

Polikristályos szilícium szalagok vizsgálata

VANKÓ PÉTER

BME Elektronikus Eszközök Tanszéke

ÖSSZEFOGLALÁS

A napenergia gazdaságos felhasználásához a mikroelektronikában felhasznált egykristályoknál sokkal olcsóbb félvezetőkre van szükség. A szerző áttekinti a fotocella-alapanyagokkal szemben támasztott követelményeket és bemutat néhány gazdaságos polyszilícium-előállítási módszert. Kiemeli a szemcsatárók szerepét a fotocella határfokát befolyásoló tényezők közül és ismerteti TEM és SEM-EBIC módszerekkel S-WEB szilícium szalagokon végzett vizsgálatainak néhány eredményét.

Bevezetés

Világszerte jelentős kutató- és fejlesztőmunka folyik a napenergia közvetlen elektromos energiává alakításának gazdaságos megoldására. A napenergia felhasználására a - nem is olyan távoli - jövőben nem elsősorban az egyéb energiahordozók kimerülése miatt kényszerül rá az emberiség, hanem mert a hagyományos energiahordozók (beleértve az atomenergiát is) már ma is az elviselhetőség határáig terhelik a környezetet. Gondoljunk a savas esőkre, a gigantikus víztárolók kiszámíthatatlan hatásaira, az atomszemét, a rádióaktív hulladék elhelyezésének megoldatlanságára. Ez a végzetessé váló környezetkárosító folyamat fékezhető az energiafelhasználás mérséklésével, energiatakarékos berendezések és eljárások kifejlesztésével (ebben nagy szerepe van a mikroelektronikának) és a környezetbarát szemléletmód elterjedésével. Szerencsére az energiafelhasználás üteme nem nő olyan mértékben, mint ahogyan azt korábban feltételezték, de a szennyezőanyag kibocsátás mai szintje sem tartható fenn sokáig, így mindenképpen szükség van "új" energiaforrások használatba vételére. A lehetőségek közül kiemelkedik a napenergia, hiszen forrása kimeríthetetlen és teljesen környezetsemleges.

A napenergia felhasználásának gyors elterjedését ma még elsősorban az gátolja, hogy az így előállított elektromos energia túlzottan drága a jelenlegi energiaárakhoz képest. Így ma még csak olyan helyeken gazdaságos nagybani felhasználása, ahová másképp egyáltalán nem, vagy csak nagyon költségesen vezethető energia (ürkutatás, magányos települések, kutatóállomások, sivatagi öntözőberendezések, stb.). Kaliforniában működik már 10 MW teljesítményű kísérleti erőmű is [1].

Emellett nehézséget jelent, hogy a nagy naperőművek telepítésére alkalmas éghajlaton (pl. Szahara) elsősorban fejlődő országok helyezkednek el, ahol nincsenek meg a feltételei az ilyen jellegű beruházásoknak. A politikai nehézségek mellett az energia



VANKÓ PÉTER

1984-ben végzett a Budapesti Műszaki Egyetem elektronikai technológia szakán. Azóta tudományos ösztöndíjként, majd tudományos munkatársként a BME Elektronikus Eszközök Tanszékén dolgozik. 1987/88-ban DAAD ösztöndíjjal 10 hónapot a Hamburg-Harburgi Műszaki Egyetemen töltött, ahol szem-csehatárok elektronmikroszkopos vizsgálatával foglalkozott. HTE tag.

tárolását és szállítását kell még megoldani - közbülső energiahordozóként elsősorban folyékony hidrogén jöhet számításba.

Napelem alapanyagok

A/ Az alapanyag kiválasztásának szempontjai

A naperőmű lelke a félvezető fotocella: a beérkező fotonok energiája itt alakul át elektromos energiává. Az átalakítás határfoka függ:

- A félvezető anyag megválasztásától. A napfény spektrumához ~1,4 eV tiltott sáv szélességű félvezető az ideális (elvi maximális határfok ~28-30%). Különböző tiltott sáv szélességű rétegekből megfelelően felépített cella határfoka ennél jóval magasabb lehet (kb. 50-60% maximálisan).

- A félvezető hibastruktúrájától. Drasztikusan rontja a határfokot, ha a kisebbségi töltéshordozók élettartama csökken.

- Az alkalmazott technológiától, így az adalékkoncentrációktól, a felület kialakításától (barázdák, k /4 réteg), a fémezés optimalizálásától.

A fényerősségtől. Erősebb (koncentrált) megvilágítással a határfok nő - ekkor viszont a melegedés miatt gondoskodni kell a fotocella hűtéséről.

A modulok határfoka a különböző veszteségek miatt a cellák határfokánál kb. 2 %-kal kisebb.

A megfelelő alapanyag kiválasztásánál ugyanakkor más tényezőket is figyelembe kell venni. A szilícium 1,1 eV tiltott sáv szélességgel és 24 % félempirikus maximális határfokkal nem ideális fotocella-alapanyag, mégis, tömeges felhasználás esetén, mellette szól, hogy elterjedt, a környezetre teljesen ártalmatlan és technológiája sokkal fejlettebb más félvezetőkénel. De még a viszonylag olcsó szilícium esetében is, egykristályos alapanyagot felhasználva, amivel az ideális

hatásfok megközelíthető (21-22 %), az alapanyag ára a teljes beruházási költségnek kb. 40 %-a [1], [2]

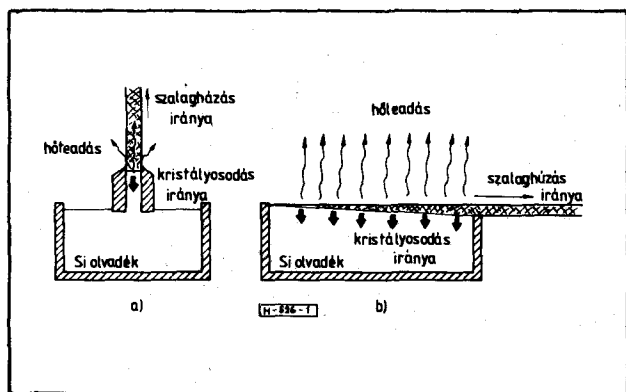
Az egykristályos szilícium szelet magas árát a félvezető tisztaságú szilícium előállításának és az egykristály húzásnak a hatalmas energiaigénye, valamint a szeletelés költsége és kb. 50 %-os anyagvesztése okozzák. A napelem kutatások jelentős része ezeknek a költségeknek a (részleges) kiküszöbölését tűzi ki célul. Az alapanyag ára így jóval kisebb lehet, de ugyanakkor a hatásfok drasztikusan csökken és így nem térül meg a technológia és a telepítés (modulok, DC/AC átalakítók, stb.) költsége. 10 %-nál kisebb modulhatásfokkal már semmiképp se lehet egy rendszer gazdaságos. Így tehát a kutatások célja olyan olcsó (polikristályos vagy amorf Si) alapanyag előállítása, melyből az egykristályos cella hatásfokát megközelítő hatásfokú cella készíthető.

B/ Polikristályos szilícium fotocella-alapanyagok

Az amorf szilícium fotocellák fejlesztése lelassult, mert stabilitásuk nehezen biztosítható: fotonok hatására degenerálódnak (Staebler-Wronski effektus) és ez, bár a folyamat hőkezeléssel visszafordítható, nehezíti alkalmazásukat.

Poliszilícium cellák előállítására egyrészt olcsó poliszilícium öntecseket használnak. Ehhez vegyi tisztaságú szilícium olvadékot öntenek grafit tégelybe, ahol azt nagyon lassan hűlni hagyják. Így a félvezető tisztaságú szilícium előállításának és az egykristály húzásának költségeit (nagy energiaigényét) lehet megtakarítani. A keletkező poliszilícium a lassú kristályosodás következtében nagy szemcseméretű, viszont a magas szennyezőtartalom miatt oxid és karbid precipitátumokat tartalmaz.

A fejlesztés másik jelentős irányzata poliszilícium szalagok előállítása, melyek közvetlenül, szeletelés nélkül felhasználhatók fotocellák előállítására. Ezeknél a módszereknél a sokkal gyorsabb kristályosodás miatt az előzőnél tisztább kiinduló anyagra (szilícium olvadékra) van szükség, viszont a gyorsaság és a szeletelés elmaradása nagy előny.



1. ábra. Függőleges (a) és vízszintes (b) poliszilícium szalagnövesztés

Az olvadékból függőlegesen húzott szalagoknál (EFG, Dendritic WEB, stb.) a kristályosodási front a húzási iránnyal (a szalag felületével) párhuzamosan halad (1.a ábra), így a hőtranszport - itt elsősorban hővezetés - és a kristályosodás kis felületen, aránylag lassan történik (<5 cm/perc). A keletkező szemcsék orientáltak és aránylag nagyok. A módszer hátránya, hogy a húzási sebesség kicsi, a hőleadás és a kristályosodás nagyon nehezen kontrollálható.

Vízszintes húzásnál (LASS, RAFT, S-WEB, stb.) a kristályosodás iránya a húzási iránnyal közel 90°-os szöget zár be (1.b ábra), így a kristályosodás nagy felületen történik, a hőtranszport - elsősorban hőszugárzás - jól kontrollálható és a húzás sebessége sokkal nagyobb lehet (>50 cm/perc). A húzás stabilitását különböző hordozók segíthetik. A Siemens AG. által kifejlesztett S-WEB technikában az olvadék felett egy hajlékony grafit hálósövetet húznak el. Ekkor a kristályosodás a szilíciumnál nagyobb abszorpciós állandójú grafiton kezdődik el és így terjed ki a teljes felületre, majd az egész szalagra. Ezáltal a szalag szélessége és vastagsága hosszútávon stabilizált, kis változásokra nem érzékeny és így 1 m/perc húzási sebesség is elérhető [3].

Szemcsehatárok szerepe és vizsgálata

A/ Szemcsehatárok szerepe

A polikristályos alapanyagból készült celláknak az egykristályos cellákkal elért eredményektől elmaradó hatásfokát elsősorban a szemcsehatárok jelenlétével magyarázhatjuk. A szemcsehatárok, mint rekombinációs centrumok, csökkenthetik a kisebbségi töltéshordozók élettartamát, és az, mint láttuk, a cella hatásfokának jelentős csökkenését okozhatja. Másrészt a szemcsehatárok a felületi állapotosságuktól függő nagyságú barriert alkothatnak és ezzel a fotocella soros ellenállását növelhetik, ami a munkapont eltolódása miatt szintén komoly hatásfok-csökkenést okozhat. Ezen kívül a szemcsehatárok, illetve a szemcsehatárok által okozott mechanikai feszültségek diszlokációk forrásai lehetnek, melyek szintén a kisebbségi töltéshordozók élettartamát és így a hatásfokot csökkentik.

Ugyanakkor nem minden szemcsehatár okoz ilyen hatásokat. Több tényező is befolyásolhatja, hogy egy szemcsehatár elektromosan mennyire aktív, és így esetleg a kristálynövesztés körülményeinek megváltoztatásával vagy utólagos passzíválással hátrányos hatásai csökkenthetők. Erősen befolyásolja a szemcsehatárok jellegét, hogy a két szemcse atomjai hogyan illeszkednek egymáshoz. Néhány, ún. koherens szemcsehatár semmilyen elektromos hatást nem mutat, és így a fotocella működését sem befolyásolja. Szilícium esetében ilyen például az 111 kristálytani síkban elhelyezkedő ikerszemcse határ, ahol az 111 atomrétegek teljesen sértetlenek, csupán sorrendjük változik meg.

Más szemcsehatárok esetében viszont az atomok nem illeszkednek ilyen tökéletesen, és a szemcsehatár mentén nagy - a félvezető tiltott sávjába eső - energia-állapot-sűrűség jön létre, azaz a szemcsehatár elektromosan aktívá válik. Ezen kívül a szemcsehatár energetikailag kedvező lehet a félvezetőben lévő szennyező atomok megkötésére, valamint diszlokációk és kisebb precipitátumok kialakulásához, melyek szintén elektromos aktivitásukat növelhetik [4], [5].

A kialakuló szemcsestruktúra a kristálynövesztés körülményeitől függ, de jól kontrolálható növesztési eljárásoknál bizonyos mértékig befolyásolható (szemcseméret, mechanikai feszültségek, bizonyos fokú orientáltság, stb.). A szemcsehatárok elektromos aktivitása passzíválással (pl. hidrogén) csökkenthető. Ezen kívül fontos, hogy a fotocella kialakításánál alkalmazott technológia megtervezésekor az alapanyag tulajdonságait figyelembe vegyék, hogy ezzel a folyamatindukált hibák kialakulását minimalizálják [6].

B/ Szemcsehatárok vizsgálata

A szemcsehatárok szerkezetét, elektromos tulajdonságait legjobban külön erre a célra növesztett bikristályokon lehet vizsgálni. Ezeket az egyetlen szemcsehatárt tartalmazó kristályokat a Czochralski-módszerhez hasonlóan növesztik, de két egymáshoz képest megfelelően elhelyezett és orientált indító kristályt merítenek az olvadékba. A szemcsehatár elektromos tulajdonságait a rajta átfolyó áram I-V karakterisztikájának felvételével lehet vizsgálni, a szemcsehatáron és közvetlen környezetében lévő hibahelyeket pedig DLTS módszerrel lehet feltérképezni, ahol a módszerhez szükséges barrier maga a szemcsehatár. Ezekre a kristályokon az elektronmikroszkópiához szükséges mintapreparáció is könnyebben elvégezhető.

Ugyanakkor ha egy adott polikristály szemcsestruktúrájának, szemcsehatárainak vizsgálata a cél, akkor, kivéve a nagyon nagy szemcséket tartalmazó anyagot, nem lehetséges egyes szemcsehatárokat külön-külön megvizsgálni. Ebben az esetben transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és pásztázó elektronmikroszkóp - elektronsugár által indukált áram (SEM-EBIC) módszer együttes alkalmazásával lehet az anyag geometriai és elektromos szerkezetét megismerni (például: [7]).

A TEM módszerrel a diffrakciós leképezések (reciprok rács, Kikuchi-vonalak) és az elhajlási (diffrakciós) kontraszt együttes felhasználásával megállapítható

- a szemcsék orientációja,
- a szemcsehatárok eloszlása a mintában,
- szemcsehatárok geometriai felépítése, tehát az őket alkotó szemcsék relatív orientációja, a szemcsehatár síkjának ill. síkjainak kristálytani indexei, a tördelt (nem egy síkban fekvő) szemcsehatárok geometriája és a különböző

szemcsehatárok találkozási vonalainak felépítése,

- a szemcsehatárok síkjában és az azon kívül elhelyezkedő diszlokációk száma és jellege,
- a szemcsehatárokon vagy máshol kialakult precipitátumok léte és nagyobb precipitátumok kristályszerkezete,
- a szemcsehatárok, diszlokációk, precipitátumok által keltett deformáció jelenléte és eloszlása.

Nagyfelbontású elektronmikroszkóppal (HREM) a szemcsehatárok atomos felépítése (az atomsíkok illeszkedése, a szemcsehatár néhány atomréteg nagyságrendű töredezettsége és disszociációja stb.) is megismerhető (például [8]).

A SEM-EBIC módszerrel viszont információ nyerhető

- a szemcsehatárok elektromos aktivitásáról,
- a különböző aktivitású szemcsehatárok eloszlásáról (egy a TEM-mintánál jóval nagyobb mintafelületen),
- a szemcsék diszlokációsűrűségéről,
- a kristály különböző részeiben a kisebbségi töltéshordozók élettartamáról.

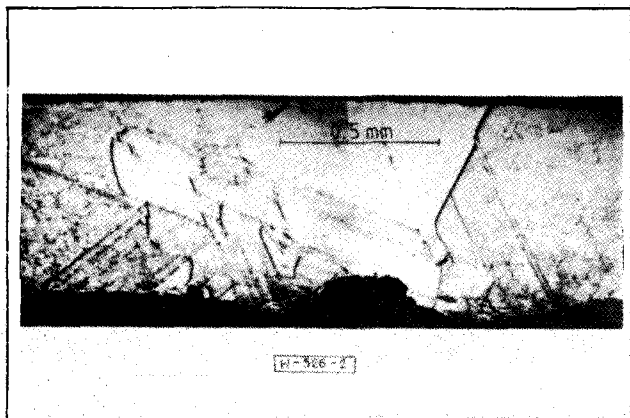
(A SEM-EBIC módszerben a monitoron az elektronsugár által indukált áram felületi eloszlása jelenik meg és így a rekombinációs centrumok sötét kontraszttal láthatóvá válnak).

A két vizsgálat összevetését nehezíti, hogy más-más mintakészítés szükséges hozzájuk (a SEM-EBIC minta lényegében egy, a kristály polírozott felületén vákuumgőzöléssel létrehozott Schottky-dióda, míg a TEM minta egy csiszolással, polírozással, ionsugaras marással közepén 20-200 nm-ig elvékonyított néhány mm nagyságú kristálydarab), így egyazon részletről igen nehéz mindkét módszerrel felvételt készíteni. De a két módszerrel nyert eredmény ennek hiányában is összevethető és korrelálható.

A szerző a fentebb már ismertetett S-WEB fotocella-alapanyag szalagszilícium szemcsehatár struktúráját vizsgálta ezzel a két módszerrel. Ez az anyag érdekes átmenet a hordozó nélkül húzott szalagok és az összefüggő hordozóval növesztett szalagok között. Előbbieknél a kristályosodás iránya a szalag felületével párhuzamos, utóbbiaknál (közel) merőleges. Az S-WEB anyagban a kristályosodási magként is működő grafit hálószerkezet miatt a kristályosodási folyamat sokkal bonyolultabb, hiszen a kristályosodási frontok több irányból, a grafit szálakról indulnak és a hálószerkezet közepén találkoznak. Ennek ellenére, mint ahogy az a következőkben látható, a kristály szemcsestruktúrája aránylag egyszerű, zömében nagyobb szemcsékből áll és a szemcsehatár szerkezetet nagyon nagy részben ikerszemcse határok és ikerlamellák uralják [9].

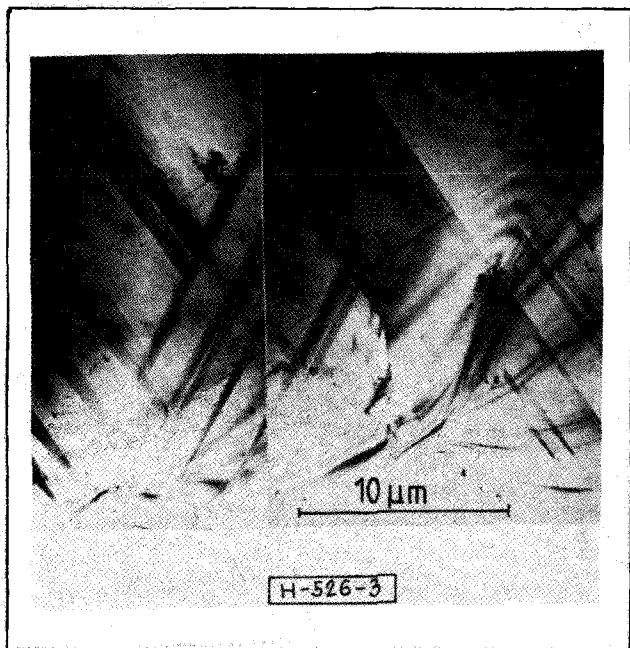
A SEM-EBIC minták különböző polírozott metszeten Al ill. Ti-Au gőzöléssel készültek. A TEM minták (részben a szalag felületével párhuzamos minták, részben több szalag összeragasztásából készült met-

szetek) csiszolás, kétoldali polírozás és ionsugaras vékonyítás után kerültek vizsgálatra. A SEM-EBIC felvételek 20-30 kV-os, a TEM felvételek 120 kV-os gyorsítófeszültségű készültek.



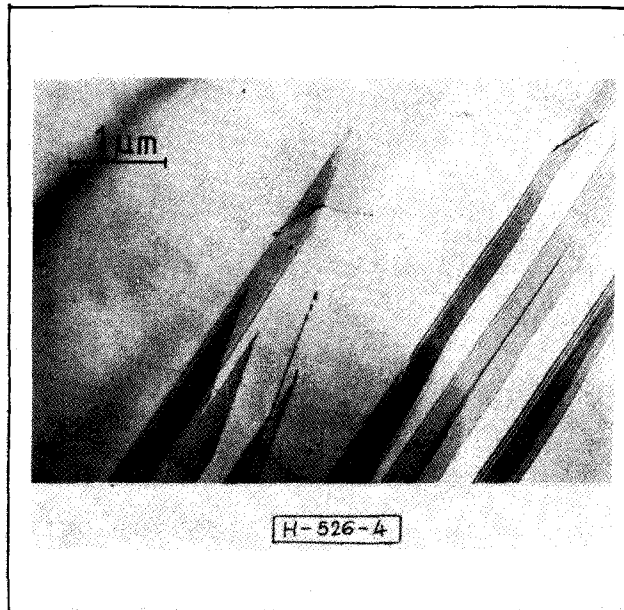
2. ábra. Jellegzetes EBIC-kontraszt kép S-WEB szalagszilícium metszetén

A 2. ábrán egy tipikus SEM-EBIC felvétel látható. A metszet felső, simább pereme a szalag aktív felülete, ahol a fotocellákat kialakítják, alul a grafitcszalag nyomai láthatók. A képen több teljes hosszában vagy részleteiben erős kontrasztú szemcsehatár látható, ugyanakkor felismerhetők párhuzamosan futó, gyenge kontrasztot adó (néha teljesen eltűnő) ikerhatárok és ikerlamellák is. Némelyik szemcse teljesen diszlokációmentesnek látszik (világos mező), mások diszlokációkkal teljesen kitöltöttek. A diszlokációban szegény szemcséket általában erős kontrasztú szemcsehatár övezi – valószínűleg ezeknél a szemcséknél a kristályosodás folyamán a szennyezők a szemcsehatárok mentén koncentráálódtak.



3. ábra. Ikerlamellák és ikerhatárok két egymást metsző rendszerre. S-WEB Si. kis nagyítású TEM kép

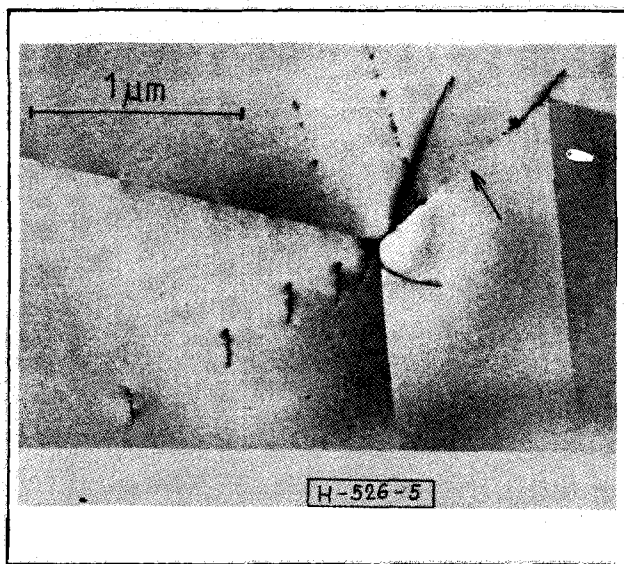
A 3. ábrán látható kis nagyítású TEM felvételen jól láthatóak a párhuzamosan futó ikerlamellák és ikerhatárok. Itt két 111 síkrendszer is felismerhető. Ugyanakkor a szemcsék jelentős része minden kiterjedt hibától mentes egykristály. A 4. ábrán látható vékony ikerlamellákon jól megfigyelhető az elhajlási kont-



4. ábra. Vékony ikerlamellák. A lamellák párhuzamos 111 síkban fekszenek. S-WEB Si, TEM, 120kV

rasztra jellemző periodikus intenzitású leképezés. A képen néhol több lamella is átfedi egymást. Jól láthatóak a lamellákat határoló diszlokációk is.

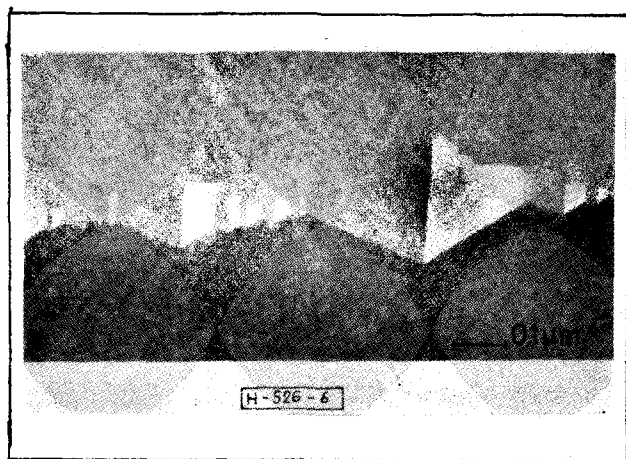
Az 5. ábrán a szemcsehatárok a leképezés síkjára merőlegesen helyezkednek el, az összes szemcsében közös $\langle 110 \rangle$ irányból láthatók. Két ikerhatár találkozásánál egy másodrendű ikerhatár (nyílal jelölve) keletkezik. A kép közepén lévő csomópont körüli gyűrűs



5. ábra. Két ikerhatár és egy másodrendű ikerhatár (nyíl) találkozására. A csomópont körüli mechanikai feszültség diszlokációk forrása. S-WEB, TEM, $B = \langle 110 \rangle$

kontraszt mechanikai feszültség jelenlétét mutatja. Ezt a kristály diszlokációkkal próbálta csökkenteni. Jól látható, hogy a balra lefelé futó diszlokációsor ebből a pontból származik. Lehetséges, hogy egyes szemcsék ilyen mechanizmussal töltődnek fel diszlokációkkal.

Végül a 6. ábrán egy ikerhatár kisléptékű (100 nm) disszociációja látható (leképezés itt is a közös $\langle 110 \rangle$ irányból). A kép tetején és alján lévő nagy szemcsék egymással iker viszonyban vannak, de a határ síkja (a képen kb. vízszintes) a két szemcse között energetikailag kedvezőtlen lenne. Így a kristálynövesztéskor inkább nagyobb felületű, de kisebb energiájú első és másodrendű ikerhatárokból álló struktúra alakul ki. A nagyszámú törés és elágazás ezt a szemcsehatár szakaszt elektromosan aktívvá teszi. Az, hogy egy koherens, elektromosan inaktív szemcsehatár egyes szakaszain ilyen bonyolulttá válik, megvilágítja a SEM-EBIC képen látható, csak szakaszosan kontrasztot adó szemcsehatárok mibenlétét.



6. ábra. Ikerhatár kisléptékű disszociációja. S-WEB, TEM, $B = \langle 110 \rangle$ az összes szemcsében

Mint ez a néhány példa mutatja, a két módszer egybevetése fontos információkat ad a kristály szemcse-szerkezetének és elektromos aktivitásának összefüggéseiről, ami pedig a kristálynövesztés körülményeinek és az anyagból készülő fotocella hatásfokának kapcsolatát segít megérteni.

Összegzés

A napenergia az emberiség egyik legígéretesebb hosszútávú energiaforrása, de ahhoz, hogy felhasználása gazdaságossá váljék, megfelelő alapanyagokra és

technológiákra van szükség. Áttekintettük az alapanyaggal szemben támasztott követelményeket és megismertünk néhány korszerű, gazdaságos kristálynövesztési eljárást. A fotocellák hatásfokát jelentősen befolyásolja a polikristály szemcsehatár szerkezete – melynek vizsgálatára a TEM és a SEM-EBIC módszer együttes használata célravezető. A szerző ezzel a két módszerrel S-WEB szalagszilíciumot vizsgált, befejezésül ennek a vizsgálatnak néhány jellegzetes eredményét láthattuk.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik a Deutscher Akademischer Austauschdienst-nek (DAAD) a 10 hónapos NSzK-beli ösztöndíj adományozásáért; Dr. Horst Strunk professzornak (TU Hamburg-Harburg), aki munkacsoportjába befogadott, valamint Andreas Frahm-nak és a munkacsoport többi tagjának, szakmai és emberi segítségnyújtásukért; Dr. J. Grabmaier-nek (Siemens AG.), a szíves együttműködésért és Dr. Kormány Teréznek mindenre kiterjedő tanácsaiért és segítségéért.

IRODALOM

- [1] E.Bucher: Photovoltaic Power Phys. Technol. 17, pp. 152-62, 1986.
- [2] R.Mertens: Crystalline Silicon Solar Cells in: Silicon: Material science and Technology, Ed: G.Harbecke & M.Schulz, Springer-Verlag, megjelenés alatt.
- [3] R.Falckenberg J.G.Grabmaier: Growth of Silicon Sheet Material for Solar Cells Using the Supported Web Technique Siemens Forsch. u. Entwickl.-Ber. 15, pp. 163-70, 1986.
- [4] A.Bouret: Atomic Structure of Grain Boundaries in: Polycrystalline Semiconductors, Ed: G.Harbecke, Springer-Verlag, 1985.
- [5] M.Aucourier: Grain Boundary Segregation. Grain Boundary Diffusion in: Polycrystalline semiconductors, Ed: G.Harbecke, Springer-Verlag, 1985.
- [6] R.Gleichmann, B.Cunningham & D.G.Ast: Process-induced defects in solar cell ribbon J.Appl. Phys. 58, pp. 223-9, 1985.
- [7] B.Cunningham, H.Strunk & D.G.Ast: First and second order twin boundaries in edge defined film growth silicon ribbon Appl. Phys. Lett. 40, pp. 237-9, 1982.
- [8] B.Cunningham, H.Strunk & D.G.Ast: High resolution electron microscopy of a $\alpha = 27$ boundary in silicon Scripta Metallurgica 16, pp 349-52 1982.
- [9] P. Vankó, H. Strunk J. Grabmaier: Grain boundary structure of S-WEB Si ribbon in: Physical Properties of Grain Boundaries and Interfaces. Ed: J.Werner, Springer-Verlag, megjelenés alatt.