

**Témavezető: Dr. Simon Ferenc**  
**Tanszék/Intézet: Semilab Zrt.**

**Készítette: Dzsaber Sami**  
**3. éves Fizikus BSc hallgató**

**E-mail: dzsaber.sami@gmail.com**

## **Szilícium napelem minták kristályossági fokának vizsgálata Raman-spektroszkópiai módszerekkel**

### **A kutatási téma néhány soros bemutatása**

A mérések célja a napelemet alkotó szilícium szilárdtest réteg kémiai összetételének és morfológiájának meghatározása, a szilícium rezgési spektroszkópiájának mérésével. Az így kapott eredmények a napelemek hatásfokának fejlesztése szempontjából lényegesek.

### **A kutatóhely rövid bemutatása**

2011 nyarán, a Semilab Zrt. félévezető kutató laboratóriumában végeztem ipari célú kutató munkát, melynek célja vékony-film ( $\mu\text{-Si}$ ) napelemek optikai módszerrel történő karakterizálása a Si fázisarányának meghatározásával.

Kutatómunkámat az optikai osztálynál végeztem, melynek lényege a következő: Egy napelem gyár által küldött mintasorozatban kellett meghatároznom a mikrokristályos Szilícium ( $\mu\text{-Si}$ ) és az amorf Szilícium ( $\text{a-Si}$ ) fázisok arányát Raman-szórással. Így a napelemek hatásfokát befolyásoló morfológiai és anyagi jellemzők ismeretéhez juthatunk el.

A hosszú távú cél egy olyan Raman-szóráson alapuló optikai eljárás kidolgozása, mely rövid idő alatt megbízható információt szolgáltat a fent említett fázisarányról.

### **A kutatás történetének, tágabb kontextusának bemutatása**

Napjainkban egyre fontosabb szerep jut a roncsolásmentes mérési módszerek alkalmazásának, ezek egyik legfontosabb célja az ipari technológia folyamatainak irányítása, a termékek minőségellenőrzése és minőségbiztosítása.

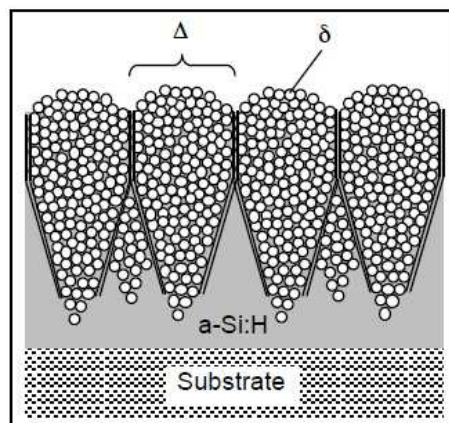
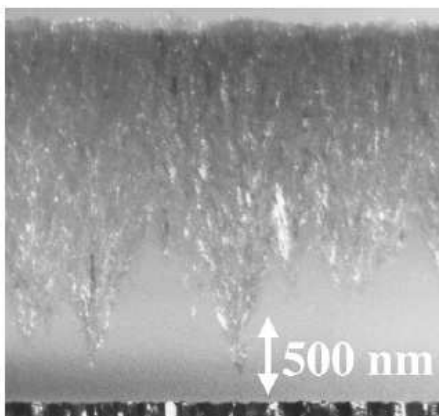
A számtalan optikai (látható-fény, IR és UV) roncsolásmentes mérési módszerek egyike a Raman-spektroszkópia melyet a következő pontban ismertetek.

A vékonyréteg napelemek ipari karakterizálásának szempontjából a Raman-spektroszkópia különösen hasznos a következő 3 ok miatt:

1- A mérés rendkívül rövid idő alatt elvégezhető (0,7-5 másodperc / minta), mely lehetőséget teremt a valós idejű mérések végrehajtásához, ez nyilvánvalóan iparilag fontos szempont.

2- A Raman-spektroszkópiában szilícium napelemek mérésére használt gerjesztés behatolási mélysége a mintában mikrométer nagyságrendű, ami pontosan egy vékonyréteg napelem karakterisztikus vastagsága, így a mérés szempontjából az összes gerjesztő foton szenvedhet Raman-szórást, és a napelem minden kémiai rétegéről ad információt.

3- A szilícium rendelkezik egy karakterisztikus Raman-móddal  $520\text{ cm}^{-1}$  Raman-shift érték körül, melynek nagysága és szélessége igen pontos és specifikus információt hordoz a szemcseméretéről és a kristályosság mértékéről. E módus vizsgálata tehát ideális a fent ismertetett fontos karakterizálás szempontjából.



1. kép Egy  $\mu\text{-Si}$  napelem cella transzmissziós elektronmikroszkópos keresztmetszete. A jobb oldali panel mutatja a struktúra szerkezetét sematikusán. A ZnO hordozón lévő amorf Szilícium egyenletesen szürke, ennek tetején látható a kúp alakú konglomerátumot ( $\Delta$ ) alkotó mikrokristályos Szilícium granulák ( $\delta$ ). [Dorz 2003]

A Raman-spektrum kiértékelése során kiszámolható a kristályos fázisnak a térfogat hányadosa. Ezt a mennyiséget nevezzük Raman kristályossági faktornak:

$$X_c = \frac{V_c}{V_{exp}} \quad [1]$$

ahol  $V_c$  a kristályos fázis térfogata és  $V_{exp}$  a teljes besugárzott térfogat.

## A kutatás célja, a megválaszolandó kérdések

A fosszilis energiahordozók véges mennyisége, és felhasználása által okozott környezeti károk miatt, a mai modern technológiában egyre jobban előtérbe kerül a megújuló energiahordozók szerepe, köztük is kiemelkedő fontosságú a napenergia.

A napelem egyszerűsített működési elve a következő: a napelem cellában lévő félvezetőben elnyelt foton elektron-lyuk párokat kelt (fotoeffektus). A félvezetőre kontaktusokat helyezve ezek a töltéshordozók az előfeszített tér hatására elmozdulnak az elektródák irányába, melyeket elérve hasznos árammá alakul.

Adódik a kérdés: mitől függ, hogy a töltéshordozó eléri-e az elektródát? Ha az elektron-lyuk párok adott része rekombinálódik mielőtt elérnék az elektródát, akkor ez nem hasznosítható az áram szempontjából. A napelem hatásfokát jellemző lényeges paraméter tehát a fény által keltett töltéshordozók szabad úthossza (a rekombinációig megtett átlagos hossz). Fontos tehát olyan félvezetőanyagot választani, amiben a szabad úthossz minél nagyobb.

A Si alapú napelemek felhasználásával kapcsolatosan a következő probléma merül fel. A Si egykristályból (c-Si) álló napelemben közismert, hogy a szabad úthossza nagy, ám ilyen napelemek gyártás meglehetősen drága és időigényes a mai technológiával.

Ha a Si amorfos fázisban (a-Si) fordul elő a napelemben, akkor ennek a szabad úthossza jóval kisebb, így az ilyen szilíciumra alapozott napelem hatásfoka jóval rosszabb az c-Si napeleménél, viszont ennek előállítására jóval olcsóbb is. Így adódik a kérdés, azaz előállítható-e olyan, szilíciumból készült napelem melynek hatásfoka elfogadható, és gazdaságilag is előnyös. A kérdésre a válasz igen: amennyiben a napelem cella félvezetőanyaga tartalmaz egyszerre mikrokristályos Szilíciumot ( $\mu\text{-Si}$ ) és amorf Szilíciumot is (a-Si), így hatásfoka széles tartományban hangolható a célnak megfelelően.

## Módszerek

### Elméleti bevezető:

A kristályos szerkezetek meghatározó tulajdonsága az ún. fonon: ez az anyag atomjainak az egyensúlyi helyzet körül végzett kollektív rezgését (azaz a normál rezgéseket, vagy normál módusokat) írja le. A rezgés frekvenciája adott módusra állandó az anyagban, a különböző atomok rezgési fázisa tér el. Ennek matematikai alakja:

$$Q_j = A_j e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega_j t)} \quad [2]$$

ahol  $Q_j$  egy atom kitérése az egyensúlyi helyzetből (normál koordináta),  $A_j$  annak amplitúdója és  $i$  a képzetes egység,  $q$  a hullámszám vektor.

### A Raman-szórás klasszikus tárgyalása

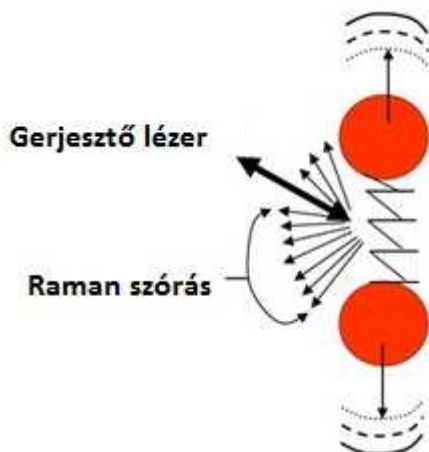
Ismeretes, hogy ha egy dielektrikumot (vagy félvezetőt) elektromos térbe helyezünk, akkor lokálisan indukálódik egy dipólmomentum melynek nagysága gyenge elektromos tér esetén a térrel lineáris:

$$(\vec{p})_j = \sum_i \alpha_{ij} E_i \rightarrow \vec{p} = \alpha \vec{E} \quad [3]$$

ahol  $\alpha$  jelöli a polarizálhatósági tenzort (mátrix), itt jegyezzük meg, hogy ez egy molekula esetén függ az atomok távolságától.

A továbbiakban vegyünk egy egyszerű két atomos molekulát mely  $\omega_j$  körfrekvenciával rezeg egyensúlyi helyzetéhez képest [2], és a térerősséget egy gerjesztő LASER elektromos térerő komponense adja:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega_i t)} \quad [4]$$



2.kép Rezgő dipólis kölcsönhatása a külső gerjesztő elektromos térrel.

mivel a polarizálhatóság függ az atomok távolságától, ezért a polarizálhatósági tenzor sorbafejthető

, $Q_k$  normálkoordináták szerint mátrixos jelölésben  $\alpha = (\alpha)_o + \alpha_d Q_k$  [5]

ahol:  $\alpha_d$  az ún. Raman tenzor,  $\alpha_o$  A Rayleigh tenzor

behelyettesítve [3]-ba [2],[4],[5] alakokat és felhasználva a koszinuszok szorzatára vonatkozó addíciós

tételt  $2\cos(x)\cos(y) = \cos(x-y) - \cos(x+y)$  adódik:

$$\vec{p} = \vec{p}(\omega_i) + \vec{p}(\omega_i - \omega_j) + \vec{p}(\omega_i + \omega_j) \quad [6]$$

tehát megjelent a gerjesztés és a sajátrezgés frekvenciáinak a különbségi és összegi frekvenciával rezgő dipól tag!

adott frekvenciával rezgő dipól ugyanolyan frekvenciájú elektromágneses sugárzást bocsájt ki, melynek teljesítménye:

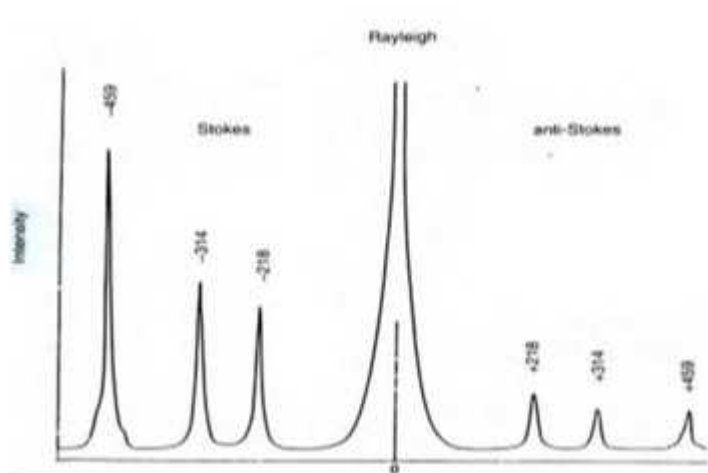
$$I(\omega, \alpha, \vec{E}) = \sigma \omega^4 (\alpha \vec{E})^2$$

A [6] képletben szereplő első tag a Rayleigh-sugárzás, második két tag Raman-sugárzás ( Stokes és anti-Stokes). Általában a Rayleigh-sugárzás intenzitása 5-7 nagyságrenddel nagyobb, mint a Raman-szórás. A Raman-spektroszkópiában használt egység az ún. Raman-shift:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_{raman}} - \frac{1}{\lambda_{gerjesztés}}$$

ahol  $\lambda$  a hullámhosszt jelöl. A Raman-eltolás mértékegysége az ún. hullámszám:  $\text{cm}^{-1}$

Egy sematikus Raman spektrumot ábrázol az alábbi kép:



3. kép CCl<sub>4</sub> Raman spektruma Vegyük észre a 0 $\text{cm}^{-1}$  Raman shiftnél lévő igen intenzív Rayleigh sugárzást és az körül szimmetrikusan elhelyezkedő Stokes ill. Anti-Stokes Raman vonalakat, melyek csak intenzitásukban különböznek. [Kit Umbach]

## Raman-kristályossági faktor

Korábban bevezettük a Raman-kristályossági faktor fogalmát

$$X_c = \frac{V_c}{V_{exp}}$$

ahol  $V_{exp} = V_c + V_a$  ( $V_c$  és  $V_a$  a kristályos és amorf fázisok térfogata). Az ezekhez tartozó Raman-szórás intenzitása arányos a térfogattal és a hatáskeresztmetszettel.

$$I_a = V_a S_a$$

$$I_c = V_c S_c$$

ahol  $S_a$  és  $S_c$  az adott fázishoz tartozó integrált hatáskeresztmetszet. Ezeket behelyettesítve [1] -be adódik:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + yI_a}$$

ahol  $y$  az  $S_c$  és  $S_a$  hányadosa. ennek értéke körül máig forognak viták: [Tsu 1982]  $y = 0,88$ , [Bustarret 1988]  $y = 0,5$ , [Dorz 2003]  $y = 1,7-1,8$

annyi biztos, hogy  $y$  gerjesztő frekvencia és granulátum mért függvénye [Bustarret 1988].

Ezek kiküszöbölésére önkényesen  $y = 1$  -nek választjuk. Ezt a választásunkat az indokolja, hogy a közvetlen célunk nem a valódi kristályossági hányados meghatározása, hanem egy olyan egzakt módszer kidolgozása melyben egy napelem hatásfokát befolyásoló tényező egyértelműen meghatározható egy mért eredményből (a valódi és a mért kristályossági faktor közt egyértelmű megfeleltetés van)

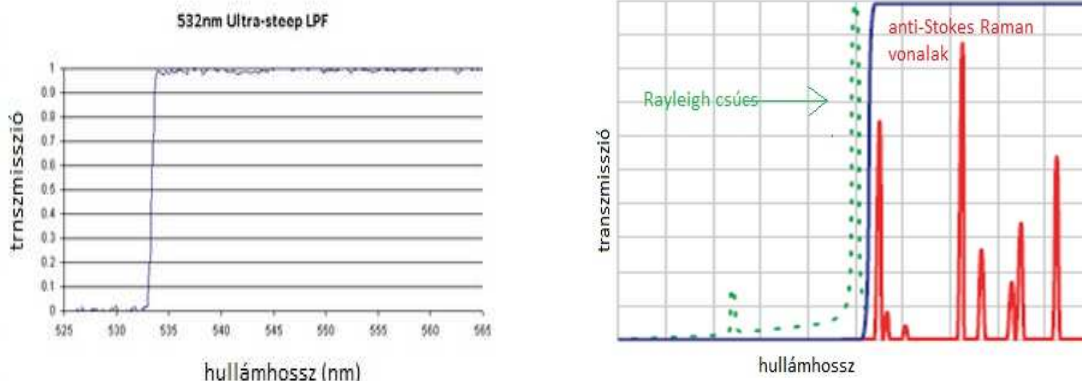
## Kísérleti berendezés:

### Gerjesztés:

A mérésekhez használt lézer, egy 532 nm-s (zöld) félvezető diódalézer.  
Teljesítmény: változtatható (< 10mW a mintán)

### Fénygyűjtés

Raman-spektroszkópia egyik legfontosabb eleme, hogy hogyan szabaduljunk meg a Rayleigh-sugárzástól. A Rayleigh-sugárzás 5-7 nagyságrenddel nagyobb, mint a Raman-sugárzás melynek detektálásához igen érzékeny detektorok szükségesek (PMT, CCD), ez azt jelenti, hogy a Rayleigh-sugárzás telítésbe vinné a detektort.  
Az optikai szűrés elvi vázlatát a 4. képen mutatom.



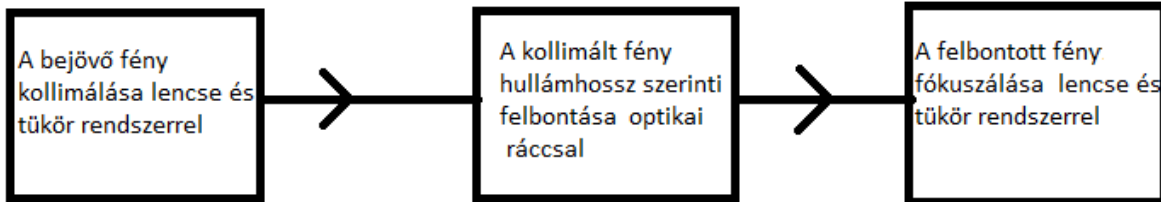
4.kép baloldal: long-pass szűrő transzmissziós görbéje, jobboldalon a szűrő hatása a spektrumon: kék transzmissziós görbe, a szaggatott zöld vonalakat a szűrő OD7 -el elnyomja

A mérési elrendezés felépítése a következő. A mintát gerjesztő lézer fénye egy 45° d ölésszögű tükrön fúrt lyukon keresztül esik a mintára. A minta egy gyűjtő objektív lencse fókuszában helyezkedik el, ami a mintáról minden irányban egyenletesen (izotrópan) szóródó Rayleigh és Raman fényt kollimálja (párhuzamosítja). Ezt a fényt a tükrör a spektrográf felé továbbítja. A fény útjába egy ún. "long-pass" Raman-szűrőt helyezünk, ami a Rayleigh fényt igen hatékonyan (OD7 azaz  $10^7$ -es elnyomás) kiszűri, viszont a Stokes-Raman vonalakat igen jól (a transzmisszió 98 %) átengedi.

## Spektrográf

Ahhoz, hogy a Raman-jelet mérni tudjuk, szükség van a jel hullámhossz szerinti felbontására. A méréseknél használt spektrográf, egy optikai rács segítségével bontja fel a bejövő fényt a komponensek hullámhossza szerint (diszperzív felbontás).

A spektrográf sematikus elrendezése a következő:



5.kép a spektrográf sematikus felépítése, hullámhossz szerinti felbontást az "optical grating" (optikai rács), végzi, ezután fókuszáló tükör minden hullámhosszat (spektrális komponens) a CCD különböző pixel oszlopára fókuszál

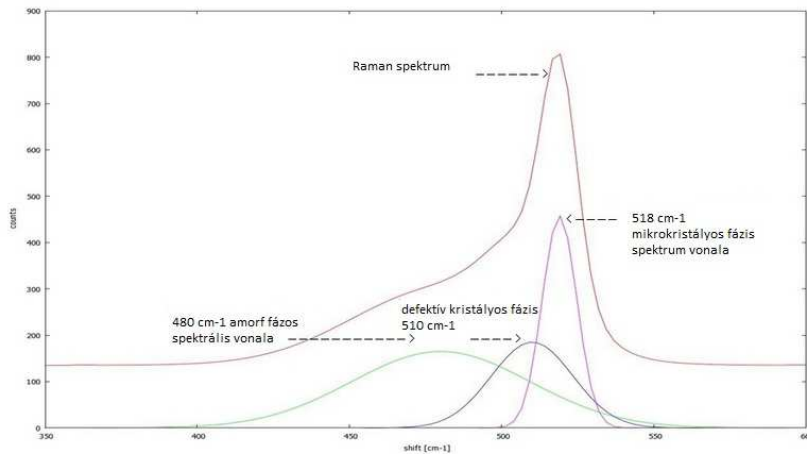
## Eddigi eredmények

### Vékonyréteg napelem Raman-spektrum

A Raman-spektrum 3 spektrális komponensből áll, így illeszthetünk egy Gauss görbét minden egyes "csúcsához".

- A keskeny csúcs, mely  $520 \text{ cm}^{-1}$  -nél látható, tartozik a kristályos Szilícium (c-Si) TO módusához (Transzverzális Optikai) ennek jellegzetes félértékszélessége  $10 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .
- A közepesen széles csúcs, amely  $510 \text{ cm}^{-1}$  -nél látható, tartozik olyan kristályos granulákhoz, melyek átmérője kisebb  $10 \text{ nm}$ , vagy a Szilícium ún. Wurzite fázisához (a [6] ábrán defektív kristályos fázis). Ennek jellegzetes félérték szélessége  $26 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$
- A kiemelkedően széles csúcs  $481 \text{ cm}^{-1}$  nél az amorf Szilícium fázis (a-Si:H) TO módusához tartozik, ennek jellegzetes félértékszélessége  $53 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$

$\mu\text{c-Si}$  Napelem Raman spektrumát mutatja az alábbi ábra:



6.kép Piros: Vékonyréteg napelem jellegzetes Raman- spektruma, mely 3 spektrál komponens összegeként áll elő (lila, zöld és kék)

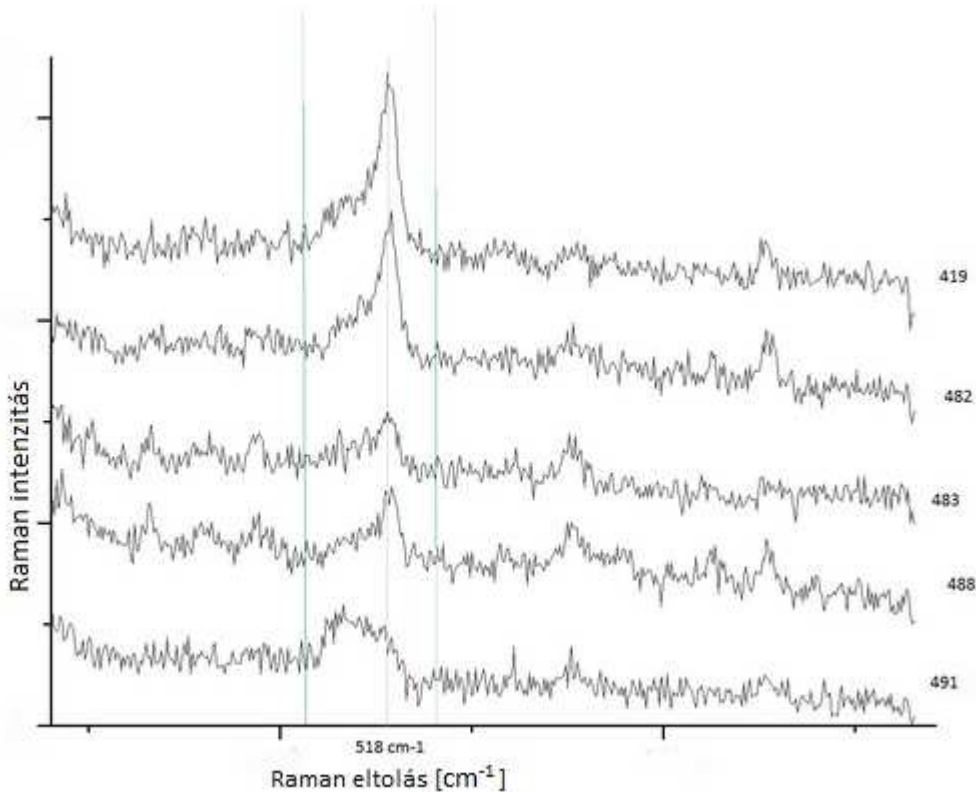
a Raman kristályossági faktor meghatározásához az [5] összefüggést használjuk mely  $y=1$  helyettesítéssel a

$$R_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}}$$

következő alakot veszi fel:

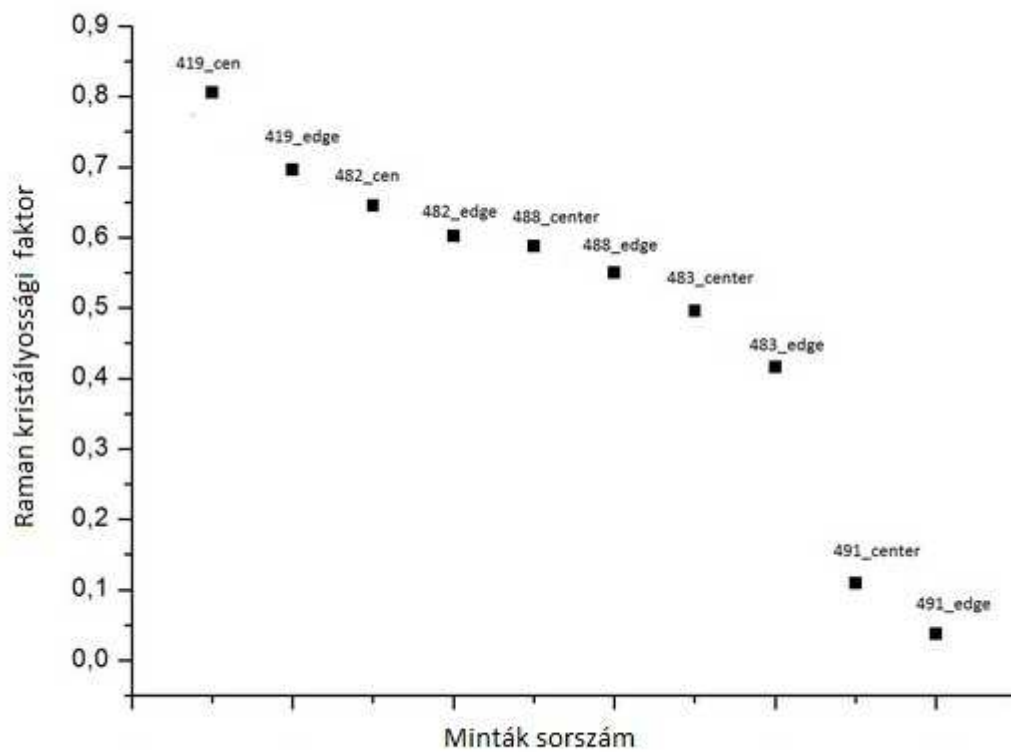
Ahol  $I_{520}$ ,  $I_{510}$ ,  $I_{480}$  a megfelelő Gauss görbék alatti terület mértéke.

A következő mintasorozaton jól látható a spektrális különbségek a Raman kristályossági faktor függvényében.



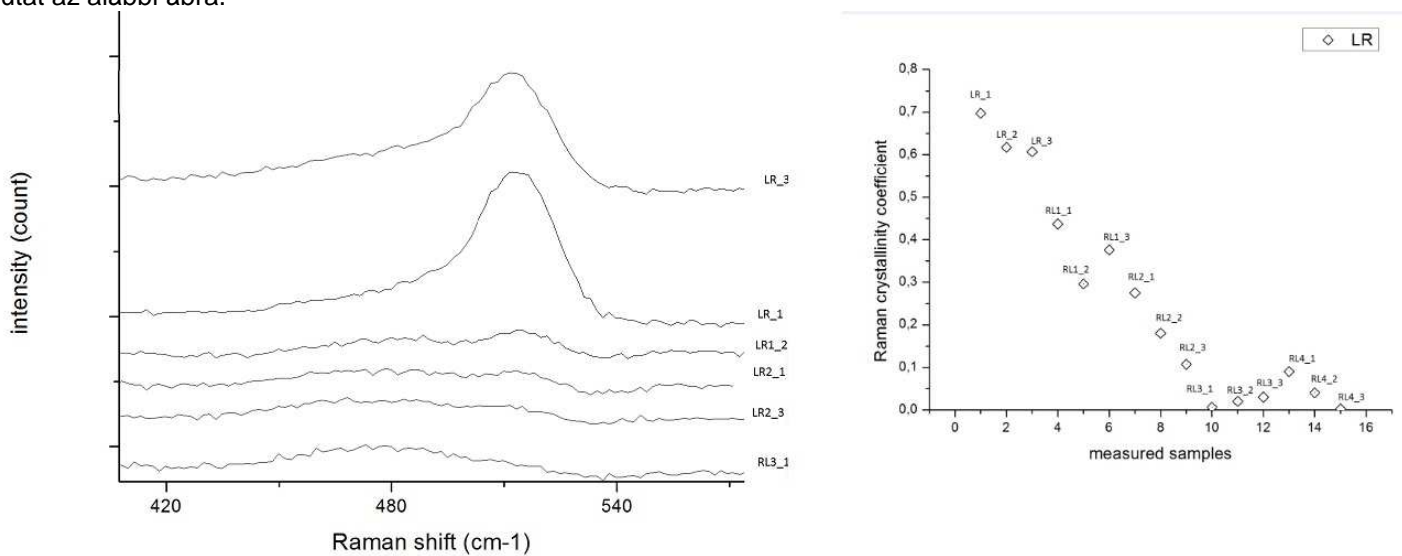
7.kép Különböző kristályossági faktorú minták Raman spektruma. A spektrumok melletti számok különböző minta sorszámot jelentenek

Az ábrán jól látható, hogyan alakul a Raman-spektrum a kristályossági faktor változásával. A minták kristályossági faktorát a mért adatokból következtetve:



8.kép a 7. ábrán lévő napelem mintasor intrinsic réteg közepén és szélén mért Raman kristályossági faktor. Megjegyezzük, hogy a kristályossági faktor a minta szélén átlagosan 10% -al kisebb, mint közepén

Egy *Sunprime* napelemekből álló minta sorozaton mért spektrum és számított kristályossági együtthatót mutat az alábbi ábra.



9. ábra baloldal: *Sunprime* mintasorozat különböző spektrumok, és a mért kristályossági faktor

## Összefoglalás

Tanulmányomban megmutattam a Raman-szórás klasszikus fizikai alapjait, majd ismertettem a vékonyréteg szilícium napelemeknél használt Raman kristályossági faktor fogalmát és hogy mi a kapcsolata a valódi kristályossági faktorial és egyes Raman-módusok intenzitásával.

Továbbá megmutattam, hogy milyen kísérleti berendezés szükséges egy látható-fény Raman-spektrum felvételéhez, illetve ismertettem spektrum kiértékelésének módszerét.

Végezetül az eddig elmondottakat megmutattam két szilícium napelem minta sorozaton.

Dolgozatom célja az volt, hogy megismertessem egy, a napelemek fejlesztésében és gyártásában alkalmazható analitikai módszer, mely Magyarországon elsőként a *Semilab* Zrt. fejlesztett ki ipari célokra, és ennek a fejlesztésnek részese lehettem szakmai gyakorlat keretében.

## Konklúzió

A napelemek fejlesztésében és gyártásban igen fontos szerepe jut a Raman-spektroszkópiának. Ebben a tanulmányban megmutattam, hogyan lehet egy mikrokristályos szilícium napelem kémiai összetételéről kvantitatív információkat meghatározni Raman-spektrum mérésével. Mindez igen érzékeny detektorok, optikai elemek alkalmazást és gondosan megtervezett optikai mérőberendezés összeállítását követel meg, mely az utóbbi két évtized technikai fejlődése az elektronika és optika területén tett lehetővé.

## Saját publikációk, hivatkozások, linkgyűjtemény

Kapcsolódó saját publikációk listája.

Linkgyűjtemény.

[http://www.google.hu/imgres?um=1&hl=hu&sa=N&biw=1639&bih=800&tbn=isch&tbnid=hNpchRtfARLDE M:&imgrefurl=http://www.iridian.ca/products/details.php%3FintSearchCategoryID%3D11%26intProductID%3D224&docid=AK\\_e7aUbVcovkM&imgurl=http://www.iridian.ca/images/products/product\\_graphs/large/LPF532.jpg&w=578&h=387&ei=QAGLT4ibPILÉswaqhamrCw&zoom=1&iact=hc&vpx=596&vpy=161&dur=332&hovh=138&hovw=206&tx=120&ty=81&sig=112196859519189596921&page=1&tbnh=122&tbnw=182&start=0&ndsp=30&ved=1t:429,r:2,s:0,i:69](http://www.google.hu/imgres?um=1&hl=hu&sa=N&biw=1639&bih=800&tbn=isch&tbnid=hNpchRtfARLDE M:&imgrefurl=http://www.iridian.ca/products/details.php%3FintSearchCategoryID%3D11%26intProductID%3D224&docid=AK_e7aUbVcovkM&imgurl=http://www.iridian.ca/images/products/product_graphs/large/LPF532.jpg&w=578&h=387&ei=QAGLT4ibPILÉswaqhamrCw&zoom=1&iact=hc&vpx=596&vpy=161&dur=332&hovh=138&hovw=206&tx=120&ty=81&sig=112196859519189596921&page=1&tbnh=122&tbnw=182&start=0&ndsp=30&ved=1t:429,r:2,s:0,i:69)

Kit Umbach: [http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/Raman\\_Scattering.pdf](http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/Raman_Scattering.pdf)

## Hivatkozások listája.

**Corine Dorz** [2003] Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances doktori értekezéslet

**Ian R. Lewis; Howell Edwards** [2001]: Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line

**Arvind Victor Shah** [2010] Thin-film Silicon: Photovoltaics and Large-area Electronics