



1949

**Napelemekészítésre alkalmazott Si hordozók ppb szintű
felületi szennyeződésének vizsgálata**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

SOHA MÁRTON

**TÉMAVEZETŐ:
DR. VAD KÁLMÁN**

**TÁRS-TÉMAVEZETŐ:
DR. SZABÓ ISTVÁN**

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2021

Készült

a Debreceni Egyetem

Fizikai tudományok doktori Iskolájának

Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében, valamint a
Debreceni Atommagkutató Intézet (ATOMKI) Felületfizikai Osztály
segítségével.

A disszertáció elkészítését a GINOP-2.3.2-15-2016- 00041 projekt
támogatta, amelyet az Európai Unió és az Európai Regionális
Fejlesztési Alap társfinanszírozott.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskola Szilárdtestfizikai és anyagtudományi programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen 2021.

Soha Márton
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Soha Márton doktorjelölt 2016-2021 között a fent megnevezett doktori iskola Szilárdtestfizika és anyagtudományi programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen 2021.

Dr. Vad Kálmán
témavezető

**Napelemekkészítésre alkalmazott Si hordozók ppb szintű
felületi szennyeződésének vizsgálata**
Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében a fizika
tudományágban

Írta: Soha Márton okleveles anyagtudós

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Szilárdtestfizika és anyagtudomány programja keretében

Témavezető: Dr. Vad Kálmán

Társ-témavezető: Dr Szabó István

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2021.

Tartalomjegyzék

RÖVIDÍTÉSEK ÉS JELÖLÉSEK.....	1
1. BEVEZETÉS.....	5
2. NAPELEMEK FIZIKÁJA.....	9
2.1. N-I-P DIÓDASZERKEZET	9
2.2. NAPELEM MŰKÖDÉSE	12
2.3. NAPELEMEK GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁSA.....	14
2.4. NAPELEMEK FAJTÁI.....	16
2.5. KRISTÁLYSZERKEZETEK.....	22
2.5.1. A Czochralski-féle kristálynövesztés	23
2.5.2. A zónás olvasztás	24
2.6. A NAPELEMEK ÉLETTARTAMA.....	25
3. NAPELEM FELÜLETSZENNYEZÉSI ELMÉLETE.....	27
3.1. SZILÍCIUM CELLÁK FELÜLETI SZENNYEZÉSE.....	27
3.1.1. A szilícium felület típusai	29
3.1.2. A kémiai oxidáció mechanizmusa	30
3.1.3. A levegő által okozott molekuláris szennyeződés	30
3.1.4. Átmenetifémekkel való szennyezés	31
3.2. NEDVESKÉMIAI FELÜLETTISZTÍTÁSI FOLYAMAT ELMÉLETE	32
3.2.1. A nedveskémiai tisztítási folyamat számszerűsítése	32
3.2.2. Kompetitív adszorpció két összetevő esetében	34
3.3. A SHOCKLEY-READ-HALL ÉLETTARTAM-HATÁRÉRTÉK KISZÁMÍTÁSA EGYETLEN HIBA ESETÉN	37
3.3.1. A befogási keresztmetszet származtatása az intersticiális fémre	39
3.4. FELÜLETI KONCENTRÁCIÓ MÉRÉSE TOTÁLREFLEXIÓS RÖNTGEN- FLUORESZCENCIÁVAL	40
4. SAJÁT EREDMÉNYEIM.....	42
4.1. VIZSGÁLATI MÓDSZER BEMUTATÁSA	42

4.2.	FÉMSZENNYEZŐDÉSEK FELÜLETI KONCENTRÁCIÓ MÉRÉSE	46
4.2.1.	<i>A kicserélődési térfogat becslése és a tisztítási folyamat optimalizálása</i>	<i>48</i>
4.3.	KISEBBSÉGI TÖLTÉSHORDOZÓK ÉLETTARTAM ROMLÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA	52
4.3.1.	<i>Interstitialis Fe-szennyeződés hatása az n-típusú Cz-szilícium tömbi anyag effektív kisebbségi hordozó élettartamára</i>	<i>56</i>
4.4.	ÚJ NEDVESKÉMIAI TISZTÍTÁSI ELJÁRÁS A NAGY HATÁSFOKÚ SZILÍCIUM NAPELEMEKHEZ.....	63
4.5.	PPB SZINTŰ FELÜLETI SZENNYEZÉS MÉRÉSE SZILÍCIUM LEMEZEKEN LA-ICP-MS-EL.....	73
5.	ÖSSZEFOGLALÁS.....	82
6.	SUMMARY	85
7.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	88
8.	PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK.....	89
8.1.	DISSZERTÁCIÓ ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ PUBLIKÁCIÓK	89
8.1.1.	<i>Referált</i>	<i>89</i>
8.1.2.	<i>Konferencia előadások és poszterek</i>	<i>90</i>
8.2.	EGYÉB KÖZLEMÉNYEK.....	91
9.	IRODALOMJEGYZÉK.....	92

RÖVIDÍTÉSEK ÉS JELÖLÉSEK

ATOMKI	Atommagkutató Intézet
CdTe	Kadmium-tellurid
CIGS	Réz-indium-gallium-diszelenid
PV	Napelem (Photovoltaics)
PERC	Passivated emitter rear contact
PERT	Passivated emitter rear totally diffused
HJC	Hetero-átmenetes napelem (Heterojunction solar cell)
NREL	Nemzeti Megújuló Energia Laboratórium (National Renewable Energy Laboratory)
IMEC	Egyetemek közötti Mikroelektronikai Központ (Interuniversity Microelectronics Centre)
AM	Levegő tömegét figyelembe vevő együttható (Air Mass)
LED	Fénykibocsátó dióda (Light-Emitted Dioda)
BSF	Hátsó oldali felület (Back Surface Field)
CVD	Kémia gőzfázisú leválasztás (Chemical Vapour Depositon)
TCO	Átlátszó vezető oxid (Transparent Conductive Oxide)
EVA	Etilén-vinil acetát (Ethylene-Vinyl Acetate)
Cz-Si	Czochralski eljárással készített szilícium egykristály
FZ-Si	Úszó-zónában készített szilícium egykristály (Float-Zone)
RTT	Hálózati teljesítményfigyelő rendszer
ALT	Gyorsított élettartam vizsgálat (Accelerated lifetime testing procedure)
RCA	Amerikai rádió vállalat (Radio Corporation of America)
NH₄OH	Ammóniaoldat
HBr	Hidrogén-bromid
H₂SO₄	Kénsav

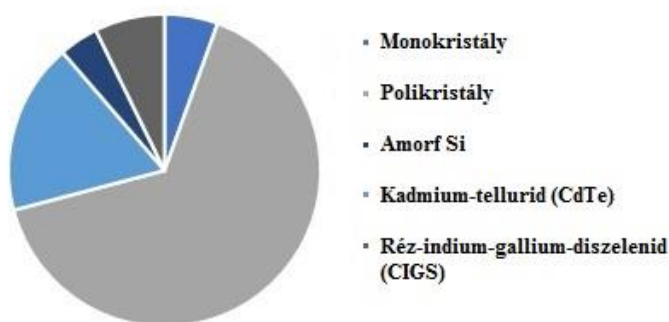
HNO₃	Salétromsav
H₃PO₄	Foszforsav
NMP	N-metil-2-pirrolidon
TMAH	Tetrametilammónium-hidroxid
HEPA	Nagy hatékonyságú részecskeszűrő (High-efficiency particulate arrestance)
D	Diffúziós együttható
E_t	Rekombináció energiaszintje
E_v	Vegyértéksáv energiája
E_c	Vezetéssáv energiája
C_{surf1}	Fém szennyeződés koncentrációja a felületen, tisztítás előtt
C_{surf2}	Fém szennyeződés koncentrációja a felületen, tisztítás után
C_{liq1}	Fém szennyeződés koncentrációja az oldatban, tisztítás előtt
C_{liq2}	Fém szennyeződés koncentrációja az oldatban, tisztítás után
L_{ex}	Rétegvastagság
L_{out}	A tisztított felülethez tartozó oldatbeli anyagmennyiséget tartalmazó rétegvastagság
A_{wf}	Szilícium lemez területe
V_{ex}	Kicszerélődési térfogat
n_{wf batch}	Szilícium lemezek darabszáma fürdőként
V_{F + Bbatch}	Adagolási és lecsapolt térfogat
V_{total}	Teljes térfogat
V_{tank}	Tartály térfogat
τ_{eff}	Effektív kisebbségi töltéshordozó élettartama
τ_{diffused}	Diffundált kisebbségi töltéshordozó élettartama

τ_{control}	Kontrol nélküli kisebbségi töltéshordozó élettartama
$[M]_{\text{tömbi_calc}}$	Fém szennyeződés várható értéke a tömbi anyagban
$[M]_{\text{surf}}$	Fém felületi koncentrációja
τ_{SRH}	Shockley-Read-Hall élettartam
τ_{no} és τ_{po}	Befogási időállandók
Δn	Befecskendezésből származó többlethordozó-sűrűség
n_0 és p_0	Elektronok és a lyukak egyensúlyi sűrűsége
p_1 és n_1	Hordozó sűrűsége
N_c	Állapotok tényleges sűrűsége a vezetőképességben
N_v	Állapotok tényleges sűrűsége a valencia sávban
LLI	Alacsony szintű befecskendezés határa
HLI	Magas szintű befecskendezés határa
N_t	Szennyező koncentráció a tömbi anyagban
σ_p	Befogási keresztmetszet
v_{th}	Termikus sebesség
TXRF	Totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria (Total Reflection X-ray Fluorescence)
E	Gerjesztési energia
Z	Atomok száma
A	Atom tömege
α_{krit}	Beesési szög nagysága
C_i	i elem koncentrációja
N_i	i elem nettó intenzitása
S	Relatív érzékenység
IS	Belső standard
B_i	i elem abszolút érzékenysége
SDR	Fűrész sérülés eltávolítása (Saw Damage Removal)

DIW	Ionizált víz (De-Ionized Water)
PL	Fotolumineszcencia (Photoluminescence)
LA-ICP-MS	Lézer ablációs induktív csatolt plazma tömegspektrometria (Laser Ablation Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ULSI	Ultranagy méretű integráció (Ultra large scale integration)
VPD-DC	Gőzfázisú bomlás – cseppgyűjtés (Vapor Phase Decomposition – Droplet Collection)
C_{load}	Tisztítás során az oldatba töltött fémek mennyisége
R_{Bleed}, C_{Bleed}	Leeresztés során elvezetett szennyeződés mennyisége
R_{Feed}, C_{Feed}	Adalékolás által hozzáadott szennyeződés mennyisége
N_{wf}	Szilícium lemezek száma kazettánként
FGA	Formáló-gáz hőkezelés (Forming Gas Anneal)
QSSPC	Kvázi-állandó állapotú fényvezetés (Quasi-steady-state Photoconductance)
IMFOOB	H ₂ SO ₄ /O ₃ + HF/HCl
iPV	DIW/O ₃ + HF/HCl (IMEC alaptisztítási eljárása)
i2PV	DIW/O ₃ /HF/HCl (IMEC új tisztítási eljárása)
J_{0e}	Telített áramsűrűség az emitter oldalán a kiürítési sávban
RGB	Piros-zöld-kék (Red-Green-Blue)
Nd:YAG	Neodímiummal adalékolt ittrium-alumínium gránit egykristály

1. Bevezetés

Egy óra alatt a Földet érő napenergia teljesen fedezné az emberi tevékenység 1 éves energiaigényét. A Napnak kvázi végtelen az energiája emberi léptékben számítva, mert körülbelül 6 milliárd év múlva szűnik meg létezni és fogy el az üzemanyaga. Ezért a napenergia megoldás lehet a legtöbb környezeti problémára, valamint a globális felmelegedésre is. A napenergiát a jövő energiaforrásának lehet tekinteni a legtöbb megújuló energiaforrás közül. Az 1. ábra a napelemipar piaci részesedésének előrejelzését mutatja. A vékonyréteg technológiában a Si ma már kevésbé domináns. Helyettük megjelentek a CIGS és a CdTe technológiák.

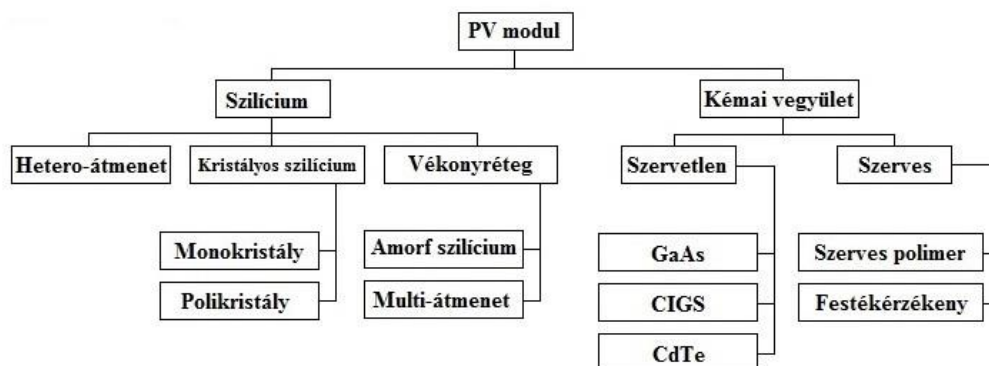


1. ábra – Napelemipar termékeinek piaci előrejelzése 2024-re (millió USD)

[1].

A fosszilis energiahordozókból előállított energiánál sokáig drágább volt a napenergia, de a rendíthetetlen nagyüzemi növekedésnek és a technológiai fejlődésnek hála, ma már az ára a hagyományos energiaforrásokkal összehasonlíthatóvá vált. Mióta felfedezték az 1940-es években a szilícium alapú napelem eszközöket a Bell-laboratóriumban (USA), a fejlesztését azóta sem hagyták abba. 90 %-os piaci részesedéssel 2015-ben a PV piacon a szilícium alapú napelemek maradtak a

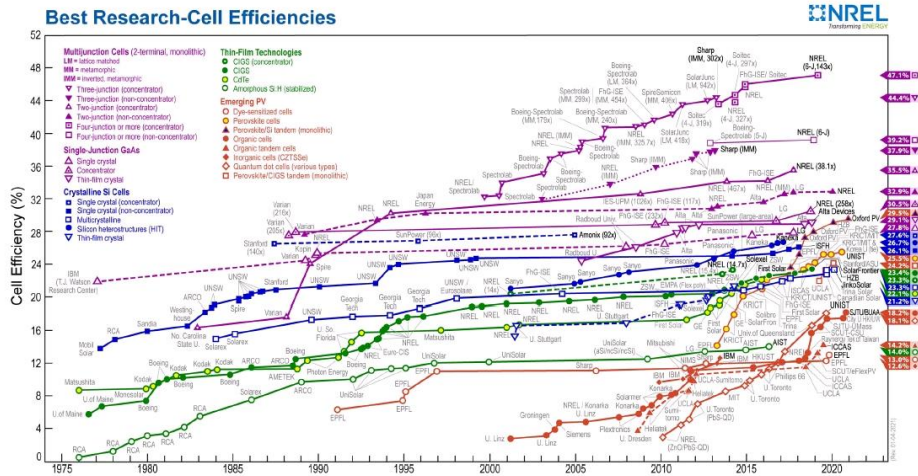
piacvezető, ami napjainkban is így van. A 2. ábrán a különböző típusú PV modulokat mutatom be. Ezen belül két nagy csoportot különböztethetünk meg a már említett szilícium alapúakat és azokat, amiket kémiai vegyületekből állítanak elő.



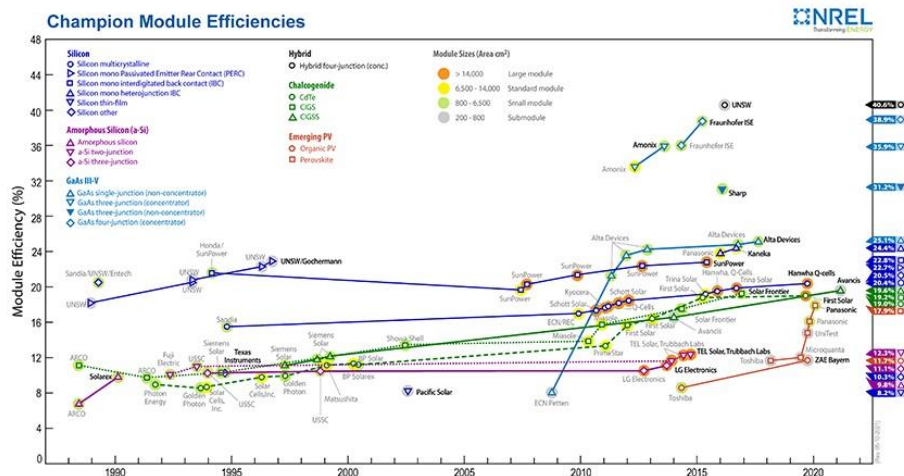
2. ábra – Különböző típusú PV eszközök.

Ma az egykristályos és a multikristályos PERT-PERC, továbbá a hetero-átmenetes HJC alapú napelemek dominálnak, mellettük csupán néhány százalék részesedése van a CIGS és CdTe típusúaknak, és alacsony mértékben a mikromorf Si vékonyréteg napelemek. A GaAs napelemek leginkább az űrkutatásban játszanak szerepet. A festékképzőanyag napelemeken belül jelentős kísérletek zajlanak az úgynevezett perovszkit napelemek fejlesztésében.

A 3. és 4. ábrán a NREL által közzétett legfrissebb hatásfok táblázatokat mutatom be, cellákra és kereskedelmi modulokra vonatkoztatva.



3. ábra – Különböző típusú napelem cellák hatásfok fejlődése [2].



4. ábra – Különböző típusú napelem modulok hatásfok fejlődése [3].

Fontos megjegyezni a táblázatokból, hogy nagy a különbség a laboratóriumi hatásfok és a gyakorlati hatásfok között.

Dolgozatomban az eddigi kutatásaimról számolok be a napelemek szennyezésével és öregítésével kapcsolatban. Elsőnek egy elméleti háttér mutatok be a napelemek működéséről, azután ismertetem a napelemek típusait és a vékonyréteg napelemek szerkezetét. Bemutatom a napelemek szennyezéséről egy irodalmi áttekintést is. A disszertáció második felében

a kutatási eredményeimet ismertetem a szilícium napelemek fémszennyezésének hatásairól.

A PhD kutatómunkám elvégzését szakmai érdeklődés motiválta. Két évet töltöttem külföldön a belgiumi Leuvenben az IMEC (Interuniversity Microelectronics Centre) kutatóintézetben gyakornokként és ösztöndíjasként, ahol lehetőségem volt mélyebben is bekapcsolódni a napelemek gyártási folyamatába. Magyarországon két tudományos pályázatot nyertem napelemek kutatásának témakörében.

A munkám célja az általam kifejlesztett szennyezési eljárás alkalmazásával szilícium hordozók felületének előre megtervezett módon történő szennyezése, különböző átmenetifémekkel (Fe, Cu, Co, Zn, Ti, Cr) oly módon, hogy információt kapjunk a felületi szennyezés hatásáról, elhelyezkedésükről, a kisebbségi töltéshordozó-élettartam változásáról, és hogy ezeket a szennyezéseket milyen hatékony módszerrel lehet eltávolítani. Gyakorlati tisztítás alkalmazásának a bemutatása is a célom ezzel az értekezéssel.

2. Napelemek fizikája

2.1. *n-i-p* diódaszerkezet

A félvezetők a szigetelők és a fémek között helyezkednek el az elektron energiasávszerkezete alapján. A félvezetőknél is a szigetelőkhöz hasonlóan tiltott sáv választja el egymástól a vezetési sávot és a valenciasávot, de ez a tiltott sáv jóval keskenyebb, mint a szigetelőknél. Emiatt a valenciasávból elektronok felkerülhetnek a vezetési sávba és kialakulhat az elektromos vezetés. Továbbá, ez a folyamat hőmérsékletfüggő is. A vezetési sávba való átjutást a magasabb hőmérséklet segíti. Szennyező anyagok hozzáadásával (dópolással) a tiszta félvezető anyagok sávszerkezetét úgy lehet módosítani, hogy energianívó a tiltott sávba is kerüljön, ami elősegíti az elektronoknak a valenciasávból a vezetési sávba való eljutását. Dópolással és elektromos térrel vezérelten lehet a félvezetőkben elektrontranszportot végrehajtani [4], [5], [6], [7], [8].

A dópolás (adalékolás) azt jelenti, hogy a tiszta félvezető anyaghoz valamilyen adalékanyagot kevernek. Az adalékanyag vagy elektrontöbbletes, vagy elektronhiányos állapotot hoz létre az elektromos vezetés szempontjából. Különböző félvezetőknél más-más adalékoló anyagot használnak. A legelterjedtebben alkalmazott félvezető egyértelműen a szilícium (Si), aminek a rendszáma 14, és 4 vegyértékelektronnal rendelkezik. Vezetőképességének megváltoztatásához a tiszta szilíciumot 3 vagy 5 vegyérték-elektronnal rendelkező szennyező atomokkal kell adalékolni. 5 vegyértékelektronnal rendelkező szennyezőkkel történő adalékolás esetén, a kristályrácsban elektrontöbblet lesz és elektronok vesznek részt az elektromos vezetésben.

Ezt n -típusú félvezetőnek nevezzük. 5 vegyértékű elem a P és az As, vagyis foszforral adalékolva a szilíciumot n -típusú félvezetőt kapunk. 3 vegyértékelektronnal adalékolva a szilíciumot, például B-al vagy Ga-al, elektronhiány keletkezik, a félvezető p -típusú lesz. A p -típusú elektromos vezetésében elektronhiányos helyek, azaz lyukak vesznek részt [8], [9], [10], [11], [12].

Együttesen alkalmazva az n - és p -típusú félvezetőket n - p átmenetet lehet létrehozni, amelyet diódának nevezünk. Ez az elrendezés elektromos vezetés szempontjából különleges tulajdonságokkal rendelkezik az átmenetben kialakuló kiürítési tartomány miatt. A diódát egyenirányítónak is nevezik, mivel csak egy irányban jutnak át az átmeneten az elektronok. Nyitó irányban elektromosan jó, míg záró irányban rossz vezető, gyenge elektromos vezetőképességgel.

Gyakorlatban a n és az p tartomány érintkezik egymással. A határfelületen a töltéshordozók koncentrációja közötti különbség nagy az ellentétes adalékolás miatt. Az n -típusú tartományban sok az elektron, míg a p -típusban sok a lyuk. A termikus gerjesztés és a koncentrációkülönbség miatt diffúziós keveredés megy végbe a határfelületen és elektronok jutnak át az n -típusú tartományból a p -típusúba, és fordítva. E miatt töltés többlet, illetve töltés hiány alakul ki az addig semleges tartományokban és elektromos térerő alakul ki az átmeneten. A diffúziós hatást korlátozza a kialakult elektromos térerő, sőt a folyamat végén meg is gátolja a töltések mozgását. Átdiffundált elektronok rekombinálnak az átmeneti tartomány p -oldalán az ott nagy számban jelenlévő lyukakkal, míg az n -oldalra átdiffundált lyukak az elektronokkal rekombinálnak. Ilyen módon kialakul egy kiürített réteg, amit határrétegnek is nevezünk, mivel a mozgékony töltéshordozók száma jelentősen lecsökken.

Ezen a kiürített rétegen történő átjutáshoz szükséges egy minimális feszültség, mivel külső feszültség nélkül a töltéshordozók nem tudnak átjutni rajta. Ez az úgy nevezett nyitófeszültség, ami az elektromos áram kialakulását lehetővé teszi. Nyitóirányú és záró irányú előfeszítést különböztetünk meg függően attól, hogy a diódára milyen polaritással kötjük a feszültséget. Nyitóirányú feszültség esetén keresztülfolyik az elektromos áram a diódán, míg a kiürített tartományt szélesíti a záró irányú előfeszítés. A dióda elektromos vezetését nyitóirányú és záróirányú feszültség-áram karakterisztikákkal jellemezzük, amelyek szintén hőmérsékletfüggőek. *n-i-p*-vel jelöljük a nagy kiürített tartománnyal rendelkező diódákat, arra utalva, hogy a töltéshordozó nélküli területen belül csak a félvezető saját vezetési mechanizmusával történik elektromos vezetés, az úgy nevezett intrinsic vezetéssel [4], [5], [6], [13].

A fizikában a Shockley – Queisser korlát a napelem maximális elméleti hatékonysága (a sugárzási hatékonyság határa), ha egyetlen p-n elágazást használ a gyűjtéshez a cellából, ahol az egyetlen veszteségi mechanizmus a sugárzó rekombináció a napelemben.

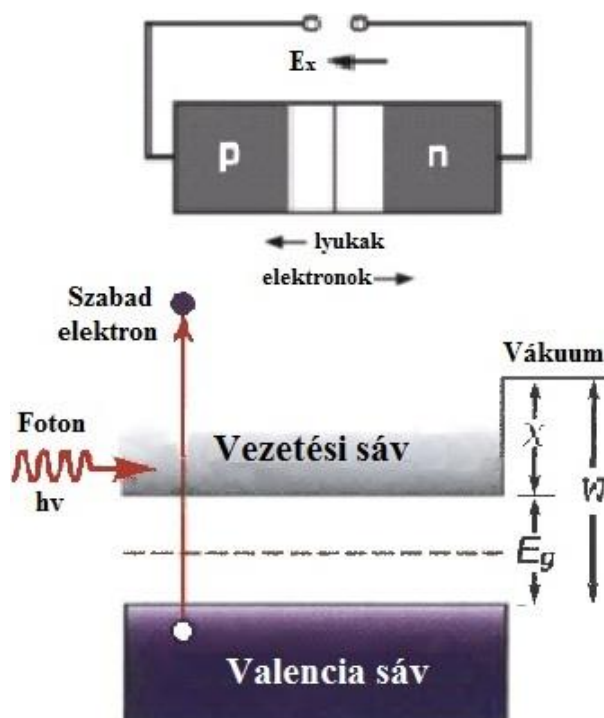
A napelem maximális hatékonyságát elméletileg a Shockley – Queisser korlát határozza meg, melyet először William Shockley és Hans-Joachim Queisser számította ki a Shockley Semiconductor cégnél 1961-ben, egyetlen p-n átmenetre és egyetlen veszteségi mechanizmusra, a sugárzási rekombináció. Számolásaikból a maximális hatékonyságra, 1,1 eV tiltott sáv szélesség esetén, 33 %-ot kaptak [14]. Ez az első számítás, ahol 6000 K hőmérsékletű fekete test sugárzási spektrummal közelítette a nap spektrumát. A későbbi számításokhoz kísérletileg mért globális napspektrumokat alkalmaztak (ami az 'AM1.5' jelölést kapta) [15, 16].

Az AM1.5 jelölés magyarázata: kimondottan a napelemipar számára, a napsugárzás egyfajta szabványosítása céljából alkották meg a „air-mass”, vagy rövidítve AMm együtthatót, amely jellemzi a légkörön átjutott sugarak spektrumát. AM0 ($m=0$) a légkörön még át nem jutott spektrumot jelenti, amivel a műholdak estében számolni kell. AM1 ($m=1$) esetén a tengerszint magasságban merőlegesen beérkező napsugarak egy atmoszférányi hatást szenvednek el (tisztá égből). Mivel túlnyomó többsége a napelemeknek az északi féltekén készül és kerül felhasználásra, a napelemiparban az AM1,5 ($m=1,5$) a legelterjedtebb jelölés. Ebben az esetben a napsugárzás $\theta = 48,2^\circ$ -os szöget zár be a földfelszín normálisával. A pontos „AM_m” érték meghatározásához egy adott földrajzi ponton mindig az $m=1/\cos\theta$ képletet kell alkalmazni [17].

2.2. Napelem működése

A napelemek működésének megértéséhez ismerni kell a félvezető fizika alapjait, mivel a napelemeknek aktív részét $n-i-p$ típusú diódaszerkezet alkotja. A napelem $n-i-p$ diódának tekinthető. Egy záróirányban előfeszített $n-p$ átmeneten (az $n-i-p$ átmeneten is) csak gyenge visszáram folyhat a termikusan gerjesztett töltéshordozók megjelenése miatt. A hőhatás mellett töltéshordozó párok generálására a fény is képes. (Mivel a termikusan gerjesztés miatti visszáram fény nélkül is kialakul, ezért a termikusan gerjesztés okozta áramot ’sötétáramnak’ is nevezzük.) Ha a diódát úgy alakítjuk ki, hogy a kiürített tartományt lehessen megvilágítani, ráadásul ügyelünk arra, hogy a fénykvantumok energiája nagyobb legyen, mint a tiltott sáv energiaszélessége, a beeső fotonok előidézhetnek töltéshordozó párokat. Az $n-p$ átmeneten kialakult elektromos térerő szétválasztja a keletkezett töltéspárokat. A dióda

működésének megfelelően az n -típusú oldalra az elektronok, p -típusú oldalra a lyukak jutnak (5. ábra). Ne felejtjük el, hogy a dióda n -típusú oldalán elektrontöbbség van, ezért a lyukak a koncentrációgradiens miatt az n -típusú oldalra diffundálnak, vagyis ez az oldal lesz a diódán belül kialakuló térerő pozitív sarka. A dióda p -típusú oldalán elektrontöbbség alakul ki és ez lesz a térerő negatív sarka. A keletkezett fotoáram iránya optikai gerjesztés miatt teljesen azonos a záróirányban előfeszített dióda záróirányú áramával. Az átmeneten kialakult töltéshordozó-felhalmozódás kialakítja az áramot a belső elektromos tér kialakulásával, ezért az átmenetet nem szükséges elektromosan előfeszíteni. Továbbá, az így keletkezett áramot elvezethetjük a napelem sarkairól és fogyasztók üzemeltetésére használhatjuk [8], [12], [18], [19], [20].



5. ábra – Napelemek működését lehetővé tevő n - p átmenet energianívói foton gerjesztés esetén [10], [19].

2.3. Napelemek gyakorlati megvalósítása

A napelem egy egyszerű dióda. A fénykibocsátó diódához (LED-hez) hasonlítható, csak ellentétes a működése. A fényenergiát elektromos energiává alakítja. A szilícium félvezető anyag, a konverzió megvalósulásához a tiltott sávja elég kicsi. Kristályszerkezettől függően a tiltott sáv szélessége 1,1-1,75 eV között van. A kristályszerkezettől való függés további lehetőségeket kínál, mivel a kialakult szilícium rétegek kristálystruktúráján változtatva, be lehet állítani, hogy milyen legyen az optimális gerjesztés.

A napelem-dióda széles kiürített tartománnyal bíró dióda, ahol a fotonelnyelés a kiürített, saját vezetősű rétegében történik. Ez a réteg szabja meg, hogy optimálisan a legnagyobb hatásfokkal milyen fotonokat tud elnyelni, továbbá az elnyelés miatt milyen valószínűséggel keletkeznek az elektron-lyuk párok. Az elektron-lyuk párokból pedig az adalékolással előidézett *n*- és *p*-típusú rétegek között kialakult elektromos térerő hatására az elektronok az egyik irányba az *n*-típusú tartomány felé, a lyukak a másik irányba a *p*-típusú tartomány felé vándorolnak.

A napsugárzás egy része nem éri el a félvezetőt, ami intenzitás veszteséget jelent. Ennek oka lehet a napelem felületéről való visszaverődés, a fény útjába eső kontaktusok árnyékoló hatása, valamint a fényelnyelés nem tökéletes volta. Ez utóbbi elsősorban a kristályos szilícium napelemek esetén jelentős. A veszteségek csökkentése konstrukciós eszközökkel lehetséges (pl.: a felszín speciális megmunkálásával, amellyel a felületen sok apró prizmat készítenek, ami csapdába ejti a már bejutott fényt). Az abszorpció tényező függ a beeső fény energiájától is. A tiltott sáv szélességénél nagyobb energiájú sugárzás igen vékony tartományban elnyelődik, ugyanakkor az elnyelés hatásfoka

meredeken csökken, ha a beeső foton energiája kisebb a tiltott sáv szélességénél.

Az *n-i-p* rétegszerkezetet elektromosan jól vezető vékonyrétegek, fémszálak, fémrétegek burkolják a foton elnyeléssel előidézett/gerjesztett töltések összegyűjtésére és a rétegszerkezetből való kivonására. A jól működő napelem-cella egyik követelménye, hogy a gerjesztett töltéshordozók még azelőtt elérjék a vezető rétegeket, mielőtt rekombinálnának.

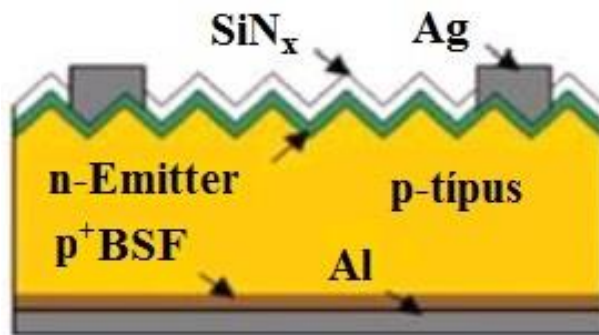
Konverziós hatások a napelemek szempontjából az egyik legfontosabb tényező. A konverziós hatások annak a valószínűsége, hogy a napelem felületére érkező egy adott foton olyan elektronná konvertálódik, ami áram formájában eljut a fogyasztóhoz. Lényeges az is, hogyha már egy fotont sikerült befogni, amely gerjesztett egy elektron-lyuk párt, a kialakult töltés elvezetése minél kisebb ellenállással történjen. Emiatt törekedni kellene arra, hogy a nem vezető intrinszc réteg vékony legyen, ami abszolút ellentmond annak, amit a foton-elnyelésnek szemszögéből szeretnénk megvalósítani, vagyis ez a réteg minél vastagabb legyen. Ezért kompromisszumra kell törekednünk. Egy tandem cella megoldást jelenthet a problémára. A tandem cella két diódából áll. Az egyik dióda előfeszíti a másik diódát, az alap előfeszítő feszültség segítségével az abban képződő elektron-lyuk párokat a nem vezető tartományból nagyobb valószínűséggel sikerül kivonni. Ez a megoldás a dióda konverziós hatásfokát jelentősen növelheti. A gyártóknak törekedni kell a lehető legnagyobb konverziós hatásfokkal rendelkező szerkezetre egy diódaszerkezet gyakorlati kialakításakor.

c-Si napelem hatásfokára ppb-szintű fémszennyezések is károsak lehetnek, mivel a szennyezés miatt káros energiaszintek alakulhatnak ki a Si energiasávban. Az elektronlyuk-párok könnyen rekombináldhatnak

ezeken a helyeken, megszakítva a töltéshordozó áramlását, csökkentve a kisebbségi töltéshordozók diffúziós hosszát vagy élettartamát, végül a napelem hatásfokát. A hőegyensúlyon kívül a töltéshordozók, az elektronok és a lyukak koncentrációja eltér az egyensúlyi értékektől. Például megvilágítás során a fotonok, amelyek energiája egyenlő vagy nagyobb, mint a sáv szélesség, gerjesztik az elektron-lyuk párokat, növelve a teljes elektron- és a teljes lyukkonzentrációt. [8], [10], [12], [20].

2.4. Napelemek fajtái

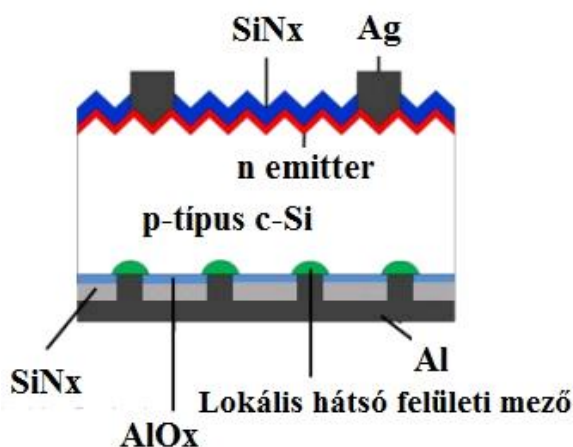
Szilícium hordozó felületen kialakított diódaszerkezet a legegyszerűbb és leggyakoribb elrendezés. Sematikus kialakítását a 6. ábra mutatja. Az ábrán használt jelölések: 'Ag' – a töltések elvezetésére szolgáló ezüstsálak, 'SiN_x' – fényáteresztő és mechanikai védőréteg, 'n-Emitter' – *n*-típusú adalékolt Si réteg, '*p*-típus' Si hordozó, 'BSF' – *p*⁺-típusú adalékolt Si réteg, 'Al' – hátsóoldali alumínium töltéselvezető és fényvisszaverő réteg. Hátránya a kis hatásfok (7-12 %), mely ráadásul a működési idővel csökken. Technológiai szempontból ez a típus ma már nem tartozik a csúcstechnológiához, bár ez a technológia a legkiforrottabb és ezáltal vezető szerepet játszik a piacon. Gyártástechnológiáját, ami a hagyományos integrált áramkörök gyártástechnológiájára épül, a távolkeleti országok megvásárolták, majd olcsó termékekkel árasztották el a világot. Jelentős kereskedelmi hányaddal bíró napelem-panelek e technológia szerint készülnek. A világon üzembe állított napelemek több mint 80 %-a tömbi szilícium technológiával készült. Az alacsony konverziós hatásfok oka a szerkezetében rejlik: a polikristályos szerkezetű szilícium lemez csak a dióda egy intrinsic rétegét alkotja. A napelem-cella felépítését szakirodalomból kölcsönzött ábrával szemléltetem.



6. ábra – Szilícium hordozóra felépített napelem-cella rétegszerkezete [10].

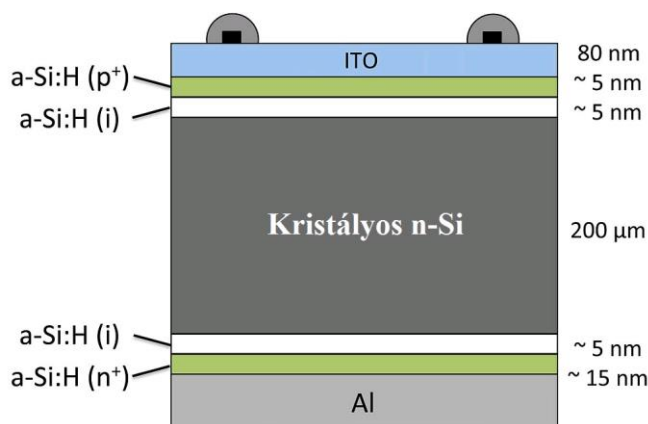
A napelem-cellát 180-200 μm vastagságú Si lemez két oldalának a megmunkálásával alakították ki. Ez a vastagság technológiai szempontból kényelmesnek bizonyult. A hordozó könnyen előállítható, megmunkálása egyszerű, kezelése sem igényel különleges óvintézkedéseket. A hordozó egyik felületén (front felület) alakítják ki erős foszfor adalékolással a kb. 3 μm vastagságú *n*-típusú réteget, melyet 75 nm vastag szilícium-nitrid felületi vékonyréteg véd a környezettől. Optikai szempontból a SiN_x réteg áteresztő, a beeső fényt beengedi az intrinsic rétegbe, ahol a konverzió végbemegy. A hordozónak ez a felülete egyébként mechanikailag érdes. Az érdesség úgy van kialakítva, hogy biztosítsa a felület antireflexiós jellegét a konverziós hatásfok növelése céljából. A szilícium felület mintegy 35 %-os reflexiós tényezője 10 %-ra csökkenthető a felület érdesítésével, a texturálás és a fényvisszaverődést gátló réteg együttes alkalmazásával pedig néhány %-ra. Hosszú oxid-ablakokon keresztül anizotróp marószerezrel marva V-alakú árkok alakíthatók ki az egykristályos, $\langle 100 \rangle$ orientációjú szilícium lemezben. A hátoldali árkokba leválasztott fémmezések nem takarnak, mindegyik fémzés alatt erősen adalékolt tartomány van. Ugyancsak a szilícium felületen van kialakítva a frontelektróda rendszer is (ezüst vezetékrendszer), mely a keletkezett töltések begyűjtésére és továbbítására szolgál.

A szilícium hordozó hátsó felületén alakítják ki bór adalékolással a dióda $\sim 10\ \mu\text{m}$ vastag p -típusú rétegét (a 4. ábrán BSF-el van jelölve – 'back surface field' kifejezés rövidítéseként). A BSF a napelem felületének lezárásáért felel. Ha rossz minőségű ez a felület, akkor nagy a felületi rekombinációs sebesség és a spektrális válasz nagy foton energiákra 0 közeli lesz, így a cella árama és feszültsége csökken. Legjobb választás BSF-re a SiO_2 . A hátoldali elektróda elektromosan ugyancsak jól vezető fémből, alumíniumból készül. Ez a réteg zárt, feladata a fotonok által keltett töltések elvezetésén és begyűjtésén kívül a fotonok visszaverődésének a biztosítása is a hordozó határfelületén, növelve a konverziós hatásfokot. [9], [23], [24].



7. ábra – PERC típusú napelem szerkezete [24].

A PERC-nek az előzőleg bemutatott szerkezethez képest lokalizált hátsó felületi mezője van (BSF). A BSF az alumínium réteg szilíciumdioxid adalékolásával alakul ki hőkezeléssel. A BSF elősegíti a napelem hatékonyságának javítását azáltal, hogy megakadályozza a kisebbségi hordozók rekombinálódását a Si lemez hátsó felületén [25].



8. ábra – HJC (HIT) típusú napelem szerkezete [26].

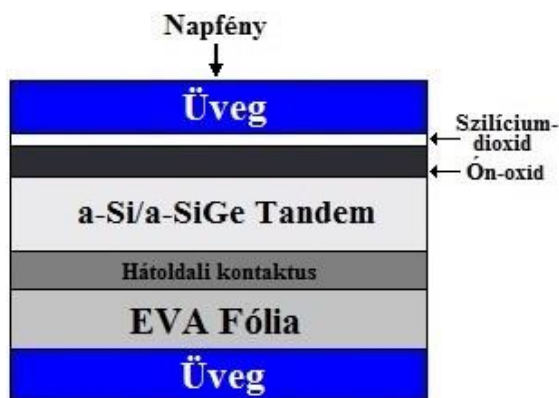
A HIT napelemek egy vékony kristályos szilícium lemezből állnak, amelyet ultra vékony amorf szilícium rétegek vesznek körül. A HIT kialakításának számos előnye van a hagyományos *c-Si* társával szemben: A belső *a-Si* réteg hatékony felületi passzivációs réteggént működhet a *c-Si* lemez esetében. A p^+/n^+ adalékolt *a-Si* hatékony emitterként / BSF-ként működik a cella számára. Ráadásul az *a-Si* rétegek sokkal alacsonyabb hőmérsékleten válnak ki a gőzfázisból, összehasonlítva a hagyományos diffúz *c-Si* technológia feldolgozási hőmérsékletével. A HIT cella alacsonyabb hőmérsékleti együttthatóval rendelkezik, mint a *c-Si* cella technológia. Mindezen előnyöknek köszönhetően ezt az új hetero-átmenetes napelemet ígéretes olcsó alternatívának tekintik a hagyományos *c-Si* alapú napelemekkel szemben [26].

A vékonyréteg napelemek az újgenerációs napelemek csoportjába tartoznak, melyeket legtöbbször amorf és mikrokristályos szilícium alapanyagokból, kadmium-tellurid (CdTe) és réz-indium-gallium-diszelenid (CIGS) vegyületekből állítanak elő. Amorf Si és a mikromorf Si (aSi, $E_g \sim 1.7$ eV, μcSi , E_g : 1.12 eV) már kifutó technikák specifikus alkalmazásokkal.

Alapvetően meg kell különböztetni a kristályos Si napelemeket a vékonyréteg változatoktól, ugyanis a vékonyréteg napelemekben a maximum 1-2 μm -es i rétegben (kiürített tartomány) eső potenciál gyorsan elválasztja és irányítja a fény által gerjesztett töltéshordozókat, azaz azok élettartama nem kritikus. Ezzel ellentétben a piacon domináns kristályos Si napelemekben az n vagy p tömbi kristálynak csak egy vékony része a kiürített tartomány, és a 120-180 μm vastag tömbben generált töltéshordozók diffúzióval juthatnak el a szeparáló kiürített rétegig. Emiatt rendkívül fontos a töltéshordozók élettartama (azaz a közepes szabad úthossza), és a tömbi, ill. a felületi rekombináció mértéke.

A vékonyréteg-szerkezetet rendszerint üveghordozóra készítik, kémiai leválasztási (CVD) technikával. Előnyük, hogy a rétegek szerkezeti sajátosságait ismerve meg lehet mondani, hogy a megvalósított rendszerezéssel kapott totális effektivitás mennyire közelíti meg az elméleti határértéket. Igazi előnyük azonban a kis alapanyagigény és az, hogy nagy felületen olcsón állíthatók elő. A vékonyréteg napelemek új technológiai lehetőséget biztosítanak a napelem gyártóknak. A dióda vékonyfilm formában kerül kialakításra az üveglap hátsó oldalára. Az üveglap a hordozó szerepe mellett a rétegek sérülés elleni védelmét is ellátja. A napfény az üveglapon és egy átlátszó, de elektromosan vezető, adalékolt oxid rétegen (transparent conductive oxide-TCO) keresztül jut el a diódához. Az $n-i-p$ rétegszerkezet, továbbá a töltéskivonáshoz szükséges elektromosan vezető rétegek ebben az esetben is megtalálhatók. Az 9. ábra egy vékonyréteg napelem szerkezetét mutatja. Az üvegfelületen kialakított vékonyréteg diódát kemény és ütésálló EVA fólia borítja, amit ugyancsak egy üveglap véd a környezeti hatásoktól. A CIGS és a CdTe napelemeket párologtatással vagy porlasztással, a vékonyréteg Si szerkezetek félvezető rétegét kémiai gőzfázisú leválasztással állítják elő. A vékonyréteg Si és a

CdTe úgynevezett 'superstate' szerkezet, azaz a fény útjába eső üveglapon van felépítve a szerkezet és ezt rögzítik EVA fóliával a hátlaphoz, míg a *c-Si* és a CIGS esetében ez fordított, azaz az EVA fólia is ki van téve a napsugárzás károsító hatásának.



9. ábra – A SiGe vékonyréteg napelem felépítése [10].

Legújabb megoldásként nagy konverziós hatásfokkal rendelkező szilícium napelemet *n*-típusú Si hordozó két felületén kialakított *p-i-n-i-p* szerkezettel, ú.n. tandem típusú elrendezéssel valósítanak meg. A tandem elrendezés a konverziós hatásfok növelésének egyik lehetséges formája. A szilícium napelemekkel megvalósítható hatásfokot gyakorlatilag megduplázza, ráadásul a két átmenet hullámhossz-érzékenységet úgy lehet hangolni a Si rétegek belső szerkezetének a változtatásával, hogy a napelem a napsugárzás széles spektrumára legyen érzékeny. Tudniillik az amorf és mikromorf szerkezetű szilícium különböző hullámhosszúságú fényre reagál, így egy adott anyag alkalmazásával tudunk két olyan diódát létrehozni, amelyek egymástól különböző energiájú fotonokat abszorbeálnak és máshová esik a tényleges maximumuk. Emiatt is javasolt összekapcsolni a kétfajta diódát, ugyanis így a beeső fény szélesebb spektrumát tudja elnyelni a napelem, ami eredményezi a hatásfok növekedést. A mikromorf leválasztási technika azonban sokkal

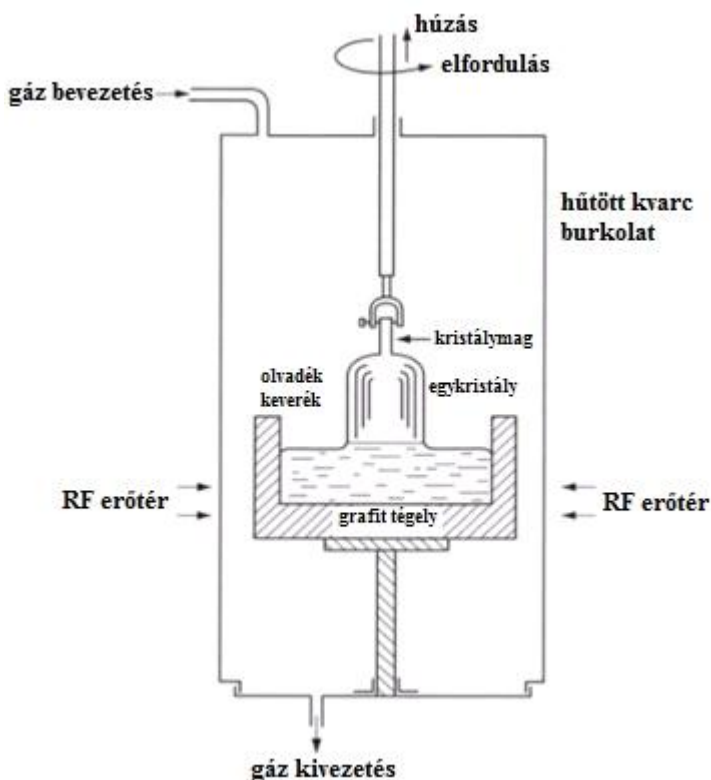
időigényesebb, ezért ez a megoldás még csak most van elterjedőben. A maximális-effektivitás paramétert nézve a Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) és CuInSe_2 (CIS) napelem-szerkezetek a vezető típusok, amit az Si napelem követ [9], [23], [24].

2.5. Kristályszerkezetek

Nagyobb hatásfokú napelemekhez minimális kristályhibát magában foglaló, ellenben olcsó alapanyagot kell használni. A kisebbségi töltéshordozók diffúziós hosszának és az élettartamának elég nagynak kell lenni ahhoz, hogy az alkalmas kontaktusokhoz a képződött töltéshordozók nagy valószínűséggel eljussanak. A minőségi követelményeknek hozzáillő egykristályos alapanyagú napelem, ami Cz-Si, FZ-Si módon előállított szilícium alaplemezekre kialakított napelem, esetén 20 %-on felüli hatásfok érhető el. A Si lemez egyetlen kristályból tevődik össze, mindenütt azonos kristályszerkezettel és kristályorientáltsággal. A Cz-Si rövidítés a Czochralski-féle előállítási módra céloz, a FZ-Si pedig a Floating Zone úszózónás előállításra. A Cz-Si anyagban nagyszámú a szén- és oxigénszennyeződés, ami a kisebbségi töltéshordozók élettartamát csökkentheti a tömbben. Továbbá, az oxigén magas hőmérsékleteken oxidálja a Si-t, így a cella érzékenyebb a magas hőmérsékletű eljárásokra. Mind a szén, mind az oxigénszennyeződésekkel a FZ-Si sokkal kevesebbet tartalmaz, a kisebbségi töltéshordozó élettartama milliszekundum tartományba esik. Sokkal drágább eljárás, mint a Cz-Si eljárás, de jobb minőségű napelem cellát lehet készíteni ezzel a módszerrel előállított Si lemezekből [27], [28].

2.5.1. A Czochralski-féle kristálynövesztés

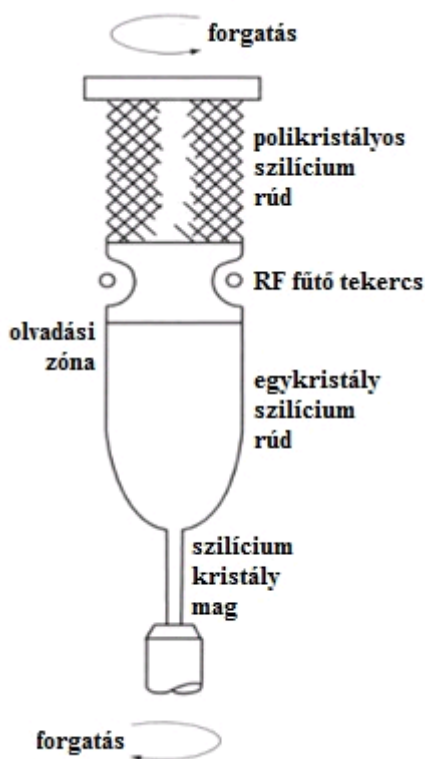
A módszert a 10. ábra mutatja. Lassú húzással és forgatással az olvadékból készítik az egykristályos rudat. Az olvasztás javarészt rádiófrekvenciás indukciós tégelyben zajlik, ami grafitból készült. A szilícium szennyeződését meg kell akadályozni, amiért a folyamatot vákuumban, vagy védőgáz alatt szükséges elvégezni. A növesztéshez oltó-egykristályra van szükség, amit precízen kell pozicionálni a húzás megkezdése előtt, mert a húzott kristály kristálytani orientációját az oltókristály kristálytani orientációja határozza meg [27], [28].



10. ábra – A Czochralski-féle kristálynövesztés sematikus rajza [27].

2.5.2. A zónás olvasztás

A szilícium egykristály létrehozásának egy másik módszere a zónás olvasztás (Floating Zone). Leggyakrabban induktív úton a polikristályos rúdnak kizárólag egy kis zónáját olvasztják meg. Annyira vékony a megolvadt egység, hogy nem folyik ki a két szilárd rúdvég közül. Az atomok átrendeződésének elegendő időt hagyva, a megolvadt zóna tovább halad a rúd mellett kis sebességgel. A zónás olvasztás módszerét mutatja a következő ábra [27], [28].



11. ábra – A zónás olvasztás sematikus rajza [27].

2.6. A napelemek élettartama

A napelemek jóságára vonatkozóan meg kell fogalmazni egy minimum, de még elfogadható működési teljesítményszintet (konverziós hatásfokot) ahhoz, hogy a cellákat vagy modulokat vizsgálatoknak lehessen alávetni. A napelemek mai legnagyobb problémája, hogy időben csökken a kimeneti teljesítményük, míg el nem érnek egy előre meghatározott minimum értéket, ahol az élettartamuk véget ér. A teljes élettartam alatti teljesítményleadás meghatározható, azonban két problémát továbbra is szükséges megoldani. A napelem cellák teljesítményvesztésének okait meg kell határozni, majd ennek függvényében a modulokat kell megvizsgálni. Még nem léteznek tanulmányok, amelyek megállapítják a hálózati teljesítményfigyelő rendszer (RTT) által szolgáltatott adatok és a gyorsított élettartam vizsgálatok (ALT) közötti kapcsolatot. Tanulmányok szerint a veszteségek egyik forrása az EVA fólia megbarnulása, amit az oxigén okoz.

Adott protokollok és számítások mintáján zajlik az élettartam meghatározása. Ez a meghatározás levezethető az (American Society for Testing and Materials) ASTM ide tartozó értelmezéseiből, mint például a használhatóság, tartósság, és az élettartam. A használhatóság a terméknek az a tulajdonsága, amely biztosítja a részegység vagy szerkezet kínálta funkciókat, amelyekre gyártották és megtervezték. Tartósság az a képesség, ami a termék használhatóságát fenntartja egy meghatározott ideig.

Az élettartam meghatározásához be kell vezetni a terméket minősítő kritériumokat. Például egy PV modul névleges teljesítménye 50 W, normál üzemeltetési hőmérsékleten. A készülék teljesítményének 40 W értékre történő esését (20 %-os csökkenés) nevezhetjük annak a

szintnek, ami alatt a készülék már hibásan működik. Egy napelemes rendszer konverziós hatásfokának éves csökkenése általában 1-2,5 % körül mozog.

Szilícium moduloknál tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a Si szerkezetét a folyamatos üzemelés roncsolja. Ez a folyamat némileg visszafordítható. A témával foglalkozó kutatóintézetek rengeteg munkát fektettek abba, hogy a Si modulok teljesítménycsökkenését és annak jellemzőit megmagyarázzák. A teljesítménycsökkenést illusztráló modell kétféle roncsolási mechanizmusra épül. Különbséget tesz a gyors kezdeti és a szezonálisan változó teljesítménycsökkenés között (eltérő aktiválási energiával számolnak) [29], [30], [31].

Az elmúlt években jelentősebb figyelmet fordítottak a napsugárzással előidézett termikus lágyulás okozta teljesítményváltozás megértésére. Ez a folyamat minden PV modult valóban érinti. Egyes kutatók szerint a szezonálisan megfigyelt teljesítményváltozás oka a magasabb hőmérsékleten bekövetkező termikus lágyulás, míg többek véleménye szerint a hatékonyság egyenetlenségét a színekben nagyobb mennyiségben előforduló kék szín okozta, amely a konverzió szempontjából ideálisabb frekvencia. Valószínű, mindkét tényező szerepet játszik a teljesítmény változásában. D.L. King és munkatársai Albuquerque-ben elvégzett kísérlete igazolta, hogy a teljesítmény 7 %-kal volt magasabb nyáron, mint télen, a szezonális termikus meglágyulás jelensége miatt [32]. A gyakorlati ismeretek szerint a nettó energiatöbblet csaknem 13 % a téli időszakhoz képest. A további cél ezek szerint az, hogy olyan PV modulokat fejlesszenek, amelyek szezonális teljesítményváltozása kicsi.

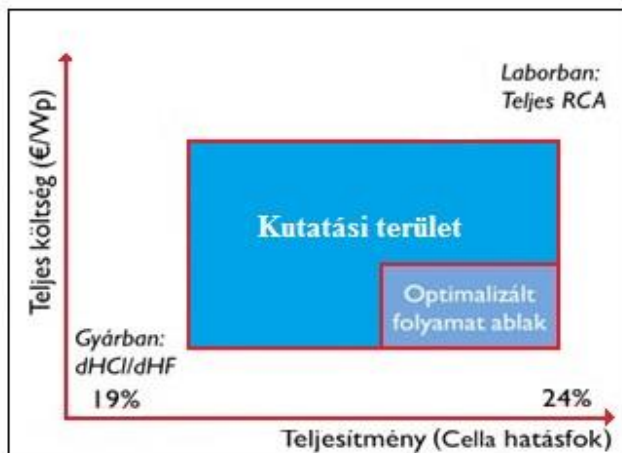
3. Napelem felületszennyezési elmélete

3.1. Szilícium cellák felületi szennyezése

A napelemcellák mentesítése a fémszennyezőktől jelentős odafigyelést igényel a gyártástechnológiától. Egyrészt, a félvezető anyagokban a fémek diffúziója általában 10^5 - 10^6 -szor gyorsabb, mint az adalékoló elemek diffúziója, másrészt a szennyeződések hatására a szilíciumban csapdák alakulnak ki, ami az élettartam gyors csökkenéséhez vezet. A leggyakoribb fémszennyezők a Fe, Na, K, Cu, Ni, Ag, Au, Ti, Pd és Cr.

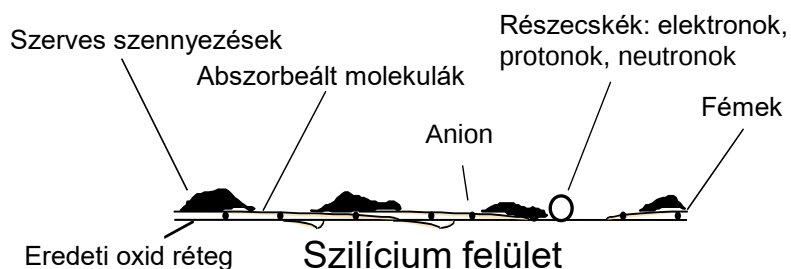
Tapasztalatokból tudjuk, hogy bárhol előfordulhat fémszennyeződés. A Si cellák minőségét károsítják a szennyeződések, mert a kisebbségi töltéshordozókat kioltják. A szennyeződések eltávolításához sok vegyszert kell felhasználni, ami szintén nagy kihívás a technológia számára környezetfizikai szempontból.

Két célt kell kitűzni a felülettisztításnál, a teljes költség csökkentését és a cellateljesítmény növelését. A 12. ábra ezt a 2 célt mutatja. A teljesítmény növelésébe beletartozik a szerves- és fémszennyeződések, továbbá az egyéb felületi részecskék eltávolítása, valamint a felület kezelése. A teljes költségcsökkenés az alábbiakból áll: olcsóbb vegyszerek használata, a tisztító oldatok élettartam-növelése, valamint rövid tisztítási idő. A szilícium cellákra az RCA (Radio Corporation of America) tisztítási eljárása a laborban használt legjobb tisztítási eljárás, ami 2 kémiai tisztítási szakaszból áll, az első az RCA1, amely H_2O_2 - NH_4OH - H_2O tartalmaz és szerves nyomokat távolítja el, míg a második szakasz az RCA2, mely H_2O_2 - HCl - H_2O foglal magába és fémnyomokat tüntet el a szilíciumról [28], [33], [34], [35].



12. ábra – Teljesítmény a teljes ár függvényében [33]. Cél a gyártási költség csökkentése és a cella teljesítményének a növelése.

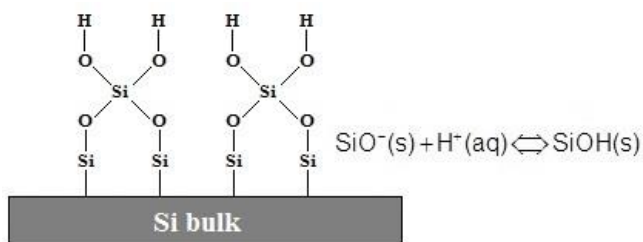
A következőkben azt tárgyalom, hogyan szennyeződhetnek el a napelem cellák készítésére használt szilícium lemezek felületei. Keletkezhet a felületi megmunkálási lépéseknél, vagy a cellák tárolása során a levegőben lévő szennyezők által. A 13. ábra azt mutatja, hogy milyen típusú szennyezők rakódhatnak le a szilícium lemez felületére.



13. ábra – A Si lemez felülete [34].

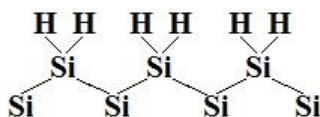
3.1.1. A szilícium felület típusai

A tiszta szilícium felületén oxid/hidroxid réteg alakul ki (14. ábra) kémiai oxidációs folyamatban, ha a tiszta szilícium felület párás levegőnek vagy víznek van kitéve (oxidálószernek, az oldott O_2 révén). Először önszabályzással kialakul egy stabil, néhány nm vékony SiO_2 -réteg, majd minden esetben a $Si(OH)_2$ végződésű felület. A felületi töltés pH-függő, míg a szilícium felülete poláros lesz. Ezért a vízzel nagyon erős kölcsönhatásban van, vagyis a felület hidrofil típusú [28], [34].



14. ábra – HO- végződésű szilícium felület kémiai kötés elrendeződése [34]. s - szilárd, aq - vizes oldat.

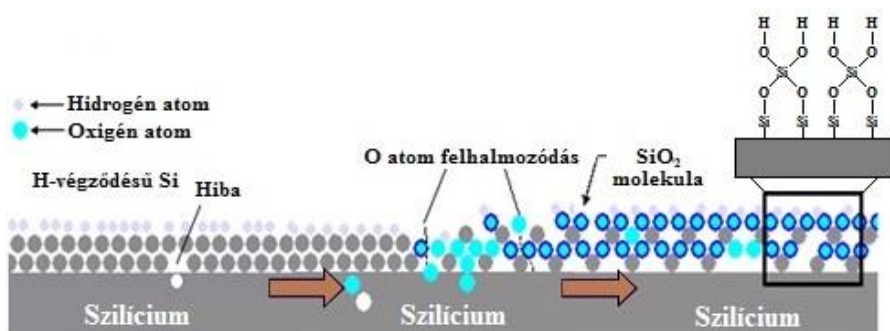
Az oxid/hidroxidrétet HF-al távolítják el, melyet vizes öblítés követ. Ekkor a felületi szilíciumatomok szabad vegyértékeit hidrogének töltik fel, $Si-H_2$ végződésű, ún. H-passzivált felület alakul ki. A felület gyenge polaritású, kölcsönhatása a vízzel rossz, hidrofób felületet eredményez. A felület stabilitása elég korlátozott, mindössze néhány óráig tart (meta-stabil felület), utána természetes oxid alakul ki. Magas páratartalom jelenlétében a stabilitása tovább csökken [28], [34].



15. ábra – H-végződésű szilícium [34].

3.1.2. A kémiai oxidáció mechanizmusa

A kémiai oxidáció első lépéseként a szilícium felületi rétegébe, a Si-Si kötésekbe, beépül egy oxigén atom, a felületi hibahelyek egyikébe. Miután az oxigén beépült, a további oxigén atomok a szilícium felületén felhalmozódnak. Ezek az atomok is beépülnek a szilícium felső atomsorába, mi által egy önkorlátozó SiO_2 réteg képződik. A végső állapotban ez a réteg OH- végződésű SiO_2 lesz, ami hidrofил jellegű felület (16. ábra) [28], [34].



16. ábra – A kémiai oxidáció mechanizmusa [34].

3.1.3. A levegő által okozott molekuláris szennyeződés

Napelemgyártáskor a levegő által okozott molekuláris szennyeződésnek hat típusát különböztetjük meg. Elsőként a savakat említeném, amelyek a kémiai fürdők gőzeiből kerülnek a felületre: HF, HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 és H_3PO_4 savas szennyeződések fordulnak elő. Következő csoport a bázisok, amiknek a forrásai az –amin csoportot tartalmazó kémiai fürdők, például a TMAH, NH_4OH , NaOH, KOH és a NMP. Harmadik szennyező csoportot az illékony szerves molekulák alkotják, amelyeket műanyagok, festékek, oldószerek és a szilícium lemezek tárolójának a kigázósodása okozhat. Javarészt ezek kis móltömegű molekulák. Fontos csoport az adalékoló anyagok csoportja is,

mivel a foszfornak és a bórnak lehetnek hatásai a szilícium felületre. A szerves foszfátok kigázosodhatnak, a HEPA-n (nagyhatékonyságú részecske szűrő) összegyűlt borszilikát pedig HF gőz által lemaródhat és átjuthat. Ha a tiszta laboratóriumi szobákban a relatív páratartalom nagyobb 40 %-nál, akkor a nedvességgel is számolni kell. Hatásai lehet a sérült lemezekén történő adszorpció, alacsony elektrosztatikus feltöltődés, korrózió, időfüggő pára-, valamint szilika részecske megtapadása. Végül az oxidálószerekkel is számolni kell, mint például az O₃ nem kívánatos hatására a felületre [28], [34].

3.1.4. Átmenetifémekkel való szennyezés

A főbb okok, amelyek miatt az átmenetifémek, különösen a vas, károsak a szilíciumkészülékekre, az alábbiak: az átmenetifémek, és ezek komplexei és csapadékai, mély szinteket hoznak létre a tiltott sávban, csökkentve a kisebbségi hordozó élettartamát vagy kisebbségi hordozókat generálnak a kiürített régiókban. Nagyon nagy diffúziós együtthatók esetén és magas hőmérsékleten (Fe diffúziója szilíciumban: $D = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 1000 °C [36]) nagy szilíciumfelület szennyeződhet rövid idő alatt, akár pontforrásból, akár a lemez hátuljáról [37]. Számos kísérleti adat, amelyet vassal szándékosan és nem szándékosan szennyezett mintákból kaptak, azt sugallta, hogy a szilíciumban oldott Fe a sávrés alsó felében $\text{Fe}_i^{+/0}$ donorszintet hoz létre ($E_t \approx E_V + (0,38 \pm 0,05) \text{ eV}$, ahol E_t a rekombinációs központ energiaszintje, míg E_V a vegyérték sáv energiája) [38–48]. A *c-Si* tiltott sávszélessége 1,12 eV, míg az amorf Si-é ~1,7 eV. Collins és Carlson úttörő munkájától [49] kezdve majdnem 20 év kutatás volt szükséges ahhoz, hogy bebizonyítsuk, ez a szint valóban az intersticiális vas szintje. Feichtinger kísérleti bizonyítékot szolgáltatott arra vonatkozóan, hogy az ($E_C - 0,045 \text{ eV}$) és az ($E_V + 0,045 \text{ eV}$),

határokon belül, ahol E_C a vezetési sáv energiája, az intersticiális vas csak két töltési állapotban létezik: Fe_i^0 és Fe_i^+ [50].

3.2. Nedveskémiai felülettisztítási folyamat elmélete

3.2.1. A nedveskémiai tisztítási folyamat számszerűsítése

A nedveskémiai tisztítási folyamat úgy határozható meg, hogy egyensúlyban van az anyagnak a felületről az oldatba való oldódása és az anyagoknak az oldatból a felületre történő lerakódása. Az elsőt a tisztítóoldat feltöltésének, az utóbbit a tisztítóoldatból való leválasztásnak nevezzük:

1. A tisztítóoldat feltöltése $\rightarrow$ oldatba vitel a felületről, 2. Lerakódás a tisztító oldatból $\rightarrow$ felületre.

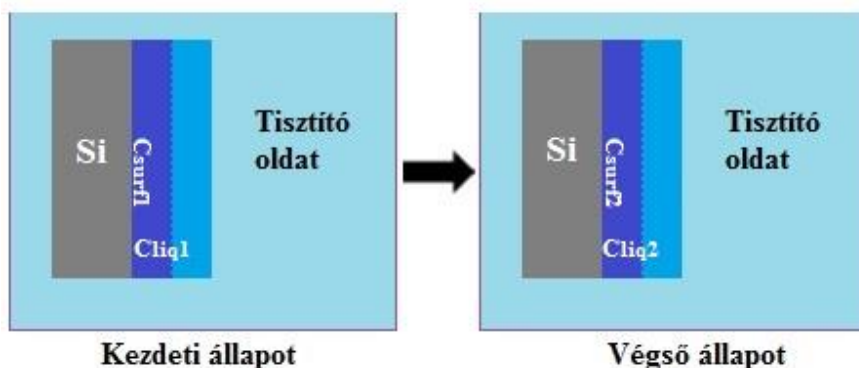
A tömegmegmaradási törvény meghatározza a fémszennyező felületi koncentrációja és a folyadék fémszennyező koncentrációja közötti kapcsolatot. A nedveskémiai tisztítási folyamat eredményeként a felületen és a folyadékban végbemenő szennyezőanyag koncentráció változások aránya meghatározza az ioncserében résztvevő réteg L_{ex} vastagságát (17. ábra).

$$L_{ex} = \frac{C_{surf1} - C_{surf2}}{C_{liq2} - C_{liq1}} \quad (1)$$

Ahol C_{surf1} [atom/cm²] a fémszennyeződés koncentrációja a felületen tisztítás előtt, C_{surf2} [atom/cm²] a fémszennyeződés koncentrációja a felületen tisztítás után, C_{liq1} [atom/cm³] a fémszennyeződés koncentrációja az oldatban tisztítás előtt, C_{liq2} [atom/cm³] a fémszennyeződés koncentrációja az oldatban tisztítás után. L_{ex} [cm] rétegvastagság a következőképpen értelmezhető. A felületi fémszennyeződés koncentrációjának C_{surf1} -ről C_{surf2} -re történő változása megfelel az L_{ex}

vastagságú folyékony filmben a fémszennyeződések koncentrációjának C_{liq1} -ről C_{liq2} -re történő változásával. Egyszerűsítve az (1) egyenletet és figyelembe véve, hogy a tisztítási folyamat utáni felületnek sokkal kevesebb fémszennyeződést kell tartalmaznia, mint korábban $C_{surf1} \gg C_{surf2}$, és hogy a kezdeti tisztító oldat kevesebb fém szennyeződést tartalmaz, mint a tisztítási folyamat utáni oldat $C_{liq1} < C_{liq2}$, a rétegvastagságot így lehet átírni:

$$L_{ex} = \frac{C_{surf1}}{C_{liq2}} \quad (2)$$



17. ábra – Vázlatos rajz, amely a nedves vegyszeres tisztító oldat betöltését és lerakódását ábrázolja [35], [A1].

Kezdeti állapot: C_{surf1} a szilícium felület, C_{liq1} a nedves kémiai oldat szennyezőanyag-koncentrációi a tisztítási folyamat megkezdése előtt. Végző állapot: C_{surf2} a szilícium felületén, C_{liq2} a nedves kémiai oldatban a szennyeződések koncentrációja a kémiai folyamat befejezése után.

Egyszerű matematikai transzformáció után:

$$L_{ex} = \frac{C_{surf1}}{C_{liq2}} = \frac{C_{surf1}}{C_{surf2}} \cdot \frac{C_{surf2}}{C_{liq2}} \quad (3)$$

$$L_{ex} = r \cdot L_{out} \quad (4)$$

$$r = \frac{C_{surf1}}{C_{surf2}} \quad (5)$$

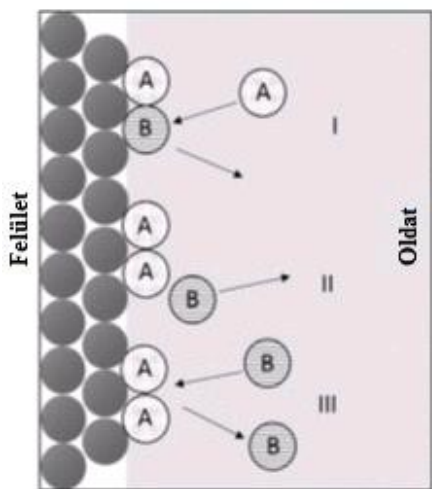
Az r érték leírja a szennyeződések a szilícium lemez felületéről egy tisztító oldatba jutását, a tisztítási folyamat előtti kezdeti felületkoncentráció és a tisztítási folyamat utáni végső felületi koncentráció arányát.

$$L_{out} = \frac{C_{surf2}}{C_{liq2}} \quad (6)$$

Az L_{out} -ot úgy lehet értelmezni, hogy a tisztítóoldatból a szennyeződések lerakódnak a lemez felületére, amelyet a tisztítási folyamat utáni felületi koncentráció és a tisztítási folyamat végén a tisztító oldatban lévő koncentráció arányaként határozunk meg [28], [35]. L_{out} és L_{ex} a napelem ipar számára rendkívül fontos paraméterek, velük lehet költséghatékonyá tenni a tisztítási folyamatokat. Anyagtudományban különböző vékonyfilmek vastagsága adható meg velük.

3.2.2. Kompetitív adszorpció két összetevő esetében

Fémszennyeződésű savas oldatban a pozitív töltésű részecskék (H^+ és fémionok) a lemez felületének szabad helyein reverzibilisen kötődnek és cserélődnek [51]. Ezt a folyamatot vázlatosan ábrázolja a 18. ábra.



18. ábra – A versengő anyagok Langmuir adszorpció modelljének sematikus rajza [A1].

A 18. ábra a kompetitív adszorpció három fázisát mutatja: I. A felületen lévő fémfajtákat (B) a savas oldat (A) egy összetevője helyettesíti. II. A fémfajtákat (B) az alacsony lerakódási viselkedésű oldat vonzza. III. A (B) fémfajtákat nem tudnak megkötődni a felületen, mivel a savas összetevők (A) elfoglalják a szabad adszorpciós helyeket. Így a nedves kémiai tisztítási folyamat után a felületi fémkoncentrációt (C_{surf2}) kifejezhetjük $[H^+]$ és az oldatban lévő fém-szennyező anyagkoncentrációban (C_{liq2}) [52]. Az a , d és b illesztési paraméterek bevezetése az oldat elfoglalási valószínűségének (a , d) és a fém lerakódási viselkedésének (b) mérésére szolgál. Az a , $d \in [0,1]$ összegének 1-nek kell lennie, hogy a felület teljesen le legyen fedve. A tisztítási folyamat után a fém szennyeződések felületi koncentrációja a következőképpen fejezhető ki:

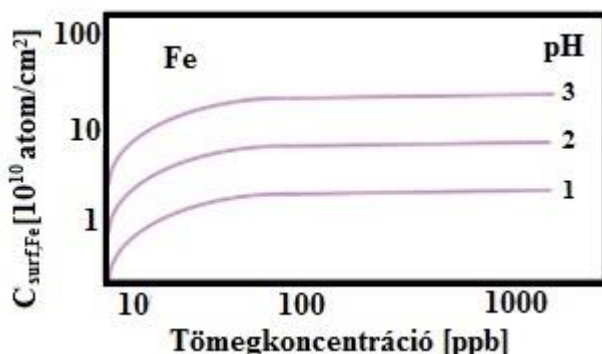
$$C_{surf2} = \frac{b}{[H^+]^a} \cdot C_{liq2}^d = \frac{b}{[H^+]^a} \cdot C_{liq2}^{d-1} \cdot C_{liq2} \quad (7)$$

C_{liq2} -el osztva a (7) egyenletet és a felhasználva L_{out} definícióját (6 egyenlet), új egyenletet ad a L_{out} számára, amely csak a folyadékban lévő fémkoncentrációtól, az oldat pH-jától és az illesztési paraméterektől (a , b és d) függ.

$$L_{out} = \frac{b}{[H^+]^a} \cdot C_{liq2}^{d-1} \quad (8)$$

A fémlerakódás menetét a tisztítóoldatban (L_{out}) most már meghatározhatjuk, ha jól definiált mennyiségű (ellenőrzött mennyiségű) fémszennyeződést adunk a meghatározott pH-értékű tisztítóoldathoz. Az egyes fémekre jellemző L_{ex} rétegvastagságot úgy határozzuk meg, hogy az a , b és d illeszkedési paramétereket meghatározzuk az adszorpciós izotermákból, amelyek a lemez felületén mért fémszennyező koncentrációt ábrázolják az oldatban az előre meghatározott fémszennyező koncentrációval az oldat segítségével. A szilícium felületi

fémkoncentrációja és a nedves kémiai tisztító oldatban lévő fémkoncentráció közötti összefüggést vázlatosan a 19. ábra mutatja.



19. ábra – Adszorpciós izoterma grafikon (Langmuir izoterma) vázlatos rajza, amely leírja a savas oldatból származó Fe lerakódás viselkedését egy felületre [35], [A1].

A (4). és a (8). egyenletet kombinálva megkapjuk a L_{ex} rétegvastagságot:

$$L_{ex} = \frac{C_{surf1}}{C_{surf2}} \cdot \frac{b}{[H^+]^a} \cdot C_{liq2}^{d-1} \quad (9)$$

A L_{ex} meghatározása után a szilícium lemez fölötti V_{ex} kicserélődési térfogat kifejezhető:

$$V_{ex} = L_{ex} \cdot A_{wf} \cdot 2 \quad (10)$$

Az A_{wf} a lemez felülete, figyelembe véve, hogy a lemez mindkét oldala ki van téve a tisztító oldatnak. A V_{ex} azt a tisztító oldat térfogatot jelöli, amely szükséges a lemez tisztításához a bejövő fémszennyeződés felületi koncentrációjától a fémszennyező felületi koncentrációig a tisztítási eljárás alkalmazása után. A V_{ex} ismeretében meghatározható a nedves vegyszeres tisztítófolyadék tartályának adagolási és lecsapolási receptje. A betáplálási és ürítési folyamat által lecsapolt és hozzáadott térfogat a kicserélési hossz által kiszámított minimális térfogat, így megegyezik a V_{ex} szorzatának egy fürdőkénti lemez számával ($n_{wf \text{ batch}}$). Az adagolás és

a lecsapolás receptjének alkalmazása minden fürdő után kiszámítható ($V_{F+B_{batch}}$):

$$V_{F+B_{batch}} = V_{ex} \cdot n_{wf_{batch}} \quad (11)$$

Figyelembe véve, hogy az adagolási és a lecsapolási eljárást minden feldolgozott tétel (batch) után alkalmazzák, a nedves kémiai folyamat tisztító oldatának teljes fogyasztása (V_{total}) függ a V_{tank} kezdeti tartálytérfogattól, a tételenkénti lemez számától és a tételek számától:

$$V_{total} = V_{tank} + V_{F+B_{batch}} \cdot n_{batch} \quad (12)$$

$$V_{total} = V_{tank} + V_{ex} \cdot n_{wf_{batch}} \cdot n_{batch} \quad (13)$$

A kémiai fogyasztás mennyisége napelemes lemezenként a tisztítási folyamat lépését a V_{total} segítségével el lehet osztani a lemezek teljes számával [53].

3.3. A Shockley-Read-Hall élettartam-határérték kiszámítása egyetlen hiba esetén

A szennyezési folyamatban a fémszennyeződés nélküli kontrollált lemezeket és a szennyezett lemezeket együtt kell feldolgozni. Az effektív töltéshordozó-élettartam fémszennyezés esetén (τ_{eff}) az alábbi módon határozható meg [54]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{diffused}} - \frac{1}{\tau_{control}} \quad (14)$$

ahol $\tau_{diffused}$ és $\tau_{control}$ a szennyezett és a kontrol-diffúzió nélküli lemezekben a töltéshordozó-élettartamok. Ez az eljárás kizárja más rekombinációkat, például Auger és felületi rekombináció hatásait. A felületi és a téfogat koncentrációk közötti korrelációt akkor kell használni (15. egyenlet), ha a felületen lévő összes fém diffundálódik a tömbi anyagba termikus oxidációs kezelés után.

$$[M]_{t\ddot{o}mbi_calc} = \frac{2 \cdot [M]_{surface}}{W} \quad (15)$$

A (15) egyenletben W a lemez vastagsága, $[M]_{surface}$ az oldatba injektált és a lemez felületén mért   mszennyez d sek mennyisége, és a $[M]_{t\ddot{o}mbi_calc}$ a   mszennyez d sek mennyiségének várható értéke, ami a lemez legnagyobb részét jelenti a termikus diffúziós eljárás után. A vivőanyag előállítás és az E_t energiával történő egyetlen hibaszint  rekombináció Shockley–Read–Hall elmélete al j n az SRH élettartama (azaz $\Delta n = \Delta p$) kifejezhető:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_1 + p_0 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_1 + n_0 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n} \quad (16)$$

Ahol, τ_{n0} és τ_{p0} a befogási időállandó, Δn az injektálás b l származó többlettöltés sűrűség, n_0 és p_0 az elektronok és a lyukak egyensúlyi sűrűsége, végül p_1 és n_1 a töltés sűrűsége, amelyeket a k vetke z  egyenletekben határozok meg.

$$n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (17)$$

$$p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right) \quad (18)$$

Itt N_c és N_v az állapotok tényleges sűrűsége a vezetési sávban és a valencia sávban. Az alacsony szintű befecskendezés határán (LLI: $\Delta n \ll n_0 + p_0$) az SRH élettartama, a (16) egyenlet b l egy n típusú ($n_0 \gg p_0$) félvezetőhöz a 19. egyenlet írja le.

$$\tau_{SRH}^{LLI,n} = \tau_{p0} \left[\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) + \left(\frac{p_1}{n_0}\right) \right] \quad (19)$$

Az n -típusú szilícium $M_i^{+/0}$ szennyeződései segítik elő leghatékonyabban a rekombinációt, mivel azok mély hibák, amelyek energiaszintje közel van a sáv közepéhez. Ilyen hibák esetén a kisebbségi befogási időállandó korlátozza a folyamatot nagy injektálási szinttartományban [55]. Ennélfogva az ebből adódó alacsony szintű injektálási SRH élettartam független az ad l kol s koncentraci j t l és egyenlő a kisebbségi befogási

időállandóval [azaz $\tau_{SRH}^{LLI,n} \approx \tau_{po}$]. A magas szintű befecskendezés határán (HLI: $\Delta n \gg n_o + p_o, n_1, p_1$) azonban az SRH élettartama független mind az adalékolás koncentrációtól, mind az injektálás beadásának szintjétől, és csak a két befogási folyamat lassúbbika korlátozza azt. (azaz $\tau_{SRH}^{HLI,n} \approx \tau_{po}$ n -típusú félvezetőre). Ha az SRH élettartama injektálástól független

$$\Delta\tau_{SRH} = \tau_{SRH}^{HLI,n} - \tau_{SRH}^{LLI,n} = 0 \quad (20)$$

τ_{SRH} egyszerűsödik a következőkre:

$$\tau_{SRH} = \tau_{po} = (N_t \sigma_p v_{th})^{-1} \quad (21)$$

$N_t = [M_i] \text{ cm}^{-3}$ (Szennyező koncentráció a tömbi anyagban)

$\sigma_p = 4.54 \cdot 10^{16} (-0.05 \cdot T/k_B) \text{ cm}^{-2}$ (Befogási keresztmetszet)

$v_{th} = 1.1 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ (Termikus sebesség)

3.3.1. A befogási keresztmetszet származtatása az intersticiális fémre

A befogási keresztmetszetet megkaphatjuk úgy, hogy az τ_{eff} -et alacsony szintű injektálással (LLI: $\Delta n \ll n_o$) lineárisan illesztjük:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{no}(p_1+p_o)+\tau_{po}(n_1+n_o)}{n_o} + \frac{\tau_{no}}{n_o} \Delta n \quad (22)$$

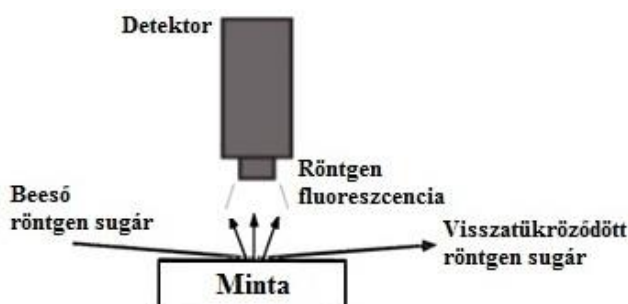
N -típusú szilícium esetében az intersticiális fém befogási keresztmetszete az alábbi módon számítható ki B. Paudy-tól [56].

$$\sigma_p = (N_t \tau_{po} v_{th})^{-1} = (\text{meredekség} \cdot n_o v_{th} N_t)^{-1} \quad (23)$$

$n_o = 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ értékkel n -típusú Cz-szilícium háttér adalékolási szinten.

3.4. Felületi koncentráció mérése totálreflexiós Röntgen-fluoreszcenciával

A TXRF (Totálreflexiós Röntgen-fluoreszcencia) elrendezésben a polírozott minta felületét rendkívül alacsony szögben gerjesztjük Röntgen-nyalábbal. Rendkívül érzékeny technológia felületvizsgálati célokra. A Röntgen-sugár beesési szöge jellemzően 0,05 fok. A felületi atomokat karakterizálják a kibocsátott fluoreszcencia fotonok a teljes visszaverődés Röntgen-fluoreszcencia által. A módszer megengedi kis tömegű minták elemösszetétel-meghatározását szerves és szervetlen mátrixban 10^{-9} g és 10^{-12} g tartományban. A 20. ábra módszer sematikus rajzát mutatja [28], [57].



20. ábra – A TXRF mérés sematikus felépítése [58].

A módszer jellemzője, hogy a Röntgen-sugár beesési szöge $<0.1^\circ$, a detektálási szög $\sim 90^\circ$, és 2-3 nm a behatolási mélysége. Azt, hogy a sugárzás milyen energiájú fotonjai érik el a vizsgált felületet, azt a beesési szög nagysága meghatározza.

$$\alpha_{krit} = \frac{k}{E} \cdot \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}} \quad (24)$$

Ahol, E a gerjesztési energia, Z az atomok száma, A az atom tömege, ρ a sűrűség és α_{krit} a beesési szög nagysága [28], [58].

Az alábbi összefüggés alapján történik a mennyiségi kiértékelés:

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i} \quad (25)$$

Ahol, C_i a koncentráció, N_i a nettó intenzitás, S a relatív érzékenység, IS a belső standard, és i a meghatározandó elemet jelenti. Az adott elem legintenzívebb vonalára vonatkoznak a nettó intenzitás értékek. A háttérintenzitást ki kell vonni a csúcs alatti területből, és ha van, korrekcióba kell venni a szomszédos csúcs átfedését is. A vizsgált elem intenzitása és koncentrációja között egyenes kapcsolat van, amelyre az alábbi vonatkozás a fennálló: [59]

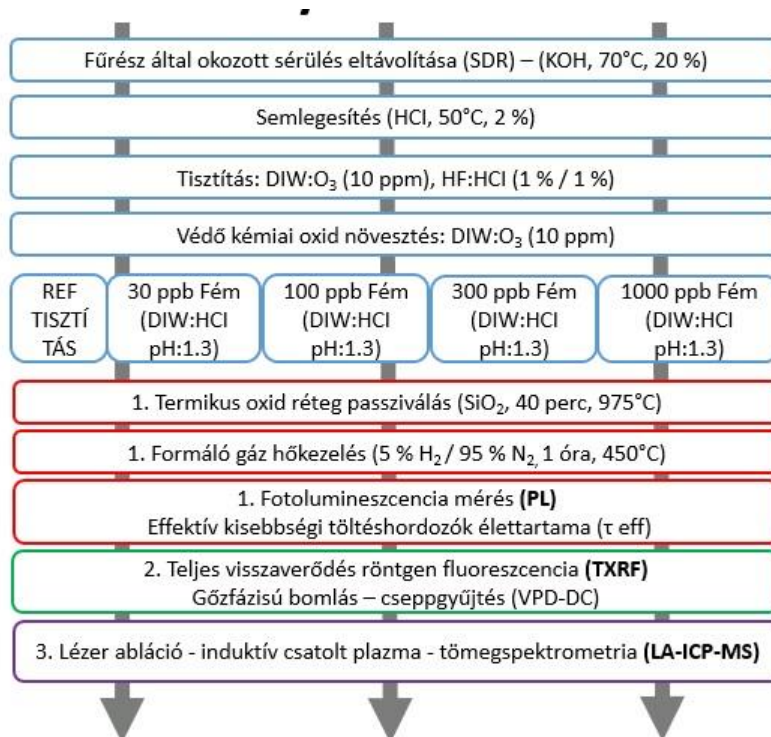
$$N_i = B_i \cdot C_i \quad (26)$$

A mért nettó intenzitás a koncentráció függvényében mutatva egyenest ad, amelynek meredekségét abszolút érzékenységnek (B_i) nevezzük. A kalibrációs egyenesek meredeksége elemenként különbözik. A relatív érzékenységet egy kiválasztott elemre kapcsolódó abszolút érzékenységek hányadosa jelöli, mely függ az alkalmazott feszültségtől, a gerjesztés módjától, a szűrőtől és a berendezés geometriai besorolásától, de független a minta mátrixától, felépítésétől és a bemérés terjedelmétől. [28], [57].

4. Saját eredményeim

4.1. Vizsgálati módszer bemutatása

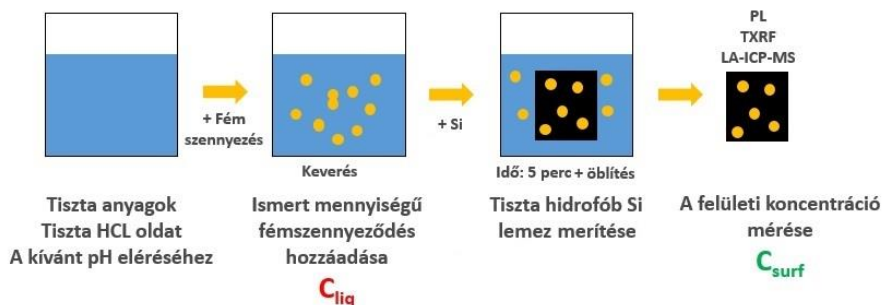
Az *n*-típusú, Czochralski-féle kristálynövesztési módszerben növesztett szilícium napelemes lemezeket ($\rho = 3\text{-}5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 239 cm^2) ellenőrzöttén növekvő mennyiségű fémszennyeződéssel szennyeztem, utánaozva ezzel a napelemek gyártása során a tisztítótartály szennyeződését.



21. ábra – A vizsgálati eljárás folyamatábrája.

Irányított fémszennyeződést alkalmaztam szilícium felületre a lerakódott szennyezések mennyiségének pontos meghatározása érdekében. Ebben a megközelítésben a fémszennyeződést nem közvetlenül a szilícium lemezre, hanem közvetetten sósav alapú

tisztítóoldattal vittem fel annak érdekében, hogy a napelemek gyártása során a lehető legközelebb szimuláljam a kémiai tartály valós viszonyait. A tisztító oldat irányított szennyezését kalibrált fémtartalmú oldatokkal végeztem, amelyek lehetővé teszik a fémszennyeződések pontosan meghatározott mennyiségének a folyadékba történő befecskendezését. Olyan fémek esetében végeztem a szennyezést, amelyekről ismert, hogy káros hatással vannak a szilícium élettartamra, nevezetesen Fe, Cu, Cr, Ti, Co és Zn. Manuális RENA típusú vegyi fülkében végeztem el a szennyezéseket. A kísérleteket az IMEC 1000-es osztályú tisztaszobájában végeztem, ULSI minőségű vegyszerekkel és ultra tiszta DIW-vel. Mindezek az óvintézkedések fontosak, mivel az ellenőrzött szennyeződési kísérletek erősen befolyásolhatják a környezetet. Ezért a főzőpoharak, öblítő fürdők és szárítók külön készletét használtam a kísérletek elvégzéséhez. A kísérlet minden ismétlése között minden anyagot és eszközt megtisztítottam. A 22. ábra az irányított szennyezés eljárását mutatja be.



22. ábra – Irányított szennyeződési eljárás folyamata.

Először is szilícium lemezeket a SDR-nak (fűrész sérülés eltávolítás) vettetem alá 20 %-os KOH-al 70 C°-on, hogy a tömbi szilícium feldarabolásakor keletkezett sérüléseket eltávolítsam, amit egy semlegesítő HCl öblítés követett. Azután, a lemezeket IMEC

alapértelmezett tisztítás alkalmazásával tisztítottam, DIW/O₃+HF (1%)/HCl (1%) keverékeken alapulva (10 ppb O₃, HCl 1 %, HF 1 %). A tisztítást ezután egy további DIW/O₃ kezelés követte, annak érdekében, hogy tiszta kémiai oxid és stabil hidrophil felület jöjjön létre. A tisztító oldat ionmentes vízben sósav volt, állandó 1,3 pH-értéken. Az 1,3 pH-érték választásának legjelentősebb oka a költségcsökkentés volt. Ezen kívül még a TXRF mérési határa is közrejátszott, hogy ezt az értéket alkalmaztam. A lemezek szennyezését több különböző fémkoncentráción elvégeztem. Fémforrásként 1000 ppm ARISTAR® gyártmányú ICP-Standard oldatokat használtam, amiket kívánt koncentrációra hígítottam. A kontrollált szennyezés végrehajtása előtt nem volt szükség az oldatok mérésére, mert ezek előre kalibrált ICP standard oldatok voltak.

1. táblázat – A vizsgált fémek összetételeinek összefoglaló táblázata

	Fe	Cu	Co	Ti	Zn	Cr
Anyagszám	455522V	455282B	4552264W	456262B	456382Y	455242Q
Anyag leírás	Vas ICP Standard	Réz ICP Standard	Kobalt ICP Standard	Titán ICP Standard	Kobalt ICP Standard	Króm ICP Standard
Koncentráció	1000 µg/ml	1000 µg/ml	1000 µg/ml	1000 µg/ml	1000 µg/ml	1000 µg/ml
Sűrűség	1,033 g/mL	1,015 g/mL	1,014 g/mL	1,003 g/mL	1,015 g/mL	1,015 g/mL
Méret	100 ml	100 ml	500 ml	100 ml	100 ml	100 ml
Tisztaság	99,999 %	99,999 %	99,999 %	99,999 %	99,999 %	99,999 %
Mátrix	5 % HCl	2 % HNO ₃	2-5 % HNO ₃	Víz, tr. HF	2-5 % HNO ₃	5 % HCl
SRM szám	3126a	3114	3113	3162a	3168a	3112a
Lot szám	216025090	216095132	215015030	217085125	215015030	212085045

A tisztító oldatba injektált szennyeződések mennyisége 0 ppb (tiszta híg-HCl oldat), 30, 100, 300, 1000 és 3000 ppb ($3,21 \cdot 10^{14}$, $1,07 \cdot 10^{15}$, $3,21 \cdot 10^{15}$, $1,07 \cdot 10^{16}$, $3,21 \cdot 10^{16}$ atom/cm³) volt. A lemezeket 5 percig a szennyezett oldatba merítettem, majd egy ezt követő DIW túlfolyó

öblítést kaptak 5 percig azután centrifugálással szárítottam meg őket. Végül a kész szennyezett lemezeket a 21. ábrán látható módszerekkel PL, TXRF, LA-ICP-MS vizsgáltam meg.

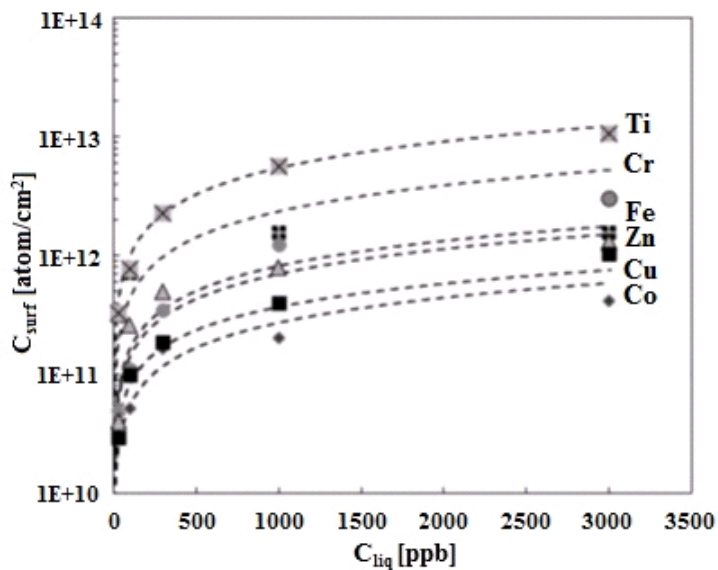
A disszertációban használt vegyszerek a MERCK cég gyártotta. Ezek a következők voltak: HNO_3 (69,5 %) a tartályok és használt eszközök fertőtlenítésre volt, amit $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{DIW}$ elegyével (1:1:12 arányban) végeztem el. HCl -t (37 %) az összes szilícium tisztításnál, a szennyező oldat elkészítésénél és az eszközök tisztításánál alkalmaztam. HF (49 %) mindegyik tisztítási eljárásnál volt alkalmazva. H_2SO_4 (96 %) az IMFOOB tisztítás során volt használva. KOH -t (50 %) az SDR során alkalmaztam, mint marószer. Mindegyik vegyszernek tisztasága 99,99 % volt.

1. Tézispont: Kifejlesztettem egy új szennyezési eljárást, ami indirekt módon savas közegben viszi fel a fémszennyezést az *n*-típusú Cz-Si-ra. A szennyező kísérleteket Fe, Cu, Co, Zn, Ti, és a Cr átmenetifémekkel végeztem el, 30, 100, 300, 1000 és 3000 ppb koncentrációban. A tisztító oldat DIW/HCl , $\text{pH} = 1,3$. A lemezeket 5 percig belemerítettem az oldatba, majd DIW túlfolyó mosással mostam ugyancsak 5 percig. Ez az elrendezés szimulálta a valós körülményeket, azokat, amelyek a vegyipari tartályokban jelen vannak a napelem gyártása során. A pontosan meghatározott mennyiségű fémszennyeződést a folyadékokba injektáltam a kereskedelembe beszerezhető standard fémoldatok hozzáadásával [A1].

4.2. Fémszennyeződések felületi koncentráció mérése

A felületen lévő fémkoncentráció jellemzését első lépésben TXRF mérésekkel végeztem. A módszer kimutatási határa a vizsgált fémek esetében $5 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$ atom/cm² között van. Ilyen alacsony kimutatási határ elérhető egy VPD-DC (Vapor Phase Decomposition - Droplet Collection) és TXRF kombinálásával, Hellin és munkatársai által leírtak szerint [60]. Az oldatban lévő szennyezőanyag-koncentráció növelésével az adszorpciós folyamat következtében a szilícium lemez felületén is megnő a szennyezőanyag-koncentráció. A fémszennyeződés-lerakódási viselkedés átviteli sebessége egy adott folyadék minden fémionjára jellemző. A Langmuir izoterma elmélettel leírható a folyadékban lévő fémkoncentráció és a szilícium felületén a fémkoncentráció. A mért koncentrációkat az adszorpciós izoterma elmélettel illesztve három illesztési paramétert lehet kinyerni a (7) egyenletből. Ehhez a kísérlethez oxidált szilícium felületet választottam. Ez jól szabályozható felületet biztosít és ugyanazokat a felületi lerakódási feltételeket garantálja minden fém esetében.

A felületi fém mennyisége a folyadékban lévő fémes szennyeződések mennyiségétől, az oldat pH-jától függ, és minden fémre jellemző. A C_{surf} [atom/cm²] TXRF méréssel kapott mérési eredményeket és a fémes szennyeződések mennyiségét logaritmikus skálán illesztettem a nagy szennyeződési mennyiség túlzott hatásának elkerülése érdekében, és szemi-logaritmikus skálán ábrázoltam (23. ábra). A kapott illesztési paraméterek az 2. táblázatban találhatók.



23. ábra – Különböző átmenetifémek (Fe, Cu, Co, Zn, Ti, Cr) Langmuir-adszorpciós izotermái állandó 1,3 pH-értékű sósavoldatban. Az egyes izotermákhoz tartozó kísérletileg meghatározott értékeket mutatják a szimbólumok.

2. táblázat – Átmenetifémek illesztési paramétereinek a , b , d , értékei. Az illeszkedési paraméterekkel számolt görbék a 23. ábrán láthatóak.

Fém	Szimbólum	a	b	d
Ti	⊗	0.25 ± 0.02	3.16 ± 0.18	0.74 ± 0.00
Cr	⊠	0.26 ± 0.06	2.03 ± 0.38	0.73 ± 0.01
Fe	●	0.30 ± 0.06	2.00 ± 0.34	0.70 ± 0.01
Zn	▲	0.30 ± 0.06	1.90 ± 0.36	0.70 ± 0.01
Cu	■	0.35 ± 0.35	5.35 ± 0.18	0.65 ± 0.00
Co	◆	0.31 ± 0.04	0.67 ± 0.67	0.70 ± 0.00

4.2.1. A kicserélődési térfogat becslése és a tisztítási folyamat optimalizálása

A fent bemutatott modell alapján kiszámítható a L_{ex} rétegvastagság egy adott tisztító keverékhez, amit Mertens írt le [61]. A rétegvastagság meghatározható a fémes szennyeződések megtartásához szükséges minimális folyadékfólia vastagságként, a felület bizonyos fémkoncentrációjának garantálása érdekében. Ezt a (9) egyenlet írja le.

Ezenkívül a rétegvastagságnak a lemez felületével való szorzásával kiszámítható a szilícium felület tisztításához szükséges minimális oldatmennyiség a C_{surf2} -től (bejövő felület) a C_{surf1} -ig (tisztítási specifikáció). A számítást $C_{\text{surf2}} = 10^{12}$ atom/cm², $C_{\text{surf1}} = 10^{10}$ atom/cm², 1,3-as pH-érték és az alapértelmezett négyzet alakú 6 hüvelykes napelemes lemez (243 cm²) esetére végeztem. Az eredményeket a 3. táblázatban mutatom be. A várakozásoknak megfelelően, azoknak a fémeknek, amelyeknek nagy a kiválási viselkedése, több mennyiségű tisztítószerre lesz szükség a felületi tisztaság eléréséhez.

3. táblázat – A rétegvastagság és a kicserélődési térfogat kiszámított értékei lemezenként és 50 lemezenként különböző fémek esetében.

Fém	Co	Cu	Zn	Fe	Cr	Ti
L_{ex} [μm]	15	20	65	70	280	800
V_{ex} [ml/Si lemez]	0,74	1,11	3,15	3,39	13,5	38,1
V_{ex} [ml/50 Si lemez]	37	56	158	170	676	1906

Az iparban széles körben használják a tisztítási folyamat megtervezésének költséghatékony módját az adalékolás és leeresztés (Feed & Bleed) módszert alkalmazva. Meghatározott mennyiségű Si lemez feldolgozása után a szennyezett oldat egy részét le kell üríteni („bleed”) és helyettesíteni friss vegyszerekkel („feed”). A fent meghatározott tisztítási előírások és a

lemez tisztításához szükséges minimális kicserélődési térfogat felhasználásával lehetővé válik egy ilyen optimalizált rendszer szennyeződés-felhalmozódásának szimulálása iteratív módszerrel.

$$C_{liq}(n+1) = C_{liq}(n) + C_{load} - R_{Bleed}C_{Bleed} + R_{Feed}C_{Feed} \quad (27)$$

A $C_{liq}(n)$ és a $C_{liq}(n+1)$ [atom/cm³] értéke megegyezik az n és $n+1$ kazetta utáni fémkoncentrációval. C_{load} a tisztítás során az oldatba kerülő fémek mennyisége. R_{Bleed} , C_{Bleed} a leeresztés során elvezetett szennyeződés mennyisége. R_{Feed} , C_{Feed} az adalékolás által hozzáadott szennyeződés mennyisége, nem tiszta vegyi anyagokat feltételezve.

A lemezek kezdeti szennyeződésének és a fémek specifikációinak figyelembevételével a C_{load} becsülhető:

$$C_{load} = [(C_{surf1} - C_{surf2}) \cdot N_{wf} \cdot A_{wf} \cdot 2] / V_{total} \quad (28)$$

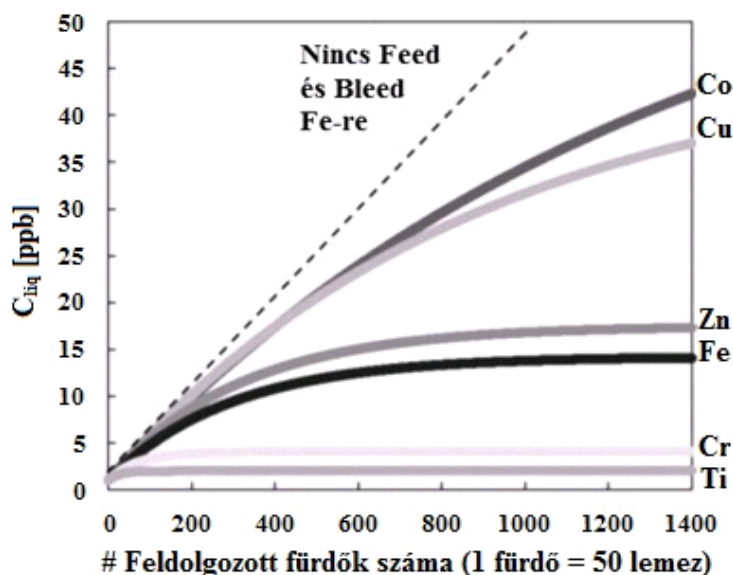
Ahol, N_{wf} a Si lemezek száma kazettánként, A_{wf} a Si lemezek felülete és V_{total} a tartály teljes térfogata. Megközelítőleg a R_{Bleed} -et és az R_{feed} -et is, és a kicserélődési térfogat, valamint az összes kazetta után leeresztett és adalékolt térfogat arányát is azonosnak lehet tekinteni, tehát:

$$R_{Bleed} = R_{Feed} = V_{ex} / V_{total} \quad (29)$$

Végül úgy számoltunk, hogy a „leeresztés” a $C_{bleed} = C_{liq}(n+1)$ tisztítóoldat betöltése után következik be, és hogy az „adagolást” tiszta vegyszerekkel vagy $C_{feed} = C_{liq}(0)$ végezzük el.

A fent bemutatott modell alkalmazható a tisztítótartályban lévő fémek felhalmozódásának szimulálására. A 24. ábra a fémes szennyeződés mértékét mutatja a tisztító oldatban feldolgozott kazetták számának függvényében. Ebben a példában a kezdeti szennyeződést 10¹² atom/cm²-nek vesszük, és a fém specifikáció 10¹⁰ atom/cm² volt. Amint azt korábban kiszámoltam és a 3. táblázatban bemutattam, az optimalizált Feed & Bleed recept, amely garantálja a felület adott tisztaságát, minden fémre jellemző, és a V_{ex} kicserélődési térfogata adja meg. A megoldás hasonló az előző

számításhoz (híg HCl, 1,3 pH), amint azt a 3. táblázat mutatja. Ha ezt a térfogatot alkalmazzuk a különböző fémekre a tisztítási folyamatunkra, akkor különböző fémegyensúly-értékeket kapunk, amelyek bizonyos számú adag után el fogunk érni. Az egyes kazetták után hozzáadott oldat térfogatától függően a maximális szennyeződés változik. Kiegészítő példaként azt az esetet is feltüntettem vas esetén, amikor az oldat nincs adagolva, ami azt eredményezi, hogy a fémszennyeződés felgyülemlik és végül olyan fürdőbeli változást vált ki, amely az adagolás alkalmazásával elkerülhető lett volna.



24. ábra – Fémek koncentrációja az 50 Si lemez (6 hüvelyk négyzet alakú) kazetták számának függvényében.

Ezeket az eredményeket 10^{12} atom/cm² kezdeti szennyeződés esetén dolgoztam fel, 10^{10} atom/cm² tisztítási specifikáció HCl és pH 1,3 alapú tisztító oldatban és egy teljes tartály térfogata 50 L volt. Az alkalmazott Feed & Bleed mennyiség a V_{ex} kicserélődési térfogaton alapul (lásd a 3. táblázatot).

2. Tézispont: TXRF-el megvizsgáltam a szilícium felületi fémszennyeződésének adszorpciós viselkedését savas folyadékokban, és a kapott adatokból meghatároztam a Si felület tisztításához, azaz a fémszennyezés 10^{10} atom/cm²-re való csökkentéséhez, szükséges tisztító oldat mennyiségét.

A módszer kimutatási határa a vizsgált fémekre $5 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$ atom/cm² között van. Ilyen alacsony detektálási határértéket elérhetünk egy VPD-DC és TXRF kombinációjával. A szilícium lemez felületén adszorpciós folyamat miatt az oldat fémkoncentrációjával arányosan növekszik a szennyeződés mértéke. A fémszennyeződés lerakódási sebessége az adott folyadék minden fémionjára jellemző, és a tisztító oldat pH-jától függ. Az oldatbeli és felületi fémkoncentrációk közti összefüggést a Langmuir izoterma elmélettel lehet leírni. A mért felületi fémkoncentrációs pontoknak az adszorpciós izoterma elmélettel történő illesztésével három illesztési paraméter határozható meg.

Továbbá, megállapítottam olyan mennyiségeket, amelyek meghatározzák a szilícium felület megtisztításához szükséges minimális mennyiségű nedves kémiai tisztító oldatot [A2].

4.3. Kisebbségi töltéshordozók élettartam romlásának meghatározása

Az ellenőrzött szennyeződési kísérlet elvégzése után 20 nm-es termikus szilícium-oxidot (SiO_2) növesztettem a minták mindkét oldalára oxigénnel 40 percen át 975°C -on. A SiO_2 lerakódás után a mintákat 1 órán át 450°C -on formálógázban (5 % H_2 / 95 % N_2) izzítottam (FGA). A hőmérséklet 350°C -ról indul 450°C -ig, ahol megtörténik a formáló gáz felvétele. Ugyanezt a hőkezelési eljárást alkalmazzák a napelem gyártása során alkalmazott magas hőmérsékletű folyamatok esetében. Védelmet nyújt a felületnek, előkészíti a fémkontaktus felvételt a felületre, ezáltal lehet őket összekapcsolni. UPSYS típusú kvarc kemencében végeztem az oxidációt és formáló gáz felvételét az Imec-ben, amit a 25. ábra illusztrál.



25. ábra – UPSYS típusú oxidációs kemence képe

A kisebbségi hordozó tényleges élettartamát QSSPC kalibrált fotolumineszcencia mérésekkel (26. ábra) kaptam meg $10^{15}/\text{cm}^3$ többlet hordozósűrűség mellett. Az elért effektív kisebbségi hordozó élettartam-értékeket ábrázoltam a fém felületi koncentrációjával szemben. A

tényleges élettartam normalizálásával meghatározható az egyes fémszennyezésekre jellemző élettartamú degradációs képesség görbe.



26. ábra – A WCT-120 (LIS-R1) a lumineszcens képalkotás (QSSPC) elvén alapuló többcélú eszköz, amit szilícium lemezek és napelemek mérésére tervezték.

A kísérlet célja annak meghatározása, hogy a különböző szennyező koncentrációk milyen hatással vannak a napelem fontos paramétereire, például a kisebbségi töltéshordozó tényleges élettartamára [62], [63]. A 27. ábra a normalizált élettartam leromlását mutatja az oldatbeli fémkoncentráció függvényében. Megállapítottam, hogy a tartály szennyeződésének hatása a kisebbségi hordozó tényleges élettartamára a fém szennyeződésektől függően nagyon eltérő. A Zn-szennyezés nagyon gyenge hatást mutat az élettartamra, míg a Fe és Co jelentőset ír le. A Zn azért különleges, mert a Zn inkább a SiO_2 -be diffundál, mint a szilícium-tömbi anyagba [64], és így alig befolyásolja a szilícium-anyag tényleges kisebbségi hordozói élettartamát. Az élettartamot $10^{15}/\text{cm}^3$ szinten vontam ki, ahol a kisebbségi hordozó tényleges élettartamát a Shockley Read Hall (SRH) rekombinációs mechanizmusai uralják, hogy az alap dopping szintünk $2\text{--}5 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$ ($3\text{--}5 \ \Omega \cdot \text{cm}$) legyen. A termikusan

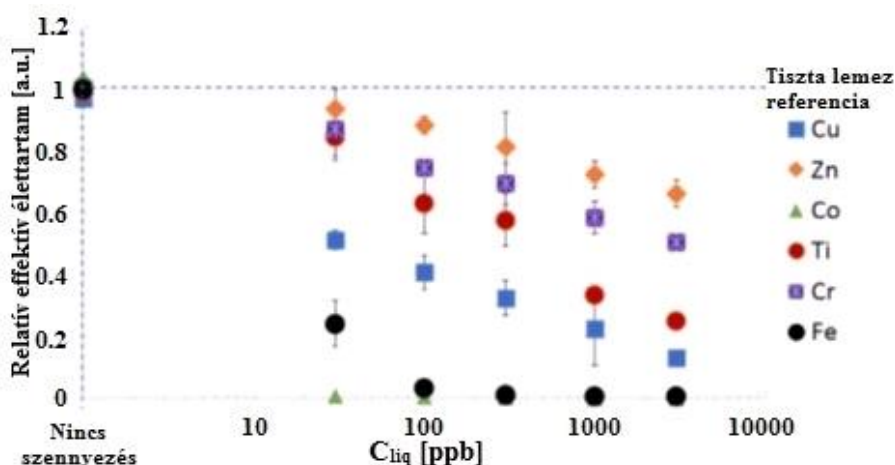
növesztett oxiddal és fémszennyezés nélküli *n*-típusú Cz-szilícium lemez tényleges kisebbségi hordozói élettartamát 2 ms-ra (milliszekundumra) extraháltam.

A 4. táblázatban látható csoportonként az átlagos relatív élettartam csökkenés különböző fémek esetén. A 0 ppb szennyezetlen referencia tiszta lemezt jelöl (100 %).

4. táblázat – Fémszennyezésének befolyása az élettartamra (%).

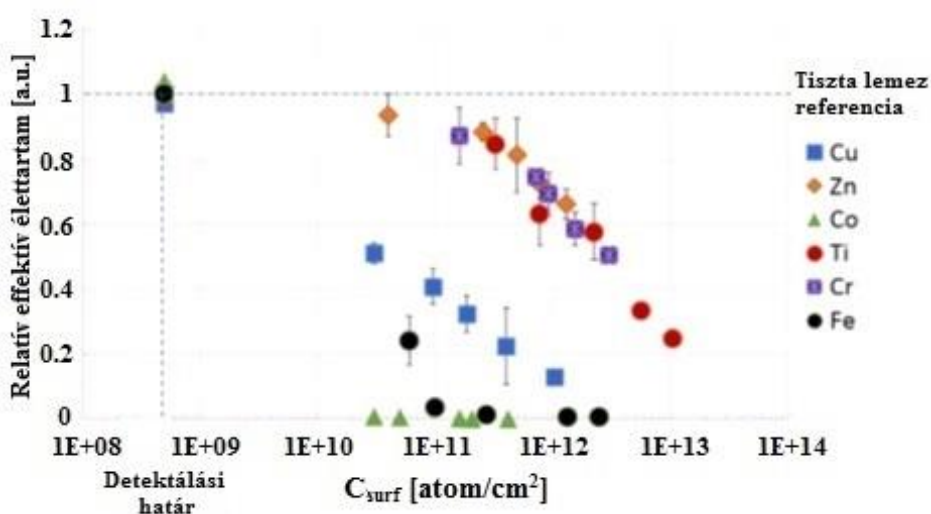
Fémek/ppb	0	30	100	300	1000	3000
Cr	100 %	89 %	78 %	73 %	65 %	57 %
Cu	100 %	53 %	40 %	33 %	23 %	20 %
Fe	100 %	25 %	4 %	1 %	1 %	1 %
Ti	100 %	98 %	75 %	69 %	43 %	35 %
Co	100 %	1 %	1 %	0 %	0 %	0 %
Zn	100 %	95 %	88 %	81 %	73 %	68 %

A 27. ábra a következőképpen olvasható: 30 ppb tisztítóoldatbeli Fe szennyezés esetén a kisebbségi hordozó várható tényleges élettartama a vasszennyezés-mentes oldatban tisztított lemezének 25 %-a.



27. ábra – Normalizált kisebbségi hordozó élettartam-értékek 30, 100, 300, 1000 és 3000 ppb szabályozott fém-szennyeződésben.

A 28. ábra a normalizált effektív élettartamot mutatja a lemezek felületén mért fém-szennyező koncentráció függvényében. A felületen lévő szennyezőanyag-koncentrációkat a hőkezelés előtt mértem és a fém-szennyeződés lerakódásától függenek. A kisebbségi hordozó tényleges élettartamára gyakorolt hatás a különböző fémszennyeződéseknel nagyban változik. A legdrámaiabb hatás a Co esetében figyelhető meg. Már 30 ppb koncentráció esetén a tisztító oldatban, amely $3 \cdot 10^{10}$ atom/cm² Co értéket eredményez a szilícium felületén, a hatékony kisebbségi hordozó élettartama összeomlik a magas hőmérsékletű kezelés után. A második nagy hatású fém a Fe, ahol 30 ppb ($6 \cdot 10^{10}$ atom/cm² Fe a szilícium lemez felületén) a tényleges kisebbségi hordozó élettartama szennyeződés nélküli értékének 75 %-ához csökken.



28. ábra – Normalizált tényleges kisebbségi hordozó élettartam a magas hőmérsékletű folyamat lépése után, szemben a szilícium felületén lévő fém szennyeződés koncentrációval a magas hőmérsékletű folyamat lépése előtt.

4.3.1. Intersticiális Fe-szennyeződés hatása az *n*-típusú Cz-szilícium tömbi anyag effektív kisebbségi hordozó élettartamára

Az irányított szennyezésben a fémszennyezést meghatároztam a lemezek felületén:

A C_{liq} öt Fe szennyezettségi szintjéből (5. táblázat), amelyeket szándékosan adtam a tisztító oldathoz, meghatároztam a kapott szilícium lemez felületére felvitt Fe felületkoncentrációkat VPD-DC-TXRF segítségével. A felületi koncentrációt $[Fe]_{surface}$ az 6. táblázat 2. oszlopa mutatja.

5. táblázat – Fe-koncentráció a savas tisztító oldatokban ppb-ben és mol/L-ben.

Koncentráció [ppb]	30	100	300	1000	3000
Koncentráció [mol/L]	$5,35 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$5,35 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-5}$

A fémszennyeződés koncentrációjának kiszámítása a szilícium tömbi anyagban magas hőmérsékleti eljárási lépés után:

Ezekből az értékekből a diffúz tömbi koncentrációkat a (15) egyenlet alkalmazásával számoltam ki, feltételezve, hogy az összes Fe bediffundálódik a felületről a tömbi anyagba a termikus oxidáció magas hőmérsékleti folyamata után. A kapott tömbi koncentrációkat $[Fe]_{tömbi_calc}$ az 6. táblázat 3. oszlopában soroltam fel.

6. táblázat – Az intersticiális Fe-koncentráció és a befogási keresztmetszet

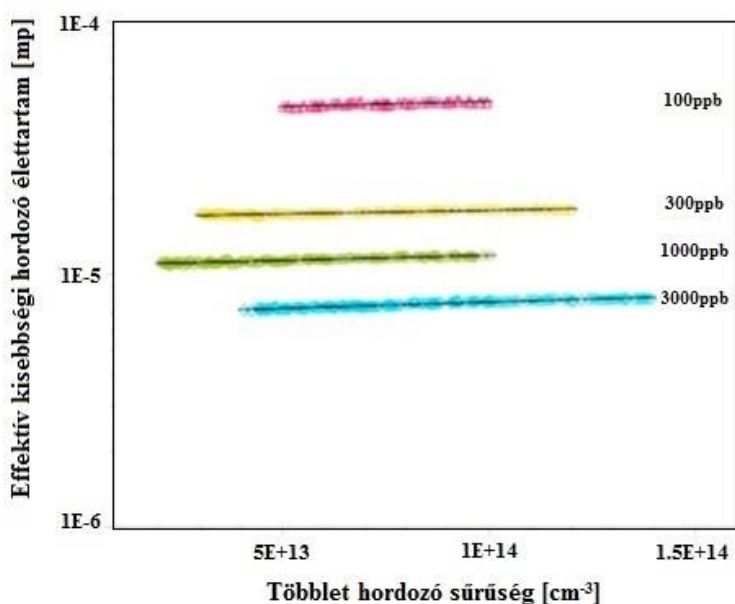
értékeinek összefoglalása.

[Fe] _{liq} [ppb]	[Fe] _{surf} [atom/cm ²]	[Fe] _{tömbi_calc} [atom/cm ³]	$\sigma_p(\text{Fe}_i)_{\text{fit}}$ [cm/s]	[Fe] _{tömbi_fit} [cm ⁻³]
[Fe] ppb mennyiségben hozzáadva ellenőrzött szennyezőként	[Fe] _{surf} mért felületi koncentráció	[Fe] _{tömbi_calc} = N_t a [Fe] _{surf} alapján kiszámított tömbi koncentráció	Az illesztett modellből kivett keresztmetszet	[Fe] _{tömbi_fit} = az illesztett modellből kivont N_t tömbi koncentráció
30	$4.05 \cdot 10^{10}$	$4.50 \cdot 10^{12}$	$8.06 \cdot 10^{-17} \pm 2.38 \cdot 10^{-17}$	$3.45 \cdot 10^{12} \pm 0.96 \cdot 10^{12}$
100	$3.63 \cdot 10^{11}$	$4.03 \cdot 10^{13}$	$5.13 \cdot 10^{-17} \pm 1.69 \cdot 10^{-17}$	$4.30 \cdot 10^{13} \pm 1.41 \cdot 10^{13}$
300	$7.15 \cdot 10^{11}$	$7.94 \cdot 10^{13}$	$4.09 \cdot 10^{-17} \pm 0.83 \cdot 10^{-17}$	$7.82 \cdot 10^{13} \pm 1.18 \cdot 10^{13}$
1000	$1.51 \cdot 10^{12}$	$1.68 \cdot 10^{14}$	$5.04 \cdot 10^{-17} \pm 0.86 \cdot 10^{-17}$	$1.94 \cdot 10^{14} \pm 0.33 \cdot 10^{14}$
3000	$2.03 \cdot 10^{12}$	$2.26 \cdot 10^{14}$	$4.55 \cdot 10^{-17} \pm 0.23 \cdot 10^{-17}$	$2.77 \cdot 10^{14} \pm 0.14 \cdot 10^{14}$

A befogási keresztmetszet kinyerése a kisebbségi hordozó élettartam-görbéjének meredekségéből:

A 29. ábra a Fe-szennyezett élettartam értékeit mutatja elméleti illesztés alacsony szintű befecskendezésnél (LLI) $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ és $1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ közötti hordozó sűrűség feletti tartományban. 4 élettartam értéket választottam (100 ppb, 300 ppb, 1000 ppb és 3000 ppb) a meredekség kinyeréséhez és a (22) és (23) egyenlet alapján a befogási keresztmetszet kiszámításához. A 30 ppb élettartam görbét a LLI-ben nem ábrázoltam, korlátozott mennyiségű adatpont miatt. Ennek ellenére ebből az élettartam-görbéből kinyertem a befogási keresztmetszetet is, de nagyobb hibával. Az intersticiális Fe befogási keresztmetszete az irodalomban az alkalmazott mérési módszertől függően változik. A vas-szennyezett kisebbségi hordozó élettartam-görbe meredekségéből kinyert $s_p(\text{Fe}_i)_{\text{fit}}$ (szobahőmérsékleten) LLI-nél megadott keresztmetszeti értékeket az 6. táblázat 4. oszlopában mutatom be. Az intersticiális Fe értékei

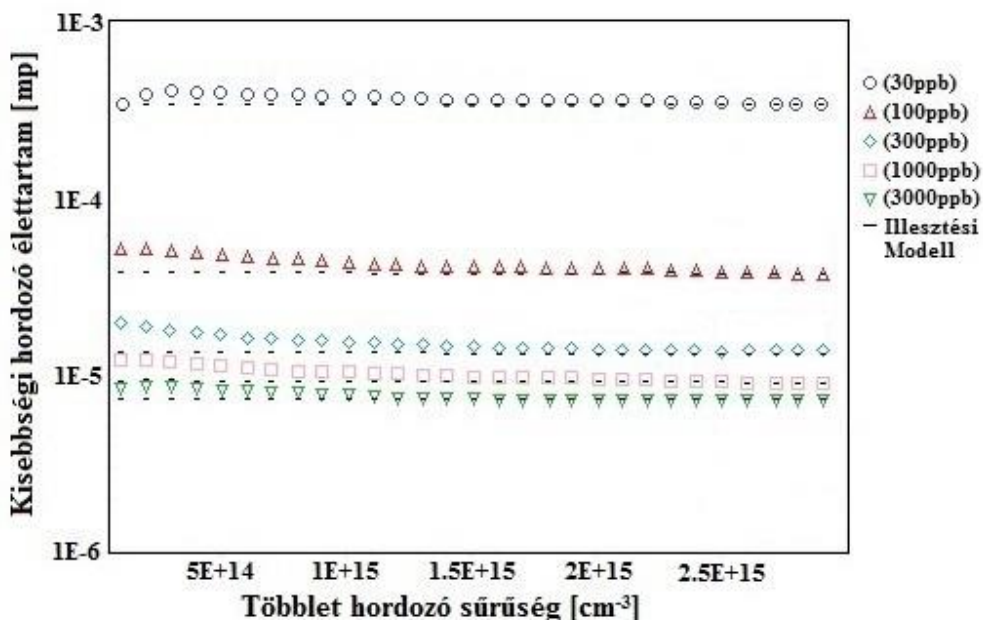
szobahőmérsékleten $3 \cdot 10^{-17}$ cm/s [65] és $14 \cdot 10^{-17}$ cm/s [66] között változnak.



29. ábra – A kisebbségi hordozó tényleges élettartama és a vivőanyag-többség alacsony szintű befecskendezésnél (LLI) a folyadék szennyeződés koncentrációinak 100–3000 ppb tartományban. A beillesztett görbék lejtéséből kinyerhető a befogási keresztmetszet.

A fém-szennyeződés koncentrációjának kinyerése a kisebbségi hordozó élettartam-görbéiből:

A mért tényleges kisebbségi hordozó élettartama és a befecskendezés szintje, szennyeződés szintenként a (21) egyenletből kiszámítva $1 \cdot 10^{14}$ és $3 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ közötti hordozó sűrűség feletti tartományban, a 30. ábrán ábrázolva lett. Ebből az illesztésből kinyerve a szennyezőanyag koncentráció (N_t) megadja a Fe koncentrációját és a Fe szennyeződés típusát. Az élettartam értékeit azzal a feltételezéssel illesztettem be, hogy egyetlen csapda van az intersticiális vasban. Az így kapott Fe-koncentrációkat $[Fe]_{\text{tömbi_fit}}$ az 6. táblázat 5. oszlopában mutatom be.



30. ábra – Fe szennyezett kisebbségi hordozó élettartam a többlet hordozó koncentrációk függvényében.

A tömbi Fe koncentrációjának összehasonlítása a felületi koncentrációval és az illesztési modellel:

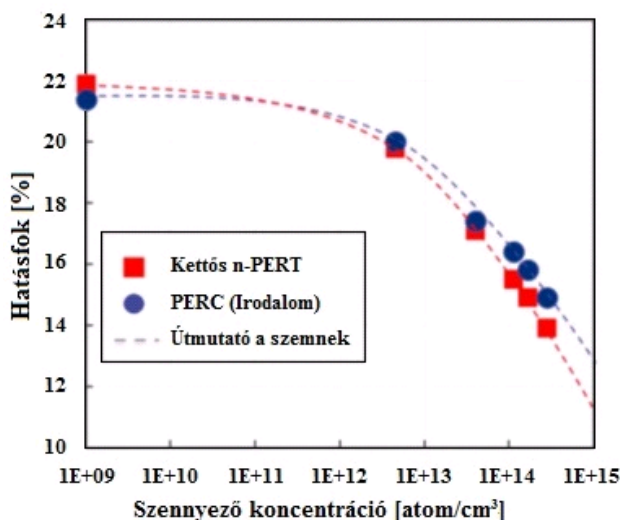
A szilíciumtartalom Fe-koncentrációját két különböző módszerrel határoztam meg. A 7. táblázatban összehasonlítottam két módszer eredményeit, és megadtam az eltérést. A két módszer eltérése a szennyeződés koncentrációjától függően 10–20 % lehet. Ezt a viszonylag kis eltérést figyelembe véve arra a következtetésre juthattam, hogy az illesztési modell érvényes, és a szilícium lemez kisebbségi hordozójának élettartama leírható az SRH elmélettel, feltételezve, hogy egyetlen intersticiális Fe csapda van.

7. táblázat – A tömbi szilícium Fe-koncentrációjának összehasonlítása két különböző módszerrel.

	30 ppb	100 ppb	300 ppb	1000 ppb	3000 ppb
[Fe] cm⁻³-ban, a felületi koncentrációtól számítva	$4.50 \cdot 10^{12} \pm 0.45 \cdot 10^{12}$	$4.03 \cdot 10^{13} \pm 0.40 \cdot 10^{13}$	$7.94 \cdot 10^{13} \pm 0.11 \cdot 10^{13}$	$1.68 \cdot 10^{14} \pm 0.17 \cdot 10^{14}$	$2.26 \cdot 10^{14} \pm 0.23 \cdot 10^{14}$
[Fe] cm⁻³-ban kivonva az illesztésből az élettartam görbébe	$3.45 \cdot 10^{12} \pm 0.96 \cdot 10^{12}$	$4.30 \cdot 10^{13} \pm 1.41 \cdot 10^{13}$	$9.85 \cdot 10^{13} \pm 1.18 \cdot 10^{13}$	$1.94 \cdot 10^{14} \pm 0.33 \cdot 10^{14}$	$2.77 \cdot 10^{14} \pm 0.28 \cdot 10^{14}$
Átlagos eltérés	$1.05 \cdot 10^{12}$	$2.70 \cdot 10^{12}$	$1.91 \cdot 10^{12}$	$2.60 \cdot 10^{13}$	$5.1 \cdot 10^{12}$

Az elért eredmények bemutatása a QUOKKA napelemes szimulátorban:

A QUOKKA szimulátor [67] lehetőséget nyújt a szilícium napelemek konverziós hatásfokának meghatározására, fokozott SRH képződéssel és rekombinációval a fémszennyeződés miatt. Ehhez a következő paramétereket kell bevezetni a szimulációs eszközbe: a fémszennyező megnevezése, a sávok közötti csapda energia (E_t) a szennyeződés koncentrációja (N_t) és a befogási keresztmetszet (s). A 31. ábra egy n -típusú kettős PERT szilícium napelem cellájának QUOKKA szimulációját ábrázolja, mért hatékonysága 22 % volt [68]. A hatékonyság romlását a Fe szennyeződés függvényében az intersticiális Fe_i kinyert értékeinek (N_t és σ_p) felhasználásával ($E_t = 0,38$ eV) szimuláltam. Összehasonlításképpen a SENTAURUS DEVICE szimulációs szoftverrel kivont irodalmi értékeket [69] ábrázoltam, amelyek szimulálják az intersticiális Fe-szennyeződés hatását egy n -típusú PERC cellára 21,4 %-os nem szennyezett hatékonysággal. Mindkét szimuláció megmutatja a várt hasonló viselkedést. A hatékonyság 10 %-os relatív csökkenése várható, ha a Fe-szennyeződés koncentrációja $3 \cdot 10^{12}/\text{cm}^3$ a tömbi anyagban. 10^{14} atom/ cm^3 feletti Fe koncentráció esetén a várható hatékonysági veszteség meghaladja az abszolút 6 %-ot.



31. ábra – A szimuláció bemeneti paramétere az intersticiális Fe-csapda energiaszint ($E_t = 0,38$ eV), a szennyezőanyag-koncentráció a szilícium tömbi anyagban $[Fe_i]$ és a befogási keresztmetszet.

A QUOKKA szimulációkat a vastartalom koncentráció és a befogási keresztmetszet kinyert értékeinek felhasználásával hajtottam végre. A kettős n -típusú szilícium-napelem szimulált értékei 22 %-os indulási, nem szennyezett konverziós hatékonysággal megmutatják a Fe szennyeződés káros hatását a napelem hatékonyságára. A $[Fe]$ tömbi szennyezettségi szint $= 3,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ($[Fe]_{\text{surf}} = 6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) a napelemet 10 %-kal lerontja.

8. táblázat – A QUAKKA szimulációban használt paraméterek.

Paraméter	Érték	Mértékegység
$n_i = N_d$	$9.95 \cdot 10^9$	cm^{-3}
n_o	$1.00 \cdot 10^{15}$	cm^{-3}
p_o	$99.00 \cdot 10^3$	cm^{-3}
E_g	1.12	eV
$E_t - E_v$	0.39	eV
$E_c - E_t$	0.73	eV
N_c	$2.82 \cdot 10^{19}$	cm^{-3}
N_v	$1.83 \cdot 10^{19}$	cm^{-3}
V_{th}	$1.00 \cdot 10^7$	eV

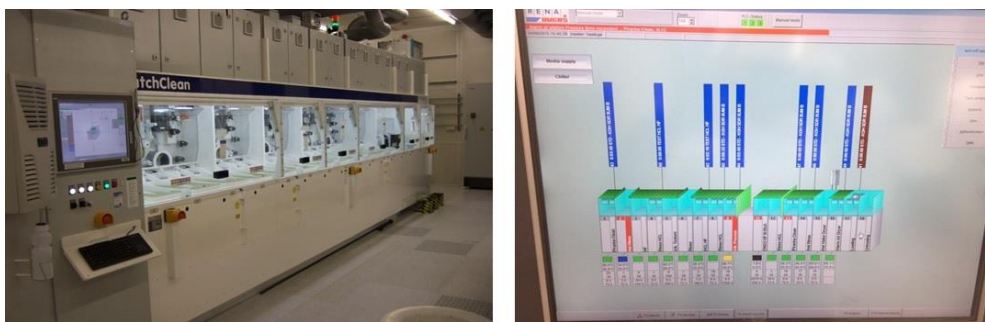
3. Tézispont: Egységes 975°C-os 40 perces oxigén közegű hőkezelési és egyúttal felület passziválási eljárást alkalmazva a felületre leválasztott átmeneti fémek tömbi diffúziójához meghatároztam a kisebbségi töltéshordozó élettartamát, a felületi szennyezés koncentráció függvényében.

WCT-120 típusú fotovezető mérési rendszert alkalmaztam fotolumineszcencia mérésekhez. Ezt a rendszert a kisebbségi töltéshordozó élettartamának mérésére használtam. A tartály szennyezésnek a kisebbségi töltéshordozó tényleges élettartamára gyakorolt hatása a fémszennyeződéstől függően nagyon különbözik. Megfigyeltem, hogy a Co, Fe és Cu erős hatással van a kisebbségi hordozó tényleges élettartam romlására, pl. $2 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$ Fe felületkoncentráció 75 %-kal csökkentheti a kisebbségi hordozó tényleges élettartamát, míg a Ti, Zn és Cr mérsékelt, és csak az $10^{12}/\text{cm}^2$ feletti magas felületi koncentrációk eredményezhetik a kisebbségi hordozó élettartamának csökkenését.

Megvizsgáltam az intersticiális Fe-szennyeződés hatását az *n*-típusú Cz-szilícium tömbi anyag hatékony kisebbségi hordozó élettartamára a nagy hatékonyságú napelemeknél. Megállapítottam, hogy eredetileg a felületen jelen lévő összes Fe-atom bekerül a tömbi anyagba és elektromosan aktívvá válik intersticiális Fe-ként, [A1], [A3].

4.4. Új nedveskémiai tisztítási eljárás a nagy hatásfokú szilícium napelemekhez

Miután beszennyeztem a lemezeket a legmagasabb szennyező szinten (3000 ppb), megtisztítottam őket 4 különböző nedveskémiai eljárással, amiből az egyiket közösen fejlesztettem ki az IMEC-ben lévő kollégákkal. Ahogy az élettartam teszténél, itt is ugyanazokat a típusú lemezeket használtam. Az eljárásokat összehasonlítottam egymással abból a szempontból, hogy mennyire képesek az élettartamot visszaállítani, mennyi szennyezőt hagynak a felületen, továbbá gazdaságosság szempontjából is összehasonlítottam őket. RENA típusú félvezetők tisztítására alkalmas automata nedves tisztító soron végeztem a kémiai tisztításokat és SDR-t is. A 32. ábrán ez a tisztító sor és a kezelő panele látható.



32. ábra – A RENA automata tisztító sor és kezelő panele

A kémiai tisztítási eljárások a következők voltak:

IMFOOB = H_2SO_4/O_3 + HF (1%)/ HCl (1%) Egy több mint 30 éve bemutatott tisztítási eljárás, az ózón és a kénsav oxidálja a felületen a szennyeződések a hidrogén-klorid és a hidrogén-fluorid meg elreagálja azokat. Ez az eljárás két tisztító tartályt igényel. (Folyamatidő: 28 perc). A folyamatidők a 10 perces szárítási idő nélkül értendők.

HF (1%)/HCl (1%) A legtöbb napelem gyárban alkalmazott tisztítási eljárás. Gazdaságos, mert egy tartályos, gyors és aránylag hatásos, de tökéletesen nem tudja a felületet letakarítani a szennyezőktől. (Folyamatidő: 8 perc)

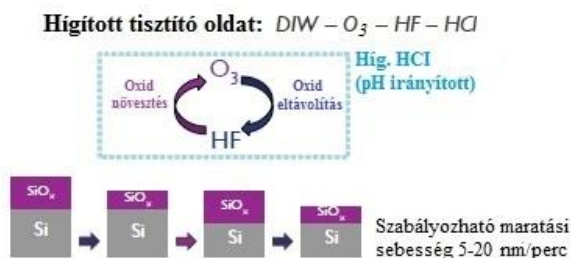
iPV = DIW/O₃ + HF (1%)/HCl (1%) Az IMEC-ben használt általános tisztítási forma. Hatékonysága közel ugyanaz az IMFOOB-al, de mégis gazdaságosabb és maga a tisztítás folyamata is jóval rövidebb, de ez az eljárás is 2 tartályt igényel. (Folyamatidő: 13 perc).

9. táblázat – Az IMFOOB, IPV és HF/HCl eljárások folyamatparaméterei (RT- szobahőmérséklet).

	Lépések	Tisztítás	Hőmérséklet (°C)	pH	Tartály anyaga	Tartály térfogata (l)	Idő (perc)
IMFOOB	1	H ₂ SO ₄ /O ₃ (10 ppm)	80	0-1	ECTFE	40	10
	2	Forró vizes öblítés	40-50	6-7	PP	40	10
	3	HF/HCl	RT	2	PP	40	3
	4	Öblítés	RT	6-7	PP	40	5
IPV	1	DIW/O ₃ (10 ppm)	30	6	PVDF	40	5
	2	HF/HCl	RT	2	PP	40	5
	3	Öblítés	RT	6-7	PP	40	3
HF/HCl	1	HF/HCl	RT	2	PP	40	5
	2	Öblítés	RT	6-7	PP	40	3

i2PV = DIW/O₃/ HF (1%)/HCl (1%) A javasolt tisztító oldat (i2PV: IMEC industrial PhotoVoltaic Clean) ózonozott ionmentes víz (DIW/O₃), valamint hígított hidrogén-klorid és hidrogén-fluorid (HCl/HF) keveréke. (Folyamatidő: 8 perc). A szilícium felületi tisztítást egyetlen tartályban zajlik, és az ózon koncentrációjától függően a tisztítás után hidrofób vagy hidrofil szilícium felületet biztosít. Az oldat tisztítási hatékonyságának

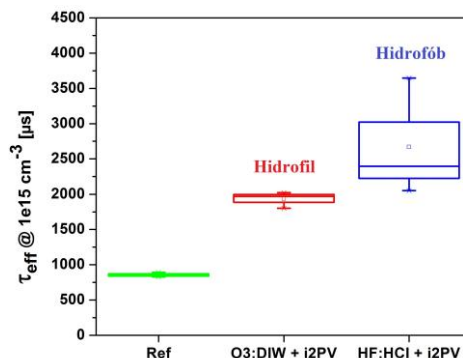
számszerűsítése érdekében meghatároztam a kiemelkedő átmenetifémek felületi szennyeződés koncentrációját nedves kémiai tisztítás előtt és után. Továbbá, hogy ez a 4 vegyszer egy tartályban található, nemcsak a felületet takarítja le, azonban le is maratja azt. Itt felmerül a kérdés, hogy milyen arányban maratja le a szilíciumot [70].



33. ábra – Az i2PV oldat tisztító/maró mechanizmusának vázlatos rajza szilíciumon.

A 33. ábrán az i2PV tisztító/maró mechanizmusa látható sematikus. Javaslom a szilíciumfelület ózonnal történő oxidációjának és az oxid HF általi eltávolításának egyidejű folyamatát. A szilícium anyagot is eltávolítja és a szilícium felületét 5-20 nm/perc közötti szabályozható sebességgel marja.

A kémiai előkezelési tisztítás hatása:

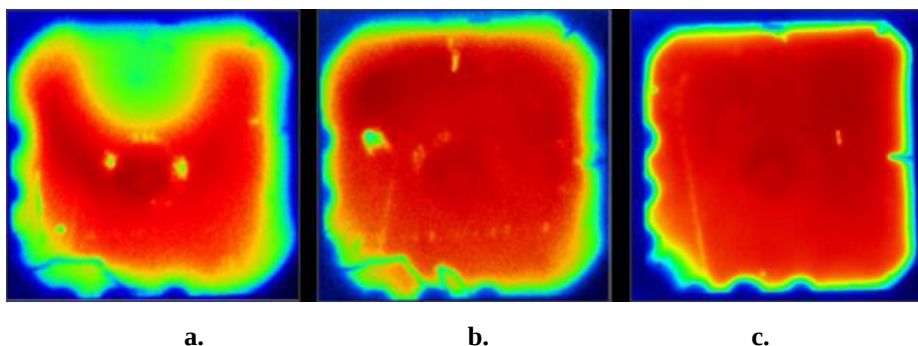


34. ábra – Az előkezelés hatása az i2PV tisztítására.

A 34. ábra bemutatja az előkezelés hatását a kisebbségi hordozó tényleges élettartamára. A hidrophil lemez nagyon szűk eloszlást és 2 ms körüli értékeket mutat. A hidrofób eset eloszlása nagyobb, de az élettartam értékeit 3,5 ms-ig átlagosan 2,5 ms-mal mértem (csoportonként 5 minta). A tiszta, szekvenciális DIW/O₃ és HCl/HF értékeket $\tau_{\text{eff}} < 1$ ms-nál mértem.

A tényleges kisebbségi hordozó élettartamának térbeli eloszlási egységessége:

Az élettartam-eloszlás egységességét úgy határoztam meg, hogy megmértem a PL térbeli kép színeloszlását, kivonva a hisztogram pixeladatait a vörös színhez (magas élettartamra vonatkozó adatok) a 256 RGB bittérképben a teljes RGB spektrumra normalizálva. Ez 50 és 75 közötti skálát ad önkényes egységekben (au). Ebben az esetben a 75 nagyon jó egyenletességet képvisel, az 50 pedig meglehetősen gyenge egyenletességet mutat, amint az a 35. ábrán látható.



**35. ábra – Effektív kisebbségi töltéshordozók élettartamának egyenletessége
(Magas értéket a vörös szín mutat).**

a. 50, átlag (τ_{eff}) = 2.5 ms @10¹⁵/cm³

b. 65, átlag (τ_{eff}) = 3 ms @10¹⁵/cm³

c. 70, átlag (τ_{eff}) = 4 ms @10¹⁵/cm³

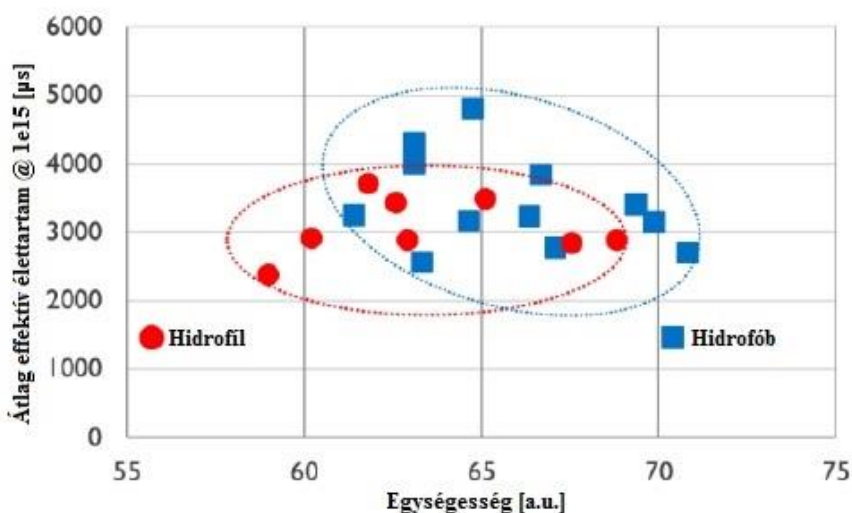
Tisztítási folyamatablak (paraméter-érzékenység vizsgálat):

A kísérlet megtervezése során az újszerű tisztításnak az érzékenységét vizsgáltam az alkalmazott folyamatparaméterekre (paraméter-érzékenység vizsgálat). Az átvilágított folyamatparamétereket a 10. táblázat tartalmazza. Megjegyzés, hogy a HCl-koncentráció meghatározza az oldat pH-ját.

10. táblázat – Az i2PV tisztítási eljárás folyamatparaméterei.

Vegyszerek	DIW/O ₃ /HF/HCl
Folyamat ideje	3-5 perc
HF koncentráció	0.5 % - 2 %
pH	0.5 - 3.0
O₃ koncentráció	5-20 ppm
Hőmérséklet	35 °C
Tartály térfoga	40 l
Tartály anyaga	PVDF

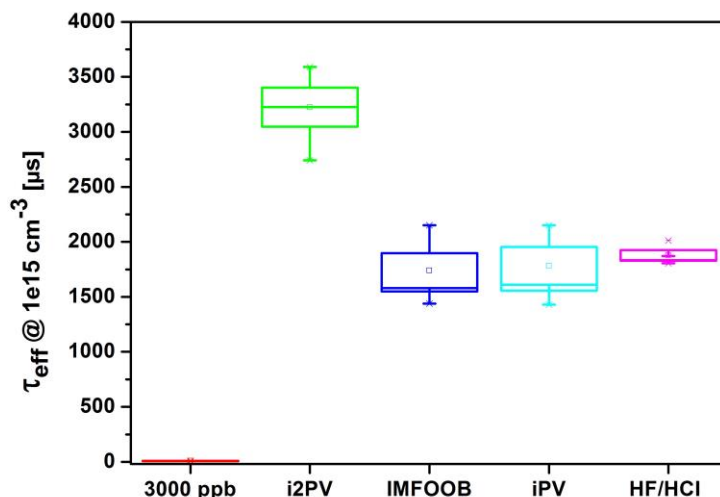
Az érzékenységi vizsgálat eredményét a 36. ábra szemlélteti. Csoportonként 4 lemez került feldolgozásra, a grafikonon látható jelző mutatja a csoportonkénti átlagos értéket. Arra következtethettem, hogy valamennyi csoport átlagos kisebbségi hordozó élettartama nagyobb 2 ms-nál, a legjobb átlagos kisebbségi hordozó élettartamát 5 ms-nek adódott, a térbeli élettartam-eloszlás egyenletessége meghaladja a 60-at (egy csoport kivételével), végül van egy olyan tendencia, hogy a hidrofób előkezelt lemezek élettartama hosszabb és egységesebb (kék kör).



36. ábra – A kisebbségi hordozó tényleges élettartama és az élettartam-eloszlás egyenletessége 156·156 mm², *n*-típusú Cz-Si, 3-5 Ohm·cm lemezen mérve.

Tisztítási eljárások összehasonlítása élettartam visszaállítás szempontjából:

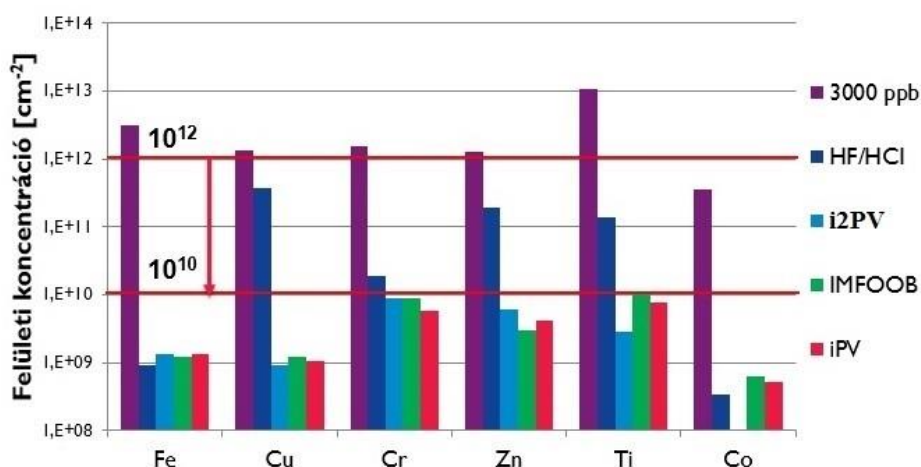
A 37. ábra az irányított szennyezést az egyik legveszélyesebb szennyezőn, a Fe-n, 3000 ppb szennyezettségi szintnél, és 4 különféle tisztításon szemlélteti. A szennyezett csoportban 3000 ppb-én 0 ms közeli élettartamot mértem. Az IMFOOB, iPV és HF/HCl tisztítási eljárások közel hasonló 2 ms élettartamot adtak. A leghatékonyabbnak az i2PV bizonyult több mint 3 ms-al. A két különféle tisztítási koncepció, az iPV és az i2PV közötti tényleges kisebbségi hordozó élettartamának különbségét az i2PV tisztítási eljárás felület alatti maratási viselkedése magyarázza. A felület alatt sekélyen elhelyezkedő fémszennyeződések az i2PV eljárás eltávolítja.



37. ábra – Irányított szennyezés vason 3000 ppb szennyezésen és 4 különböző tisztításon.

Fém-eltávolítási hatékonyság összehasonlítása felületi koncentráció szempontjából:

A tisztítóoldat felületi fémeltávolítási hatékonyságát az irányított szennyeződési eljárással teszteltem. A szilícium lemezeket különböző átmenetifémek jól meghatározott koncentrációinak tettem ki egy savas oldatban azzal a céllal, hogy a fémek az oldatból a szilícium felületére kerüljenek. A kinyert fémek felületi koncentrációját TXRF mérésekkel határoztam meg. A 38. ábra a kiemelkedő átmenetifémek fémfelület-koncentrációját mutatja tisztítás előtt és után.



38. ábra – Az i2PV, IMFOOB, HF/HCl és iPV fémeltávolítási hatékonysága különböző átmenetifémeknél. A szilícium kezdeti felületi koncentrációját lila színnel adtam meg. Az i2PV-vel végzett tisztítás után a szilícium felületi koncentrációját világos kék színnel ábrázoltam.

A piros felső vonal a 10^{12} cm^{-2} -es elméleti határt jelenti, ahol a tisztítás elindul és a második vonal a 10^{10} cm^{-2} -es azt a szintet jelenti, ami alá le kell menni a tisztítási folyamat közben, mert ekkor minősülhet ideálisnak. Co esetében a felület koncentrációja a tisztítás után $10^8/\text{cm}^{-2}$ kimutatási határ alatt volt. A réznél az HF/HCl tisztításnál rossz eredmény született, ahogy ezt az élettartam teszt is megerősítette. Megállapítottam, hogy ugyanez a tisztítás a legrosszabb a Ti-ra Cr-ra és Zn-re, de ez az élettartamra nem vonatkozott, ott az IMFOOB és az iPV tisztításhoz közel hasonló hatékonyság született. Jól látható az i2PV mindig a 10^{10} cm^{-2} -es határ alatt maradt. Így bizonyítottuk, hogy ez a tisztítási eljárás az élettartam regenerálásra és a szennyező koncentráció eltávolítására is a legjobb megoldás. Továbbá szükséges megállapítani, hogy az IMFOOB és az iPV eljárások ugyancsak megtisztítják a felületet a szennyeződésektől, de élettartam növelésben már az i2PV jobb választás. A 11. táblázat a

felületi koncentrációkat mutatja a különböző átmenti fémeknél 3000 ppb szennyező szinten és a négy tisztítási eljárást.

11. táblázat – A szilícium felület koncentrációja fémszennyezőkkel [cm⁻²] a különféle tisztítási eljárások függvényével.

Fémek/ Tisztítások	3000 ppb szennyezés	HF/HCl	iPV	IMFOOB	i2PV
Fe	$3,12 \cdot 10^{12}$	$9,00 \cdot 10^8$	$1,31 \cdot 10^9$	$1,21 \cdot 10^9$	$1,14 \cdot 10^9$
Cu	$1,35 \cdot 10^{12}$	$3,73 \cdot 10^{11}$	$1,07 \cdot 10^9$	$1,21 \cdot 10^9$	$9,10 \cdot 10^8$
Cr	$1,57 \cdot 10^{12}$	$1,88 \cdot 10^{10}$	$5,79 \cdot 10^9$	$8,68 \cdot 10^9$	$8,90 \cdot 10^9$
Zn	$1,25 \cdot 10^{12}$	$1,91 \cdot 10^{11}$	$4,14 \cdot 10^9$	$2,97 \cdot 10^9$	$6,06 \cdot 10^9$
Ti	$1,07 \cdot 10^{13}$	$1,36 \cdot 10^{11}$	$7,63 \cdot 10^9$	$1,06 \cdot 10^{10}$	$2,81 \cdot 10^9$
Co	$3,47 \cdot 10^{11}$	$3,30 \cdot 10^8$	$5,05 \cdot 10^8$	$6,30 \cdot 10^8$	$9,00 \cdot 10^7$

A tisztítási eredményeket összegezve megállapítást nyert: A Fe, Co, és Cr-ra nézve az IMFOOB az iPV és a HF/HCl, míg a Cu, Zn, és Ti esetén az IMFOOB és az iPV tisztítások hasonló tisztítási effektivitást adtak, míg a HF/HCl nem túl jó ezek megtisztítására. Végül az i2PV egy tankos tisztítási eljárás adta a legjobb hatékonyságot a fémek eltávolítása folyamán. A 12. táblázat gazdaságosság szempontból hasonlítja össze az eljárásokat.

12. táblázat – Gazdaságosság szempont szerinti összehasonlító táblázat a négy tisztítási eljárásról.

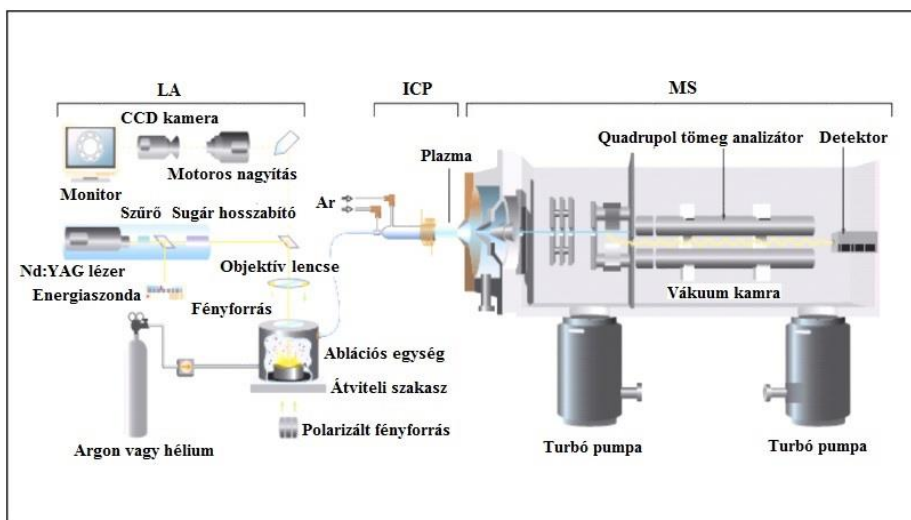
Tisztítási folyamat	Előny	Hátrány
IMFOOB	Hatékony eljárás	Magas összköltség ~200 €/tank
iPV	Ígéretes első eredmények a $J_{0e.on}$, alacsony összköltség ~ 4 €/2tank	Befektetés 2 ózon tartályba O ₃ generátorba befektetés
HF/HCl	Ígéretes eredmények a $J_{0e.on}$ és a cellán, gyors folyamatidő	Hatékonyságban nem túl jó, réz visszaáramlik a felületre
i2PV	Elég egy tank, alacsonyabb összköltség ~1.5 €/tank	O ₃ generátorba befektetés, Si-maratás

4. Tézispont: Bebizonyítottam, hogy az új, a DIW/O₃/HF/HCl alapú tisztítási eljárás hatékony a veszélyes átmenetifém szennyezők eltávolítására, kiemelkedően hatékony a Co eltávolítására és emellett gazdaságosabb a korábbi módszereknél.

Minden átmenetifémnél a legszennyezettebb mintáimat (3000 ppb) vegyi tisztítási eljárásnak vetettem alá. Négy különböző oldatot alkalmaztam. Az első a HF/HCl volt, ami olcsó és viszonylag hatékony tisztítási forma. A második a H₂SO₄/O₃ + HF/HCl egy 30 éve publikált tisztítási forma, a harmadik DIW/O₃ + HF/HCl az IMEC által kifejlesztett tisztítási eljárás. Végül kifejlesztettem egy eljárást, ami hatékonyabbnak bizonyult az első 3 módszernél és a legtöbb fémszennyezést a legjobb hatékonysággal távolította el és javította a kisebbségi töltéshordozók élettartamát [A4].

4.5. PPB szintű felületi szennyezés mérése szilícium lemezeken LA-ICP-MS-el

LA-ICP-MS segítségével kis felületi folt (100-150 μm átmérőjű) kémiai elemei határozhatók meg érzékeny kimutatási határértékkel. Ennek a technikának hatalmas előnye a felület kis térfogatának ablációja és elemzése. Méréseimet egy Agilent 8800 hármas kvadrupol ICP-MS-el hajtottam végre, amelyet NWR-213 típusú lézer ablációs egységgel (LA) szereltek fel, Nd:YAG (Neodímiummal adalékolt ittrium-alumínium gránit egykristály) lézerrel. A 39. ábrán a műszer sematikus rajza látható. A berendezést MS/MS módban, ütközésgázként héliumot használtam. Az RF (Rádió frekvencia) jel Ar plazma előállítására szolgáló teljesítménye 1200 W volt, 15 L/perc Ar fogyasztással. A közbenső és a vivőgáz egyaránt Ar volt, 1 L/perc és 0,64 L/perc fogyasztással. A He gázfogyasztás 5 L/perc volt [71], [72], [73].



39. ábra – A használt LA-ICP-MS sematikus rajza [74].

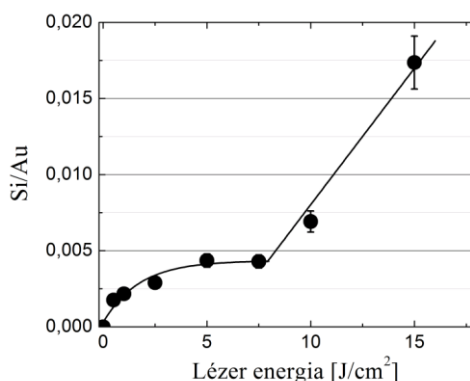
A mérésekhez ugyanazokat az *n*-típusú Cz-Si lemezeket végeztem el, amelyeket az élettartam vizsgálatokhoz is használtam, csak az ablációs

kamra befogadó képessége miatt ezekből a lemezekből $15 \cdot 10 \text{ mm}^2$ területű mintákat vágtam ki lézerrel. A Fe- és Cu-szennyezett lemezeket volt lehetőségem vizsgálni ezzel a módszerrel, amely fémek a legjelentősebb szennyezők, [75], [76], [77]. A tényleges mérések előtt próbaméréseket hajtottam végre a műszerrel, hogy megbizonyosodjak arról, hogy helyesen tudom vele detektálni a szennyezőket a szilíciumon.

LA-ICP-MS kalibrációs mérése:

Az ablációs eljárás kalibrálásához tesztmintát készítettem: a szilícium-szubsztrát egy részét 20 nm vastag aranyréteggel fedtem be. Az előkészítés DC (egyenáramú) magnetron porlasztással történt, 5 cm átmérőjű kör alakú, Au target-el. A munkagáz Ar (99,999 %) volt $5\text{--}10^{-3}$ mbar nyomáson, a porlasztási teljesítmény 40 W. A porlasztókamra alapvákuuma jobb volt, mint $2 \cdot 10^{-7}$ mbar.

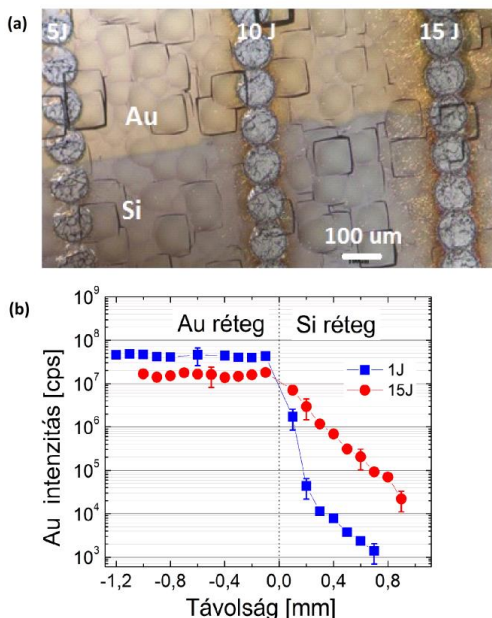
A vizsgálati mintához kapcsolódóan kétféle mérést dolgoztam ki. Először az Au réteget különböző helyeken és növekvő sugárenergiával abláltam, mialatt a Si és Au elemek intenzitását detektáltam. Amikor a Si/Au arány ugrásszerűen megnőtt, a lemez mélyebb rétegét abláltam, ami azt mutatta, hogy az ablációs energia túl nagy. Az eredményeket az 40. ábra mutatja. A kritikus energia, amikor a Si intenzitás hirtelen megnőtt, $7,5 \text{ J/cm}^2$ volt. Emiatt felületi vizsgálat esetén az ablációs energiának alacsonyabbnak kell lennie ennél a kritikus értéknél. A módszer érzékenysége arányos az ablációs energiával, hiszen a felületről a teljes szennyező réteget el kell távolítani egyszeri ablációval ahhoz, hogy a szennyezettségi színtről információt kapjak. Optimális választásként végül 5 J/cm^2 lézer energiát alkalmaztam kísérleteim során. Ezzel az energiával már a teljes Au réteget eltávolítottam a felületről úgy, hogy a Si hordozót nem abláltam.



40. ábra – A lézer energia hatása a Si/Au arányra.

A második kalibrációs mérésnél az ablációkat a felületen egyenes vonalak mentén hajtottam végre, amely keresztezte az aranyréteg szélét. Minden vonal (krátorsor) 20 kráterből, azaz 20 mintavételi területből állt. Az ablációs energia állandó volt minden sorban, de soronként különbözött: 0,5 J/cm², 1 J/cm², 2,5 J/cm², 5 J/cm², 7,5 J/cm², 10 J/cm² és 15 J/cm² energiákat alkalmaztam. A sorban vett minták összterülete körülbelül 0,2 mm² volt. A 41a. ábrán bemutatom a tesztminta felületét lézeres abláció után. A különböző sorokban lévő kráterekeket különböző energiákkal abláltam. A 41a. ábrán megfigyelhető, hogy nagyobb ablációs energián (10 és 15 J/cm²) a kráterek körül szétszóródott anyag, aminek a mennyisége az ablációs energiával nőtt, vagyis a felületi anyag nagy ablációs energia esetén diszpergálódott. Ez a hatás annyira intenzív volt 15 J/cm² energiánál, hogy minden ablációs területen mérhető volt a szomszédos kráterből származó anyag. 5 J/cm² lézerenergia-impulzusok alkalmazásával azonban elkerülhető volt ez a probléma és a mélyebb rétegek ablációja, vagyis ennél az alacsony energiánál a lövések nem okoztak anyagszóródást, és az egyes komponensek mért intenzitása független volt az előző ablációs lövésektől. Továbbá, az ablációs mélység is elég alacsony volt ahhoz, hogy csak a felület közeli anyagréteget

abláljam. Az ablációs mélységet profilométerrel (Ambios XP-1 stylus profiler) mértem meg, és azt láttam, hogy az alacsonyabb volt, mint 100 nm, a [78], [79]-ben bemutatott eredményeknek megfelelően.



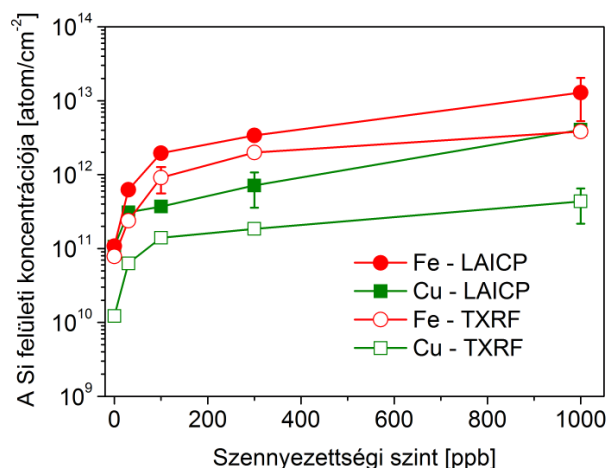
41. ábra – (a) A szilícium felület optikai mikroszkópos képe az aranyréteg szélén.

Kráter sorokban balról jobbra 5, 10 és 15 J/cm² ablációs energiát használtam a felületi mintavételekhez. (b) Az Au intenzitás csökkenése az aranyréteg szélén, 1 J/cm² és 15 J/cm² lézeres ablációs energia esetén.

Az ablációs energia hatását egy kráter sor arany intenzitás változásának mérésével is ellenőriztem. Az ablációs energia megválasztása akkor helyes, ha az aranyintenzitás az aranyréteg szélén hirtelen megváltozik. 1 J/cm² energia esetén ez a változás élesebb, mint a 15 J/cm² értéknél (41b. ábra), alátámasztva azt az eredményt, hogy a nagy energiájú mintavétel jelentős anyagdiszperziót vagy transzportot eredményez, mivel az arany jócskán jelen volt a bevonat nélküli területen is. Tehát az 5 J/cm² ablációs energia kiválasztása megfelelő volt kísérleteimhez.

Felületi fémkoncentráció a folyadék szennyezőanyag-koncentrációjának a függvényében:

A tesztmérések után a Fe- és Cu-szennyezett lemezek vizsgálatát időfelbontású analízis módszerrel végeztem el: a jelet az LA-ICP-MS készülék gyűjtötte be egy adott időtartamra (40 s), meghatározott integrációs idővel (0,04 s). Egy krátorsor teljes mérési ideje 40 másodpercet vett igénybe. Az első 10 másodperc volt a bemelegedési idő, majd 10 másodperces mérési idő következett, az utolsó 20 másodperc pedig a lecsengési idő volt. A mintákat 5 J/cm^2 energiával és 1 Hz frekvenciával abláltam. A lézersugár átmérője $100 \mu\text{m}$ volt. Abláció után a minták felületi morfológiáját egy pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, Hitachi S-4300 CFE) elemeztem, amely energiadisziperzív röntgen (EDX) egységgel volt felszerelve elemösszetétel meghatározás céljából. A mérés hibabecslése nem volt triviális. Figyelembe kell venni a lézer inhomogenitását, az egyes elemek ablációs és ionizációs hatékonyságának különbségeit, valamint a minta felületi érdességét [80], [81].



42. ábra – Fe és Cu koncentrációja Si felületen, LA-ICP-MS-el és TXRF-el mérve.

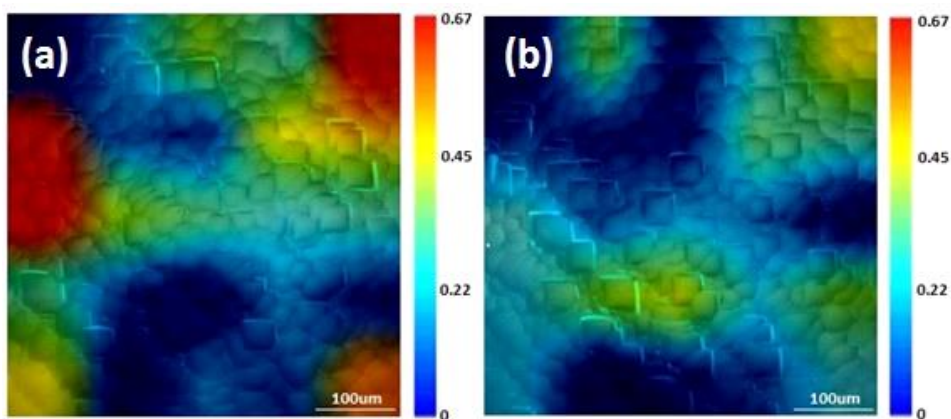
Korábban, az 4.1. pontban leírtak alapján, TXRF-et is használtam a Fe és Cu felületi koncentrációjának meghatározására. A két módszerrel kapott eredmények hasonlóak voltak, de mint a 42. ábrán látható, nem voltak azonosak. Ugyanaz a fél-logaritmikus növekedési trend volt megfigyelhető mindkét esetben és a mért koncentrációkban nem volt jelentős különbség. A különbség a kísérletekben használt különféle mintáknak és a különböző felületeknek tulajdonítható, amelyeket TXRF (teljes felület) és LA-ICP-MS (lokális felület) módszerekkel elemeztem.

A Cu szennyezés laterális felületi eloszlásának a meghatározása szilíciumon:

Az LA-ICP-MS módszer lehetőséget ad a felületi szennyeződés kémiai elemeinek laterális eloszlásának a feltárására, nevezetesen az elemeloszlásának felületi térképének az elkészítésére annak megállapítása érdekében, hogy a megfigyelt szennyeződés homogén vagy mintázott szerkezetű. A kutatómunkámban ezért célul tűztem ki, hogy feltérképeztem a Cu felületi eloszlását a Si hordozón. Jelen kísérletekhez ugyanazokat a beállítási paramétereket használtam, mint a korábbi méréseknél, a lézersugár 500·500 µm területet pásztázott. Megmértem a ^{29}Si és ^{63}Cu izotópok intenzitását és kiszámítottam azok arányát. A ^{28}Si helyett a ^{29}Si izotópot választottam, amelynek csak 4,7 % a természetes előfordulása, tehát a Si jel intenzitása közel volt a Cu-hoz. A minta átlagos Cu felületi koncentrációja 30 ppb és 1000 ppb között változott.

A kísérleti eredmények kiértékelése után számítógépes programot fejlesztettem ki a felületi elem térképek létrehozására [82], ami a kísérletileg mért adatokat a műszeridő függvényében rögzíti, így az idő térinformációvá történő átalakítására volt szükség. Az átalakítás a felületi letapogatási eljárás alapján történt: a szkennelési sebesség, a kráter

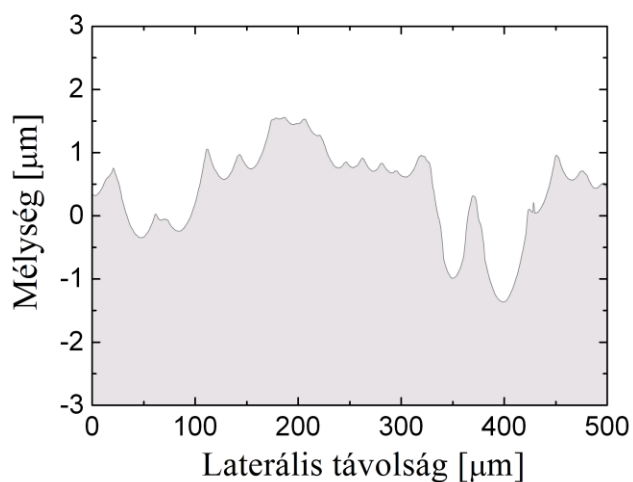
átmérője, a sorban lévő kráterek száma, a sorszám, a lövések gyakorisága és egy pixelhez tartozó adatpontok ismeretéből. A lézer és az ICP-MS közötti elektronikai egység miatt, kb. 0,8-1 másodperc holtidő volt, amelyet szintén figyelembe kellett venni. A háttérket a szkennelési eljárás megkezdése előtt rögzített adatok alapján számoltam ki. Az eredménymátrixból létrehozható volt az elemeloszlás. A pontok közötti interpolációhoz simító algoritmust használtam. Végül a képeket úgy rendeztem el, hogy vizuális elemtérképet kapjak (43. ábra).



43. ábra – Rézzel szennyezett minták 500·500 µm területének elemtérképe. Az intenzitás skála az I_{Cu63}/I_{Si29} arányban van megadva. A szennyezettség mértéke: (a) 1000 ppb, (b) 30 ppb. 1000 ppb szennyezettség mellett a Cu átlagos felületi koncentrációja $2,8 \cdot 10^{10}$ atom/mm², míg 30 ppb szinten $5 \cdot 10^{11}$ atom/mm² volt.

A 43. ábrán látható, hogy a felületi szennyeződések kis foltok formájában helyezkednek el és nem képeznek folyamatos réteget. Ezt az inhomogén eloszlást a nagy felületi érdesség idézi elő. A napelem technológiában nagy konverziós hatásfokú napelemek gyártása a cél. Erre a célra a lemez felületét kémiai maratással állítják elő annak érdekében, hogy piramis típusú szerkezettel rendelkező visszaverődés gátló réteget képezzenek. Ez a felületi morfológia a 41a. és a 43. ábrán is látható. A kémiai maratás azonban nemcsak a 10-30 µm hosszúsági skálán, hanem a

100-200 μm hosszúsági skálán is növeli a felület érdességét. Ez utóbbi típusú felületi érdesség, amelyet a 44. ábra mutat be, megakadályozhatja a felület szennyeződések megfelelő szintű eltávolítását.



44. ábra – Napelemes szilícium lemez felületi érdessége kémiai maratás után.

5. Tézispont: Meghatároztam a szilícium lemezek felületi szennyezőinek laterális eloszlását és megállapítottam, hogy az érdesített felületen a Cu szennyezés eloszlása nem egyenletes.

Si lemezekre felvitt Cu és Fe fémszennyezőket különböző szennyezettségi szinteken vizsgáltam, LA-ICP-MS-el. A mintavételezést a felület szkennelésével végeztem, az adatokat szomszédos, kör alakú felületekből gyűjtöttem. Egy kör átmérője 100 μm , a lézer fény energiasűrűsége 5 J/cm² volt. Az LA-ICP-MS módszer a ppb-szintű felületi szennyeződések mérésének hatékonyságát bizonyította. A mért koncentrációkat összehasonlítottam a TXRF módszerrel meghatározott koncentrációkkal. A jelenség tanulmányozása mind elméleti, mind a napelemipar szempontjából fontos.

Az LA-ICP-MS módszer jó lehetőséget nyújtott a felületi szennyezés kémiai elemei laterális eloszlásának feltérképezésére annak megállapítása érdekében, hogy a megfigyelt szennyezés homogén vagy mintázattal rendelkezik. Az eredményeket a Cu szennyező felületi eloszlásával mutatom be. Lézersugárral 500·500 μm^2 területet pásztáztam. A háttérintenzitásokat közvetlenül a szkennelés megkezdése előtt rögzített adatok alapján számítottam ki. Az eredménymátrixból meghatároztam az elemek eloszlását [A5], [P1], [P2], [P3].

5. Összefoglalás

A szilícium napelemek konverziós hatékonyságának tovább növelése olyan fejlett napelem-koncepciókkal, mint a HJC a PERC és a PERT, erősen ellenőrzött szilícium felületet igényel a fém szennyeződés mértékét tekintve. A disszertáció célja a különböző fémek savas tisztító oldatokban történő lerakódási tulajdonságainak vizsgálata, és ennek következtében meghatározni a szennyeződések hatását a kristályos szilícium napelem cellájának tényleges kisebbségi élettartamára.

Elsőként egy új szennyezési eljárást fejlesztettem ki az IMEC-ben, ami savas közegben indirekt módon felviszi a különböző átmenti fém szennyezéseket a Cz-szilícium lemezekre. A tisztító oldat DIW/HCl 1,3 pH volt, ezekbe injektáltam standard fémoldatokat. A kísérlet a napelemipari vegyi tartályok viselkedését szimulálja valós körülmények között. A Fe, Cu, Co, Zn, Ti, és a Cr fémekkel dolgoztam a kísérletek során és ezen elemekre vonatkozóan létrehoztam különböző adatbázisokat is. A munkám során 30, 100, 300, 1000 és 3000 ppb szennyező-koncentrációkat használtam.

Meghatároztam a felsorolt átmenti fémeknek a lerakódási viselkedését a szilícium lemez felületén. VPD-DC és TXRF kombinációjával határoztam meg az egyes fémek adszorpciós viselkedését. A kísérleti adatokat elméleti számolásokkal egészítettem ki a Langmuir izotermikus adszorpciós elmélet alapján. Ezekből adatokból meghatároztam a szükséges minimális oldatmennyiséget, ami a szennyezett szilícium lemezek felületének megtisztításához kell, az adott felületi szennyező koncentrációról meghatározott alacsony értékig. Ezeket a számításokat az optimalizált Feed & Bleed recept figyelembevételével hajtottam végre, ami azt jelenti, hogy a tartály felhalmozza a maximális

fém mennyiséget, de eközben garantálja a felület adott tisztaságát a folyamat után. Ez az ismeret felhasználható a napelemek gyártásában az oldatfelhasználás minimalizálása céljából és olyan nedveskémiai tisztítófürdő recept készítéséhez, ami megnöveli használatának élettartamát.

Kimutattam az egyes átmenetifémek szennyeződésének a kisebbségi töltéshordozó tényleges élettartamára gyakorolt hatását, miután ezeket a fémeket jól szabályozott koncentrációban a szilícium felületére vittem és magas hőmérsékletű eljárással a szilíciumba juttattam. A vizsgált fémek élettartamra csökkenésre gyakorolt hatását *n*-típusú szilíciumon kétféleképpen adtam meg. Először bemutattam, hogy az élettartam hogyan romlik a tisztító oldat szennyeződésének függvényében, utána egy szennyezett nedves vegyi tartályt, amelyből fémszennyeződések rakódnak le a szilícium lemezekre. Másodszor, ábrázoltam a bekövetkező élettartamromlást a fém felületi koncentrációjának függvényében olyan folyamatok szimulálására, mint más lemezek vagy források okozta keresztaszennyeződésre. Továbbá megvizsgáltam az intersticiális Fe-szennyeződés hatását tömbi anyag effektív kisebbségi töltéshordozó élettartamára. A Fe tömegkoncentrációját két különböző módszerrel határoztam meg. Az a tény, hogy a két független módszer ugyanazt az eredményt szolgáltatja, alátámasztja azt a feltételezést, hogy az eredetileg a felületen jelen lévő összes Fe-atom a tömbi anyagba került, és intersticiális Fe-ként elektromosan aktívvá vált, 1 órán át 975 °C-on végzett termikus oxidáció után. Az intersticiális vas befogási keresztmetszetét *n*-típusú szilíciumban a Fe-szennyezett élettartam-görbe alacsony koncentrációknál történő illesztéséből határoztam meg. Ez a módszer $6,45 \cdot 10^{-17} \text{ cm/s} \pm 2,23 \cdot 10^{-17} \text{ cm/s}$ befogási keresztmetszeti

értékeket biztosít. A kapott eredmény összhangban áll a publikált irodalmi értékekkel, amelyek $3 \cdot 10^{-17}$ és $14 \cdot 10^{-17}$ cm/s között változnak.

Kifejlesztettem egy költségtakarékos nedves kémiai tisztító oldatot, amely a legkorszerűbb érdemi adatokat nyújthatja, ha kereskedelmi forgalomban kapható *n*-típusú Cz-szilícium anyagra alkalmazzák. Kimutattam, hogy a legelterjedtebb átmenetifémek fémeltávolítási hatékonysága meghaladja a 99 %-ot. A tényleges kisebbségi hordozó élettartama legfeljebb 5 ms volt, amit $10^{15}/\text{cm}^3$ befecskendezési szinten mértem, és bevezettem a térbeli élettartam-eloszlás egységességének mérését. Paraméter-érzékenység szűrést végeztem ahol nagy folyamatablak választható le az érintett paraméterekről. Ez, valamint a tartályok hosszabb élettartama és a technológiai vegyi anyagok alacsony koncentrációja miatt, a javasolt i2PV-t a szilícium-napelem gyártósorokban történő felhasználásra alkalmas jelöltté teszi.

Kidolgoztam a felületi fémszennyezések mérésére és a szennyezett szilícium felületek elemtérképeinek elkészítésére alkalmas lézer-ablációval csatolt tömegspektrométeres eljárást (LA-ICP-MS módszert). A kísérletekben a vas és a réz elemekre koncentráltam, mint a leggyakoribb fémszennyezőkre. A kísérleti eredményeket összehasonlítottam a TXRF mérésekkel kapott eredményekkel, és alátámasztották azt a képet, hogy a Langmuir adszorpciók modell alkalmazható a tisztítási eljárás jellemzésére. A szennyezettségi szintek egyértelmű fél-logaritmikus tendenciái láthatóak voltak az eredményekben. Az LA-ICP-MS módszer a fotolumineszcencia élettartam-vizsgálattal ellentétben a felületi szennyezések laterális eloszlásának meghatározására is képes volt.

6. Summary

Further increasing of conversion efficiency of silicon solar cells with advanced solar cell concepts such as HJC, PERC and PERT requires a highly controlled silicon surface in terms of metal contamination density. The aim of the dissertation is to investigate the deposition properties of different metals in acidic cleaning solutions and, consequently, to determine the effect of impurities on the actual minority lifetime of a crystalline silicon solar cell.

I developed a new contamination process in IMEC that indirectly applies various transient metal contaminants to Cz-silicon sheets in an acidic medium. The cleaning solution was DIW/HCl pH 1.3, into which I injected standard metal solutions. The experiment simulates the behavior of solar chemical tanks under real conditions. I worked with Fe, Cu, Co, Zn, Ti, and Cr metals during the experiments and also created different databases for these elements. In my work, I used contaminant concentrations of 30, 100, 300, 1000, and 3000 ppb.

I studied the deposition behavior of the listed transition metals on the surface of the silicon plate. The adsorption behavior of each metal was determined by a combination of VPD-DC and TXRF methods. I supplemented the experimental data with theoretical calculations based on Langmuir isothermal adsorption theory. From these data, I determined the minimum amount of solution required to clean the surface of the contaminated silicon wafers from the given surface contaminant concentration down to a low, preset value. I performed these calculations taking into account the optimized Feed & Bleed recipe, which means that the tank accumulates the maximum amount of metal, but at the same time guarantees the given cleanliness of the surface after the process. This

knowledge can be used in the manufacture of solar cells to minimize the use of solution and to make a wet chemical cleaning bath recipe that extends its life.

I demonstrated the effect of the contamination of each transition metal on the actual life of the minority charge carriers after applying these metals to the silicon surface in a well-controlled concentration and diffusing it into the silicon by a high-temperature process. The effect of the investigated metals on the service life on *n*-type silicon was given in two ways. I first showed how the service life is deteriorated as a function of the contamination of the cleaning solution, mimicking a contaminated wet chemical tank from which metal contaminants are deposited on the silicon plates. Second, I plotted the resulting lifetime deterioration as a function of metal surface concentration to simulate processes such as cross-contamination by other plates or sources. Furthermore, I investigated the effect of interstitial Fe contamination on the effective minority carrier life in the bulk material. The mass concentration of Fe was determined by two different methods. The fact that the two independent methods give the same result supports the assumption that all the Fe atoms originally present on the surface were incorporated into the bulk material and became electrically active as interstitial Fe after 1 hour of thermal oxidation at 975 °C. The capture cross section of the interstitial iron in *n*-type silicon was determined by fitting the Fe-contaminated lifetime curve at low concentrations. This method gives a capture cross-sectional value of $6,45 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 2,23 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$. The obtained result is in line with the published literature values, which vary between $3 \cdot 10^{-17}$ and $14 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

I have developed a cost-effective wet chemical cleaning solution that can provide state-of-the-art substantive data when applied to a commercially available *n*-type Cz-silicon material. I have shown that the

metal removal efficiency of the most common transition metals exceeds 99 %. The lifetime of the actual minority carrier was up to 5 ms, which was measured at the $10^{15}/\text{cm}^3$ injection level, and I introduced the measurement of the uniformity of the spatial lifetime distribution. I performed parameter sensitivity filtering and a large process window can be detached from the affected parameters. This, together with the longer life of the tanks and the low concentration of process chemicals, makes the proposed i2PV a suitable candidate for use in silicon solar cell production lines.

I developed a laser ablation coupled mass spectrometric method (LA-ICP-MS) which is suitable for measuring surface metal impurities and preparing element maps of contaminated silicon surfaces. In the experiments, I focused on iron and copper as the most common metal contaminants. I compared the experimental results with those of TXRF measurements and they support the notion that the Langmuir adsorption model can be used to characterize the purification process. Clear semi-logarithmic trends in impurity levels were seen in the results. The LA-ICP-MS method was able to determine the lateral distribution of surface contaminants in contrast to the photoluminescence lifetime study.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék nyilvánítani témavezetőmnek Dr. Vad Kálmánnak, hogy segítette a munkámat mindenben, mindig fordulhattam hozzá tanácsokért a munkám során.

A társ-témavetőnek Dr. Szabó Istvánnak is szeretném megköszönni az öregítéssel mérésnél nyújtott segítségét.

Hálás vagyok Michael Haslinger-nek és Joachim John-nak valamint PV csoportnak akik leuveni IMEC kutató intézetben segítették a munkámat az irányított szennyezés során.

Az ATOMKI-ből (Atommagkutató Intézet) szeretném megköszönni a kollégáknak név szerint Dr. Takáts Viktor, Dr. Hakl József, Dr. Csík Attila, Dr. Fodor Tamás és Dr. Braun Mihály segítségét.

A Debreceni Egyetem fizika intézetéből szeretném megköszönni a segítséget Dr. Daróczi Lajosnak.

Végezetül a családomnak, a barátnőmnek és barátaimnak is szeretném megköszönni a támogatásukat, hogy a disszertációm írása közben felmerült nehézségen átgépezték.

8. Publikációs jegyzék

8.1. Disszertáció alapjául szolgáló publikációk

8.1.1. Referált

- A1. John, J. ; Hajjiah, A. ; Haslinger, M. ; Soha, Márton ; Urueña, A. ; Cornagliotti, E. ; Tous, L.; Mertens, P.; Poortmans, J.: Deposition behaviour of metal impurities in acidic cleaning solutions and their impact on effective minority carrier lifetime in n-type silicon solar cells. SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS 194 pp. 83-88., 6 p. (2019)

- A2. Haslinger, M; Soha, M; Robert, S; Claes, M; Mertens, PW; John, J.: ‘Just-clean-enough’: Optimization of wet chemical cleaning processes for crystalline silicon solar cells.SOLID STATE PHENOMENA 255 pp. 344-347., 4 p. (2016)

- A3. Hajjiah, Ali; Soha, Márton; Gordon, Ivan; Poortmans, Jozef; John, Joachim.: The impact of interstitial Fe contamination on n-type Cz-Silicon for high efficiency solar cells. SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS 211 Paper: 110550 (2020)

- A4. M, Haslinger; M, Soha; S, Jambaldinni; A, Hajjiah; J, Szlufcik; J, Poortmans; J, John.: Novel wet chemical cleaning concepts for high efficiency silicon solar cells. 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Brussels, Belgium: WIP - Edizioni Scietifiche, (2017) pp. 628-630., 3 p.

- A5. Soha, Márton; Braun, Mihály; Viktor, Takáts; Hakl, József; Fodor, Tamás; Braun, Ádám; Szabó, István; Haslinger, Michael; John, Joachim; Vad, Kálmán.: Investigation of ppb-level surface contamination of n-type silicon solar cells. APPLIED SURFACE SCIENCE 520 p. 146299 Paper: 146299 (2020)

8.1.2. Konferencia előadások és poszterek

- P1. Marton Soha, Mihaly Braun, Viktor Takats, Attila Csik, Jozsef Hakl, Tamas Fodor, Michael Haslinger, Mateusz Gocyla, Joachim John, Kalman Vad.: N-típusú szilícium cellák vizsgálata különböző átmenetifémek szabályozott ppb-szintű szennyeződésével. Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron 2019. augusztus 21-24.
- P2. M. Soha, M. Braun, V. Takáts, J. Hakl, T. Fodor, A. Braun, I. Szabó, M. Haslinger, M. Gocyla, J. John, K. Vad.: Investigation of ppb-level surface contamination of n-type silicon solar cells. Conference on Solid State Analysis 20th Jubilee! Wien 1-3 July 2019.
- P3. Soha, Márton; Mihaly, Braun; Adam, Braun; Viktor, Takats; Csík, Attila; Jozsef, Hakl; Tamas, Fodor; Michael, Haslinger; Mateusz, Gocyla; Joachim, John et al.: Investigation of n-type silicon cells with controlled ppb level contaminations of different transition metals. Olomouc, Csehország: Czech Vacuum Society (2018), 1 p

8.2. Egyéb közlemények

Paul, W Mertens; Michael, Haslinger; Marton, Soha; Joachim, John.: Study of Mass Transport for Efficient Fluid Processing. ECS TRANSACTIONS 80: 2 pp. 73-79., 7 p. (2017)

Kuzma-Filipek, I; Recaman-Payo, M; Aleman, M; John, J; Haslinger, M; Cornagliotti, E; Duerinckx, F; Hajjiah, A; Soha, M; Russel, R et al.: Simplified cleaning for 22.5% nPERT solar cells with rear epitaxial emitters. SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS 158 pp. 19-23., 5 p. (2016)

Bodnár Eszter, Soha Márton, Fodor Tamás, Vad Kálmán, Hakl József, Takáts Viktor.: Szemcsehatár-diffúzió vizsgálata LEIS-szel. Magyar Fizikus Vándorgyűlés, Sopron 2019. augusztus 21-24.

9. Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.gminsights.com/industry-analysis/solar-cells-market>
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [3] <https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>
- [4] A. van der Ziel, Szilárdtest-elektronika, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [5] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, New York, John Wiley & Sons. 1999.
- [6] H.E. Hall, Solid State Physics, John Wiley and Sons Ltd., London, 1974.
- [7] Simonyi Károly, Elektronfizika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
- [8] Lovics Riku Attila, Vékonyréteg-napelem rétegszerkezetek vizsgálata, Egyetemi doktori (PhD) értekezés, Debrecen, 2015.
- [9] Chen J.C.: Physics of Solar Energy, John Wiley& Sons Inc, England 2011.
- [10] Jenny Nelson: Physics of solar cell, Imperial College Press, England 2003.
- [11] Simonyi Károly, Elektronfizika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
- [12] W. A. Harrison, Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond, Dover Publications, 1989.
- [13] M. Ohring: Materials Science of Thin Film, Academic Press, Harcourt Place, London, England, 2002.
- [14] William Shockley and Hans J. Queisser (March 1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics. **32** (3): 510–519.

- [15] S. Rühle (2016). "Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells". Solar Energy. **130**: 139–147.
- [16] Hans Queisser. Computer History Museum. Retrieved 17 January 2017.
- [17] Napenergia hasznosító berendezések (rendszerek) Vég hely, Tamás Publication date 2012. 10-11.
- [18] <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/apps4/pvest.php>
- [19] A. G. Aberle: Thin-film solar cells, Elsevier Thin Solid Films 517, 4706–4710, 2009.
- [20] Németh Á.; ZnO vékonyrétegek vizsgálata, MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, Budapest 2009.
- [21] https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0013_hevesi_felvezeto_optika/fotoelektromos_detektorok.scorml
- [22] Droz C: Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells, Ph.D. értekezés, Neuchatel 2003.
- [23] Luque A. Hegedus S.: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc, England 2003.
- [24] M. Ohring, Engineering materials science, Academic Press, New York, 1995.
- [25] <https://www.kschan.com/what-is-a-pert-solar-cell/>
- [26] <http://solar.sanyo.com/hit.html>
- [27] <http://www.mogi.bme.hu/TAMOP/mikromechanika/math-ch02.html>
- [28] Soha Márton, Szilícium napelemek tisztítási technológiájának fejlesztése, MSc dolgozat, Debrecen, 2016.
- [29] Soha Márton, Napelemes rendszerek élettartam vizsgálata, BSc dolgozat, Debrecen 2013.

- [30] Dan Ton, Michael Quintana, Sandia, Kenneth Zweibel, - Accelerated Aging Tests in Photovoltaics Summary Report January (2007) 16-17.
- [31] A.W. Czanderna and G.J. Jorgensen - Accelerated Life Testing and Service Lifetime Prediction for PV Technologies in the Twenty-First (1999).
- [32] David L. King, Jay A. Kratochvil, and William E. Boyson Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 87185 - Stabilization and performance characteristics of commercial amorphous-silicon PV.
- [33] Michael Haslinger, Jens Rip, Paul Mertens, Krisztian Varga, Rafael Casas, Emanuele Cornagliotti, Loic Tous, Patrick Choulat, Sofie Robert, Maarten Debucquoy, Filip duerinckx, Joachim John Just clean enough - wet chemical cleaning process development for silicon solar cells Wafer-based Si-PV Research programreview meeting IMEC June 24-25, 2014.
- [34] Paul W. Mertens and UCP-team Introduction to cleaning science and technology: for PV audience IMEC 23 and 25 March 2011.
- [35] J. John, P. Mertens, M. Haslinger, Just clean enough – A cleaning methodology for Silicon solar cell processing IMEC 2014.
- [36] E R Weber, Appl. Phys. A A30 (1983) 1.
- [37] W Bergholz, G Zoth, F Gelsdorf, B Kolbesen, in: W M Bullis, U Gösele (Eds.), Defects in Silicon II, The Electrochem. Soc., Pennington, 1991, p. 21.
- [38] J D Gerson, L J Cheng, J W Corbett, J. Appl. Phys. 48 (1977) 4821.
- [39] K Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 1018.
- [40] Y Kamiura, M Yoneta, F Hashimoto, Phys. Status Solidi 120 (1990) K11.
- [41] N H Sheng, J L Merz, J. Appl. Phys. 55 (1984) 3083.

- [42] J T Borenstein, J T Jones, J W Corbett, G S Oehrlein, R L Kleinhenz, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 199.
- [43] M L Swanson, Phys. Status Solidi 33 (1969) 721.
- [44] H Indusekhar, V Kumar, Phys. Status Solidi 95 (1986) 269.
- [45] N I Akulovich, V V Petrov, V D Tkachev, Sov. Phys. Semiconduct. 16 (1982) 969.
- [46] H Feichtinger, A Gschwandtner, J Walzl, Phys. Status Solidi 53 (1979) K71.
- [47] W Leskoscsek, H Feichtinger, G Vidrich, Phys. Status Solidi 20 (1973) 601.
- [48] N H Sheng, J L Merz, Physica 116B (1983) 553.
- [49] C B Collins, R O Carlson, Phys. Rev. 108 (1957) 1409.
- [50] H Feichtinger, J Walzl, A Gschwandtner, Solid State Commun. 27 (1978) 867.
- [51] Richard I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, 3 John Wiley & Sons, 1996.
- [52] L. Loewenstein, P. Mertens, Competitive Adsorption of Metal Ions onto Hydrophilic Silicon Surfaces from Aqueous Solution, J. Electrochem. Soc. (1999) 719–727.
- [53] M. Haslinger, M. Soha, S. Robert, M. Claes, Paul W. Mertens, J. John, ‘Just-clean enough’: optimization of wet chemical cleaning processes for crystalline silicon solar cells, Solid State Phenom. 255 (2016) 244–347.
- [54] D Macdonald, L J Geerligs, Appl. Phys. Lett. 85 (No. 18) (1 November 2004).
- [55] S Rein, T Rehr, W Warta, S W Glunz, J. Appl. Phys. 91 (No. 4) (15 February 2002).

- [56] B B Paudyal, K R McIntosh, D H Macdonald, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE, IEEE, 2009 S. 001588-001593.
- [57] D. Hellin, M. Claes, J. Rip, S. De Gendt, P.W. Mertens, C. Vinckier Basics of TXRF & VPD-DC-TXRF for metallic contamination analysis IMEC 2004.
- [58] Óvári Mihály Nagyműszeres analitikai labor I. Totálreflexiós Röntgenfluoreszcens spektrometria (TXRF).
- [59] Mike Beauchaine Review of TXRF Applications for Trace Elemental Analysis TXRF Product Manager, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin 11.
- [60] D. Hellin, J. Rip, S. Arnauts, S. De Gendt, P.W. Mertens, C. Vinckier, Validation of vapor phase decomposition–droplet collection–total reflection X-ray fluorescence spectrometry for metallic contamination analysis of silicon wafers, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 59 (8) (2004) 1149–1157.
- [61] Mertens et al.: Proceeding of SEMICON/WEST 1995 Technical Seminar: Cleaning Technology for the Submicron Era (1995).
- [62] R.A. Sinton, A. Cuevas, Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data, Appl. Phys. Lett. 69 (17) (1996) 2510–2512.,
- [63] T. Trupke, R.A. Bardos, M.C. Schubert, W. Warta, Photoluminescence imaging of silicon wafers, Appl. Phys. Lett. 89 (4) (2006) 044107.
- [64] P.W. Mertens, M. Meuris, H.F. Schmidt, S. Verhaverbeke, M.M. Heyns, P. Carr, D. Gräf, A. Schnegg, M. Kubota, K. Dillenbeck, R. de Blank, Critical aspect of wafer cleaning and gate oxide integrity, in: Proceedings of the Satellite Symposium to ESSDERC, Grenoble, France, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ), 87, 1993, pp. 93–15.

- [65] K Wunstel, P Wagner, Interstitial iron and iron-acceptor pairs in silicon, *Appl.Phys. A* 27 (1982) 207.
- [66] H Indusekhar, V Kumar, Properties of iron related quenched-in levels in p-silicon, *Phys. Status Solidi* 95 (1986) 269–278.
- [67] A Fell, A free and fast 3D/2D solar cell simulator featuring conductive boundary and quasi-neutrality approximations, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 60 (2) (2012) 733–738.
- [68] J. Chen, L. Tous, S. Singh, P. Choulat, F. Duerinckx, J. Szlufcik, “Screenprinted large area rear-junction n-PERT solar cells with efficiencies above 22.0% and bifaciality ~ 90%,” Presentation at 12th SNEC (2018) International Photovoltaic Power Generation and Smart Energy Exhibition & Conference.
- [69] J Schmidt, B Lim, D Walter, K Bothe, S Gatz, T Dullweber, P Andermatt, Impurity-related limitations of next-generation industrial silicon solar cells, *IEEE J. Photovoltaics* 3 (No. 1) (2013).
- [70] M. Haslinger, M. Soha, J. John, Controlled contamination, Review meeting IMEC, Belgium, 2015.
- [71] L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano, F. Vanhaecke, Inductively coupled plasma - tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): a powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – a tutorial review.
- [72] H.S. Sim, S.H. Lee, K.G. Kang, Femtosecond pulse laser interactions with thin silicon films and crater formation considering optical phonons and wave interference, *Microsyst. Technol.* 14 (2008) 1439–1446.
- [73] J.C. Conde, P. Gonzalez, F. Lusquinos, S. Chiussi, J. Serra, B. Leon, Analysis of plume deflection in the silicon laser ablation process, *Appl. Phys. A* 88 (2007) 667–671.
- [74] Abduriyim, A. and H. Kitawaki. “Applications of Laser Ablation—Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to Gemology.” *Gems & Gemology* 42 (2006): 98-118.

- [75] E.R. Weber, Transition metals in silicon, *Appl. Phys. A* 30 (1983) 1–22.
- [76] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber, Iron contamination in silicon technology, *Appl. Phys. A* 70 (2000) 489–534.
- [77] A.A. Istratov, E.R. Weber, Physics of copper in Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) G21–G30.
- [78] F. Brandi, N. Burdet, R. Carzino, A. Diaspro, Very large spot size effect in nanosecond laser drilling efficiency of silicon, *Optics Express* 18 (2010) 23489.
- [79] D.P. Korfiatis, K.-A.Th. Thomaa, J.C. Vardaxoglou, Numerical modeling of ultrashort- pulse laser ablation of silicon, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7605–7609.
- [80] I. Richard, Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1996.
- [81] L.M. Loewenstein, F. Charpin, P.W. Mertens, Competitive Adsorption of Metal Ions onto Hydrophilic Silicon Surfaces from Aqueous Solution, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999) 719–727.
- [82] O. Hammer, D.A.T. Harper, P.D. Ryan, PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis, *Palaeontologia Electronica* 4 (2001) 1–9.