

Napelemtechnológiai Innovációs Centrum az MTA MFA-ban

NÉMETH ÁGOSTON, LÁBADI ZOLTÁN, RAKOVICS VILMOS, BÁRSONY ISTVÁN
MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
nemeth@mfa.kfki.hu

KRAFCSIK ISTVÁN
EnergSolar Rt.

Lektorált

Kulcsszavak: napelemek, Cu(InGa)Se_2 , vákuumtechnológiák

Cikkünk a magyarországi napelemmel kapcsolatos kutatás-fejlesztés egyik legnagyobb vállalkozását, az MTA MFA-ban megépült Napelemtechnológiai Innovációs Centrumot mutatja be. A NKFP projekt keretében megvalósult és az EnergSolar Rt. által megépített integrált vákuumrendszer egy, a vékonyréteg napelemek családjában tartozó napelemtípus a réz-indium-gallium-diszelenid (CIGS) rétegszerkezetének leválasztására alkalmas. Cikkünk bemutatja ennek a napelemtípusnak és a kutatási célú berendezésnek a felépítését, az alkalmazott technológiákat és az anyagrendszerben felmerülő főbb anyagtudományi problémákat, valamint a kutatás előtt álló kihívásokat.

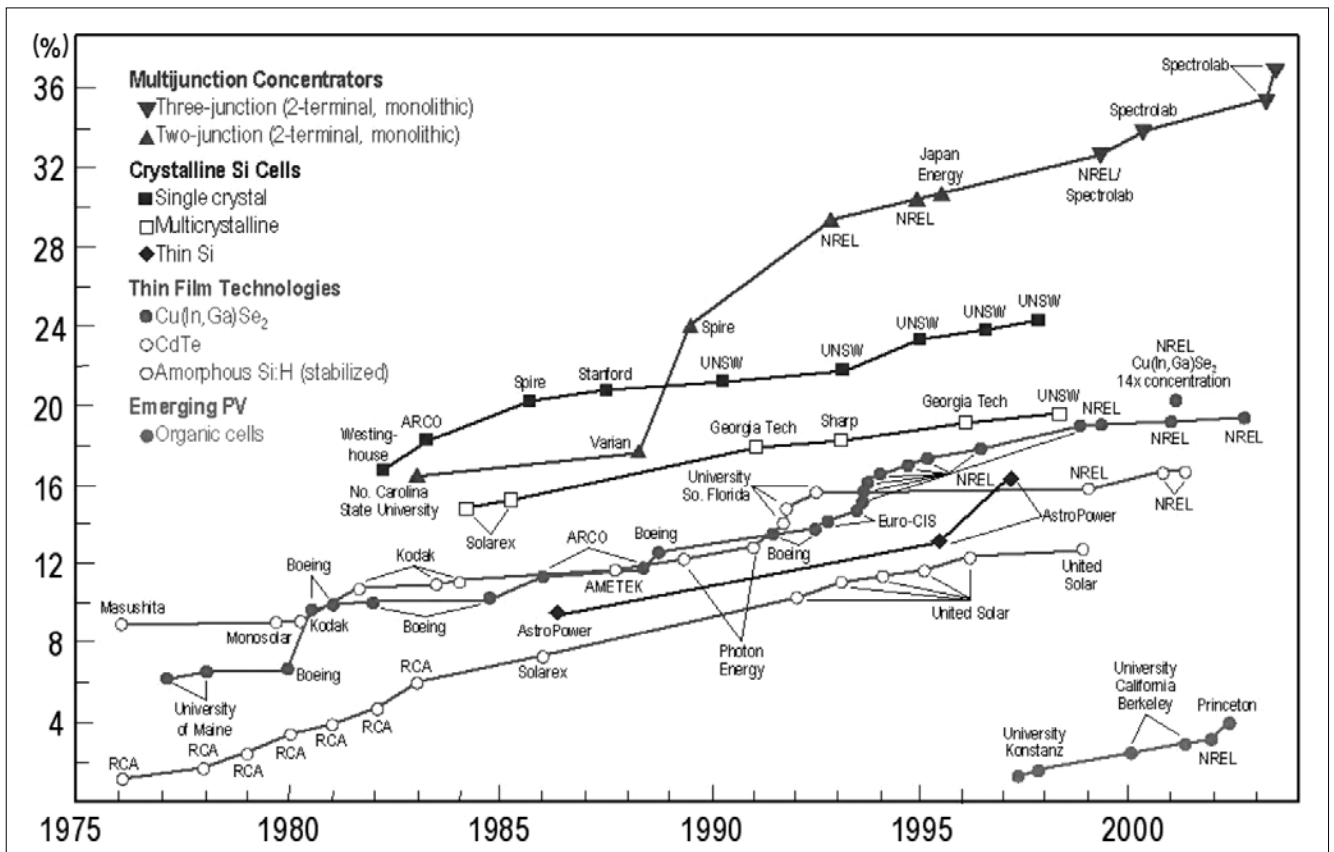
1. Bevezetés

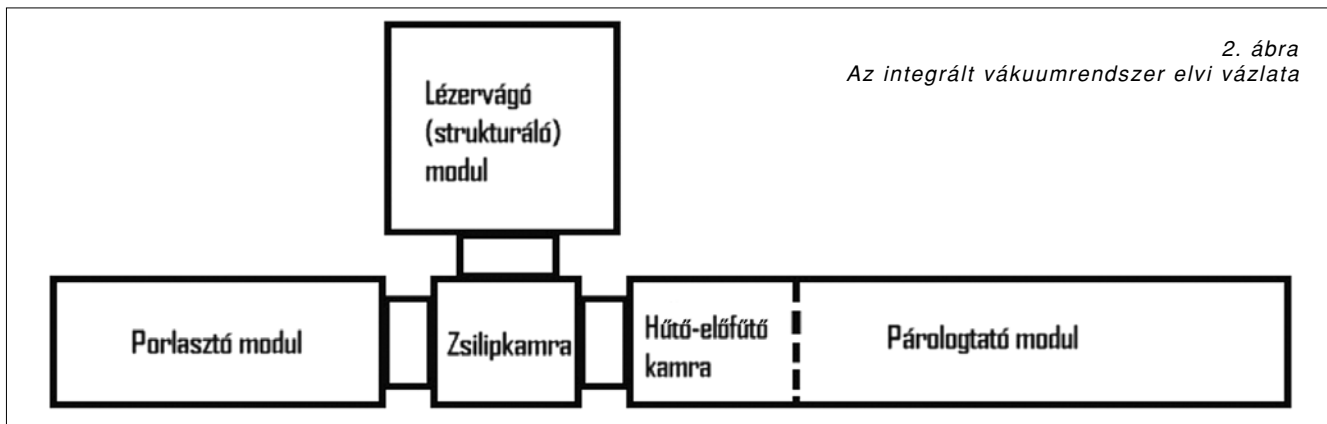
Napjainkban a környezetkímélő energiaforrások piacán, ezen belül a napelemek terén hatalmas fellendülés zajlik. Ezt részben politikai tényezők (a globális felmelegedés miatt növekvő aggodalom, a riói és kytói egyezmények) motiválják, részben pedig a rohamos műszaki fejlődés hajtja. Az elmúlt évtized folyamán a fotovoltai-kus cellák és modulok gyártási üteme évi 35%-kal növekedett, és 2004-ben már meghaladta az 1 GW éves

teljesítményt. Ennek legnagyobb része kristályos szilícium (c-Si) alapú technológiákkal készült termék volt.

A kristályos illetve polikristályos szilícium alapanyag-ellátás azonban egyre inkább meghatározó szűk keresztmetszetévé válik ennek az iparágak. Habár a szilícium a földkéreg egyik leggyakoribb eleme, a félvezető minőségű kristályos szilícium előállítása költséges és energiaigényes folyamat. Mértékadó becslések szerint emiatt a következő évtizedben a c-Si alapú napelemgyártás kb. 3-4 GW/év termelési értéknel telítődni fog [1-3].

1. ábra Különböző típusú napelemek hatásfoka naptári évek szerint (forrás: NREL, USA)





2. ábra
Az integrált vákuumrendszer elvi vázolata

Ez a körülmény fokozottan előtérbe helyezi a *nem szilícium alapú* vékonyréteg napelemek fejlesztését. Az alternatívák között a legfontosabb a réz-indium-diszelenid (CIS) alapú vékonyréteg napelem. A réz-indium-gallium-diszelenid potenciális alapanyagként már a 80-as években felmerült, napjainkban azonban kutatása és fejlesztése világszerte nagy lendületet kapott. A CuInGaSe_2 (CIGS) számos előnyös tulajdonsággal bír fotovoltaikus alkalmazás szempontjából:

- stabil kalkopirit szerkezetű anyag,
- Cu-szegény növesztési körülmények között könnyen kialakítható benne a p-típusú vezetőképesség, és
- igen jó hatásfokú cellák készíthetők belőle (a laboratóriumi rekord jelenleg 19% , ipari méretekben pedig 11%).

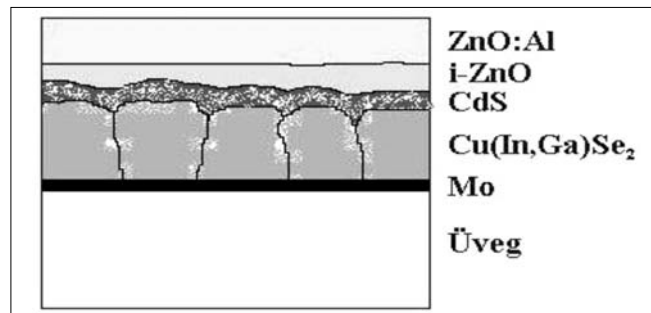
A c-Si alapú modulok jellemzően 12,7-13,5% hatásfokához viszonyítva ez ígéretes érték és a laboratóriumi eredmények alapján még további jelentős javulás várható. Az 1. ábra az amerikai Nemzeti Megújuló Energiaforrás Laboratórium (NREL) adatai alapján foglalja össze a különböző típusú napelemek kutatása során elért hatásfokjavulás időbeli trendjét.

A műszaki-tudományos lehetőségek szempontjából sokat ígérő kutatás-fejlesztési témakör legnagyobb magyarországi K+F projektje 2001-ben kezdődött el. A projekt célja egy olyan integrált vákuumtechnikai rétegleválasztó berendezés megépítése volt, amely alkalmas CIGS napelem rétegszerkezet kialakítására, a komplex technológia fejlesztésére és a szakemberek képzésére, betanítására.

A projektet Nemzeti Kutatás-Fejlesztési Program keretében a Széchenyi-terv majd az NKTH finanszírozta. A konzorciumi keretek között indított projektben kezdeményező szerepe volt a magyarországi vákuumtechnikai ipar egyik fontos vállalatának, a Kraft Rt-nek, akik gazdasági okokból kénytelenek voltak a konzorcium vezetését 3 éve átadni az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézetnek. A konzorcium másik ipari vállalkozása a Villamos Hajtások és Járműelektronikai Kft., további kutató tagjai az MTA ATOMKI Debrecen, a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéke és a BME Elektronikus Eszközök Tanszéke voltak.

2. Integrált vákuumrendszer felépítése

A 2007 nyarán zárult NKFP projekt keretében az MTA MFA-ban egy olyan integrált vákuumtechnikai rétegleválasztó berendezés épült meg, amely alkalmas $30 \times 30 \text{ cm}^2$ -es üveg szubsztrát felületén CIGS napelem rétegszerkezet kialakítására. A rendszert az EnergoSolar Rt. tervezte és építette fel. A berendezés elvi elrendezési vázlatát a 2. ábrán, a leválasztani kívánt rétegszerkezet elvi keresztmetszeti rajzát pedig a 3. ábrán láthatjuk.

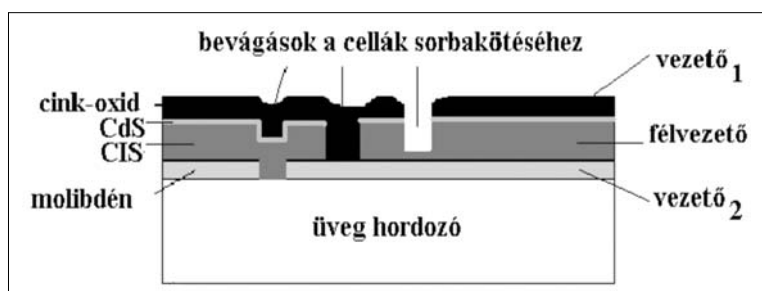


3. ábra
A CuInGaSe_2 napelemstruktúra keresztmetszete

A napelem-szerkezet létrehozásához a CIGS félvezető réteget két kontaktusréteg között (esetünkben Mo hátlapkontaktus és ZnO ablak-rétegek közé ágyazva) kell az üveg hordozó felületén leválasztani. Ehhez négy fő technológiai modulból álló integrált rendszer épült meg az alábbiak szerint:

- A kontaktusrétegek leválasztása porlasztással, míg a CIGS réteg leválasztása párolgatótással történik. Ennek megfelelően a két fő rétegleválasztó egység a rendszerben a porlasztó-, illetve a párolgató kamra.

4. ábra
Lézeres vágatok a rétegekben a cellák sorba kötéséhez



– Az üveg-szubsztrát felületére leválasztott rétegekből laterálisan szegmentált, sorbakötött cellákat kell kialakítani a megfelelő kapocsfeszültségű napelemmodul létrehozása céljából, ezért valamennyi leválasztott rétegben vágatokat kell kialakítani a 4. ábrának megfelelően. A rétegszeparációhoz a vágások lézernyaláb segítségével történnek, ennek megvalósítására szolgál a 2. ábrán látható lézervágó kamra.

– A negyedik technológiai egység a kamrarendszer középpontjában elhelyezkedő zsilipkamra. Ez a modul x-y irányú transzport-mechanika segítségével biztosítja a minta (az üveg-hordozó) továbbítást a kamrák között.

A nagyméretű nagyvákuum-kamrák mindegyike 10^6 mbar végnomásra szívható le olajdiffúziós szivattyúk segítségével. Az egyes kamrákat pneumatikus tolózárak szakaszolják. A szelepek, tolózárak valamint a transzport mechanika vezérlését egy dedikált, a rendszer számára kifejlesztett számítógépes szoftver végzi.

A porlasztó kamrában az átlátszó vezető kontaktusréteg (a ZnO ablakréteg) leválasztására az úgynevezett reaktív porlasztásos technológiát alkalmazzuk. A porlasztott target fém alumínium-cink ötvözet, a leválasztás pedig argon-oxigén plazma segítségével történik. Az alumínium n-típusú adalékként épül be a ZnO-ba, ami a kontaktus-réteg vezetőképességét biztosítja.

A rendszer egyik legösszetettebb és legkritikusabb része a párologató modulba épített grafit elosztócsöves vonalforrások képezik. Ezek a források egyenként négy, megfelelően méretezett geometria szerint elhelyezett pontforrásból párologtatják az anyagot. A leválasztás

úgynevezett együttpárologtatás módszerrel történik. Az egyes vonalforrások a négy elemi összetevő valamelyikét (Cu, In, Ga, Se) párologtatják, majd a végleges kristályszerkezet illetve morfológia kialakítása – megfelelően megválasztott hőkezelési programmal – a hűtő-előfűtő kamrában történik (lásd 2. ábra).

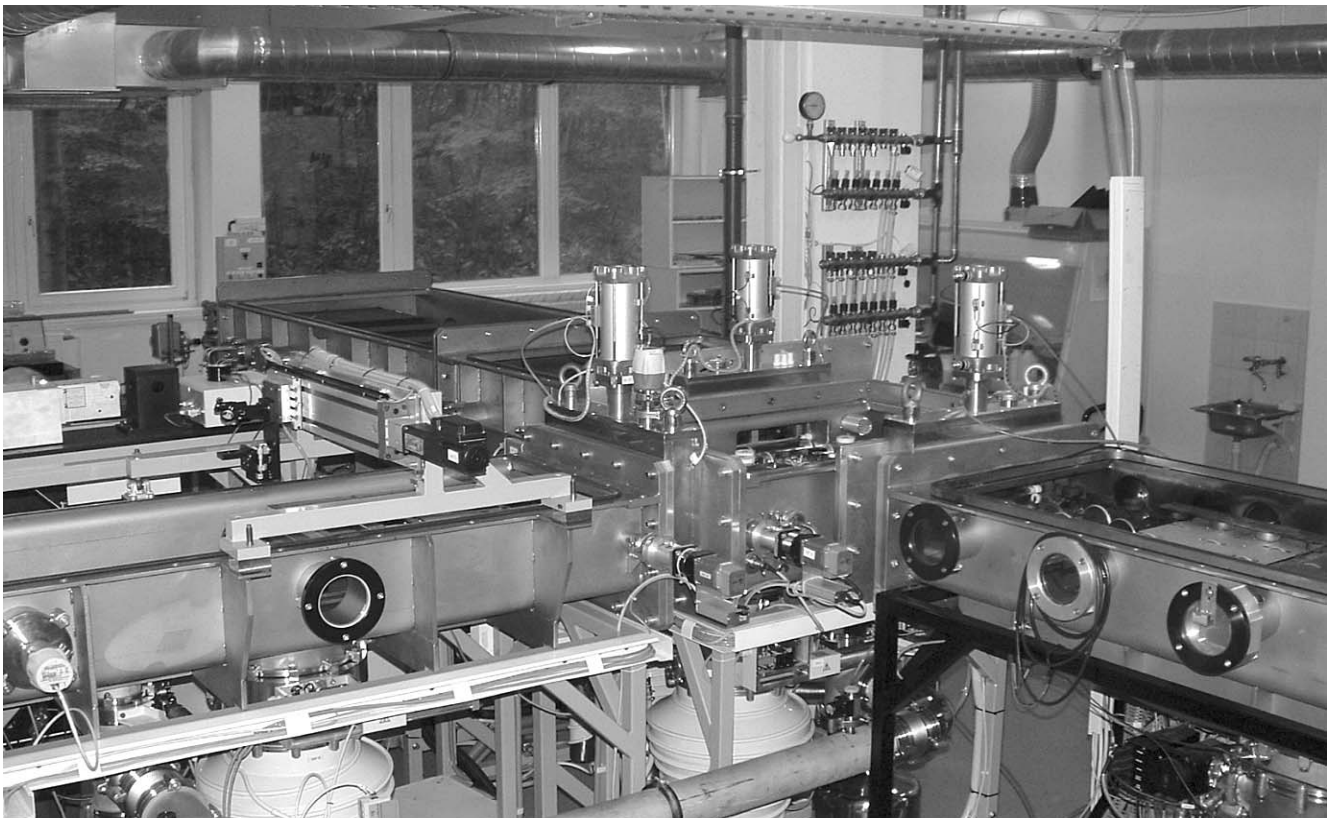
Az 5. ábra a vákuumkamra-rendszer fényképét mutatja be.

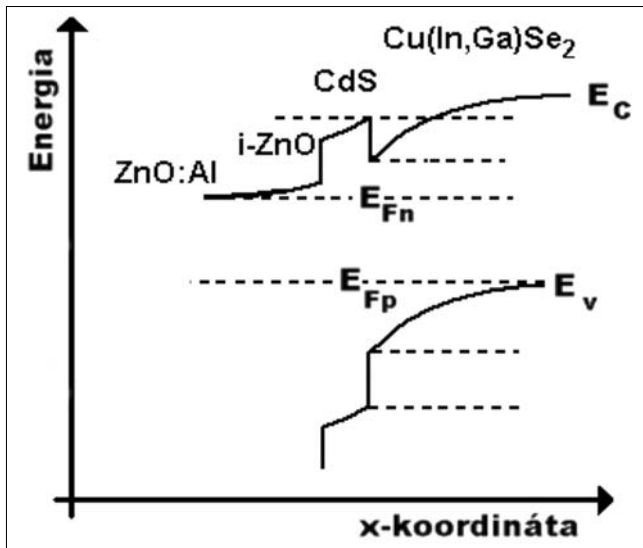
3. Anyagtudományi problémák a CuInGaSe_2 anyagrendszerben

A direkt tilos sávú kalkopirit félvezetőknek a látható spektrumban tapasztalt erős elnyelése lehetővé teszi vékonyréteg abszorbereken alapuló napelem cellák készítését. Ez azonban azt is jelenti, hogy a beeső napfény a felülethez közel nyelődik el. Még ha sikerülne is tehát az adalékolásra jól ellenőrzött, reprodukálható módszert találni, a p-n átmenet és a felület között keletkező töltéshordozók jelentős része elveszne a felületi rekombináció miatt.

Ezt a problémát az ablakréteg (az átlátszó vezető ZnO réteg) és az abszorber félvezető réteg közötti heteroátmenet koncepciójával lehet feloldani. A széles tilos sávú ablakréteg miatt az abszorpció a felületről így ugyanis a belső heteroátmenetre tolódik el. A rekombináció csökkentésének leghatékonyabb módja az, ha az elektronok és lyukak sűrűségét az átmenetnél minimumra csökkentjük, amihez megfelelő sávél-illesztés szükséges. Ez adalékolással valósítható meg.

5. ábra Az integrált vákuumrendszer előtérben a lézervágó kamrával





6. ábra
A CIGS napelemszerkezet sávszerkezeti képe [4]

A szerkezetnek tehát egy n⁺-ablakréteg / p-abszorber heteroátmenetet kell tartalmaznia a 6. ábra szerint. A sávszerkezetben a Fermi-nívónak az átmenetnél a vezetési sáv éléhez közel kell lennie. Ahol a Fermi-nívó a tilos sáv közepét metszi, annak a helynek az abszorberben kell lennie az átmenethez közel. A felületi töltésnek pedig ahhoz, hogy segítse a megfelelő sávkép kialakulását, pozitívnak kell lennie.

Az optimális tulajdonságú CIGS réteg leválasztása a továbbiakban a következő öt fő anyagtudományi probléma vizsgálatát teszi szükségessé:

- A Cu hiányos növesztés feltételei mellett az anyagban kialakuló sekély akceptor-nívók tanulmányozása, amelyek a réteg p típusú adalékolását teszik lehetővé
- Az In/Ga arány segítségével optimalizálható sávszélesség, illetve a réteg keresztmetszetében változó sávszélesség kialakítása
- A szemcseméret eloszlás hatásának vizsgálata a réteg tulajdonságaira
- Nátrium hordozóüvegből történő diffúziójának hatása
- Vákuumtechnológiával kompatibilis, úgynevezett pufferréteg leválasztása a CIGS réteg és a transzparens kontaktusréteg közé (6. ábra)

A Napelemtechnológiai Innovációs Centrumban folytatott eddigi kísérletek eredményei a következőkben foglalhatók össze [5-14]:

– A porlasztó modulban végzett kísérletekkel optimalizáltuk a Mo kontaktusréteg és a ZnO:Al ablakréteg optimális leválasztási technológiáját és megvizsgáltuk a reprodukálhatóság feltételeit. A reaktív porlasztással előállított réteg ellenállása $1,7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, ami megfelel az irodalomban közölt legjobb adatoknak.

– A technológiai tapasztalatokat értékelve megállapítható, hogy az ablakrétegnek optimális ZnO összetételűtől való eltérés a fémes-, illetve a kerámia-szerkezet irányába egyaránt nyomon követhető a spektroszkópiai ellipszometria módszerével. Ez a módszer tehát egy ha-

tékony in-line mérés technika integrálását teszi lehetővé a rendszerbe.

– A lézervágó modulban folytatott kísérletekkel a Szegei Tudományegyetem kutatóival kidolgoztuk a szelektív vágás technológiáját mind a ZnO mind pedig a Mo kontaktusrétegre.

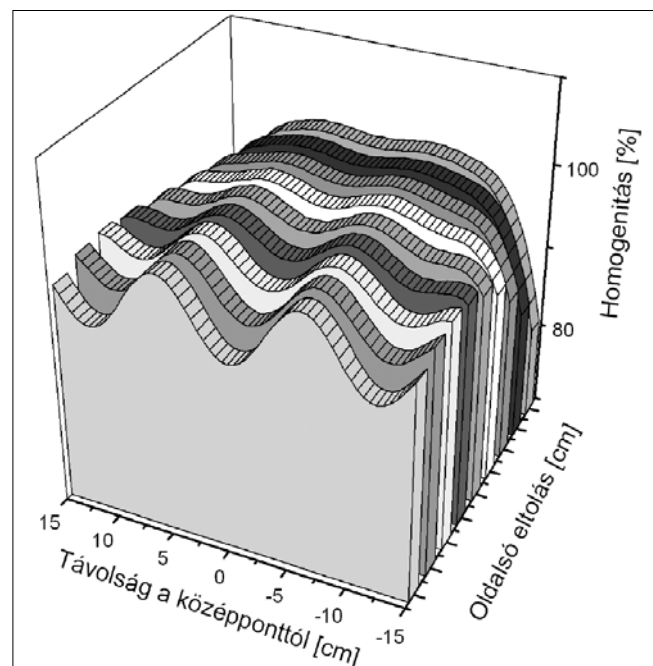
– Kidolgoztunk egy nedves-kémiai leválasztási technológiát a CIGS és a ZnO rétegek közötti CdS pufferréteg előállítására (6. ábra).

– A három iker-vonalforrásból (Cu-Se, In-Se, Ga-Se) egyidejű párologtatással előállított félvezető réteg vastagságeloszlásának modellezését egyedi forrásokból végzett kísérleti párologtatások alapján dolgoztuk ki. Ez a modell szolgált a párologtató kamra vonalforrásai méretezésének alapjául. A 7. ábrán egy jellemző eredményt mutatunk be.

A Napelemtechnológiai Innovációs Centrum számára alapvető fontosságú mérés technikai háttér az MTA MFA valamint a konzorciumban részt vett akadémiai és egyetemi kutatóhelyek biztosítják. A komplex minősítési metodika a következő vizsgálatokat foglalja magában:

1. Morfológiai vizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal SEM-FESEM (MFA)
2. Elemösszetétel vizsgálat Elektron Diszperzív Spektrum (EDS) alapján (MFA)
3. Elemösszetétel és fázisvizsgálat Röntgendiffrakció alapján (MFA)
4. Fotolumineszcencia vizsgálat (MFA)
5. Ellipszometriás rétegvastagság és összetétel-vizsgálat (MFA)
6. Elektronspektroszkópia (XPS) és szekunder ion tömegspektroszkópia (SIMS) (ATOMKI)
7. Felületi potenciálmérés (Kelvin módszerrel), napelemek üresjárású feszültségének feltérképezése (BME)

7. ábra
Párologtatott CIGS rétegek vastagságeloszlásának függése a pontforrások egymáshoz viszonyított elhelyezésétől



5. Összefoglalás

Cikkünkben bemutattuk a Napelemtechnológiai Innovációs Centrumot, amely egy konzorciumi projekt keretében az MTA MFA-ban épült meg. Ez a Magyarországon egyedülálló kutatás-fejlesztési berendezésegység polikristályos CIGS napelemtechnológia fejlesztésére alkalmas zárt ciklusú, kísérleti vékonyréteg leválasztó rendszer lézeres laterális strukturáló modulal, amely in-line mérési opciókkal kiegészítve alkalmas

- technológia kutatási-fejlesztési célra;
- oktatásra, szakemberképzésre, betanításra;
- az ipari partner marketing tevékenységének támogatására.
- csaknem 12%-os hatásfokú (300x300 mm²) panelek kissorozatú gyártására.

A projekt eddigi eredményeit a <http://www.mfa.kfki.hu/Napelem-CIS/> honlap mutatja be.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatalnak a 3/025/2001 számú projekt finanszírozásáért, a cikkben felsorolt összes konzorciumi partnernek részvételükért, valamint az EnergoSolar Rt.-nek a berendezés tervezéséért és megépítéséért

Irodalom

- [1] Dhere, N.G., Toward GW/year of CIGS production within the next decade, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91. (2007), pp.1376–1382.
- [2] Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications (ed. J. Poortmans and V. Arkhipov), Wiley Series in Mat. for Electr. & Optoelectr. Appl., John Wiley & Sons, 2006.
- [3] Dhere, N.G., Present status and future prospects of CIGS thin film solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90. (2006), pp.2181–2190.
- [4] Rau, U., Schock, H.W., Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding and future challenges, *Applied Physics A* 69. (1999), pp.131–147.
- [5] E. Horváth, A. Németh, A.A. Koós, A. L. Tóth, L.P. Biró, J. Gyulai, Focused Ion Beam based sputtering yield measurements on ZnO and Mo thin films, Superlattices and Microstructures, In Press, available online 8 June 2007.
- [6] Á. Németh, Cs. Major, M. Fried, Z. Lábadi, I. Bársony, Characterisation of transparent conductive ZnO layers by spectroscopic ellipsometry, Submitted to *Thin Solid Films*.
- [7] A. Buzás, Zs. Geretovszky, Patterning ZnO layers with frequency doubled and quadrupled Nd:YAG laser for PV application, *Thin Solid Films*, In Press, Corrected proof available online 16 April 2007 (doi:10.1016/j.tsf.2007.04.026)
- [8] Á. Németh, E. Horváth, Z. Lábadi, L. Fedák, I. Bársony, Single step deposition of different morphology ZnO gas sensing films, *Sensors and Actuators B*, accepted for publication.
- [9] Rakovics V., Chemical bath deposition of CdS and CdPbS nanocrystalline thin films and investigation of their photoconductivity, 2005 MRS Fall Meeting, 27 November - 2 December, Boston, MRS Symposium Proceedings 900, pp.87–91.
- [10] V. Rakovics, Zs.J. Horváth, Z.E. Horváth, I. Bársony, C. Frigeri, T. Besagni, Investigation of CdS/InP heterojunction prepared by chemical bath deposition, 8th Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies, EXMATEC'06, 14-17 May 2006, Cádiz, Spain, *Physica Status Solidi C* 4. (2007), pp.1490–1494.
- [11] V. Rakovics, Zs.J. Horváth, K.T. Eppich, B. Pődör: Electrical and photoelectrical behaviour of nanocrystalline CdS/InP heterojunction p-n diodes, XXXV Int. School on the Physics of Semiconducting Compounds, 17-23 June 2006, Jaszowiec, Poland, Abstract Booklet, p.44.
- [12] Zs.J. Horváth, V. Rakovics, Z.E. Horváth, Electrical properties of nanocrystalline CdS/InP heterojunction p-n diodes prepared by chemical bath deposition, International Workshop on Nanostructured Materials, NANOMAT 2006, 21-23 June 2006, Antalya, Turkey, Book of Abstracts, p.69.
- [13] V. Rakovics, Zs.J. Horváth, B. Pődör, Electrical and optical behaviour of nanocrystalline CdS/InP heterojunction p-n diodes, 6th Int. Conference Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, ASDAM'06, 16-18 October 2006, Smolenice, Slovakia, Proc. p.155.
- [14] Á. Németh, V.Rakovics, E.B. Kuthi, Z. Lábadi, Á. Nemcsics, S. Püspöki, A.L. Tóth, I. Bársony, Study the properties of sulphide buffer layers as a function of deposition parameters and annealing, Proc. of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, 4-8 September 2006, Dresden, Germany pp.1986–1989.