



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Villamosmérnöki és Informatikai Kar
Elektronikus Eszközök Tanszéke

Nikkel anódrács készítési eljárásának kidolgozása perovszkit napelemekhez

TDK dolgozat

Készítette:

Kovács Máté

Konzulens:

Dr. Plesz Balázs

Rózsás Gábor

2023

Tartalomjegyzék

Kivonat	i
Abstract	iii
1. Bevezetés	1
2. Elméleti és technológiai háttér	5
2.1. A p-n átmenet mint napelemcella	5
2.2. Szilícium napelemcellák gyártástechnológiája	6
2.3. A napelemcella teljesítményét korlátozó tényezők	7
2.4. A perovszkit anyagszerkezet	8
2.5. Perovszkit napelemcellák felépítése	9
2.6. PSC-k kihívásai	9
2.7. Fémrétegek felvitele	10
2.8. Litográfia	11
2.9. Egyéb technológiai lépések	11
3. Szakirodalom áttekintése	13
3.1. Perovszkit napelemcellák	13
3.1.1. Folyóiratcikkek	13
3.1.2. Korábbi szakdolgozatok a tanszékről	16
3.2. Nikkel galvanizálása	16
4. A tervezett PSC struktúra és megvalósításának módja	19
4.1. Miért rács, és miért Nikkel?	19
4.2. A napelemcella szerkezete	19
4.2.1. Hordozó és előoldali (katód) elektróda	19
4.2.2. ETL	20
4.2.3. Perovszkit abszorber réteg	20
4.2.4. HTL	20
4.2.5. Hátoldali (anód) elektróda	20
4.2.6. Távtartók	20
4.3. Nikkel rács kialakítása	21
4.4. A napelemcella összeállítása	21
4.5. Litográfiai maszk tervezése	22
5. Kísérletek és eredmények	23
5.1. Galvanizálási előkísérletek	23
5.2. Litográfiai paraméterek meghatározása	25
5.3. Nikkel rács galvanizálása	26
5.4. Nikkel marása	27

5.5. Oxidáció	27
6. További fejlesztési lehetőségek	29
Köszönetnyilvánítás	31
Irodalom	32
Függelék	37
F.1. Litográfiai maszk terv	37
F.2. Mikroszkópos felvételek	38

HALLGATÓI NYILATKOZAT

Alulírott *Kovács Máté*, szigorló hallgató kijelentem, hogy ezt a szakdolgozatot meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, csak a megadott forrásokat (szakirodalom, eszközök stb.) használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Hozzájárulok, hogy a jelen munkám alapadatait (szerző(k), cím, angol és magyar nyelvű tartalmi kivonat, készítés éve, konzulens(ek) neve) a BME VIK nyilvánosan hozzáférhető elektronikus formában, a munka teljes szövegét pedig az egyetem belső hálózatán keresztül (vagy autentikált felhasználók számára) közzétegye. Kijelentem, hogy a benyújtott munka és annak elektronikus verziója megegyezik. Dékáni engedéllyel titkosított diplomatervek esetén a dolgozat szövege csak 3 év eltelte után válik hozzáférhetővé.

Budapest, 2023. november 2.

Kovács Máté
hallgató

Kivonat

A tudományos közösség által a huszadik század második felétől rendszeresen publikált számtalan előrejelzés, javaslat, figyelmeztetés és az ilyen irányú fejlesztésekbe befektetett nagymennyiségű pénz ellenére a megújuló energiahordozókra való áttérés 2023-ra korántsem érte el a szükséges mértéket. Ezen áttérés fontosságát talán nem szükséges hangoztatnom, mindannyian érezzük a saját bőrünkön a klímaváltozást, melyet az emberi ipari tevékenység okozta üvegházhatású gázkibocsátás - melynek számottevő részét a fosszilis energiahordozók kitermelése és elégetése okoz - jelentősen felgyorsított. A fosszilis energiahordozók továbbá véges mennyiségben állnak rendelkezésre, és vételárukat, így a belőlük nyert energia árát is, a világpolitika szeszélyei határozzák meg. Ezzel szemben a megújuló energiaforrások, melyek közül legjelentősebb a Napból közvetlenül nyert hő- és villamos energia, rendelkezésre fognak állni a fosszilis energiahordozók elfogyása után is, hasznosításuk költsége nagyjából állandó, és elérhetőségük és áruk nem függ politikai és diplomáciai viszonyoktól, ezáltal biztosíthatják egy állam részleges vagy teljes energiafüggetlenségét.

A napenergiát, mely fényként érkezik a Föld felszínére, a leghatékonyabban és legnagyobb mennyiségben a fotovoltaikus hatáson alapuló napelemekkel lehet hasznosítani. A napelemcellák olyan vezető anyagokból és szerves vagy szervetlen félvezető anyagokból álló rétegszerkezetek, melyek a beérkező fotonokat elnyelik, és azok hatására elektromos feszültséget hoznak létre, és rajtuk áram folyhat. Jelenleg a legelterjedtebbek a kristályos Szilíciumból készült napelemcellák, melyek előállításuk körülményes és környezetszennyező. Alacsony árakat is csak annak köszönhetik, hogy az integrált áramkörökével és egyéb félvezető eszközökével azonos alapanyagból, infrastruktúrával, és nagyjából azonos technológiai lépésekkel készülnek. A Szilícium napelemcellák kiváltására számos alternatív napelemcella áll aktív fejlesztés alatt, melyek közül az utóbbi években a legnépszerűbbek, és legnagyobb ütemű fejlődést mutatók a perovszkit napelemcellák (PSC-k).

Tanszékünk egy munkacsoportja is foglalkozik perovszkit napelemcella fejlesztésével, mely alkalmazásában rugalmasabb, egyszerűbben előállítható, egyedi igényekhez és felhasználási területekhez igazítható, és a szilícium napelemcellával azonos vagy annál magasabb hatásfokú alternatívát nyújthat a jelenleg használt szilícium napelemekre. Ehhez viszont számos problémát kell még leküzdeni, melyek a PSC-k piacra kerülését akadályozzák.

A perovszkit napelemcella előállításának egyik legnagyobb kihívását a használt szerves-ólom-halid perovszkit nehezen irányítható kristályosodása jelenti. Jelen dolgozatban erre mutatok be egy új megoldást, melyben a perovszkit egyenletes kristályosodását Nikkel rács segíti a napelemcella hátoldala felől. Ezt termikusan oxidálva vékony NiO réteg keletkezik a perovszkit és a rács között, ami betölti a PSC megfelelő működéséhez szükséges lyukvezető réteg szerepét is. A rács elősegíti az egyenletes kristályosodást, de nem gátolja a perovszkit oldószerének párolgását, és lévén vezető anyagból, hátoldali elektródaként is működik.

A dolgozatban ezen Nikkel anódrács előállítására mutatok be technológiai lépéssort, valamint áttekintem a tervezett teljes napelemcella felépítését, előállításának lehetséges módját, kihívásait, és a napelemcella további fejlesztési irányait.

Abstract

Despite the countless prognoses, suggestions and warnings published regularly by the scientific community since the second half of the twentieth century, and the considerable amount of funds invested in the development of such technologies, the transition to renewable energy sources has not happened to the adequate extent by 2023. Hopefully I do not have to emphasize the necessity of this transition further, as all of us can observe a change in the climate of our planet, a change that was and still is greatly accelerated by greenhouse gas emissions caused by human industrial activity, of which a significant part is caused by the extraction and combustion of fossil fuels. These materials are also only available in a finite amount, and their prices, thus the prices of energy made from them too, are dictated by the whims of global politics. In contrast, renewable energy sources, most significant of which is direct solar energy (in the form of heat or electricity), will be available even after fossil fuels run out, their cost is roughly constant over time, and their availability and pricing is not affected by political and diplomatic relations and events. This way renewables can ensure the partial or complete energy independence of a state.

Solar energy, which arrives at the surface of Earth in the form of light, could be utilised most efficiently and in the greatest quantity with the use of solar cells based on the photovoltaic effect. Solar cells are layered structures of conductive materials and organic or inorganic semiconductors, that absorb incoming photons and thus create a voltage across them, and let electric current flow through them. At the moment, most widespread are solar cells made from crystalline silicon, but their manufacturing is complicated and harmful to the environment. Their relatively low prices are only due to them being made with the same materials, technologies and infrastructure used for integrated circuits and other semiconductor devices. Many alternatives to silicon-based solar cells are being researched and developed, of which perovskite solar cells (PSCs) are the most popular and show the most progress in recent years.

A team in our department is also involved in the development of a PSC, which could provide an alternative to currently used silicon-based solar cells, one that is more flexibly applicable, easier to manufacture, could be adapted to specific needs and areas or fields of application, and has equal or greater efficiency compared to silicon-based solar cells.

One of the major challenges in constructing a PSC is the almost uncontrollable crystallisation of the organic lead-halide perovskite used. In this paper I am describing a novel solution to this problem, in which uniform perovskite crystal growth is aided by a Nickel mesh from the backside of the solar cell. Thermally oxidizing this mesh yields a thin NiO layer between the mesh and the perovskite, which serves as a hole transportation layer, which is necessary to the correct operation of the PSC. The mesh structure promotes uniform, regular formation of perovskite crystal, while also allowing the solvent of the perovskite to evaporate, and since it is made of conductive material, also serves as the backside electrode in the solar cell.

In this paper I present a technological method for creating the aforementioned nickel mesh, and overview the complete structure of the cell we designed, the possibilities and potential challenges of its creation, and the possible directions of further development.

1. fejezet

Bevezetés

Mindannyian érezzük a Föld klímájának gyorsuló megváltozását. Enyhe telek, tavaszi fagyok és nyári aszályos időszakok tapasztalhatók hazánkban, melyek közreműködnek az élelmiszerárak jelentős növekedésében is. Épp ezért szükséges a megújuló, minimális üvegházhatású gáz kibocsátással járó energiahordozókra való gyors átállás. Az is könnyen belátható az elmúlt évek eseményei alapján, hogy az államos energetikai szempontú egymástól való függése igen hátrányos mind a fogyasztók, mind a villamos szolgáltatók számára, mert a világpolitikai helyzettől függően nagymértékben ingadozó energiaárak pénzügyi bizonytalanságot jelentenek, ami szintén közreműködik sok különböző termék kategória és szolgáltatás árának emelkedésében.

A Naptól a Földre érkező elektromágneses sugárzás közvetlen hasznosításával az Emberiség éves energiafogyasztásának többszöröse fedezhető, így ez a legkézenfekvőbb módja, hogy társadalmunk energiaigényét üvegházhatású gázok kibocsátása és más államoktól való függés nélkül elégítsük ki. Ezt az energiaátalakítást *napelemek* végzik, melyek működése a fotovoltaiikus hatáson alapul. Egy napelem modul vagy panel több sorosan összekapcsolt *napelemcellából* áll. A napelemcella félvezető anyagból készül, és a beérkező fény hatására benne létrejövő töltéshordozó-pároknak köszönhetően két kivezetése között egyenfeszültség mérhető, és egyenáram folyik, tehát villamos teljesítményt termel. Hogy a meglévő, szinuszos váltakozó feszültséggel üzemelő villamos energiahálózathoz csatlakoztathassuk a napelemeket, *napelemes invertert* alkalmazunk, mely a napelemcellák egyenfeszültségét a hálózattal azonos amplitúdójú, frekvenciájú és fázisú váltakozó feszültséggé alakítja. A napelemes inverterek rendelkeznek *MPPT* (Maximal Power Point Tracker) funkcióval is, mely azért felel, hogy a napelemcellák az áram-feszültség karakterisztikájuk legnagyobb kivehető teljesítményéhez tartozó pontjában üzemeljenek.

Napjainkban az üzemben, illetve gyártás alatt levő napelemcellák döntő többségét az egyátmenetes, monokristályos és polikristályos Szilícium napelemcellák teszik ki, melyek az integrált áramkörök gyártástechnológiájával közel azonos módon készülnek. Előállításuk költséges és környezetterhelő, hatásfokuk pedig elméletben sem képes átlépni a 30%-ot, valós körülmények között pedig még kisebb. Nem meglepő tehát, hogy a napelemek további fejlesztése majdnem egy évtizede a Szilíciumot kiváltó, jobb teljesítmény-költség arányú napelemcellák alkotására és alkalmazására összpontosul. Ilyenek például a többátmenetes napelemcellák, melyek szélesebb hullámhossz-tartományban működnek hatékonyan, így nagyobb eredő hatásfokot érnek el, valamint a vékonyréteg-napelemcellák, melyek előállításához nem szükséges elektronikai tisztaságú Szilícium egykristály és nem szükségesek magas hőmérsékletű lépések, továbbá tetszőleges alakban és méretben elkészíthetők. Az utóbbi években legnagyobb ütemű fejlődést ezek közül a perovszkit napelemcellák (PSC-k) mutatják: hatásfokuk laboratóriumi körülmények között néhány év alatt elérte a kereske-

delmi forgalomban kapható egyátmenetes, monokristályos Szilícium napelemcellákét, de még nem közelíti meg a perovszkitra vonatkozó elméleti határt.

A perovszkit napelemcellák megjelenése viszont új kihívásokkal járt. A perovszkit napelemcellák villamos paraméterei, karakterisztikája, dinamikus viselkedése jelentősen eltér a Szilícium napelemcellákénál, így használatukhoz új MPPT implementáció szükséges. Míg a hagyományos, egyátmenetes Szilícium napelemcellák esetében a fény hatására létrejött töltéshordozó-párok azonnali újraegyesülését (*rekombinációját*) megakadályozó villamos teret az adalékolással a Szilíciumban kialakított *p-n átmenet* beépített tere adja, perovszkitban nincs ilyen átmenet, ezért a szükséges villamos teret *elektronvezető* (ETL) és *lyukvezető* (HTL) rétegek beiktatásával kell biztosítani. A perovszkit igen érzékeny a környezeti páratartalom változására, a napi és éves hőmérsékletingadozásra, illetve a folyamatos, erős UV besugárzásra, ezért a PSC-k élettartama jelenleg nagyságrendekkel kisebb a Szilícium napelemeknél. A napelemcella megfelelő működése érdekében továbbá a perovszkitnak egybefüggő, homogén réteget kell alkotnia, amihez különleges rétegfelviteli eljárásokra, vagy a megfelelő kristályosodást segítő mikroméretű struktúra kialakítására van szükség. A perovszkit réteget szintén károsítják a fent említett ETL és HTL rétegek kialakításának magas hőmérsékletű, illetve nedveskémiai lépései, tehát a perovszkitot érdemes a legutolsó lépésként felvinni.

Dolgozatomban bemutatok egy olyan PSC struktúrát, melyben a hátoldali anód kontaktus rácsos szerkezetű, így a perovszkit oldatból cseppentve vihető fel az utolsó lépésként, ami költséghatékonyabb alternatívája lehet az egybefüggő, homogén réteg készítésére szolgáló egyéb eljárásoknak, mint például a perovszkit komponenseiből való vákuumgőzölésének vagy többoldószeres leválasztásának. A fémrács $10\ \mu\text{m}$ nagyságrendű rácsközökkel rendelkezik, mely megfelel a perovszkit oldatbeli diffúziós hosszának, így az a felület minden pontján találkozik kristályosodási göccsel, és dendrites, szabálytalan kristályosodás helyett egységes réteget alkot a fémrács alatt, a perovszkit oldószere pedig el tud párologni a rács közein keresztül. A rács Nikkelből készül, így termikus oxidációval képezhető rajta NiO réteg, amely p-típusú félvezetőként viselkedik, így ellátja a HTL szerepét. Perovszkitként a PSC-knél leggyakrabban használt *metil-ammónium-ólom-trijodidot*, MAPbI_3 -ot használom, ETL réteggé pedig TiO_2 -t. Ezek előállítására olcsóbb és kevésbé környezetterhelő, mint az ETL-ként és HTL-ként gyakran használt összetett szerves vegyületek (pl. PCBM, PEDOT:PSS). A cella hordozója *ITO* átlátszó vezetőréteggel bevont üveg.

A dolgozat első fejezete jelen bevezető. A második fejezetben összefoglalom a napelemcellák működésének elméleti hátterét, az egyátmenetes Szilícium napelemcellák teljesítményét korlátozó tényezőket és ezek lehetséges megoldásait, a perovszkit anyagok szerkezetét, a perovszkit napelemcellákhoz tipikusan használt anyagokat, PSC-k egyedi tulajdonságait, kihívásait és másodlagos előnyeit a Szilícium napelemcellákkal szemben, illetve ismertetem a dolgozatban előforduló technológiai eljárások elemeit és ezekkel kapcsolatos fogalmakat.

A harmadik fejezetben áttekintem a munka szakirodalmi előzményeit, különös tekintettel azokra a PSC struktúrákra, amelyekben ETL-ként TiO_2 , és/vagy HTL-ként NiO szerepel. Bemutatom, hogy a rendelkezésemre álló szakirodalom alapján más egyetemeken kutatói milyen módszereket alkalmaztak a perovszkit stabilizálására. Kitérek az Elektronikus Eszközök Tanszékén hasonló témában korábban végzett munkára is. Ugyanitt számolok be arról is, hogy milyen forrás alapján határoztuk meg a Nikkel galvanizálásához szükséges kiinduló paramétereket.

A negyedik fejezetben részletesen ismertetem a tervezett PSC struktúrát, bemutatom a Nikkel rács elkészítéséhez szükséges litográfiai maszk tervezési megfontolásait (a maszk ábrája a Függelékben található), ismertetem a rács előállításának technológiai lépéssorát, és kitérek arra, hogyan illeszthető ez be a teljes napelemcella előállítási folyamatába.

A ötödik fejezetben beszámolok a kísérletekről, melyeket az Elektronikus Eszközök Tanszéke tisztatéri laboratóriumában, illetve Félvezetőtechnológia laboratóriumában vé-

geztünk, melyek során meghatároztuk a Nikkel rács előállításához szükséges lépések paramétereit, ellenőriztük a litográfiai maszk helyességét és alkalmazhatóságát, illetve végül sikeresen készítettük el a rácsot. A keletkezett mintákat optikai mikroszkóppal vizsgáltuk, a releváns felvételek a Függelékben láthatók.

A hatodik, utolsó fejezetben végül kitérek arra, hogyan folytatható az itt bemutatott munka, milyen további fejlesztési irányok láthatók, amikkel érdemes foglalkozni.

2. fejezet

Elméleti és technológiai háttér

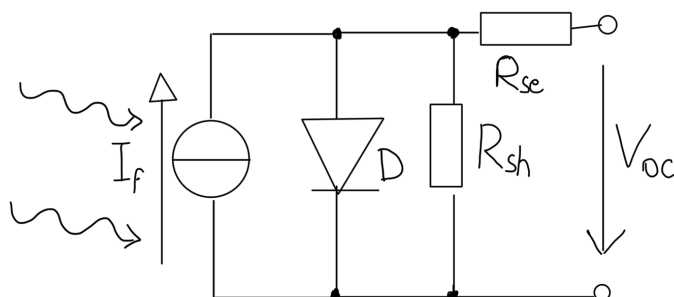
Ebben a fejezetben általános bevezetést adok a napelemcellák működésébe, gyártástechnológiájába, perovszkit napelemcellák felépítésébe és kihívásaiba, illetve az ezekkel kapcsolatos fogalmakba.

2.1. A p-n átmenet mint napelemcella

Az elektronok bármely anyag atommagja körül diszkrét elektronhéjakat töltenek be, amelyek mindegyikéhez tartozik egy-egy energiaszint, ezt elektronvoltban (eV) adjuk meg. Ha nem egy-egy atomot tekintünk külön, hanem sok atomból, molekulából álló anyagdarabokat, akkor az energiaszintek sávokká szélesednek ki. Azt az energiasávot, amelyben az elektron még egy atommag körül kötött, *vegyértéksávnak* nevezzük. Ha egy elektron energiája a vegyértéksáv fölött elhelyezkedő *vezetési sávba* esik, akkor az elektron szabadon elmozdulhat külső villamos tér hatására. Fémek anyagoknál e két sávnak átfedése van, ez magyarázza a fémek elektromos vezetőképességét. Szigetelő anyagoknál a vegyérték- és vezetési sáv olyan messze van egymástól, hogy szinte egy elektron sem képes a vezetési sávba kerülni. Félvezető anyagok esetében viszont a vegyértéksáv és vezetési sáv közötti *tiltott sáv* (Band-gap) csak akkora, hogy külső gerjesztés útján, vagy termikusan szert tehetnek elektronok elegendő energiára, hogy a vezetési sávba kerüljenek.

Ekkor a felszabaduló elektron helyén pozitív töltésű *lyuk* marad, tehát *elektron-lyuk pár* keletkezik; ez a *generáció* jelensége. Okozhatja villamos tér, elektromágneses sugárzás, vagy részecskesugárzás is. Napelemek szempontjából a lényeges a beérkező fény hatására történő generáció, a *fotogeneráció*. Ha egy elektron lyukkal találkozik, akkor plusz energiáját leadja elektromágneses sugárzásként, és visszaesik a vegyértéksávba, betöltve a lyukat; ez a *rekombináció* jelensége. Az elektron-lyuk párokra jellemző, hogy átlagosan mekkora ideig léteznek, mielőtt rekombinálnának, ez a *töltéshordozó élettartam*, illetve hogy ezalatt mekkora távolságot képesek megtenni, ez a *diffúziós hossz*.

A Szilícium (*Si*) 4 vegyértékű elemi félvezető, integrált áramkörök és diszkrét félvezető eszközök elsődleges alapanyaga. Tiltott sáv szélessége $E_g = 1,2 \text{ eV}$. Tiszta, *intrinsic* állapotában a benne levő elektronok és lyukak koncentrációja megegyezik, és a keletkező elektron-lyuk párok szinte azonnal rekombinálnak. Ha a *Si* atomok egy kis részét 3 vegyértékű, azaz *akceptor* atomokra (pl. Bór) cseréljük, *p-típusú* adalékolt félvezetőt kapunk, melyben a lyukak száma nagyságrendekkel nagyobb az elektronokénál. Hasonlóan, ha 5 vegyértékű *donor* atomok (pl. Fosfor) kerülnek a *Si* kristályrácsba, *n-típusú* adalékolt félvezetőt kapunk, melyben az elektronok száma nagyobb. A p- és n-típusú rétegek határfelületén, a *p-n átmenetnél* az eltérő energiasáv-szerkezetek találkozására miatt beépített villamos tér jön létre. Ez az ide kerülő elektron-lyuk párokat szétválasztja, így azok csak a napelemcellát terhelő áramkörön keresztül tudnak rekombinálni, közben lead-



2.1. ábra. Napelemcella egydiódás modellje

ják energiájukat. Tehát a p-n átmenet diffúziós hossznyi környezete az, ami ténylegesen napelemcellaként működik, a szilícium többi részén generálódó elektron-lyuk párok nem hasznosulnak.

A p-n átmenet egyenirányításra is alkalmas, ekkor Szilícium *diódának* nevezzük. Ha napelemcellaként használjuk, a dióda záróirányban van előfeszítve (azaz az n-típusú réteg potenciálja nagyobb a p-típusúénál), de a fotogeneráció miatt folyó áram nyitóirányú, azaz az elektronok a p-réteg felé, a lyukak pedig az n-réteg felé mozognak az eszközben. Így a napelemcella áram-feszültség karakterisztikája a jól ismert dióda-karakterisztika tükröképe, felfelé tolva a fotogenerációs árammal. Ezen a görbén mozogva kell a napelemes inverternek a maximális teljesítményhez tartozó pontot megtalálnia.

Az egyátmenetes napelemcellák villamos modellezésére a legegyszerűbb a 2.1 ábrán látható *egydiódás modell*, melyben a p-n átmenet dióda-ként, a fotogeneráció a p-n átmenettel párhuzamosan kapcsolt áramforrásként jelenik meg, a technológiai adottságokból, kontaktusfémezésből eredő veszteségek pedig soros ellenállásként és söntellenállásként.

2.2. Szilícium napelemcellák gyártástechnológiája

A Szilícium napelemcellákat ugyanazon gyártástechnológiai lépésekkel, csak eltérő paraméterekkel készítik, mint az integrált áramköröket és diszkrét félvezető eszközöket. Elektronikai tisztaságú *Si* monokristályból, vagy polikristályból vágott *szeletek* adják a kiindulási alapanyagot, ezeket marják, adalékolják, védő oxidréteggel látják el, *antireflexiós* és *felület-passziváló*, végül fém *kontaktus* réteget visznek fel a szeletek mindkét felületére, majd a szeletet négyzet alakúra vágják gyémánttárcsás fűrésszel.

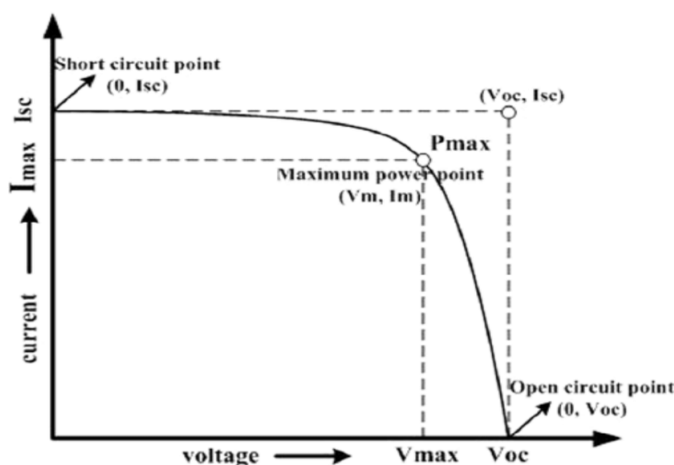
A szeletek felületének vegyi megmunkálása, marása azért történik, hogy a beérkező fény minél kevésbé tudjon visszaverődni a cella texturált felületéről, hanem elnyelődjön, és hasznosuljon. Ily módon növelhető a cella teljesítménye. Az antireflexiós réteg szerepe is ugyanez, maximális elnyelődést a kettő együtt eredményez. A felület-passziváló réteg azért szükséges, mert a kristályrács szélén levő rácshibák és szabad gyökök rekombinációs gócként viselkednek, így az elektron-lyuk párok itt rekombinálnak ahelyett, hogy az a terhelő áramkörön keresztül tennék. A felület-passziváló réteg lezárja a kristályrácsot, így ez a nem kívánt rekombináció nagy mértékben csökkenthető.

A kontaktus-fémezést úgy kell megoldani, hogy a cella üzemi áramát képes legyen jelentős veszteség nélkül vezetni, egyenletesen összeszedje az áramot a cella teljes felületéről, de ne takarjon ki túl nagy felületet a cellából. Ehhez halszálka-szerű szerkezetet valósítanak meg belőle, melyben a szálak inkább a cellára merőlegesen vastagodnak mint oldalirányban, hogy minimális legyen a kitakart felület.

Napelemcella készíthető polikristályos Szilíciumból is, melyben a kristálytani irány nem egységes, hanem szemcsénként eltérő lehet. Így a monokristály-növesztés költséges lépése kihagyható, de az elérhető villamos teljesítmény is kisebb.

Az adalékolás magas hőmérsékletű lépés, rendkívül nagy energiaigényű, a *Si* marása pedig veszélyes melléktermékkel járó vegyi folyamat, amik az előállítás költségét és környezetterhelését nagy mértékben növelik. Csupán azért tűnnek ezek a napelemcellák viszonylag olcsónak, mert a félvezetőipari technológia kiforrott, nagy méretekben is létezik a hozzá szükséges infrastruktúra, így nagy mennyiségben gyárthatók.

2.3. A napelemcella teljesítményét korlátozó tényezők



2.2. ábra. Szilícium napelemcella I-V jelleggörbéje nevezetes pontokkal

A 2.2 ábrán az egyátmenetes *Si* napelemcella áram-feszültség jelleggörbéje látható, mely exponenciális jelleggel szigorúan monoton csökkenő. Három nevezetes pontja van: a maximális, *rövidzárási áram* rövidre zárt kivezetések esetén ("Short circuit point") érhető el, de ekkor a teljesítmény nulla, hiszen a feszültség nulla; a maximális, *üresjárási feszültség* terheletlen állapotban ("Open circuit point") mérhető, de ekkor a teljesítmény szintén nulla, mert nem folyik áram; a maximális teljesítményű pont nagyjából ott található, ahol a rövidzárási áram és üresjárási feszültség által meghatározott téglalap átlója metszi a karakterisztikát, ebben a munkapontban érdemes a cellát üzemeltetni. A karakterisztika "szögletességét", azaz hogy a téglalap csúcsát mennyire képes megközelíteni, a *fill factor* (FF) mutatja meg. A karakterisztika alatti területből, amely a cella teljesítménye, látható, hogy csak a munkapont által meghatározott téglalap hasznosítható, a többi veszteségeként jelenik meg.

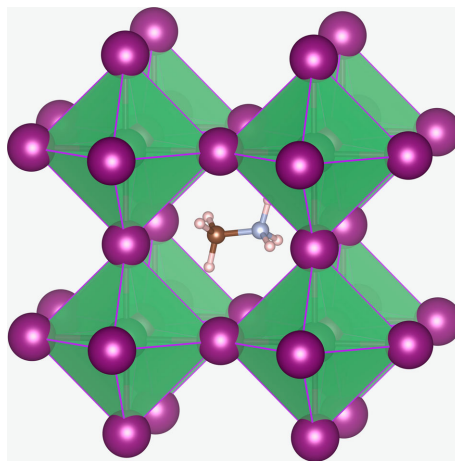
Ahhoz, hogy egy elektron a vezetési sávba kerüljön, és elektron-lyuk pár jöjjön létre, az elektronnal egyszerre a tiltott sáv szélességénél nagyobb energiát kell közölni, ezért a beérkező széles spektrumú napfényből csak az E_g -t meghaladó energiájú rész hasznosítható, és ha a foton energiája sokkal nagyobb, akkor is csak E_g energia hasznosul belőle, a többi hővé alakul. Így a spektrumnak csak egy szűk részén hasznosul jól a beérkező fény energiája. A gyártástechnológia adottságai, az előoldali fémezés, kristályhibák, felületi rekombinációs góccok, nem kívánt szennyező atomok tovább korlátozzák az elérhető hatásfokot.

Napelemcellák hatásfoka (*Power Conversion Efficiency, PCE*) alatt a hasznosítható villamos teljesítmény és a beérkező fény-teljesítmény arányát értjük. Szabványosított

mérése során légköri nyomáson, szobahőmérsékleten 1000 W/m^2 intenzitású, $AM1^1$ vagy $AM1.5^2$ napfény-spektrumot közelítő spektrumú fényforrással világítjuk meg a napelemcellát a felületére merőlegesen, és mérjük a belőle nyerhető maximális villamos teljesítményt. Egyátmenetes *Si* napelemcellák esetén a PCE elméleti maximuma a fentiekből adódóan körülbelül 29...30 %, ez a *Shockley-Queisser határ*. Tömeggyártásban kapható napelemcellákra jelenleg nem jellemző 25 %-nál nagyobb PCE.

2.4. A perovszkit anyagszerkezet

A perovszkit egy ásvány, másik neve kalcium-titanát ($CaTiO_3$). A 19. században Gustav Rose fedezte fel, és Lev Perovski orosz ásványkutatóról nevezte el. A perovszkit szó az anyag jellegzetes, háromkomponensű köbös kristályszerkezetére is utal. Az ilyen kristályszerkezettel rendelkező anyagokat gyűjtőnéven *perovszkitoknak* nevezzük. [1]



2.3. ábra. Perovszkit kristályszerkezet

Némely perovszkitok félvezető tulajdonságokkal bírnak, így napelemcella készíthető belőlük. A legelterjedtebb ilyen a *metilammónium-ólom-trijodid*, $CH_3NH_3PbI_3$ vagy rövidítve $MAPbI_3$, melynek kristályszerkezte a 2.3 ábrán látható, ami egyúttal a perovszkitokra általánosan jellemző köbös szerkezetet is bemutatja. A dolgozatom tárgyát képező PSC struktúrában is ez az anyag szerepel, néhány alternatívájára kitérek a 2.5 szakaszban. Ezek a perovszkitok jó fényelnyelők, belőlük a kristályos szilíciumhoz képest több nagyságrenddel vékonyabb réteg elegendő ugyanannyi fény elnyeléséhez és hasznosításához. Tiltott sáv szélességük az anyagi összetétel változtatásával hangolható, így a felhasználás helyszínéhez optimalizálható napelemcella készíthető belőlük.

A továbbiakban *perovszkit* alatt a napelemcellákhoz használt $MAPbI_3$ anyagot és változatait értem, nem a kalcium-titanátot.

Eleinte a metilammónium-ólom-trihalid perovszkitokat pigmentként használták festékekkel érzékenyített napelemcellákban (DSSC), ám hamar kiderült, hogy a perovszkit, mint direkt sávszerkezetű félvezető, a DSSC-nél egyszerűbb planáris napelemcellában is jól alkalmazható fényelnyelő (*abszorber*) réteggé. [2]

¹Air Mass 1: A Napfény Egyenlítő-közeli földfelszíni spektruma

²Air Mass 1,5: A Napfény mérsékelt égövi, laposabb szögben beérkező spektruma

2.5. Perovszkit napelemcellák felépítése

A perovszkit önmagában intrinsic félvezetőként viselkedik, benne p-n átmenet nem alakítható ki, így az elektron-lyuk párokat szétválasztó villamos teret sincs, ami lértéhozza. Ezért a perovszkitot napelemcellákban *elektronvezető* (ETL) és *lyukvezető* (HTL) rétegekkel vesszük körül, melyeknek a perovszkittal való határfelületén p-i, illetve i-n átmenet jön létre, amik együtt létrehozzák a szükséges villamos teret.

ETL-ként tipikusan használt anyagok a TiO_2 (mi is ezt használjuk a tanszéki kutatás során) és más fém-oxidok (pl. ZrO_2 , SnO_2 , ZnO), illetve összetetteb, szerves vegyületek, mint pl. a *PCBM*. HTL-ként tipikusan használt anyagok a *NiO* (a dolgozat tárgyát képező PSC struktúrában ez szerepel) és más fém-vegyületek (pl. *CuO*, *CuSCN*), illetve fullerén-származékok (pl. *Spiro – OMeTAD*, *PEDOT : PSS*). [3] [4] [5] A tanszéken az összetett szerves ETL és HTL anyagok helyett az egyszerűbben előállítható és könnyebben kezelhető fém-oxidokat preferáljuk, amik használata nem jár jelentős PCE-beli hátránnyal a szerves alternatívákhoz képest.

A perovszkitban az Ólom kiváltható más hasonló fém-ionnal, pl. Ónnal vagy Bizmutteral [2], a Jód pedig tetszőleges arányban felcserélhető más halogénnel, így a perovszkit tiltott sáv szélessége 1,5 eV és 2,3 eV között hangolható. [6]

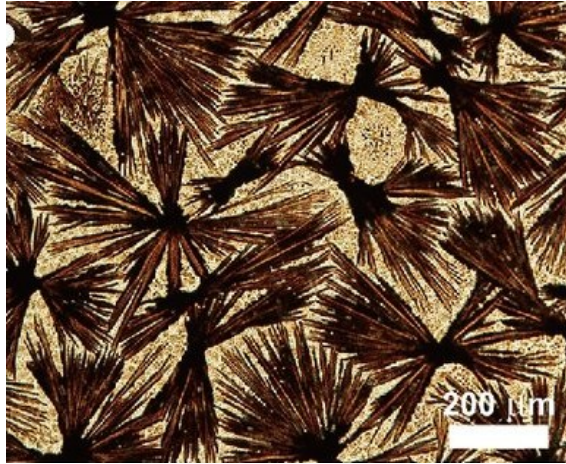
A PSC-k a vékonyréteg-napelemek családjába tartoznak, ami azt jelenti, hogy az abszorber és egyéb félvezető (ETL, HTL) rétegek vékony réteggé kerülnek felvitelre egy átlátszó üveg vagy polimer hordozóra. Előoldali kontaktusként tehát átlátszó vezetőréteget kell kialakítani, amely szerepet többnyire *ITO* (Indium-Ón-Oxid) vagy *FTO* (Fluorral adalékolt Ón-Oxid) tölti be. A hátoldali kontaktus lehet fém, vagy szén (grafit, korom) réteg.

Kétféle rétegszerkezete készíthető a perovszkit napelemcelláknak, melyek az ETL és HTL sorrendjében térnek el egymástól, ám ez korlátozhatja az ETL és HTL anyagok megválasztását és kialakítását, mert az átlátszó hordozó felőli (előoldali) rétegnek átlátszónak kell lennie hogy a fény eljusson a perovszkithoz, sávszerkezete pedig olyan kell legyen, hogy az előoldali kontaktusréteget alkotó átlátszó vezető oxiddal ne alkosson a napelemcellával ellentétes irányú átmenetet. Azt a változatot, melyben az ETL helyezkedik el az előoldalon, normál szerkezetnek, azt pedig amelyben a HTL helyezkedik el az előoldalon, inverz szerkezetnek hívjuk. [4]. A dolgozatomban bemutatott szerkezet a normál kategóriába esik.

2.6. PSC-k kihívásai

A napelemcellákhoz használt perovszkit oldatából külső segítség nélkül néhány góc körül, *dendritesen* kristályosodik (ld. a 2.4 ábrát), és a göcök néhány μm -es környezetben "magukhoz húzzák" a perovszkitot az oldatból, ilyen formában viszont a perovszkit napelemcellaként nem használható. Kritikus tehát, hogy a perovszkit egyenletes, homogén, egybefüggő réteggé kristályosodását biztosítsuk, vagy jobban kontrollálható, költségesebb rétegfelviteli eljárással juttassuk a felületre. A perovszkit igen érzékeny a hőhatásra, vegyi hatásokra, nedvességre, tehát a felvitel után történő technológiai lépések tönkreteszhetik a perovszkit réteget és ezáltal a teljes napelemcellát, ezért a perovszkitot a legutolsó lépésként érdemes felvinni.

A PSC-k széleskörű alkalmazását nehezíti, hogy élettartamuk jelenleg a töredéke a *Si* napelemeknél megszokott több évtizednek. Fontos fejlesztési irány tehát az élettartam növelése. A leselejtezett, sérült *Si* napelemcellák kezelése, újrahasznosítása a napelemipar komoly, megoldatlan problémája, tehát ha PSC-eket gyakrabban szükséges cserélni, akkor ezek újrahasznosítása, hulladékkezelése még kritikusabb, amit ólomtartalmuk tovább nehezít.



2.4. ábra. A perovszkit magától dendritesen, szabálytalanul kristályosodik oldatából

A PSC-k villamos viselkedése nagyban eltér a *Si* napelemeknél megszokottól, sokkal lassabban reagálnak a munkapont változására, karakterisztikájukban hiszterézis figyelhető meg, és másodlagos vezetési jelenségek miatt az egydiódás modell kevésbé helytálló esetükben. Így a meglévő MPPT megoldások kevésbé alkalmazhatók. Fontos fejlesztési irány tehát PSC-k modellezése, szimulációja, ezek kísérleti igazolása, és ezek alapján új MPPT megoldás fejlesztése.

2.7. Fémrétegek felvitele

Napelemcellák kontaktus fémezéseinek kialakításához vastag fémréteget kell felvinni, hogy az jelentős hőmérsékletemelkedés és veszteség nélkül vezesse a napelemcella üzemi áramát, és ellenálljon a cellát érő mechanikus hatásoknak. Ehhez a legkézenfekvőbb megoldás a galvanizálás, amely során a leválasztandó fém ionos oldatába merítjük a bevonandó mintát és a leválasztandó elemi fém tömbjét, majd pozitív feszültséget kapcsolunk a tömb (*anód*) és a minta (*katód*) közé. Ekkor az anódon az áramkör elektronokat von el a fématomoktól, amik így pozitív ionokká válnak, és az oldaton keresztül a villamos tér eljuttatja őket a mintáig, ahol az áramkörön keresztül elektronokat vesznek fel, így visszaalakulnak fématomokká, és kiválnak a felületen. A fémréteg kiválási sebessége arányos a galvanizáló áramsűrűséggel, az arányszám az adott fém jellemzője. A beállítandó áramot tehát a galvanizálandó felület, kívánt rétegvastagság és idő, illetve anyagi jellemzők alapján határozzuk meg előzetes számítással. A folyamat során, az oldat összetételétől függően, a mintán gázbuborékok is válhatnak ki, amik egyenetlen réteget eredményeznek, ezért az oldat megfelelő adalékolásával le kell kötni őket. Erre alkalmasak felületaktív anyagok, pl. *SLS* (nátrium-laureth-szulfát).

A galvanizáláshoz viszont a mintának már vezetőnek kell lennie, hogy a galvanizáló áram rajta keresztül folyhasson, ezért napelemcellák és félvezető eszközök készítésekor *vákuumgőzöléssel* vékony, 100 nm tartományba eső vastagságú kezdőréteget viszünk fel, és ezen keresztül kezdünk vastagabb réteget galvanizálni. A vákuumgőzölés során a mintákat légmentesen zárt edénybe helyezük, amelyben *nagyvákuumot* (10^{-2} Pa) alakítunk ki *olajdiffúziós* vagy *turbomolekuláris* szivattyú használatával, a leválasztandó fém (*forrás* egy kis mennyiségét, pedig addig hevítjük, amíg elpárolog, és a minta felületén lecsapódva egybefüggő réteget képez. A fém hevítése történhet rezisztív módon (a fémet tartó edénybe nagy egyenáramot vezetünk, amely felhevíti), induktív módon (a fémet tartó edényt

vagy a fémet közvetlenül nagy erejű, de kisfrekvenciás elektromágneses térnek tesszük ki, ami hatására benne örvényáram alakul ki, amely felhevíti), vagy ionsugárral (a fémet mágnesesen gyorsított ionokkal vagy elektronokkal bombázzuk, így az felhevül és elpárolog), a forrás típusa pedig lehet *csónak* (a forrásanyag néhány *mm* méretű darabjait fém tálcára helyezük, aminek az olvadáspontja nagyobb a forrásanyag forráspontjánál, és két végén befogható a berendezés eketródái közé), *tégely* (a forrásanyag hasonló méretű darabjait kőzetszerű vagy kerámia nyitott tégelybe helyezük, és azt kívülről huzallal vagy mágneses indukcióval hevítjük), vagy *spirál* (a huzal formában rendelkezésre álló forrásanyag darabjait a vákuumgőzölő spirális kialakítású fűtőelemeire aggatjuk). Ez az eljárás a PVD (Physical Vapor Deposition) eljárások csoportjába tartozik, melynek másik ismert tagja a *katódporlasztás*, melynek során a leválasztandó anyagot nagyfrekvenciás, nagyerejű elektromágneses térbe és Oxigén vagy Argon atmoszférába helyezük; a gáz eléri a plazmaállapotot, és ez a plazma szakítja ki a leválasztandó anyagot annak felületéről, és juttatja a mintára.

Megjegyzés: perovszkitot, is lehet vákuumgőzöléssel felvinni, a tanszéken ilyen irányú kutatás-fejlesztés is folyik, és ahogy a 3.1 szakaszban is olvasható, ez a módszer a szakirodalomban is fellelhető, és kedvező eredmények érhetők el vele.

2.8. Litográfia

A napelemcellák és félezetők kialakításakor egyes technológiai lépések (marás, adalékolás, oxidálás, rétegleválasztás) csak a felület egy részére vonatkoznak, így alakíthatók ki sík- és térbeli struktúrák. Ezt a térbeli szelektivitást *fotolitográfiával* érjük el. A megmunkálandó felületet fényérzékeny polimer lakkal (*fotoreziszt*) vonjuk be (a lakkot a felületre cseppentjük, majd a mintát nagy sebességgel forgatjuk, hogy a centrifugális erő egyenletesen szétterítse a lakkot a felületen, ez a *felpörgetés*, *spin-coating* módszere), ezt a kívánt mintázatot tartalmazó, krómózott üveg vagy polimerfólia *maszkon* át UV fényvel *levilágítjuk*, majd hőkezeléssel stabilizáljuk. Ekkor a lakk a mintázatnak megfelelően bizonyos helyeken megkeményedik. A még oldható lakkot az *előhívás* során külön erre a célra kifejlesztett, a lakk gyártója által javasolt előhívó oldattal eltávolítjuk, így csak ott marad a felületen lakk, ahol védeni szeretnénk a következő technológiai lépéstől.

A *pozitív működésű* fotoreziszt a felpörgetés és előhőkezelés (*soft-bake*) után a teljes felületen polimerizálódik, megkeményedik. Ahol UV fény éri, ott a kötése felbomlanak, így válik ismét oldhatóvá. A lakk tehát ott védi a felületet, ahol a maszk is kitakarta a levilágítás során. A *negatív működésű* fotoreziszt ezzel szemben oldható marad, de UV fény hatására polimerizálódik, és levilágítás utáni hőkezelés (*PEB*, *Post Exposure Bake*) során megkeményedik. A lakk tehát ott védi a felületet, ahol a maszk átlátszó volt a levilágítás során. Bizonyos lakkokat szükséges az előhívás után is hőkezeltetni (*hard-bake*), hogy ellenállóak legyenek a magas hőmérsékletű illetve vegyi lépésekkel szemben. A lakkok gyártói az adatlapokon feltüntetik a szükséges hőkezelések hőmérsékletét és időtartamát, valamint a szükséges levilágítási dózist.

2.9. Egyéb technológiai lépések

Perovszkitot és egyéb összetett anyagokat oldatukból egyenletesen a felületre lehet juttatni sok különböző módszerrel, melyekből a legegyszerűbb az oldatból történő közvetlen kristályosítás. Gyakran használt még a spin-coating, ezt használjuk a fotolitográfia során is; valamint a pengével történő elosztatás (*doctor-blade coating*), felspriccelés (*spray coating*), tintasugaras nyomtatás, szitanyomtatás.

A tárgyalt PSC struktúrában szereplő NiO HTL réteget a hátoldali Nikkel rács *termikus oxidációjával* állítjuk elő, amely során a mintát Oxigén vagy levegő atmoszférában $400\text{ }^{\circ}C$ hőmérsékletre hevítjük, így a felületen a Nikkel reagál a levegő oxigénjével, és vékony NiO réteg alakul ki. Hasonló, ám sokkal magasabb hőmérsékletű hőkezelési lépések szükségesek az integrált áramkörök és Si napelemcellák készítésekor is a Si oxidálásához, illetve adalékolásához.

A mintákat a lépések között *izopropanollal* és szükség szerit *acetonnal* tisztítjuk, ioncserélt vízzel öblítjük, és centrifugálással vagy Nitrogén pisztollyal szárítjuk.

3. fejezet

Szakirodalom áttekintése

Ebben a fejezetben összefoglalom a PSC-k terén végzett irodalomkutatásom eredményét, azaz hogy a rendelkezésre álló szakirodalom alapján milyen PSC struktúrák léteznek, milyen megoldások lehetségesek a korábban imsertetett kihívásokra, és ezekkel milyen minőségű napelemcellák érhetőek el. Ugyanitt tárgyalom a tanszéken korábban hasonló témakörben végzett munkát, valamint ismertetem a Nikkel galvanizálásáról gyűjtött információt is.

3.1. Perovszkit napelemcellák

3.1.1. Folyóiratcikkek

Hogy megismerjem a perovszkit napelemcellák terén eddig elért eredményeket, releváns szakirodalmat kerestem, és az összegíjtött folyóiratcikkeket, konferencia-cikkeket, valamint a tanszéken korábban készült szakdolgozatokat feldolgoztam. Ebben a szakaszban ezekről számolok be, kronologikus sorrendben.

J. Burschka és társai [7] 2013-ban a perovszkit pigmentként való használatához több lépésből álló kristályosítási eljárást javasoltak, először PbI_2 -t juttattak koncentrált oldatból a porózus TiO_2 (anatáz) rétegbe, majd CH_3NH_3I alkoholos oldatába mártották azt, így stabilizálni tudták a perovszkit kristályosodását. A porózus szerkezetű TiO_2 vázszerkezet, mely teljesen körbevette a perovszkit kristályokat, tapasztalataik szerint kulcsfontosságú a perovszkit komponenseinek teljes átalakulásához.

M. Liu és társai [8] 2013-ban alacsony nyomású Nitrogén atmoszférában két komponensből (CH_3NH_3I és PbI_2) párologtatással készítettek normál szerkezetű PSC-t. Ezzel a módszerrel egységesebb perovszkit réteget kaptak, mint a perovszkit oldatból történő közvetlen felvitelével. ETL-ként TiO_2 -t használtak, HTL-ként pedig adalékolt *spiro* – *OMeTAD*-ot, mindkettőt spin-coating eljárással vitték fel oldatból. Hátoldali elektródaként vákuumgőzölt Ezüstöt alkalmaztak.

C. S. Ponseca és társai [9] 2014-ben megjelent cikkükben a napelemcellákhoz használt *organometál-halid perovszkitok*, pl. $MAPbI_3$ generációs és rekombinációs jelenségeit, töltéshordozó mobilitását és élettartamát ismertették, spektroszkopikus vizsgálatok alapján.

H. Zhou és társai [10] 2014-ben a normál szerkezetű PSC hatásfokát oly módon növelték, hogy előoldali elektródaként *ITO*-t használtak, amit *PEIE* (polyethyeneimine ethoxylated) polimerrel adalékoltak, ETL-ként Itriummal (*Y*) adalékolt TiO_2 -t használtak, HTL-ként Lítiummal (*Li*) és Kobalttal (*Co*) adalékolt *spiro* – *OMeTAD*-ot, hátoldali elektródaként pedig Aranyat (*Au*). Ezekkel az adalékolásokkal érték el a legkedvezőbb sáv-szerkezetet. A perovszkitot két komponensként oldatból vitték fel, és hőkezeléssel stabilizálták. Megjegyezték, hogy a perovszkit kristály növesztése során a páratartalmat 30 %-os szinten tartották, így tiszta $MAPbI_3$ réteg helyett $MAPbI_{3-x}Cl_x$ réteget kaptak, ami na-

gyobb töltéshordozó élettartamot eredményezett a száraz levegőben készített perovszkit réteghez képest.

A. Mei és társai [11] 2014-ben TiO_2 - ZrO_2 - szén porózus rétegszerkezetébe ágyaztak perovszkit kristályokat, melyekben a metilammónium (MA) ionok egy részét *5-ammóniumvalerikus sav* ($5 - AVA$) ionok váltották ki. Így olyan napelemcellát kaptak, mely 10 % feletti PCE-vel rendelkezett, nem volt hozzá szükség HTL rétegre, és 1000 óránál hosszabb üzemidőt ért el laboratóriumi körülmények között.

N. J. Jeon és társai [12] 2014-ben többoldószeres módszerrel készítettek egybefüggő perovszkit kristályokat mind porózus DSSC, mind planáris többátmenetes napelemcella struktúrákhoz. Miután a perovszkit $DMSO$ és GBL oldószerekben oldott formáját spin-coating útján a felületre vitték, mintáikat toluolba mártották, ami gyorsan kivonja a $DMSO$ -t a keletkező kristályokból, így a perovszkitnak nincs lehetősége dendritesedni.

W. Nie és társai [13] 2015-ben magas hőmérsékleten történő spin-coating segítségével készítettek milliméteres méreteket elérő szemcsékből álló perovszkit réteget planáris napelemcellájukhoz, melyhez organikus ETL és HTL anyagokat használtak. PbI_2 és CH_3NH_3Cl 70 °C hőmérsékletű oldatát pörgették fel 180 °C hőmérsékletre fűtött üveg hordozóra, melyre előzőleg FTO és $PEDOT : PSS$ réteget vittek fel. A perovszkit felvitele után üvegre heylezték a hordozókat, hogy lassítsák azok kihülését. Laboratóriumi körülmények között 18 %-ot megközelítő PCE-t értek el.

Nam-Gyu Park [2] 2015-ben kiadott összefoglalójában a perovszkit optikai és villamos tulajdonságait, a PSC-k terén az előző években elért eredményeket, PSC-k jövőbeli fejlődési lehetőségeit, kihívásait, és a napelemiparban megfigyelhető releváns trendeket tekintette át. Megmutatta, hogy a hasznosítható fény szinte egészét már egy 2 μm vastagságú perovszkit réteg is képes elnyelni (szemben a Szilíciummal, amiből ennél sokkal vastagabb rétegre van szükség). Kitért a PSC struktúrák kifejlődésére DSSC-kből, illetve a PSC-t alkotó anyagok kiváltásának lehetőségeire, pl. CuI és $CuSCN$ használatára HTL-ként.

P. Yadav és társai [14] 2015-ben a PSC-k hatásfokát korlátozó tényezőket és ezek csökkentésének, kikerülésének lehetőségeit vizsgálták. Számítógépes szimulációval és kísérletekkel vizsgálták a HTL elhagyásának következményeit, és kitértek a perovszkit és TiO_2 közötti Schottky-átmenet jellemzőire is. HTL nélküli cellát készítettek, melyben a porózus TiO_2 rétegre cseppentették a perovszkit oldatát, majd hőkezeléssel stabilizálták a struktúrát. A napelemcella optikai vizsgálata mellett számos elektromágneses mérést is végeztek a PSC karakterisztikáinak megállapítására.

N. Rolston és társai [15] 2016-ban PSC-k mechanikai stabilitását vizsgálták, ami a napelemcellákat gyártás, szállítás, telepítés és működés közben érő rázkódás, gyorsulás és egyéb erőhatások, valamint az üzemi körülmények közti hőtágulás miatt lényeges. Kimutatták, hogy a PSC-k mechanikai rongálódása leginkább az ETL és HTL rétegeket érinti, a perovszkit maga viszonylag jól ellenáll ezen hatásoknak. Különböző kísérőanyagokat és rétegfelviteli eljárásokat hasonlítottak össze a rétegek repedezésének és elválásának szempontjából.

I. Mesquita és társai [16] 2018-ban megjelent összefoglalójukban a perovszkit napelemcellák újabb fejleményeit tárgyalták, és áttekintő képet adtak a használt anyagokról, rétegszerkezetekről és készítési eljárásokról. Kitértek a perovszkit DSSC szerkezetekre, normál és inverz rétegszerkezetű planáris PSC-kre, illetve HTL nélküli PSC-kre is. Vizsgálták továbbá a nedvesség, oxigéndús környezet, hőmérséklet-ingadozás és UV besugárzás hatását a perovszkit kristályra. Perovszkit réteg felvitelére említették az oldat cseppentését, spin-coating módszereket, oldatba merítést, illetve vákuumgőzölést is, és ezeket összehasonlították. Itt olvastam a perovszkit napelemcellák áram-feszültség karakterisztikájában megfigyelhető hiszterézisről is, mely azt jelenti, hogy a karakterisztikán való mozgásnál a munkapont az iránytól függően eltérő görbét jár be, aminek kezeléséhez speciális MPPT

szükséges. A perovszkitban található Ólom (*Pb*) kiváltására tett törekvések is megjelentek az összefoglalóban, lehetséges alternatívák pl. az Ón (*Sn*) és a Bizmut (*Bi*).

Y. Zhang és társai [17] 2018-ban a *MAPbI₃* perovszkit kémiai instabilitását és ennek megoldási lehetőségeit ismertették. Kimutatták, hogy az instabilitást nem csupán a nedvesség és/vagy oxigén jelenléte okozza, hanem az a *CH₃NH₃PbI₃* jellegzetessége, és a három komponens bármelyikének, akár mindegyikének cseréjével nagyban csökkenthető. A *CH₃NH₃* kation pl. Céziumra (*Cs*), a *Pb* a korábban tárgyaltak alapján *Sn*-ra, a Jód pedig más halogénre cserélhető.

P. Lopez-Varo és társai [3] 2018-ban megjelent cikkükben a PSC-k másodlagos jelenségeit, karakterisztikájuk különlegességeit és ezek magyarázatát vizsgálták. Szimulációval és kísérlettel is igazolták, hogy a perovszkitban levő kristályhibák miatt ionmigráció következik be megvilágítás hatására, amely másodlagos vezetési jelenségként a cellán folyó áramot befolyásolja. A perovszkitban megfigyelhető töltésfelhalmozódást is tanulmányozták. A karakterisztika hiszterézisét ezen két hatással magyarázták. Megmutatták továbbá, hogy a perovszkit napelemcellák tranzienst viselkedése jelentősen eltér a Szilíciumétól, ami annak köszönhető, hogy a perovszkitban a fotonos rekombináció mellett megjelenik a *Shockley-Reed-Hall* illetve *Auger* rekombináció is. PSC-k villamos tulajdonságait idő- és frekvenciatartományban is vizsgálták, és összetett, kapacitásokat és induktivitásokat is tartalmazó impedanciamodellt állítottak fel.

F. Azri és társai [5] 2019-ben szimulációkat végeztek, hogy megállapítsák, mely ETL illetve HTL anyagok használatával érhető el a legnagyobb PCE. Szimulációikban figyelembe vették a cellában levő kristályhibákat is. Eredményeik alapján ETL-ként *TiO₂*-ot vagy *ZnO*-ot, HTL-ként pedig *CuSCN*-ot javasoltak, ezekkel a szimulációk szerint 22 % feletti PCE is elérhető.

A. Hima és társai [18] ugyanazon évben szintén szimulációkat végeztek, ám SCAPS helyett ATLAS szoftverrel, *spiro – OMeTAD*-ot használtak HTL-ként, és vizsgálták az Ólom helyett Ónt tartalmazó perovszkit-változatot is. Eredményeik alapján ezen struktúra esetén az optimális rétegvastagságok mikron alattiak, a *TiO₂* ETL-é 500 nm, a perovszkité 100 nm, a *spiro – OMeTAD* HTL-é pedig 200 nm.

S. A. Olaeru és társai [4] 2020-ban kiadott összefoglalójukban a perovszkit napelemcellákat a többi napelemes technológia kontextusába helyezték, és áttekintették a PSC-k történetét, ahogy az a szakirodalomban megjelenik. Párhuzamba állították a *Si* napelemcellákat és a PSC-eket költség, hatásfok és élettartam szempontjából, és ismertették az ebben látható különbségek magyarázatát. Kitértek a perovszkit egyéb, napenergián kívüli alkalmazásaira is.

A. Urbina [19] 2020-ban arra kereste a választ, mennyire környezetbarát a PSC-k. Megvizsgálta az élővilág számára káros Ólom kiváltásának lehetőségét, áttekintette a legjobb eredményeket elért PSC struktúrák hosszútávú stabilitását, és különböző adalékok használatának lehetőségét az egységesebb kristályosodás és hosszabb cella élettartam érdekében. Cikkében megemlített egy *NiO* nanostruktúrára épülő megoldást, mely hosszabb idő alatt kezdett csak degradálódni, továbbá egy *2D/3D* megoldást, melyben a perovszkitot 2D köztes rétegek stabilizálják; ezzel már elérhető volt a 10000 órás üzemi idő is, ami korábban nem tűnt lehetségesnek, de fontos mérföldkő a PSC-k kereskedelmi forgalomba kerülésében. Végül a gyártási folyamat fenntarthatóságát is vizsgálta, és megállapította, hogy az oldatból történő felvitel fenntarthatóbb a vákuumgőzölésnél. A *spiro – OMeTAD* használatához szükséges oldószerek mérgezősége miatt fém-oxid (pl. *NiO* HTL használatát, vagy a HTL réteg elhagyását javasolta ipari körülmények között).

Y. Wang és társai [20] 2021-ben a perovszkit és kísérő anyagok ipari méretekben történő felvitelének lehetőségeit vizsgálták. Számos módszert összehasonlítottak, közülük néhány a szitanyomtatás, tintasugaraas nyomtatás, felspriccelés, pengével vagy hengeres rúddal való felvitel, illetve slot-die (üreges penge) használata. Azt is megmutatták, ho-

gyan lehet a perovszkitot és kísérőanyagait adalékolni, hogy a nyomtatási folyamatra azok alkalmasak legyenek. Részletesen vizsgálták továbbá a hajlékony hordozóra megvalósított PSC-k lehetséges gyártástechnológiáját.

N. Kata és társai [21] 2021-ben összehasonlították az addig publikált PSC struktúrákat PCE és élettartam szempontjából, és áttekintették a PSC-k modellezéséhez használt különböző villamos helyettesítő képeket.

Qi Cao és társai [22] 2021-ben olyan PSC-t készítettek, melyben a perovszkit rétegbe csillag-alakú polimer molekulákat ágyaztak, így nagy mértékben növelni tudták a perovszkit kristály egységességét és stabilitását. Inverz struktúrájú planáris cellájuk 1000 óra alatt alig veszített 20 % feletti PCE értékéből.

T. Wu és társai [23] cikkükben áttekintették a PSC-k terén 2020-ban és 2021-ben elért és az ezt követő pár évre előrelátható eredményeket. Kitértek a stabilizáló köztes rétegek sikerére, valamint perovszkit-alapú többátmenetes cellákra, valamint ólommentes PSC struktúrákra is.

S. Mazumdar és társai [24] 2021-ben összefoglalták a PSC-k degradációs mechanizmusait, és ezek lehetséges megoldásait, mint pl. adalékok, stabilizáló vázszerkezetek, több-rétegű ETL és HTL szerkezetek, ellenálló és zárt hátoldali elektródák.

M. Omer és társai [25] 2021-ben úgy stabilizálták a perovszkit réteget, hogy a spin-coating módszerrel történő felvitele utáni hőkezelést oldószer gőzében végezték. Ehhez *DMSO* és klorobenzén (*CB*) keverékét használták. Kísérleteik azt mutatták, hogy az ezen módszerrel felvitt perovszkit rétegben oldatlan *PbI₂* marad, ami növeli a hatásfokot, mert felületpassziváló hatású, túlzott jelenléte viszont ellentétes hatású, mert szigetelő réteget képez a cella belsejében. Az oldószer-gőzös módszerrel sokkal nagyobb szemcseméretű perovszkit réteget sikerült kialakítaniuk, mint egyszerű hőkezeléssel.

Az itt ismertetett cikkek szerzői a numerikus szimulációkhoz többnyire a SCAPS szoftvert használták [26]. A kristályos rétegek szerkezetét Röntgen-diffrakcióval (XRD) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgálták. Az optikai tulajdonságok meghatározásához különböző spektroszkópikus módszereket, a villamos paraméterek, FF, PCE meghatározásához karakterisztikarajzoló (*source-meter*) és napszimulátort használtak, dinamikus jelenségeket pedig elektromágneses mérésekkel (pl. C-V) vizsgáltak.

3.1.2. Korábbi szakdolgozatok a tanszékről

Horváth Győző [27] 2021-ben beadott szakdolgozatában, szintén dr. Plesz Balázs vezetésével, perovszkit napelemcellák üzemi körülmények közötti viselkedését vizsgálta, különös tekintettel a paraméterek hőmérsékletfüggésére. Katódporlasztással, oxigénplazmában készítették *NiO* HTL, és *ZnO* ETL réteget, a perovszkit réteg kialakításához pedig a korábban említett toluol-alapú *antiszolvent* technológiát alkalmazták. *ITO* bevonatú üveg hordozóra alakították ki celláikat, és vákuumgőzölt *Al* hátoldali elektródával látták el. A cellákon mért karakterisztikán jól látszik a hiszterézis, illetve látható a 72 óra elteltével beálló degradáció, és a hőterhelés negatív hatása is.

Somogyi Ágnes [28] 2021-ben beadott szakdolgozatában, szintén dr. Plesz Balázs vezetésével, vákuumgőzöléssel készített perovszkit réteget.

László Enikő [29] 2021-ben beadott szakdolgozatában, szintén dr. Plesz Balázs vezetésével, a perovszkit réteg tanszékünkön megvalósítható felviteli eljárásait (*antiszolvent* módszer, spin-coating, pengés felvitel) dolgozta ki, és mintáit ellipszometriával vizsgálta.

3.2. Nikkel galvanizálása

Ahhoz hogy a tervezett, következő fejezetben részletesen ismertetett Nikkel anódrácsra alapuló PSC struktúrárt viszonylag olcsón megvalósíthassuk, a Nikkel rácsszerkezetet gal-

vanizálással alakítjuk ki. Ehhez viszont meg kellett határozni az ehhez szükséges galvánoldat összetételét, és a szükséges áramsűrűséget. Ezekhez forrásként a Nickel Institute által kiadott *Nickel Plating Handbook* [30] című kézikönyvet használtam, mely teljeskörű információt adott a Nikkel galvanizálásáról. A leglényegesebb adatokat az alábbi két táblázat foglalja össze.

Sorsz.	Név	Összetétel	pH
1.	Watts	240...300 g/L Nikkel-szulfát ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 30...90 g/L Nikkel- klorid ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 30...45 g/L bórsav (H_3BO_3), DI víz	3,5...4,5
2.	Szulfamát	300...450 g/L Nikkel-szulfamát ($Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$), 0...30 g/L Nikkel- klorid, 30 g/L bórsav, DI víz	3,5...4,5

3.1. táblázat. Nikkel galvánoldatok

Áramsűrűség [mA/cm^2]	5 μm	10 μm	15 μm	20 μm
10	26 min	51 min	77 min	100 min
15	17 min	34 min	51 min	68 min
20	13 min	26 min	39 min	51 min
25	11 min	22 min	32 min	42 min
30	8,5 min	17 min	26 min	34 min

3.2. táblázat. Áramsűrűség, rétegvastagság és galvanizálási idő (részlet).

Az áram, rétegvastagság, felület és galvanizálási idő összefüggését a közelítő

$$T = \frac{12,294 \cdot I \cdot t}{A}$$

képlet mutatja meg, ahol T a galvanizált rétegvastagság μm -ben, I a galvanizáló áram Amperben, t a galvanizálási idő órában, A pedig a galvanizálandó felület dm^2 -ben. Ez a képlet 100 %-os katódhatásfok esetén érvényes, a valóság viszont közelebb áll a 95,5 %-hoz (az előbbi képletet megszorozzuk 0,955-tel), a fenti táblázat eszerinti értékeket tartalmaz. A Nikkel galvanizálás anódhatásfoka 100 %-nak tekinthető. (Az anód- illetve katódhatásfok azt mutatja meg, a teljes áram mekkora része jut a tényleges galvanizálásra; lehetnek ugyanis másodlagos elektrokémiai jelenségek az elektródák közelében, amik áramvesztésként jelennek meg.

A kézikönyv a mintán történő buborékképződés csökkentése és az egyenletesebb galvanizálás érdekében az oldat adalékolását javasolja, pl. felületaktív anyagokkal.

4. fejezet

A tervezett PSC struktúra és megvalósításának módja

4.1. Miért rács, és miért Nikkel?

Még 2022 elején, amikor az Önálló Laboratórium c. tárgyat hallgattuk, két társammal együtt az Elektronikus Eszközök Tanszékén, dr. Plesz Balázs vezetésével folyó, PSC készítésére irányuló kutatás-fejlesztési munkába kapcsolódtunk be. Egyik alkalommal a perovszkit dendrites kristályosodását figyeltük, ehhez a *DMSO*-ban oldott perovszkitot 70 °C-os üveghordozóra cseppentettük, majd az oldószer elpárolgása után mikroszkóppal vizsgáltuk. Egy második kísérletben úgy próbáltuk stabilizálni a perovszkit kristályosodását, hogy egy második üveg hordozót helyeztünk rá a perovszkit cseppentése után. Ekkor viszont az oldószer csak az üveglemezek között, oldalirányban tudott távozni, ezért a gőzbuborékok az összes perovszkitot a hordozó széléhez tölték.

Ezt megfigyelve arra gondoltam, hogy ha ez a második hordozó, mely felülről korlátozza a perovszkitot, nem tömör lenne mint az üveg, hanem rácsos szerkezetű, akkor az oldószer el tudna párologni rajta keresztül, de stabilizálni is tudná a kristályosodást. Ebben az irányban tovább gondolkoztunk, és konzulenseim javasolták, hogy ezt a rácsot készítsük Nikkelből, ami így egyben a hátoldali elektróda szerepét is betöltheti, továbbá ennek oxidálásával a HTL is megvalósítható.

Dolgozatomhoz tehát ennek a Nikkel rácsnak a megvalósítását, és az erre épülő PSC szerkezetét dolgoztam ki, és a szakirodalomban hasonló megoldásokat kerestem. A legközelebbi megoldás Cao és tsai. [22] munkája, melyben a perovszkit kristályosodását polimerszerkezet beiktatásával stabilizálták.

4.2. A napelemcella szerkezete

A dolgozatban bemutatott planáris normál PSC szerkezet felépítése a következő:

4.2.1. Hordozó és előoldali (katód) elektróda

A napelemcellához merev, **ITO** bevonatú **üveg** hordozót használunk, mely a cella előoldala lesz, a fény ezen keresztül jut a perovszkitba. Ebből 30 mm oldalú négyzetes darabok állnak rendelkezésre a tanszéken, ám nem végtelen mennyiségben, ezért a Nikkel anódrács előállításának technológiájának kidolgozásához a galvanizálási, marási és litográfiai kísérleteket 2 in átmérőjű, egyéb elektronikai célokra nem alkalmas Szilícium hordozón végezzük.

4.2.2. ETL

A napelemcellában ETL réteggént TiO_2 -ot tervezünk használni, ami az összetett szerves ETL anyagokkal ellentétben rendelkezésre áll a tanszéken, és termikus oxidációval vagy katódporlasztással elkészíthető. Ebből a planáris szerkezethez vékony, átlátszó, egybefüggő réteget kell készíteni az *ITO* bevonatú üveg hordozóra, hiszen a fénynek ezen is keresztül kell haladnia, hogy a perovszkitot elérje.

4.2.3. Perovszkit abszorber réteg

Napelemcellánkhoz a tanszéken is elérhető, és a szakirodalom szerint is legnépszerűbb metilammónium-ólom-trihalid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, röviden **MAPbI₃**) perovszkitot használjuk, melyet közvetlenül oldatból cseppentünk a cellába a hátoldal felől a folyamat legvégén. Oldószerként *DMSO*-t használunk, és azt a perovszkit kristályosításakor $100\text{ }^\circ\text{C}$ körüli fűtőlapon végzett hőkezeléssel párologtatjuk el.

4.2.4. HTL

A napelemcellában a HTL réteg szerepét a Nikkel anódrács termikusan oxidált felülete (**NiO**) tölti be, ami a szakirodalom szerint megfelelő a célra, és olcsóbban előállítható és kezelhető a mérgező oldószerrel igénylő, összetett, szerves HTL anyagoknál.

4.2.5. Hátoldali (anód) elektróda

A napelemcella hátoldali elektródájaként galvanizálással létrehozott **Nikkel rácsot** használunk. Azért szükséges a rácsos szerkezet, hogy elegendő kristályosodási gócot biztosítson a perovszkit egységes, egybefüggő kristályosodásához, de engedje annak oldószerrel elpárologni a hátoldalon keresztül. Ugyanezen lépésen a cella szélén kontaktusfelület is kialakítható a Nikkelből. A rács jellemző mérete $10\text{ }\mu\text{m}$ körüli, ami a perovszkit oldatbeli diffúziós hosszával összemérhető, de még elég nagy, hogy tanszéki technológiai lehetőségeinkkel megvalósítható legyen.

4.2.6. Távtartók

Ha a rácsot közvetlenül a TiO_2 rétegre helyeznénk, a perovszkit nem tudna közéjük jutni, és olyan napelemcellát kapnánk, ami a felületének csak kis hányadában, a rácsközökben tudná elnyelni a fényt. Így tehát 3D struktúrát kell készíteni, a rács és a hordozó között távtartó oszlopokra van szükség. Ezek a legegyszerűbben ugyanazon Nikkelből alakíthatók ki mint az anódrács, második galvanizálási lépésként.

Ezen oszlopok viszont söntölnék a napelemcellát, hiszen itt a Nikkel közvetlenül a TiO_2 -dal találkozna. Ennek elkerülése érdekében az oszlopok aljára szigetelő talpakat kell kialakítani, melyhez használható pl. SiO_2 vagy olyan polimer, amely kibírja a Nikkel oxidálásához szükséges magas hőmérsékletet.

Az a lehetőség is fennáll, hogy az oszlopokat szigetelő anyagból alakítsuk ki, de ez a szigetelő anyag is ellen kell álljon a további lépések vegyi és termikus hatásainak, készíthető kell legyen belőle $10\text{ }\mu\text{m}$ vastagságú réteg, valamint az oszlopok kialakítása is csak olyan módszerrel történhet, mely a korábbi lépések eredményét nem károsítja. Ezen szempontok alapján kell anyagot választani. A galvanizáláshoz is használt fotoreziszt lakk alkalmazását megfontoltuk, de elvetettük, mert nem bírná ki a Nikkel oxidálásához szükséges hőmérsékletet.

Ötlekként az is felmerült, hogy a Nikkel oszlopok a TiO_2 -dal *Schottky-átmenetet* alkotnak, így nem kellenének szigetelő talpák, de ezt azonnal elvetettük, mert a TiO_2

n-típusú félvezető, így az átmenet üzemi körülmények között nyitóirányban lenne előfeszítve, sőtölné a napelemcellát.

4.3. Nikkel rács kialakítása

A Nikkel anódrács több különböző eljárással is kialakítható. Mindenképpen Nikkel vákuumgőzölésével kezdődik, melyet a tanszéken elérhető Balzers vákuumgőzölő berendezéssel végzünk, csónak forrásból.

Az egyik eljárás szerint a vákuumgőzöléssel előállított kezdőrétegre negatív fotorezisztet viszünk fel, azt levilágítjuk és előhívjuk, így a lakkból a rács közeit és a cellák közti teret kitöltő oszlopok alakulnak ki. Ezt követően a kezdőrétegen keresztül a galvanizáló kör katódjához csatlakoztatjuk a mintát, és $7 \dots 10 \mu\text{m}$ vastagságig Nikkelt galvanizálunk rá, ami csak ott történik meg, ahol a lakk nem fedte, tehát a rács rúdmainak és a merevítő keretnek megfelelő helyen. Galvanizálás után a lakk leoldásával és a kezdőréteg visszamarásával készül el a rács. Erre a módszerre a továbbiakban *lakkon keresztüli galvanizálásként* hivatkozok.

A másik eljárás szerint a kezdőrétegre pozitív fotorezisztet viszünk fel, azt levilágítjuk és előhívjuk, így a lakk a rácsot és a cellák kereteit védi. A rács közeiben és a cellák közti térben, ahol a lakk nem védi a kezdőréteget, visszamarjuk azt, majd leoldjuk a lakkot, így a kezdőrétegből csak a rács marad, tehát csak az fog vastagodni galvanizáláskor. A galvanizáló kör katódjához az egyes cellák külön-külön csatlakoznak. Erre a módszerre a továbbiakban *szelektív kezdőréteges galvanizálásként* hivatkozok.

A távtartó oszlopok hasonlóan az előbb említett módszerek egyikével alakíthatók ki a rács elkészítése előtt vagy után (ld. a következő szakaszt). Mindkét eljárás a rács termikus oxidációjával folytatódik, mely során a Nikkel oxigéndús atmoszférába, $300 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre kerül, így a felületén kivárható időn belül, szabályozható vastagságú, homogén NiO réteg keletkezik.

4.4. A napelemcella összeállítása

A Nikkel rács napelemcellába integrálására is többféle módszer alkalmazható. Az egyik megközelítés szerint a rácsot segédhordozón alakítjuk ki, arról eltávolítjuk, és a napelemcella üveg hordozójára helyezzük. Ekkor a távtartó oszlopokat és azok szigetelő talpait a rács után tudjuk kialakítani, ami egyszerűsíti a folyamatot, de az áthelyezés érzékeny művelet. Ebben az esetben a Szilícium segédhordozóra először vákuumgőzöléssel kezdőréteget viszünk fel, fotolitográfiával és galvanizálással kialakítjuk a rácsot, majd az oszlopokat ugyanúgy, végül a szigetelő talpakat alakítjuk ki (ehhez ugyanazt a maszkot használjuk, mint az oszlopokhoz, de precíz ábraillesztés szükséges, hogy a talpak és az oszlopok pozíciója megfeleljen egymásnak). A Nikkel oxidálása történhet a szigetelő talpak kialakítása előtt vagy után is, a segédhordozó pedig megvédi a Nikkelt a hátoldal felől, így marad rajta kontaktálható oxidálatlan felület. Az ITO réteggel ellátott üveg hordozóra vékony TiO_2 réteget alakítunk ki, majd a segédhordozón elkészített struktúrát áthelyezzük rá. A legnagyobb kihívás az, hogy az áthelyezés után a struktúra stabilan a hordozón is maradjon, illetve az áthelyezés által okozott mechanikai igénybevétel ne károsítsa azt. Ezt a lépéssort *áthelyezéssel* módszernek nevezem.

A másik módszer szerint során a Nikkel struktúrát közvetlenül az üvegre alakítjuk ki a TiO_2 réteg elkészítése után. Így elkerülhető az áthelyezés, minden nehézségével együtt, és nincs szükség segédhordozóra, ám a rács kialakításakor a második vákuumgőzölés, litográfia, galvanizálás már az oszlopok tetejére történik, ezért azokat csak negatív fotorezisztrel, Ekkor a szigetelő talpakat kell először kialakítani, majd vákuumgőzöléssel kezdőréteget vá-

lasztunk le a galvanizáláshoz. Ezt követően alakítjuk ki litográfiával és galvanizálással az oszlopokat (itt is fontos a precíz ábraillesztés), majd újabb vákuumgőzölés után ugyanígy a rácsot. Ebben az esetben a Nikkel oxidálása mindenképp a szigetelő talpak elkészítése után történik, így a szigetelő anyagnak ki kell bírnia a magas hőmérsékletet. Ezt a lépéssort *egyhordozós módszernek* nevezem.

4.5. Litográfiai maszk tervezése

A Nikkel rács kialakításához tehát olyan maszkra van szükség, mely a rácsot fedi, a közöket pedig nem. CleWin4 szoftverben terveztem maszkot, a tanszéken elérhető 3 in szeletekhez való Süss Microtec litográfia berendezéshez.

A maszkot úgy terveztem, hogy a kísérletekhez 3 in átmérőjű szeleteket használhasunk, azt gondoltam így hatékonyabb lesz, de fenntartottam a 2 in szeletek használatának lehetőségét, a mintázat közepe alkalmas rá. A 3 in körben pedig elfér egymás mellett kettő a fent említett üveg négyzetekből.

Egy üveg négyzeten elfér 9 db. 9 mm oldalú, négyzet alakú cella, így margó is marad köztük, és műszerrel hozzáférhetők.

Hogy ezen paraméter változtatásának hatását megfigyeljük, háromféle rácsot terveztem: 5 μm , 10 μm és 15 μm méretekkel. Ez a méret mind a rács derékszögű rúdjaik szélességét, mint a köztük levő távolságot jelenti.

A cellák keretét érdemes megvastagítani, hogy ez tartást adjon a rácsnak, továbbá az egyik oldalon nagyobb egybefüggő fémfelületet hagyok, hogy itt mérőtűvel hozzáférhessünk.

Először a rács elemi cellájának (szimmetrikus "L" alak, azaz egy négyzet aminek a sarkából hiányzik egy feleakkora négyzet) sokszorosításával próbálkoztam, de ekkora mennyiségű objektumot nem tudott kezelni a szoftver, így dr. Neumann Péter javaslatára a rács rúdjaiból állt össze a maszk geometriája.

A mintázatot a galvanizáláshoz külső kontaktusfelülettel láttam el, és feltöltöttem a lényeges adatokat. A maszk digitális képe megtalálható a Függelékben.

A távtartó oszlopokhoz hasonló módon tervezhető maszk.

5. fejezet

Kísérletek és eredmények

5.1. Galvanizálási előkísérletek

A Nickel Plating Handbook-ban [30] ismertetett *Watts* galvánoldat arányaival készítettünk a tanszéki laboratóriumban galvánoldatot. Ennek összetétele:

- Nikkel-szulfát ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 300 g/L;
- Nikkel-klorid ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 60 g/L;
- Bórsav (H_3BO_3), 30 g/L;
- DI víz.

A galvanizáláshoz laboratóriumi tápegységet használunk, mely tud állandó áramot, és állandó feszültséget is biztosítani. Galvanizáláshoz az előbbit használjuk, a korábban ismertetett táblázat és a galvanizálandó felület alapján számított áram érték beállításával. A tápegység kimenetének külön kapcsolója van, ennek aktiválásával kezdődik meg a galvanizálás. A galvanizálás idejét ettől a pillanattól kezdve külső hordozható időzítővel mérjük, mely a táblázat alapján kiszámított értéktől nulláig lefelé számol, és nullához érve hangjelzést ad, ekkor kikapcsoljuk a tápegység kimenetét, véget ér a galvanizálási folyamat.

2 in átmérőjű szeletekkel végeztünk galvanizálási kísérleteket különböző kezdőrétegekkel.

1. Nitrides (SiN) felületű szeletről lemartuk a rajta levő natív oxid réteget, majd a szelet közel teljes felületére galvanizáltunk Nikkelt 20 mA/cm^2 áramsűrűséggel, ami a 20 cm^2 használható felületű szelet esetén 400 mA áramot jelent. Ezen a szeleten nem történt vákuumgőzölés. A szelet szélein sokkal intenzívebben galvanizálódott a Nikkel, de a galvanizált réteg kitűnően tapadt a Szilíciumhoz, tehát a Nitrides felület nem alkalmas az áthelyezéssel módosított módszerhez segédhordozóként.
2. Az előbbihez hasonló másik nitrides szeletet kaptonszalaggal takartuk ki egy négyzet alakú kisebb terület kivételével, hogy a széleken történő intenzívebb Nikkel kiválást megakadályozzuk. A Nikkel szintén leválaszthatatlanul tapadt a szelethez.
3. Hasonló nitrides szeletre vákuumgőzöléssel körülbelül 100 nm vastagságú Nikkel kezdőréteget készítettünk, és a teljes felületre galvanizáltunk Nikkelt. A Nikkel szintén jól tapadt a szelethez, de némi erőfeszítéssel leválasztható volt.
4. Vákuumgőzölt Cu kezdőréteggel ellátott szeletre a Nikkel szintén leválaszthatatlanul tapadt.

5. Előkészítés és kezdőréteg nélkül, Szilícium szelettel is próbálkoztunk, a szeleten natív oxid réteg volt, melyet nem martunk le. A galvanizáló tápegység kimenetének bekapcsolása után rövid időn belül a galvanizálás során növekedő *Ni* réteg le kezdett válni a szeletről, és szabálytalanul tovább vastagodni. Ez sem alkalmas tehát az áthelyezési módszerre.
6. Vákuumgőzöléssel készített *Ti* kezdőréteggel ellátott szeleten a galvanizált Nikkel szintén levált az oldatban. Utóbbi kettőt megpróbáltuk feleakkora galvanizáló árammal is, de ugyanúgy levált a Nikkel, tehát az áram ezt nem befolyásolta.
7. Vákuumgőzöléssel készített *Al* kezdőréteg esetén a Nikkel ugyan nem vált le az oldatban, de nem is vált ki mérhető mennyiségű Nikkel. A tápegység feszültsége a bekapcsolás után rövid idővel emelkedni kezdett, ami arra utal, hogy az Alumíniumon védő oxidréteg keletkezett, ami megakadályozza a galvanizáló áram folyását, ezáltal a rétegleválást is.
8. Arra is kísérletet tettünk, hogy a galvanizálást főzőpohár helyett 1,8 " belső ármérőjű hengerben végezzük, melynek az egyik végét a szelettel magával zárjuk le, így garantált hogy a szelet hátoldalára, valamint a peremére nem történik galvanizálás. Ezt a hengeres, PVC anyagú galvanizáló edényt a hozzá tartozó szelettartóval Rózsás Gábor készítette korábban, egy másik téma kapcsán.

Ezen kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy a galvanizált felületen galvanizálás közben heves H_2 buborékképződés történik, ami egyenetlen, hiányos Nikkel réteghez vezet, így ennek megakadályozása volt a következő lépés. Próbáltuk a galvanizáló áram csökkentésével, az oldat folyamatos keverésével, illetve műanyag kád helyett Rózsás Gábor korábbi munkájához használt hengeres galvanizáló készülékben (ez utóbbi előnye, hogy a galvanizáló oldat csak az egyik oldaláról éri a szeletet, és ott sem éri a szélét, mert a készülék teste gumitömítéssel zárul a Szilíciumhoz).

Utánanéztam a Nickel Plating Handbook-ban, mit javasolnak ennek kiküszöbölésére, és ott *SLS* (nátrim-laureth-szulfát), mint felületaktív anyag hozzáadásáról olvastam. Ez összhangban volt a tanszéken korábban végzett *Cu* galvanizálási kísérletek során tapasztaltakkal. Az elkészített *Ni* galvanizáló oldat nagyjából felét, 400 mL mennyiséget tehát főzőpohárba töltöttük, és 80 mg *SLS*-t kevertünk hozzá. A további kísérleteket ezzel az oldattal végeztük.

Arra vonatkozóan is végeztünk kísérleteket, hogy a galvanizálás lehetséges-e fotoreziszt réteggel ellátott szeletre. Az egyhordozós módszernél ugyanis az oszlopok kialakítása után a lakknak körülöttük kell maradnia, hogy a rácst annak kialakítása során alátámassza.

9. Előhívott fotorezisztrel bevont szeletre *Ni* kezdőréteget vákuumgőzöltünk, majd erre galvanizáltunk. Az *SLS* hozzáadása után már nem keletkeztek buborékok, de a Nikkel ezúttal is le kezdett válni az oldatban. Egybefüggő Nikkel fólia darabokat tudtunk a felületről lehúzni, mután a szeletet eltávolítottuk az oldatból és DI vízzel öblítettük. Mikroszkóp alatt megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a kezdőréteg megrepedezett, így a repedések mentén egyenetlenül galvanizálódott a Nikkel. Ezt a repedezést a litográfia során történt hőkezelés utáni túl gyors lehűléssel magyaráztuk.
10. Az előzőt megismételtük, de a litográfiai folyamat hőkezelési lépései során üveglapra helyeztük a szeletet, hogy lassabban hűljön le a hőkezelés után. Így már nem repedezett a Nikkel.

5.2. Litográfiai paraméterek meghatározása

A lakkon keresztüli galvanizáláshoz olyan fotoreziszte van szükség, mely ellenáll a galvánoldatnak, és készíthető belőle legalább $10\ \mu\text{m}$ vastagságú réteg. Ehhez a Sigma Aldrich kínálatából az *AZ 15NXT-450cps* negatív fotorezisztet választottuk. Ez a lakk viszont korábban nem szerepelt a tanszéken használtak között, így nem álltak rendelkezésre bevált litográfiai paraméterek. Ezek meghatározásához litográfiai kísérleteket végeztünk $2\ \text{in}$ átmérőjű *Si* szeleteken.

Kiindulásként a fotoreziszt adatlapjáról [31] olvastuk ki a paramétereket, melyeket a következő táblázat foglal össze.

Fotoreziszt típusa	negatív
spin-coating első szakasz sebessége	100 <i>RPM</i>
spin-coating első szakasz időtartama	10 <i>s</i>
spin-coating szakaszok közti gyorsulás időtartama	5 <i>s</i>
spin-coating második szakasz sebessége	2500 <i>RPM</i>
spin-coating második szakasz időtartama	20 <i>s</i>
soft-bake hőmérséklete	100 °C
soft-bake időtartama	150 <i>s</i> (2 <i>min</i> 30 <i>sec</i>)
levilágítási dózis	400 <i>mJ/cm²</i>
levilágítás időtartama	30 <i>s</i>
PEB hőmérséklete	120 °C
PEB időtartama	60 <i>s</i> (1 <i>min</i>)
előhívó oldat	AZ 300-MIF vagy AZ 826-MIF
előhívás időtartama	120 <i>s</i> (2 <i>min</i>)
hard-bake	nem szükséges

5.1. táblázat. AZ 15NXT-450cps fotoreziszt kiindulási technológiai paraméterei.

11. Egy $2\ \text{in}$ szeletre litografáltuk a rács ábráját a táblázatban található paraméterek szerint. Mikroszkóp alatt vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a lakk-oszlopoknak (amik a rács közeit kell kitöltsék) pozitív meredekségű (felfelé keskenyedő) oldalfala (*flank-je*) van, amiből arra következtettünk, hogy a levilágítási dózis nem volt megfelelő. Ezt az okozhatta, hogy a levilágító berendezésünk sok éve üzemelő UV fényforrásának intenzitása eltért a névleges értéktől. A következő kísérletekben ezért meg kellett határoznunk a megfelelő levilágítási időt.
12. Összesen négy szeleten kipróbáltuk a litográfiát 10 *s* levilágítási időtől 40 *s*-ig, 5 *s* lépésekben. Minden kísérlethez a szelet egyik felét alufóliával kitakartuk, így egy szeleten két levilágítási időt is tesztelni tudtunk. Az eredményt mikroszkóppal vizsgáltam, és megállapítottam, hogy a 30 *s*, de még 15 *s* levilágítási idő is sok, ott is polimerizálódik a lakk ahol nem szeretnénk. Ezen kísérletekről készült mikroszkópos felvételek a Függelékben megtekinthetők.
13. További három szeleten 10 *s* alatti levilágítási időket próbáltunk ki, melyek közül a 9 *s* mutatkozott az optimálisnak. 10 *s* esetén még megfigyelhető a pozitív flank, 8 *s* esetén pedig az ábra csak részben jelenik meg. 9 *s* esetén szinte függőleges oldalfallal, hiánytalanul megjelenik az ábra a lakkban.
14. Az előhívási időt is finomhangoltuk. 180 *s* soknak bizonyult, károsította az ábrát. 120 *s* pedig nem volt elegendő, maradt előhívatlan lakk a felületen. 135 *s* előhívási idő adta a legjobb eredményeket.

15. Kísérletet tettünk pozitív fotorezisztrel is (Ez a 4.3. szakaszban bemutatott második módszerhez, azaz a Nikkel utólagos visszamarásához alkalmas). Ehhez az AZ-1505 fotorezisztet használtuk, 1 s, illetve 2 s levilágítási idővel, és 15 s, illetve 25 s előhívási idővel. E négy kombináció közül a 2 s levilágítás és 25 s előhívás adta a legjobb minőségű ábrát.

5.3. Nikkel rács galvanizálása

A galvanizálás megfelelő kezdőrétegének meghatározása és teljes felületen való kipróbálása, illetve a litográfiai kísérletek után azt vizsgáltuk, hogy e két lépés hogyan illeszhető össze a Nikkel anódrács előállításához. Továbbra is 2 " átmérőjű szilícium-szeletekkel dolgoztunk, litográfiai maszkként továbbra is az általam tervezett maszkot használtuk, különös hangsúlyt fektetve a 10 μm rácsméretű cellákra. A galvanizáló áram kiszámításához a szelet felületét 20 cm^2 -rel közelítettük, a maszk felületkitöltését pedig 37,5 %-kal, így a 3.2. táblázatban foglaltak szerint, 10 mA/cm^2 áramsűrűségnek megfelelően 75 mA áramot állítottunk be.

16. Egy szeletre Nikkel kezdőréteget készítettünk vákuumgőzöléssel, majd azt 1 μm -re vastagítottuk galvanizálással. A Nikkel nem vált le magától a szeletről. AZ-1505 pozitív fotorezisztrel litografáltuk, az ábra jó minőségben megjelent a Nikkelen. Ezt a Nikkel visszamarásához készítettük, amiről a következő szakaszban számolok be részletesen.
17. Egy szeletre Nikkel kezdőréteget vákuumgőzöltünk, azt 1 μm -re vastagítottuk galvanizálással, AZ-15NXT fotorezisztrel litografáltunk rá ábrát (9 s levilágítási idő, 135 s előhívási idő), majd a meghatározott paraméterekkel (75 mA áram, 50 min galvanizálási idő), PVC hengerben folytattuk a galvanizálást. Azt tapasztaltuk, hogy a Nikkel réteg a fotoreziszt vastagságán túlnőtt, így a rács összenőni kezdett a reziszt felett. Mikroszkópos vizsgálat alapján a fotoreziszt nem érte el a szükséges 10 μm falmagasságot. Ezt a Nikkel réteget úgy lehetett leválasztani, hogy a fotorezisztet is vitte magával.
18. Egy szeletre hasonló módon 1 μm vastag Nikkel kezdőréteget készítettünk, a hátoldalát a teljes felületen AZ-PL177 fotorezisztrel vontuk be, amit elő is hívtunk (hogy a hátoldalra ne kerüljön Nikkel a galvanizálás során), az előoldalon pedig AZ-15NXT fotorezisztrel alakítottuk ki a rács ábráját (9 s levilágítás, 135 s előhívás, majd főzőpohárban, folyamatos keverés mellett 75 mA árammal, 49 percen át galvanizáltunk rá Nikkelt. Vastagság-vizsgálattal megállapítottuk, hogy 7 μm vastag réteget kaptunk. Ez a felületről lehúzható volt, egybefüggő rácsot kaptunk, részleges fényáteresztő képessége a lámpa felé tartva is látszott. Mikroszkóppal vizsgálva megállapítottuk, hogy a fotoreziszt a felületen maradt. Így a technológia, ha sikerül a távtartókat is kialakítani, alkalmas lehet az áthelyezéssel módszerhez (Nikkel struktúra kialakítása segédhordozón, majd a napelemcellába helyezése).
19. Az előzőhöz hasonló módon, ám az előoldali litográfiánál 12 s előhívási idővel, valamint a rács galvanizálását csak 40 percen át folytatva, szintén jó minőségű, a felületről leválasztható Nikkel rácsokat kaptunk, melyek nem nőttek túl a fotoreziszt réteg vastagságán. Ennél a kísérletnél ismét be kellett állítsuk a levilágító berendezés UV fényforrásának tápegységét, hogy a névleges teljesítményt elérjük, és a 9 s levilágítási idő megfelelő legyen.

5.4. Nikkel marása

A 4.3. szakaszban bemutatott második módszerhez szükséges a Nikkel marása, mégpedig olyan oldattal, ami a fotorezisztet egyáltalán nem, vagy a Nikkelnél sokkal lassabban marja.

20. Először királyvízzel próbáltuk marni a Nikkelt (a korábban tárgyalt pozitív fotoreziszt mintán), ám ez néhány másodperc alatt a fotorezisztet is elmarta, így nem alkalmas.
21. Réz marásához használt oldattal (318 ml H_2O , 1,2 ml H_2O_2 , 80 ml HCl) is próbáltuk egy másik pozitív rezisztrel ellátott mintán, de ez az oldat egyáltalán nem marja a Nikkelt.

A Nickel Plating Handbook [30] említ néhány Nikkel marására alkalmas oldatot, a Handbook of Metal Etchants [32] pedig sok ilyen oldatról ír részletesen.

5.5. Oxidáció

A bemutatott napelemcellában a HTL anyag szerepét a NiO tölti be, amit a Nikkel termikus oxidációjával alakítunk ki. Erre is tettünk kísérletet a Tanszék birtokában levő programozható hőkezelő berendezéssel: a szilícium-szeletről leválasztott rácok egy részét a kemencébe helyeztük, $300\text{ }^\circ C$ hőmérsékletre, 3 óra időre. Felületük fémesről feketére változott, ami arra utal, hogy keletkezett rajtuk oxidréteg, ugyanakkor a rácok felcsavarodtak, tehát a paramétereket még hangolni kell.

6. fejezet

További fejlesztési lehetőségek

Az előző fejezetekben ismerettem a tárgyalt perovszkit napelemcella szerkezetét, ötletének eredetét, valamint a megvalósításhoz eddig gyűjtött információt és kísérleti tapasztalatot, de a projekt korántsem tekinthető lezártnak, befejezettnek. Az itt tárgyalt napelem struktúra elkészítésén, optimalizálásán tovább dolgozok, és a jövőben részletesebben megvizsgálom olyan lehetőségeket is, amelyekre eddig csak említés szintjén volt alkalmam kitérni.

Először a Nikkel rácsszerkezet továbbépítését, azaz a távtartó lábak elkészítését kell megbízhatóan kikísérletezni. Ezekhez a közeljövőben litográfiai maszkot fogok tervezni. Ez alkalomból megtervezem a korábban tervezett maszk következő vátozatát is, melyben csak $10\ \mu\text{m}$ rácsméretű cellák szerepelnek, valamint nagyobb kontaktusfelület a cellákon, a könnyebb villamos mérhetőség érdekében. Ezzel a két maszkkal lehetséges lesz a többlépcsős galvanizálás technológiai folyamatának, paramétereinek meghatározása, és a távtartókkal ellátott rács elkészítése.

A Nikkel termikus oxidációjára is további kísérleteket fogunk tenni, hogy megállapítsuk, a kívánt vastagságú (körülbelül $1\ \mu\text{m}$) NiO réteg elkészítéséhez anélkül, hogy a rács felcsavarodna, mekkora hőmérsékletre, mennyi időre, és milyen mintatartó állványra lehet szükség. Mikroszkóppal és egyéb módszerekkel fogom vizsgálni az így készített oxidréteg minőségét, egyenletességét, tisztaságát.

A teljes cellát is el fogjuk készíteni, és azon méréseket végzünk, melyekhez előzetes elvárásokat a $\text{NiO} - \text{MAPbI}_3 - \text{TiO}$ anyagszerkezet villamos szimulációjával támasztunk. A szerkezet optikai mikroszkóppal történő vizsgálatából kiderül majd, hogy a perovszkit hogyan kristályosodik a rács alatt, szükséges-e esetleg a perovszkit adalékolása egyéb kristályosodást segítő anyaggal.

A kész cellákon végzett villamos vizsgálatok alapján megállapíthatók a további optimalizáció irányai, illetve amennyiben szükséges, erre a cellatípusra specifikusan tervezett MPPT algoritmus avgy paraméterkészlet fejleszthető.

Ki tervezzük dolgozni a cellák megbízható tömeges előállításának folyamatát is, és az újrahasznosításukra, minél kisebb környezeti lábnyommal járó hulladékkezelésükre is módszert állítunk fel a jövőben.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Dr. Neumann Péternek és a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet munkatársainak a litográfiai maszkok elkészítéséért, amely lehetővé tette az elvégzett kísérleteket, továbbá Rózsás Gábornak, a BME-EET tisztatéri laboratóriumában végzett munkában nyújtott segítségért.

Irodalom

- [1] *Perovskite*. en. Page Version ID: 1154044396. 2023. máj. URL: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Perovskite&oldid=1154044396> (elérés dátuma 2023. 06. 02.).
- [2] Nam-Gyu Park. „Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology”. en. *Materials Today* 18.2 (2015. márc.), 65–72. old. ISSN: 13697021. DOI: 10.1016/j.matod.2014.07.007. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114002570> (elérés dátuma 2021. 11. 03.).
- [3] Pilar Lopez-Varo és tsai. „Device Physics of Hybrid Perovskite Solar cells: Theory and Experiment”. en. *Advanced Energy Materials* 8.14 (2018. máj.), 1702772. old. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201702772. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201702772> (elérés dátuma 2021. 11. 03.).
- [4] S.A. Olaneru és tsai. „Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics”. en. *Solar Energy* 196 (2020. jan.), 295–309. old. ISSN: 0038092X. DOI: 10.1016/j.solener.2019.12.025. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X19312393> (elérés dátuma 2021. 11. 03.).
- [5] Faiza Azri és tsai. „Electron and hole transport layers optimization by numerical simulation of a perovskite solar cell”. en. *Solar Energy* 181 (2019. márc.), 372–378. old. ISSN: 0038-092X. DOI: 10.1016/j.solener.2019.02.017. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X19301446> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [6] Zhengqi Shi és Ahalapitiya Jayatissa. „Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods”. en. *Materials* 11.5 (2018. máj.), 729. old. ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma11050729. URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/5/729> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [7] Julian Burschka és tsai. „Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”. en. *Nature* 499.7458 (2013. júl.), 316–319. old. ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/nature12340. URL: <http://www.nature.com/articles/nature12340> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [8] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston és Henry J. Snaith. „Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition”. en. *Nature* 501.7467 (2013. szept.), 395–398. old. ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/nature12509. URL: <http://www.nature.com/articles/nature12509> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [9] Carlito S. Ponseca és tsai. „Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination”. en. *Journal of the American Chemical Society* 136.14 (2014. ápr.), 5189–5192. old. ISSN: 0002-7863, 1520-5126. DOI: 10.1021/ja412583t. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja412583t> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).

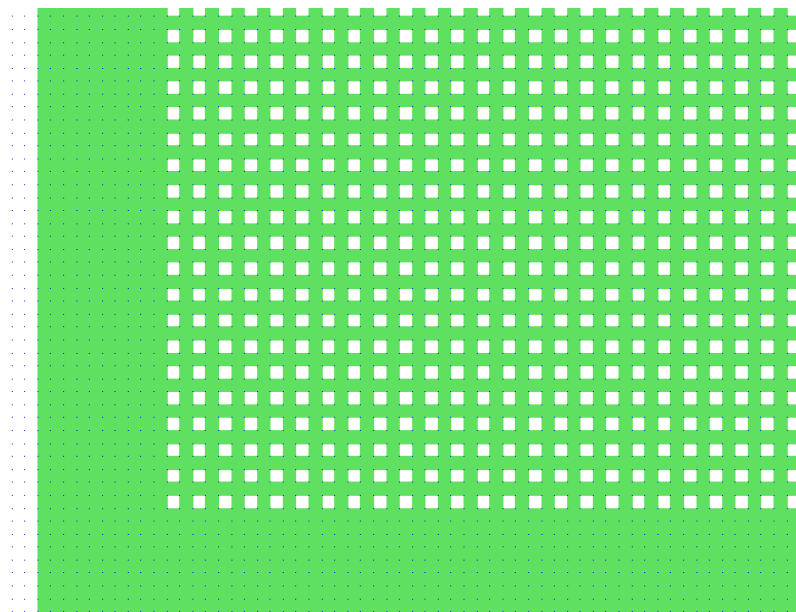
- [10] Huanping Zhou és tsai. „Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells”. *Science* 345.6196 (2014. aug.). Publisher: American Association for the Advancement of Science, 542–546. old. DOI: 10.1126/science.1254050. URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1254050> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [11] Anyi Mei és tsai. „A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability”. en. *Science* 345.6194 (2014. júl.), 295–298. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1254763. URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1254763> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [12] Nam Joong Jeon és tsai. „Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells”. en. *Nature Materials* 13.9 (2014. szept.), 897–903. old. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat4014. URL: <https://www.nature.com/articles/nmat4014> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [13] Wanyi Nie és tsai. „High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains”. en. *Science* 347.6221 (2015. jan.), 522–525. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.aaa0472. URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaa0472> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [14] Pankaj Yadav és tsai. „Exploring the performance limiting parameters of perovskite solar cell through experimental analysis and device simulation”. en. *Solar Energy* 122 (2015. dec.), 773–782. old. ISSN: 0038092X. DOI: 10.1016/j.solener.2015.09.046. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X15005356> (elérés dátuma 2021. 11. 03.).
- [15] Nicholas Rolston és tsai. „Mechanical integrity of solution-processed perovskite solar cells”. en. *Extreme Mechanics Letters* 9 (2016. dec.), 353–358. old. ISSN: 23524316. DOI: 10.1016/j.eml.2016.06.006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352431616300724> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [16] Isabel Mesquita, Luísa Andrade és Adélio Mendes. „Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability”. en. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018. febr.), 2471–2489. old. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.011. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117312613> (elérés dátuma 2021. 11. 17.).
- [17] Yue-Yu Zhang és tsai. „Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ”. *Chinese Physics Letters* 35.3 (2018. márc.), 36104. old. ISSN: 0256-307X, 1741-3540. DOI: 10.1088/0256-307X/35/3/036104. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0256-307X/35/3/036104> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [18] Abdelkader Hima és tsai. „An optimized perovskite solar cell designs for high conversion efficiency”. en. *Superlattices and Microstructures* 129 (2019. máj.), 240–246. old. ISSN: 07496036. DOI: 10.1016/j.spmi.2019.04.007. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603619303581> (elérés dátuma 2021. 11. 29.).
- [19] Antonio Urbina. „The balance between efficiency, stability and environmental impacts in perovskite solar cells: a review”. *Journal of Physics: Energy* 2.2 (2020. ápr.), 22001. old. ISSN: 2515-7655. DOI: 10.1088/2515-7655/ab5eee. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2515-7655/ab5eee> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).

- [20] Yulong Wang és tsai. „Printing strategies for scaling-up perovskite solar cells”. en. *National Science Review* (2021. ápr.), nwab075. ISSN: 2095-5138, 2053-714X. DOI: 10.1093/nsr/nwab075. URL: <https://academic.oup.com/nsr/advance-article/doi/10.1093/nsr/nwab075/6256865> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [21] N'Detigma Kata és tsai. „Advances in Conversion Efficiency and Thermal Stability of the Perovskite-Based Solar Cell: Review”. en. *TH Wildau Engineering and Natural Sciences Proceedings 1* (2021. jún.). ISSN: 2748-8829. DOI: 10.52825/thwildauensp.v1i.31. URL: <https://www.tib-op.org/ojs/index.php/th-wildau-ensp/article/view/31> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [22] Qi Cao és tsai. „Efficient and stable inverted perovskite solar cells with very high fill factors via incorporation of star-shaped polymer”. en. *Science Advances* 7.28 (2021. júl.), eabg0633. ISSN: 2375-2548. DOI: 10.1126/sciadv.abg0633. URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abg0633> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [23] Tianhao Wu és tsai. „The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021”. en. *Nano-Micro Letters* 13.1 (2021. júl.), 152. old. ISSN: 2150-5551. DOI: 10.1007/s40820-021-00672-w. URL: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00672-w> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [24] Sayantan Mazumdar, Ying Zhao és Xiaodan Zhang. „Stability of Perovskite Solar Cells: Degradation Mechanisms and Remedies”. *Frontiers in Electronics* 2 (2021. aug.), 712785. old. ISSN: 2673-5857. DOI: 10.3389/felec.2021.712785. URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/felec.2021.712785/full> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [25] Mohamed I. Omer, Wang Xizu és Tang Xiaohong. „Enhancement of the performance of planar perovskite solar cells by active-layer surface/interface modification with optimal mixed solvent-antisolvent post-treatment”. en. *Organic Electronics* 100 (2021. szept.), 106349. old. ISSN: 1566-1199. DOI: 10.1016/j.orgel.2021.106349. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119921002846> (elérés dátuma 2021. 12. 06.).
- [26] Marc Burgelman. *SCAPS 1D solar cell simulator*. University of Gent Department of Electronics és Information Systems (ELIS) Pietersnieuwstraat 41, B-9000 Gent, Belgium, 2021. nov. URL: scaps.elis.ugent.be.
- [27] Győző Horváth. „Perovszkit napelemek üzemi körülmények közti viselkedésének vizsgálata”. Dissz. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2021.
- [28] Ágnes Somogyi. „Perovszkit rétegek leválasztása vákuumpárológatással”. Dissz. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2021.
- [29] Enikő László. „Eljárások kidolgozása perovszkit rétegek oldatból történő felviteléhez”. Dissz. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2021.
- [30] Ian Rose és Clive Whittington. *Nickel Plating Handbook*. 2014. URL: https://nickelinstitute.org/media/2323/nph_141015.pdf.
- [31] *AZ 15NXT-450cps negative photoresist technical datasheet*. 2021. márc. URL: https://www.microchemicals.com/micro/tds_az_15nxt_series.pdf.
- [32] Perrin Walker és William H. Tarn, szerk. *CRC handbook of metal etchants*. Boca Raton: CRC Press, 1991. ISBN: 978-0-8493-3623-2.

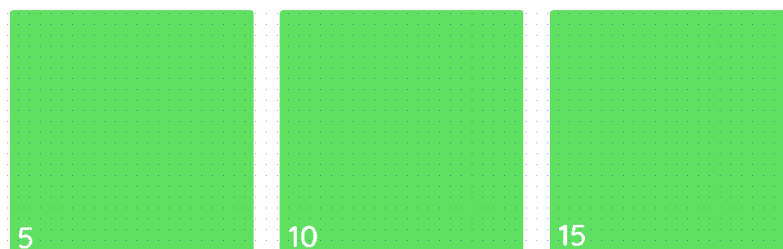
Függelék

F.1. Litográfiai maszk terv

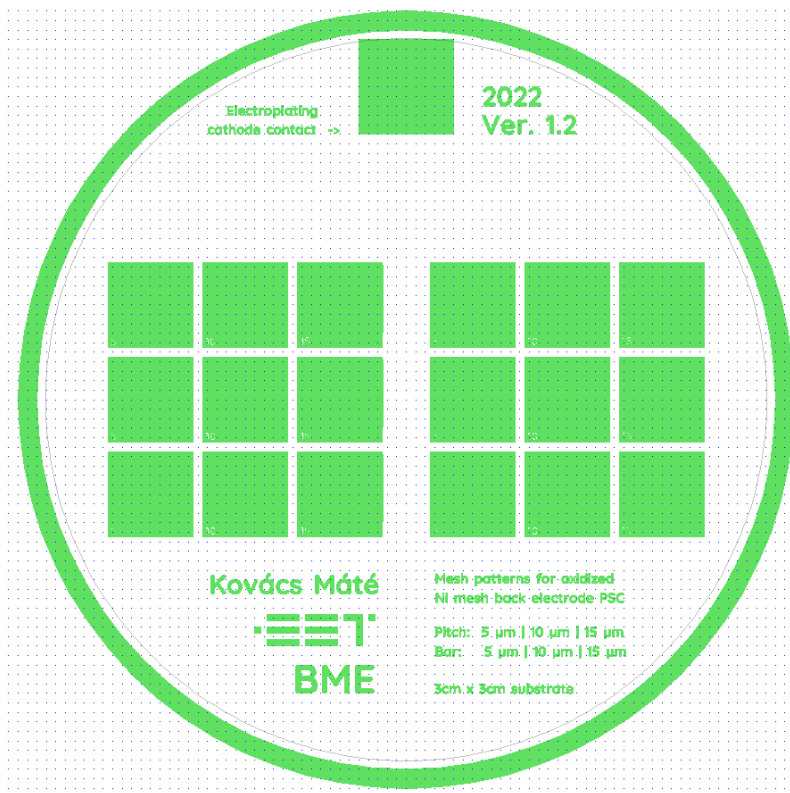
A CleWin4 szoftverrel tervezett litográfiai maszk az alábbi ábrákon látható. Az elsőn jól látszik a Nikkel rács felépítése, a másodikon egy cella látható a ráccsal, merevítő kerettel és kontaktusfelülettel, a harmadik ábrán pedig a teljes, 10 cm oldalú négyzet által határolt maszk terv látható, mely 3 in átmérőjű Si szeletekhez és 30 mm oldalú négyzetes üveg hordozókhoz készült. Ahol a tervben zöld szín látható, ott kerül Króm a maszküvegre, tehát ott fogja blokkolni az UV fényt.



F.1.1. ábra. Litográfiai maszk terv: rács és keret közelről

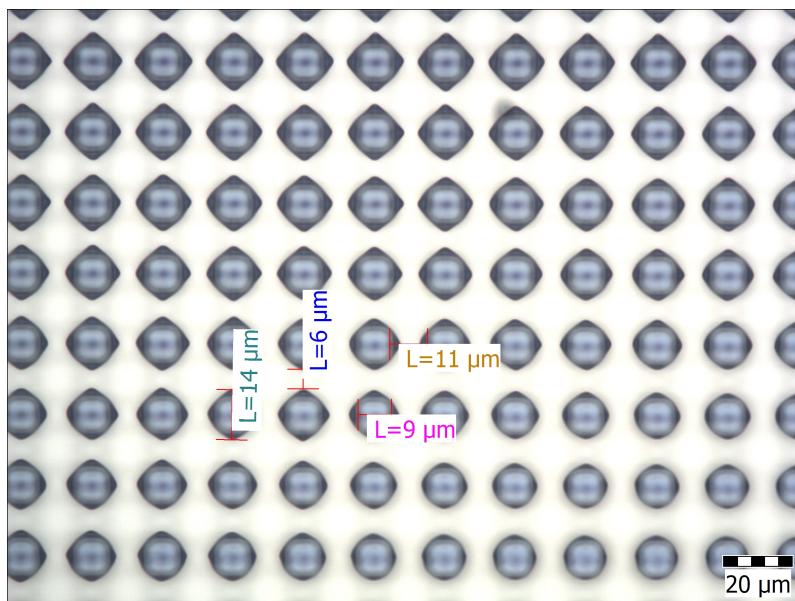


F.1.2. ábra. Litográfiai maszk terv: háromféle (5 μm , 10 μm , 15 μm rácsméretű) cella egymás mellett

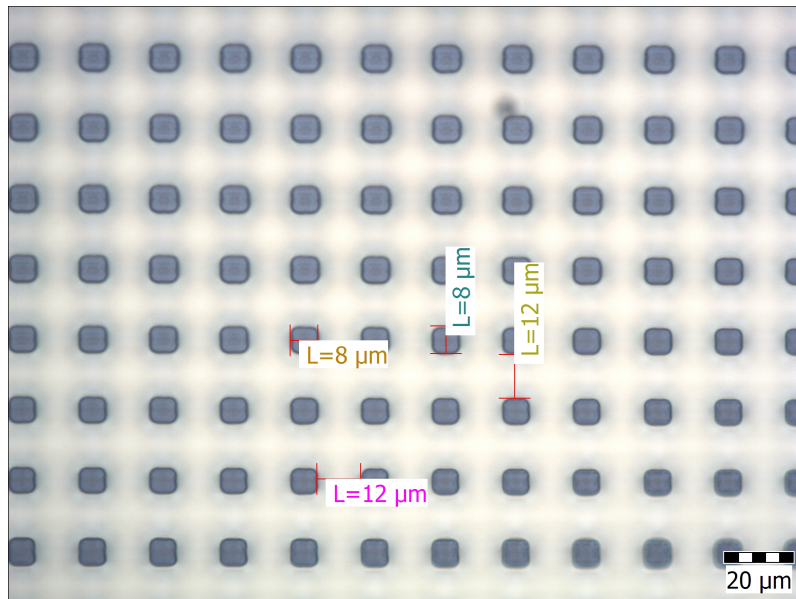


F.1.3. ábra. Litográfiai maszk terv: a teljes ábra 3 in szelethez vagy két négyzet alakú üveg hordozóhoz

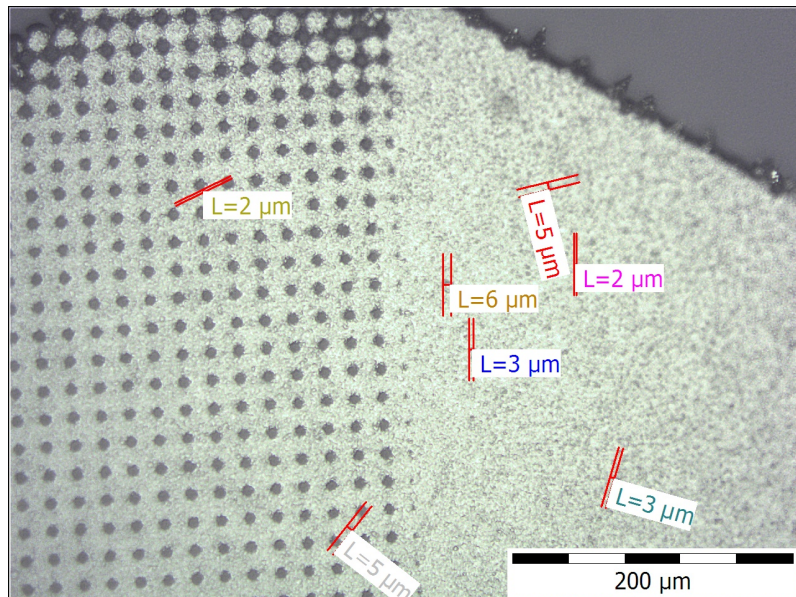
F.2. Mikroszkópos felvételek



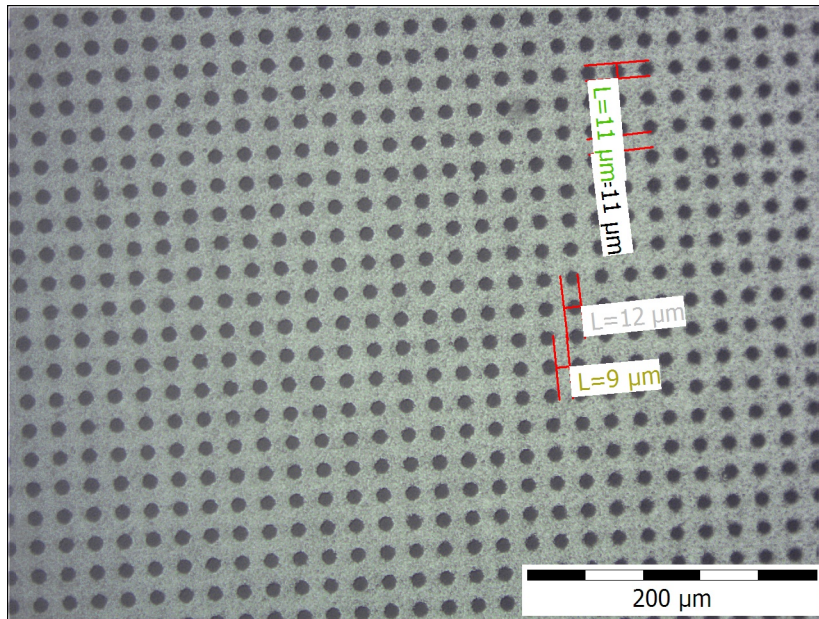
F.2.1. ábra. AZ-15NXT fotorezisztrel, 9 s levilágítási idővel készült, 10 μm rácsméretű lakkábra, a fotoreziszt réteg aljára fókuszálva.



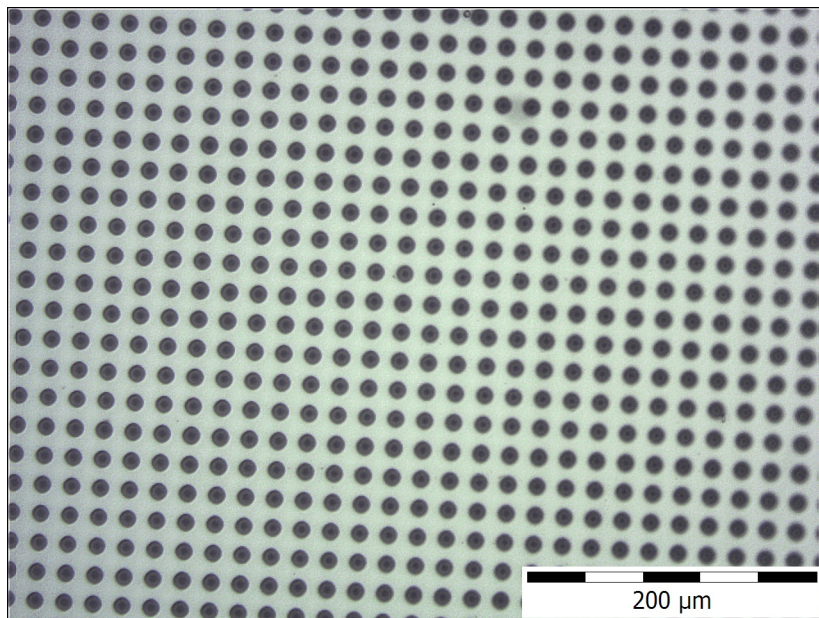
F.2.2. ábra. AZ-15NXT fotorezisztrel, 9 s levilágítási idővel készült, 10 μm rácsméretű lakkábra, a fotoreziszt réteg tetejére fókuszálva



F.2.3. ábra. 10 μm rácsméretű galvanizált rács közelről. Megfigyelhető a galvanizált Nikkel szemcséssége, felületi érdessége, mely mikronos mérettel összemérhető.



F.2.4. ábra. 10 μm rácsméretű galvanizált rács felső felülete. A benne levő nyílások (rácsközök) négyzet helyett kör alakúak, ami kis részben a litográfia pontosságának, nagyobb részben a galvanizálás sarokkitöltő hatásának köszönhető.



F.2.5. ábra. 10 μm rácsméretű galvanizált rács alsó (szelet felőli) felülete. Láthatóan sokkal simább, mint a felső felület. Az további kísérletezést igényel a perovszkit felvitelénél, hogy melyik esetben kristályosodik egyenletesebben a perovszkit: ha a rács sima feléhez, vagy ha az érdes feléhez ér hozzá.