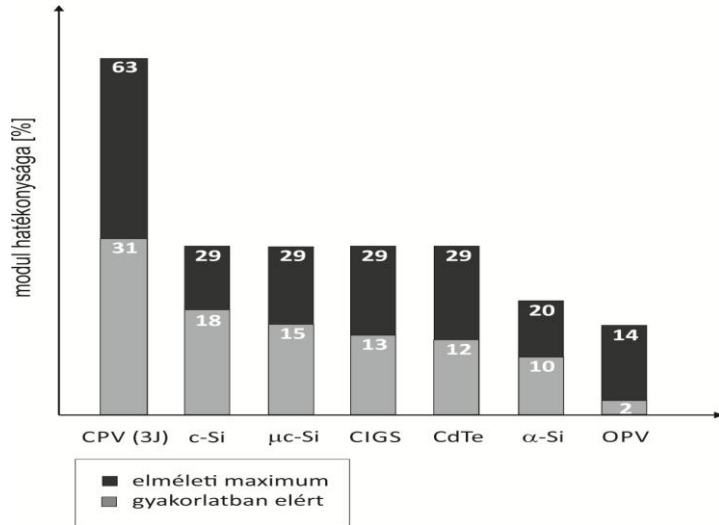
nagyon könnyen és minimális befektetéssel voltak gyárthatóak. Persze a megnövekedett fogyasztás hirtelen megugrása azt is eredményezte, hogy amíg nem sikerült az egykristály-húzás kapacitást globálisan növelni, ugrásszerűen megdrágult a szilícium ára. Maga a nyersanyag olcsó ugyan, de minőségi egykristályból nem állt rendelkezésre kellő mennyiség. Emellett megjelentek az új anyagokat és technológiákat felvonultató típusok, melyek pontosan a megdrágult szilíciumtól próbálták elcsábítani a gyártókat. A szerves anyagokat alkalmazó rétegek a természetből tanult módon nyelik el a napfényt, és hasonló módon állítanak elő elektromos energiát, mint a természetben található elődjeik. Nagyon népszerűek a vegyület-félvezetőkre épülő vékonyréteg technológiás napelemek, melyek az elektronikai ipar által korábban használt anyagokat alkalmazzák. Ilyen pl. a gallium-arszenid alapú napelemfajták. Egy tetszőleges, általam készített csoportosítást és összefoglalást láthatunk a 20. ábrán. Minden egyes típus és altípus bemutatására külön szakirodalom létezik, bár alapvetően minden rendszer ugyanarra épül: a fotonok gerjesztésének hatására valamilyen lyuk vagy elektromos vezetés alakul ki. Dolgozatomban vékonyréteg napelemekkel fogok foglalkozni, azon belül is a szilícium alapúakkal, melyeknél szokásos eljárás, hogy egy vagy több dióda struktúrát egymásra építenek (21. ábra). Az 22. ábrán bemutatott diagram arra szolgál, hogy bemutassuk, az Amerikai NREL (North American Renewable Energy Laboratory) 2013-ban hogyan látta a különböző típusoknál és modul szintű rendszereknél a konverziós határfok maximumát [3,15,16]. Ki kell emelni, hogy az elvégzett számítás nem az egyes anyagokra és cellákra vonatkozik, hanem a kész modulokra. Itt is látszik, hogy a CPV(3J) (Concentrated photovoltaic triple junction), mely koncentrált fényt használó három aktív réteget kombináló fajta, nagyon biztatónak tűnik. Ezek azonban csak erőművi kivitelben valósíthatók meg,



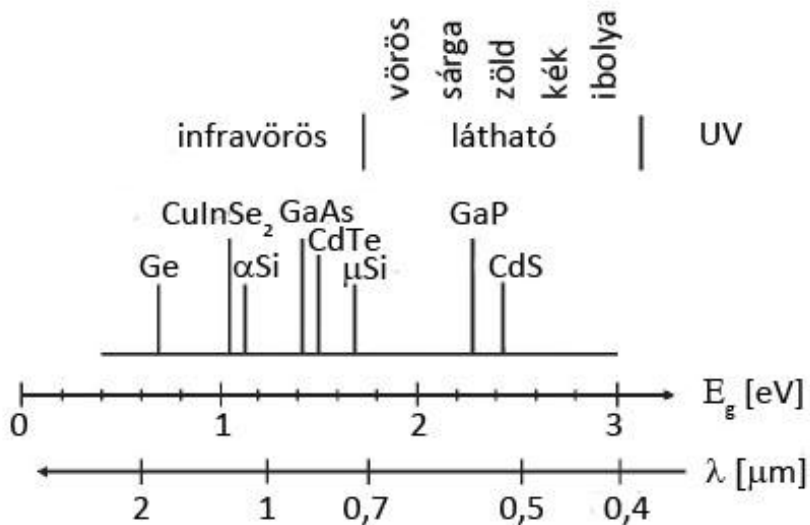
21. ábra – Egy tandem cella felépítése

továbbá az alkalmazott három aktív réteget külön-külön fejleszteni kell, és utána még illeszteni is egymáshoz. Ez is azt mutatja, hogy sok olyan technológia van még, amelyben nagy fejlesztési lehetőségek rejlenek.

A következőkben nézzük meg, hogy az egyes anyagok miben is különböznek egymástól. A vékonyréteg napelem fajták között a fő különbség az, hogy az egyes anyagok milyen fény hullámhosszra reagálnak optimálisan. Azt mindenképpen fontos tudnunk, hogy bár a látható fény igen fontos a működéshez, a fő foton-hullámhossz, amit elnyelnek, az infravörös tartományba esik. Ezért van az is, hogy a napelemeket csak kis mértékben befolyásolja a felhőréteg. Az egyes anyagoknál különböző potenciálkülönbség tud kialakulni a dióda két vége között. Ezt jól összefoglalják a 23. ábrán, melyet érdemes összehasonlítani a dolgozat elején látható teljes napspektrumot megmutató ábrával. Emellett a különböző anyagok más-más mértékben képesek a beérkező fotont abszorbeálni, vagy reflektálni [1,3,18].



22. ábra - Modulrendszerek effektivitási mutatói [24]



23. ábra - Energiaoptimum a hullámhossz függvényében [4]

Az aktív réteg tulajdonságai könnyen módosíthatók, például antireflex réteggel, vagy hátoldali reflektorral. Ezek természetesen már bevett szokások a gyártásban, de minden ilyen plusz vagy hozzáadott technológia egyenes arányban növeli a bonyolultságot és exponenciálisan növeli a költséget. Könnyen kiszámolható az is, hogy egy napelem

cellának milyen maximális hatékonysága lehet ezen információk ismeretében. A 22. ábrán látszik igazán, hogy miért is olyan elterjedtek a szilícium alapú napelemek, melyek megfelelő szerkezet kialakítás esetén az egyik legmagasabb hatékonysági mutatóval rendelkeznek. Miután sikeresen összefoglaltuk a napelemek fajtáit és azok működését, bemutatom a vizsgálati módszereket kész napelemekre és TCO rétegekre [3,4,11,15,18,24].

4. Vizsgálati módszerek bemutatása

A vékonyréteg-napelemek rétegszerkezetének mélységi feltárását mélységprofil-analízissel végeztem. A mélységprofil-analízis felületfizikai módszereken alapul: valamivel besugározzuk a minta felületét és a kilépő részecskék analiziséből következtetünk az anyag szerkezetére. Megkülönböztetünk roncsolásos és roncsolásmentes módszereket. Roncsolásos az eljárás, ha az anyag szerkezete a vizsgálat alatt megváltozik, míg roncsolásmentes esetben változatlan marad. A roncsolásmentes eljárásokban a minta felületének besugárzását elektron- vagy foton-nyalábbal végezzük. A roncsolásmentes eljárás ideális vizsgálati módszernek tűnik, mivel az anyag felületén nem okoz visszafordíthatatlan változásokat. Probléma akkor van, ha néhány nm-nél vastagabb felületet kívánunk vizsgálni. Márpedig az esetek többségében erről van szó. Elektron vagy foton besugárzás esetén a felületről távozó részecskék is elektronok vagy fotonok. A kérdés az, hogy a kilépő elektronok az anyag milyen mélységében keletkeztek. Azt a legnagyobb mélységet, ahonnan egy gerjesztett elektron még el tudja hagyni az anyagot, információs mélységnek hívjuk. Vagyis a vizsgált felületi réteg vastagságát az információs mélység értéke határozza meg, ami a legtöbb esetben néhány nanométer. A gyakorlatban azonban ennél jóval vastagabb rétegeket kell analizálni. Ez viszont már roncsolásos módszer alkalmazását igényli. Például a már megvizsgált felületi réteget porlasztással eltávolítjuk a felületről, majd a visszamaradt felületet tanulmányozzuk. De lehet azt az eljárást is választani, hogy porlasztás közben detektáljuk a kilépő részecskéket, ill. vizsgáljuk a felületet [25,26].

Napelemek esetében a vizsgált minták rétegvastagsága relatív módon nagy volt, 1-2 μm , ezért a mélységprofil-analízist csak roncsolásos módszerrel lehetett elvégezni, azaz a felületi atomi rétegek folyamatos eltávolítása mellett vizsgáltuk a leporlasztott részek elemösszetételét. A berendezés, amivel felületi rétegek kémiai elemösszetételét lehet nagy pontossággal vizsgálni a mélység függvényében, a szekunder semleges részecske tömegspektrométer (angol nevének rövidítésének megfelelően SNMS). A berendezésben a vizsgálandó mintadarab felületét nemesgáz ionokkal bombázzuk, majd a bombázás hatására a vizsgált anyagból kilépő semleges töltésállapotú részecskéket utólagos ionizáció és tömegspektrométer segítségével analizáljuk [23,25]. A berendezés alkalmas mélységi koncentráció-eloszlás meghatározására akár 1 nm-es feloldással, ill. különböző

anyagok elemösszetételének ppm érzékenységgel történő vizsgálatára. A mélység feltárásához szükséges felületi atomi rétegek folyamatos eltávolítása nemesgáz ionnyaláb porlasztással történt.

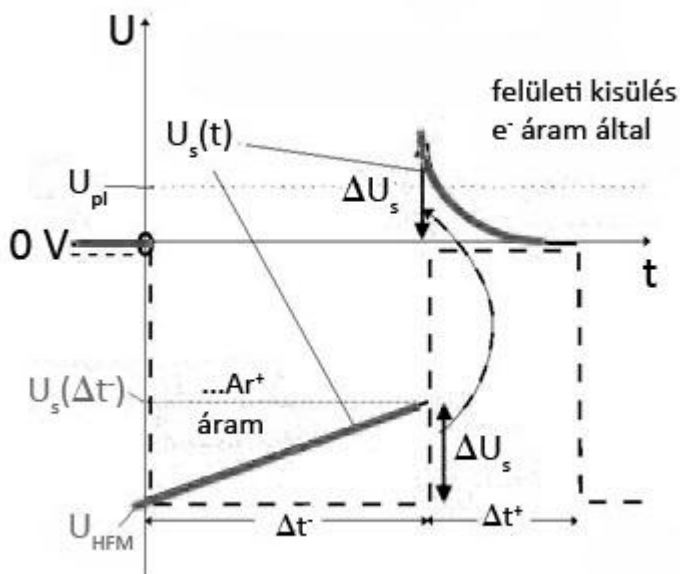


24. ábra - SNMS berendezést bemutató fénykép

Az SNMS berendezésben kisnyomású, rádiófrekvenciával gerjesztett nemesgáz plazmát használtunk a porlasztásra és az utólagos ionizációra. A plazmából kivont és ~ 350 eV energiára felgyorsított ionnyalábbal bombáztuk a minták felületét, váltakozó feszültségű üzemmódban, a felületi töltésfelszaporodást elkerülése érdekében. A bombázó ionnyalábot a plazma potenciálja, a földpotenciálon levő apertúra, és a minta felületére adott feszültség által kialakított elektromos tér alkalmazásával olyan módon sikerült kivonni a plazma térből, hogy a nyaláb laterális energia-eloszlása lehetővé teszi a nanométeres mélységi feloldást 6-8 mm átmérőjű kör alakú felületen is. A mérendő jelet (a minta felületéről elporlasztott kémiai elemeket) a vákuumtér maradékgáz komponenseitől egy energia-diszperzív ionoptikával különböztettük meg, majd egy kvadrupól típusú tömegspektrométerrel határoztuk meg a tömegszámot. Az analizálható felület maximális átmérője 14 mm volt [27,28].

A váltakozó feszültséggel történő üzemmódban (HFM) a minta felületére négyszögfeszültséget kapcsolunk, ahogy azt a 25. ábra mutatja. Amikor a minta negatív feszültségen van, a plazma gáz pozitív ionjai (pl. Ar^+ ionok) becsapódnak a felületbe a felületre kapcsolt feszültség által meghatározott kinetikus energiával. Szigetelő minta esetében a felületen a pozitív töltések felszaporodnak, így a bombázó

áram intenzitása és energiaeloszlása megváltozik. Azonban, a pozitív feszültségű időablak után alkalmazva egy nullafeszültségű időablakot, a felületen felszaporodott pozitív töltések semlegesítődnek a plazma elektronjai által [29,30].



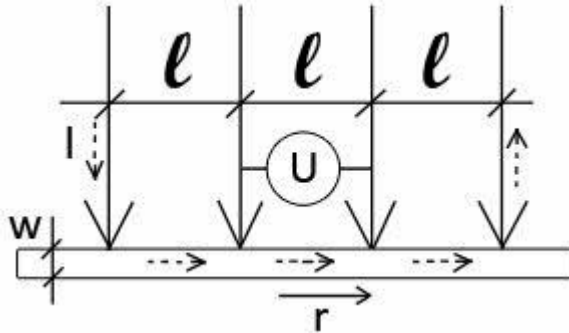
25. ábra - HFM üzemmódban az áram és feszültség időbeli változása

Nagyfelbontású felületi morfológiai vizsgálatokhoz és nagyobb mélységű elemeloszlás meghatározásához energia-diszperzív Röntgen-analizátorral (EDX) felszerelt pásztázó elektronmikroszkópot használtunk. A vizsgált felületek felületi érdességének a meghatározására, ill. a porlasztás eredményeként keletkezett kráter mélységének és alakjának a meghatározásra pedig egy AMBIOS XP-1 típusú profilométert.

Az általam gyártott rétegek minősítésére szolgált egy Shimadzu UV-3600 típusú, kétsugaras optikai spektrofotométer, amely 250 és 2000 nm tartományban mér. Ezzel az eszközzel minősítettem, hogy az általam készített TCO rétegek optikailag milyen áteresztő képességgel rendelkeznek. A minták mérése előtt minden esetben vizsgáltuk a hordozó áteresztőképességét is. Ez a mérés szolgáltatta az alapvonalat [31,32,33].

A másik általam használt, egyedileg épített berendezés, a négytűs ellenállásmérő volt. Ezeket a méréseket aranyozott fejű rugós

kontaktusokkal felszerelt mérőfejjel végeztem, melyet egy 6,5 digitos feloldású multiméterhez csatlakoztattam. Ez a megoldás biztosította számunkra az egyenletes nyomóerő és az azonos mérőpont távolságok alkalmazását a különböző minták esetében.



26. ábra - 4 tús mérő rendszer sematikus kialakítása.[16]

Meg kell említeni, hogy az elrendezés alkalmazásakor bizonyos közelítéseket és elhanyagolást végeztem. Ez az elrendezés akkor használható, ha a hordozó ellenállása sokkal nagyobb, mint a vékonyréteg ellenállása. A mérés lényege, hogy a szélső tuskéken keresztül áramot (I) küldünk a filmbe, míg a középső kettőn mérjük a feszültséget (U). A geometriai elrendezésnek biztosítani kell, hogy $w \ll l$ legyen, ahol w a réteg vastagsága l pedig a kontaktusok közötti távolság. Ha ez telejésül, akkor igaz az alábbi állítás [16]:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \approx 4,53 \frac{U}{I} \dots\dots\dots(20)$$

ahol R_s rétegel ellenállás, U a mért feszültség, I pedig az átfolyó áram. A rétegvastagság és az ellenállás ismeretben meg tudjuk határozni a film fajlagos ellenállását, melyet most ρ -vel jelölünk.

$$\rho = R_s w \dots\dots\dots(21)$$

Ezen eszközök és közelítések segítségével vizsgáltam meg a cella struktúrákat és minősítetem a saját magam által készített rétegeket [16,21].

5. Saját eredményeim

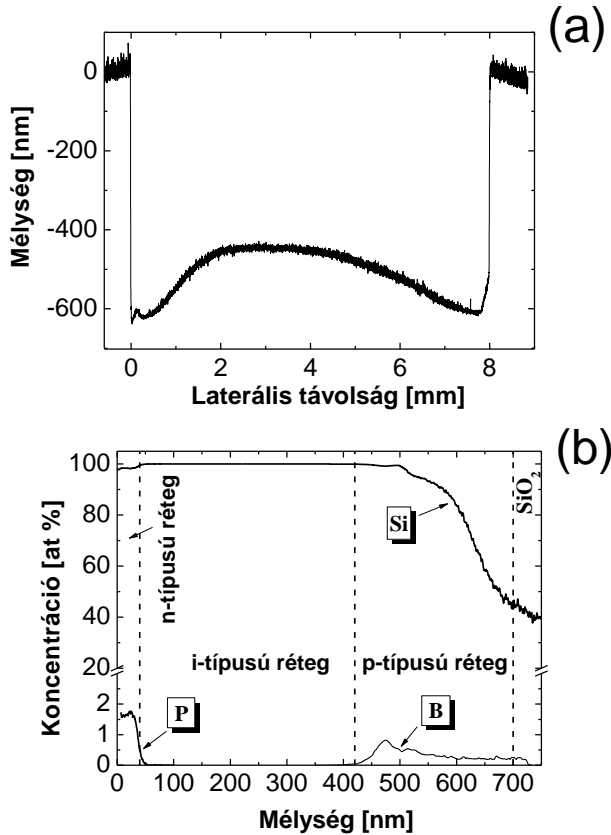
Az előző fejezetben összefoglaltuk a napelemek működését, megismertük a napelemek fajtáit. Jelen fejezetet a kereskedelemben kapható vékonyréteg napelemek szerkezetét feltáró és minősítő vizsgálati módszer ismertetésével kezdem, majd néhány példát mutatok a módszer alkalmazhatóságára. A következő fejezetekben pedig a TCO rétegek tanulmányozása terén elért eredményeimről számolok be.

5.1. Felületi töltésfelzaporodás problémája, kráter alakja

Annak ellenére, hogy az SNMS berendezésben a minták felületén kialakuló töltésfelzaporodás a váltakozó feszültségű üzemmódnak megfelelően ellentétes polaritással semlegesítésre kerül, bizonyos esetekben mégis tapasztaltuk a töltésfelzaporodás jelenségét [25,34,35]. Hatására a porlasztás laterális homogenitása megszűnt, a kráter alakja és ezáltal a mélységi feloldás is leromlott. Ezt a jelenséget tapasztaltuk, amikor hordozóként SiO_2 -t használtunk. Feladatomban volt, hogy erre az esetre is olyan eljárást dolgozzak ki, ami biztosítja a jó mélységi feloldást a rétegszerkezet feltárásához.

A napelem gyártás végleges technológiájában a hordozónak üvegnek kell lenni. Egyrészt az ár miatt, másrészt az optikai áteresztőképességet üveglap alkalmazásával lehet a legegyszerűbben biztosítani. Sőt, a napelem konverziós hatásfok növelése szempontjából a hordozó felületi durvaságának is nagyobbak kell lenni a szokásosnál. A durva felület viszont a mélységprofil-analízist nehezíti meg.[34] A technológia kidolgozásához és finomhangolásához szükséges volt előkísérletekre, továbbá a mélységprofil-analízis módszer kidolgozásának elősegítése céljából előmérésekre. Ezért napelem rétegszerkezeteket először SiO_2 lapkára készítettünk. (A rétegszerkezet elkészítésében nem vettem részt, az az NKTH projekt konzorcium ipari partnerének a feladata volt, az általuk kidolgozott technológia alapján történt. Feladatomban a rétegszerkezet minősítése volt.) A szilícium-dioxid szubsztrátok alkalmazásával a célunk az volt, hogy a felületi durvaság problémáját elkerüljük és az elkészített rétegszerkezet analízisére tudjunk összpontosítani. Az *n-i-p* rétegszerkezet plazmasegített kémiai gáz leválasztással (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition –

PECVD) készült. Az n és p típusú rétegeket a szilícium bór (1%-os) és foszfor (2%-os) dópolásával hoztuk létre. Az n - i - p rétegszerkezet teljes vastagsága 500 nm volt, ami kb. fele/harmada egy valódi napelem rétegvastagságának. A dópolt rétegek vastagsága mind az n -típus, mind a p -típus esetében nominálisan 40 nm volt.

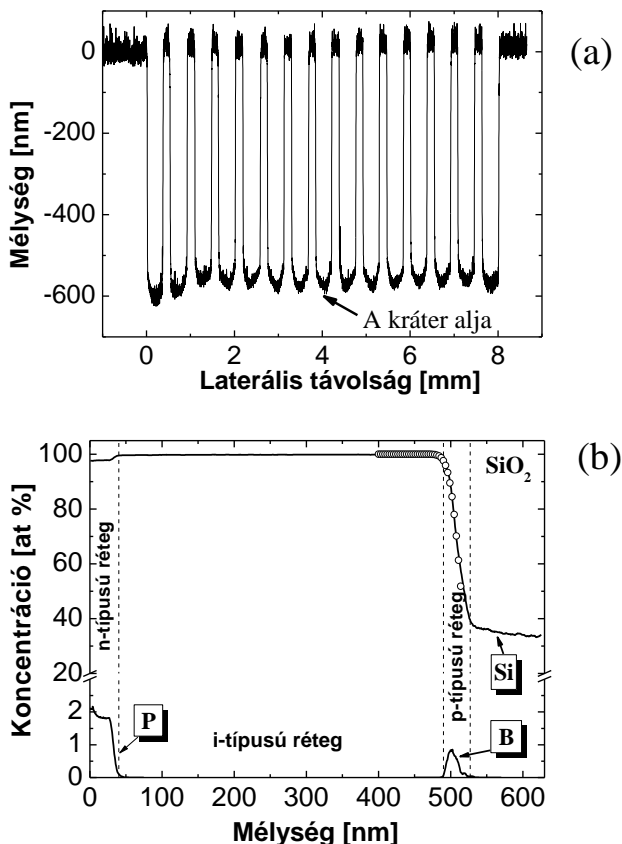


27. ábra - Fémrács nélküli porlasztás a.) kráter alakja; b.) mélységprofil kép

A mélységprofil-analízist porlasztással végeztük el 350 eV energiájú Ar ionnyalábot használva erre a célra. A porlasztási négyzetfeszültség 50 %-os kitöltésű tényezőjű 100 kHz frekvenciájú volt. Az analizált felületet egy 8 mm átmérőjű Ta maszkkal definiáltuk.

A mélységprofil-analízis elvégzése után azt tapasztaltuk, hogy a porlasztással kialakított kráter alakja nem ideális, ami a mélységi feloldás leromlását eredményezte (27.a ábra). A kráter alakja mutatja, hogy a kráter szélein (a kráter kör alakú volt) az ionmarás sebessége jóval nagyobb volt, mint a közepén. Ez a jelenség akkor fordul elő, ha a

töltésfelszaporodás miatt a bombázó részecskék nem érik el a felület egy részét, vagy csak jóval kisebb energiával. A töltésfelszaporodás a Ta maszk közepén alakult ki, így az ionmarás sebessége is a körfelület közepén csökkent le. Az általunk használt berendezésben a négyszögfeszültség által vezérelt ionbombázásos módszert pontosan a töltésfelszaporodás elkerülésére céljából alkalmaztuk, azonban látható módon ez a megoldás sem segített teljes mértékben. Vagyis a porlasztás nagyfrekvenciás üzemmódja sem tudta megakadályozni tökéletesen a töltésfelszaporodást. A felületi töltésfelszaporodás pedig a kisenergiás ionnyaláb vizsgálati módszert megnehezíti. A jelenség nem ismeretlen, az elektronmikroszkópiában is létezik hasonló jelenség. A probléma kiküszöbölésére egy fémrácsot fektetnek a felületre, ami meggátolja a felületi töltés felszaporodását. Ezért mi is a mikroszkóptechnikában gyakran használt és már jól bevált fémrácsot alkalmaztuk. Egymástól 35 μm távolságra levő, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ nyitott felületű réz ráccsal fedtük be a minta felületét és végeztük el a méréseket. A javulás jelentős volt. A mérés végén a kráter alja egy jó minőségű síkot alkotott (28. ábra). A 28.b ábrán jól látható, hogy a nominális rétegvastagságokat visszakaptuk, és a tervezett dópolási koncentrációkat sikerült magvalósítanunk, ami a leendő technológia szempontjából egy kulcskérdés volt.



28. ábra - Fémráccsal történt porlasztás; a.) kráter alakzat b.) mélység profil kép

Fémrács alkalmazása esetén természetesen az oldalfal és a kráter alja közti felületarány megváltozik és megnő az oldalfalhatás. Esetünkben azonban a dópolt réteg vastagsága csak 40 nm, ezért a tényleges oldalfalhatás változás nagyon kicsi, mivel 40 nm a teljes falmagasság mindössze 8 %-a. A dolgozatomban külön nem említem, hogy mely minták analizésénél alkalmaztuk ezt az eljárást. Szükség esetén, a jó mélységi feloldás elérése céljából, mindig fémráccson keresztül végeztük a felület porlasztását.

1. tézispont: A vékonyfilm-napelemek rétegszerkezetének mélységi feltárását mélységprofil-analízissel végeztem másodlagos semleges részecske tömegspektrométer (SNMS) segítségével. A napelemek

belső szerkezete mindig tartalmaz elektromosan rossz vezető réteget, amely megnehezíti a nagyfeloldású mélységprofil-analízist a felületen kialakuló töltésfelszaporodás miatt. Bár az SNMS elrendezésben a váltakozó feszültségű üzemmód (HFM) megoldást jelenthet a felületi töltésfelszaporodás elkerülésére, bizonyos esetekben a HFM alkalmazása mellett is tapasztaltam a töltésfelszaporodás jelenségét. Hatására a porlasztás laterális homogenitása megszűnt, a kráter alakja és ezáltal a mélységi feloldás leromlott. Ezért a nagyfeloldású mélységprofil-elemzések megvalósítása céljából kidolgoztam egy eljárást hogy, hogyan lehet megakadályozni a felületi töltés felszaporodását elektromosan szigetelő rétegszerkezetek vizsgálatakor is [A1,A4,A5,A7,P1,P2,P3].

5.2. Kereskedelemben kapható vékonyréteg napelemek rétegszerkezetének a feltárása

A napelem-cellák hatásfokának növelése érdekében egyre újabb és bonyolultabb szerkezetekkel kísérleteznek vállalati és kutatóintézeti laboratóriumokban. Az általunk végzett mélységi elemzés vizsgálatainak célja éppen az volt, hogy az eredményeinket felhasználva segítsük elő egy jó hatásfokkal rendelkező napelem-cella kifejlesztését, azaz egy olyan vékonyréteg szerkezet kialakítását, mely a beeső napfényből a lehető legtöbb elektromos energiát képes előállítani. Kiindulásként kereskedelmi forgalomban kapható két különböző gyártótól vásárolt napelemtáblát vizsgáltunk meg.

A két cella típus hasonló technológiával készült és hasonló elektromos teljesítménnyel rendelkezett. A megvizsgált napelemtáblák adatai az 1. táblázatban találhatóak. Célunk az volt, hogy olyan eljárást dolgozzunk ki, melyek a szokásosan alkalmazott minősítési ellenőrzési módszereket kiegészítik [36,37,38]. A mérések megkezdése előtt az egyik legfontosabb feladatunk a mintavételezés megoldása volt. Célul tűztük ki a rétegszerkezet táblán belüli homogenitásának az ellenőrzését is. A napelemtáblák különleges szerkezete miatt ez nem volt egyszerű feladat. A BS40 és QS55DGU típusú napelemek aktív rétegei 4 mm vastag üvegtábla hordozóra vannak elkészítve, melyeket egy műanyag réteg (EVA) és egy másik üvegréteg véd a környezeti hatások ellen. Ez a kettős védőréteg rendkívül stabil mechanikai zárást biztosít, de egyúttal a vizsgálatok elvégzését is megnehezíti. A védőréteg eltávolítását kémiai módszerekkel és oldószerek alkalmazásával nem tudtuk megoldani, és csak többszöri próbálkozás után, mechanikai úton sikerült. Speciális

mechanikai körfűrészsel tudunk megfelelő méretű (~2 cm átmérőjű) korongokat kivágni a panelekből. A következő lépés a korongokat alkotó két üveglap szétválasztása volt, oly módon, hogy az aktív réteg ne sérüljön. A feladatot egy gyors hőszokk alkalmazásával oldottuk meg, ami elegendő a ragasztó fellazulásához, de nem teszi tönkre az aktív réteget.

1. táblázat - Vizsgált típusok fő tulajdonságai

Típus	BS40	QS55DGU
Maximális teljesítmény	40 W	55 W
Maximális kimenő áram	2 A	0,94 A
Maximális rendszer feszültség	600 V	1 kV
Nyitott feszültség	62,2 V	74,1 V
Rövidzár terhelési áram	1,14 A	1,23 A

Az eredményt az 29. és 30. ábrák mutatják. Az 29. ábra azt is mutatja, hogy a panel hátoldalán védőréteggént funkcionáló üveglap teljesen összeropedt állapotban van. Ennek oka a napelemeknél használatos edzett üveg, amely a gyémántfejjel történő vágás következtében fellépő mechanikai hatás eredményeként széttörik. Ugyanakkor, az üveglemezek között található nagy szakítószilárdságú EVA fóliának köszönhetően a teljes napelem tábla még ezután is egyben maradt, így a vizsgálatokhoz szükséges mintavételezést biztonsággal el tudtuk végezni.

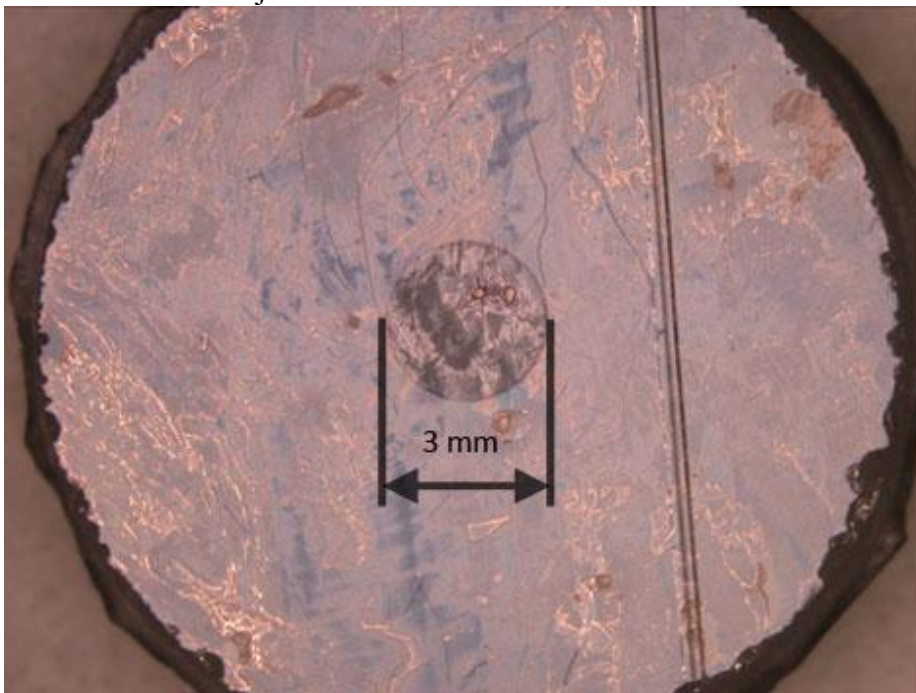


29. ábra - Napelem tábla mintavételezés után



30. ábra - Kivágott minták

Az ily módon elkészített mintadarabok felületén található aktív réteget megvizsgáltuk mind elektronmikroszkóppal, mind mélységprofil-analízissel. A mintadarab vizsgált területét mutatja a 32. ábra közepén látható 3 mm átmérőjű folt.



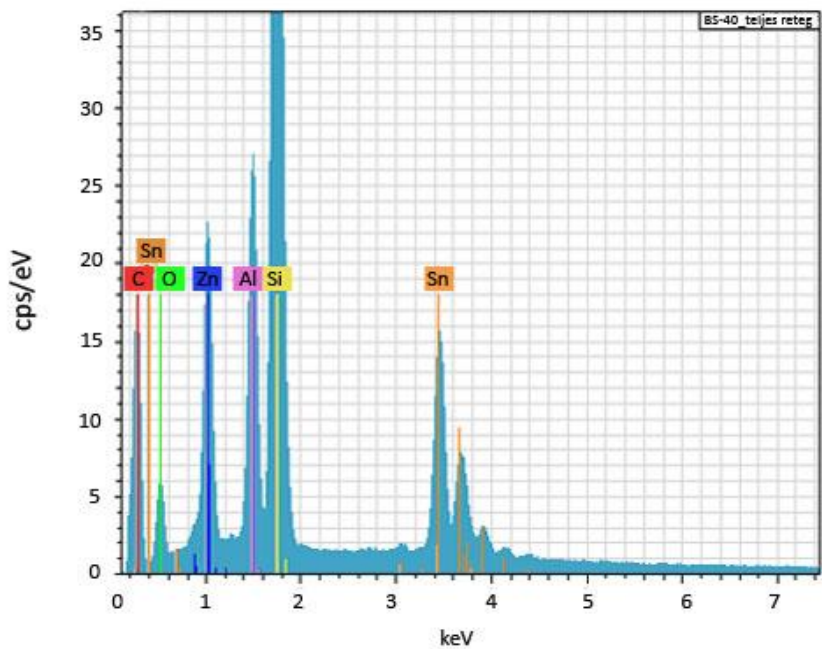
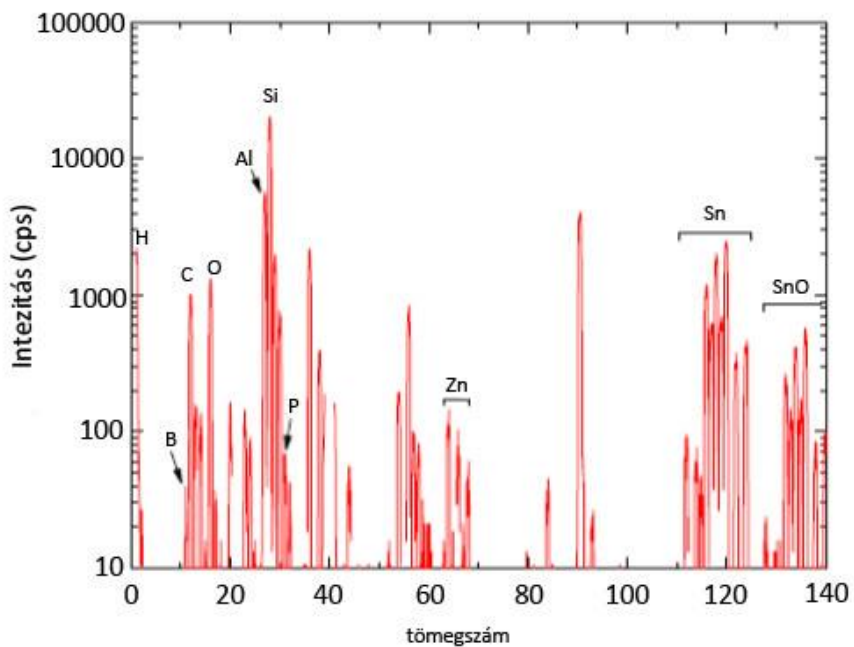
31. ábra - A napelem táblából kivágott mintadarab vizsgált területe. Jól látható a képen a felületről el nem távolított EVA réteg maradványok (fényes felületrészek), valamint a lézervágás nyoma.

A napelem cellából kivágott egyik mintának a törött felületrészen elektronmikroszkóppal megvizsgáltuk a rétegszerkezetet és EDX-el meghatároztuk a napelem aktív rétegének, mélységi eloszlás nélküli elemösszetételét. A 33. ábra mutatja a feltárt rétegszerkezetet.



32. ábra - Elektronmikroszkóp felvétel a napelem cella rétegszerkezetéről

A mélyégi elemeloszlások feltérképezése előtt mindenképpen szükség volt a rétegben előforduló elemek meghatározására. Ehhez tömegspektrométeres méréssel a teljes periódusos rendszer elemeit végignéztük és megállapítottuk, hogy a rétegben H, B, C, O, Al, Si, P, Zn és Sn elemek találhatóak. A következő ábra (34. ábra) mutatja az elektronmikroszkóppal és SNMS-el készített elemösszetételeket. Érzékenység hiánya miatt elektronmikroszkóppal nem tudtuk detektálni a bórt és foszfort, melyek a szilícium réteg dópoló elemei. Mivel az energiadiszperzív röntgenanalízis (EDX) során kémiai állapot kimutatására nincs lehetőség, így az SnO rétegből az ón és az oxigén csúcsai külön-külön jelennek meg a spektrumban [39].

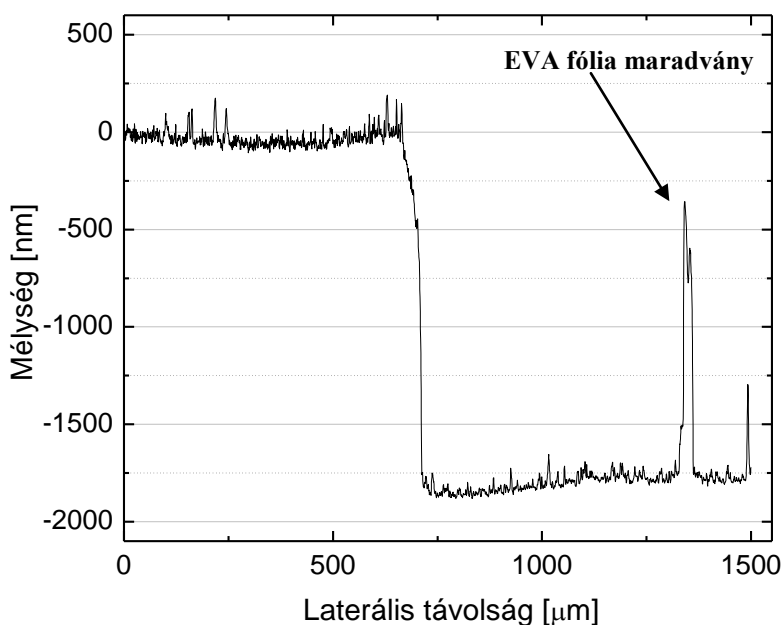


33. ábra - EDAX és SNMS mérések összehasonlítása

5.2.1. Mélységprofil-analízis eredmények

BS40 minta

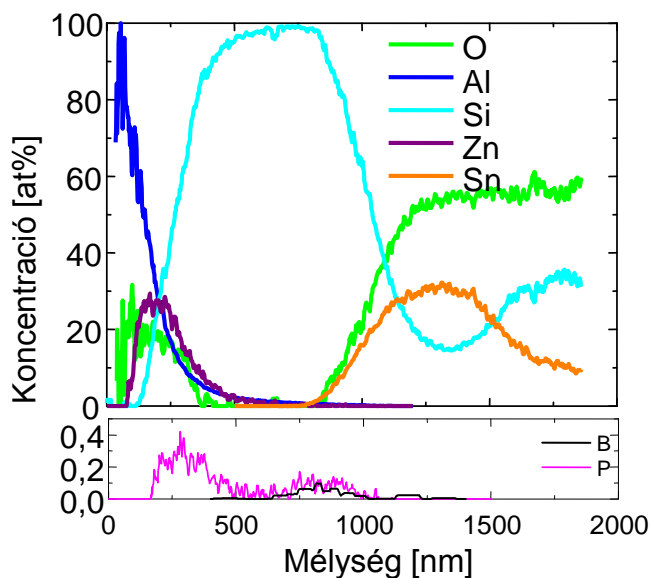
A porlasztás után a minta felületén visszamaradó kráter alakját és mélységét minden esetben megmértük. A 34. ábra egy ilyen krátert mutat. Jól látható, hogy a kráter széle 'sarkos', vagyis a mérés alatt a rossz kráterminőséget jellemző speciális bemaródás a széleken nem alakult ki, köszönhetően az előző fejezetben ismertetett mérési módszer alkalmazásának. Az is látható, hogy az EVA fólia eltávolítása nem volt tökéletes, emiatt a felülete rendkívül durvának tűnik.



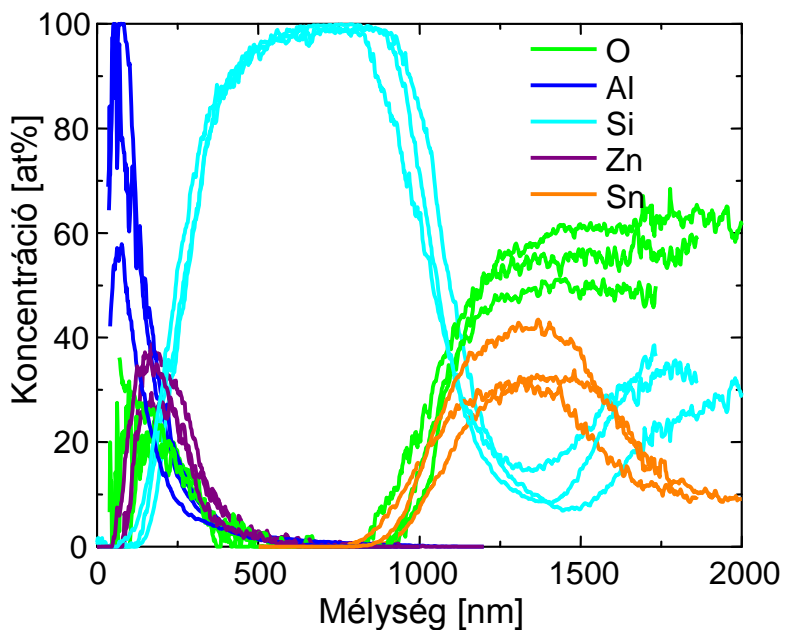
34. ábra - Porlasztással előidézett kráter alakja a BS40 minta felületén

A BS40 típusú napelem cella rétegszerkezetét mutatják a következő ábrák (35. és 36. ábrák). Alumínium reflektáló réteg alatt ZnO TCO réteg, majd ezalatt az $n-i-p$ aktív rétegszerkezet (n = foszforral dópolt szilícium réteg, i = intrinsic szilícium réteg, p = bórral dópolt szilícium réteg), amit a hordozó felületén levő SnO TCO réteg követ. Az elkészített napelem táblán belül a cella homogenitását mutatja a 36. ábra, amelyen a tábla egymástól távol eső pontjairól vett minták rétegszerkezetét ábráztuk. Látható, hogy a CVD kamrában a gázok eloszlása a leválasztás alatt homogén volt, ezért a tábla szerkezeti

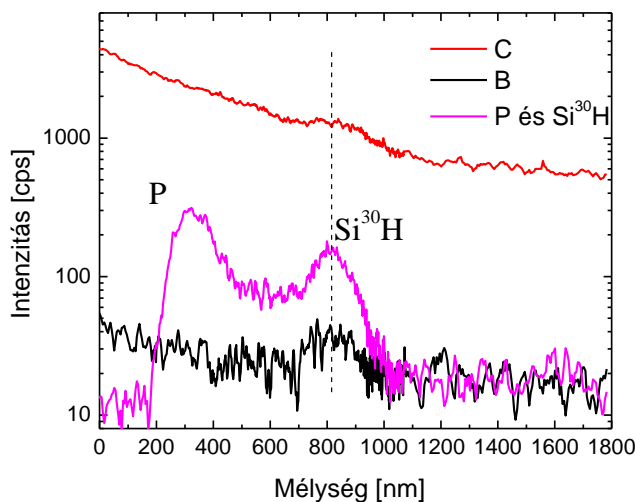
minősége is kiváló lett. Szeretném felhívni a figyelmet arra is, hogy a bór dópolás helyén úgy tűnik megnőtt a foszfor koncentrációja is (35. ábra). Ha ez így lenne, a napelem működési hatásfoka jelentősen lecsökkenne. A bórral együtt nem a foszfor koncentrációja nőtt meg, csak a 31-es tömegszámú vegyületek koncentrációja, amelyek jelen esetben szilícium hidridek. Ezek a következők lehetnek: $M(\text{Si}_{28}\text{H}_3) \equiv M(\text{Si}_{29}\text{H}_2) \equiv M(\text{Si}_{30}\text{H}) \equiv M(\text{P}) \equiv 31$, ami a CVD folyamat zavaró kísérő jelensége, ugyanakkor jelenléte a rétegszerkezetben a napelem működését nem befolyásolja. A bór dópolást trimethylborane $[\text{B}(\text{CH}_3)_3]$ gázzal végezték és a gáz bomlása során felszabaduló 9 db extra hidrogén épült be a kristályszerkezetbe. A 37. ábrán szemléltetjük ezt a jelenséget [36,39].



35. ábra - BS40 típusú napelem cella rétegszerkezete.



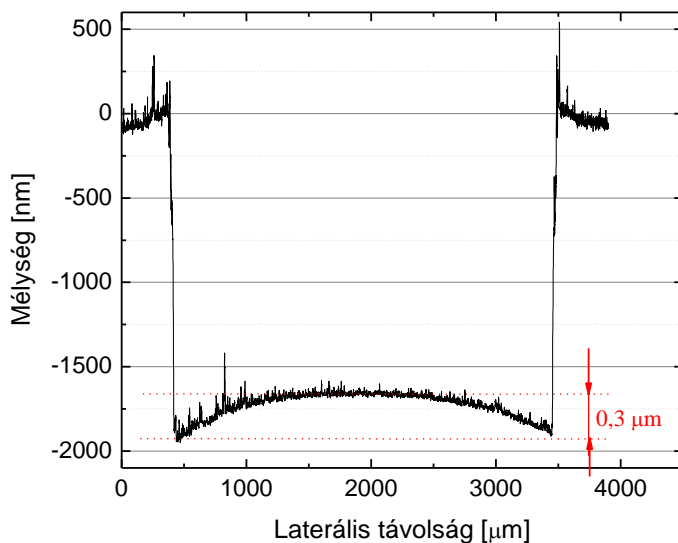
36. ábra - BS40 típusú napelem cella rétegszerkezete a napelemtábla 3 különböző pontján mérve.



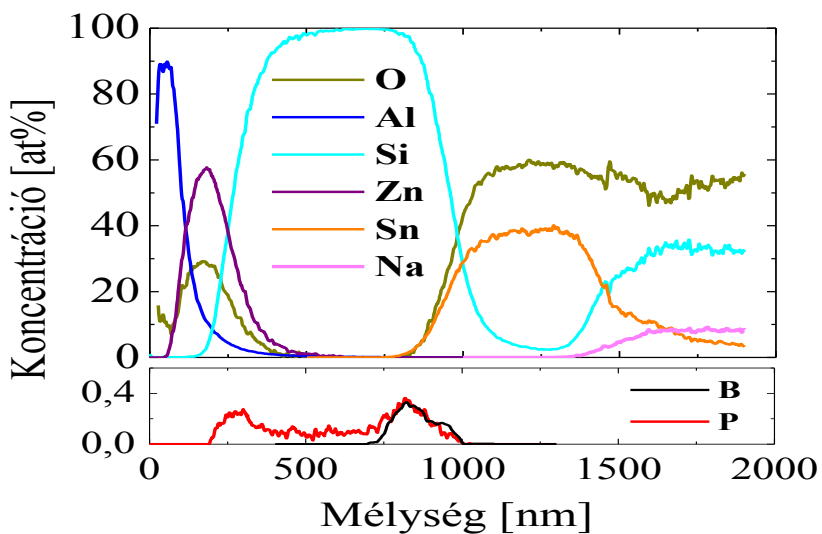
37. ábra - A CVD folyamatban a bór prekursorból (trimethylborane) történő szilícium hidridek leválasztódása. 800 nm mélységben legnagyobb valószínűséggel a Si³⁰H molekulákat detektáljuk.

QS55DGU minta

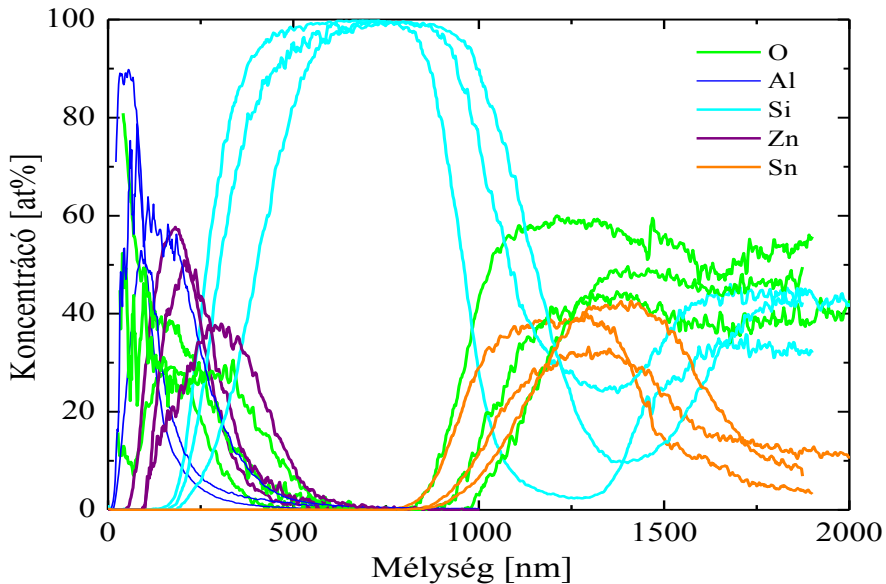
Ezen a napelemtáblán is ugyanazokat a méréseket végeztük el, amelyeket az előbbi próbadarabon. A 38. ábra a porlasztás utáni kráter alakot mutatja, míg 39. és 40. ábrák a napelem cella rétegszerkezetének mélységi profiljait.



38. ábra - Porlasztással előidézett kráter alakja a QS55DGU minta felületén



39. ábra - QS55DGU típusú napelem cella rétegszerkezete. A foszfor jel intenzitása a bór helyén ebben a típusban is megnőtt.



40. ábra - QS55DGU típusú napelem cella rétegszerkezete a tábla több pontján mérve

Megállapíthatjuk, hogy bár két különböző gyártótól származnak a próbadarabok, a szerkezetük lényegében azonos. A rétegszerkezet feltárásából megállapítható az egyediségük is. Látható, hogy a BS40 típusnál a gyártástechnológiai szigorot jobban betartották, a táblán belül a homogenitás jóval nagyobb. Azt is látjuk, hogy a gyártók a költségek csökkentése miatt lényegében csak egy diódájú napelem rétegszerkezetet készítenek. Ezért van az, hogy a működésüket jellemző makroszkópikus paraméterek is lényegében azonosak a két termék esetében [34,35]. A 38. ábra szerint a QS55DGU minta esetében is érdemes lett volna a mérést végrehajtani a réz rácsos elrendezésben, mivel a kráter alján már kialakult egy 300 nm magasságú görbület.

2. tézispont: A napelem cellák hatásfokának növelése érdekében egyre újabb és bonyolultabb szerkezetekkel kísérleteznek a laboratóriumokban. Kereskedelmi forgalomban levő napelem táblákon végzett mélységi elemalanízis vizsgálatokkal a céloom kettős volt. Egyrészt, az eredményeiket felhasználva segítem elő jó hatásfokkal rendelkező napelemek kifejlesztését, másrészt a már kereskedelemben kapható napelem panelek minősítését végezzem el a rétegszerkezetük feltárása segítségével. Kereskedelmi forgalomban

kapható két különböző gyártótól vásárolt napelemtáblát vizsgáltam, a belső szerkezetüket pontosan feltártam és megállapítottam, hogy mélységprofil-analízissel a gyártástechnológiájuk és ezen keresztül a gyártójuk pontosan azonosíthatók. Az elért eredmény a napelemek minősítését segíti elő, ami ipari és kereskedelmi szempontból rendkívül fontos [A1,A6,P1].

5.3. Porlasztásos minták készítése és vizsgálata.

Minden típusú napelem működéséhez elengedhetetlenül hozzátartozik egy olyan vékonyréteg, mely átengedi a fényt és egyúttal az elektromos vezetőképessége is nagyon jó. Ezt a réteget az angol nevéből TCO rétegnek (Transparent Conductive Oxide layer) nevezzük. Feladatuk a fény áteresztése és a megtermelt elektromos energiának a napelemből való elvezetése. Egy vékony oxidréteg csaknem teljes mértékben átengedi a beeső fényt, de dőpolás nélkül elektromosan szigetelő. Ezért TCO réteggént csak dőpolt formában alkalmazható. A gyakorlatban általában két típusú TCO réteget alkalmaznak, dőpolt ónoxid és cinkoxid réteget. A napelem-iparban ma már elterjedtebben használnak alumíniummal dőpolt ZnO oxidréteget a korábban használatos SnO réteggel szemben. Kutatásaimat is ebbe az irányba hajtottam végre [40].

5.3.1. ZnO réteg készítése magnetronos porlasztással

Elsődlegesen az ATOMKI anyagtudományi laboratóriumában található porlasztó berendezés segítségével kezdtem előállítani mintákat. Magnetronos porlasztással kereskedelemben kapható targetből készítettem mintákat. A target összetétele 98 wt% (tömeg százalék) cinkoxid volt és 2 wt% alumíniumoxid. A porlasztást hagyományos egyenáramú porlasztóval változtatható hőmérsékletű hordozóra végeztem. A minták leválasztása során három paramétert változtattam, miközben vizsgáltam, hogyan befolyásolja a réteg tulajdonságait. Ez a három paraméter: a minta leválasztási hőmérséklete, a porlasztás során hozzáadott oxigén mennyisége, és a porlasztási teljesítmény volt. A mintakészítési folyamat azzal kezdődött, hogy a normál soda-lime üveget alaposan megtisztítottam alkohollal, majd ion cserélt vízzel, és végül alaposan megszáritottam. Ezután került a minta a fűthető mintatartóba és így raktam be a vákuumrendszerbe. A vákuumrendszer a 41. ábrán látható. Két óra vákuumozás után kezdtem a mintát felfűteni a leválasztási hőmérsékletre, mely 200 °C-tól egészen 350 °C-ig terjedt. A

porlasztást ezután hajtottam végre, melyet különböző teljesítményeken, egy és öt százalék között változó oxigén tartalommal végeztem.



41. ábra - Porlasztó kamra

Minden egyes alkalommal a leválasztás megkezdése előtt kettő percre a targetet önmagában porlasztottam, hogy megtisztítsam a felületét az esetleges szennyeződésektől és a nem kívánt oxidoktól. A leválasztási paramétereket az egyes táblázatban szereplő határértékek között változtattam és kerestem a legjobb paraméterekkel rendelkező TCO réteget. A leválasztási időt természetesen ugyancsak változtattam, azért, hogy a rétegek vastagsága állandó legyen. A rétegek optikai tulajdonságai ezáltal sokkal egyértelműbben voltak összehasonlíthatóak. Természetesen így is volt némi ingadozás a rétegek vastagsága között, de törekedtem, hogy ez minimális legyen. A kísérletek során előre megtervezett módon végeztem kísérleteket az alábbi paraméterekkel.

2. táblázat - Porlasztási határértékek

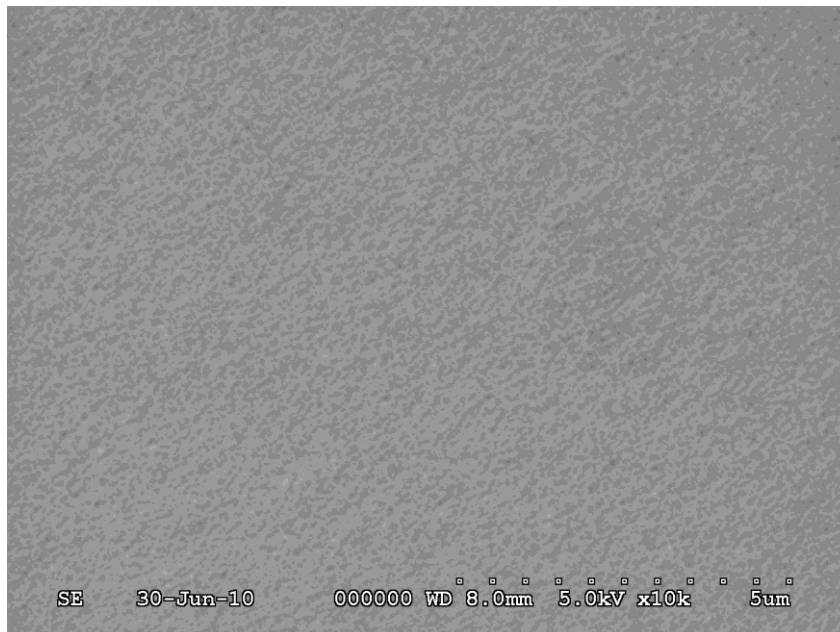
Porlasztási Telj. [W]	40	80	160	240	300
Oxigén tartalom [%]	0-10	5-10	5-15	5-15	5-15
Minta hőmérséklet C⁰	Szoba	160-300	160-300	0-300	160-300
Idő [perc]	30	15	7	3	1,5

A paraméterek megválasztása során tisztában voltam azzal, hogy az oxigén adagolását nem tudom finomabban végezni, ezért sajnos abból nem tudtam finomabb léptékű mintákat gyártani. A porlasztókamra akkori felszereltsége nem tette lehetővé, hogy ennél finomabb beállítást végezek. A mintagyártás kezdetén csak arra találtam utalást az irodalomban, hogy a hordozót magasabb hőmérsékleten kell tartani a porlasztás alatt, de a hőmérséklet értékét nem tudtam [16,41,42]. Csak miután elkezdtem a kísérleteket találtam utalást egy közleményben a megfelelő porlasztási hőmérsékletre, ami 280 °C környéke volt [40,41]. Méréseimmel természetesen leellenőriztem, hogy ténylegesen ez a hőmérséklet a legjobb. Az ellenállás és a vastagság mérést általában három-három alkalommal végeztem, majd átlagoltam [42,43]. A 2 táblázatban az átlagértékek vannak feltüntetve, a porlasztott réteg tulajdonságainál. A transzparencia esetében ugyancsak átlagérték van feltüntetve, nem egy aktuális maximum érték. A kísérletek során egyértelmű következtetést tudtam levonni, mely szerint a transzparencia javítása érdekében mindenképpen fontos a magasabb leválasztási hőmérséklet, továbbá a transzparencia nagyon szoros kapcsolatban van a réteg oxigén tartalmával is. Viszont látszik az is, hogy a növekvő oxigén tartalom káros hatással van az ellenállására. Tehát itt kompromisszumot kellett találni, hogy mind a két paraméterből a maximumot hozzuk ki.

3. táblázat - Porlasztással előállított minták paramétereit

	Előállítási paraméterek				Mért értékek		
	Por. Telj. [W]	Ar/O2 [%]	Hőmérséklet [C°]	Idő [perc]	Ellenállás R□ [Ω]	Transzparencia [%]	Vastagság [nm]
1	40	0	Szoba	30	∞	Tejüveg	301
2	40	5	Szoba	30	∞	Tejüveg javul	300
5	80	10	Szoba	15	∞	Tejüveg javul	273
8	40	5	160	30	2987	70	343
11	160	5	160	7	2950	70	391
15	80	5	250	15	243	85	304
17	240	5	250	3	155	86,7	415
18	160	0	280	7	24,7	72	400
21	160	5	280	7	10,2	87	378
22	160	10	280	7	20,7	89,6	374
25	240	5	280	3	8,3	85	429
28	240	10	280	3	25,9	89,5	401
32	160	5	280	15	6,8	88,2	808
33	80	5	300	15	267,2	85	399
36	160	5	300	7	201,3	83,2	403
38	240	5	300	3	192	84	432
42	300	5	280	1,5	25,3	72	403
44	300	10	280	1,5	43,3	65	415

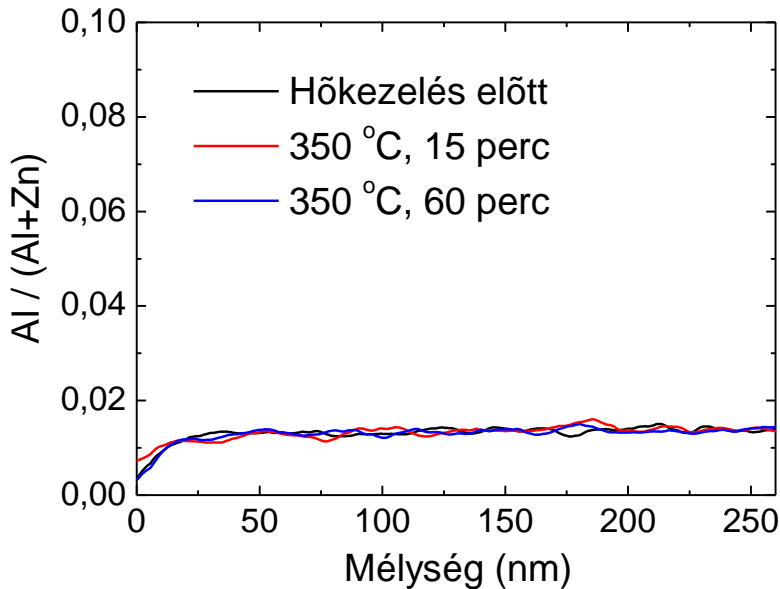
Az elvégzett mintakészítési folyamatokból sikerült három optimális recepturát kiválasztani. Végül ezek közül a 11-es és a 15-ös mintát választottam, mert bár a 13-as jobb eredményeket mutatott, de a 240 wattos porlasztási teljesítménnyel már nagyon a felső határon használtuk a porlasztó forrásunkat. Az egyik ilyen nagy teljesítményen végzett ismétlődő leválasztás alkalmával a targetünk el is pattant a nem megfelelő mértékű hűtés miatt. Tehát azért, hogy a továbbiakban ne sérüljön a target, vagy maga a porlasztó forrás, ezért az alacsonyabb teljesítményen történő porlasztási mintákból készítettem egy mintasorozatot a további kísérleteinkhez. A következő mérések során az is látható lesz, hogy anyagszerkezetileg és strukturálisan hogyan befolyásolta a hőmérséklet és a porlasztási teljesítmény a minták tulajdonságainak változását. Ezeket a vizsgálatokat SEM-mel végeztem (42.ábra). A minták szerkezete a hőmérséklet változásával elég jelentős mértékben módosult, és biztosra vehető, hogy ennek a következménye az optikai és elektromos tulajdonságainak a változása is [40,44,45,46].



42. ábra – A mintáról készített SEM felvétel egyenletes réteget mutat.

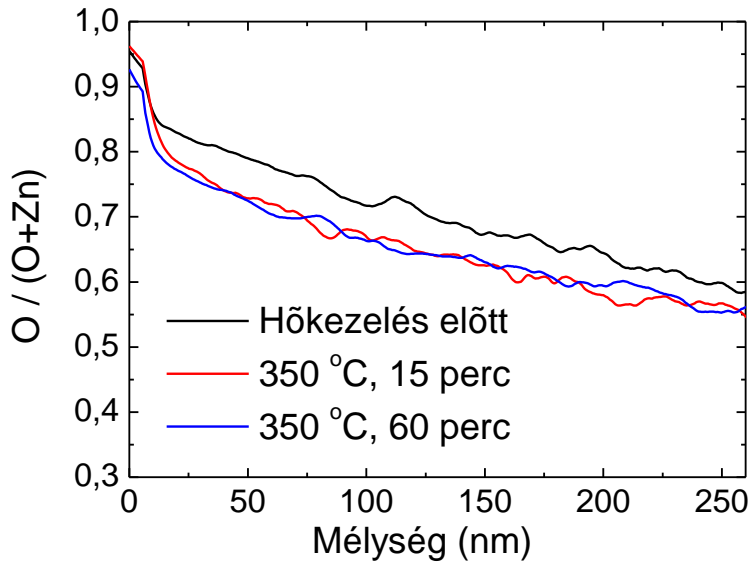
5.3.2. PVD-vel előállított ZnO TCO rétegek vizsgálata

Kutatási célokra előállítottunk PVD-vel (Physical Vapour Deposition, ami jelen esetben magnetronos porlasztásost jelent), és CVD-vel is TCO vékonyrétegeket, bár tisztában voltunk vele, hogy végső alkalmazásként csak a CVD módszer jöhet számításba. TCO rétegeként porlasztással alumíniummal dópolt ZnO rétegeket állítottunk elő üveghordozóra ZnO(Al) targetből. Az alumínium adalékolást a targetben 2 % koncentrációban előforduló alumíniumoxid vegyület biztosította. A 43. ábra mutatja az elkészült filmben az Al mélységi eloszlását és koncentrációját, mely a rétegek stabilitásának vizsgálata céljából elvégzett hőkezelés hatására jól láthatóan nem változott.

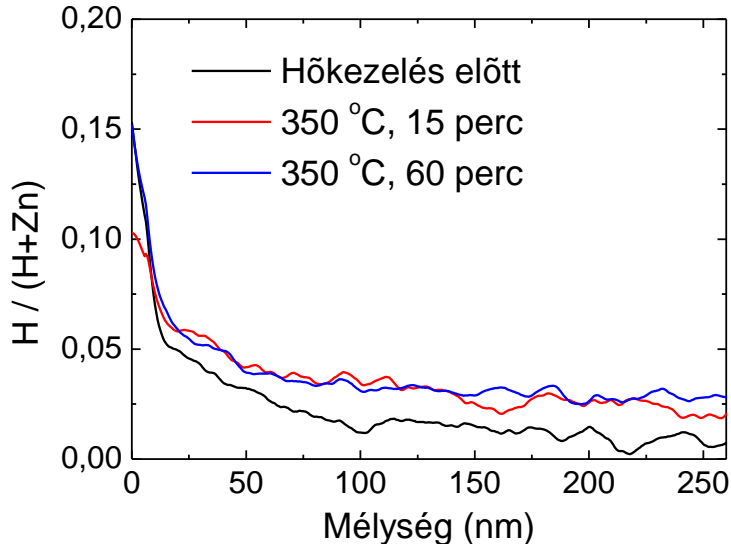


43. ábra - Porlasztással előállított ZnO filmben az Al mélységi eloszlása

Nem volt ilyen stabil az oxigén mélységi eloszlása és a koncentrációja. Megállapítható volt, hogy a gyártási folyamatban kialakult oxigén koncentráció a hőkezelés hatására változott. Az oxigén mélységi eloszlása sem volt egyenletes. A filmben, felületétől 250 nm mélységig, egyenletesen csökkent a koncentrációja. Rövid idejű hőkezelés hatására ez a gradiens ugyan nem változott, de változott a koncentráció nagysága. További hőkezelés már nem okozott változást az oxigén mélységi eloszlásában (44. ábra). Érdekes kérdés volt a film hidrogén tartalmának a vizsgálata. A hidrogén tartalom meghatározását nehezítette a vákuumrendszerben egyébként mindig jelen lévő jelentős hidrogén háttér. Kíváncsiak voltunk arra is, hogy vajon javul-e a film elektromos vezetőképessége hidrogén tartalmú közegben való hőkezelés hatására. Az irodalom szerint ugyanis a ZnO rétegben a szabad kötések hidrogén atomokkal való lekötése az elektromos vezetőképesség javulását eredményezi. Ezért 3 vv% (térfogat százalék) hidrogén gázt kevertünk argon gázhoz egy külön erre a célra épített vákuum kamrában, és a mintát 350 °C és 450 °C hőmérsékletre fűtöttük meghatározott ideig [41,45,46,47].



44. ábra - Porlasztással előállított ZnO filmben az oxigén mélységi eloszlása hőkezelés előtt és hőkezelések után.

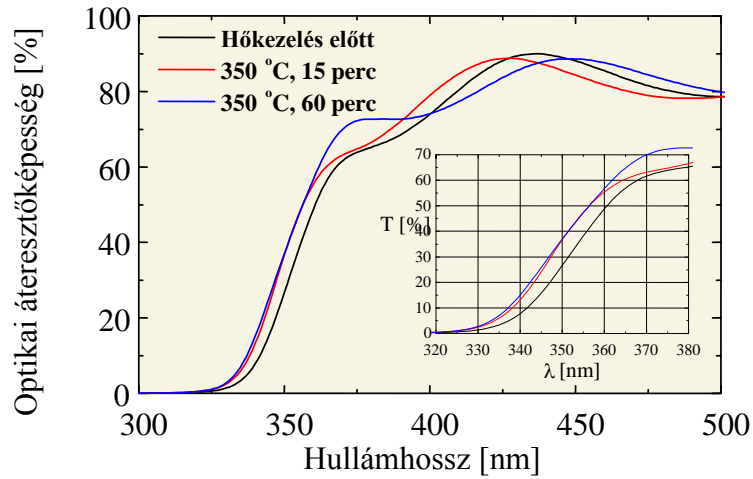


45. ábra - Porlasztással előállított ZnO filmben a hidrogén mélységi eloszlása hőkezelés előtt és hőkezelések után

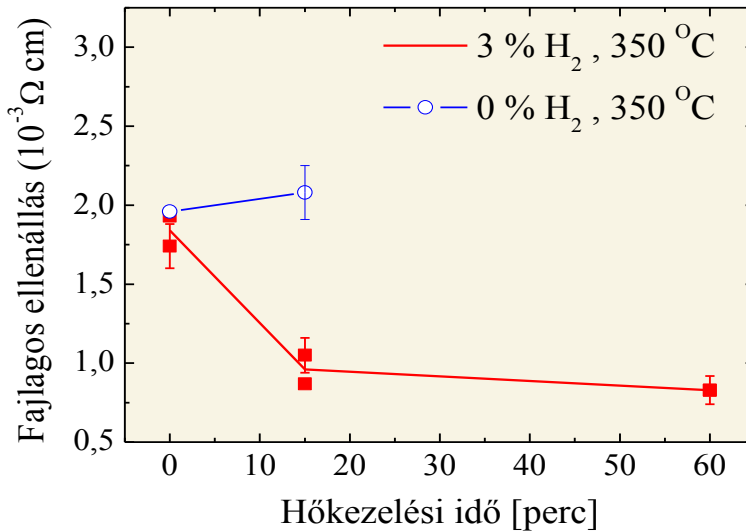
A 45. ábra mutatja a hőkezelések eredményét, melyből jól látszik, hogy a hidrogén koncentráció kismértékben ugyan, de nő a rétegen belül a hőkezelések hatására. Ez érthető, hiszen hidrogén tartalmú gázban

hőkezeltük a mintát. A változás már alacsony hőkezelési hőmérsékleten rövid idő alatt bekövetkezett, és a hőmérséklet növelésével, ill. a hőkezelési idő növelésével tovább már nem változott [48,49].

Az elemeloszlások mellett megmértük a filmek optikai áteresztőképességét és elektromos vezetőképességét is. Lényegében ez a két legfontosabb makroszkópikus paraméter, amely a napelem működése szempontjából meghatározó jelentőséggel bír. A film optikai áteresztőképessége javult a hidrogén koncentrációjának emelkedésével, amint ezt az optikai él-elnyelés is mutatja (46. ábrán a 320÷360 nm-es tartományt). Ugyanilyen változást észleltünk az elektromos vezetőképességben is (47. ábra). A kapott eredmények az irodalmi adatokkal teljesen összhangban voltak [42,50,51,52,53].



46. ábra - Porlasztással előállított ZnO film optikai átteresztőképességének a változása hidrogén tartalmú argon gázban történő hőkezelés hatására.



47. ábra - Porlasztással előállított ZnO film elektromos vezetőképességének a változása hidrogén tartalmú argon gázban történő hőkezelés hatására.

3. tézispont: 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 paraméterektől és utólagos hidrogén tartalmú argon gázban végrehajtott hőkezelés drasztikus változásokat eredményez mind az optikai, mind az elektromos paramétereiben. A film elektromos vezetőképessége és optikai áteresztőképessége javul a hidrogén koncentrációjának növekedésével, ami a film minőségének időbeli stabilitására is kedvezően hat [A5,A7,P3,P4,P5].

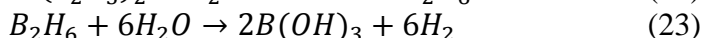
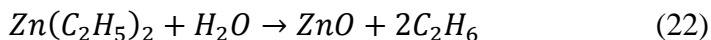
5.4. Kémiai eljárással készített minták vizsgálata

Ebben a fejezetben egy másik, a porlasztástól teljesen különböző rétegleválasztási módszerrel készített TCO rétegek előállításáról és minősítéséről számolok be.

5.4.1. ZnO réteg készítése CVD-vel

A kémiai leválasztás (CVD) technikája merőben eltér a fizikai folyamatokon alapuló filmkészítés technikáktól. A kémiai leválasztás során az egyik legfontosabb követelmény, hogy előre megtervezett helyen lépjenek reakcióba a gázok és gőzök. A prekursorok (a filmkészítéshez használt anyagokat) vagy közvetlenül gáznemű állapotban, vagy pedig folyadékból elpárologtatva kerülnek a reakciótérbe. A prekursorok szállítása csővezeték rendszerben történik, ahol ügyelni kell a konstans nyomásra és hőmérsékletre. Elsőre valószínű, hogy összetettnek és bonyolultnak tűnik az eljárás, de igazából egy megfelelő kiépítés után ezek a paraméterek minden gond nélkül könnyen kézben tarthatók. Sokkal inkább arra kell figyelniük, hogy milyen a környezet a reakciótérben, mert végső soron az ottani áramlás viszonyok határozzák meg, hogy a közeg hova jut el. A hirtelen bekövetkező nyomásváltozások hatására kicsapódhat az anyag, vagy akár nemkivánt kémiai reakciók, elsősorban bomlási folyamatok, játszódhatnak le. Tehát nem tudunk egy olyan általános CVD kamra belsőt építeni, ami minden gázra és anyagra optimális. Tervezéskor oda kell figyelniük, hogy a gázterelők fűthetők, vagy éppen hűthetők legyenek, ill. milyen anyagból készüljenek a lerakódás elkerülése

érdekében. Éppen ezért ez a folyamat sokkalta kényesebb és nehezebben szabályozható, de a napjainkban kapható modern szabályozóeszközökkel már jól kézben tarthatóak. Mi a leválasztás alatt három gázt kevertünk a reakciótérben. Ezek között keresztreakciók is lejátszódnak, amelyeket a hőmérséklet és a nyomás szabályozásával lehet némileg szabályozni. Magát a cinkoxid réteget dietilcink (DEZ) és elpárologtatott víz keverékéből állítjuk elő. A DEZ egy elég kényes anyag. Tartályban folyadék halmazállapotban van, ahonnan állandó 50-55 °C hőmérsékleten kell eljuttatni a reakciótérbe. A kémiai leválasztásra előkészített felületet 160 és 190 °C között kell tartani, mivel ebben a hőmérséklet tartományban a vízgőz oxidáló hatású. Önmagában a ZnO réteg szigetelő, amint ezt a TCO rétegek ismertetésekor már megállapítottuk, ezért dópolni kell. Jelen esetben a félvezető iparban használt diborán gázt használtuk dópoláshoz, mivel ez a vegyület könnyebben kezelhető mint az alumínium-acetát vagy a dietilalumínium. Nagyjából azt mondhatjuk, hogy a DEZ és a víz aránya 1:1 volt, míg az ezekhez viszonyított diborán arányt három és öt százalék között változtattuk a kísérleteink során.

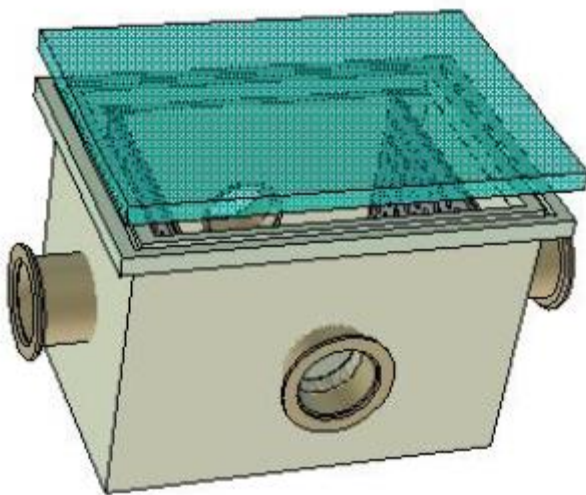


A fenti bomlási egyenletek mutatják, hogyan alakulnak ki a felületen létrejövő vegyületek és a kimeneten milyen gázokat kapunk [22,43,54].

A nagy mennyiségben keletkező etánt és hidrogént a folyamat végén el kell égetni a környezetszennyezés elkerülése céljából. Viszont éppen ezért a munkatérben van szabad hidrogén, mely a nem szabályos kristály struktúrában keletkező szabad gyököket azonnal le is köti. A jelen kísérletek során már publikált kísérleti paraméterekből indultunk ki, ezért a hőmérséklet tartományt aránylag könnyű volt meghatározni, ugyanígy az anyagösszetételt is [55,56]. Arra kellett odafigyelni, hogy a reakciókamra kimenetét csak stabil anyagok hagyják el és kerüljenek a vákuumszivattyúba, ami után egy meleg csapdát helyeztünk el, biztosítva, hogy háromszáz fok feletti hőmérsékleten minden káros anyag megsemmisüljön. Egyébként ezek a gázok/folyadékok környezetre és emberre is veszélyesek. Meg kell említeni, hogy mindezek mellett nagyon sok előnye van a kémiai leválasztásnak a fizikai filmkészítéshez képest. Például, folyamat közben egy kiürült gázpalackot úgy lehet cserélni, hogy közben a folyamatot nem kell megszakítani és nem kell fellevegőzni a rendszert, ellentétben egy porlasztási target cseréjével. A csővezeték bemenetén egy szeleppel át lehet kapcsolni a másik palackra a folyamat megszakítása nélkül. Egy porlasztási target cseréje, melynek a tömege akár több száz kilogramm is lehet és értéke sem elhanyagolható, csak nagyon drágán oldható meg. Ezzel szemben a gázok szállítása

kereskedelmi szinten megoldott. A kémiai leválasztás további előnye, hogy háromdimenziós alakzatok sokkal jobban bevonatolhatók és nagy felületen is könnyebb elérni jó homogenitást. Ezen anyagok kémiai aktivitása alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb, mint a fizikai leválasztáskor alkalmazott hőmérsékleten, ezért a kémiai leválasztás alacsonyabb hőmérsékleten történhet. A mi esetünkben is így van, hiszen a 350 °C helyet elég pusztán 175 °C-ra melegíteni a mintát a leválasztás során. Azzal, hogy a leválasztási térben (munkakamrában) plazmát is előállítunk, biztosítjuk a reakciók lejátszódásához szükséges energiát. Ez a megoldás azt is jelenti, hogy magát a mintát sem éri nagy hőterhelés.

A kísérleteinkhez rendelkezésemre álló CVD kamra eredetileg SiO₂ leválasztására készült. Az első néhány minta elkészítése után egyértelmű volt, hogy ez a berendezés nem alkalmas cinkoxid leválasztására. Ezért át kellett tervezni. Azonban önmagában az áttervezés nem vezetett eredményre, mert a gázok eloszlása és terjedése a vákuumtérben nagyon különböző volt. Ezért úgy döntöttem, hogy építeni kell egy új reakciókamrát, ami az addig használt géphez illeszthető.



48. ábra – Kisnyomású (LPCVD) tesztkamra

Vagyis továbbra is a meglévő gázadagolókat, nyomásszabályzókat és szivattyúkat használtuk, de lényegesen változtattunk a gázbeeresztési és mintamelegítési módszereken [43]. Tapasztaltuk, hogy a gyorsan végbemenő reakciók miatt az egyoldalú bevezetés azt eredményezi, hogy a befűvési oldalon azonnal kiválik a cink, ami miatt a hordozó felületén nem lesz egyenletes a filmvastagság. Próbálkoztunk növelni a gázáramot

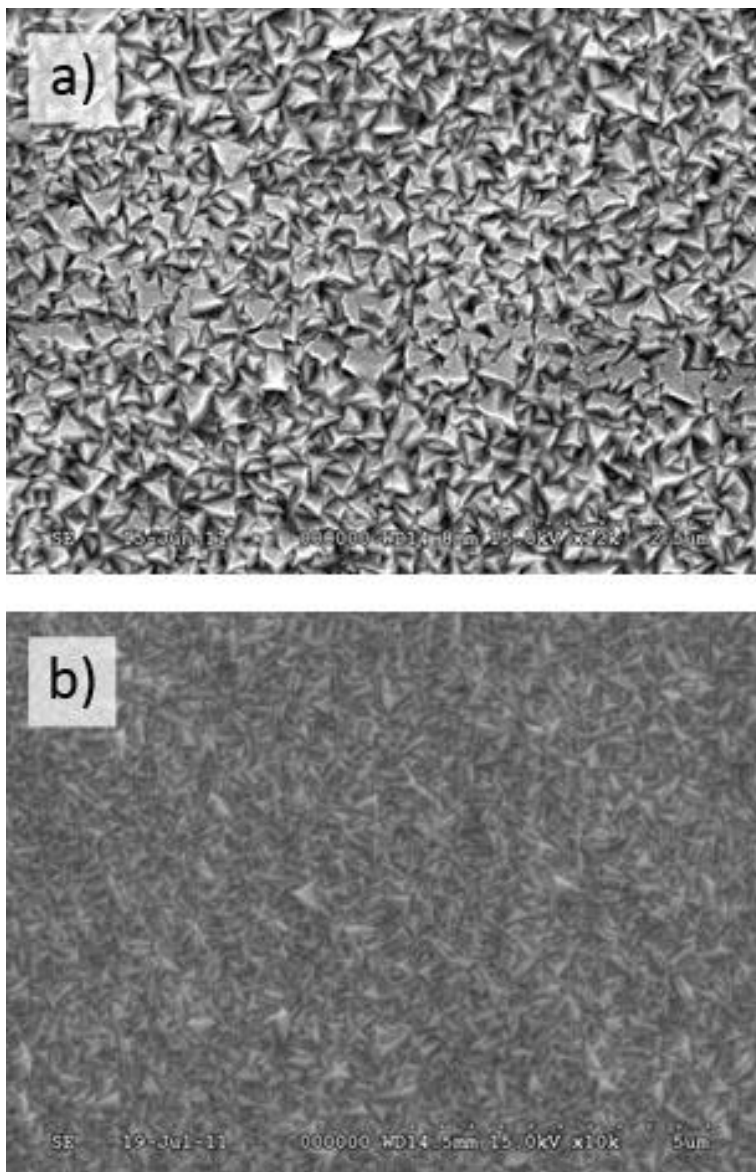
és ezáltal növelni a továbbhaladó gáz sebességét, de sajnos nem segített ez sem. Nyilvánvalóvá vált, hogy másfajta elrendezés szükséges a gázok bevezetésére. Ezért alternatív bevezetésekben kezdtünk el dolgozni. Kiderült az is, hogy a gázbevezetéseknek a vákuumtérben is temperálnak kell lennie, mert egyébként azonnal kiválik a cinkoxid és megbomlik a hőmérsékleti egyensúly, továbbá az is, hogy gránit felületén a cinkoxid nem válik ki. Ezt a későbbiekben egy jóval nagyobb reakciókamra tervezése folyamán figyelembe is vettük és a kamrában lévő gázbevezetők alkatrészeit ebből az anyagból készítettük. Jelen esetben alkalmazott rézcső, amely kisméretű lyukakkal volt ellátva, túlzottan hamar felmelegedett és a kisméretű nyílások hamar eltömítődtek. A nagyobb kamra esetében már egy zuhanyrózsa-fejre emlékeztető gázelosztót készítettem, ami azért is jobb volt, mert nagyobb tömegénél fogva nem melegedett fel annyira és a sűrűbben lévő gázrések is jó áramlási eloszlást biztosítottak. A kamra mérete ipari méretű üvegtáblák bevonatolását is lehetővé tette, 1200 mm X 900 mm méretű üvegtáblára egyenletes TCO réteget lehetett készíteni vele. Sőt, a későbbiek során egyéb leválasztási technikát is lehet végezni ugyanebben a kamrában, ill. szükség esetén akár tényleges gyártást is. Opcionálisan fentartottunk a bővítési és elrendezési változtatási lehetőségeket is, hiszen ebben a fázisban a technológia kidolgozása folyt. Megvizsgáltuk, hogy milyen elrendezés biztosít egyenletesebb prekursor eloszlást a reakciótérben: amikor külön csövön a minta fölé eresztjük be a munkagázokat, vagy amikor a munkatérbe való beengedés előtt egy közös térben összekeverjük. Egyértelműen kiderült, hogy ez utóbbi a jobb megoldás, azaz előkeverni és állandó hőmérsékleten tartani a munkagázokat, olyan hőmérsékleten, hogy a nem kívánt kémiai reakciók még ne menjenek végbe. Azt is meghatároztuk, hogy erre a célra az optimális hőmérséklet 60 °C. A technológiai folyamat nehézségét mutatja, hogy még az így elkészült első harminc minta is annyira rossz volt, hogy a felületen az anyageloszlás szemmel láthatóan sem volt egyenletes, nem beszélve a minták optikai áteresztőképességéről. Azt is meg kell említeni, hogy amíg a porlasztással előállított minták 2x3 cm² felületűek voltak, jelen esetben 15x22 cm² es mintákat készítettem. Tehát az a felület, amelyen az egyenletes rétegeloszlást kellett elérnem, sokszorosa volt a korábban használt felületnek. A további kísérleteimhez az így készült jó mintákat használtam. A 4. táblázat összegzi néhány minta előállítás paramétereit, valamint a kísérletileg meghatározott optikai és elektromos paramétereket.

4. táblázat - CVD-vel előállított minták paramétereit

Sorszám	Mintaszám	Előállítási paraméterek					Mért értékek			
		DEZ / Viz [%]	B2H5 [%]	Hőmérséklet [C ⁰]	Idő [perc]	Egyéb	Ellenállás R _□ [Ω]	Transzparencia [%]	Vastagság [nm]	Felületi érdesség völgy-csúcs [nm]
1	1N	54	0	172	4	-	2357k	98,7	181	-
2	14	54	5	172	4	-	1210	98,5	344,25	-
3	2	54	10	170	4	-	88	97,6	468,25	-
4	3	54	20	172	4	-	67	97,5	461,5	-
5	30	54	40	172	4	-	1799	97,5	420,6	~60
6	1D	54	10	190	4	Dupla gázáram	43	92,7	1162	~90
7	75	54	10	180	8	-	15,6	-	750	~50
8	76	54	10	180	8	Plusz hidrogén	12,3	-	826	~51
9	77	54	10	180	8	Utólagos hidrogénezés 20perc	17,5	-	829	~52
10	81	57	10	180	4	Fele gázáram	30,2	97,8	336	-
11	82	62	10	180	4	-	14,3	96,9	650	-
12	85	54	10	190	4	-	7,5	93,4	1275	~87
13	86	54	10	160	4	-	14,5	95,6	821	~35
14	89	54	10	175	4	-	6,8	97,5	938	~48

Az ellenállás és a vastagság értékek négy helyen végzett mérések átlaga, ill. a transzparencia is egy átlagérték. A 4. táblázat mutatja a mért értékeket. Az első négy minta próbaminta volt. Bár a méréseket a 15 x 22 cm üveg négy sarkában végeztük, a szórás mértéke néhol meghaladta a 200%-t is! Tehát a munkatérbe beengedett gáz eloszlása nem tekinthető megfelelőnek. Ezért a további kísérleteket megelőzte egy olyan munka, ahol csak a gázbeengedés egyenletességét vizsgáltuk és utána készítettük el a tényleges mintákat az ellenőrző mérésekhez. A rétegvastagság ilyen mértékű szórása nagyon befolyásolta a transzparenciát, ezért azt csak az optimális rétegvastagsági pontokban mértem. Az is fontossá vált, hogy elkezdtük vizsgálni a felületi érdességet, mert minél érdesebb a felület annál jobb fényszórási tulajdonságokkal rendelkezik. Ez a tulajdonság számunkra előnyös, de mégsem növelhetjük maximális értékűvé kedvünk

szerint. Ha már olyan méretű lesz, hogy a dópolt *p*-típusú rétegünk nem lesz folytonos a felületen, akkor inkább káros ez a tulajdonság, mint előnyös. Az első igazán jól sikerült mintának a 6. sorszámú mintát tekinthetjük, mivel ezzel már egy megfelelően alacsony ellenállási értéket sikerült produkálnunk. Igaz, a rétegvastagságot közel a duplájára növeltük a gázáram emelésével. Ezen minta mélységprofil-analízise során fedeztük fel azt, hogy a hordozó üvegben lévő nátrium már a leválasztás során is jelentős diffúziós mozgást végez, és a határfelületen feltorlódik. Ugyancsak megfigyelhető az is, hogy a minta teljes mélységében egyenletes eloszlású az oxigén és a cink, továbbá egyenletes mértékben van jelen a dópoló anyag, a bór is. A következő szériánál megvizsgáltuk, hogy a CVD-vel előállított mintáknál is szükséges-e a szabad gyökök lekötése hidrogénezéssel, ill. a hidrogénezés javítja-e az optikai és elektromos tulajdonságokat. A három elkészített minta egymástól csak abban különbözött, hogy a hidrogén melyik fázisban lett hozzáadva a folyamathoz. Látszik, hogy jelentős különbség nincsen a rétegek között. A 10. és 11. mintáknál a rétegvastagság függvényében változik az ellenállás és a transzparencia értéke: ha nő a rétegvastagság, csökken az ellenállás és csökken az optikai transzparencia is. Viszont a víz és dietilcink aránya igazából nem befolyásolja a leválasztott rétegek tulajdonságait. Feltételezhetjük, hogy a kémiai reakciók telített folyamatok és ebben az esetben nem elbomló kötéspárok kialakulása esetén a felesleges reakciótermék gáz formában távozik a reakciótérből. Az utolsó három feltüntetett minta esetén azt próbáltam, hogy a felületi érdességen kívül befolyásol-e mást is a hőmérséklet finom változtatása. Egyértelműnek mondható, hogy igen. A 14. minta tekinthető a legoptimálisabb paraméterekkel készített mintának (leválasztási hőmérséklete: 175 °C), ezért a gyártást a tömegtermelésben ezekkel a paraméterekkel érdemes indítani. Az első és igazán fontos tulajdonság melyet észreveszünk a mintánkon az, hogy a 175 °C-on végzett leválasztás során a szemcseszerkezet felépítése a cinkoxid kristályokra jellemző 'hegyes toronyszerkezet' (a szakirodalomban ezt Wurtzite-típusú kristályszerkezetnek nevezik), ami a 49. ábrán figyelhető meg. A felület 30-40 nanométer csúcs-völgy magassággal rendelkező felületi durvasággal bír. Bár ez elég nagynak tűnik, de több tudományos cikk is beszámol ennek kedvező hatásáról a napelemek működése szempontjából [56,57,58].



49. ábra – a.) CVD minta leválasztás után, b.) CVD minta levegőn 300 °C-n, 14 percen át történt hőkezelés után

A Wurtzite-típusú kristályszerkezet egyenesen befelé vezeti a fényt, míg kilépéskor megtörik a kristály meredek oldalfalán és szóródik. A szóródás előnye, hogy a fotonok hosszabb utat tesznek az aktív rétegben és hullámhosszuktól függően más útvonalon haladnak. Ez jelentősen növeli a foton-elektron konverziós folyamat valószínűségét és így a teljesítményt is. Persze vannak negatív hatásai is. A ZnO rétegre

épülő dópolt Si rétegek olyan vastagnak kell lennie, hogy ezt a nagy csúcs-völgy magasságot 'áthidalja' és folyamatos réteget alkosson. Ha a *p*-típusú szilícium réteg vastagsága is csak 30–40 nm, akkor az nem kellően vastag ahhoz, hogy a ZnO réteget egyletesen lefedjen. Ezért vagy a dópolt réteg vastagságát kell növelni, vagy pedig néhány fokkal csökkenteni a leválasztási hőmérsékletet, hogy a felületi érdesség csökkenjen. Ezáltal természetesen a fényszóródási mutató is változik és nem lesz olyan éles az aktív terület határfelületén lejátszódó visszaverődési szög sem. Tehát megint kompromisszumot kell kötnünk a két paraméter között. Végül arra jutottunk, hogy olyan réteget kell készíteni, aminek a felületi érdessége körülbelül harminc nanométer körül van. Ekkor még kellően kedvezőek voltak az optikai tulajdonságok, és biztosítottak láttuk azt is, hogy a jövőben az aktív rétegünkben nem fognak szakadást okozni a cinkoxid tüskék. A kutatási programunk ezen pontján nagyon fontos volt az a felismerésünk, hogy a mintának a felületi érdessége csak minimális mértékben befolyásolta a mérési eredményünket. Vagyis, érdes felületű mintán is korrekt mélységprofil-analízist tudtunk végezni. Ezt a lehetőséget ki is használtuk a különböző felületi durvaságú, de hasonló szerkezetű anyagok összehasonlító méréseiben.

5.4.2. CVD-vel előállított ZnO rétegek vizsgálata

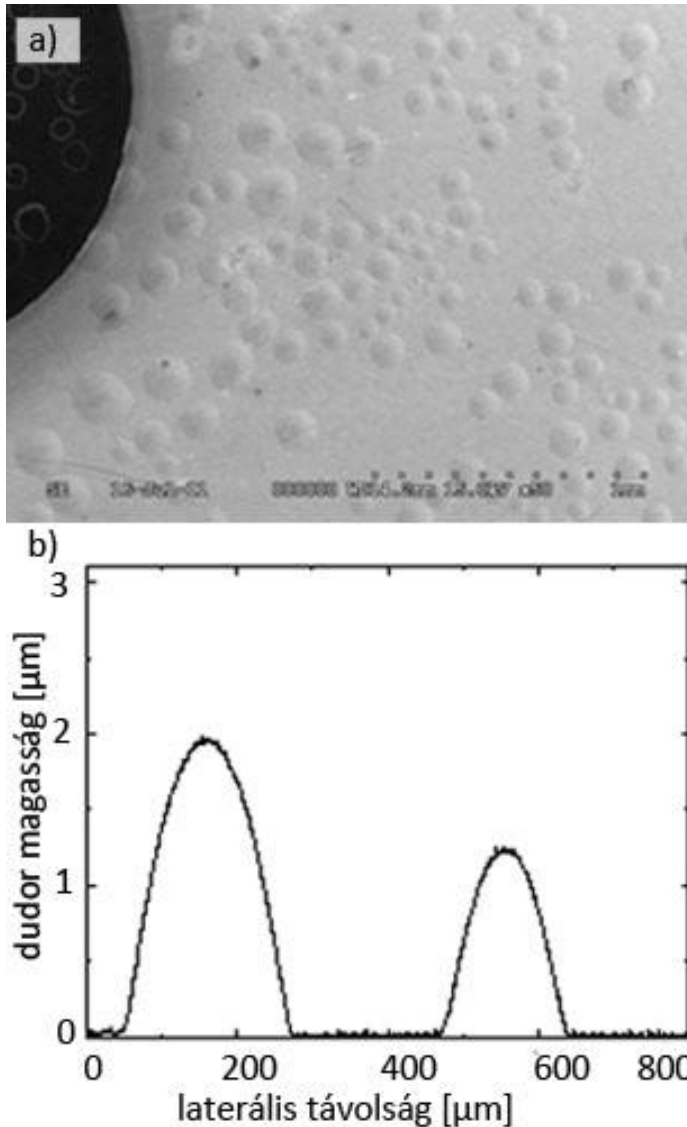
Hőkezelés hatására a film felületi morfológiája változott. Edzetlen síkúvegh üveghordozóra készített 1,4 μm vastag ZnO:B filmről készült elektronmikroszkópos felvétel jól mutatja ezt a jelenséget (49. ábra). Látható, hogy hőkezelés hatására a szemcseszerkezet megváltozik. A pyramis alakú szemcsék összeesnek és nyújtott formájúak lesznek. Ezen a filmen is el akartuk végezni ugyanazokat a kísérleteket, amelyeket a PVD-vel előállított rétegeken. Nevezetesen, hidrogén tartalmú gázban kívántam hőkezelni ezeket a mintákat is azon célból, hogy megvizsgáljuk a termikus stabilitásukat, továbbá a hidrogén gáz beépülését a filmbe. Ellentétben a porlasztással előállított filmekkel, a hőkezelés hatására a filmek nem maradtak stabilak. Azt tapasztaltuk, hogy nem történik hidrogén felvétel, ami következik abból, hogy az előállítás során nagy mennyiségű hidrogén szabadult fel a prekursor gázokból, ami be is épült a szegregációs pontokra. A kísérletek során azonban észrevettük, hogy a felületen változások mennek végbe. Ezért úgy döntöttem, hogy megismétlem atmoszférán is a hőkezelést, azért hogy közvetlenül és jobban láthassam, mi játszódik le a rétegben. 150 °C-on elvégzett kísérletek során, amit magasabb hőmérsékleten (300 °C) is

megismételtem, azt tapasztaltam, hogy a felület felpúposodott. Ez a jelenség látható az 50. ábrán. A film felületi morfológiája is megváltozott, mégpedig ugyanúgy, mint a vákuumos hőkezelések során: a piramis struktúra eltűnt és a csúcsok lekerekedtek, hasonlóan a 49. ábrán látottakhoz.

A felületen megjelent dudorok néhány μm -s magasságot értek el. A dudorok mennyisége a hőkezelési idő növelésével növekedett. Referenciaelemként szilícium lapkára növesztett filmen is elvégeztük a méréseket és azt tapasztaltuk, hogy hőkezelés hatására ugyancsak keletkeztek dudorok. Sőt, itt az is megfigyelhető volt, hogy sok dudor felszakadt vagy 'lerobbant' a hordozóról. Inkább a robbanás volt jellemző, mert nem találtuk meg a mintán a levált rétegeket mikroszkóp segítségével. Ezek után megállapítottam, hogy a felületi minőségtől független effektusról van szó, ugyanis egy ipari üvegnek a felülete és egy szilícium lapka felülete teljesen más minőségű. A SEM képek alapján pedig arra a következtetésre jutottam, hogy a buborékokat a hordozó és a vékonyréteg film közötti határon keletkezett gáz nyomása idézte elő. Egy másik vizsgálat során csökkentett alkálifém tartalmú és a felületet SiO_2 réteggel bevont üveglapra készült ZnO réteget hőkezelttem. Bizonyos esetekben megfigyelhető volt, hogy $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on 1440 perc ideig elvégzett hőkezelés során sem keletkeztek dudorok. A szemcseszerkezet felületi morfológiája ugyanúgy megváltozott, mint a 49. ábrán látszik, de nem találtuk a buborékok kialakulásának nyomait.

Hasonló effektust figyeltek meg egy másik vékonyréteg struktúrájánál, a hidrogénezett amorf Si/Ge multirétegeknél [59,60]. Megmutatták, hogy a Si/Ge rétegek felületén, melyeket rádiófrekvenciás porlasztással készítettek hidrogén atmoszférában, ugyancsak lehet drasztikusan változás. A felületi degradáció, dudorok és kráterek kialakulását a készített Ge réteg kristályszerkezetéből felszabaduló és a réteghatárokon felgyülemlött hidrogén okozta [61,62].

A hidrogén mennyiségének és mélységi eloszlásának a meghatározása kihívást jelentett számunkra. A hidrogénváltozást csak úgy sikerült kimutatni, hogy a hidrogén koncentrációját nem közvetlen módon mértük, hanem az elemek arányát vizsgáltuk (51. ábra). Célunk volt a cinkoxid réteg tényleges hidrogéntartalmának a megmérése a mélység függvényében.



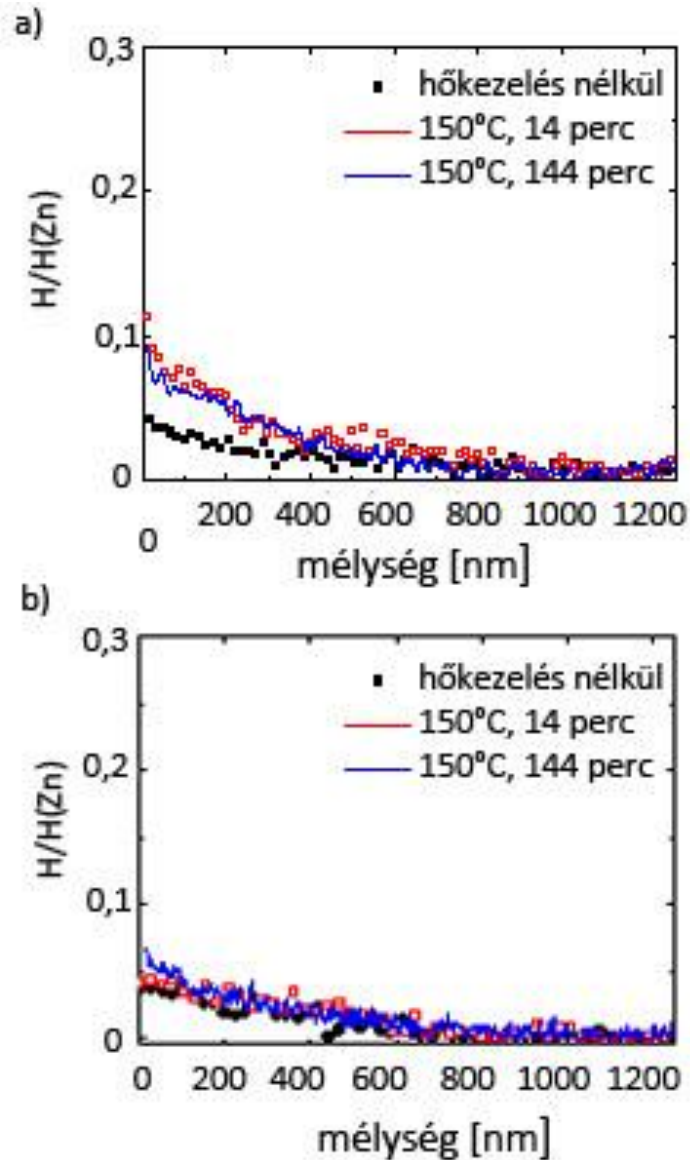
50. ábra – SEM kép a ZnO:B rétegről, mely edzetlen síküvegre készült, 300 °C-on 14 perc alatt elvégzett hőkezelés után. A képen látható fekete rész az SNMS porlasztás során keletkezett kráter (a); profilométerrel kimért dudorok (b)

Edzetlen síküveg és speciális AF45 típusú üvegek esetén megvizsgáltuk a mélység függvényében a hidrogénkoncentráció változását. (AF 45 típusú üvegek polírozott felületűek, csökkentett alkálifém tartalmúak, BaO and Al₂O₃ vegyületeket tartalmaznak. Alkalmazási területük: display-ek, napelemek, CCD fedőlapok. A termikus tűrőképességük nagyon jó kb. 600 °C-ig.) A hidrogén mélységi eloszlását 150°C

hőkezelés esetén olyan mintákban, amelyekben keletkeztek buborékok, és olyan mintákban, amikor nem keletkeztek, az 51. ábrán mutatom be.

Az LPCVD-vel készített rétegeink esetén dópolás céljából bór vegyületet kevertünk a munkagázhoz a 22. és 23. egyenleteknek megfelelően. A kémiai bomlás során, miközben felszabadul a dópolás céljára bevitt bór, sok szabad hidrogén is keletkezik. A bór beépül a cink atomrácsba, ami által kristályhibákat idéz elő. Ezekhez a hibahelyekhez kötődnek a szabad hidrogén atomok. Utólagos hőkezelés hatására ezek a megkötött hidrogén atomok szabadulnak fel és okoznak dudorokat. Ugyanez vonatkozik a hordozóra is, az abban található szilícium rácsra. Sőt, feltételezhetjük azt is, hogy még a TCO rétegre épített aktív rétegek esetében is lejátszódik ez a folyamat. A hidrogén a szilícium kémiai reakcióképességét hivatott csökkenteni, ugyanúgy, mint a porlasztással előállított mintáknál. Összegezve, a buborékképződést a hordozóból és a rétegből kilépő hidrogén és egyéb gázok, pl. oxigén és bór okozzák. Az is biztos, hogy kapcsolat van a felületi érdesség és a buborékképződés között. Nagyobb érdesség nagyobb felületet jelent, mely elősegíti a hidrogén gáz elnyelését és később a hő hatására is nagyobb felületen szabadul fel. A felületi érdességet többféle paraméterrel is lehet jellemezni. Mi általában a csúcs-völgy távolságot ($R_{p,v}$) használjuk. Esetünkben az ablaküveg felületi érdessége $R_{p,v} = 30-40$ nm, a szilícium hordozó érdessége $R_{p,v} = 12-20$ nm, és az AF45 típusú üveghordozó felületi durvasága $R_{p,v} = 4-5$ nm.

A hidrogén kigázosodás a cinkoxid rétegből abban az esetben is megfigyelhető, ha a ZnO réteg ALD-vel készült és adtunk extra hidrogént a leválasztás ideje alatt a munkagázhoz [63]. A szerzők megfigyelték, hogy még az ALD-vel készített rétegek esetén is jelentős hidrogén leadás történik 200°C és 400°C közötti hőkezelés esetén, a megkötött hidrogén mennyiségének közel 80%-t leadják. A mi technológiánk esetében a megkötött hidrogén mennyisége még magasabb is lehet, ami által a leadott gáz mennyisége is több.

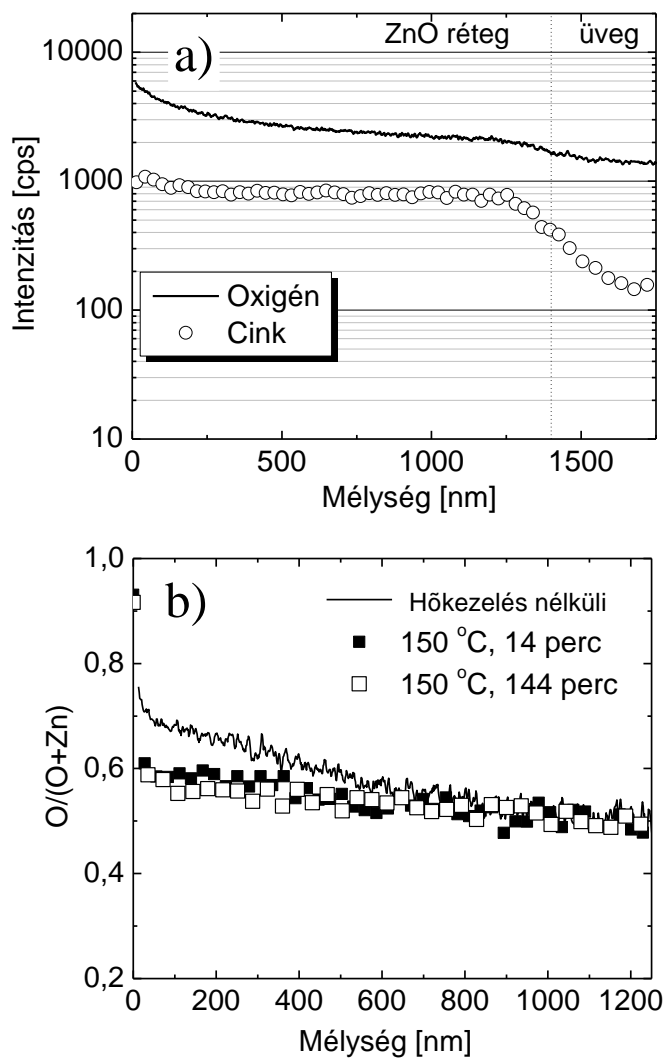


51. ábra - CVD-vel előállított ZnO:B filmben a hidrogén mélységi eloszlása a cinkhez viszonyítva, hőkezelés előtt és hőkezelés után. a.) soda-lime üveghordozóra készített film b.) AF45 típusú üveghordozó készített film. A hőkezelések levegő atmoszférán történtek

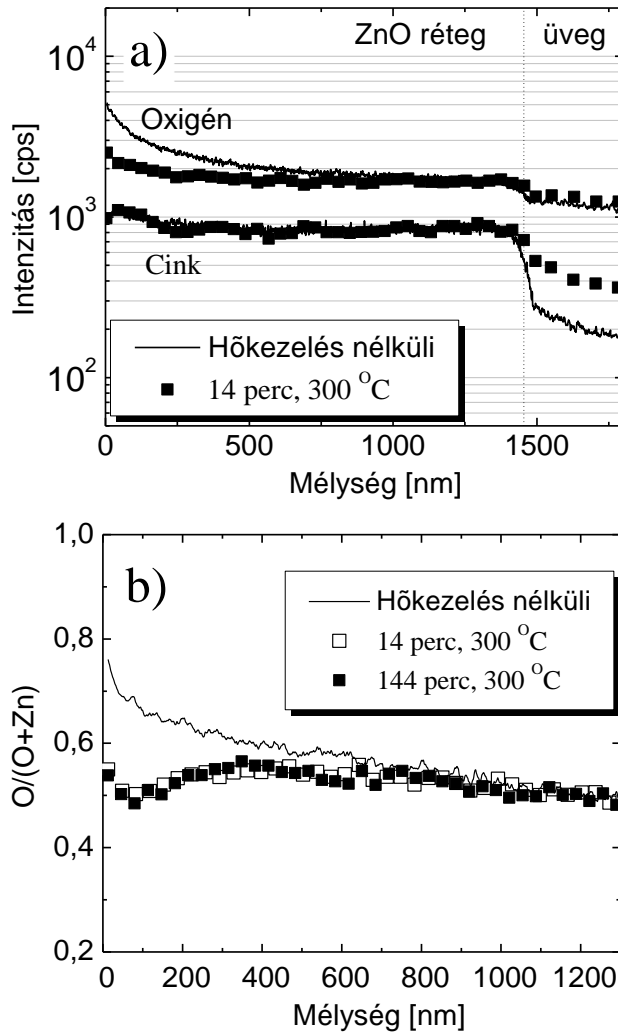
Mértem az oxigén mélységi eloszlását is hőkezelés előtt és után. A hőkezelés előtt a film felülete SEM-el volt ellenőrizve. Semmilyen felületi elváltozást, dudorokat, filmleválást nem tapasztaltam. Azonban 150 °C és 300 °C –on történt 14 perc hőkezelés után már bekövetkezik a felületi elváltozás. Az oxigén eloszlás azt mutatja, ha az oxigén mélységi

eloszlása a filmben inhomogén volt a hőkezelés előtt, hőkezelés hatására homogenizálódott és kiegyenlítődt. CVD technikával készülő filmkészítéskor a kristályszerkezet növesztése nemegyensúlyi folyamatokon keresztül történik. A kristálynövekedés kezdeti stádiumában, a film kristályközi terében extra mennyiségű gáz tapad meg, mely a kristálynövekedés alatt folyamatosan kiszorul a filmből. Ez a folyamat a hordozóhoz közeli tartományban fejeződik be hamarabb, míg a felülethez közelebbi tartományban később. Ezért az extra gáztartalom a kristályközi térből csak a hőkezelés hatására tud felszabadulni, előidézve ezzel a film minőségének romlását. A gázok felszabadulása aránylag rövid idő alatt és nem túl magas hőmérsékleten bekövetkezik.

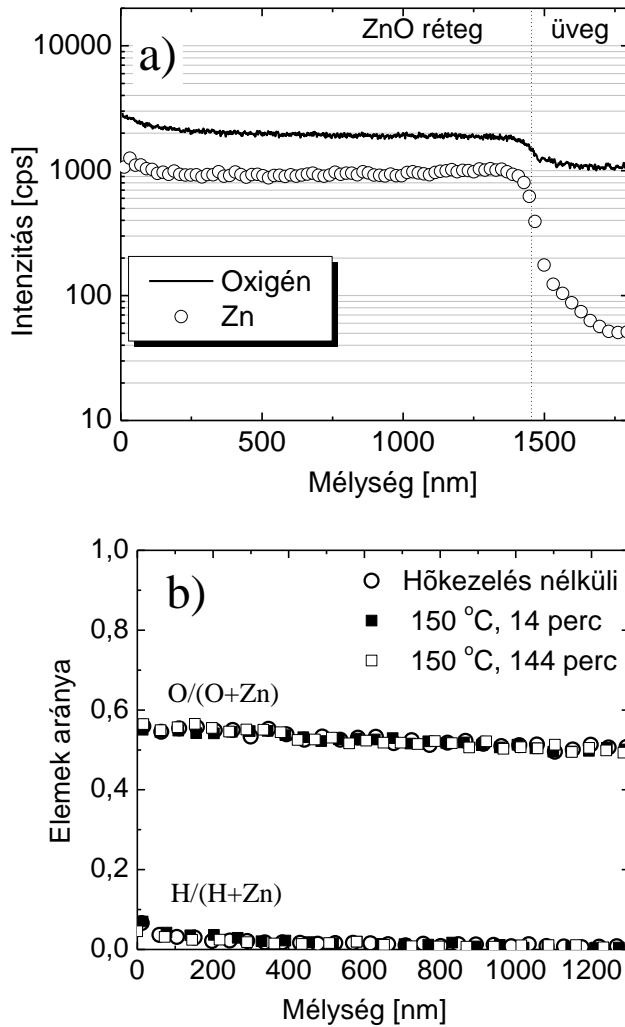
A fentebb ismertetett folyamat egyébként technológia probléma eredménye, vagyis a nem megfelelő technológiai paraméterek beállításának a következménye. Ennek bebizonyítása céljából készítettem olyan filmet is, amikor rendkívül pontosan állítottam be a CVD kamrába beengedett munkagázok mennyiségét. Az eredmény az 54. ábrán látható. Ha a munkagázok arányát és a többletként hozzáadott hidrogén gáz mennyiségét helyesen választottam meg, a filmben az oxigén gáz egyenletes mélységi eloszlást mutatott. Ebben az esetben a hőkezelés hatására a film nem degradálódott, a felületi morfológiai változásnak semmi jelét nem mutatta [43,61,62,63,64].



52. ábra - CVD-vel soda-lime üveghordozóra készített ZnO:B filmben az oxigén és cink mélységi eloszlása a) hőkezelés előtt b) az oxigén és cink aránya a hőkezelés előtt és hőkezelés után. A hőkezelések levegő atmoszférán történtek, 150 °C hőmérsékleten, 14 és 144 perc időtartamig.



53. ábra - CVD-vel soda-lime üveghordozóra készített ZnO:B filmben az oxigén és cink mélységi eloszlása a) hőkezelés előtt és után b) az oxigén és cink aránya a hőkezelés előtt és hőkezelés után. A hőkezelések levegő atmoszférán történtek, 300 °C hőmérsékleten, 14 és 144 perc időtartamig



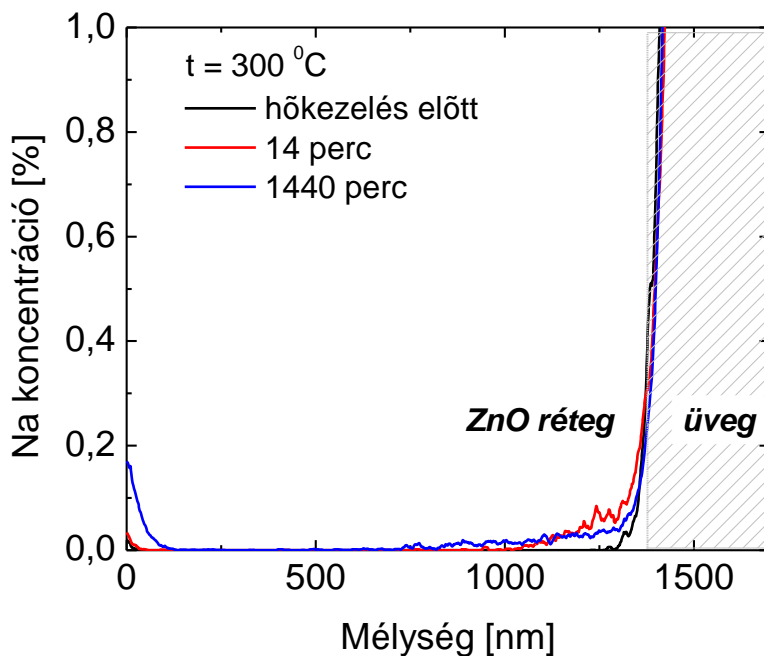
54. ábra - Megfelelő technológiai paraméterekkel előállított ZnO:B filmben az oxigén és cink mélységi eloszlása a) hőkezelés előtt b) az oxigén és cink aránya a hőkezelés előtt és hőkezelés után. A hőkezelések levegő atmoszférán történtek, 150 °C hőmérsékleten.

4. tézispont: A kémiai leválasztás (CVD) technikája merőben eltér a fizikai folyamatokon alapuló leválasztástól. 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 válik le. Kidolgoztam egy eljárást cinkoxid réteg előállítására. Ehhez megterveztem és elkészítettem egy kísérleti célra is alkalmas CVD kamrát, és megoldottam a prekursor gázok munkatérbe való optimális bevezetését, ami magában foglalja a geometriai kialakítás mellett a gázok összekeverését és az ideális hőmérséklet beállítását. A ZnO réteget dietilcink és elpárologtatott víz keverékéből állítottam elő. Bebizonyítottam, hogy CVD-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 [A2,A5,P6,P7,P8,P9].

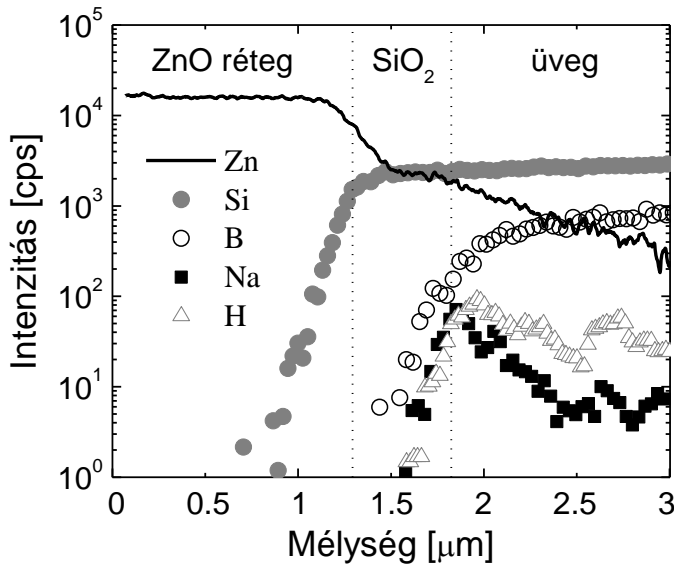
5.5. Na vándorlás CVD-vel előállított mintákban

Vékonyréteg napelemek esetében a hidrogén és oxigén diffúziója mellett a Na diffúziója is problémát okozhat üveghordozó esetén [21,22]. Ezt a jelenséget sikerült megfigyelnem úgy, hogy boroszilikát üvegre készített ZnO réteg felületén detektáltam a Na jelenlétét (55. ábra). A probléma az, hogy a későbbiekben erre a TCO rétegre épített aktív réteget minőségét is lerontja a Nátrium. A cél természetesen egy olyan rétegszerkezet kialakítása, ami megakadályozza a Na hordozóból való kijutását.



55. ábra - Nátrium vándorlás a TCO rétegen keresztül

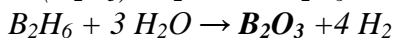
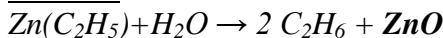
Mivel a szakirodalomban is találtunk utalást arra vonatkozóan, hogy az üvegben levő nátrium könnyen bediffundálhat a napelem aktív rétegébe és ezzel a működési élettartamát jelentősen megrövidítheti, megvizsgáltuk a Na diffúzió megakadályozásának lehetőségét. CVD módszerrel AF45 típusú üvegre, aminek a felülete 500 nm vastagságú SiO_2 réteggel volt bevonva, készítettünk ZnO réteget. Ha Na diffúzió valóban lejátszódik a hordozó és a film között, a SiO_2 réteg határfelületénél a Na koncentrációnak várhatóan emelkednie kell, mivel ismert az irodalomból, hogy SiO_2 diffúziós gátként működik. A 56. ábra mutatja az eredményt, vagyis valóban szükséges egy diffúziós gát beépítése a film és a hordozó közé a Na diffúziójának megakadályozása céljából [65,66,67,].



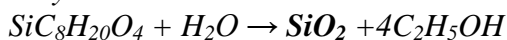
56. ábra - CVD-vel AF45 típusú üveghordozóra készített ZnO:B filmben a főbb elemek mélységi eloszlása. A hőkezelés levegő atmoszférán történt, 150 °C hőmérsékleten, 14 perc időtartamig.

A kísérlet befejezése után megvizsgáltam, hogyan tudnánk az LPCVD berendezésünkben az szilíciumdioxid leválasztást mi is megvalósítani. A fő probléma az, hogy a szilíciumdioxid leválasztásakor magas hordozó hőmérsékletet kell alkalmazni, ami 480–550 °C –ot jelent. A probléma az, hogy ilyen magas hőmérsékleten az üveghorodzó mechanikai stabilitása nem biztos, nevezetesen az üveg meglágyulhat. Ráadásul a CVD kamrában a hordozó függőlegesen van el helyezve, ami miatt a vetemedés valószínűsége nagy. Ezért valószínűleg célszerű lesz az egész leválasztási technológiát lecserélni egy u.n. plazmával támogatott leválasztási technikára (PECVD). A plazmarásegítés előnye, hogy a nem szükséges olyan magas hordozóhőmérséklet. (Megjegyzem, hogy a laboratóriunkban újonnan üzembeállított ALD berendezés – mely a CVD technika egyik fajtája – tudja a plazmarásegítést.) Változni fognak a leválasztási receptek és, részben, a felhasznált anyagok is.

LPCVD:

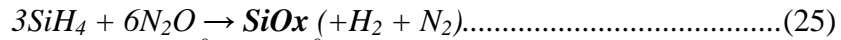
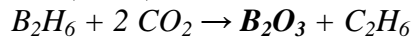
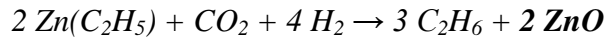


Folyamat 150 °C–210 °C.....(24)



Folyamat 450 °C–510 °C

PECVD:



Folyamat $150^\circ\text{C} - 210^\circ\text{C}$

RF generátor 13,56MHz – 400W teljesítmény

Látható, hogy PECVD esetén a leválasztás sokkal kisebb teljesítményt igényel [68,69,70].

5. tézispont: CVD-vel előállított ZnO rétegeket alkálifémmentes hordozóra készítettem. A hordozó AF45 típusú üveg volt, mely felülete 500 nm vastag SiO₂ 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 SiO₂ réteg megakadályozza. Ellenben hétköznapi üveghordozóra, vagy pedig szilícium hordozókra készített ZnO rétegek minőségét lerontja a hordozóból a rétegbe diffundáló Na és H elemek [A2,P8,P9,P10,P11].

6. Összefoglalás

A napelem-fizika témakört, melyben a dolgozatomban ismertetett munkámat végeztem, az ipar irányából ismertem meg. Az iparban végzett feladataim egy része kapcsolódott a napelem gyártáshoz, ami végül felkeltette az érdeklődésemet. A kutatói munkám közben pedig végig kapcsolatban maradtam az iparral és hasznosítottam/hasznosítom azt a tudást, amit a tudományos feladatok megoldása közben szereztem.

Munkám során elsődleges szempont volt számomra, hogy napelem szerkezeteket tudjak vizsgálni és rendelkezésemre álljon egy megbízható kidolgozott vizsgálati módszer. Elsősorban vékonyréteg napelem szerkezetek tanulmányozására koncentráltam. A mélységprofil-analízist másodlagos semleges részecske tömegspektrométerrel (SNMS-el) végeztem. Az SNMS hatékony eszköz vékonyréteg szerkezetek mélységi analizésére. A beépített nagyfrekvenciás moduljával alkalmas szigetelő anyagok vizsgálatára is.

A napelemcellák vastagsága nagyobb mint $1\ \mu\text{m}$ és elég vastag belső szigetelő réteggel (intrincis réteggel) is rendelkeznek. Porlasztás folyamán ez a szigetelő réteg elektromosan feltöltődik, ami jelentős mértékben lerontja a mélységi feloldást. Mivel az alkalmazott nagyfrekvenciás porlasztási módszerrel nem tudtuk teljesen semlegesíteni a felületi töltésfelzaporodást, egy technikai megoldást kellett alkalmaznom. A vizsgálandó vékonyfilm felületére ráfektetett fémháló segítségével tudtam jó minőségű mélységi analízist megvalósítani.

A kidolgozott analízálási technikával kereskedelmi forgalomban kapható napelemeket kezdtem minősíteni, majd véleményt mondani arra vonatkozólag, hogy a rétegszerkezetük feltárásával mennyire pontosan tudjuk azonosítani az egyes gyártók típusait és leválasztási módszereit. Ezek a mérések alapozták meg az ipari együttműködés lehetőségét az Atomki anyagtudományi kutatócsoportja részére. A kidolgozott módszer arra is alkalmas volt, hogy a feltárt szerkezet alapján a gyártókat is azonosítani tudtam.

A következő feladat, melyet munkám során meg kellett oldani, TCO rétegek előállítás, azok elektromos és optikai paramétereik minősítése, termikus stabilitásuk vizsgálata. A TCO rétegnek nagy szerepe van a vékonyréteg napelem szerkezetében. A bejövő napfényt át kell, hogy engedje lehetőleg a legkisebb veszteséggel és a keletkezett elektromos áramot továbbítani kell. Elsőnek PVD-vel (porlasztással) állítottam elő ZnO réteget. Megmérve az optikai és az elektromos tulajdonságait, azonnal láttam, hogy tiszta ZnO réteg nem működik TCO réteggént.

Valamivel dópolni kell. Alumínium dópolás mellett döntöttünk és erre a célra 2% alumíniumot tartalmazó Zn targetet vásároltunk. Az elkészített filmeket minősítettem. Kiderült, hogy az elektromos vezetőképességük nem megfelelő. Hidrogénben való hőkezeléssel lehet javítani a vezetőképességet, amelyre ki is dolgoztam egy módszert. Meghatároztam a PVD-vel előállított film többi elemének hőkezelés hatására bekövetkező változását is.

Mivel tisztában voltunk vele, hogy ZnO filmeket ipari szinten csak CVD-vel célszerű előállítani, a következő feladatom ZnO filmek CVD-vel való előállításának a megoldása volt. Mivel az Atomki nem rendelkezik CVD kamrával, a feladatot más intézetben kellett elvégeznem. További probléma volt számomra az is, hogy ZnO rétegek előállítására nem állt rendelkezésemre receptúra. Első lépésként egy LPCVD kamra megépítésével kezdtem. Kidolgoztam egy olyan mechanikai elrendezést és munkagáz beeresztő rendszert, amellyel jó minőségű ZnO rétegeket tudtam készíteni. Meg kellett találnom a hordozók számára a hőmérséklet szempontjából a legjobb geometriai pozíciót, továbbá a gázbevezetést is ki kellett dolgozni. A receptúra kidolgozása az optimális hőmérsékletek és a beengedett munkagáz mennyiségek beállítását jelentette. A dópolást bórral végeztem, megfelelő prekursor gáz felhasználásával.

LPCVD-vel előállított TCO rétegek készítésére és elemzésére csak ezután került sor. A mintáink öregedését termikus stabilitási vizsgálatokkal ellenőriztük. A vizsgálatok során megfigyeltem egy érdekes, a film minőségét meghatározó jelenséget: a filmréteg bizonyos helyeken elvált a hordozótól és időnként lerobbant róla. A jelenség pontos leírása céljából különböző technológiai paraméterekkel és különböző hordozókra készítettem mintákat. Végül megállapítottam, hogy a filmkészítés alatt a kristályközi térben felszaporodó extra gázmennyiség okozza a film degradációját. Vizsgáltam a hordozóból a film irányába bekövetkező diffúziós folyamatokat is, melyeket a hőkezelés idézett elő. Bebizonyítottam, hogy ha SiO_2 -al van lefedve a hordozó, a diffúziós folyamat, melyben a gyorsan diffundáló nátrium leronthatja a TCO film minőségét, leáll. Ez az információ valódi gyártástechnológia kidolgozásakor fontos lehet.

7. Summary

I have started my work in industry at the field of solar cell physics, so my previous places of work connected me with solar industry. This work governed my interest to the solar cell physics in order to understand its background. Due to my interest, I immersed deeply into the basics of solar technology, but I have never lost my contact with industry.

The first goal of mine was to develop an experimental method by which solar cell structures can be revealed reliably. In my work I concentrated thin film solar cells. Sputter based depth profile analyses could be applied to measure the depth distribution of chemical constituents of a thin layer solar cell structure. An INA-X type (produced by SPECS, Berlin) secondary neutral mass spectrometer (SNMS) was used in my experiments. SNMS is a powerful tool and it is well suitable to analyze multilayer structures. Using the high frequency method (HFM) installed in the SNMS we are capable to analyze isolating materials. However, the total thickness of a thin film solar cell is much higher than 1 μm , it has an electrically insulating layer (intrinsic layer), so the depth resolution can be decreased rapidly during sputtering. Due to surface charge accumulation the crater shape formed into a non ideal one evoking the decrease of depth resolution. This problem could not be solved with applying only the HFM method. The solution for this problem was the cover of sample surface with a copper mesh against charge accumulation. By this arrangement I could achieve a much better depth resolution.

After providing the solution for the problem of depth profiling, I studied solar cells available commercially. The main point of this work was to classify the cells according manufacturer and also to classify deposition techniques. By full scale depth profiling, I could clearly determine thin layer thicknesses, and also thin layer structures. SNMS measurements were combined with electronmicroscopy measurements. With the information of depth, structure and element concentration, I could clearly identify the products related to a producer. Based on this technique we could start cooperation with industrial firms.

The next part of my work can be connected to the field of TCO layers. TCO layers are very important part of a solar cell structure. The incoming light must go through this layer before it reaches the active *n-i-p* conversion layer. At first, we produced TCO layers by PVD, i.e. by sputtering. According to this research program, I prepared the samples in the materials research laboratory of ATOMKI. The TCO layers were prepared at different deposition temperatures, with different sputtering

energies and oxygen concentrations. As a result of this experimental work, I could quickly find the best parameters to produce ZnO:Al layers with good optical and electrical qualities. By thermal annealing of samples in hydrogen/argon atmosphere, I could clearly improve the optical and electrical properties of ZnO:Al layers due to the fact that hydrogen is sitting into dangling bonds of ZnO crystals.

In the next experiments TCO layers were produced by LPCVD technique. These TCO layers were also ZnO. The application of the LPCVD deposition method in solar cell technique was new for us and also for solar cell producer's world. My first step was to develop a vacuum chamber in which ZnO:B layers could be prepared. It was not a simple problem for me, because I have not experience in this field previously. I should develop a new LPCVD chamber using the gas input and flow control system found on an old type CVD chamber. At starting of my experiments, I have not any information and experience about the technical details. This deposition technique required a complete new knowledge of chemistry from me. It was difficult to find the key points of the deposition procedure. With analyses of layers, I could clearly see the differences of the layers produced with different input parameters. The main difference was the crystal structure determining the optical properties.

In thermal assisted annealing experiments performed on samples produced by LPCVD technique, I found a special effect. On the surface of these samples appeared some craters and bumps due to annealing. This phenomenon could be reproduced step by step. At last we came to the conclusion that this effect was caused by the extra quantity gases used during preparation process. In layer analyses we focused on the oxygen and hydrogen concentrations. I have made some depositions on both silicon wafers and special sodium free glass (type AF45) wafers. After annealing the samples in air, we found bumps and craters on silicon and soda lime glass surfaces, but did not find on the surface of AF45 glass. We experienced that surface roughness has also an influence on bumps and craters creation. By SNMS depth profiling I could check the diffusion barrier effect of the SiO₂ layer against sodium diffusion. This information can be important in future to avoid the long term degradation of active layers.

8. Publikációs jegyzék

8.1. Disszertáció alapjául szolgáló publikációk

8.1.1. Referált

- 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.

8.1.2. Konferencia és egyéb közlemények

- 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

8.1.3. Tudományos előadások és poszterek

- 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 fényvel 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. , Hakl J. , Vad K. , Langer G. A. ,: Surface roughness in sputter-based depth profile analyses, Diffusion, Solid State Reactions and Phase Transformations on Nanoscale International Workshop. Eger, Hungary, 27-29 Sept., 2012.
- P8. Lovics R. , Csik A. , Takáts V. , Hakl 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. , Hakl 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. , Hakl 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).

8.2. Egyéb közlemények

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.

9. Köszönetnyilvánítás

Olyan sok embernek tartozom köszönettel, azért hogy mindez végül sikerült, hogy felsorolni nem is tudnám. Mindenekelőtt édesapámnak, aki biztosította számomra a doktori képzésben való részvételt. Strausz Tamásnak, aki felkeltette az érdeklődésemet és megalapozta a tudásomat ezen a területen. Természetesen minden téren nagyon sokban támogattak az ATOMKI és a Debreceni Egyetem fizikai intézetének tagjai is. Először köszönetet mondanék azoknak, akik okítottak: Kökényesi Sándornak, Beke Dezsőnek, Langer Gábornak, Cserháti Csabának és Molnár Mihálynak. A munkámban nagyon sokat segített Parditka Bence, Mészáros Sándor, Takács Viktor, Tóth József, Hakl József, Csarnovics István, Szabó István és Nándori István. A legnagyobb segítséget a mérések és a mintagyártások során Csík Attila nyújtotta, akinek ezt külön köszönöm. Emellett szeretném megköszönni témavezetőmnek, Vad Kálmánnak, hogy elvállalt. Néha konkrét segítséggel, máskor pedig egy jó kötetlen beszélgetéssel egy kávé vagy tea mellett.

Az ipari segítséget és támogatást szeretném megköszönni a Budasolár Kft.-nek és ott Dücső Csabának, a Microvacuum Kft.-nek és ott Szendrő Istvánnak, továbbá az Ecosolifer Kft. csapatának.

Irodalomjegyzék

1. Luque A. Hegedus S.: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc, England 2003.
2. <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/apps4/pvest.php>
3. Chen J.C.: Physics of Solar Energy, John Wiley& Sons Inc, England 2011.
4. Jenny Nelson: Physics of solar cell, Imperial College Press, England 2003.
5. J. Spelling, B. Laumert, T. Fransson: Advanced Hybrid Solar Tower Combined-Cycle Power Plants, Proceedings of the International SolarPACES Conference, Las Vegas, 2013.
6. Hybrid Solar Gas-Turbine Power Plants. A Thermo-economic Analysis, James D. Spelling, Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology, School of Industrial Engineering and Management Department of Energy Technology, Stockholm, Sweden, 2012.
7. Újgenerációs, környezetbarát vékonyréteg napelemek, NKTH pályázat, 2008, pályázati azonosító: TECH_08-A4/2-2008-0176.
8. Intelligens funkcionális anyagok: mechanikai, termikus, elektromágneses, optikai tulajdonságaik és alkalmazásaik, TÁMOP pályázat, 2013, pályázati azonosító: TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0036.
9. A. van der Ziel, Szilárdtest-elektronika, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
10. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York, John Wiley & Sons. 1999.
11. H.E. Hall, Solid State Physics, John Wiley and Sons Ltd., London, 1974.
12. Simonyi Károly, Elektronfizika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.

13. W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*, Dover Publications, 1989.
14. M. Ohring: *Materials Science of Thin Film*, Academic Press, Harcourt Place, London, England, 2002.
15. A. G. Aberle: *Thin-film solar cells*, Elsevire *Thin Solid Films* 517, 4706–4710, 2009.
16. Nemeth Á.; *ZnO vékonyrétegek vizsgálata*, MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, Budapest 2009.
17. Droz C: *Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells*, Ph.D. értekezés, Neuchatel 2003.
18. M. Ohring, *Engineering materials science*, Academic Press, New York, 1995.
19. Andreas Stadler: *Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview*, *Materials* 5, 661-683, 2012.
20. Andreas Klein, Christoph Körber, Andr´eWachau, Frank Säuberlich, Yvonne Gassenbauer, Steven P. Harvey, Diana E. Proffit, Thomas O. Mason: *Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment*, *Materials*, 3, 4892-4914; 2010.
21. Seshan K.: *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, William Andrew Publishing, Norwich, New York U.S.A. 2002.
22. R.C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*, New Jersey, Prentice Hall (2001), pp. 81-88. ISBN 0-201-44494-7
23. Glocker D.A.: *Handbook of Thin Film process Technology 1-2*, Institute of Phsics, Publishing Bristol and Philadelphia, London, 1995.
24. <http://www.iea-pvps.org/>
25. *Surface and thin film analysis*, Ed. by H. Bubert and H. Jenett, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

26. J. F. Watts and J. Wolstenholme, An Introduction to surface analysis by XPS and AES, John Wiley and Sons Ltd, 2003.
27. H. Oechsner and A. Wucher, Application of Surface Science 10, 342, 1982.
28. V.Bellido-Gonzalez, Dermot Monaghan, Robert Brown, Alex Azzopardi: Comparison of reactive and ceramic AZO and ITO from dual rotatable magnetrons, Thin Film and PVsolution, Liverpool UK, 2009.
29. H. Oechsner, Electron and mass spectrometric analysis of plasma controlled surface and thin films, Pure and Appl. Chem. 64, 615, 1992.
30. K.Vad, A. Csik, G.A. Langer, SpectroscopyEurope 21 13, 2009.
31. S. Charnovych, I.A. Szabó, A.L. Tóth, J. Volk, M.L. Trunov, S. Kökényesi, Plasmon assisted photoinduced surface changes in amorphous chalcogenide layer, Journal of Non-Crystalline Solids, 377, 200 2013.
32. S. Charnovych, N. Dmitruk, I. Voynarovych, N. Yurkovich, S. Kökényesi, Plasmon-Assisted Transformations in Metal-Amorphous Chalcogenide Light-Sensitive Nanostructures, Plasmonics, 7, 341 2012.
33. I. Csarnovics, P. Nemeč, V. Nazabal, M. Veres, A. Csik, M. Allix, S. Kökényesi, Stimulated structural changes of Se in nanolayered composite films MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS (ISSN: 0254-0584) 143: (2) pp. 889-893. 2014.
34. S. Hofmann, Sputter depth profile analysis of interfaces, Rep. Prog. Phys.61, 827, 1998.
35. Hofmann: Depth profile analysis, Thin Solid Films 336 398-399, 2001.
36. M. Gastel, U. Breuer, H. Holzbrecher, J. S. Becker, H.-J. Dietze, H. Wagner: Depth profile analysis of thin film solar cells using SNMS and SIMS, Springer Berlin, Anal Chem, 207-210, 1997.

37. ASTM E424 Minőségügyi szabvány.
38. ISO/TC 180/SC4 Minőségügyi szabvány.
39. A. Garnier: Glass substrates for thin-film solar modules, Saint-Gobain Solar seminar 2010.
40. CERAC Inc: AZO: Transparent Conductive Coatings IR Transmission, Cerac Coating Material News Vol. 15, Milwaukee, 2005.
41. Suzuki A: Transparent Conductive Zinc Oxide Film New Light for Indium-free Solar Cells, Ulvac No. 56, 2011.
42. Szikora B.: Titán-nitrod vékonyrétegek reaktív fizikai gőzfázisú leválasztás, Ph.D. értekezés 2000.
43. Strausz Tamás személyes konzultáció.
44. J. Oda, J. Nomoto, T. Miyata, T. Minami: Improvements of spatial resistivity distribution in transparent conducting Al-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering, Elsevire Thin Solid Films 518, 2984-2987, 2010.
45. Zhonghua D., • Changgang H., Jiquan H., Meili W., Hong H., Hai W., Yongge C.: Effects of Al content on the properties of ZnO:Al films prepared by Al₂O₃ and ZnO co-sputtering, Springer Science+Business, Mater Electron, DOI 10-1007/s10854-010-0084-0, 2010.
46. Jun-ichi N., Manabu K., Kenji O., Tomoyuki I., Toshihiro M., Tadatsugu M.: Comparative study of resistivity characteristics between transparent conducting AZO and GZO thin films for use at high temperatures, Elsevire Thin Solid Films, TSF-26887, No of Pages, 2009.
47. Jae-H.: Effects of hydrogen incorporation and heat treatment on the properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrate for flexible solar cell applications, Applied Physics, Elsevier, 2010.
48. K. Goto, T. Kawashima, N. Tanabe: Heat-resisting TCO films for PV cells, Elsevier Solar Energy Material & Solar cells 90, 3251-3260, 2006.

49. P.J. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, J.H. Werner: Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures, Elsevier Thina Solid Film 480, 67-70, 2005.
50. S. H. Lee, T. S. Lee, K. S. Lee, B. Cheong, Y. D. Kim, W. M. Kim: Effect of heat treatment of sputter deposited ZnO films co-doped with H and Al, Springer Science+Business, Electroceram, 468-473, 2009.
51. Kento H., Yasutaka N., Naoki T., Nobuto O., Yasushi S., Isao Y., Yuzo S.: Al-doped ZnO (AZO) films deposited by reactive sputtering with unipolar-pulsing and plasma-emission control systems, Elsevire Thin Solid Films, TSF-26737; No of Pages, 2009.
52. Kyu U., Seung W., Jae H., Jong H., Jin H.: Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared, Applied Physics, Elsevier, 2010.
53. Sang-Mo K., You-Seung R., Min-Jong K., Kyung-Hwan K.: Study on the electrical and optical properties of ITOand AZO thin film by oxygen gas flow rate, Springer Science+Business, Electroceram, DOI 10.1007/s10832-008-9452, 2007.
54. Steinhauser J.: Low pressure chemical vapor deposited Zinc Oxide for thin film silicon solar cells, University of Neuchatel,Neuchatel 2008.
55. Doyoung K., Ilgu Y., Hyungjun K.: Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells, Elsevire Current Applied Physics 10, S459-S462, 2010.
56. S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah,: Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells temperature-induced morphological changes , Elsevier Solar Energy Materials & Solar Cells 86, 385-397, 2005.
57. Kroll U.: R&D to Thin Film Silicon PV at Oerlikon Solar, Oerlikon Solar-Lab SA, CH-2000 Neuchatel, 2009.

58. Zindel A.: High Performance TCO for Silicon Thin Film using LPCVD, Oerlikon Solar-Lab SA, CH-2000 Neuchatel 2011.
59. C. Frigeri, M. Serényi, A. Csik, Z. Erdelyi, D.L. Beke, L. Nasi, Structural modifications induced in hydrogenated amorphous Si/Ge multilayers by heat treatments, *J Mater Sci: Mater Electron* 19, S289–S293, 2008.
60. C. Frigeri, M. Serényi, N. Q. Khánh, A. Csik, Z. Erdélyi, L. Nasi, D. L. Beke, H.-G. Boyen, Hydrogen release in annealed hydrogenated a-Si/a-Ge multilayers, *Cryst. Res. Technol.* 46(8), 877–880, 2011.
61. M. Puricaa, E. Budianua, E. Rusub, M. Danilaa, R. Gavrilaa: Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Elsevire Thin Solid Films* 403-404, 485-488, 2002.
62. Zs. Baji, Z. Lábadí, Gy. Molnár, B. Pécz, K. Vad, Z. E. Horváth, P.J. Szabó, T. Nagata, *Thin Solid Films* 562, 485–489, 2014.
63. S. Faÿ, J. Steinhauser, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif: Opto-electronic properties of rough LP-CVD ZnO:B for use as TCO in thin-film silicon solar cells, *Elsevire Thin Solid Film* 515, 8558-8561, 2007.
64. J. SUN, D. A. MOUREY, D. ZHAO, T. N. JACKSON: ZnO Thin Film, Device, and Circuit Fabrication using Low-Temperature PECVD Processes, *Springer Electronic Materials* 37, DOI:10-1007/S11664-007-0362-7, 2007.
65. P. T. Neuvonen, L. Vines, A. Yu. Kuznetsov, B. G. Svensson, X. Du, F. Tuomisto, A. Hallén: Interaction between Na and Li in ZnO, *Applied Physics Letters* 95, 24211-1 24211-3, 2009.
66. B.K. Meyer, J. Stehr, A. Hofstaetter, N. Volbers, A. Zeuner, J. Sann: On the role of group I elements in ZnO, *Applied Physics Letters* 88, 119-123, 2007.
67. G. Huang, C. Wang J. Wang: First-principles study of diffusion of Li,Na, K and Ag in ZnO, *Journal of Physics* 21, 345802 (7pp), 2009.

68. B.K. Meyer, J. Sann, A. Zeuner: Lithium and sodium acceptors in ZnO, Elsevier *Sperlattices and Microstructures* 38, 344-348, 2005.
69. R. Kaigawa, Y. Satake, K. Ban, S. Merdes, R. Klenk: Effects of Na on the properties of Cu(In,Ga)S₂ solar cells, Elsevier *Thin Solid film* 519, 5535-5538, 2011.
70. Irina V. Belova, Graeme E. Murch and Thomas Fiedler: Lattice Monte Carlo Determination of Harrison Kinetics Regimes for Grain Boundary Diffusion In Materials with Inhomogeneous Grain Structures, Callaghan, NSW 2308, AUSTRALIA, 2005.