

VÉKONYRÉTEGEKRŐL, NANOSTRUKTÚRÁKRŐL A NAPELEM ÜRÜGYÉN

Nemcsics Ákos
MTA MFA

Mostanában sok szó esik a globális környezeti problémák kapcsán a megújuló energiák kiaknázásának lehetőségeiről. Ha a Földet érő napsugárzás által szállított energiának akár csak 0,1%-át hasznosítani tudnánk mielőtt – mint minden energiafelhasználás „végterméke” – végül is hővé alakulna, az bőven fedezné a mai és holnapi globális energiaigényt. Megjegyzendő, hogy ez a gondolat a „real time” napenergia felhasználására korlátozódik. Más energiaforrások (beleértve a „nem real time” napenergiát, azaz a fosszilis energiát is) hasonló mértékű, szimultán hasznosítása a Föld felmelegedésével járna.

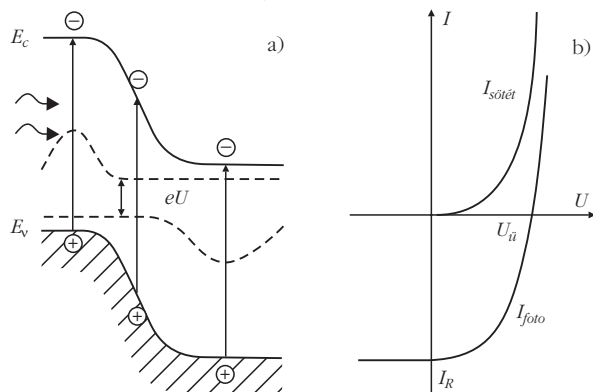
A legsokoldalúbban felhasználható, vagyis a legértékesebb energiafajta az elektromos energia. A napenergiát közvetlenül elektromos energiává átalakító eszköz a napelem. Működésének lényege abban áll, hogy a napsugárzás fotonjaival szabad töltéshordozókat keltünk a napelemben alkotó félvezetőanyagban, majd az így keletkezett pozitív és negatív töltéshordozókat egy beépített tér segítségével különválasztjuk. A működést legegyszerűbben egy pn -átmenet példáján magyarázhatjuk el. Egy E_g tilossáv-szélességű félvezetőben E_g -nél nagyobb energiával rendelkező fotonok lyuk–elektron párokat generálnak, melyeket a pn -átmeneten fellépő elektromos tér elkülönít egymástól. Az elektronok az n -oldalra, a lyukak a p -oldalra sodródnak, és ott felhalmozódnak (1.a ábra). A keletkezett fotoáram azonos irányú az átmenet záró irányú sötétáramával. Az eszköz az energiáját az átmenet két oldalán létrejött többségi töltéshordozó felhalmozódásából nyeri. A pn -átmenet sötétben és megvilágítás hatására mérhető áram–feszültség karakterisztikája az 1.b ábrán látható. Az átmenet eredő árama a sötétáram és a fotoáram különbségéből adódik: $I = I_s(e^{qU/kT} - 1) - I_{\text{foto}}$. A napelem esetében, a galvánelemhez hasonlóan, rövidzárási áramról, illetve üresjárási feszültségről beszélhetünk. A napelem fontos jellemzői a kitöltési tényező és a hatásfok. A kitöltési tényező a karakterisztikára jellemző adat, amely a napelemtől maximálisan levehető elektromos teljesítmény, valamint a rövidzárási áram I_r és az üresjárási

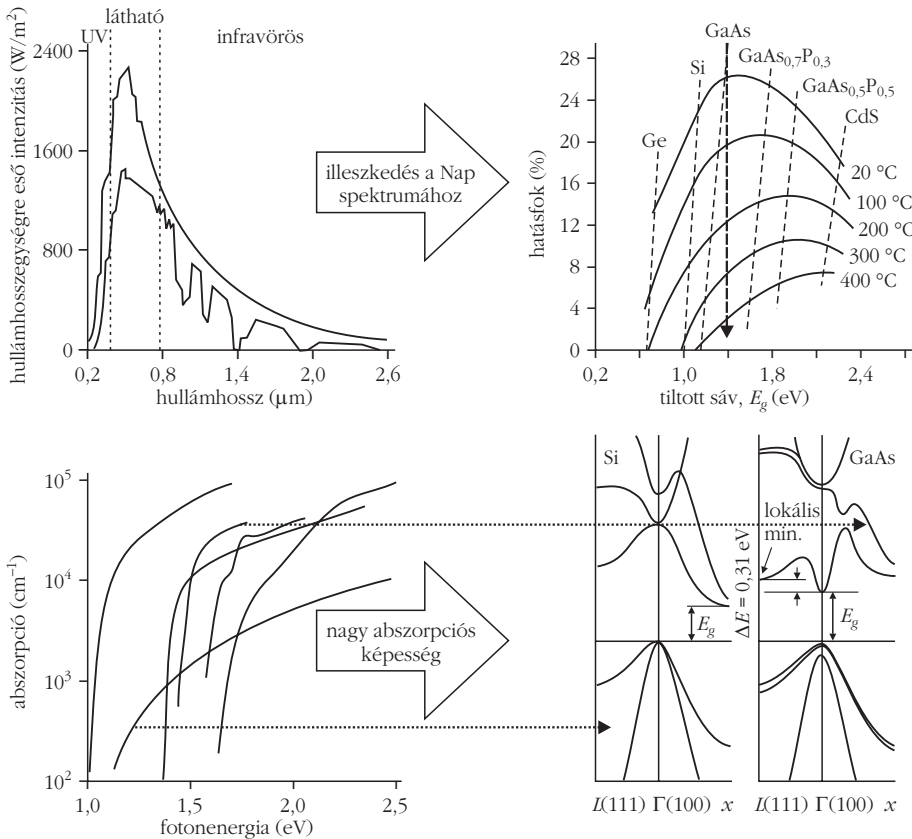
si feszültség U_{ii} szorzatának hányadosa. A hatásfokot a levehető maximális elektromos teljesítmény és a beeső fényenergia hányadosa adja [1].

Paradigmaváltás a napelem-technológiában

Említettük, hogy a napelem hatásfokának meghatározásánál fontos paraméter a félvezető-anyag tilossávjának nagysága is. Ez érthető, hiszen ha a beeső foton E_{fot} energiája kisebb, mint a tilossáv szélessége, akkor a foton nem kelt töltéshordozópárokat. Töltéshordozó-képződés akkor történhet, ha a foton energiája legalább a tilossávnak megfelelő vagy annál nagyobb. Az $E_{\text{fot}} - E_g$ többletenergia, hő formájában disszipálódik, fonon lesz belőle. Ha túl kicsi tilossáv-szélességű félvezetőt választunk napelem céljára, akkor sok lyuk–elektron pár képződik, de nagy lesz a hőtermelődés is, ez pedig a hatásfokot rontja. Ha túl nagy a tilossáv-szélesség, akkor a fotonok jelentős része nem tud töltéshordozópárokat kelteni. A napsugárzás spektrumának figyelembevételével kell léteznie egy optimális tilossáv-szélesség-értéknek. A működést leíró egyenletekből kimutatható, hogy a tilossáv-szélesség növekedésének hatására a fotoáram csökken, az üresjárási feszültség pedig nő. Az optimális feltételek meghatározásához az $U_{ii} I_{\text{foto}}$ szorzat maximumát kell keresnünk. A napsugárzás spektrumát is figyelembe véve az elméletileg elérhető maximális hatásfok a tilossáv-szélesség függvényében meghatározható (2.a ábra). Az optimális tilossáv-szélesség 1,4 eV-nál van (pl. GaAs) [2]. A grafikon által mutatott számítás egy egyszerű pn -átmenetre vonatkozik. A valóságban a különböző napelem-konstrukciók hatásfokai jelentősen eltérhetnek az elméletileg számítottól. A negatív irányú eltérés okozói a különböző veszteségek (termikus, reflexiós, rekombinációs stb.). Az eltérés lehet pozitív is különleges cellakonstrukciók (pl. több, különböző anyagból készült napelembretekúra egymásra integrálása) esetén. A másik természetes követelmény a félvezetőanyaggal szemben a nagy abszorpciós képesség, mely a kristályos anyagok esetében direkt sáv szerkezetet jelent (2.b ábra). A napelemgyártásban korábban az egyik leggyakrabban alkalmazott félvezetőanyag a kristályos szilícium volt. A szilícium indirekt sáv szerkezetű (a gerjesztéshez energiefelvétel nélkül fononkölcsonhatásra is szükség van) és az ebből eredő gyenge abszorpciós képessége, valamint az 1,1 eV tilossáv-szélessége miatt nem a legmegfelelőbb anyag napelem előállítására. (Például a félvezetőszelvény vastagság – 300–400 μm – eszközben sem abszorbeálódik maradéktalanul a beeső fény.) A Si csupán kiforrott technológiájának köszönhető alkalmazását a napelemgyártásban. Mostanra a kristályos szilíciumot szinte kiszorították az alkalmasabb elektromos sáv szerkezetű félvezetőanyagok. (A mikroelektronikai ipar melléktermékeként keletkező kevésbé jöminőségű

1. ábra. a) pn -átmenet sávbrája fotogerjesztéssel, b) pn -átmenet áram–feszültség karakterisztikája sötétben és megvilágítva





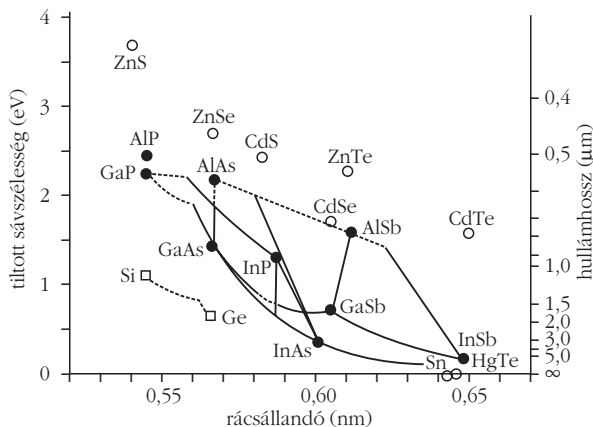
2. ábra. A megfelelő sáv szerkezetű anyag megválasztása, a) egyszerű pn -átmenetes napelemstruktúra esetén 1,4 eV tilossáv az ideális, b) fontos a nagy abszorpciós képesség, mely kristályos félvezető esetén direkt átmenetet jelent.

Si-ot azért továbbra is felhasználják napelemgyártásban.) A nagy abszorpciós képességű anyagok használata miatt a hagyományos cellastruktúrák és technológiák teljesen megváltoztak [3].

Vékonyréteg-napelemek

Napelemkészítésre nemcsak az elemi félvezetők, hanem a vegyület-félvezetők is használhatóak. Ezek tulajdonságai (sáv szélesség, abszorpciós képesség stb.) széles hatá-

3. ábra. Néhány fontos félvezetőanyag tilossávja a rácscsillandó függvényében. A folytonos vonal a direkt átmenetet, a szaggatott az indirekt átmenetet jelenti.

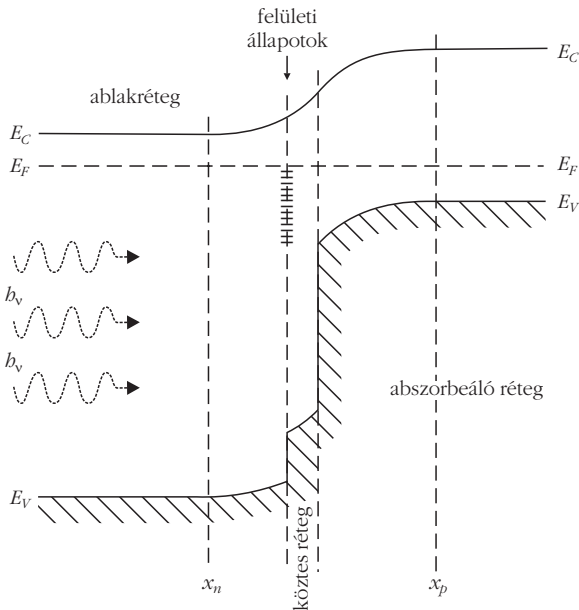


rok közt változhatnak nemcsak az alkotóelemek, hanem azok arányainak függvényében is. Közöttük igen sok a direkt sáv szerkezetű (3. ábra).

A direkt sáv szerkezetű félvezetők alkalmazása a napelemkészítésben alapvetően megváltoztatta a Si-technológiában használatos cellakonstrukciót. Ezeknél az anyagoknál elegendő néhány μm vastagságú réteg a fény teljes abszorpciójához. Ezek a nagyon vékony rétegek nem önhordóak, ezért szükség van egy vastagabb hordozó anyagra, melyre ezek leválaszthatóak. Ilyen hordozó lehet például üveg vagy fólia. A vékonyréteg-napelemek előnye az olcsó, egyszerű technológia, az anyagtakarékosság és a lehetséges nagy modulméret [4]. Az egyik legperspektivikusabb napelemanyag a $CuInSe_2$ (a szakirodalomban CIS rövidítéssel szerepel). Mint a legtöbb kalkogénid típusú félvezető, ez is elsősorban p -típusú polikristályos formában állítható elő. A napelem működéséhez szüksé-

ges beépített tér az anyagban nemcsak inhomogén adalékolással (pn -átmenet létrehozásával), hanem két eltérő anyag heteroátmenetével is megoldható. A fent említett p -típusú anyaghoz (melyből n -típus gyakorlatilag nem készíthető) választható egy olyan, vele technológiailag kompatibilis másik anyag, mellyel a beépített tér létrehozható. A vékonyréteg-napelemeknél gyakori egy nagyobb tilossáv szélességű n -típusú anyag, egy átlátszó vezető oxid (TCO), az ablakanyag heteroátmenetének használata. A p -típusú félvezető – a tilossávjából következően – az abszorbeáló réteg, az ablakanyag pedig a fotoáram felfogására szolgál (4. ábra) [4]. Az abszorber összetételének változtatásával (In helyére Ga, Se helyére S kerülhet) a tilossáv szélesség 1 és 2 eV között változtatható, így beállítható a napfénykonverzió szempontjából optimális 1,4 eV tilossáv szélesség. CIS-napelem esetében az ablakanyag ZnO ($E_g = 3,2$ eV), amely egyben antireflexiós réteggként is szolgál. Más abszorber esetében ablakanyagként használatos még az In_2O_3 ($E_g = 3,2$ eV), a SnO_2 ($E_g = 3,5$ eV), illetve ezek keveréke, az ITO (indium-ón-oxid).

Az eddig tárgyalt félvezetőanyagok (poli)kristályos szerkezetűek, de a napelemkészítésben igen elterjedt az amorf Si is. Az amorf anyagokban a rövidtávú rendezettség miatt az elektromos sáv szerkezet nem olyan egzakt, mint kristályos anyagokban. A rövidtávú rendezettségéből következően jellemző rájuk a belső feszültségből adódó, nagyszámú telítetlen kötés. A szilárdtest-félvezetők kristályhibái a tilossávban lokalizált energiaállapo-



4. ábra. Átlátszó vezetőoxidokkal ellátott vékonyréteg félvezető heteroátmenetének sávdiagramja.

tokat hoznak létre. Az amorf anyagokban a lokalizált állapotok száma olyan nagy, hogy a szilárdtest-félvezetőknél szokásos tilossáv „eltűnik”. Ennek ellenére mégis definiálhatunk egy látszólagos tilossávot a kis és nagy mozgékonyaságú töltéshordozó-állapotoknak megfelelően. A rétegleválasztás technológiája itt is, mint más vékonyrétegeknél alapvetően meghatározza az anyag tulajdonságait. A legelterjedtebb leválasztási technológia a plazmával segített gőzfázisú kémiai lecsapatás (PECVD). Az amorf anyag leválasztása a reaktorban SiH_4 bontása által történik, ahol a hordozó gáz hidrogén. Az adalékolás szintén gázok bevezetésével történik. (*p*-típus esetén B_2H_6 , *n*-típus esetén PH_3). A rétegleválasztás során hidrogén épül be az amorf anyagba, lekötve a szabad kötések. Ez az a-Si:H, ennek tilossáv szélessége körülbelül 1,7 eV. A kristályos Si-mal ellentétben a rövid távú rendezettségéből következő sáv szerkezet miatt a hullámhossz-kiválasztási szabály itt nem korlátozza az abszorpciót. Az ilyen technológiával készült napelemben idővel az UV-sugárzás hatására a hidrogénkötések egy része felhasad. Ennek során az üresjárású feszültség konstans marad, míg a rövidzárási áram egy határérték eléréseig csökken. Ezért ezt a napelem típust felhasználás előtt előregíteni szokták.

A napenergia konverziója céljára ideális tilossáv szélesség csak néhány félvezető sajátja. Az energiahasznosítás optimalizálása elérhető két egymásra integrált különböző tilossávú félvezetőből készült *pn*-átmenet segítségével is, ahol például a felső anyag tilossávja 1,9 eV, az alsóé 1,2 eV. Ezt a struktúrát nevezik a szakirodalomban tandemcellának. A napelem hatásfoka tovább növelhető több különböző tilossáv szélességű anyagból álló szerkezettel. A tilossáv változtatható amorf Si esetén például különböző mennyiségű Ge hozzáadásával, ez az a-SiGe:H. De heteroátmenetet képezhetünk más anyagokkal is, mint a CdS vagy a CIS. Itt jegyzendő meg, hogy amorf Si- és SiGe-rétegeket előállíthatunk katódporlasztással is. Ezen

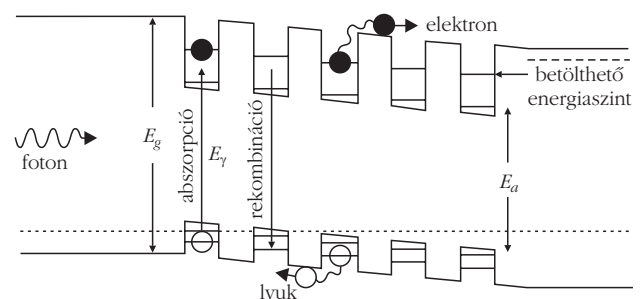
technológia egyik előnye, hogy a kötések felhasadásából eredő rétegradegradáció itt nem figyelhető meg, valamint, hogy ez még a kémiai lecsapatásnál is olcsóbb technológia, ami a napelemgyártás esetében nem elhanyagolható szempont. Előny még az egyszerűen változtatható SiGe-összetétel, valamint az, hogy az alacsony leválasztási hőmérséklet miatt a réteg akár műanyagfóliára is leválasztható [5, 6]. Félvezető eszközöket kísérleti jelleggel készítettek már ebből az anyagból, de a megoldandó kérdések miatt (pl. az adalék beépülési folyamata) az áttörésre még várni kell.

A legnagyobb hatásfokú napelem

A világűrbe kilőtt objektumok (pl. műholdak) tartós energiaellátására is legkézenfekvőbb lehetőségként a napelem kínálkozik. Ez olyan napelemfajták kifejlesztését kívánja meg, amelyek esetében nem az olcsó technológia, hanem az elérhető legnagyobb hatásfok kap prioritást. Míg az egyszerű heteroátmenetet tartalmazó struktúrával az elméletileg elérhető maximális hatásfok 30% alatti, addig összetett struktúrákkal ez a határ átléphető, mint azt az előzőekben bemutatott kétféle tilossáv szélességű félvezetőből álló tandemcella esetében már jeleztük. A napsugárzás spektrumának még hatékonyabb hasznosítása további, alkalmas tilossáv szélességű félvezetők egybeintegrálásával növelhető. Ezek a többsávú eszközök. A rétegszámok növelésének a technológiailag lehetséges összeintegrálható különböző félvezetők véges száma és azok adott tilossáv szélessége szab határt.

A többréteges napelemcellák igen ígéretes fajtája a kvantumvölgyeket tartalmazó (MQW, multiple-quantum-well) napelemcella. Ezzel a cellatípussal 40% feletti hatásfokot értek el [4]. A fentebb említett technológiai limitet ez a cellatípus kvantummechanikai effektus felhasználásával oldja fel. E napelem felépítésének lényege az, hogy két különböző tilossáv szélességű anyag felhasználásával változó szélességű kvantumgödöröket hozunk létre (5. ábra). A kialakuló potenciálgödörökben a lehetséges energiaállapot beállítható a potenciálgátak távolságával. Ezáltal akár két eltérő tilossáv szélességű félvezetőből különböző méretű potenciálgödörök felhasználásával változó effektív sáv szélességű napelem is építhető. A gátak szélességét és az eszköz előfeszítését úgy alakítják, hogy az áramvezetés rezonáns-alagutazással történhessen. A megvalósításhoz ideális anyag a már említett III-V

5. ábra. A nagy hatásfokú, a töltéshordozókat sorosan gyűjtő MQW-napelem sávdiagramja.

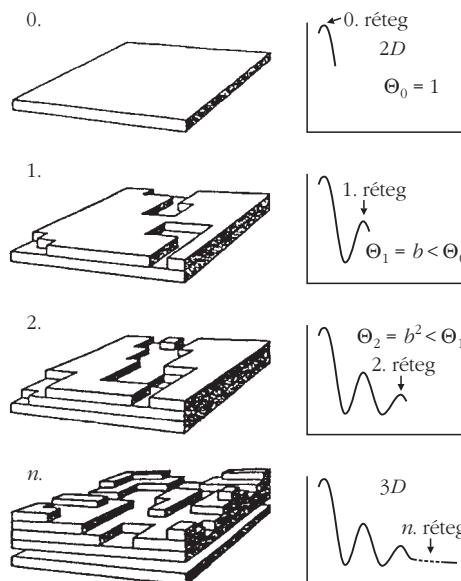


típusú félvezetőcsalád. A GaAs-énál kisebb $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ és a GaAs-énál nagyobb $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}\text{As}$ tiltott sávú félvezetőből felépített struktúrákat mutat az 5. ábra. A struktúrákat egy pindióda intrinsic részében hozzák létre. A méretekre jellemző, hogy 1 μm -en belül körülbelül száz kvantumvölgyet hoznak létre [4]. Ha a napelemet a p és n részén vezetjük ki, akkor a völgyek sorosan kapcsolódnak. A geometriát és az előfeszítést úgy kell megoldani, hogy a fotoáram a kedvező rezonáns-alagutazási állapotban folyjék, melyhez kis méretű nyitó irányú előfeszítés szükséges. Akkor is folyhat áram, ha nem áll fenn ez az alagutazási állapot, ugyanis a völgyekben lévő elektronok termikusan könnyen aktiválódnak. Gyűjthetünk áramot párhuzamosan is. Ebben az esetben a struktúrára merőlegesen páronként besüllyesztett n^+ , illetve p^+ -csatornákat hozunk létre a rétegben, melyek párhuzamosan kapcsolják a kvantumvölgyeket. A kialakuló elektromos tér a töltéshordozókat a völgyekkel párhuzamosan tereli, mely irányban igen kedvezőek a transzporttulajdonságok. Összegezve: a konstrukció előnye nemcsak az, hogy a potenciálgátak távolságával és szélességével az effektív tilossáv szélesség beállítható (igen sok sávú napelem), hanem az is, hogy a rekombináció minimalizálható, valamint az üresjárás feszültség és a rövidzárási áram beállítható [4].

Szabályozott kristálynövekedés

A fent vázolt struktúrák megvalósításának feltétele a félvezető kristályrétegek igen jól kontrollált növesztése. Technológiailag fontos, tudományosan pedig igen érdekes feladat az epitaxiás növekedés vizsgálata. Ezek a nagyon vékony, akár néhány atomsoros rétegek molekulasugár-epitaxiával valósíthatók meg (MBE: molecular beam epitaxy). Az MBE-rétegnövesztés (a nagy szabad úthossz és a réteg tisztasága miatt) ultranagy vákuumtérben történik. A félvezető hordozó (a megfelelő migrációs úthossz miatt) szabályozottan fűthető mintatartón helyezkedik el. A leválási hőmérséklet általában 200–550 °C között van. A mintatartóval szemben helyezkednek el a molekulaforrások, melyek szűk nyílású fűthető téglécek. A téglécek hőmérsékletének változtatásával a nyíláson kiáramló molekulasugár fluxusa szabályozható. Más epitaxiás eljárásokhoz képest az MBE-eljárásnak több előnye van. Az alacsony leválási hőmérséklet nem segíti a hibahely-generálódást a rétegben, és csökkenti a rétegek közötti diffúziót. Kontrollált alacsony növesztési sebesség biztosítható (0,1–1 atomsor/s). Az anyag összetétele és adalékolása élesen változtatható a molekulaforrások nyitásával-zárásával, amit a sugár útjába helyezett zárszerkezettel oldanak meg. Az MBE-rendszer fémorganikus (MOMBE: metalorganic MBE) vagy egyéb kémiai forrással (CBE: chemical beam epitaxy) kiegészítve a kémiai epitaxiás eljárások előnyeit egyesítheti magában.

A vákuumban történő növesztés a folyamat in-situ megfigyelését teszi lehetővé (röntgen, elektronsugár, optikai stb. módszer). A legelterjedtebb és az egyik legsokoldalúbb módszer a nagyenergiájú sűrűsávú elektron-diffrakció (RHEED: reflection high energy electron dif-



6. ábra. Az RHEED-intenzitásoszilláció és a felületi morfológia változása epitaxiás rétegnövekedés során.

fraction). A felületre 10–30 keV energiájú elektronsugárat bocsátunk 1° – 4° beesési szögben. A felületről távozó reflektált-diffraktált elektronsugár térbeli eloszlása és annak időbeli intenzitásváltozása igen sok információt hoz a felületről [7]. Segítségével meghatározható a felület állapota, rekonstrukciója, morfológiája, a rétegnövekedés sebessége, a réteg összetétele stb. A szabályos rétegepülés során a megfigyelhető intenzitás oszcillál, melynek periódusa általában egy monorétegnek felel meg. Az oszcilláció kezdőfázisa anyagtól, növesztési paraméterektől és a geometriától (beesési szög, azimut szög) stb. függ. Ezek hatásának megfejtése az oszcilláció kiértékelése szempontjából alapvető fontosságú feladat [8]. Az MBE-eljárás egyik nagy előnye, hogy a molekulaforrások segítségével egyazon növesztési folyamat alatt a növekedő anyagok akár többször is változtathatóak, ahogyan ez az előbbieken említett MQW-napelem esetében szükséges. A GaAs-re növesztett $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ esetében csak a tilossáv, az $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ esetében a tilossávon kívül még a rácsállandó is változik az összetétel függvényében (3. ábra). Az InAs rácsállandójának eltérése a GaAs-étől 7%. Ha elegendően vékony a struktúra, akkor az epitaxiás réteg kristályrácsa torzul, és laterális irányban felveszi a hordozó rács periodicitását. Ha a réteg vastagsága egy kritikus értéket meghalad, akkor a rácstorzulás során felhalmozódó mechanikai feszültség miatt a struktúra egyszerűen relaxál. Ez a kritikus rétegvastagság, mely nemcsak a réteg összetételétől, hanem a növekedés paramétereitől is függ. Ez az RHEED-oszcilláció viselkedéséből már a növekedés kezdeti szakaszában meghatározható (6. ábra) [9]. Nagy rácsállandó-eltérés – például InAs/GaAs – esetében önszerveződő módon nanostruktúrák alakulnak ki a felületen, melyek növekedés közbeni vizsgálata szintén RHEED-del lehetséges [8]. Nanostruktúra napelemekben nemcsak az MQW-napelem esetében tárgyalt 2D rétegződés formájában fordul elő, hanem, mint a későbbiekben látni fogjuk, 1D és 0D nanostruktúrák is alkalmazásra kerülnek.

Elektrokémiai napelemek

A fényenergia konverziója elektromos energiává nemcsak félvezető–félvezető átmenettel, hanem félvezető–elektrolit átmenettel is lehetséges. Az elektrolit a félvezetőn átlátszó Schottky-jellegű kontaktust hoz létre, ahol a határfelületen elektrokémiai reakció is létrejön. Az elektrolit–félvezető átmenettel nemcsak elektromos energia, hanem például hidrogén is fejleszthető. Ezt tüzelőanyag-cellában elégetve ugyancsak elektromos energiát kaphatunk, a hidrogén azonban hosszabb ideig tárolható, mint az elektromos energia.

A fényenergia megfelelő hasznosulásához, és a határátmeneten elegendő tér kialakulásához fontos a megfelelő félvezető (pl. tilossáv szélesség) és elektrolit (pl. redoxpotenciál) megválasztása. Ha a félvezető n -típusú, akkor a generált töltéshordozópárok közül a tér hatására az elektronok a félvezető belsejébe, a lyukak pedig a határátmenet felé sodródnak. A p -típusú anyag esetében az ellentétes tér hatására ellentétes irányban haladnak a gerjesztett töltéshordozók. A határátmenetnél töltésátlépés történik a redoxrendszerbe. Majd az n -típusú esetben oxidál, a p -típusú esetben redukált részecskék eldifundálása történik a felületről. A töltéstranszfer addig tart, amíg beáll az egyensúly. Ekkor a félvezető és az elektrolit között fotofeszültséget mérhetünk [4].

Az energiakonverzió akkor működik tartósan, ha a redoxrendszer regenerálódó, azaz a félvezetőn oxidálódott vagy redukálódott rendszer a fémelektrodán visszaredukálódik, illetve visszaoxidálódik. A félvezető–elektrolit határfelületen fellépő fotokorrózió ezen cellák egyik legnagyobb problémája. Általában az 1,5 eV körüli, nagy hatékonyságú félvezető elektródok erősen korrodálnak, míg a 4 eV körüliek, melyeknek kisebb a hasznosításuk, többnyire stabilak e korróziójáért szemben. Megfelelő elektrolitválasztással a korrózió csökkenthető, mégpedig olyan módon, hogy a keletkező korróziós termék egyensúlyban legyen a félvezetővel, azaz a redoxpár könnyen oxidálható legyen. A probléma n -típusú félvezetőre, oxidatív korrózióra megoldott, az így készült cellák stabil működésűek, nem úgy, mint a p -típus esetében. A redukció során a fél-

vezetőn képződő fémréteg megváltoztatja a viszonyokat. A félvezető–elektrolit átmenet fém–félvezető átmenetté alakul át. A napenergia-konverzióra ideális tilossáv szélességtartományban is létezhet a fotokorrózió ellenálló anyag. Ilyen félvezetőanyag az eddig alig kutatott kalkogénid típusú Cd_4GeSe_6 . Hosszadalmas előállítási technológiájáért (kémiai gáztranszport, CVT) az elektrokémiai napelemek ideális tulajdonságai kárpótolnak [10].

Az elektrokémiai cella a megoldatlan fotokorrózió miatt sokáig csak tudományos érdekesség maradt. A nagyobb tilossávú félvezetők, mint a TiO_2 ($E_g = 3,2$ eV) ugyan stabilak a fotokorrózióval szemben, de a napfényre gyakorlatilag átlátszóak, ezért energiahasznosításuk igen csekély. Az áttörést a festékképzéssel, a felfedezője után Grätzel-cellának nevezett, konstrukció hozta. Alapja egy optikailag gerjeszthető ruténium alapú festékanyag. Az újfajta konstrukció szerint TCO-val ellátott üvegre visznek fel porózus TiO_2 -t. Erre a nagy felületű nanostruktúrára viszik fel a fényt abszorbeálni képes festéket. Az áramkört jodid alapú elektrolit és az azt befedő szintén TCO-val borított üveg zárja. Az igen nagy felület miatt az abszorpció gyakorlatilag teljes. A teljes réteg csak néhány μm vastagságú. A gerjesztés hatására az elektronok aktiválódnak a festékben. Ez az energiaállapot magasabban van, mint a TiO_2 vezetési sávja. Az elektronok a festék gerjesztett sávjából a TiO_2 vezetési sávjába injektálódnak. Az injektálódásnak gyorsabban kell lezajlania, mint a festékben a rekombinációnak (7. ábra) [4].

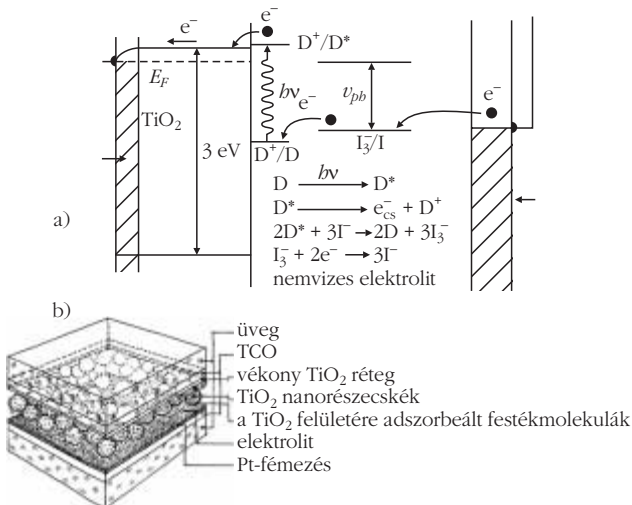
Vezető polimerek

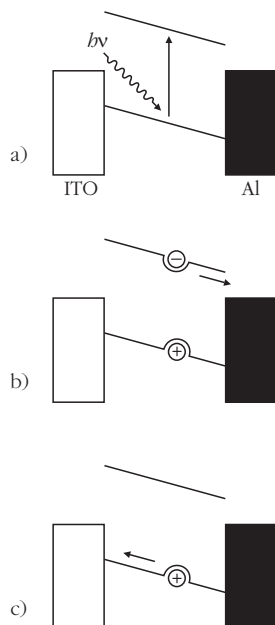
A műanyagok mint szigetelő anyagok élnek a köztudatban. Az elektronika és a mikroelektronika jó szigetelő tulajdonsága miatt használja azokat (pl. tokozásra). A polimeranyagok bizonyos módosítással azonban vezetővé tehetőek. Az ezzel kapcsolatos kutatásokat 2000-ben kémiai Nobel-díjjal jutalmazták.

A vezető polimerek minden bizonnyal forradalmasítani fogják az elektronikát. A konjugált polimerek vezetőképesége igen tág határok között változhat. Szigetelőképeségük jobb lehet az üvegénél, elérheti a 10^{-10} S/m-t. De a vezetőképeségük vetekedhet a fémekével is, elérheti a 10^7 S/m-t. E polimerekből különféle érzékelőket (gázszenzor, pH-érzékelő), a vezetőképeséget kihasználó anti-sztatikus bevonatokat lehet készíteni. Töltéstároló tulajdonságuknak köszönhetően szupernagy kapacitások és akkumulátorok alapanyagaként, félvezető tulajdonságaik miatt pedig különböző elektronikus eszközök (FET-ek, lézerek, kijelzők, napelemek) készítésére használhatóak.

A konjugált polimerek olyan molekulaláncok, melyekben az egyszeres és kétszeres C–C (ritkábban C–N) kötések váltakoznak. Ilyen polimerek a poliacetilén, polifenilén, polipirrol, politiofén, polifenil-vinilén stb. Elterjedésüket az elektronikában és a műszaki élet egyéb területein az is segíti, hogy igen egyszerű eljárással polimerizálhatók, akár vizes oldatból is. A legelterjedtebb, legkézbentarthatóbb eljárás az elektrokémiai polimerizáció. A polimerizálni kívánt monomereket oldatba viszik, majd megfelelő feltételek mellett szelektív dehidrogenizációt hoznak létre.

7. ábra. a) a Grätzel-cella sávábrája, b) a Grätzel-cella felépítése





8. ábra. Töltéshordozó-transzport polimer napelem esetén: a) excitongenerálódás, b) az exciton vándorlása az Al-elektrodához és disszociációja, c) a szabad lyuk vándorlása az ITO-elektrodához.

A leválasztást anódos oxidációval vagy ciklikus voltametriaival végzik. Így az anyag oxidációfoka, azaz tulajdonsága (adalekolttsága) jól szabályozható, továbbá a leválasztott anyagmennyiség (rétegvastagság) meghatározható [11].

A konjugált polimer tulajdonságai adalekolás (dopingolás) hatására drasztikusan megváltoznak. Adalekolása az oxidációs fok változtatásával könnyen megoldható, például az elektródpotenciál változtatásával, redoxivegyületekkel oxidációs állapotukat és vezetőképességüket változtatni lehet. A részleges oxidálás, azaz elektronleadás *p*-adalekolást, a részleges redukálás, azaz elektronfelvétel *n*-adalekolást jelent. Az oxidált forma vezetőképessége a kiindulási anyaghoz képest akár kettőtől 12-es nagyságrendű vezetőképesség növekedést is jelenthet. Az elektronfelvétel, illetve -leadás ionok vagy oldószermolekulák szorpcióját, illetve deszorpcióját jelenti.

Közismert tény, hogy a konjugált polimer vezetése delokalizált π -elektronjaikra vezethető vissza. Ez a kötő pálya (π), az ennél magasabb energián lévő lazító pálya (π^*) üres. E két energiaszint közötti távolság 1,4–3 eV között változik. Sok hasonlóságot mutat a félvezetők vegyérték-, vezetési és tilossávjával. A legmagasabb betöltött állapotot HOMO-nak, míg a legalacsonyabb üres szintet LUMO-nak nevezzük. Gerjesztés hatására elektron kerülhet a HOMO-szintről a LUMO-ba. A gerjesztett elektron a delokalizált π -elektronfelhő elektronhiányával Coulombkölcsönhatásba lép. Az együttmozgó töltéspár az exciton. Fotovoltaikus eszközöknél az exciton kötési energiája lehetőleg kicsi kell legyen, míg a fénykibocsátó eszközökben nagy. Az exciton megszűnése fénykibocsátással jár. Az atomok és molekulák szinképénél megismert szinglett és tripllett rendszer az excitonokra is használható.

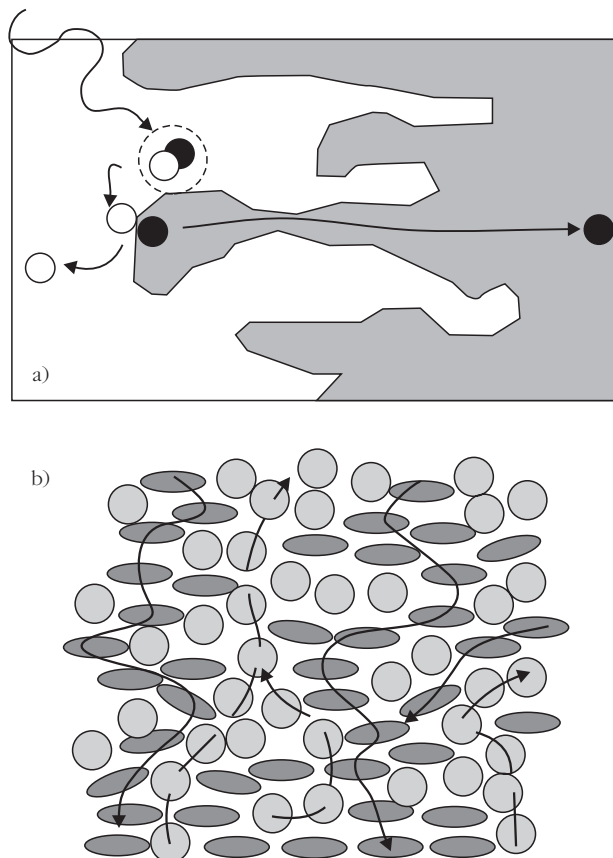
A konjugált polimerfilmeket, ha nem is széleskörűen, de egyes elektronikus berendezésekben egyre gyakrabban használják mint fénykibocsátó eszközt vagy színes kijelzőt. A fénykibocsátó konjugált polimer kommer-

cializálódásának ellenére a sáv szerkezet és a fénykibocsátó exciton működésében máig nincs tudományos egyetértés. A sáv szerkezet kimérésének alapvető módszere a fotoelektron-spektroszkópia, ahol a mért adatok értelmezéséhez elengedhetetlenül fontos lenne az elméleti támogatás. A kiértékeléshez nem használható közvetlenül sem a diszkrét spektrumot adó molekulák szerkezetének kvantumfizikája, sem pedig a folytonos spektrumot adó szilárdtestfizikai leírás. Az értelmezés nehézségeit mi sem bizonyítja jobban, mint az, hogy az exciton kötési energiájára a mérési technikától függően igen jelentős, akár egy nagyságrendi eltérést is kaphatunk. Feniltípusú polimer esetén a fotovezetéssel mért kötési energia 0,1 eV, töltésinjekció módszerrel 0,1–0,2 eV között van az eredmény, STM-mel 0,3–0,4 eV, míg fotoindukált abszorpcióval 0,8–1 eV közötti értékeket kapunk [12].

Polimer napelemek

Minden valószínűség szerint a jelenleg még kutatási szinten lévő polimer alapú napelemek alapvetően fogják megváltoztatni a napelemes ipart. A polimer alapú napelemek technológiája olcsó és egyszerű, a struktúra szinte bármilyen hordozóra leválasztható. Az eszköz alapvető komponense a konjugált kettőskötéseket tartalmazó polimer. A polimerekben, mint az előzőekben említettük, alapvetően excitonvezetés van, melynek oka a térbeli behatároltság és az alacsony dielektromos állandó. Az exciton disszociáció-

9. ábra. Az abszorpciós úthossz növelésének lehetőségei polimer napelemstruktúrákban: a) tömbi átmenet, b) kevert vagy kompozit átmenet.



ja a határfelületen jön létre, melynek folyamata csak nagy vonásokban ismert [13]. A határfelületen a két különböző anyag elektrokémiai potenciáljának gradiense hatására jön létre a disszociáció és az áram. A donor–akceptor jellegű átmenet létrejöhet két polimer között, de polimer és más félvezető jellegű anyag között is. Az exciton energiája az optikai sávzélesség, mely különbözik az elektromos tilos-sávzélességtől. Az anyagokat úgy kell megválasztani, hogy a heteroátmenet effektív sávzélessége kisebb legyen az exciton energiájánál, hogy az exciton disszociálni tudjon. A polimer abszorpció állandója (α) igen nagy, 100 nm-en belül a napsugárzás releváns része abszorbeálódik. Az exciton élettartama nagyon kicsi, diffúziós úthossza (L_D) igen rövid, 10 nm nagyságrendbe esik. Látható, hogy a diffúziós úthossz sokkal kisebb, mint a behatolási mélység ($1/\alpha$). Ha túl nagy az aktív réteg (d) vastagsága, akkor az excitonok rekombinálnak, mielőtt a határfelületre érnének. Ha nagyon vékony a réteg, akkor az abszorpció gyenge. Az abszorpció hatásfoka $\eta_A = 1 - e^{-\alpha d}$, az excitondiffúzió hatásfoka pedig $\eta_E = e^{-d/L_D}$. Ha keressük a szorzat szélsőértékét, akkor a számolásból $d \sim L_D$ méret adódik, melyből igen kis hatásfokú struktúra keletkezne. A feladat az optikai úthossz növelése anélkül, hogy az excitonoknak hosszan kelljen mozogniuk a határfelület eléréséig. A megoldás az igen nagy felületű átmenet az akceptor és donor jellegű anyagok között, mely 1D nanofonalakkal megoldható (*9.a ábra*). Ezt az átmenetet tömbi átmenetnek nevezik. A következő nagy ötlet, hogy a donor jellegű polimerbe akceptor jellegű 0D nanostruktúrákat kevernek (pl.: C_{60} , CdTe, CdS, CdSe, ZnO, TiO_2 , CIS stb.). A fotogerjesztés hatására a nanokompozitban keletkezett exciton gyorsan talál átmenetet a disszociációhoz (*9.b ábra*). A nanorészecskék alkalmazása esetén a heteroátmenet effektív sávzélessége nemcsak az anyagválasztással, hanem a nanostruktúra változtatásával is hangolható [14].

Köszönetnyilvánítás

A jelen íráshoz kötődő kutatások egy része az OTKA támogatásával valósulhatott meg (T030426, T037509). Továbbá köszönetemet fejezem ki Gyulai József professzor úrnak a kézírathoz fűzött értékes megjegyzéséért.

Irodalom

1. NEMCSICS ÁKOS: *A napelem (első rész) Napsugárból elektromos áram* – Természet Világa 134/9 (2003) 424–426
2. J.J. WYSOCKI, P. RAPPAPORT: *Effect of Temperature on Photovoltaic Solar Energy Conversion* – J. Applied Physics 31 (1961) 571–578
3. NEMCSICS ÁKOS: *A napelem (második rész) Paradigmaváltás a technológiában* – Természet Világa 135/9 (2004) 420–422
4. NEMCSICS ÁKOS: *A napelemek és fejlesztési perspektívái* – Akadémiai Kiadó, Budapest, 2001.
5. M. SERÉNYI, J. BETKO, Á. NEMCSICS, N.Q. KHANH, M. MORVIC: *Fabrication of a-SiGe Structure by Magnetron Sputtering for Solar Cell Purposes* – Phys. Stat. Sol. (c) 0 (2003) 857–861
6. M. SERÉNYI, J. BETKO, Á. NEMCSICS, N.Q. KHANH, D.K. BASA, M. MORVIC: *Study on the RF sputtered hydrogenated amorphous silicon-germanium thin films* – Microelectronics Reliability 45 (2005) 1252–1256
7. Á. NEMCSICS: *Growth information carried by Reflection High-Energy Electron Diffraction* – Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and Frontiers (eds. B.A. Joyce et al.) Springer, Dordrecht (2005) 221–237
8. Á. NEMCSICS: *Explanation of the initial phase change vs. incident angle of the RHEED intensity oscillation* – Thin Solid Films 412 (2002) 60–63
9. Á. NEMCSICS: *Valuing of the critical layer thickness from the dead-time constant of RHEED oscillation in the case of InGaAs/GaAs heterojunction* – Applied Surface Science 190 (2002) 294–297
10. Á. NEMCSICS, I. KOVÁCS, Z. LÁBADI, K.-F. HESSE, M. CZANK, P. TURMEZEI, S. MOTRYA: *Novel material for purpose of electrochemical solar cell* – Solar Energy Materials and Solar Cells 89 (2005) 175–183
11. INZELT GYÖRGY: *Kalandozások a kémia múltjában és jelenében* – Vince Kiadó, Budapest, 2003.
12. N. KIROVA, S. BARZOVSKI: *Electronic interactions and excitons in conducting polymers* – Curr. Appl. Phys. 4 (2004) 473–478
13. F.C. KREBS ET AL.: *Lifetimes of organic photovoltaics* – Solar Energy Materials and Solar Cells 86 (2005) 499–516
14. S.R. FORREST: *The Limit to Organic Photovoltaic Cell Efficiency* – MRS Bulletin 30 (2005) 28–32

BELSŐ SUGÁRTERHELÉS MEGHATÁROZÁSA EGÉSZTESTSZÁMLÁLÁSSAL

Andrási Andor
KFKI Atomenergiakutató Intézet

A radioaktív izotópoktól származó sugárterhelésnél megkülönböztetnek külső és belső dózist aszerint, hogy a sugárforrás az emberi testen kívül helyezkedik el, vagy valamilyen úton (belégzéssel, lenyeléssel stb.) már bekerült az emberi szervezetbe. A belső sugárterhelés meghatározása bonyolultabb művelet, mint a külsőé, hiszen a sugárzó anyag részt vesz az anyagcsere-folyamatokban, és a kémiai-fizikai tulajdonságainak megfelelően oszlik el, tartózkodik ott, illetve távozik onnan. Ez esetben a közvetlen mérés – amint az a külső forrásnál történik – rendszerint nem kivitelezhető, a dózis meghatározását az emberi szervek, szövetek vagy akár az egész test aktivitásának idő szerinti méréséből, majd számításokkal, modellezéssel lehet elvégezni.

A belső sugárterhelés jellemző mennyiségei

Az emberi szervezetbe került radioaktív anyag sugárzása folyamatosan éri az emberi testet. Ezért a nGy/s, nSv/s, nSv/h stb. egységben mérhető dózisteljesítmény helyett – a szervezetbe került radionuklid felezési idejétől és anyagcserejétől függően – a rövidebb-hosszabb időtartamra, rendszerint évekre összegzett dózisteljesítményt használjuk a belső sugárterhelés jellemzésére.

A lekötött dózis

A belső sugárterhelés időben összegzett, integrált dózisteljesítményét lekötött dózissnak nevezzük, és egy adott T