Szelektív emitteres kristályos napelemek és az önadalékoló kontaktus

KUTHI EDVÁRD eddye@freestart.hu

Reviewed

Kulcsszavak: fényelektromos átalakítás, napelem-cellák, hatásfok, gyártástechnológia

A mai világ egyik kulcskérdése a világ energiaellátása az emberiség megmaradására alkalmas környezet megőrzése mellett. Ennek egyik lehetséges megoldása a megújuló energiaforrások felhasználása. Ezek részesedése Magyarország energiaellátásából ma még csupán néhány százaléknyi, a vízierőműveket is beleértve. Mialatt a biomassza és a geotermikus források felhasználása csak rövidtávú megoldást jelentenek, hosszabb távon a nap- és szélenergiát hasznosító technológiák alkalmazását is meg kell fontolni. Ezen energiák felhasználására az ország területén helyenként már láthatunk bíztató példákat is.

1. Bevezető

A napenergia előnyei az alábbiakban foglalhatók össze: • gyakorlatilag korlátlanul áll rendelkezésre;

- felhasználásával a fosszilis energiahordozó-készletek hosszabb ideig elegendőek lesznek olyan célokra, melyekre más források nem használhatók;
- környezetbarát erőforrás és nem járul hozzá a globális felmelegedéshez.

A fotovoltaikus rendszerek a Nap sugárzását napelem cellák segítségével közvetlenül villamos energiává alakítják, így nagyon vonzó energiaforrások, hiszen működésük közben nem okoznak semmiféle szennyezést. Élettartamuk megfelelő anyagok alkalmazása esetén akár 20-30 év is lehet és nagyon kevés gondozást igényel fenntartásuk, amely szinte csak a felületük tisztaságának biztosítására korlátozódik.

A kristályos napelemek (egykristályos vagy multikristályos) esetében az egyik kutatási irány az, hogyan lehet az előoldali kontaktusokat úgy kialakítani, hogy a napelem paraméterek optimálisak legyenek. Az alapprobléma a következő: a legjobb napelem paraméterek elérése érdekében a p-típusú szilícium félvezető anyagban gyengén adalékolt és sekély (tehát nagy négyzetes ellenállású) n réteg szükséges, viszont ilyen adalékolású rétegen nehéz, vagy egyáltalán nem lehet ohmikus fémkontaktust létrehozni. A kontaktus szempontjából a minél erősebben adalékolt és kevésbé sekély (tehát kis négyzetes ellenállású) n réteget kell előállítani.

Ennek egyik lehetséges áthidalási lehetősége az eddig használt homogén emitter helyett a szelektív emitteres technika, amely a fémkontaktusok alatt erősen adalékolt réteget hoz létre, a fémkontaktusok között pedig gyengén adalékolt réteget képez, így mindkét emitter adalékolási követelménynek jól meg lehet felelni, és ennek következtében a napelem hatásfoka is javul a homogén emitteres napelemekéhez képest. A kereskedelmi napelemek gyártásánál ma használatos fémréteg-felviteli technológia elsősorban egyszerűsége és olcsósága miatt (kristályos és multikristályos alapanyag esetén) a szitanyomás technológiája. Ennek, vagy más olcsó vastagréteg felviteli technológiának továbbfejlesztése, alkalmazásának optimalizálása a minél olcsóbb napelemek előállítását célzó kutatások egyik fontos iránya. Ezért a hatásfoknövelésre irányuló fejlesztések esetén érdemes az ilyen technológiák alkalmazásával létrehozni a kísérleti napelem cellákat, így mindkét kutatási iránynak meg lehet felelni az eredményes cellafejlesztés után.

Alapfogalmak [2, 3]

A szelektív emitteres technológiák részletes ismertetése előtt érdemes néhány napelemekkel kapcsolatos alapfogalom jelentését tisztázni.

Jellemzők:

• *AM1,5: a napsugárzás intenzitása a világűrben* (Air Mass 0, AM0 feltétel, vagyis nincs elnyelő légtömeg) az átlagos nap-föld távolságban 1353 W/m², jellemző spektrális eloszlással. Egyszeres földi levegőréteget feltételezve, tehát merőleges beesésnél (AM1) ennél valamivel gyengébb sugárzási teljesítménysűrűség érkezik a föld felszínére, mivel a levegőréteg molekulái megszűrik a napsugárzás spektrumát. Ez az érték a merőlegestől eltérő beesés, tehát nagyobb levegőben töltött úthossz esetén tovább csökken, 45 fokos szög esetében (AM1,5) kb. 970 W/m², ami jó közelítés a szokásos kültéri alkalmazások esetére. A napelemek elektromos tulajdonságainak és hatásfokának méréséhez az AM1,5-hez tartozó sugárzási spektrumot veszik alapul, 1 kW/m²-re normálva a spektrumot.

• *Rövidzárási áramsűrűség* (J_{sc}): A megvilágított napelem rövidzárási (U=0 V feszültséghez tartozó) árama adja a maximális áramot a napelemben, ugyanis gyakorlatilag megegyezik a fény által generált áram nagyságával ($I_{sc} = -I_L$, ahol I_L a fény által generált áram). Mivel maga az áram a felület nagyságától is függ, ezért inkább az áramsűrűséget szokták használni ($J_{sc}=I_{sc}/A$, ahol A a felület). Ezen kívül függ a fény spektrális eloszlásától (ezért mérésénél standardizált AM1,5 eloszlást veszünk), a fény intenzitásától (a beeső fotonok számától), az áramgyűjtési valószínűségtől, és az optikai tulajdonságoktól. AM1,5 spektrum esetén Si napelemre az elméletileg lehetséges maximum rövidzárási áramsűrűség 46 mA/cm².

• *Üresjárási feszültség* (V_{oc}): az eszköz üresjárási (I=0 áramhoz tartozó) feszültsége adja a maximális lehetséges feszültséget a napelemben. Értéke:

$$V_{oc} = V_T \ln(1 + \frac{I_L}{I_0}) \cong V_T \ln \frac{I_L}{I_0}$$

ahol V_T a termikus feszültség, amely adott hőmérséklet esetén állandó, I₀ a szaturációs áram, vagy sötétáram. Az üresjárási feszültség elsősorban az eszköz szaturációs áramától függ, mivel ez több nagyságrendet is változhat, de kis mértékben függ a fény által generált áramtól (I_L) is. Mivel a szaturációs áram a rekombináció függvénye, mondhatjuk, hogy az üresjárási feszültség jellemzi a rekombinációt. Egyszeres napintenzitás, AM1,5 spektrum és szobahőmérséklet mellett a Si napelemek elérték már a 720mV-os értéket is.

• *Kitöltési tényező, formatényező* (fill faktor, FF): Ez az arányszám a maximális leadott teljesítmény ($P_m = V_m I_m$) viszonya az adott megvilágításhoz tartozó üresjárási feszültség és rövidzárási áram (a maximális lehetséges értékek) szorzatához, tehát meghatározza a napelemből maximálisan kivehető teljesítményt:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}}$$

A maximális kivehető teljesítmény elméleti úton is meghatározható, de a valóságban ennél kisebb lesz az értéke a parazita ellenállások miatt, ezért a FF-t általában mérés útján szokták meghatározni. Értéke leginkább a működtetés munkapontjától, valamint az eszköz üresjárási feszültségétől, és a napelem rekombinációjától, tehát a fényelem szerkezet minőségétől függ. Nagyobb rekombináció esetén mind az FF, mind a V_{oc} leromlik. Mivel a V_{oc} egy anyagrendszeren belül nem sokat változik, ez csak kis mértékben befolyásolja a FF-t. Az eddigi legnagyobb V_{oc}-hez tartozó FF elméleti értéke kb. 0,85.

• *Hatásfok:* A napelem által leadott maximális teljesítmény, és a beérkező fotonok által szállított teljesítmény hányadosa: $\eta = P_m/P_{be}$. Értéke függ a napelem cella hőmérsékletétől, a beeső fény spektrális eloszlásától és intenzitásától, és a napelemszerkezet technológiai és anyagjellemzőitől. Ezért mérésekor standardizált fényforrást (egyszeres napintenzitással, AM1,5 spektrummal), és állandó szobahőmérsékletet (25°C) kell biztosítani.

• *Négyzetes ellenállás:* A napelemek emitterének ellenállása és vastagsága gyakran nem ismert, nehéz megmérni, ezért a napelem felső rétegének jellemzé-

sére gyakran használják ehelyett a négytűs módszerrel könnyen megmérhető négyzetes ellenállást. Ez az emitter ellenállásától és vastagságától is függ, értéke egyenletes adalékolás esetén: $\rho_{\Box}=\rho/t$, ahol ρ a réteg ellenállása, t pedig a vastagsága. A négyzetes ellenállás annál nagyobb, minél nagyobb a réteg ellenállása (minél gyengébb az adalékoltsága), és minél kisebb a réteg vastagsága.



Belső kvantumhatásfok (Internal Quantum Efficiency, IQE): A kvantumhatásfok a napelem által összegyűjtött töltéshordozók számának és a beeső fotonok számának hányadosa egy adott energián, a hullámhossz vagy az energia függvényében megadva. Ezen belül a belső kvantumhatásfok csak azokra a beeső fotonokra adja meg ezt az arányt, amelyek töltéshordozókat tudnak generálni, tehát nem reflektálódtak, és nem transzmittálódtak. A kvantumhatásfok ábrája jól jellemzi a napelem anyagi paramétereit (felületi rekombináció, tömbi diffúziós úthossz stb.).

Bevonatok:

• *Felületpassziváló réteg:* A Si felületén kialakítanak egy átlátszó dielektrikum réteget, melynek megfelelő anyagszerkezete a felületi hibákat, szabadon álló kötéseket betölti, így csökken a töltéshordozók felületi rekombinálódásának valószínűsége. A passziválás tovább növelhető tömbi passziválással, melyet hidrogénnek Si-ban való lekötésével, hidrogénezéssel oldanak meg.

• Antireflexiós réteg: ez a szintén átlátszó szigetelő réteg a napelem hatásfokát úgy növeli, hogy megfelelő vastagsága folytán a felület reflexióját lecsökkenti, a Si felületéről visszaverődő fotonokat újra visszaveri a Siba. Megfelelő anyag használata esetén (pl. SiO₂, SiN_x) ez a réteg egyben passziváló rétegként is funkcionálhat. A hatásfok tovább növelhető a Si felületének texturálásával, érdesítésével, amely matt felületet biztosít. A nagyobb felület, valamint strukturáltság nagyobb fotonabszorpciót és kisebb reflexiót eredményez.

Kristályszerkezet:

• *Egykristályos Si* (Cz-Si, FZ Si): Napelemekhez lehetőleg minőségi, kevés kristályhibát tartalmazó (mégis olcsó) alapanyagot kell használni, hogy a kisebbségi töltéshordozók élettartama (egyben a diffúziós hossz) elég nagy legyen ahhoz, hogy a generálódott töltéshordozók nagy valószínűséggel elérjék a megfelelő kontaktusokat. A fenti minőségi követelményeknek megfelelő egykristályos alapanyagú napelem cellából Si alapanyag esetén 20%-on felüli hatásfokú napelem készíthető. Ez esetben az egész Si lemez egyetlen kristályból áll, mindenhol azonos kristályorientáltsággal és kristályszerkezettel. Előállítása hosszadalmas, magas hőmérsékletet és nagy körültekintést igényel. Ennek megfelelően ára is magas. A Cz-Si rövidítés a Czochralski-féle előállítási módra utal, a FZ Si pedig a Floating Zone (lebegőzónás) előállítási módra. A Cz-Si alapanyagban viszonylag sok az oxigén- és szénszennyeződés, amely lecsökkentheti a kisebbségi töltéshordozók élettartamát a tömbben, ráadásul magasabb hőmérsékleteken az oxigén aktiválódik, így a szelet érzékenyebb a magas hőmérsékletű eljárásokra. A FZ Si mind az oxigén mind a szén szennyeződésekből jóval kevesebbet tartalmaz, a kisebbségi töltéshordozó élettartama msec tartományba esik. Viszont ez a jobb minőségű alapanyag drágább mint a Cz-Si.

 Multikristályos Si (mc-Si): A jó minőségű szilícium egykristályok viszonylag drágák, és ez jelentős hajtóerő volt a multikristályos félvezető alapanyagok alkalmazása felé. A multikristályos alapanyagban a kristályszemcsék külön-külön kristályosak, de különféle orientációjúak, így nem lehet számítani a kristályorientáció homogenitásának előnyeire. A multikristályos szilíciumnak ezen kívül hátránya, hogy a kristályhatárokon fellépő nagy hibahely sűrűség (növelve a helyi rekombinációt) csökkenti a kisebbségi töltéshordozók élettartamát, ami a hatásfok romlásához vezet. Ezzel szemben egyszerűbb az előállítása, és olcsóbb is. Ha a multikristályos szilícium a diffúziós hossznál nagyobb és legalább néhány milliméteres kristályokat tartalmaz, akkor csökkennek a hátrányok. Lényeges, hogy a felülettel párhuzamosan ne legyenek kristályhatárok, mert ekkor az áramnak nem kell olyan térrészen átfolynia, amely sok rekombinációs centrumot tartalmaz. Ha az átlagos kristályméret nagyobb, mint a szelet vastagsága, a lemez függőleges kristály oszlopokból áll, így ez csekély valószínűségű.

2. Szelektív emitteres technológia

Elmélet [1, 4, 5, 6, 7]

A homogén emitteres szilícium napelemek optimális emittere az alacsony sötétáram és az alacsony kontaktus-ellenállás követelményeinek kompromisszuma. Passzivált felületű emitter esetén a sötétáram (az emitter szaturációs áramsűrűsége, J₀) alacsonyan tartásához az adalékanyag felületi koncentrációjának 10²⁰ atom/cm³ alatt kell maradnia, és az emitternek sekélynek kell lennie. Viszont a megfelelő kontaktus kialakításához (ahol a felület ezért általában nem passzivált), főleg a szitanyomtatott kontaktusok esetén, az adalékanyag felületi koncentrációjának n-típusú szilícium esetén 10¹⁹-10²⁰ atom/cm³-nél, p-típusú szilícium esetén 10¹⁷ atom/cm³-nél nagyobbnak kell lennie, és itt viszonylag vastag emitter is kell (>0,3 µm). A homogén emitterek kontaktálásához ilyen nagyságú felületi koncentráció és emittervastagság (tehát kb. 0,3-0,4 µm) szükséges, ami viszont a felület passziválását szinte lehetetlenné teszi. Megjegyzendő, hogy nagyobb adalékkoncentráció esetén a felületi állapotsűrűség, N_{it} is nagyobb, ami megnöveli a rekombinációt.

Fontos, hogy a cella teljes fajlagos soros ellenállása, amibe a határátmenetek és az elektróda anyagok is beleértendők, ne legyen nagyobb 1 Ωcm²-nél. Ezen belül a kontaktus-ellenállás maximuma 10 mΩcm². Kísérletek és modellezés alapján az optimális homogén emitter nem szitanyomtatott kontaktusok esetén 60 Ω/\Box négyzetes ellenállású, 2x1019 cm3-es adalékoltsággal és 1,4 µm mélységgel. A szitanyomtatott Ag kontaktusok általában 45 Ω/_□-nél kisebb négyzetes ellenállású emittert igényelnek, hogy éppen elfogadható kontaktus-ellenállást és FF-t érhessenek el (minimum 70%). Viszont az ilyen erős adalékolású homogén emitter lecsökkenti a rövidhullámú fotonokra adott választ az erős adalékolási hatások és a nagy rekombinációs sebesség miatt, melyet felületpassziválással sem lehet elfogadható értékig csökkenteni.

A szelektív emitter, amelynek csak a fémezés alatt van magas adalékolása, akár 70-200 Ω/\Box négyzetes ellenállású fémezések közötti emittert is megengedhet. Így lecsökken az erős adalékolás hatása az emitterben, ugyanakkor jó ohmikus kontaktust és kedvező értékű FF-t eredményezhet, alacsony sötétáram mellett, és jó áramgyűjtési hozam érhető el. Ebben az esetben a napelem felülete jól passziválható a fémkontaktusok közti területen, a fémezés alatti emitter pedig kevésbé kritikus a kontaktus átégetésére nézve. Érdekes eredmény, hogy ugyanazon négyzetes ellenállású emitterek esetén a mélyebb és így kevésbé adalékolt emitter kisebb veszteséget okoz a fotogenerált áramsűrűségben, mint a sekélyebb és erősebben adalékolt emitter.

Elméleti modellezés alapján [6] a kontaktus alatti területeken (ahol a felületi rekombinációt végtelennek vették) az emitter felületi adaléksűrűsége optimálisan 10^{20} cm³, mélysége 3-10 µm, és az adalékprofilnak folyamatosan kell csökkennie a szubsztrát belseje felé, míg a megvilágított területeken ideális esetben a felületi adaléksűrűség 10^{18} - 10^{19} cm³ nagyságú kell legyen, és az adalékprofilnak ezen értéktartása után abrupt jelleggel kell lecsökkennie 0,2-0,4 µm mélységben.

A szilícium napelemek fémezése kritikus tényező a cella teljes elektromos és fizikai tulajdonságainak meghatározásánál. A fémezés lehet vékonyrétegű (pl. porlasztással, párologtatással) vagy vastagrétegű (pl. szitanyomtatással, stencilnyomtatással). A vastagréteg fémezési technológia olcsóbb, ezért az iparban, és a napelemfejlesztések során inkább ezt használják.

A vastagréteg fémezést a kristályos napelemek készítésénél az elektromos kontaktusok megvalósításához és a fényáram összegyűjtés elősegítéséhez használják. Előnyei a nagy fotó-áramsűrűség, kis kontaktusellenállás, viszonylag kis csíkellenállás, viszonylag jó vonalfelbontás (50-100mm-es csíkszélesség elérhető), megfelelő forraszthatóság, tapadás, és vegyi tartósság, valamint az egyszerű, gyors és olcsó technológia miatti nagy termelékenység. Hátránya viszont a nagyobb csíkellenállás, illetve a nagyobb kontaktus-ellenállás a kontaktus alacsonyabb magasság/szélesség aránya és nagyobb ellenállása miatt. A kívánt kontaktusábra a ráchel egy húzásával felvihető, vákuumra és fotolitográfiára nincs szükség a szelet fémezésénél. A problémák forrása a paszta beégetése, mivel hőmérséklete általában 400-1000°C-os tartományba esik, és fontos, hogy a kontaktusfém ennek ellenére ne hatoljon be a szilícium diffúziós rétegébe túl mélyen. Ezt úgy érhetjük el, hogy a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten és a lehető legrövidebb idővel égetjük be a pasztát, ezért újabban előtérbe kerültek a gyors hőkezelés (RTP) technológiáját használó megoldások.

Az IBC (interdigitated back contact) cellastruktúra egyszerű és olcsó, mégis jó hatásfokú. Jellemzője, hogy a pozitív és a negatív elektródája is a cella hátoldalán van, így a nap felöli oldalon a kontaktusfém nem árnyékolja be a cellát. Az előoldalon csupán egy nagyon vékony és kis adalékoltságú (optimálisan ntípusú szubsztráttal 10¹⁸ cm³ felületi foszfor-adalékoltságú) homogén diffúzió biztosítja a jobb felületi jellemzőket. A hátoldalon viszont n-típusú és p-típusú kontaktus is található, itt tehát a helyi adalékolás és így a szelektív emitter elengedhetetlenül szükséges.

Megvalósítások

A létező, homogén emitteres kristályos napelem cellákat gyártó ipari eljárások az emitter diffúziójához gyakran futószalagos rendszereket (tisztító, szitanyomtató, szárító, hőkezelő kályha stb.) használnak. [8] Ebben a rendszerben a p-típusú Si szubsztrát texturált előoldalán a diffúzióforrás tipikusan felpermetezett vagy felcentrifugált foszfor tartalmú folyadék vagy szitanyomtatott foszfor paszta. Egy ezt követő szárító lépés közben minden oldószer és szerves összetevő kigőzölög vagy kiég az adalékforrás anyagából. A szeletek továbbhaladnak a szalagon egy többzónás kályhába, ahol tipikusan 900°C fölötti hőmérsékleteken alakítják ki a megfelelő emittert az adalékforrásból a szubsztrátba diffundáló foszfor atomok révén. Ez után általában passziváló és antireflexiós réteget választanak le a felületre, majd szitanyomtatják a fémkontaktusokat, melyeket egy újabb szárítási és kb. 900°C-os beégetési folyamat követ. Újabban a kályhák helyett futószalagos rendszerű gyors hőkezelőket alkalmaznak, amelyben a nagy teljesítményű halogénlámpák gyors felfűtésének következtében a diffúzió néhány másodpercesre csökkenthető.

Szelektív emitteres struktúrát sokféleképpen hoztak már létre. Ezen technológiáknak alapvetően két típusuk van: ábraillesztést igénylő és önillesztett technológiák. Az illesztéses eljárásnak több hátránya van az önillesztettel szemben. Az ábrák egymáshoz illesztése eleve bonyolultabbá, így drágábbá teszi a technológiát. A legfontosabb eset, amikor a fémezést illeszteni kell az alá tervezett diffúzióhoz, ugyanis elillesztés esetén a fémezés túlnyúlhat az erősen adalékolt részeken a gyengén adalékolt részek fölé, így megnőhet az eszköz sötétárama és rosszabb kontaktus-ellenállás adódik. Az is előfordulhat, hogy a hőkezelés során a fém behatol a p-n átmenetig, és ezzel az egész eszközt rövidre zárja. Ennek elkerülésére az erős diffúzió ábráját a fémezés ábrájához képest az illesztési hiba mértékével (szitanyomtatás esetén 1-2 µm-rel, fotolitográfia esetén jóval kevesebbel) nagyobbnak kell tervezni, ekkor viszont kissé megnő a sötétáram, holt réteg alakul ki ott, ahol az erősen adalékolt rész túlnyúlik a fémezésen. Ezen kívül lézeres túladalélokolásos technika esetén (ld. IV.) a hosszabb lézerhasználat az előállítási költségeket is növeli. Ugyanígy holt réteg alakul ki a visszamarásos technológiánál (ld. II.), amikor a marás ellen védő réteget a fémezéshez illesztve kell szitanyomtatni.

A következőkben az előállítási módszerek szerint csoportosítjuk a legfontosabb eljárásokat.

Az 1. táblázat tartalmazza a bemutatott szelektív emitteres technológiákkal létrehozott napelemcellák publikált jellemzőit.

#	Kr.	Felület	Text.	H2	passz.	ARC	Bulk ell.	N. f. emit.	Kontaktus	Hatásfok
1	FZ	4 cm ²	van	nincs	SiO ₂	SiO ₂	n. a.	n.a.	porl. v. <u>g</u> zölt	22,8 %
2	FZ	4 cm ²	van	nincs	SiO ₂	SiO ₂	n. a.	n.a.	porl. v. g_zölt	24,4 %
3	mc	1 cm ²	van	n. a.	SiO ₂	SiO ₂	n. a.	n.a.	porl. v. g_zölt	19,8 %
4	с	n. a.	nincs	nincs	SiN ₂	SiN ₂	n. a.	n.a.	szitany.	13,2 %
5	Cz	100 cm ²	van	nincs	van	nincs	1 Wcm	70 Ω/□	p. v. g. eltem.	12,8 %
6	FZ	n. a.	nincs	nincs	SiO ₂	SiN ₂	1 Wcm	80 Ω/□	p. v. g. eltem.	14,26 %
7	mc	n. a.	n. a.	n. a.	van	TiO ₂	n. a.	60 Ω/□	szitany.	12,8 %
8	mc	25 cm ²	nincs	van	nincs	porSi	n. a.	100 Ω/□	porlasztott	14,1 %
9	mc	130 cm ²	nincs	van	van	van	n. a.	100 Ω/□	szitany.	13,1 %
10	Cz	100 cm ²	van	nincs	SiN ₂ :H	SiN ₂ :H	n. a.	n.a.	szitany.	17,3 %
11	mc	100 cm ²	n.a.	nincs	SiN ₂ :H	SiN ₂ :H	n. a.	n.a.	szitany.	15,3 %
12	Cz	25 cm ²	van	nincs	nincs	nincs	n. a.	130 Ω/□	szitany.	13,05 %
13	Cz	90 cm ²	van	van	van	van	10 Wcm	n.a.	szitany.	18%
14	mc	100 cm ²	van	van	van	kétrétegű	1 Wcm	n.a.	szitany.	16,9 %

1. táblázat

Rövidítések értelmezése: Kr.: szubsztrát kristálytípus FZ – Floating Zone, Cz – Csokralszkij, c – egykristályos, típusa ismeretlen, mc – multikristályos; Text.: texturálás; H₂: hidrogénezés, passz.: passziválás; ARC: antireflexiós réteg; Bulk ell.: a szubsztrát ellenállása: N. f. emit.: nem fémezett emitter négyzetes ellenállása

I.) A fotolitográfiás, kétszeres diffúziós megoldás nagy hatásfokú celláknál használatos, mivel a legfinomabb rajzolatokat így lehet elérni, viszont az előállítási költség itt a legnagyobb. Ezt az eredeti technológiát próbálták kiváltani egyszerűbb, olcsóbb, mégis jó minőségű szelektív emitteres napelemeket előállító technológiákkal (II.-V.).

 a) A fotolitográfiás szelektív emitteres technológiához először egy maszkoló oxidréteget hoznak létre a felületen. Ezt fotolitográfia segítségével a tervezett kontaktusterületeken eltávolítják (emulzióréteg felvitele, szárítás, megvilágítás, előhívás, beégetés, majd a nyitott területeken oxidmarás, végül az emulzió lemarása az oxidról), majd kialakítják az erős adalékolású területeket hagyományos diffúzió segítségével. Ezután egy újabb fotolitográfiás lépéssel újra nyílásokat marnak az oxidba, amin keresztül a gyenge adalékolású területeket alakítják ki diffúzióval, majd az egész oxidréteget lemarják. Ez után következhet a passziváló és antireflexiós oxidréteg kialakítása, melyet újabb fotolitográfiás lépéssel kimarnak a kontaktusterületeken. Erre választják le a fémkontaktus réteget, majd (esetleg ismét fotolitográfiával) a kontaktusok ábrakialakítása következik. Ezzel a technológiával hozták létre a szelektív emittert a ma ismert legnagyobb hatásfokú kristályos Si napelemeken (PERC – 1. táblázat, 1.sor [9], ill. PERL cellák – 2-3.sor [10]). Érdemes megjegyezni, hogy minden egyes oxidréteg kialakításakor körülbelül 1000°C-os hőmérsékletet kell alkalmazni, ami az előállítási költségeket növeli. Hátránya még, hogy két független diffúziós lépést igényel, amely bonyolítja az eljárást. Az erős adalékolás eléréséhez szükséges hosszú ideig tartó magas hőmérsékletű hőkezelés a szubsztrát minőségének romlásához vezethet. A többszörös ábraillesztésből további hátrányok is adódnak.



1. ábra A PERL cella szerkezete

b) Fotolitográfiás PIII-diffúzió használata [11]. A szelektív emittert az egész szeleten kialakított mély és erős adalékolású homogén emitterből úgy alakítják ki, hogy egy fotolitográfiás maszk segítségével a fémezésen kívüli területeken a teljes emittert lemarják, majd PIII (plazma immerziós ionimplantációs) diffúzióval sekély emittert alakítanak ki a teljes felületen, majd az illesztett szitanyomtatott kontaktus felvitele után a pasztákat kiégetik (950°C, 1 perc), és ezzel az implantációt is aktiválják (1. táblázat, 4.sor). Ennek előnye, hogy egyszerűbb, elegendő egy fotolitográfiás maszk a szelektív emitter létrehozásához, így gyorsabb az előállítás és emellett a finom rajzolat lehetősége is megmaradt. Ráadásul a fémezés magasabban helyezkedik el a megvilágított felülethez képest, így a fémezés átlapolódása a megvilágított gyengén adalékolt emitterre jó illesztés esetén kevésbé valószínű. Még így is viszonylag bonyolult e technológia. A technológiából adódik annak lehetősége, hogy a fémezés alatti emitter nem kapcsolódik folytonosan össze a fémezésen kívüli emitterrel, és ez az áramgyűjtést megnehezítheti.

c) A kétszeres diffúziót egyszerűbben is meg lehet valósítani: először az erősen adalékolt emittert alakítják ki a fémezésnek megfelelően a megfelelő maszk kialakítása után, majd a maszk lemarása után az egész felületen gyenge adalékolást valósítanak meg (5.sor [12]). Előnye az előző eljáráshoz képest, hogy így az emitter marási lépést sikerült kiiktatni.

d) Egy tovább egyszerűsített módszerben először a gyengén adalékolt homogén emittert alakítják ki, majd ez után maszkolják le a felületet, hogy diffúzióval kialakítsák a fémezés ábrájának megfelelően az erősen adalékolt területeket a gyengén adalékolt rész meghagyásával. A maszkoló réteg egyben passziváló és antireflexiós rétegként is használható (6.sor [13]). Előnye az előző változathoz képest, hogy a maszkoló réteget nem szükséges lemarni, ha további funkciói is vannak (pl. SiN_x használata esetén) és finom rajzolatok biztosíthatóak. Hátránya ugyanakkor a fémezés illesztésének szükségessége, a még mindig viszonylag bonyolult technika (kétszeres diffúzió), ezért tömeggyártásra nem alkalmas.

II.) A visszamarásos technikák azon alapulnak, hogy a homogén emitterből a szelektív emittert a fémezési ábrának megfelelő szelektív marással hozzák létre. Az emitter legfelső, nagy felületi adaléksűrűséggel jellemezhető rétegét a fémezések között lemarják, így az emitter vékonyabb és valamivel kisebb lesz az így keletkező felületi adaléksűrűség, valamint a fémezés kiemelkedik a megvilágított felület szintjéből, így könnyebben elkerülhető a fémezés átlapolódása a mart emitterre, ami kontaktus-ellenállás és sötétáram növekedést okozhatna. A mart emitternek az eredeti erősen adalékolt homogén emitterhez képest megnő az ellenállása, mivel az a vastagság csökkenésének arányában nő. A visszamarás általában időigényes, és nehéz irányítani, mivel az erősen adalékolt réteg általában csak kb. 0,3 µm mély, és ha a marás tökéletlensége miatt megmarad az n+ réteg, a teljesítmény lecsökken.

a) Egy egyszerű visszamarásos technológia a következőképp néz ki [14]. A szitanyomtatásos diffúzióforrásból p-típusú Si-on kialakított mély n++-típusú előoldali homogén emitterre (16-20 Ω/\Box) – a hátoldali fémezés (Ag-Al) felnyomtatása és kiégetése (720°C) után – ezüst pasztát szitanyomtatunk, majd beégetjük (645°C), és a fémezésekre egy polimer védőréteget nyomtatunk és szárítunk ki (150°C), amely megvédi a kontaktusokat a maró folyadék hatásától. A fémezések

közti területen a HF/HNO₃ folyadék kimarja az emittert, mellyel addig vékonyítjuk azt, amíg megfelelő négyzetes ellenállást nem érünk el. Egy ilyen napelem cellával (7.sor) a hagyományos homogén, 40 Ω/□ ellenállású emitteres cellához képest 0,5-1%-os abszolút hatásfokjavulást mutattak ki. Előny, hogy a technológia viszonylag egyszerű, valamivel gyorsabb az eddigieknél, kis hőfokokat igényel. Hátrány, hogy a fémezést védő réteget illesztve kell szitanyomtatni, viszont ha tudjuk, mennyire széles az alámaródás, beállítható az optimális védőréteg szélesség. Hátrány még, hogy a folyadékos marást nehéz pontosan beállítani, így a reprodukálhatóság csökken.



A pórusos Si kialakításával létrehozott visszamarásos szelektív emitter előállítási lépései

b) Egy érdekes visszamarásos technika a pórusos Si létrehozásakor keletkező visszamaródás kihasználása, mert ez esetben a pórusos Si ARC jellegű tulajdonságait is ki lehet használni, így külön antireflexiós és paszsziváló réteget nem kell leválasztani. Megfelelő marószer esetén egyben a texturizálást is kialakítja (8.sor [15, 16]). Előnye ezen technikának, hogy a napelemkészítést rendkívül egyszerűvé teszi, gyors és olcsó technológiával, minimális hőkezeléssel és anyagszükséglettel. Hátrány lehet, hogy a pórusos Si szétszórja a fényt a cella belseje felé, így a fotonok egy része a fémezés alatt lévő erő-

sen adalékolt emitterbe jut, ahol nagyobb a rekombináció valószínűsége. További hátrány, hogy a HF tartalmú elektrokémiai marás közben, szitanyomtatott kontaktus esetén a fémezés és az alatta lévő Si felület kissé maródik, a kontaktusok törékenyebbé válnak, ráadásul az előoldali fémezésnél megnő a kontaktusellenállás, így leromlik a FF. Jobb minőségű, porlasztott fémkontaktusok esetén nincs szükség védőrétegre, mivel ekkor a marás nem okoz romlást a kontaktus minőségében és a FF-ban, de ez esetben lassabb lehet az előállítás, viszont így a pórusos Si készítés önillesztetté válik.

c) Másik lehetőség az önillesztett plazma-visszamarásos technika, ahol a szitanyomtatott fémezés a maszkoló réteg. Itt a fémcsíkok közti területen az erős adalékolású homogén diffúziós réteget plazma-marással (RIE, SF₆ használatával) vékonyítják [17]. Futószalagos technikával gyártott napelem cellával (9.sor) átlagosan a homogén emitteres cellákhoz képest 0,35%os abszolút hatásfokjavulást értek el. A legnagyobb teljesítményt kb. 90 nm-es Si réteg lemarásával lehet elérni (p-típusú Cz-Si szubsztrát esetén) [18]. Előnye az önillesztett technológia, valamint hogy a plazmaeljárástól csökken a soros ellenállás és a tömbi rekombináció, így az FF nagyobb lesz. III.) A következő módszerekben a felületen a különböző adalékoltságú területeket egyszerre valósíthatjuk meg egyetlen magas hőmérsékletű hőkezeléssel, így csökkentve az előállítási időt és költséget.



3. abra Szelektív emitter kialakítása diffúziós gáton keresztüli foszfor-diffúzióval a) Diffúziós gáton (100-1000 nm vastag SiO₂) keresztüli foszfordiffúzió esetén az oxid kialakított ablakain keresztül sok foszfor jut a szilíciumba, az oxidgáton keresztül pedig kevesebb foszfor hatol át, így ott vékony és kis felületi adaléksűrűségű emitter keletkezik [19].

A diffúziós gát tulajdonságainak változtatásával (vastagság, átjárhatóság, adalékoltság) szabályozni lehet az alatta lévő Si adalékoltságának fokát, bár ezt viszonylag nehéz beállítani. A kísérletezések során SiO₂ pasztát használtak, ahol a SiO₂ tartalom koncentrációja is befolyásolja az emitter-adalékoltságot.

b) Az oxidréteg adalékolásával a következő technológia adódik: először foszforral erősen *adalékolt SiO₂ot (PSG)* választunk le az egész felületre, majd egy maszk réteg nyomtatása után a majdani fémezés területén kívül a PSG-t lemarjuk, és a maszkréteg leoldása után egy foszforral gyengén adalékolt SiO₂-ot (PSG) választunk le a teljes felületre. A foszfor diffúziót gyors hőkezeléssel (1000°C, 45 s) valósítjuk meg. Ezt követi a fémpaszta illesztett szitanyomtatása és beégetése (10-11.sor [20]). Az emitterek tulajdonságai könnyen beállíthatóak a PSG foszfortartalmával. További előny, hogy a PSG rétegek vékonyak és átlátszóak, amit esetleg ki lehet használni például fénnyel elősegített diffúzióhoz. Hátrány az illesztéses fémezés és a PSGmarás, amely bonyolítja a technológiát.

c) Az előző módszerhez hasonló, de egyszerűbb és olcsóbb, ha egy szitanyomtatható foszforos adalékforrás-paszta fémezésnek megfelelő ábrával való nyomtatását egy kis adalékolású felcentrifugálható anyag felvitele követi az egész felületre, és ezek diffúziós behajtása (950°C, 80 s), majd a keletkezett üveg lemarása után illesztett fémkontaktálás (12. sor [21]). Ezzel az egyszerű technológiával a homogén emitteres cellához képest 1%-os abszolút hatásfokjavulást értek el. Hátrány az illesztés, valamint hogy egy helyett két szitanyomtatásra van szükség az előoldalon.





d) Az *auto-adalékolásos* technikában egy foszfor paszta fémábrának megfelelő szitanyomtatása szükséges a p-típusú Si szubsztrátra, majd ennek diffundáltatása következik (960°C, 5 perc), így a paszta alatt erősen és mélyen adalékolt n-réteg lesz, a pasztacsíkok között pedig indirekt úton (a kipárolgó P-gáz hatására) kisebb adalékolású és sekélyebb n-réteg alakul ki. A paszta leoldása után az Ag paszta illesztett szitanyomtatása szükséges (13-14.sor [8, 22]). Előny, hogy a kisebb mennyiségű P forrás használata miatt kisebb

az előállítási költség. e) Önillesztő adalékolt (önadalékoló) fémpaszták egyetlen szitanyomtatásával gyengén adalékolt homogén emitterre (lásd: következő fejezet) rendkívül gyors és egyszerű a technológia. Nincs szükség ábraillesztésre, valamint az anyagfelhasználása is gazdaságos. Nehéz viszont a paszta összetételét megfelelően megválasztani.



5. ábra Szelektív emitter és fémezés létrehozása önadalékoló fémpasztával

IV.) Egy másik módszer a szelektív emitter kialakításához a *lézeres túladalékolás* [23].

a) A homogén, gyengén adalékolt réteg kialakításához egy felcentrifugálható (spin-on) diffúziós forrást alkalmaznak, majd megfelelő energiájú lézerrel lokálisan melegítik azokon a helyeken, ahol az erős adalékolás szükséges. Előny, hogy a vonalszélességek a 10-25 μm-es tartományban vannak, texturált felületek esetén kicsit szélesebbek. Hátrány a fémezés illesztése, valamint a hosszabb folyamat és a lézer használat miatti viszonylag bonyolult technika.

b) A fenti hátrányok kiküszöbölhetőek az önillesztő kontaktusfelvitel alkalmazásával, amely elektronmentes fémezéssel valósítható meg. Ehhez a lézernek a foszfor adalékforrást a túladalékolás során teljesen át kell égetnie, a Si olvadásáig kell felmelegíteni a területet, majd a keletkezett nyílásokon keresztül közvetlenül lehet fémezni a szilícium felületét, mivel az elektronmentes fémező oldatok általában tolerálják a melegítéskor képződött vékony oxidréteget. Az sem baj, ha nem mindenhol rongálódott meg a dielektrikum, mert a fémezés át tudja hidalni ezeket a hibákat.

V.) Bármelyik eddigi technológiával kialakítható kisebb ellenállású *eltemetett kontaktus* is. Ekkor a fémezett felület aránya és az árnyékoltság is kisebbé válhat. Ehhez csupán egy árkot kell kialakítani a kontaktusterületeken, ahová ez után lehet erős adalékolást bevinni, majd a fémezést viszik be illesztetten, vagy önillesztéssel. Az árokkialakítás maszkja megegyezhet a fémezés alatti diffúzió és a fémezés maszkjával, így ez az újabb lépés viszonylag egyszerűen integrálható az eddigi technológiák lépései közé. Hátránya viszont a bonyolultabb és drágább előállításon kívül, hogy a fém/Si határfelület megnő, ami miatt csökken a V_{oc} . Modellezés alapján a szelektív emitteres struktúrával az eltemetett kontaktusú cella 0,5-0,6%-os abszolút hatásfok-növekedést okoz a szelektív emitteres nem eltemetett szitanyomtatott kontaktusú cellával szemben [7]. Sokféle szelektív emitteres technológiával párosították már az eltemetett kontaktus kialakítását, többek között például kétszeres diffúziós eljárással (mechanikus vájás: [24], lézeres fúrás: [25], kémiai marás: [12]), és autóadalékolásos eljárással [12].

3. Adalékolt paszták és alkalmazásuk

Elmélet [4, 26, 27, 28]

A fémpaszta

A szitanyomtatás, de más vastagréteg-felviteli technológiák esetén is a fémréteg kialakítását vastagréteg pasztákkal végzik, melyeket szitanyomtatáshoz terveztek. A paszta szemcsék keverékéből áll (vezető és szervetlen összetevők) egy szerves hordozóanyagban. A napelem kontaktusoknak sok feltételt ki kell elégíteniük, melyekhez nehéz megfelelő vastagréteg pasztát találni:

- 1. Kis kontaktus-ellenállás a szilíciumhoz
- 2. Kis csíkellenállás (nagy elektromos vezetés)
- Jelentéktelen hatás a Si szubsztrátra (ne csökkentse a szilícium elektromos minőségét rekombinációs centrumok létrehozásával)
- 4. Kis csíkszélesség, jó felbontás
- 5. Jó oldhatóság
- 6. Jó tapadás (erős mechanikus kötés a szilíciumhoz)
- 7. Alacsony ár
- 8. Felvihető legyen gazdaságos eljárással (pl. szitanyomtatással)

A hátsó kontaktusnál elvárható a BSF (hátoldali erőtér) megteremtése is.

Az előoldali kontaktusokhoz leginkább használt ezüst pasztánál más szervetlen összetevők hiányában az ezüst nem hat a szilíciumra, vagy magasabb hőmérsékleteken vékony átmeneti réteget hoz létre 830°C-ig, ezen hőmérséklet fölött pedig egy eutektikum alakul ki [26]. Hasonlóképpen az ezüst nem lép reakcióba az antireflexiós bevonatokkal. Ezért nélkülözhetetlenek a szervetlen alkotóelemek, mivel lehetővé teszik a kontaktus kialakulását az antireflexiós réteg átvágásával, fizikai kontaktust hozva létre a szilícium és az ezüst között. Erre jó az úgynevezett üvegfritt összetevő, de sajnos ez a szilíciumot is oldja.

Az önadalékoló fémpaszta

A szitanyomtatásos technológia a nagy négyzetes ellenállású emitteren gyenge ohmikus kontaktust hoz létre, ezen segíthet az ötvözött önadalékoló paszta (SDP). Egy önadalékoló kontaktus anyagnak a fent felsoroltakon kívül követelménye még, hogy be tudjon vinni a szilíciumba közvetlenül maga alá valamilyen mennyiségű adalékanyagot. Ezeknek a követelményeknek egy ismert kontaktus anyag, az alumínium megfelel, ha p-típusú szilíciumot kontaktálunk vele. Az alumínium ötvöződés során tudja adalékolni a szilíciumot, ehhez a folyamat hőmérsékletének az Al-Si eutektikus pontja (577°C) fölé kell mennie. Ez 12,5% Si és 87,5% Al tömegarányt jelent az ötvöződésnél. Az Al-Si eutektikum elektród elektromos vezetőképessége elegendően nagy a napelem áramaihoz, és egy kitűnő kötődés (átmenet) a Si szubsztrát és az eutektikum vezető között. Ráadásul az Al szitanyomtatáshoz alkalmas paszta formájában elérhető áron a kereskedelemben is kapható.

Az n-típusú Si kontaktálásához azonban nincs ilyen anyag. Mégis, a paszták alkalmazásával egy újabb szelektív emitter kialakítási lehetőség adódik az előoldali ezüst paszták anyagába kevert foszfor vagy antimon adalékanyag alkalmazásával, amely az ezüst kontaktus kialakításával egy időben a kontaktus alatti rész adalékolását megnöveli. Ez esetben újabb illesztett szitamaszkra sincsen szükség, ami növeli a kihozatalt, és az egyszerűbb technológia miatt olcsóbb a gyártás. Ezzel az önadalékoló, önillesztő kontaktuskészítő technológiával a 100-200 Ω / $_{\Box}$ ellenállású emitterekhez is lehet kontaktálni.

A rövidzár problémájának megoldása

Az önadalékoló fém rendszerrel elkerülendő a fém kontaktus rövidre zárása az azt körbevevő Si-ban. Jelentős probléma lehet, ha az olvadt fém elfogyasztja az alatta lévő Si egy részét. Ebben az esetben az újranőtt Si nem lesz magasabb a környező Si szintjénél, így a fém könnyen kiiktathatja a p-n átmenetet. Ha az önadalékoló fémötvözetbe Si-ot is keverünk, a fém-Si határfelület a megmaradt Si szelet szintje fölé kerül. Porlasztással felvitt Ag/Si/B összetételt használva sikeresen hoztak létre jó minőségű p-n átmenetet.

Egy alternatív önadalékolásos technológia

Önadalékoló negatív elektróda létrehozható egy ötvözetlen Ag rétegből kiindulva, melyet porlasztással vagy szitanyomtatással viszünk fel a Si szubsztrát felületére. A rétegfelvitel után felmelegítjük az Ag-t és a szubsztrátot az Ag-Si eutektikus hőmérséklete fölé (de még a Si olvadáspontja alá) egy P tartalmú környezeti gázban. Az Ag és a Si folyékonyabbá válnak. Az Ag-Si olvadt keverékébe abszorbeálódnak a környezeti gázban lévő P atomok, nagyobb mennyiségben, mint ha a szilárd Si felületbe abszorbeálódnának. Ahogy a hőmérséklet lecsökken, az olvadt Si újraformálódik, és eközben a P adalékatomok bekerülnek az újranövő anyagba. Mikor a hőmérséklet az Ag és Si eutektikus hőmérséklete alá kerül, a szubsztrátba még nem beágyazódott Si kialakít egy szilárd fázisú ötvözetet az ezüsttel. Ez az Ag-Si ötvözet a végső kontaktus anyag. Várhatóan az eutektikus arányból következően sokkal több Ag lesz a végső kontaktus anyagban, mint szilícium, és ez jó elektromos vezetőképességet biztosít. Az eljárás alkalmazásakor figyelembe kell venni, hogy a szilárd Si is befogadja a gáz halmazállapotú P atomokat, bár sokkal kisebb mértékben, mint az olvadt fém.

Az ezüst helyébe más fémek is beilleszthetőek (például az ón). Negatív elektróda létrehozására a P helyett a Periódusos rendszer V. főcsoportjában lévő más elemek is használhatóak. Pozitív elektróda létrehozására pedig a P helyett a III. főcsoportban lévő elemek is használhatóak adalék gázként.

Megoldatlan problémák

Nem világos még, hogy az eutektikus hőmérsékleten a növesztési feltételek hogyan befolyásolják a növesztett Si anyagminőségét. Elvileg egy folyékony eutektikus keverék a hűtés hatására az összetevőire választódik szét, de nem tiszta, hogyan tud epitaxiálisan nőni a Si összetevő. Lehetséges, hogy spontán gócképződés történik az olvadékban. Ez arra utal, hogy az eutektikus hőmérsékleten áthaladva a hűtésnek lassúnak kell lennie. Az önadalékoló fémrendszer által növesztett Si anyagminősége fontos kutatási téma.

Alkalmazási példák

A fémpaszta beégetése és a kontaktus-ellenállás

A szitanyomtatható paszta a kontaktus-ellenállás mérésével minősíthető, mivel a kontaktus-ellenállás befolyásolja az elektromos viselkedést [26]. A kontaktusellenállás explicit módon függ az emitter ellenállásától, amelyet a fémezés és a szilícium kölcsönhatása megváltoztathat. Ezért az emitter és a fémezés közti kölcsönhatás modellje megfigyelhető a kontaktus-ellenállás magas hőmérsékletű folyamatok alatti változásával.

N-típusú felület esetén a fémezés beégetésekor a felület négy állapoton megy keresztül *(6. ábra)*:

- 1. Nincs áttörve az antireflexiós réteg (ARC), nagy kontaktus-ellenállás van.
- Részlegesen van áttörve az ARC (például a TiO_x réteg feloldódott, de a SiO₂ réteg nem), nagy kontaktus-ellenállás van.
- 3. Az ARC teljesen áttört, és jó kontaktus létesült az emitterrel, a kontaktus-ellenállás kicsi.
- Az emitter réteg is maródik, ezért az emitter négyzetes ellenállása lassan növekszik, és a p-n átmenet megsérül a fémoxid összetevő diffúziója következtében.

6. ábra Az Ag kontaktus kialakulása közbeni állapotok



I.: nincs kontaktus az Ag és a Si között, II.: ARC részleges kioldása, gyenge kontaktus, III.: ARC áttörése, kontaktus kialakulása, IV.: a Si marása, a kontaktus-ellenállás nő, a p-n átmenet romlik



A kontaktuslétesítés utáni Si-maródás minimalizálása érdekében gyors termikus hőkezelést érdemes alkalmazni.

A hőkezelés hatását figyelve megállapítható, hogy 700 és 800°C között a kontaktus-ellenállás drámaian csökken, és a hőkezelő kályha kis szalagsebességénél (30 ipm), de a nagyobb sebességeknél is a kontaktusellenállás minimuma 800°C körülire tehető. Nagyobb szalagsebességeknél viszont 800°C fölött ismét nagyobbak lesznek a kontaktus-ellenállások valószínűleg a fém hirtelen beégetésének hatására létrejövő határfelületi folyamatok miatt.

Ebből is látszik, hogy az Ag-Si ötvözési hőmérséklet (830°C) rövid idei alkalmazásánál nem az optimális kontaktust érjük el, tehát az önadalékoló pasztához szükséges beégetési paraméterek (eutektikus hőmérséklet fölötti gyors hőkezelés) alkalmazása esetén több probléma felmerülésére számíthatunk (pl. hőtágulások különbsége, Si bemaródása).

Az önadalékoló paszta használata és az üvegfritt jelentősége

Egy önillesztéses, önadalékoló, P-ral adalékolt Ag pasztával készített szelektív emitteres cella létrehozásának technológiája a következő volt [29]. Először a 75 Ω / $_{\Box}$ négyzetes ellenállású, kb. 0,25 µm mély n-típusú diffúziós réteget hozták létre a p-típusú szeleten, majd egy SiN_x antireflexiós réteget hoztak létre az előoldalon PECVD-vel. Ez után a hátoldali Al réteget nyomtatták fel, és szalagos kályhában 860°C-on két percig behajtották. Ezt követően szitanyomtatással felvitték az önadalékoló Ag pasztát (DuPont PV168) a SiN_x tetejére, amelyet beszárítottak, majd beötvözték 900°C-on két percig.

Az üvegfrittes pasztával elég jó kontaktus-ellenállást értek el (2 m Ω cm²), de ez a bázisadalékolás csökkenésével (10¹⁸ cm⁻³ alatt) gyorsan növekedett, és 10¹⁵ cm⁻³-es (n-adalékolás nélküli) bázisdiffúzió esetén elfogadhatatlanul nagy lett a kialakított emitter nagy négyzetes ellenállása következtében (700 Ω/\Box). Viszont ha n⁻ réteg is volt a felület alatt, akkor elfogadható kontaktus-ellenállást kaptak (1-12 m Ω cm²) egészen 100 Ω/\Box négyzetes ellenállású n⁻ rétegekig. A gond ott jelentkezik, hogy a paszta üvegfritt tartalma egy vékony szilícium réteget lemar a felületről, ezzel csökkenti a foszfor felületi koncentrációját. A 75 Ω/\Box -es n⁻ réteges szelektív emitteres cellák kicsit alacsonyabb soros ellenállást és nagyobb FF-t eredményeztek a hagyományosan elkészített 40-45 Ω/\Box -es homogén emitteres cellákhoz képest. A soros ellenállás kb. 0,75 Ω cm² lett, a sönt ellenállásra 2-25 k Ω cm² adódott, a hatásfok kb. 0,3%-kal nőtt. Ezen értékek jobb felületpassziválással tovább javíthatók, számítógépes modellezés szerint az előoldali rekombinációs sebességet 10000 cm/s alá kell vinni, hogy a szelektív emitter hatásos legyen.

A felületpasszivált

önadalékolt szelektív emitteres cella jellemzői

Egy másik kísérlet során az előzőhöz hasonlóan elkészített napelemet 100 Ω / $_{\Box}$ -es homogén emitteren alakították ki [30]. A SiN_x réteg alatt SiO₂ passziváló réteget alkalmaztak, és mindkét oldali kontaktust egyszerre égették be. A hőmérséklet és a beégetés idejét vizsgálva arra jutottak, hogy a 900°C-os gyors hőkezelés biztosította a legjobb cellákat.

A hagyományos 45 Ω / $_{\Box}$ -es homogén emitterű cellák esetén a sötétáram (rekombinációs áram) az emitterben J_{oe}=337 fA/cm² volt, a szelektív emitteres cellák esetén pedig 185 fA/cm² jött ki.

A szelektív emitteres celláknál az FF enyhén kisebb lett (0,768), mint a hagyományos celláknál (0,785), viszont a 100 Ω / \Box -es emittereken nem önadalékoló pasztával létrehozott kontaktusok FF-a jóval kisebb lett (0,479-0,704). A szelektív emitteres cellák enyhe FF csökkenését a számítások szerint az okozta, hogy az előoldali kontaktusrács a szelektív emitteres celláknál nem 100 Ω / \Box -es, hanem 45 Ω / \Box -es emitterhez lett optimalizálva (2,2 mm-es távközök). Tehát a FF csökkenése nem a kontaktus ellenállás miatt van, és visszaállítható a rácsábra optimalizálásával.

A szelektív emitteres cellákkal a hagyományos cellához képest jobb rövidzárási áramot (0,8-1 mA/cm²-rel lett több: 33,4-33,6 mA/cm²) és jobb üresjárási feszültséget értek el (9 mV-tal több: 635 mV). A hatásfok így abszolút értékben 0,4%-kal lett jobb (hagyományos: 16%, szelektív emitteresek: 16,4%). A mérések azt mutatták, hogy oxidos passziváló réteg nélkül a szelektív emitteres cellák használatával nem lesz jelentős javulás a hagyományos cellákhoz képest.

Az IQE ábrákat összehasonlítva észrevehető, hogy a rövid hullámhosszú fényre adott válasz sokkal jobb a szelektív emitteres celláknál, ha jó a felületpassziválás, így jobb lesz a J_{sc} is. A többi hullámhossz esetén is az oxiddal passzivált szelektív emitteres cella adja a legnagyobb válaszokat, ettől jóval elmarad (főleg a rövidebb hullámhosszokon) a hagyományos cella. A hoszszúhullámú válasz is kissé nagyobb a szelektív emitteres cellák esetén, amelyet a magas hőmérsékletű (900°C) hőkezelés okozott azáltal, hogy mélyebb és jobb lett a BSF.

Önadalékoló kontaktus dendrithálós Si szubsztráton

A dendrithálós Si szubsztrát előnyös tulajdonsága, hogy vékony (100 μm), elektromosan jó minőségű (a kisebbségi töltéshordozók diffúziós hossza néhányszorosa a vastagságnak), és olcsó az előállítása. Ilyen szubsztráton kísérleteztek P tartalmú frittmentes Ag pasztával (70 at% Ag, 0,07 at% P, ez a P maximum oldékonysága az Ag-ben szobahőmérsékleten) [31]. A beégetési hőmérséklet és idő változtatása alapján a legjobb eredményt 1000°C-os 10 perces beégetési paramétereknél érték el, ekkor a kontaktus-ellenállás <0,04 Ωcm² lett, míg P adalék nélküli Ag paszta használata esetén ez az érték 1,9 Ωcm² volt. A vizsgálatok kimutatták, hogy a P atomok több mikrométernyi mélységben behatoltak a Si-ba. A Si felület közelében magasabb lett az adalékkoncentráció, így vékonyabb Schottky-gátat képezett a fém-félvezető határfelületen. Ezért a kontaktuson áthaladó áramban a töltéshordozók határfelületen való áttunnelezése (alagútáram) dominál. Ez esetben elmondható, hogy a kontaktus-ellenállás exponenciálisan függ a Schottky-gát magasságától és az adalékkoncentráció négyzetgyökének reciprokától. Ezen paszta segítségével p-n átmenetet is sikeresen létre tudtak hozni. Nyitófeszültség esetén a kimért kontaktus-ellenállás 0,013 Ωcm² lett, mely már elfogadható értékű.

IBC cella önadalékoló kontaktusokkal

IBC cellát önadalékoló negatív és pozitív elektródával a következő lépésekkel lehet létrehozni egy Si szubsztráton [4]. Először diffundáltassunk egy n+ réteget a Si szubsztrát elülső felére a rekombinációk ellen. A diffúziós üvegnek a szubsztrát előoldaláról való leoldása után szitanyomtassunk a hátoldalra (ahol nincs foszfordiffúzió) Ag-Ga pasztát, és szárítsuk be. Ezután szitanyomtassuk fel az Ag-Sb pasztát a hátoldalra interdigitált ábrával, és égessük ki a szerves összetevőket mindkét pasztából kb. 400°C-on. Hozzuk létre egyszerre az önadalékoló pozitív elektródát (Ag-Ga), az önadalékoló negatív elektródát (Ag-Sb) és a p-n átmenetet (Ga az n-bázis esetén, Sb a p-bázis esetén), miközben termikus oxidot növesztünk (SiO₂) a szabadon lévő Si felület passziválásához. Ezt RTP eljárással tudjuk elérni kb. 900°C-on két percig oxigénben hőkezelve a szeletet. A passziváló oxidréteg nemcsak az elülső oldalon (az n+ rétegen) alakul ki, hanem a hátsó oldal szabadon maradt Si felületein is. Válasszunk le egy antireflexiós bevonatot a cella elülső, fémezésmentes oldalán. Ekkor a fémezést ez a bevonat nem takarja le, így a kontaktus könnyebben hozzáférhető. Forraszszunk összeköttetéseket az oxidmentes Ag-bázisú pozitív és negatív elektródákra, hogy modulba köthessük a cellákat. A pozitív elektródát létrehozhatjuk tiszta Almal is, bár ez kevésbé vezet jól, a felülete oxidált és nem forrasztható. Az itt leírt eljárás alkalmas tömeggyártásra is.

Az eljárás egy változata lehet, ha az előoldali n+ réteget folyékony vagy szilárd foszforforrással hozzuk létre a hátoldali adalékolatlan Ag negatív elektróda beégetésével együtt, mely során a kipárolgó P atomok az olvadt Ag-Si réteg alá is bekerülnek, majd ez után viszszük föl, és égetjük be az önadalékoló Al vagy Ag-Ga pasztát. Kereskedelemben kapható IBC cellát is gyártanak önadalékoló paszta használatával dendrithálós Si szubsztráton [32]. Dendrithálós Si-ban az előoldali n+ adalékolást akár kristálynövesztés közben is létre lehet hozni. Az n-típusú dendrithálós 20 Ω -cm-es szubsztráton a p-n átmenetet Al ötvözet alakítja ki, míg a szubsztráthoz való kontaktálást egy önadalékoló Ag-P anyagrendszer biztosítja. A Si₃N₄ antireflexiós bevonatot az előoldalra PECVD-vel viszik fel. A kontaktus fémeket szitanyomtatják.

A hatásfok a 11%-ot is eléri, J_{sc} =28 mA/cm², V_{oc} = 0,55 V, FF=0,69, a cellák területe 5 cm². A cellák hatásfoka remények szerint a jövőben el fogja érni a 15%-ot.

4. Kitekintő

A fejlesztések során egyre olcsóbb előállítási technológiák kifejlesztése a cél a fényelektromos hatásfok megtartása vagy továbbnövelése mellett. Igaz ez nemcsak a kristályos Si napelemek, hanem az amorf-Si vagy a vékonyréteg vegyületfélvezető napelemek (pl. CIGS) esetében is, s ezeken a területeken is nagy előrehaladás figyelhető meg. Ma még nem tiszta, melyik fejlődési irányé lesz a jövő. Ennek eldöntésében fontos szempont az előállítási költség és a kinyerhető fényelektromos hatásfok, a tömeggyárthatóság és az élettartam. Például az egyik legolcsóbb napelemfajta az amorf-Si alapú struktúra, de szerény hatásfoka, és viszonylag rövid élettartama jelenleg csak rövidebb távra teszi alkalmassá a felhasználásra. Adott esetben a napelemmodulok mérete is döntő szempont lehet, mely a nagyobb hatásfokú eszközök alkalmazására adhat motivációt. Természetesen a nanotechnológiai fejlődéssel párhuzamosan már megjelentek az újabb típusú napelemanyagok is (például vékonyréteg-Si szubsztrát, kvantumtechnológiával módosított napelem-anyagok, fotovoltaikus szén-nanocső stb.), melyek a távolabbi jövőben nagy előrelépéseket hozhatnak a fotoelektromos eszközök világában. De addig is a jelenlegi technológiákon érdemes javítani, s ennek egyik állomása a jelenleg leginkább alkalmazott kristályos Si napelemek esetén a szelektív emitteres struktúra minél gazdaságosabb előállítása, s ehhez kézenfekvő megoldás az önadalékoló szitanyomtatható fémkontaktus alkalmazása.

Irodalom

- [1] Kuthi Edvárd Bálint: "Foszfor diffúzióval kialakított sekély emitterekhez kontaktus készítése adalékolt Ag paszta segítségével és a p-n átmenetek vizsgálata", diplomamunka, Budapesti Műszaki Egyetem Elektronikus Eszközök Tanszék, 2002.
- [2] Dr. Mizsei János: "Napelemek", jegyzet, BME EET, 1999., http://www.eet.bme.hu/publications/e_books/ solar/napelem.zip

- [3] Christiana Honsberg, Stuart Bowden: "Photovoltaics PVCDROM Part 1 – Photovoltaic Devices", The University of Newsouthwales Photovoltaics Centre, 1999.
- [4] Meier, Daniel L., Davis, Hubert P.: "Method and apparatus for self-doping negative and positive electrodes for silicon solar cells and other devices", USA szabvány 6180869, 2001. január 30.
- [5] R. R. King, R. A. Sinton, R. M. Swanson: "Studies of Diffused Phosphorus Emitters: Saturation Current, Surface Recombination Velocity, and Quantum Efficiency", IEEE Transactions of Electron Devices, Vol. 37., No. 2., February 1990., pp. 365-371.
- [6] K. Misiakos, F. A. Lindholm: "Toward a systematic design theory for silicon solar cells using optimization techniques", Solar Cells, No. 17., 1986, pp. 29-52.
- [7] J. Nijs, E. Demesmaeker, J. Szlufcik, J. Poortmans, L. Frisson, K. De Clercq, M. Ghannam: "Latest efficiency results with the screenprinting technology and comparison with the buried contact structure", Proceedings 1st IEEE WCPEC, 1994., Vol. 2., pp. 1242-1249.
- [8] J. Horzel, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens: "A Simple Processing Sequence for Selective Emitters", Proceedings 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1997, Anaheim, California, USA, pp. 139.
- [9] Andrew W. Blakers, Aihua Wang, Adele M. Milne, Jianhua Zhao, Martin A. Green: "22,8% efficient silicon solar cell", Applied Physics Letters, Vol. 55., No. 13., 25 September 1989., pp. 1363-1365.
- [10] Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green: "19,8% efficient 'honeycomb' textured multicrystalline and 24,4% monocrystalline silicon solar cells", Applied Physics Letters, Vol. 73., No: 14., 5 October 1998., pp. 1991-1993.
- [11] I. Pintér, A. H. Abdulhadi, Cs. Dücső, I. Bársony, J. Poortmans, S. Sivoththaman, H. F. W. Dekkers, G. J. Adriaenssens: "Silicon solar cells prepared by PIII-RTP techniqe", Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK, pp. 1743.
- [12] L. Pirozzi, U. Besi-Vetrella, S. Loreti, P. Mangiapane: "Screen printed contacts in buried silicon solar cells", 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [13] G. Arabito, F. Artuso, M. Belardinelli, V. Barbarossa,
 U. Besi Vetrella, L. Gentilin, M. L. Grilli,
 P. Mangiapane, L. Pirozzi:
 "Electroless metallizations for contacts in buried structures", 2nd World Conference and Exhibition

on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July 1998, Vienna, Austria, pp. 1558-1561.

- [14] J. Szlufcik, H. E. Elgamel, M. Ghannam, J. Nijs, R. Mertens: "Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells", Applied Physics Letter, Vol. 59, No. 13., 23 September 1991., pp. 1583-1584.
- [15] R. R. Bilyalov, H. Lautenschlager, R. Schindler: "Multicrystalline silicon solar cells with porous silicon selective emitter", 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July 1998, Vienna, Austria, pp. 1642-1645
- [16] M. Schnell, R. Lüdemann, S. Schaefer: "Stain etched porous silicon – a simple method for the simultaneous formation of selective emitter and ARC", 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [17] S. Ruby, P. Yang, M. Roy, S. Narayanan: "Recent Progress on the Self Aligned, Selective Emitter Silicon Solar Cell", Proceedings 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 1997, Anaheim, California, USA, pp. 39.
- [18] Nick Mardesich: "Solar cell efficiency enhancement by junction etching and conductive AR coating processes", 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 12-15 May 1981, Kissimmee, USA
- [19] J. H. Bultman, R. Kinderman, J. Hoornstra, M. Koppes (ECN Solar Energy): "Single step selective emitter using diffusion barriers", 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [20] J. Horzel, S. Sivoththaman, J. Nijs: "Screen-printed rapid thermal processed (RTP) selective emitter solar cells using a single diffusion step", 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [21] L. Debarge, J. C. Muller, B. Forget, D. Fournier, L. Frisson: "Screen-printed paste and spin-on source applied to selective emitter formation in a single rapid thermal diffusion step", 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [22] J. Horzel, J. Szlufcik, J. Nijs:
 "High efficiency industrial screen printed selective emitter solar cells",
 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [23] Wenham, Stuart Ross, Green, Martin Andrew:
 "Self aligning method for forming a selective emitter and metallization in a solar cell", USA szabvány 6429037, 2002. aug. 6.

- [24] W. Jooss, M. Spiegel, P. Fath, E. Bucher,
 S. Roberts, T. M. Bruton:
 "Large area buried contact solar cells on multicrystalline silicon with mechanical surface texturization and bulk passivation",
 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [25] Shaoqi He, Yuting Wang, Xudong Li, Yuwen Zhao, Zhongming Li, Yuan Yu: "Laser grooved buried contact solar cell", 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July 1998, Vienna, Austria, pp. 1446-1448.
- [26] Richard J. S. Young, Alan F. Carroll (DuPont Microcircuit Materials): "Advances in front-side thick film metallisations for silicon solar cells", 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 May 2000, Glasgow, UK
- [27] D. E. Riemer: "Evaluation of thick film materials for use as solar cell contacts", Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialist Conf (1978), 603
- [28] David D. Smith: "Review of Issues for Development of Self-Doping Metallizations", www.sandia.gov/pv/smith.pdf Sandia National Laboratories, 2000. május
- [29] A. Rohatgi, M. Hilali, D. L. Meier, A. Ebong, C. Honsberg, A. F. Carrol, P. Hacke: "Self-aligned self-doping selective emitter for screen-printed silicon solar cells", 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 22-26 October 2001, Munich, Germany
- [30] M. Hilali, J.-W. Jeong, A. Rohatgi,
 D. L. Meier, A. F. Carroll: "Optimization of Self-Doping Ag Paste Firing to Achieve High Fill Factors on Screen-Printed Silicon Solar Cells with a 100 ohm/sq. Emitter", 29th IEEE PVSC, New Orleans, Poster 1P2.17, 2002. Május
- [31] L. M. Porter, A. Teicher, D. L. Meier: "Phosphorus-doped, silver-based pastes for self-doping ohmic contacts for crystalline silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, No. 73. (2002), pp. 209-219.
- [32] Ebara Solar Inc.: "IBC cell process technology", http://www.ebarasolar.thomasregister.com/olc/ ebarasolar/cellibc.htm (2001-2002.)

hírək

A Magyar Villamos Művek Rt. jelentős beruházás keretében világszínvonalú, országos lefedettségű távközlési hálózatot hozott létre. Az MVM Rt. távközlési hálózata a villamosenergiarendszer üzemeltetésében részt vevő szervezetek, azaz az áramszolgáltatók üzemirányítói, az országos rendszerirányító (a MAVIR Rt.), és az országos nagyfeszültségű villamos-átviteli hálózat tulajdonosa, az MVM Rt. telekommunikációs igényeit magas szinten elégíti ki.

Az MVM Rt. egységes rendszerbe foglalt, korszerű, homogén hálózatot valósított meg, mely gyűrűs struktúrájú, SDH (szinkron digitális hierarchia) technológiára épül. A mintegy 1100 km újonnan létrehozott fénykábeles hálózat jelentős része OPGW technológiával szerelt távvezetéki nyomvonalon halad. Ezen túlmenően mintegy 57 km alépítményi összeköttetés is megvalósult. Így az MVM Rt. jelenleg közel 2300 km fényvezetős hálózatot mondhat magáénak.

A gyűrűs hálózatnak és a felügyeleti rendszernek köszönhetően a rendszer nagyfokú biztonsággal működik, 99,99%-os használhatóságot biztosítva. Ez nemcsak az iparági felhasználás számára nyújt nagy biztonságú távközlési összeköttetést, hanem a szabad kapacitásokat kihasználva korszerű távközlési szolgáltatásokra is alkalmas. Az MVM Rt. országos gerinchálózata természetesen egyes államigazgatási, kormányzati célok megvalósításának, és országos hatókörű szervezetek távközlési igényeinek az ellátásának is használható. Az MVM Rt. a jövőben nemzetközi távközlési szolgáltatásokat is nyújthat, jövőbeni célkitűzése az ország egyik legbiztonságosabban működő távközlési hálózatán keresztül ügyfelei igényeinek teljes körű kiszolgálása.

A hálózaton megfelelő forgalomtechnikai eljárások segítségével logikailag akár a teljes országhatár mentén húzódó távközlési optikai gyűrű is megvalósítható. Így az MVM számára lehetőség nyílik a távközlési piacon történő aktív és nyereséges megjelenésre. Ezzel megalapozhatja egy jövedelmező üzletág beindítását, amivel saját felhasználásának önköltsége is csökkenthető.