

Szegedi Tudományegyetem TTIK
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

TDK DOLGOZAT

**KÜLÖNBÖZŐ TÍPUSÚ IMPULZUSLÉZEREKKEL
ELŐÁLLÍTOTT FEKETE SZILÍCIUM FELÜLETEK
ÖSSZEHASONLÍTÁSA**

Készítette: Gárdián Anett
Fizikus MSc szakos hallgató

Témavezetők: Dr. Tóth Zsolt
tudományos főmunkatárs
SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Dr. Füle Miklós
egyetemi docens
SZTE JGYPK Általános és Környezetfizikai Tanszék

Szeged, 2012

Tartalomjegyzék

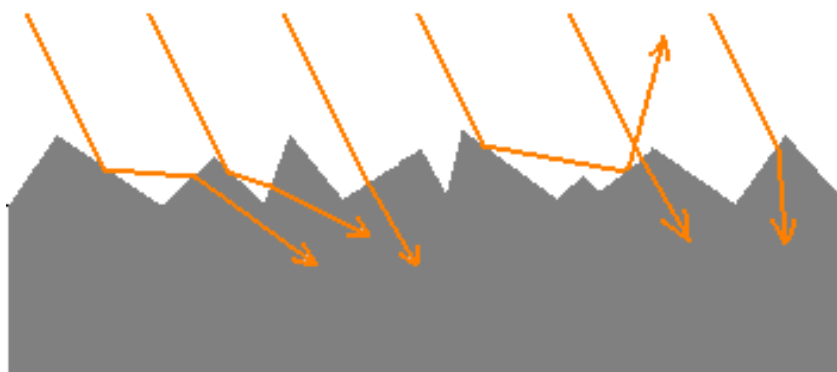
1.	Bevezetés.....	1
2.	Tudományos előzmények, célkitűzés.....	3
3.	Célkitűzés.....	5
4.	Kísérleti eszközök és vizsgálati módszerek.....	6
4.1.	Lézerek.....	6
4.2.	Optikai mikroszkóp.....	8
4.3.	Reflexió- és reflektanciamérés.....	9
4.4.	Pásztázó elektronmikroszkóp.....	9
4.5.	Röntgen mikroanalízis.....	10
5.	Eredmények.....	10
5.1.	Optikai mikroszkópos vizsgálatok – a feketeség.....	10
5.2.	Elektronmikroszkópos felvételek elemzése.....	13
5.2.1.	Ti:Zafir lézerrel készült minták.....	13
5.2.2.	KrF lézerrel készült minták.....	15
5.2.3.	KrF – festéklézer rendszerrel készült minták.....	17
5.2.4.	Frekvenciakészerezett Nd:YAG lézerrel készült minták.....	19
5.2.5.	Összehasonlítás.....	20
5.3.	Reflexió és reflektancia mérése.....	21
5.3.1.	Ti:Zafir lézerrel készült minták.....	22
5.3.2.	KrF lézerrel készült minták.....	22
5.3.3.	KrF – festéklézer rendszerrel készült minták.....	23
5.3.4.	Frekvenciakészerezett Nd:YAG lézerrel készült minták.....	25
5.3.5.	Összehasonlítás.....	25
5.3.6.	Reflexió és feketeség közötti kapcsolat.....	26
5.4.	Energiadiszerzív röntgenspektroszkópia.....	27
5.4.1.	Ti:Zafir lézerrel készült minták.....	29
5.4.2.	KrF lézerrel készült minták.....	31
5.4.3.	KrF – festéklézer rendszerrel készült minták.....	31
5.4.4.	Frekvenciakészerezett Nd:YAG lézerrel készült minták.....	32
5.4.5.	Összehasonlítás.....	33
6.	Összefoglalás.....	34
7.	Irodalomjegyzék.....	36
8.	Köszönetnyilvánítás.....	39

1. Bevezetés

Napjainkban az egyik legnagyobb (globális) probléma a Föld lakosságának egyre növekvő energiaigényének kielégítése, melyet jelenleg legnagyobb részt fosszilis energiahordozók felhasználásával próbálnak fedezni. Azonban ezek feldolgozása és felhasználása folyamán olyan anyagok jönnek létre, amelyek károsítják a környezetet, az ember egészségét, és egyéb beláthatatlan globális folyamatokat indíthatnak be. Ezért kapnak egyre nagyobb szerepet a megújuló energiát felhasználó energiatermelő eszközök, köztük a napelem. Merőleges beesésnél a Föld felszínére $1 \frac{kW}{m^2}$ energia jut napsugárzás formájában, tehát nagy hatásfokú rendszerekkel a szükségleteinkhez képest jóval több energia állna rendelkezésre. Voltaképp a többi megújuló energiaforrás is (például szél- és vízenergia, tengeri áramlatok, biomassa) mind a napenergiára vezethetők vissza, tehát a megújuló energiaforrások közül a napenergia a primer energiaforrás.

A napelemek alapanyaga általában a szilícium, amely bolygónkon az egyik leggyakoribb elem, homok formájában nagy mennyiségben fordul elő. A szilícium a mikroelektronika legfontosabb alapanyaga, tranzisztorokat, diódákat, integrált áramköröket stb. hoznak létre belőle, ezért a szilícium feldolgozására kiforrt technológia jött létre. Ez a technológia segítette azt, hogy leginkább a szilícium vált a napelemek alapanyagává is, habár az abszorpciós tulajdonságai nem teszik a legalkalmasabbá nagy hatásfokú napelem gyártására.

A jobb fénybeesés érdekében a napelem felületén megfelelő struktúrát alakítanak ki. A struktúrák oldallapjain a fénysugarak többszörös reflexiójával (1. ábra) és antireflexiós rétegek alkalmazásával érik el, hogy minél nagyobb mértékben csatolódjon be a fény a napelem anyagába. Léteznek olyan módszerek, amelyekkel a reflexió értéke 4% alá



1. ábra: A többszörös reflexió sematikus rajza

csökkenthető a látható tartományban. [1] Ilyen például a Plasma Immersion Ion Implantation [2] és a lézeres maratás. Az ilyen reflexiók tulajdonságokkal rendelkező szilíciumot fekete szilíciumnak (black silicon) nevezzük. Pusztán a jobb fénybeesatolással a szilícium napelemek hatásfoka tovább emelhető. A napelemen kívül más területeken is alkalmazható a fekete szilícium. Ilyen a szilícium alapú komplex fotonikai és elektronikai eszközök előállítása, amelyekben az elektromos áramköröket optikai áramkörökkel lehet kiváltani, ezzel gyorsabbá és biztonságosabbá téve az elektrooptikai eszközök működését [3]. További alkalmazást jelenthet érzékeny szenzorok kifejlesztése [4].

A tudományos diákköri dolgozatomban különböző lézerekkel előállított fekete szilícium felületeket hasonlítom össze. A lézeres anyagmegmunkálásnak több előnye van: tiszta, érintésmentes, precíz anyagmegmunkálást tesz lehetővé, továbbá a lézerrel előállított extrém körülmények miatt különleges anyagi tulajdonságok is létrejöhetnek. Vákuumban, gázban vagy folyadékban szilárdtesteket impulzuslézerrel kezelve kontrollálhatóan megváltozik a felület mikro- és nanoszerkezete. Nagy teljesítménysűrűségű impulzusokkal a felületről anyag távolítható el, amely az esetek többségében plazmából, nemionizált gázból és apró részecskék keverékéből áll. Ezt a jelenséget nevezik lézeres ablációnak. A lézeres ablációval nagyon változatos mérettartományú és alakú felületi struktúrák alakíthatóak ki, illetve az eltávozó ablációs felhő is szintén nagyon különböző méretű és jellegű részecskék, továbbá vékonyrétegek előállítását teszi lehetővé, ha a felhő útjába egy hordozót helyezünk. Ezt az eljárást nevezik impulzuslézeres vékonyréteg-építésnek (Pulsed Laser Deposition, PLD) [5].

A Szegedi Tudományegyetem Fizikus Tanszékcsoportjában a lézeres anyagmegmunkálásnak több évtizedes hagyománya van, így itt megtalálhatóak az impulzuslézerek családjának legfontosabb tagjai. Ezáltal lehetőség nyílt számomra, hogy a szilícium felületi strukturálását különböző hullámhosszú és impulzusidejű lézerek alkalmazásával végezzem el. A dolgozatom elkészítése során az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszéken működő terawattos titán-zafir-lézerrel, nanoszekundumos KrF-lézerrel, frekvenciakétszerezett Nd:YAG-lézerrel és a Kísérleti Fizikai Tanszéken, a világon egyedülálló, festéklézerrel pumpált KrF-lézerrel végeztem el a kísérleteimet. Ezekkel a lézerekkel a szilícium ablációs küszöb környéki sokimpulzusos felületmódosítását vizsgáltam egy szisztematikus méréssorozat során.

2. Tudományos előzmények, célkitűzés

A lézer-anyag kölcsönhatás folyamatait a lézerek felfedezése óta intenzíven vizsgálják. Már az első impulzuslézerekkel plazmaállapotig lehetett hevíteni a szilárdtestek felületét. A lézerek fejlődése során jelentős előrelépés volt az impulzushossz csökkentése, amely egyrészt az ún. Q-kapcsolással vagy az aktív közeg gyors megszűnését lehetővé tevő excimer gázok alkalmazásával vált lehetővé. [6] Ezekkel a lézerekkel pár ns alatt elérhető, hogy abszorbeáló (fém vagy félvezető) felületeken az anyag megolvadjon, elpárologjon és a magas nyomású gázban a részecskék nagyszámú energikus ütközése miatt ionizálódjon. Ekkor létrejön a lézerplazma, amely önmagában is abszorbeálja a lézerfényt, és ez a plazma további hatékony felfűtését teszi lehetővé. Ezt a komplex folyamatsort nevezik lézeres ablációnak. Az abláció küszöbfolyamat: bizonyos energiasűrűség alatt a szilárdtest felszíne nem éri el azt a hőmérsékletet, hogy megolvadjon és elpárologjon, ekkor makroszkopikus anyageltávozás nem következik be. Az abláció küszöb-energiasűrűségének nevezzük annak az egy impulzusnak az egységnyi felületre jutó energiáját, ahol a makroszkopikus anyageltávozás éppen megjelenik.

A soklövéses abláció eredményeképpen nagyon különleges felületi szerkezetek – alakzatok alakulhatnak ki. Ilyenkor az anyag periodikusan felmelegszik, majd lehűl és a hőtágulási folyamatok miatt számos hibahely is kialakulhat a szilárdtest felszíne alatt, akár az ablációs küszöbnél kisebb energiasűrűségek esetében is. Ezek a hibák repedésekké alakulva szétszabdalthatják a felszínt, megváltoztatva annak optikai homogenitását és hővezető képességét. Egy inhomogén optikai felületen a folyamatok is már inhomogén módon játszódnak le. Ahol nő az abszorpció, ott az elnyelt és így „hatásos” energiasűrűség is nőni fog, ami a folyamat gyorsulását fogja lokálisan segíteni.

A lézerek teljesítménysűrűségének jelentős növelését az impulzusidő drasztikus csökkentésével lehetett elérni, az impulzusenergia változatlanul hagyása vagy akár kis mértékű csökkenése mellett. Piko- és femtoszekundumos impulzusok hatására az ablációs folyamat is jelentősen megváltozik, melyet az utóbbi évtizedben kimerítően tanulmányoztak [7], és e kérdéskörben számos szakkonferenciát rendeztek. Ha az impulzus időhossza összemérhető az elektronok karakterisztikus gerjesztési idejével és sokkal kisebb, mint az elektron-rács alrendszer kölcsönhatási ideje, akkor az elektron, illetve rácshőmérséklet az impulzussal való kölcsönhatás után jelentősen eltér. Ez új specifikus effektusok (Coulomb robbanás, az ún. gyenge és erős ablációs folyamatok megjelenése stb.) megjelenéséhez vezet. Az ultrarövid impulzusokkal történő megmunkálás során még a jó hővezető képességű fémek és félvezetők

esetében is a felületi megmunkálás játssza a fő szerepet, a hővezetésből adódó effektusok (mélyebb, térfogatban történő megolvadás, párolgás) elhanyagolhatóvá válnak. Ugyanakkor a felületen lejátszódó gázreakciók és hidrodinamikai jelenségek jóval intenzívebbé válnak. A felületet elhagyó elektron és ionplazma után az atomos ablációs felhő mögött a túlfűtött felület szétrobbanásából képződő nanocseppek is megjelennek az ablációs felhőben. [8]

Lézerrel módosított felületű szilíciumról számos tudományos folyóiratcikk beszámol. Ezekben a munkákban Nd:YAG lézerrel [9-11], ns-os excimer lézerekkel [12-17], szubpikoszekundumos excimer lézerrel [18] és fs-os lézerekkel [19-25] kialakított felületi struktúrákat írnak le. A legtöbbet vizsgált struktúrák a fs-lézerekkel kialakított kúpok és a ns-os lézerekkel létrehozott felületi tüskék. Azonban a cikkek nagy többsége csak egy-egy lézertípussal létrehozott struktúrákat vizsgál. Több fajta excimer lézerrel történő struktúrálást csupán a [18] munka tárgyal. Ebben 450 fs, 5 ps, és 15 ns impulzusidejű lézerfényvel világítottak meg szilícium felületeket. Azt tapasztalták, hogy a ns-os impulzussal létrehozott struktúrák periódusa nagyobb, mint a ps-os és a szubpikoszekundumos impulzusok esetén. A jelenséget azzal magyarázták, hogy a fény-anyag kölcsönhatás tulajdonságai függnék az impulzus hosszától.

A napelem hatékonyságának növelésére szolgáló lézeres felületkezeléssel kapcsolatban csak az elmúlt években jelentek meg közlemények [23-35], ezek egy része még csak konferencia közlemény [32-35]. Ezekben különböző lézerekkel, különböző nyomású és összetételű környezetben állítottak elő fekete szilíciumot. Megvizsgálták a kialakított felület optikai (reflexió, abszorpció, lumineszcencia...) és fotovoltai tulajdonságait. Fotoáram mérésével bebizonyították, hogy a strukturált felületű napelem hatásfoka nagyobb a „hagyományos” napelem hatásfokánál, az arány a felület kialakításához használt lézertől és a kísérletek körülményeitől függött. A cikkek egy része a texturátlan felületű napelemhez képest 50-57% fotoáram növekedésről számolt be [30,34,35]. A kereskedelmi forgalomban kapható napelemeknél is használnak felületi texturálást és antireflexiós réteget, viszont a cikkek nem ehhez viszonyították az elért fotoáram növekedést.

A napelemek kereskedelmi forgalomba kerülési ára és az élettartam során megtermelt energia árának viszonya a jelenlegi napelem gyártás legfontosabb kérdése. Ha a hatékonyság akár 1-2 százalékkal nőne a jelenlegi előállítási költségek mellett, az már átbillenthetné a napelemek felhasználását a profitot hozó oldalra [36], ami a napelemek globális elterjedését jelenthetné. Az irodalomban megjelenő, különböző lézerekkel létrehozott fekete Si felületek feketesége nem hasonlítható össze. A fénybeesés hatékonyságának, így az esetleges hatásfok növelésnek a szempontjából viszont ez egy nagyon fontos, megválaszolendő kérdés.

3. Célkitűzés

A szilícium alapú napelemek hatékonyságának növelése a fotovoltaiikus kutatás és ipar egyik legfontosabb célkitűzése. Erre egy perspektivikus lehetőséget ad fekete szilícium felületek kialakítása. Ilyen felületek tiszta és kontrollálható módon többek között lézeres felületi strukturálással alakíthatók ki. Komplex, több lézert is alkalmazó átfogó vizsgálat a téma szakirodalmában még nem jelent meg. Ezért a diákköri munkám céljaként a fontosabb impulzuslézer típusokkal előállítható fekete szilícium felületek vizsgálatát és összehasonlítását tűztem ki.

Első lépésben azt kívántam megvizsgálni, hogy a rendelkezésemre bocsátott lézerek közül melyekkel lehet fekete szilíciumot létrehozni, illetve megterveztem a szisztematikus méréssorozatot, amellyel elkészítettem a mintáimat.

A létrehozott felületi struktúrák vizsgálatát többféle módszerrel igyekeztem elvégezni. Az így nyert eredmények alapján elvégezhető az összehasonlítás.

Mindezek alapján a diákköri dolgozatomban levonom a megfelelő következtetéseket. Megkeresem arra a kérdésre is a választ, hogy az általam használt lézerek közül melyik lézerrel lehet létrehozni a legfeketébb szilícium felületet.

4. Kísérleti eszközök és vizsgálati módszerek

Ebben a fejezetben a kísérleteimnél használt lézereket, valamint az elvégzett kísérletek eredményeinek kiértékeléséhez használt eszközöket és módszereket mutatom be.

4.1. Lézerek

A minták elkészítéséhez használt lézerek legfontosabb tulajdonságai az alábbi táblázatban olvashatók:

A lézer típusa	Ti:Zafir	KrF excimer	KrF - festéklézer rendszer	Nd:YAG
Hullámhossz (nm)	800	248	248	532
Impulzus időbeli hossza	100 fs*	30 ns	480 fs	10 ns
Ismétlési frekvencia (Hz)	200	10	1	3
Impulzusonkénti energia (mJ)	0,15	35	5	55
Teljesítménysűrűség (W/cm ²)	$1,4 \cdot 10^{12}$	$6,3 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^{11}$	$6,7 \cdot 10^8$
Térfogati teljesítménysűrűség (W/cm ³)	$1,3 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	$8,6 \cdot 10^{17}$	$5,6 \cdot 10^{12}$

1 táblázat: A kísérletek során felhasznált lézerek és főbb paramétereik áttekintése

* A Ti:Zafir lézernél parabola tükröt, majd lencsét használtam fókuszálásra. A parabolatükörrel felépített rendszer esetén a leképezés torzult volt, és az impulzus időbeli hossza is megnőtt a névlegeshez képest.

A teljesítménysűrűség kiszámításához az egyes lézerekhez tartozó foltok méretét optikai, illetve elektronmikroszkópos felvételek alapján határoztam meg (A). Majd az impulzusonkénti energiát (E) elosztottam a kapott foltmérettel (A) és az impulzushosszal (τ):

$$P = \frac{E}{A \cdot \tau} \quad (1)$$

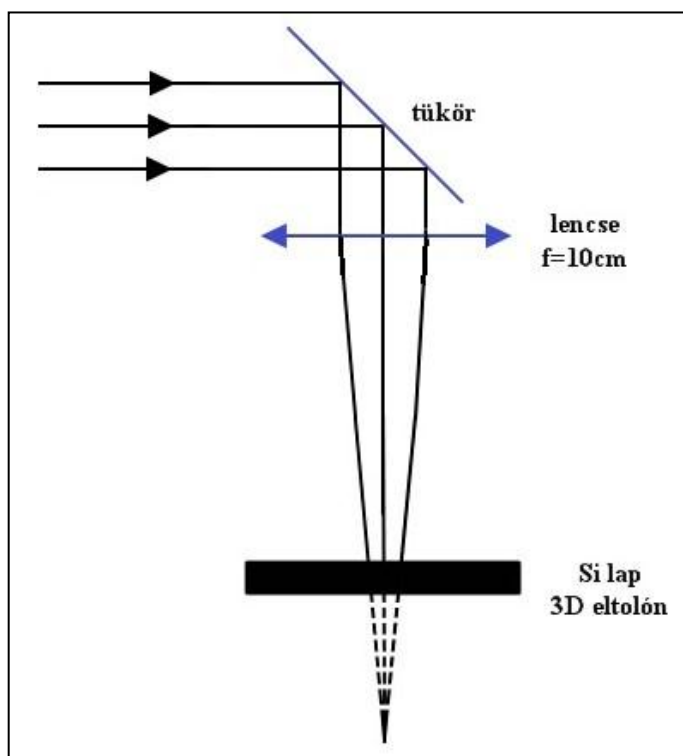
A térfogati energiasűrűség megadásához a következő képletet használtam:

$$P_V = \alpha \cdot P, \quad (2)$$

ahol α a szilícium megfelelő hullámhosszon vett abszorpciós tényezője.

Mind a négy lézernél a kísérleti elrendezés elve ugyanaz volt. (2. ábra) A lézernyalábot egy tükörrel irányítottam a szilícium felületére, és egy 10 cm fókusztávolságú lencsével csökkentettem a megvilágított felület nagyságát. A minta olyan eltolón helyezkedett el, amely

lehetővé tette a függőleges és oldalirányú mozgatást. A Ti:Zafír lézerrel történő kísérletek során, a mintán a lézerfolt pásztázását valósítottam meg. Erre azért volt szükség, mivel ennek a lézernek az ismétlési frekvenciája nagy, és a lézerfolt viszonylag kicsi. A pásztázás során ezért a vízszintes síkban való mozgatást léptetőmotorokkal oldottam meg, így a lézerfoltához képest nagyobb megmunkált felületet tudtam elérni. Ötféle pásztázási sebesség mellett egy-egy vonal mentén (csík) strukturáltam a felületet.



2. ábra. A minta megvilágításának sematikus rajza.

A négy lézerrel történő kísérlet során mindegyiknél ugyanazt a két mérősortozatot hajtottam végre. Az elsőben a szilícium felületére eső lézerfolt méretét változtattam azáltal, hogy a mintát függőlegesen elmozdítottam. *(foltméret szerinti sorozat)* Ez a sorozat arra szolgált, hogy megállapítsam, mely helyzet a legalkalmasabb a struktúrák kialakulása szempontjából, mivel a változó foltmérettel változik a felületen a lézerfény teljesítménysűrűsége. A második sorozat megkezdése előtt beállítottam a kiválasztott pozíciót, majd 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 és 1000 impulzussal készítettem egy-egy mintát. *(lövesszám szerinti sorozat)*

A Ti:Zafír lézer esetén a pásztázás sebességét változtattam, amely összefüggésben van a lövesszámmal olyan módon, hogy minél lassabb a pásztázás sebessége, annál több időt tölt egy pont felett a nyaláb, tehát több impulzus éri az adott pontot. A lövesszámot meghatározza az egy ponton való áthaladási idő, illetve a lézer ismétlési frekvenciája: $N = t \cdot f$. Az áthaladási időt pedig a lézerfolt pásztázás menti hosszából és a pásztázás sebességéből

számíthatjuk ki ($t = s/v$). További eltérés a szisztematikus méréssorozattól, hogy először parabolatüköröt használtam a nyaláb fókuszálására. A szilícium lapot kevésel a parabolatükör fókusz síkja fölött helyeztem el, majd ötféle pásztázási sebességnél készítettem mintákat. A második mintakészítés alkalmával a tükör helyett lencsét használtam a fókuszálásra, ezzel készítettem el a foltméret szerinti sorozatot.

4.2. Optikai mikroszkóp

A foltméret függvényében elkészült mintákat megvizsgáltam optikai mikroszkóppal. A látottak alapján azt a helyzetet választottam ki a második, lövésszám szerinti kísérletsorozat elvégzéséhez, amelyen a felületen a legsötétebb struktúrák jöttek létre, illetve ezen struktúrák a legnagyobbak vagy a legsűrűbbek voltak, mivel várakozásom szerint és az irodalmi eredmények alapján (2. fejezet) ebben az esetben adódik a legnagyobb fénybecsató képesség adott felület esetén. A változó lövésszámmal készült mintákat is megnéztem a mikroszkóp alatt, ezáltal elsődleges következtetéseket tudtam levonni. A mikroszkópos vizsgálatokat egy Nikon Optiphot 100S típusú mikroszkóppal végeztem reflexiós üzemmódban. Itt két fajta megvilágítási lehetőség adódik, a világos és a sötét látóterű megvilágítások. Ezekkel a direkt módon reflektált sugarak (világos látótér), illetve a szóródásból eredő fénysugarak (sötét látótér) leképezése során nyerünk képeket.

A kísérletezés során az összes elkészült mintáról optikai mikroszkópos felvételeket készítettem egy digitális fényképezőgép (Nikon Coolpix e995) manuális üzemmódjának segítségével. Az expozíciós idő és a rekesznyílás rögzítésével. (az automatikus beállítások kizárásával) lehetővé vált, hogy a különböző feketeségű területek már a fényképek segítségével is összehasonlíthatók legyenek. Az így megkonstruált fotókról egy képszerkesztő program segítségével (IrfanView) kivágtam azokat a területeket, amelyek egy-egy folt belsejéhez tartoznak, majd ezeket átalakítottam (8 bites) szürkeárnyaltos formátumba. A megszerkesztett képeket egy matematikai programba (MathCad) olvastattam be. A program mátrixként kezeli a képet oly módon, hogy az egyes pixelekhez egy számot rendel 0 és 255 között, amely az adott pixelhez tartozó intenzitással arányos, tehát megadja, hogy az adott pixel mennyire sötét vagy világos. Ez a szám minél kisebb, annál feketébbet jelöl; azaz 0 esetén teljesen fekete, 255 esetén tökéletesen fehér a pixel. Mivel az importált képen csak a megmunkált felület látszik, a környezete nem, ezért átlagolva a mátrix elemeinek értékét egyetlen számot nyerünk, amely megmutatja, hogy átlagosan mennyire látszik az optikai mikroszkóp alatt a minta feketének. Erre a továbbiakban feketeségként fogok hivatkozni. Tehát ezt az optikai mikroszkópot felhasználó módszert dolgoztam ki a minták feketeségének

gyors minősítésére. Felhívom a figyelmet arra, hogy az így definiált feketeség egy inverz skála olyan értelemben, hogy minél kisebb a mért számérték, annál inkább fekete a vizsgált minta.

4.3. Reflexió- és reflektanciamérés

A minta reflexiójának vizsgálatára két eszközt használtam: egy ellipszométert és a Semilab Zrt. [37] LBIC készülékét. Az ellipszométerek ismert polarizációjú fényt bocsátanak a vizsgálandó minta felületére és detektálják a reflexió során a fény polarizációjában történt változást. Ha a polarizátor és az analizátor azonos polarizációs irányban áll, akkor a készülék az adott polarizációjú fény reflektált intenzitását méri. Ahhoz, hogy a minta reflexióját meghatározzam, meg kell adnom egy referenciaintenzitást is. Referenciának a megmunkálatlan szilícium felületén történő visszaverődést választottam. Kísérleteimhez kétféle polarizációs irányban, a minta síkjával párhuzamos (S), illetve arra merőleges (P) irányban, illetve kétféle beesési szögön, 25°-on és 45°-on végeztem reflexió méréseket.

Ezeket a méréseket "lézernyalábbal keltett áram" (LBIC: Laser Beam Induced Current) mérésével készített reflektancia térképekkel egészítettem ki. A mérés során négy diódalézer által kibocsátott, különböző hullámhosszúságú fény reflektanciáját lehet vizsgálni, ezek: 974nm, 877nm, 656nm, 405nm. Mindegyik diódalézer fénye egy ~100µm átmérőjű foltra van fókuszálva. A minta felületéről reflektált és a maximálisan 60°-ban szóródott fényt egy parabolatükörrel begyűjtve egy nagy felületű detektor (napelem) segítségével lehet detektálni. Tehát ezáltal nem a direkt (spekuláris) reflexiót, hanem a reflektanciát mértem. Nem tökéletesen tükröződő felületek esetében a direkt reflexió mellett fellépő szórt fény szintén veszteség a napelembe történő fénybeecsatolás szempontjából. Így a mikroszkópos és a közvetlen fényvisszaverődés mérése egészében nem jellemzi a lézeres felületkezeléssel elérhető optikai nyereséget. Ezért a reflektancia adatok adják a napelem hatékonysága szempontjából a releváns információt.

4.4. Pásztázó elektronmikroszkóp

A minta felületén kialakult struktúrák jobb feloldású vizsgálatához az SZTE TTIK téremissziós katódú pásztázó elektronmikroszkópját használtam (Hitachi 4700 S) témavezetőm, Dr. Tóth Zsolt segítségével. A gyorsított elektronnyaláb a mintával való kölcsönhatás folyamán visszaszórt és másodlagos elektronokat kelt. Az általunk használt másodlagos elektronkép (SEI: Secondary Electron Image) üzemmódban az utóbbiakat detektáljuk. A másodlagos elektronok a felület legfelső 1-10 nm vastagságú rétegéből származnak, így a minta felületéről hordoznak információt. Ezzel az üzemmóddal kb. 5 nm-es

feloldás érhető el. A SEI képen az egyes képpontok intenzitása a minta adott pontjából detektált elektronok áramával arányos. Annak érdekében, hogy a kialakult térbeli formákról több információt nyerjünk, 45°-kal megdöntöttük a mintát.

4.5. Röntgen mikroanalízis

A szilícium felületén lézerrel létrehozott struktúrák elemösszetételének vizsgálatához röntgen mikroanalízist végeztem témavezetőm segítségével, melyhez szintén a fent említett elektronmikroszkóp szolgált eszközként. Az elektronnyaláb anyaggal való kölcsönhatása során röntgensugárzás keletkezik. Ha az elektronok az atommagok pozitív potenciálterében lefékeződnek, akkor fékezési sugárzás jön létre, amelynek spektruma (a határhullámhossz felett) folytonos. Amikor a nagyenergiájú elektron az atom valamely kötött elektronját kilöki, akkor az atom elektronpályái között rendeződés kezdődik meg, ami közben az adott atomra jellemző energiájú röntgenfoton távozik. Ezt hívjuk karakterisztikus röntgensugárzásnak, amelynek a spektruma vonalas. Természetesen a két spektrumot egymásra rakódva tudjuk mérni, mivel a két jelenséget nem lehet elválasztani egymástól. A röntgen mikroanalízis a karakterisztikus röntgensugárzás tulajdonságait használja fel a vizsgált minta elemösszetételének megadására.

Az SZTE TTIK elektronmikroszkópjához tartozó röntgenanalitikai módszer az energiadiszipatív spektroszkópia, amelyhez félvezető detektort használnak. A röntgensugárzás a detektorban elnyelődve az energiájával arányos mennyiségű elektron-lyuk párt kelt. A félvezetőre feszültséget kapcsolnak, így a keltett töltéshordozók áramimpulzust hoznak létre, amely nagysága arányos az elnyelt röntgenfoton energiájával.

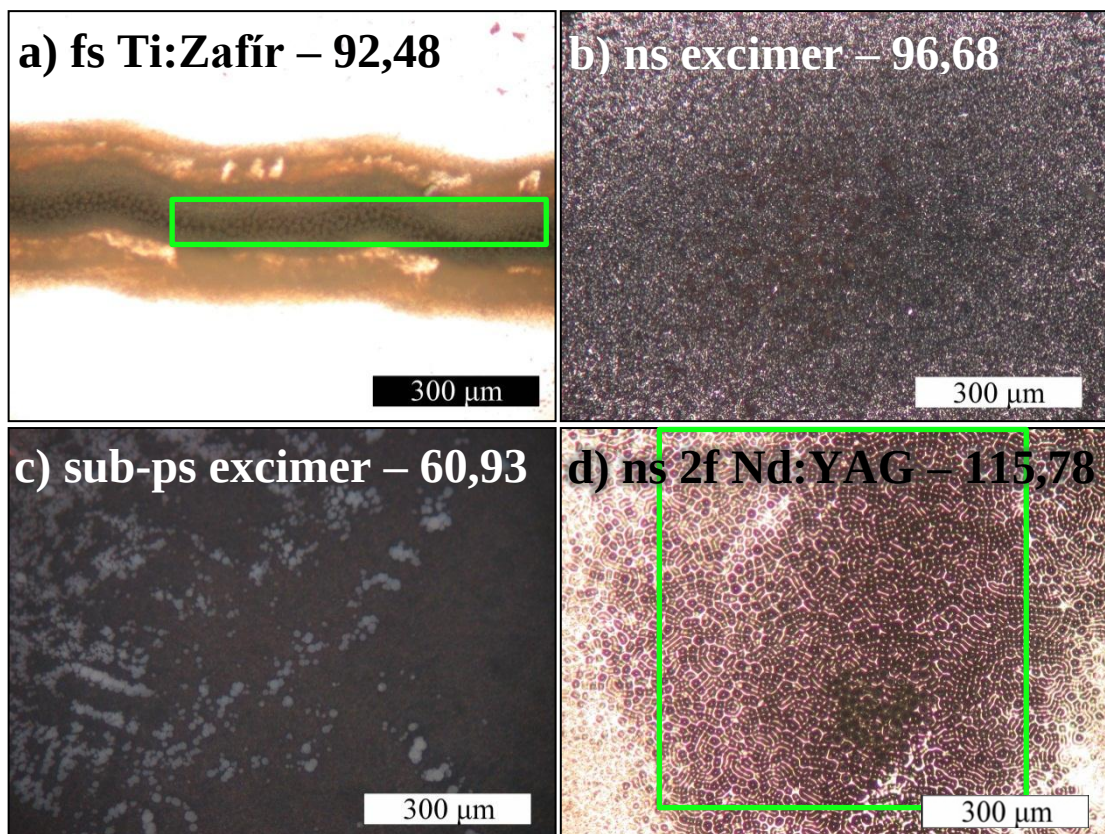
5. Eredmények

Ebben a fejezetben az előzőekben leírt módszerekkel elvégzett vizsgálataimat részletezem. Az alfejezetek az egy-egy módszerrel kapott eredményekről szólnak.

5.1. Optikai mikroszkópos vizsgálatok – a feketeség

Az összes mintáról optikai mikroszkópos felvételeket készítettem, majd a képek kiértékelésével a feketeségükre vonatkozóan nyertem információt. Összehasonlításképp megmértem a kezeletlen szilícium felületének feketeségét is, amelyre 254,89 adódott, tehát lényegében fehérnek látszódik. Kiválasztottam mindegyik lézerhez tartozó mintáról egy-egy felvételt (a legfeketebbet) és feltüntettem a feketeségüket is, ez látható a 3. ábrán. A zöld

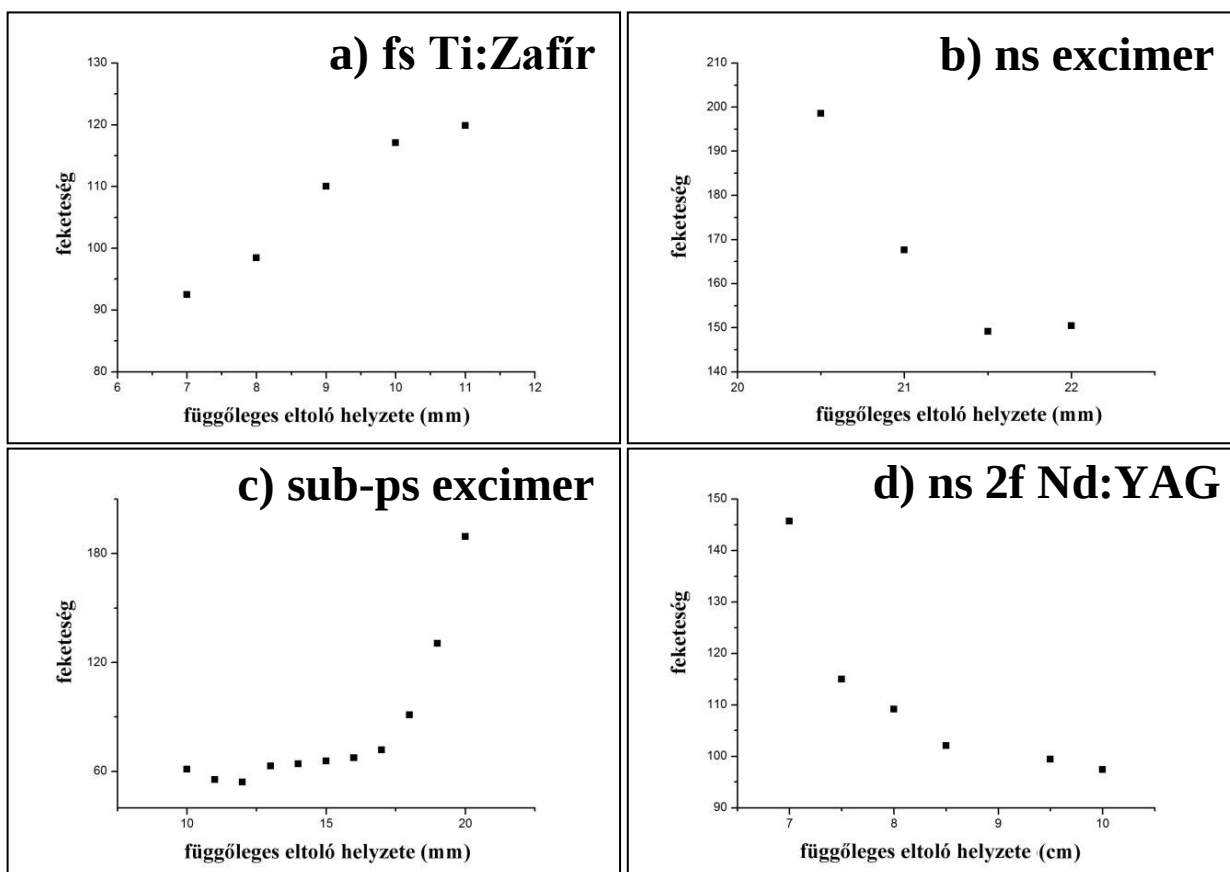
téglalapok jelölik azt a területet, amelyet a szürkeárnyaltos képből kivágtam, annak érdekében, hogy csak a megmunkált felület szerepeljen a kiértékelésben. A két kép, amelyen nincs zöld jelölés, nem kellett megvágni, mert rajtuk nem szerepel a folthoz nem tartozó felület. Érdekes, hogy a legfeketebbnek ezek közül a c) kép tűnik, holott nagyon sok rajta a fehér struktúra. Továbbá az is megfigyelhető, hogy az a) és b) képek esetén nagyon hasonló értéket kaptam. Ennek oka az átlagolásban keresendő. Az a) ábrán a kijelölt folt barna, a hozzá tartozó mátrix szürkesség értékei 46 és 146 között vannak. A b) ábrából generált mátrix elemeinek értékei 29-től 255-ig terjednek, és a kép alapján sok a minimumhoz és a maximumhoz közeli érték. Így érthető, hogy hiába feketébbek a sötét foltok, ha a mellette lévő fehér pontok az átlag értékét növelik.



3. ábra: A kiválasztott minták optikai mikroszkópos felvételei. Az a) és d) ábrák zölddel jelölt területeinek, a b) és c) ábrák esetén pedig a teljes kép felhasználásával határoztam meg a megmunkált területek feketeség paraméterét

Az 4. ábrán látható mind a négy lézer esetén a minta magasságának állításával elvégzett foltméret szerinti méréssorozat eredménye. A grafikonokon a pixelek intenzitásátlagával definiált feketeséget ábrázoltam az eltoló függőleges helyzetének függvényében. A Ti:Zafír lézerrel (4.a) ábra) és a szubpikuszekundumos KrF lézerrendszerrel (4.c) ábra) elegendő volt milliméterenként változtatni a függőleges eltoló helyzetét, így is követhető a feketeség

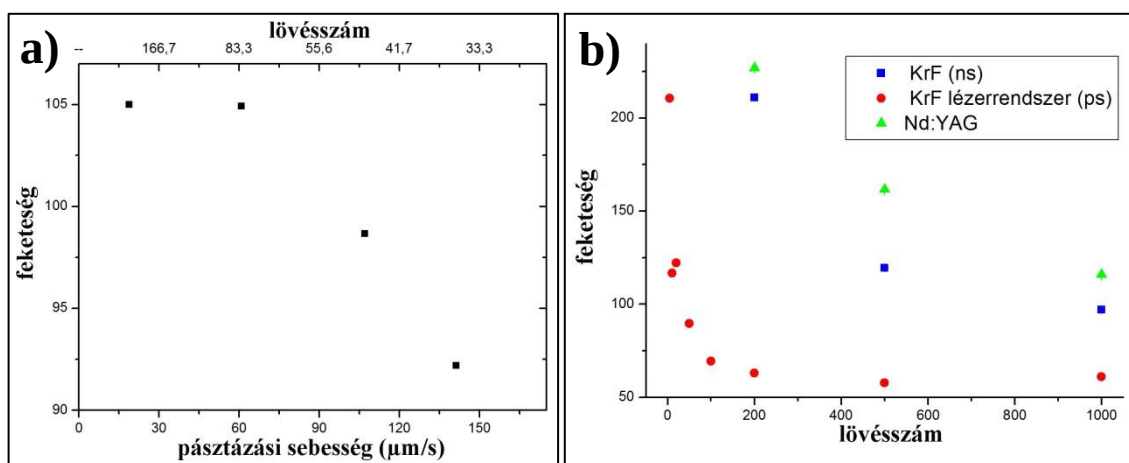
alakulása. A nanoszekundumos KrF lézerrel elvégzett kísérlet során (4.b) ábra) fél milliméterenként változtattam a helyzetet. A grafikonon látszik, hogy a szomszédos pontok között így is nagy ugrás van a feketeségben. A kialakult folt feketesége nagymértékben függött a teljesítménysűrűségtől. Nd:YAG lézer esetén (4.d) ábra) ennek az ellenkezőjét tapasztaltam, fél centiméterenként készítettem mintákat, azonban a feketeségben így sem következett be drasztikus változás.



4. ábra A minta magasságának állításával elvégzett foltméret változtatás szerinti méréssorozatok eredménye. A feketeség a 0 és 255 közötti szürkességi skála értéket jelöli.

A 5.a) ábrán a pásztázási sebesség illetve a lövésszám függvényében ábrázoltam a meghatározott feketeségeket. Fontos megjegyezni, hogy a pásztázási sebességgel fordítottan arányos az egy pontra eső lövésszám. Meglepő, hogy a kísérletsorozat az elvárthoz képest ellenkező tendenciát mutat: minél lassúbb a pásztázás, annál nagyobb a lövésszám, annál világosabb a csík területe. Ennek a magyarázata az lehet, hogy a leképezési pontatlanságok miatt a fókuszfolt alakja jelentősen megváltozik. Emiatt is végeztem további kísérleteket fókuszáló lencsével a későbbiekben. A lencses kísérletek során a pontosabb fókuszálás miatt az általunk beállítható pásztázási sebességek mellett nagyon mély árkok keletkeztek. Ezek felületének feketeségéről nincs értelme beszélni a megváltozott geometria miatt.

A 5.b) ábrán az látható, hogy a növekvő impulzusszámmal egyre feketébbé válik a felület. Ez alól kivétel a KrF – festéklézer lézerrendszer. Ennél nem a legmagasabb lövésszámmal készített minta a legfeketébb, hanem az 500 lövés hatására kialakult minta.



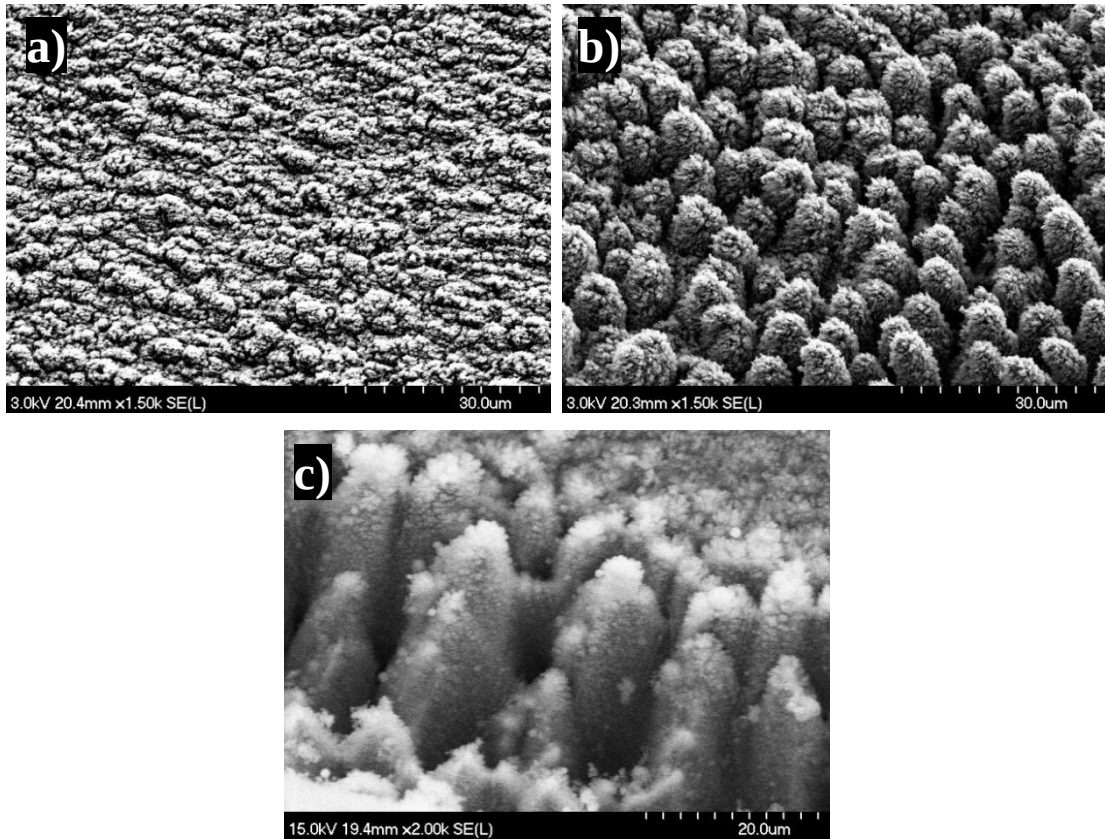
5. ábra a) A feketeítés függése a Ti:Zafír lézerrel kezelt minta esetén a pásztázási sebesség függvényében. b) A többi lézerrel létrehozott foltok feketeítése a lövésszám függvényében. A feketeítés a 0 és 255 közötti szürkeségi skála értéket jelöli.

5.2. Elektronmikroszkópos felvételek elemzése

Pásztázó elektronmikroszkópot használva témavezetőm segítségével megvizsgáltam a lézerrel kezelt felületeken létrejött struktúrákat, amelyekről sok esetben az optikai mikroszkópos vizsgálatok során nem tudtam megfelelő információt nyerni a felület morfológiájáról az optikai mikroszkóp gyengébb feloldóképessége miatt. Az egyes lézerekkel készített mintasorozatokról készült felvételeket külön alfejezetekben tárgyalom.

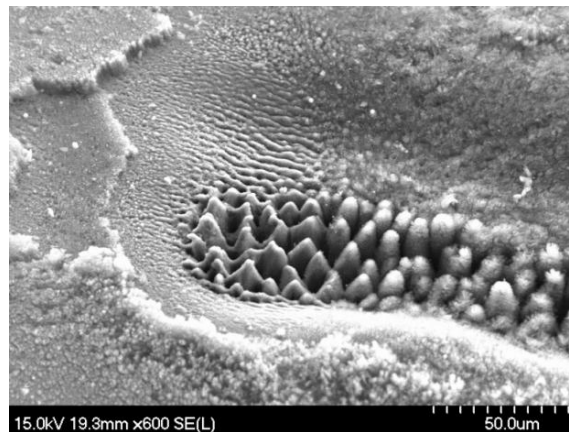
5.2.1. Ti:Zafír lézerrel készült minták

A Ti:Zafír lézer első sorozatánál (parabolatükörrel történő fókuszálás) azt tapasztaltam, hogy nem volt megfelelő a pásztázási sebességtartomány, ugyanis az irodalomban [14-21] leírt oszlopos struktúrák nem alakultak ki, hanem apró kis göbök jelentek meg. (6.a) és b) ábrák) Egyetlen helyen mégis sikerült a keresett struktúrát létrehozni, az egyik csík végén hiba folytán kétszer haladt át a nyaláb, ezáltal hosszabb időt töltött el egy adott helyen. Ezekből arra következtettem, hogy csökkenteni kell a pásztázás sebességét. A fókuszfolt méretének változtatása szerinti sorozatot már így készítettem el, és meg is jelentek az oszlopok a felületen. (6.c) ábra)



6. ábra: A Ti:Zafír lézerrel készített minták jellemző felületi struktúrái. A c) képen megfigyelhető az oszlopos szerkezet. ($v_a = 107 \mu\text{m/s}$, $v_b = 30,5 \mu\text{m/s}$, $v_c = 32 \mu\text{m/s}$, $P_a = P_b = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $P_c = 2,9 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$)

A göbök mérete néhány mikrométertől 30µm-ig terjed, míg az oszlopok szélessége az első esetben 5-10µm, magassága kb.10µm, míg másodjára a szélességükre 10-35µm, magasságukra 5-15µm adódott. Mindegyik szerkezeten megfigyelhetőek apró nanorészecskék sokasága, a „nanopor”, amely az abláció során eltávozó anyag visszaszállása folytán jön létre. A foltméret szerinti mérőssorozat mintáin megfigyelhető, hogy az oszlopok el vannak lepve ezzel a nanoporral, ennek mennyisége sokkal kisebb azon a végén a csíknak, ahol a pásztázást befejeztem. (7. ábra)



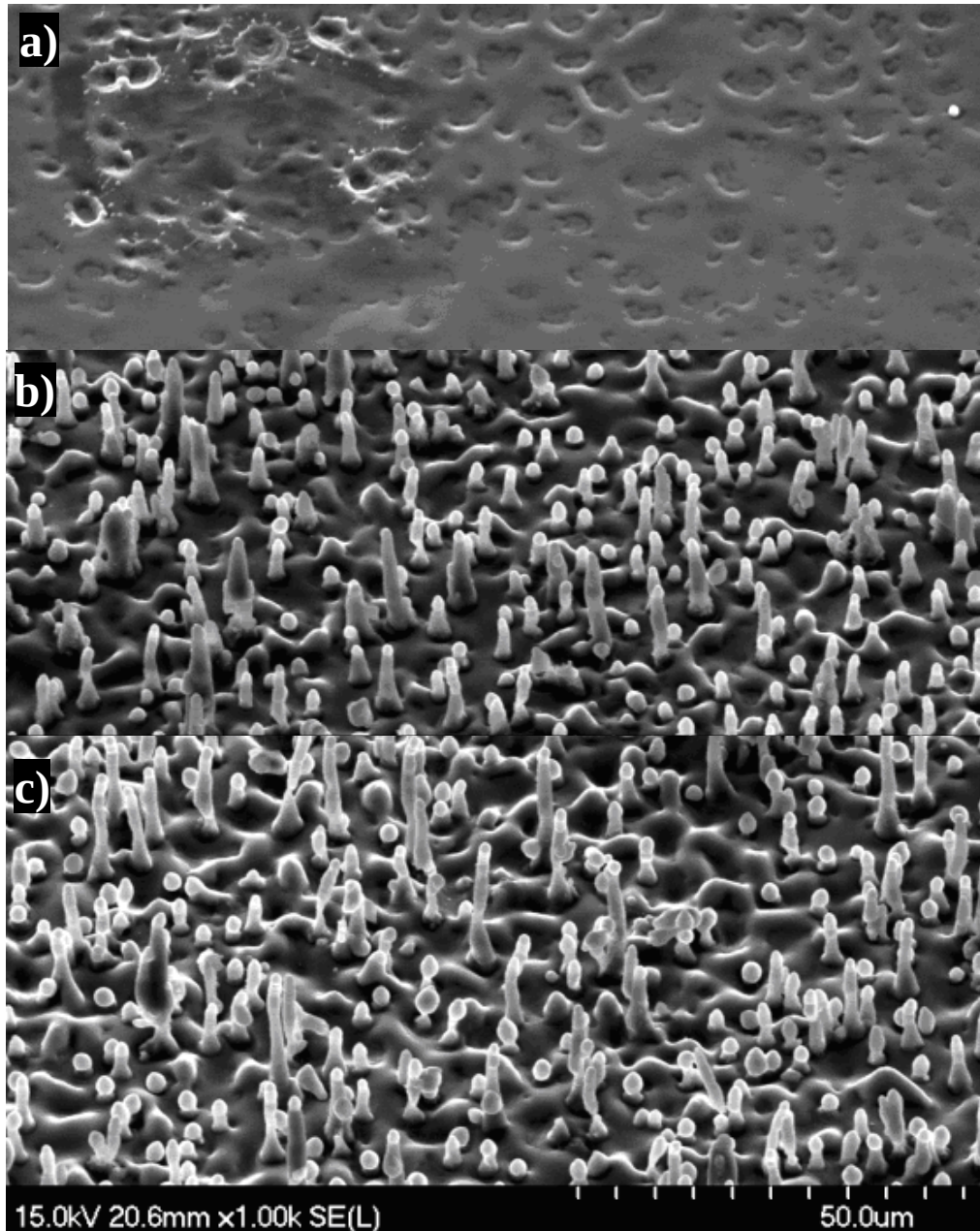
7. ábra: A pásztázás befejezési helyénél kialakult struktúrákról készített elektronmikroszkópos felvétel. ($v = 32 \mu\text{m/s}$, $P = 2,8 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$)

A megmunkált szilícium felületeket napfényben nézve és kis szögben forgatva a csíkok színesnek látszódnak, a szín attól függ, hogy éppen milyen szögben látja a megfigyelő a csíkot. Ennek oka, hogy a göbök közötti rések optikai rácsként viselkednek, amelyek rendezett periodicitását a 200 Hz frekvenciájú impulzussorozat biztosíthatja.

5.2.2. KrF lézerrel készült minták

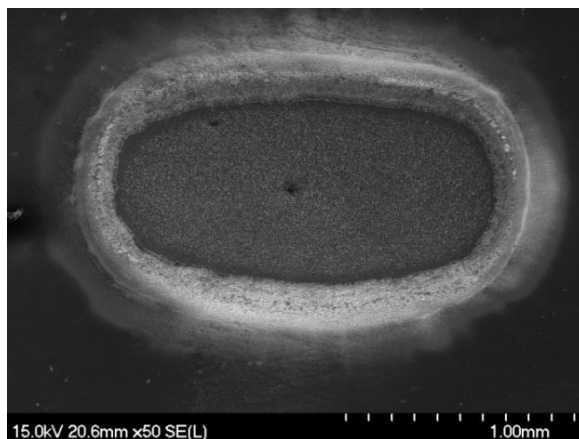
A ns-os KrF lézer alkalmazása esetén teljesen más jellegű felületi szerkezet alakult ki. Itt is oszlopok jönnek létre, azonban ezek nem helyezkednek egymáshoz olyan közel, mint a Ti:Zafír lézerrel létrehozott oszlopok. További különbség, hogy ezeknek az oszlopoknak a talapzata és a teteje között nem csökken a szélessége, állandó értékű. Nagyon jellegzetes az oszlopok csúcsán lévő, csepp alakú képződmény. A foltméret változtatásával készült sorozatban látható, hogy egy küszöb után nagyobb tartományban létrejönnek ezek a struktúrák és közeledve a fókuszhoz az oszlopok egyre sűrűbbek.

A lövésszám szerinti sorozatban 100, 200, 500 és 1000 impulzust felhasználva készítettem mintákat, ugyanis ennél alacsonyabb lövésszám esetén nem történt semmi a felületen. 100 lövés esetén csak az impulzus pereme hozott létre változást. A 200 lövésénél hasonló módon, a peremen látható változás, azonban a peremtől a folt belseje felé haladva egy keskeny gyűrűben olyan alakú struktúrák jelennek meg nagyon kis sűrűségben, mint amilyen az oszlopok tetején van. 500 lövésszámnál már kialakul a fókusz megfelelő helyzetének keresésekor tapasztalt oszlopsokaság, amely 1000 lövés hatására sem változik meg számottevően. (8.a) b) és c) ábrák) Az oszlopok 5- 20 μm magasak és néhány μm szélesek.



8. ábra: KrF lézerrel készített minták felszíne. Az a), b) és c) ábrák a lövésszám növelése mellett (200, 500 és 1000) mutatják a jellemző struktúrák kialakulásának folyamatát. ($P = 6,3 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$)

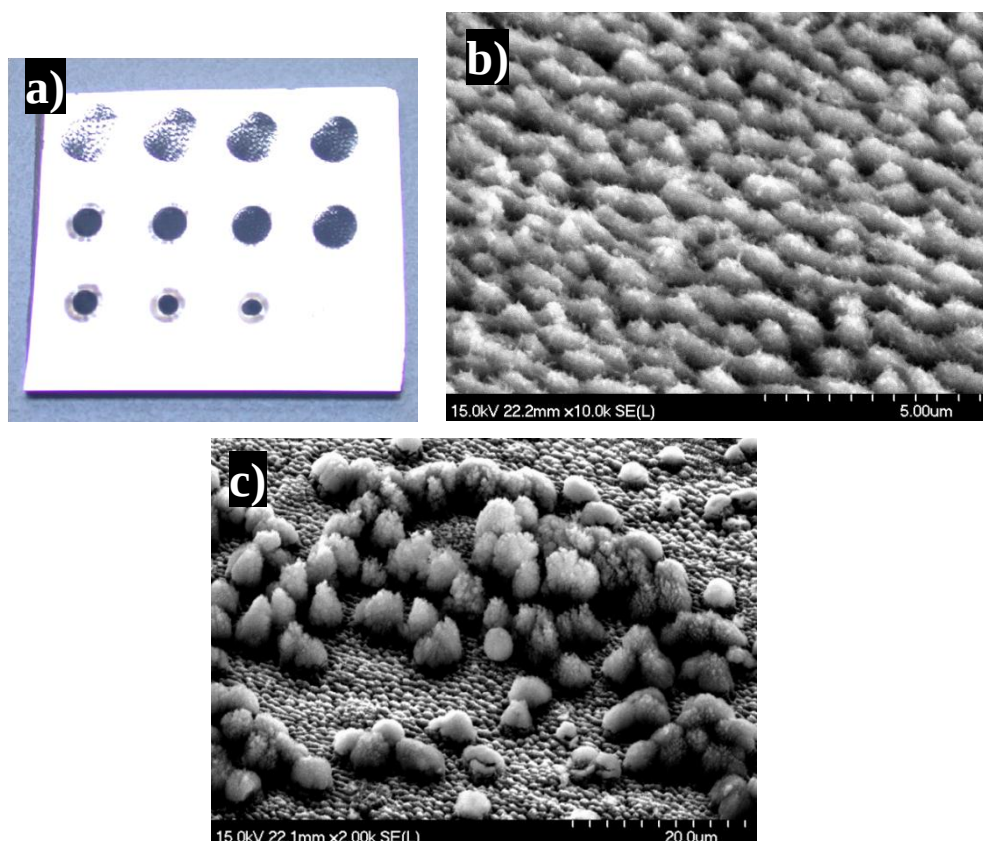
A folt, ahol a lézerimpulzus a felületet érte és annak környezete érdekes képet mutat. A folt közepén alakultak ki az oszlopok, a peremén nagy mennyiségben lerakódott az ablált anyag: a folt mellett kb. 100 μm távolságig nanopor található a felületen. (9. ábra)



9. ábra: A folt, ahol a lézerimpulzus a felületet érte, és a folt környezete. (1000 lövés, $P = 6,3 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$)

5.2.3. KrF – festéklézer rendszerrel készült minták

A szubpikuszekundumos KrF lézerrendszerrel készített minták szabad szemmel vizsgálva nagyon feketének tűnnek, mind a két sorozat esetén. A mikroszkópos feketeségi vizsgálat alapján is az adódott, hogy ebben az esetben jöttek létre a legfeketébb minták. Nagyon érdekes, hogy a folt méretének változtatása szerinti méréssorozatban, amennyiben az impulzus elérte a megfelelő teljesítménysűrűséget, egészen a fókuszig nincs számottevő különbség a kialakult struktúra jellegében: apró, sűrűn elhelyezkedő, $1 \mu\text{m}$ körüli laterális mérettel jellemezhető, szabályos rendezettségű borsószerű szerkezet alakul ki. (10. ábra) Kivételt jelentett egyetlen folt, ahol a minta felületén csoportokban oszlopok jelentek meg, ezek azonban az optikai mikroszkóp alatt fehérnek látszódtak, az elektronmikroszkóppal való vizsgálatuk során elektromosan töltötté váltak. Ezekből arra következtettem, hogy az oszlopok anyaga nem tiszta szilícium, hanem valamilyen szigetelő jellegű anyag, például szilícium-oxid. Az oszlopok mellett ugyanúgy megfigyelhető a többi foltra jellemző szerkezet. Méretüket tekintve a magasságuk $3\text{-}6 \mu\text{m}$, a szélességük $2\text{-}7 \mu\text{m}$ között van, tehát elég változatos.



10. ábra: A KrF – festéklézer rendszerrel készített minta (a) ábra) és két besugárzott folt esetén a kialakult felszíni struktúrák elektronmikroszkópos felvétele (b) 188 lövés és c) 1000 lövés, $P_b = 2,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$, $P_c = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$).

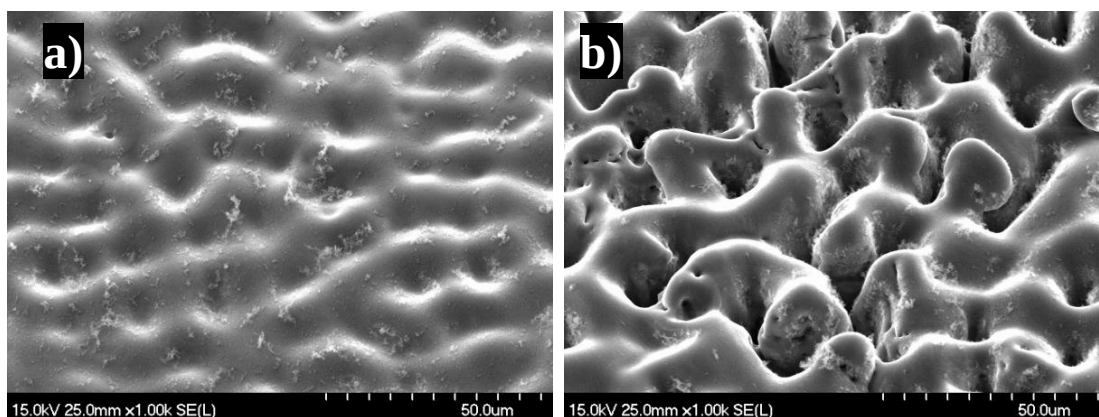
Azt a foltméretet választottam ki a lövésszám szerinti sorozathoz, amelyen az oszlopos jellegű képződmények kialakultak. Egyetlen lövés hatására a felületen ritkán elszórva kipukkadt buborékokhoz hasonló apró (kb. $1 \mu\text{m}$ átmérőjű) lyukak találhatóak. A második lövés során ezen lyukak sűrűsége hozzávetőleg a duplájára nő meg. Az ötödik lövésnél a buborékok egymást érik és csaknem beborítják a folt teljes felületét. 10 lövés esetén a teljes kezelt felület strukturálttá válik, hasonlóan az előző sorozatban megfigyeltekhez, azonban ezek a borsók sokkal kisebbek, néhány tized μm nagyságúak. 20 lövésnél ugyanez látható már $1\text{-}2 \mu\text{m}$ -es elemekkel. Az 50 lövés mintán határozottabbá válik az ismert szerkezet, a borsók közötti rés mélyebbé válik. A 100 lövés feletti mintákon tovább erősödik a strukturáltság, azonban megjelennek a foltokon $2\text{-}4 \mu\text{m}$ nagyságú elemek is, amelyek nincsenek közvetlen összeköttetésben a felülettel, olyan, mintha a korábbiakban a másik két lézerrel készített mintákon jelenlevő nanopor alkotói összetapadtak volna, és úgy rakódtak volna le a felszínre. Az 500 lövéses folton itt-ott létrejönnek a fehér oszlopcsoportok, 1000 lövésnél ezek a csoportok nagyobbak, és több van belőlük, de még mindig csak kis részét fedik a megmunkált

felületnek. Ezek a fehér struktúrák okozzák, hogy a lövésszám szerinti sorozat szilícium lapját szabad szemmel nézve a két legnagyobb lövésszámú folt nem tisztán feketének látszik, hanem némi fehérség is látható rajtuk.

5.2.4. Frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerrel készült minták

A frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerrel a foltméret változtatásával felvett sorozat mindegyik mintáján az látszódik, hogy a megmunkált felület nagy mértékben megolvadt, az abláció hatására mély gödör jött létre, és az ablált anyag a folt környezetében nagy felületen rakódott le.

200 lövés alatt nem jön létre látható változás, ekkor is a felület megolvad és enyhe fodrozódás közben szilárdul meg. 500 lövésnél a fodrozódás erősebb mértékű, az 1000 lövéses foltnál hasonló a felület jellege, azonban van egy kisebb terület, ahol a hullámvölgyek elmélyültek, ezzel egy új struktúrát hozva létre. (11. a) és b) ábrák) A megmaradt hullámhegyek kígyókhöz hasonlóan tekeregnek a völgyek között. Ezek is egyfajta oszlopok, amelyek szélessége, tehát két szomszédos mélyedés közötti távolság kb. $10\text{ }\mu\text{m}$. A magasságukat nem tudtam megvizsgálni, mivel a közöttük lévő árkok keskenyek, így túl sűrűn helyezkednek el a képződmények ehhez a vizsgálathoz. Ezeken a mintákon is megfigyelhető a nanopor jelenléte. Kis mennyiségben jelen van a struktúrák felületén is, azonban a folttól nagyobb távolságra is rakódott le ablált anyag.

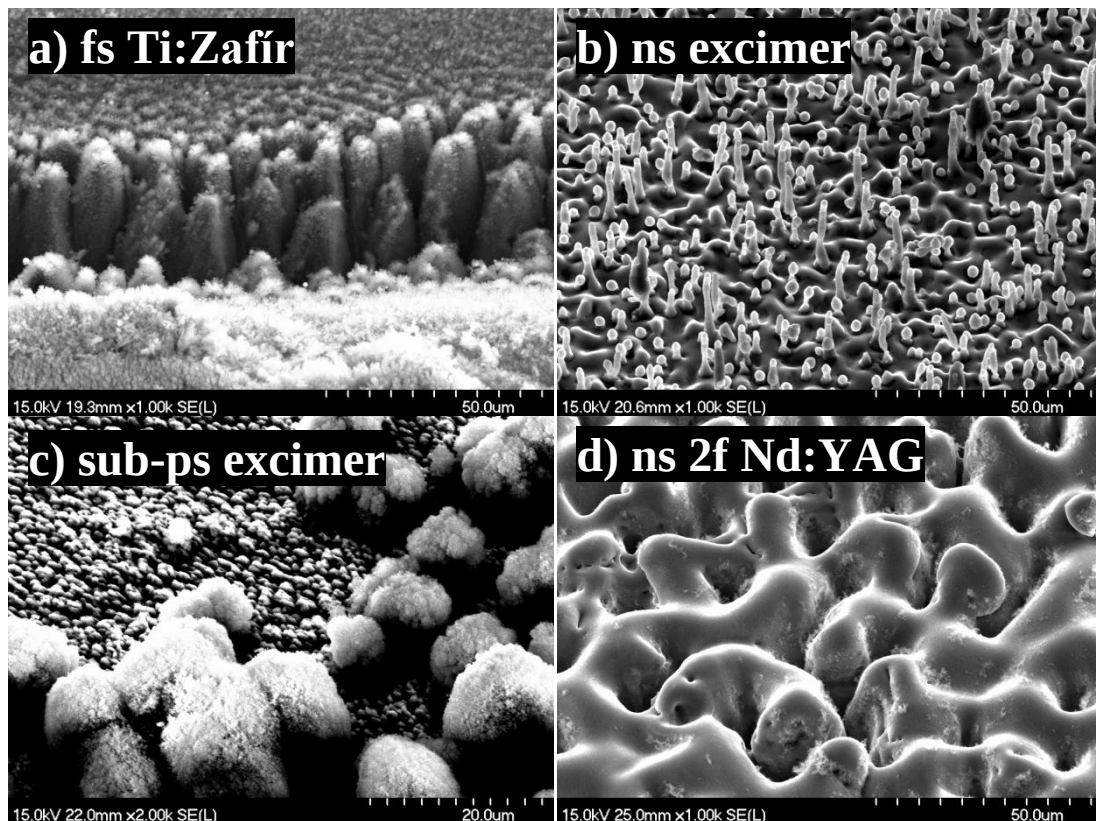


11. ábra: A frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerrel készült minták felületéről készített elektronmikroszkópos felvételek. A két kép 500 és 1000 lövés esetén mutatja a kialakult felületi struktúrákat. ($P_a = P_b = 6,7 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$)

Az ablációs küszöb feletti többlövéses megmunkálás során a létrejövő felhullámosodást szépen mutatja a 11 ábra: A hullámvölgyekben a lokális energiasűrűség az oldalfalokról reflektált fény miatt megnő, így ott hamarabb következik be olvadás és anyageltávozás. Végző soron a lyuk mélyül, így a hullámosság amplitúdója nő a lövésszám növekedésével.

5.2.5. Összehasonlítás

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján kijelenthetem, hogy a négyféle lézerrel négy különböző morfológia alakítható ki szilícium esetében. (12. ábra) A Ti:Zafír lézerrel készített mintákon gyors pásztázási sebességnél göbök, lassabban pásztázva a felületet oszlopok jöttek létre. Összevetve ezen két struktúra képeit azt a következtetést lehet levonni, hogy a göbök az oszlopok kialakulásának kezdeti fázisát mutatják. A göbök teteje kevésbé, azonban a közöttük lévő rések nagyobb mértékben ablálódnak, ezzel kialakítva az erre a lézerre jellemző struktúrát. Az oszlopot széles alap jellemzi, a szélessége lassan csökken a magasságának növekedésével, a teteje pedig kerek. A ns-os KrF lézeres mintákon is oszlopok vannak, ezeknek azonban állandó értékű a szélessége, és a tetején jellegzetes cseppformában végződik. A KrF – festéklézer rendszer által strukturált szilícium felületen borsók és újabb alakú jellegű oszlopok alakulnak ki. Ezek kerekded formájúak, és van amelyik közel gömb alakú. Ellentétben a Ti:Zafír lézernél kialakult göbökkel a borsók nem tűnnek el az oszlopok megjelenésével, és a borsók nem az oszlopok képződésének egy lépcsője. A Nd:YAG lézerrel kezelt felületek „hullámosak”, a mélyebb területek nagyobb fokú ablációjából alakulnak ki a völgyek, a megmaradt területek ezek között kanyarognak.



12. ábra: A négyféle lézerrel létrehozott jellemző felszíni struktúrák. Mindegyik lézer esetén a legjellemzőbb struktúráról felvett elektronmikroszkópos felvétel látható.

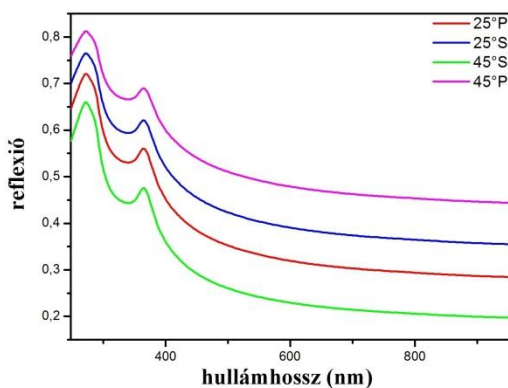
Közös tulajdonság, hogy a lövésszám növelésével (pásztázási sebesség csökkentésével) a strukturáltság erősödik. Tehát minél több impulzus éri a felületet, annál inkább hasonló a morfológia az előbbieken leírt, az adott lézerhez köthető struktúrákhoz.

A legmagasabb oszlopokat Ti:Zafír és nanoszekundumos KrF lézerrel lehet létrehozni, átlagos magasságuk 10 μm . Habár magasságuk hasonló, az előbbi az összes mintát tekintve a legszélesebb, míg az utóbbi a legvékonyabb. Ez a vékonyság tehet arról, hogy ezek az oszlopok könnyen eltörnek.

Mindegyik minta esetén találok nanoporról és azt tapasztaltam, hogy a megmunkálatlan felületen nanorészecskék rakódtak le. A nanoszekundumos KrF lézerrel és a Nd:YAG lézerrel létrehozott struktúráktól jóval távolabb is (100 μm) jelen vannak az ablálódott részecskék. A Ti:Zafír, a szubpikuszekundumos KrF excimer és a Nd:YAG lézerrel készült minták esetén a megmunkált részen is lerakódtak a nanorészecskék. Ezek közül egyedül az excimer lézer mintáin figyeltem meg, hogy az ablált anyag elemei összetapadtak és oszlopokat hoztak létre.

5.3. Reflexió és reflektancia mérése

Megmértem a legsötétebb minták reflexióját 25°-os illetve 45°-os beesési szögeknél, a beesési síkra merőleges és a felület síkjába eső (S), és a beesési síkkal párhuzamos (P) lineáris polarizációjú fénnyel. A referencia a megmunkálatlan szilícium felületének reflexiója volt (13. ábra), tehát a nyert reflexiós spektrumok megmutatják, hogy a megmunkálás hatására mennyivel változik a felület reflexiója a hullámhossz függvényében. Egy-egy minta esetében együtt ábrázoltam a négy görbét, amelyen a piros jelöli a 25°-os, P polarizációjú, kék a 25°-os, S polarizációjú, lila a 45°-os P polarizációjú, zöld pedig a 45°-os S polarizációjú fénnyel történő vizsgálat eredményét.

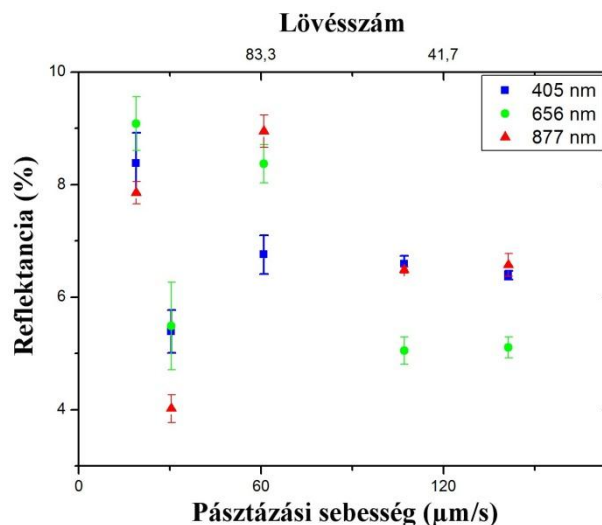


13. ábra: A kezeletlen szilícium felületének reflexiós spektrumai.

5.3.1. Ti:Zafír lézerrel készült minták

A Ti:Zafír lézerrel készült minták esetén pásztázás során valósult meg a megmunkálás, emiatt a besugárzott terület egy keskeny sáv. A reflexióméréshez használt ellipszométer fókuszált foltjának átmérője 270 μm , míg a mintán a besugárzott sáv szélessége az elektronmikroszkópos felvétel alapján mindössze 50 μm . Ez azt eredményezi, hogy a reflexiós spektrum felvételekor a fény jelentős része a referenciaként is alkalmazott nyers szilícium felületről verődött vissza. A reflexiós spektrumból tehát ennek fényében pusztán annyi információt tudhatunk meg, hogy melyik hullámhossztartományon mutatkozik jelentős eltérés a szilícium reflexiójától. A rövid hullámhosszaknál tapasztalható reflexiócsökkenést okozhatja a mintán megfigyelt nanopor fényszóró tulajdonsága.

A reflektancia értékeknél minden hullámhosszon megfigyelhető, hogy a pásztázási sebesség növelésével (a lövésszám csökkentésével) csökken a reflektancia értéke. (14. ábra) Ugyanezt a fordított viselkedést láttuk az 5.1. fejezetben bemutatott feketeség értékek esetében, itt a sok lövés esetében megjelenő nanopor szórásával magyarázható a jelenség. Tehát, ahogy az várható, a reflektancia és a feketeség között összefüggés van, ezt a fejezet végén vizsgálom meg.



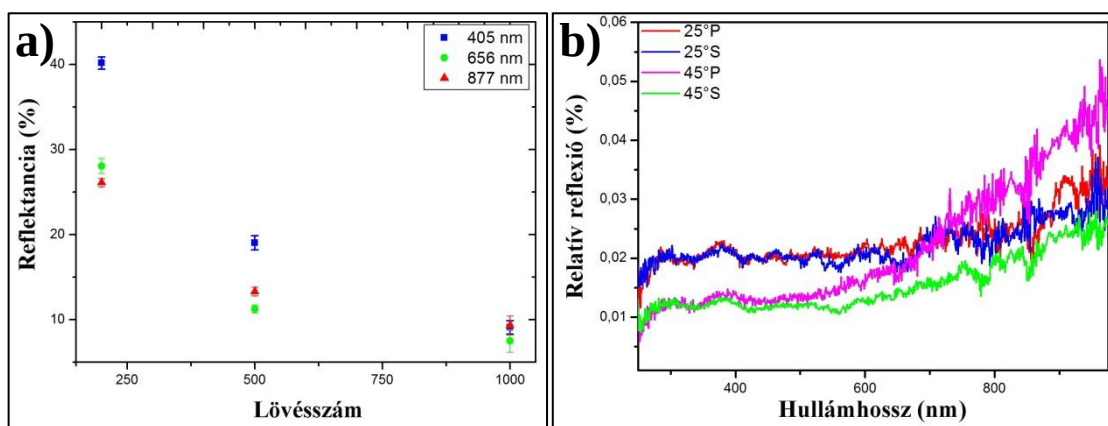
14. ábra: A Ti:Zafír lézerrel készített pásztázási sebesség szerinti sorozat elemeinek reflektanciái három különböző hullámhosszon a pásztázási sebesség, illetve a lövésszám függvényében.

5.3.2. KrF lézerrel készült minták

A ns-os KrF lézerrel készített lövésszám szerinti sorozat mintáinak reflektanciáit megvizsgálva az adódott, hogy a lövésszám növelésével csökken a reflektancia értéke, akárcsak a feketeség. (15.a) ábra) Megfigyelhető, hogy a legalacsonyabb lövésszám (200) esetében a reflektancia értékek nagyon magasak, 25 és 40% között vannak a három vizsgált

hullámhosszon. 500 lövés esetén ehhez képest drasztikusan csökkentek az értékek, 10 és 20% között vannak. A legalacsonyabb értékek az 1000 lövéses minta esetén adódtak, ezek 5 és 10% között vannak.

Ezen minták közül az 1000 lövésesről készítettem reflexiós méréseket, amelyek spektrumai nagyon zajosak, ez valószínűleg a nagyon alacsony mért értékek miatt van. (15.b) ábra) A 25°-os reflexiók értéke 0,02% körül mozog, az infravörös tartományban éri el a 0,03%-os értéket mind a két lineáris polarizáció esetén. A 45°-os beesési szögnél felvett görbék nagyobb ingadozást mutatnak, az UV tartományban 0,01%, míg az infravörös hullámhosszakon a P polarizációhoz tartozó görbe 0,04%-ig, az S polarizációjú 0,025% értékig nő.



15. ábra: a) A ns-os KrF lézerrel készített minták reflektanciái a lövésszám függvényében és b) a legfeketébb minta reflexiós spektrumai.

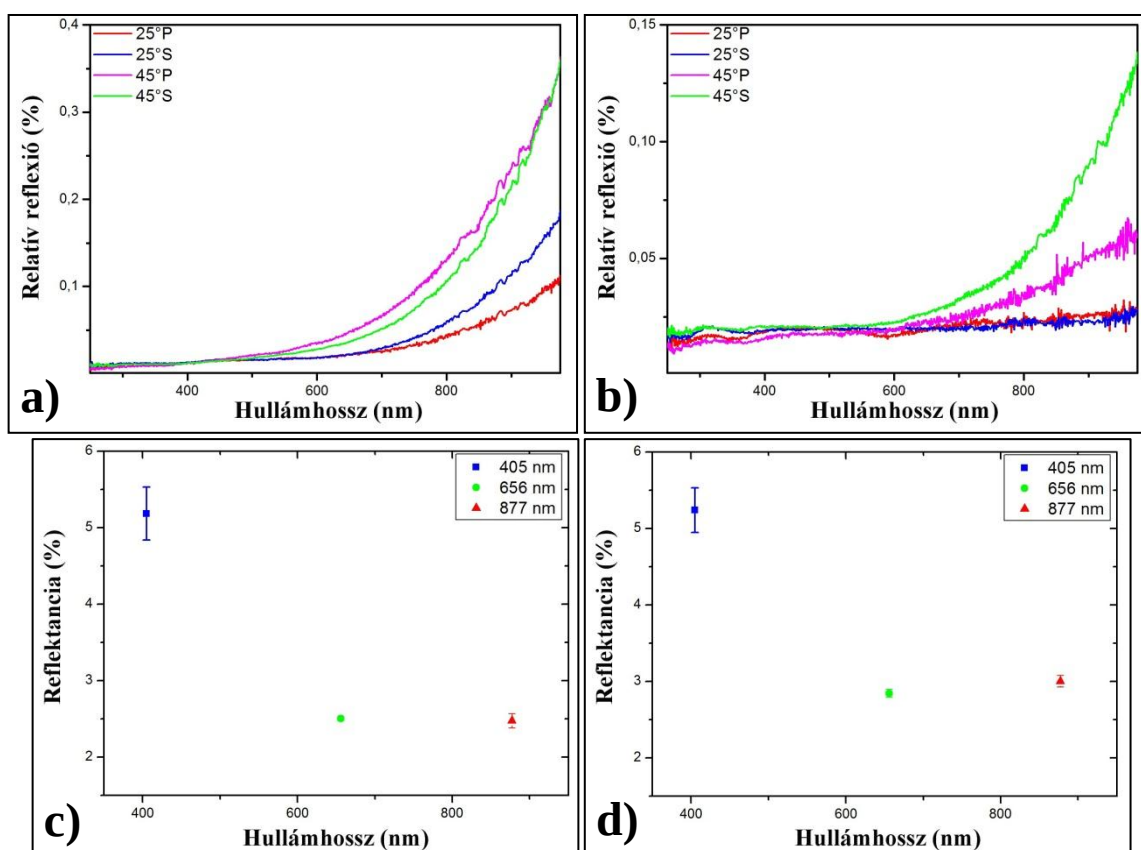
5.3.3. KrF – festéklézer rendszerrel készült minták

A szubpikuszekundumos KrF lézerrendszerrel készített minták közül mind a kettő sorozatból a legfeketében végeztem reflexiós és reflektancia-méréseket. (16. ábra) A kettő minta között fő különbség, hogy a lövésszám szerinti sorozatból választott folt az 500 lövéses, amelyen vannak fehér oszlopok, míg a fókusz helyének változtatásával felvett sorozat elemén ilyen nincsen.

Mindkét mintán felvett reflexiós görbék (16.a) és b) ábra) hasonlóak: kb. 500 nm-ig viszonylag állandó értékű a reflexió, 0,1%, majd ezután haladva az infravörös tartomány felé gyors növekedés következik, amely 45°-os beesési szögön nagyobb mértékű. A foltméret változtatása szerinti sorozat elemén (16.a) ábra) a 45°-os értékek maximuma 0,36% mindkét polarizáció esetén, a 25° esetén S polarizációnál 0,18%, P-nél 0,11%. A lövésszám szerinti sorozatnál (16.b) ábra) a 45°-os szögön válik el a két polarizációhoz tartozó görbék

maximuma, S-nél 0,14%, P-nél 0,06%; a 25°-os esetben mindkét polarizációnál 0,03%. Látható, hogy az 500 lövések folt mérésekor kevesebb fény jutott a detektorba.

A reflektancia-mérés eredményei is nagyon hasonlóak a két minta esetén. 405 nm-en adódott a legnagyobb érték, ez kb. 5,2%. A másik két hullámhosszon, 656 és 877 nm-en mindössze 2,5-3% közötti értékű a reflektancia. (16.c) és d) ábra) Ezeket az eredményeket összevetve a reflexiós spektrumokkal szembeötlő, hogy míg a reflexiós spektrumban a hosszú hullámhosszú tartományban találhatók a maximumok, addig a reflektanciánál ezek a rövid hullámhosszú tartományban vannak. Ennek az lehet az oka, hogy a minta a rövid hullámhosszú komponenseket nagy mértékben szórja, mivel a rajta található struktúrák ezen hullámhosszakkal összemérhetőek. Erre a jelenségre jó analógia a lenyugvó nap vörös és az égbolt kék színe. A látóhatár felett lévő nap azért látszik vörös színűnek, mert a rövidebb hullámhosszúságú sugarak a légkörben szóródnak. Ezek a szórt sugarak adják az égbolt kék színét.

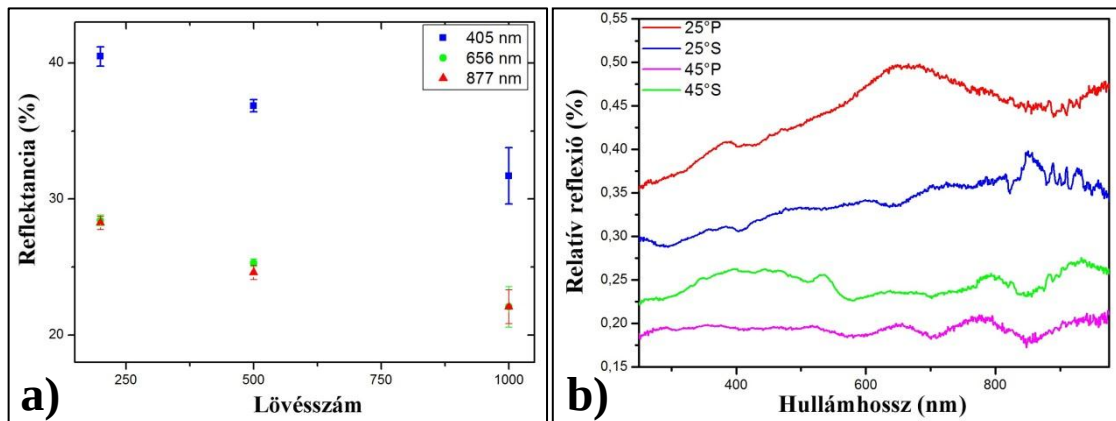


16. ábra: A KrF – festéklézer rendszerrel a változó foltméret (a) és c) ábra) és a változó lövésszám szerint (b) és d) ábra) készített sorozatokból a legfeketebb minták reflexiós spektrumai és reflektanciái.

5.3.4. Frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerrel készült minták

A Nd:YAG lézerrel készült lövésszám szerinti sorozat mintáinak megvizsgáltam a reflektanciáját. Az adódott, hogy a lövésszám növelésével csökken a reflektancia értéke. (17.a) ábra) A 200 lövés minta reflektanciája 405 nm-en kb. 40%, a másik két hullámhosszon 28% körüli. 500 lövésnél ezek az értékek 37% illetve 25%. 1000 lövés esetén pedig 32% és 23%.

Ezek közül a legalacsonyabb reflektanciájú és egyben a legfeketébb az 1000 lövéses minta, amely reflexiós spektruma (17.b) ábra) eltér az eddigiektől. Egyrészt itt a 25°-os beesési szögnél figyelhető meg nagyobb reflexió, másrészt itt nem tapasztalható az UV-tól az infravörös tartomány felé monoton emelkedő értékek. A 25°-os beesésű, P polarizációjú fénnyel mért reflexiós értékek 0,35% és 0,5% között alakulnak, S polarizációnál 0,28-0,4%. 45° és S polarizáció esetén 0,22-0,27%-ig, P-nél 0,18-0,20%-ig terjednek a reflexiós értékek.



17. ábra: a) A frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerrel készített minták reflektanciái a lövésszám függvényében és b) a legfeketébb minta reflexiós spektrumai.

5.3.5. Összehasonlítás

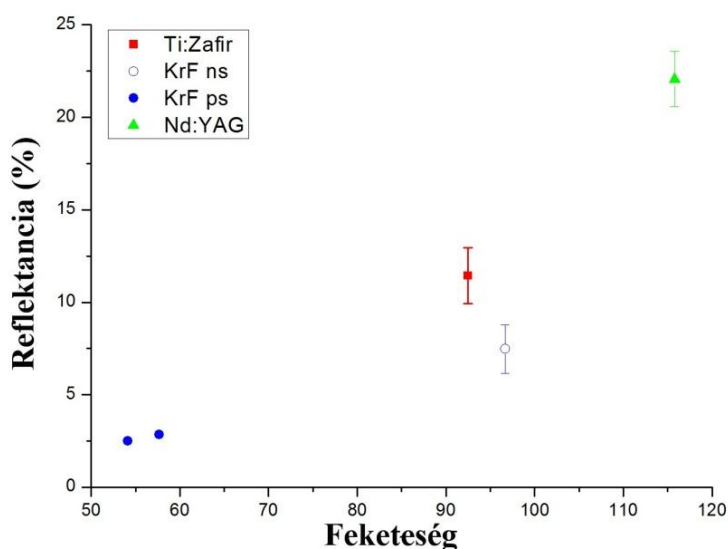
A reflektanciákat ábrázoló grafikonokat összevetve látható, hogy a lövésszám növelésével csökken a reflektancia értéke, ez alól a Ti:Zafir lézerrel készített minták jelentenek kivételt, amelynek az lehet az oka, hogy itt kevés lövésszámmal a nagy ismétlési frekvencia miatt nem rendelkezünk mérési pontokkal, valamint a nagy lövésszámú értéknél megnövekszik a nanopor mennyisége. A nanopor összetételéről a következő alfejezet ad további információt. Továbbá az is látható a grafikonokon, hogy a 405 nm-en mért értékek mindig nagyobbak, mint a másik két vizsgált hullámhosszon, 656 és 877 nm-en, amelyeknél az értékek nagyon hasonlóak. A rövid hullámhosszakon mért nagy reflektancia értékek oka lehet egyrészt az is, hogy a kezeletlen szilícium felületén ebben a tartományban magas a reflexió, a felületi megmunkálás ezt a tulajdonságot csak kevésbé tudta megváltoztatni. Továbbá, a felületen

létrejöhetnek olyan struktúrák is, akár a nanopor, amelyek mérete ebben a tartományban van, így ezeken szórás lép fel.

A Nd:YAG lézeres minta kivételével a reflexiós spektrumokon a rövidebb hullámhosszaktól a hosszabbak felé monoton növekvőek a görbék, tehát a hosszú hullámhosszú tartományban nagyobb mértékű volt a reflexió csökkenése, mint a rövid hullámhosszú tartományban. Az excimer lézerek esetén a monoton növekedés hatványfüggvényhez hasonló menetű. Úgy gondolom, hogy ezek a rendkívül alacsony reflexiós értékek nem kizárólag abból származnak, hogy a minta a fény többi részét elnyelné, hanem szórás is fellép. Ezt alátámasztják a reflektancia-mérések eredményei is. Ez az elmélet a ns-os KrF lézerrel megmunkált mintát tekintve válik megalapozottá: 0,01% nagyságrendű reflexiós értékeket mértem, azonban, ha szabad szemmel rátekintek a mintára az nem fekete, hanem szürkés színű. Ugyanúgy a szórással magyarázható a másik excimer lézerrel készített mintákon, hogy a fehér struktúrákkal rendelkező 500 lövéses foltról kevesebb fény jutott a detektorba, mint az ilyen szerkezetekkel nem rendelkező másik vizsgált folt esetében.

5.3.6. Reflexió és feketeség közötti kapcsolat

Ábrázoltam az egyes lézerekhez tartozó legfeketebb 4 minták esetén a 656 nm-en mért reflektancia értékeket a minták feketeségének függvényében. (18. ábra) Azért választottam ezt a hullámhosszat, mert ez állt a legközelebb a Föld felszínére érkező napsugárzás intenzitás spektrumának maximumához.



18. ábra: A mikroszkópos felvételek alapján meghatározott feketeség és az 656 nm-en mért reflektancia kapcsolata.

Az ábrán az látható, hogy a KrF-festéklézer rendszerrel készített minták esetén alacsonyak a reflektancia értékek és nagyon feketének látszanak. Az elektronmikroszkópos felvételek alapján a borsószerű struktúrák tetejéről reflektálódhat a detektor irányába a fény, a borsók közötti területen az abszorpció a jellemző. Ha ugyanis a fény nem a borsó tetejére esik, akkor a struktúrák oldaláról különböző irányokba reflektálódik a fény vagy pedig többszörös reflexió során elnyelődik a felszínen. Ha összevetjük a szabályosan illetve a más irányba reflektáló és az elnyelő területeknek az arányát, akkor az elnyelő felület van túlsúlyban, ez magyarázhatja az alacsony reflektancia értéket. A Ti:Zafír lézerrel készített minta reflektanciája nagyobb, ezt valószínűleg a struktúrákon lerakódott nanopor okozza. A ns-os KrF lézerrel készített minta reflektanciája is hasonló értékű, ennek oka, hogy a felületen kialakult oszlopok más irányban reflektálják a fényt, az nem nyelődik el a felületen. A Nd:YAG lézerrel kialakított struktúráknál is fellép ez a jelenség, azonban ott még kisebb az abszorpció aránya, tehát nagyobb a reflektanciája.

A grafikonon jól látható, hogy a feketeség és a reflektancia között monoton kapcsolat van. Tehát az általam használt mikroszkópos feketeség mérés egy gyors és egyszerű vizsgálati módszer a lézerrel kialakított felület vizsgálatára.

A feketeség és a megmunkálási paraméterek közül egyértelmű korreláció a feketeség értékek és a térfogati teljesítménysűrűség között mutatkozik (lásd. 1. táblázat és 18. ábra). Az elektronmikroszkópos képeket mutató 12. ábrán az is megfigyelhető, hogy a nagyobb feketeség eléréséhez kisebb felületi struktúrák tartoznak, amelyek a nagyobb térfogati teljesítménysűrűségek esetében jönnek létre. A legnagyobb térfogati teljesítménysűrűséget a KrF-festéklézer rendszer alkalmazásával értem el, itt nem csak a rövid idejű kölcsönhatás, hanem a kis behatolási mélység (kb. 6 nm) is segítette az erősen lokalizált kölcsönhatás elérését.

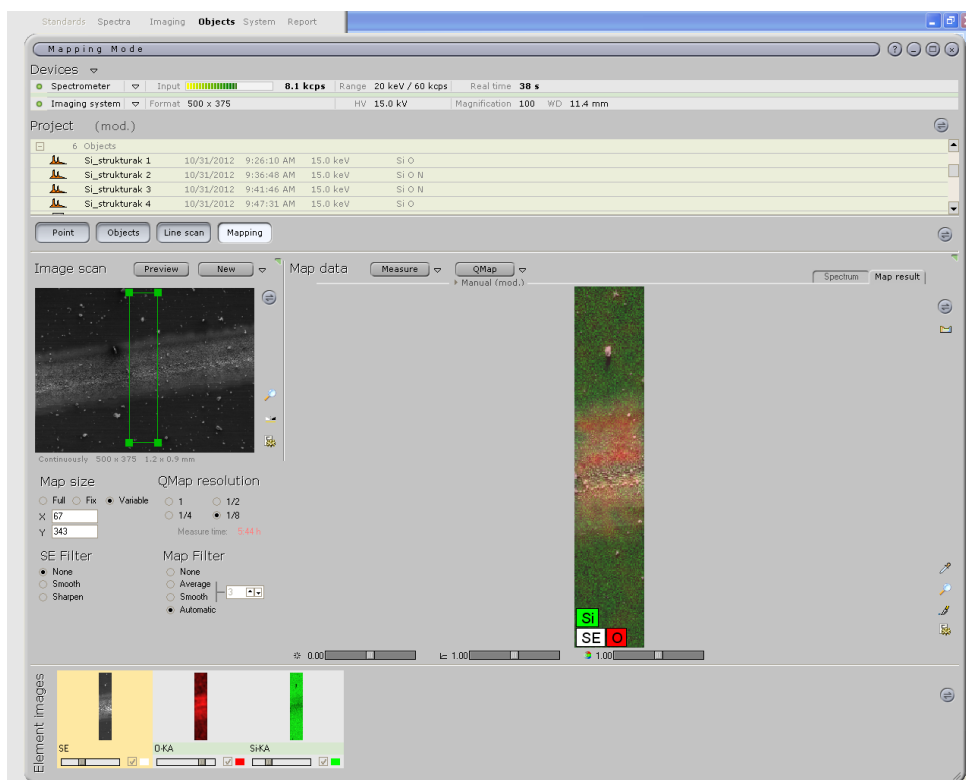
5.4. Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia

Háromféle módon vettünk fel témavezetőm segítségével röntgenspektrumokat:

1. pont spektruma
2. terület spektruma
3. térképezés

Az első eset az elméleti összefoglalóban leírt módon történő méréssel azonos, tehát egy pontban történik a gerjesztés, a készülék az eközben keletkező röntgenspektrumot veszi fel. A második során az elektronmikroszkóp képén azt a területet lehet megjelölni, amin a mérést végezze, ekkor egy átlagos spektrumot kapunk. A térképezés során (19. ábra) a megjelölt terület minden pontjában mér, és az eredményt grafikusan ábrázolja a számítógép. A 19.

ábrán a (Quantax) program térképezési módjának kezelőfelülete látható. A bal oldalon jelenik meg az elektronmikroszkóp által felvett kép, amelyen zölddel van bekeretezve a vizsgálandó terület. A jobboldali kép a mérés eredményét mutatja. A képen a zöld pontok jelölik a szilícium, a piros pontok az oxigén jelenlétét. A kétféle színű pontok aránya jelzi a szilícium-oxigén elemarány változását. A képen az elektronmikroszkópos felvétel is látszik, ezáltal a megfelelő struktúrák elemösszetételéről nyerünk információt. Mivel levegő környezetben történt az abláció, ezért keletkezhetnek szilícium-oxidos felületek, amelyek megváltoztatják a felület abszorpciós tulajdonságait, továbbá szigetelő tulajdonságúak, így korlátozzák a minták napelemként való alkalmazhatóságát.



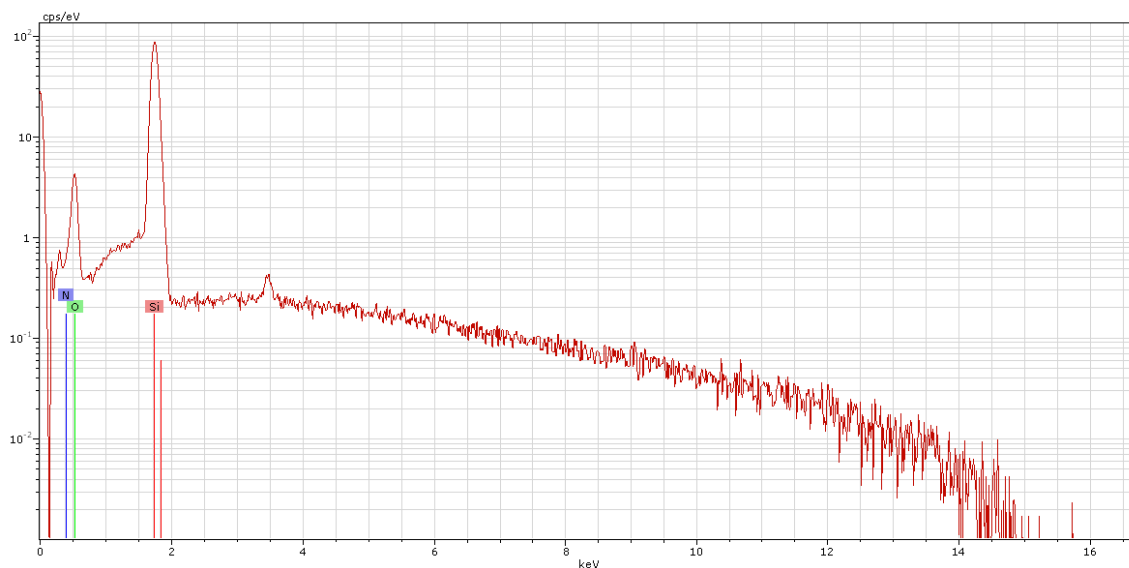
19. ábra: A röntgen mikroanalízishez használt program kezelőfelülete.

Összehasonlításképp megmértük a megmunkálatlan szilícium felületének röntgenspektrumát, ez azt mutatja, hogy 1%-nál kevesebb az oxigén karakterisztikus röntgensúcsának aránya a szilíciumsúcsához viszonyítva. Ez az érték összhangban van azzal, hogy a kísérleteknél használt nyers szilíciumlapok felületén kb. 2 nm-es natív oxidréteg van. Az elektronokkal és a keltett nagyenergiájú röntgensugarakkal gerjesztett térfogat az $1 \mu\text{m}^3$ nagyságrendbe esik. A mérés jellegéből adódóan nem szerezhettünk abszolút információt a szilícium oxidok felületi mennyiségéről, csak azok jelenlétére tudunk következtetni a megjelenő karakterisztikus oxigénsúcs segítségével. Ennek intenzitását mintáról mintára összevetve

arról nyerünk pusztán információt, hogy melyik esetben kisebb vagy nagyobb a mennyiségük.

5.4.1. Ti:Zafír lézerrel készült minták

A Ti:Zafír lézeres minták közül többről is vettünk fel röntgenspektrumokat. Elsőként annak a pontnak a röntgenspektrumát határoztuk meg, amelyen kétszer haladt át a nyaláb és létrejött az oszlopos struktúra. A 20. ábráról leolvasható, hogy az oszlopokhoz tartozó spektrumban az oxigén karakterisztikus csúcsának a magassága kb. 4,5%-a a szilícium csúcsának.

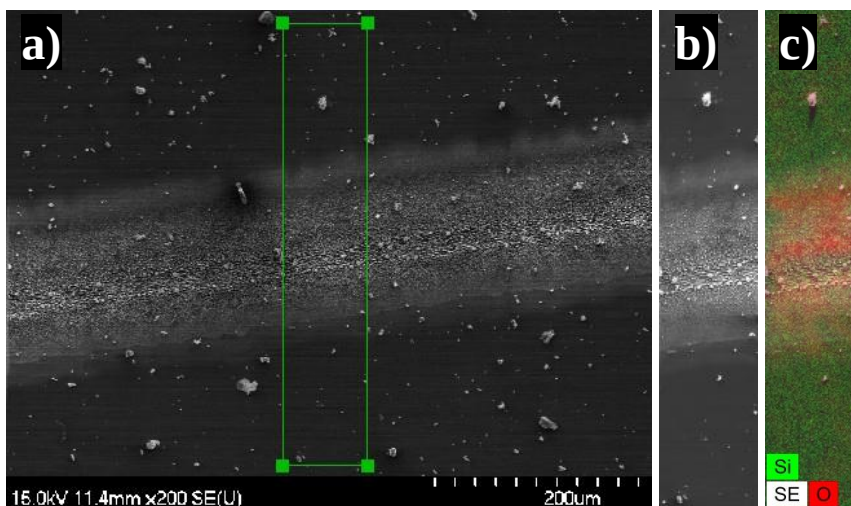


20. ábra: A Ti.Zafír lézer nyalábjának kétszeri áthaladásával létrejött oszlopokon felvett pont röntgenspektruma.

Az 20. ábrán a szilícium nagyintenzitású csúcsának kétszeres energiaértékénél látható egy kisebb intenzitású csúcs. Ez a detektálás hibájából ered, mert az egymáshoz közeli áramimpulzusok összeadódnak. Ezt a jelenséget impulzusfelhalmozódásnak nevezzük.

Másodjára egy olyan mintát kerestem, amelyen nincs oszlop, és amely ezek közül a legfeketébb. Ezen térképezést alkalmaztunk, mert ebből látható, hogy a csík keresztmetszete mentén milyen arányú az oxigén tartalom eloszlása (21. ábra).

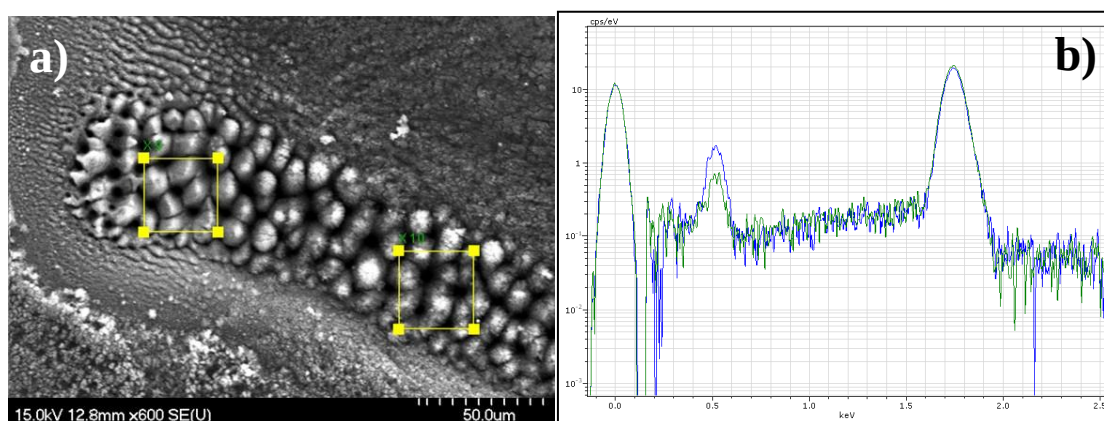
Az tapasztalható, hogy a csík közepén, ahol a legnagyobb göbök alakultak ki, nem olyan magas az oxigénarány, mint ettől a résztől távolodva a többi megmunkált felületen, a kisebb göbök területén illetve a nanorészecskék szétszóródásának területén.



21. ábra: A Ti:Zafir lézerrel készített pásztázási sebesség szerinti sorozat legfeketébb csíkjának elektronmikroszkópos képe (a) ábra), amelyen a zölddel bekeretezett rész jelöli a térképezésre kijelölt területet (b) ábra) és a röntgen mikroanalízis eredménye (c) ábra).

A Ti:Zafiros minták közül utolsónak egy olyat választottam, amelyen a folt méretének változtatása során alakultak ki oszlopok, ezek közül is a legfeketebbet. Itt is térképezést alkalmaztunk. Az adódott eredményül, hogy a csík közepén, ahol az oszlopos struktúra jelen van magas az oxigén aránya, azonban a csík peremén sokkal magasabb ez az arány.

Ugyanennél a csíknál összehasonlítottam a csík elején és végén kijelölt egy-egy terület spektrumát. (22. ábra) Ennek vizsgálatával látható, hogy a nanopor hogyan befolyásolja a szilícium-oxigén arányt.

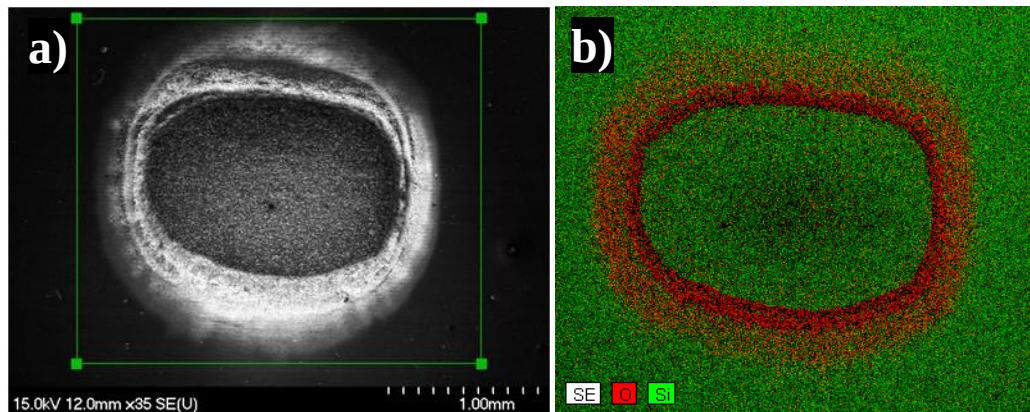


22. ábra: A Ti:Zafir lézerrel készített oszlopos struktúrát tartalmazó legfeketébb csík elektronmikroszkópos képe és a megjelölt területek röntgenspektruma. A kép baloldali részén megjelölt területhez a kék, a jobboldali területhez a zöld, spektrum tartozik.

A grafikon alapján látható, hogy a csík baloldali végén megjelölt területen kevesebb oxid van, tehát a nanopor sok oxigént tartalmaz.

5.4.2. KrF lézerrel készült minták

A ns-os KrF lézeres minták közül is a legsötétebbet, az 1000 lövésszámút választottam ki.



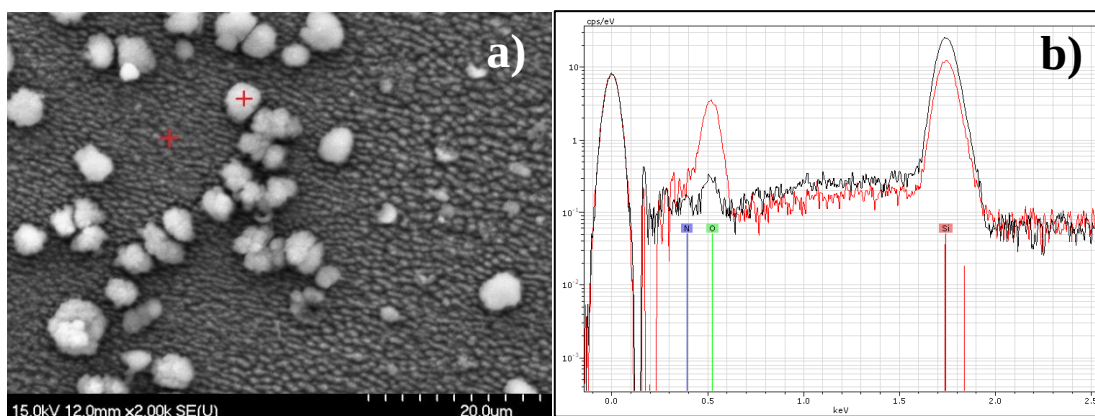
23. ábra: A ns-os KrF lézer 500 impulzusának hatására létrejött folt és elemtérképe.

A 23. ábra alapján az állapítható meg, hogy ahol a struktúrák vannak, ott alacsony, a peremen viszont nagyon magas az oxigén aránya. A peremtől távolodva is sok oxigén van, tehát az abláció során kiszóródott anyag oxigénben gazdagon rakódik le. Azonban egy oszlopok közötti területre, egy oszlop tetejére, és egy eltörött oszlop oldalára helyezett pontban megmérve a spektrumokat az látható, hogy a köztes területen szinte nincsen oxigén. Az oszlop oldalán nagyon magas, kb. 10% a röntgensúcsok aránya, az oszlop tetején ehhez képest körülbelül tizedannyi oxigén van.

5.4.3. KrF – festéklézer rendszerrel készült minták

A szubpikuszekundumos KrF excimer lézerrendszer esetén három mintát vizsgáltam meg: Mindkét sorozatból olyat választottam, amelyen van fehér struktúra. Az első mintasorozatban egyetlen ilyen van, a másodikban az 500 lövéses mintát választottam. A harmadik minta a foltméret szerinti sorozat legsötétebb eleme lett. A legelsőn készítettünk keresztmetszet mentén térképezést, eszerint a közepén kicsivel nagyobb az oxigén aránya a megmunkálatlan környezetéhez képest, és ott magas az oxigéntartalom, ahol az ablált nanorészecskék lerakódtak, hasonlóan az eddigi tapasztalatokhoz.

Ugyanezen a mintán egy borsós felületen és egy oszlopon meghatározott pontban is felvettük a röntgenspektrumot. (24. ábra) A borsó kb. 1%-O/Si csúcsarányú, amely megegyezik a kezeletlen szilíciumon mért értékkel. Az oszlop kb. 25%- O/Si csúcsarányú, tehát látható, az oszlop nagy részben szilícium-oxidból áll, ennek köszönheti fehér színét és szigetelő tulajdonságát, amelyet az elektronmikroszkópban a minta töltődéseként figyeltünk meg.



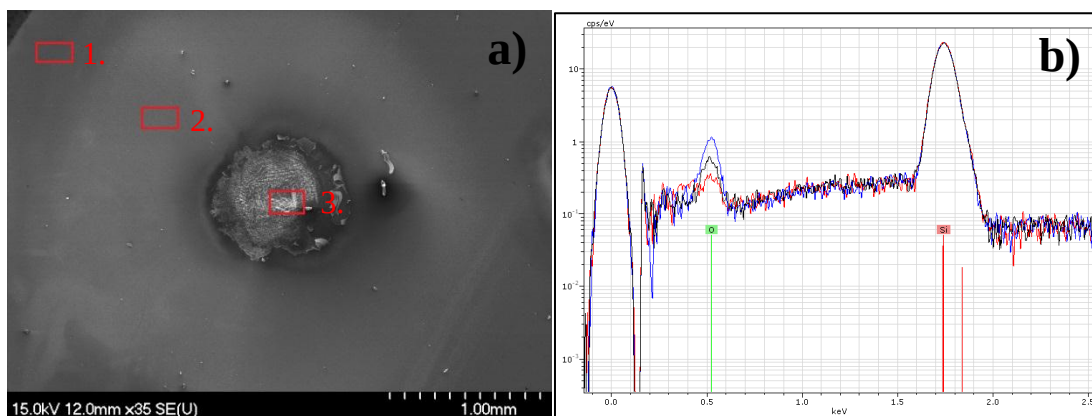
24. ábra: A KrF – festéklézer rendszerrel a foltméret szerinti sorozat során létrehozott fehér oszlopos struktúrák elektronmikroszkópos képe (a) ábra) és a piros keresztekkel megjelölt pontok röntgen mikroanalízise során nyert spektrumok. (b) ábra) A fekete görbe a borsón, a piros görbe az oszlopon felvett pont spektrumát jelöli.

A második és harmadik mintán három-három területet vettünk fel a méréshez: egy megmunkálatlan részt, egy kiszóródásos tartománybelit illetve egyet a közepén. A két esetben az értékek nagyon hasonlóak, a megmunkálatlan részen természetesen az 1%-os arány adódott, a kiszóródásos tartományban 25%, a közepén alacsonyabb, 9% körüli az arány.

Ezek a görbék jól kivehető a nitrogén vonalán egy kis intenzitású csúcs, ami azt jelenti, hogy mivel levegőn készültek a minták, amely nitrogén- és oxigéngazdag környezet, ezért az oxigén mellett az abláció során kis mennyiségben nitrogén is beépülhetett a szilícium struktúrába.

5.4.4. Frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézerrel készült minták

A Nd:YAG lézerrel a fókuszban készített mintán is ugyanezt a három területet használtuk. (25.a) ábra) Még a folttól legtávolabb eső területen is magasabb az oxigénarány (kb. 2%), ez a nagymértékű kiszóródásnak köszönhető. A folthoz közelebb, ahol még több kiszóródott részecske van, ott természetesen az arány is magasabb (4,5%). A folt közepén azonban a megmunkálatlan felületéhez hasonló arányt találunk. (25.b) ábra)



25. ábra: A Nd:YAG lézerrel a fókuszban létrehozott folt elektronmikroszkópos képe (a)ábra) és a piros négyzetekkel megjelölt területek röntgenspektrumai (b) ábra) Az 1. számú területhez a fekete görbe tartozik, a 2. számúhoz a kék, a 3.számúhoz a piros.

Az 1000 lövéses mintán két helyen mértünk, az egyik, ahol fodrozódás van, a másik, ahol a struktúra kialakult. Mindkettőnél alacsony, megmunkálatlan szinthez közeli oxigénmennyiség van.

5.4.5. Összehasonlítás

Az összes minta mellett, függetlenül attól, hogy melyik lézerrel lett előállítva, megfigyelhető egy térrész, amelyen az ablált nanorészecskék felhalmozódtak. A fenti mérések alapján azt tapasztaltam, hogy a nanopor jelenléte mindig összfüggésbe hozható a felületen tapasztalt, a megmunkálatlan szilícium felületén mérhető oxigénarányhoz képest magasabb oxigénszinttel. A KrF – festéklézer lézerrendszer esetén ebben a tartományban megvizsgálva a felületeken megjelenő oszlopok elemösszetételét, az adódott, hogy a többi lézerrel készített mintákhoz képest is nagyon magas az O/Si csúcsarány, körülbelül 25%.

A következőben összevetem az egyes lézerekkel előállított oszlopos struktúrák elemösszetételét. A Ti:Zafir lézerrel előállított oszlopokon mért O/Si csúcsarány 4,5%, ez a felületükön lerakódott nanoporrétegnek tulajdonítható. A nanoszekundumos KrF lézer oszlopainak az oldala 10%-os az O/Si csúcsarányú, a tetejükön alig tartalmaznak oxigént. Az oszlop teteje nem ablálódik, az oszlopok és oszlopkezdemények közötti felületről távozik anyag, ezért alakulhat ki az oszlop oldalán több oxid. A szubpikuszekundumos KrF lézer jellemző oszlopainál körülbelül $\frac{1}{4}$ az O/Si csúcsarány. Mivel főleg ezen lézer által keltett nanopor magas oxidtartalmú, így az ebből felépülő struktúrák oxigéntartalma is magas. A Nd:YAG lézerrel létrehozott struktúrák esetén nem változik az oxigén-szilícium röntgensúcs arány a kezdeti értékhez képest, mert a hullámhegyek olvadás során jönnek létre. Tehát a mért arány függ a struktúrára rakódott nanopor mennyiségétől illetve annak összetételétől, továbbá kapcsolatba hozható a felületi struktúra képződésnek módjával.

6. Összefoglalás

Az impulzuslézeres felületkezelés megfelelő teljesítménysűrűség alkalmazásával alkalmas lehet a szilícium napelemek hatásfokának növelésére a szilícium felületén megfelelő struktúra kialakításával. Ezt természetesen a megfelelő napelemminták mérésével lehet igazolni. Négyféle impulzuslézerrel strukturáltam szilícium felületeket levegő környezetben egy foltméret majd egy lövésszám szerinti függést vizsgáló sorozat keretében. A létrehozott felület tulajdonságait többféle módszerrel megvizsgáltam, módszerenként az egyes lézerekhez tartozó minták eredményeit összevetettem.

Optikai mikroszkópot használtam a kialakított struktúrák elsődleges vizsgálatához és egy általam definiált mennyiség, a feketeség méréséhez. Azt tapasztaltam, hogy a feketeség a különböző lézerek esetén különböző mértékben és módon függ a foltmérettől. A felületre érkező impulzusok számának növelésével a feketeség növelhető (az általam vizsgált tartományon belül).

A felületi morfológiák alaposabb vizsgálatára témavezetőm segítségével elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk. Ezek elemzésével kiderült, hogy a különböző lézerekkel létrehozott felületi struktúrák más jellemzőkkel bírnak, habár mindegyiket oszlopnak neveztem el. A Ti:Zafir lézerrel létrehozott oszlop széles alappal és kerekded csúccsal bír, a nanoszekundumos KrF lézer által kialakított struktúra azonos vastagságú az alapjától a tetején lévő cseppig. A szubpikuszekundumos KrF lézerhez tartozó oszlopok kerekded formával bírnak, a frekvenciakétszerezett Nd:YAG lézer struktúrái a szó szoros értelmében nem is oszlopok, hanem hullámhegyek és mély hullámvölgyek. A képeken megfigyeltem, hogy az abláció során távozó anyag lerakódik a kialakult struktúrákon és a megmunkált folt környezetében.

Megmértem a lövésszám szerinti sorozatok elemeinek reflektanciáját, továbbá a legfeketébb mintákról reflexiós spektrumokat is készítettem. Ábrázolva a reflektanciát a feketeség függvényében látható, hogy a reflexió és a feketeség között monoton kapcsolat van. Ezáltal egy egyszerű és gyors módszerrel lehet kvalitatív információt nyerni a felületről az optikai mikroszkópos képek kiértékelésével.

A minták röntgenspektroszkópiai vizsgálatával megmutattam, hogy a felületen lerakódott nanopor a magas oxidtartalma folytán megnöveli az adott területen mért oxigén – szilícium elemarányt. Megállapítottam továbbá, hogy az oszlop létrejöttének módja is befolyásolja a struktúra oxigéntartalmát. Erre a mérésre azért volt szükség, mert a felületen kialakult szilícium-oxid megváltoztatja a felület optikai és elektromos tulajdonságait. Az oxidos

felületek világosabbnak látszódtak a mikroszkópban, és ennek megfelelően a reflektancia nőtt.

Tehát kísérleteim és méréseim eredményeként kiderült, hogy az általam használt négyféle lézerrel levegő környezetben létrehozott szilícium felületi struktúrák különböző morfológiai sajátosságokkal rendelkeznek. Továbbá arra is fény derül a dolgozatomban, hogy ezek feketeségi, reflexiós és elemösszetételi tulajdonságaikban is eltérések mutatkoznak. Megállapítottam, hogy a morfológiai jellemzők kialakulása szempontjából nem pusztán a felületre eső energiasűrűség vagy teljesítménysűrűség a mérvadó paraméter, hanem az optikai behatolási mélység és a felületi teljesítménysűrűség által meghatározott térfogati teljesítménysűrűség.

Az összes vizsgálati módszer eredményének tekintetében megállapítható, hogy a legnagyobb térfogati teljesítménysűrűséget biztosító KrF – festéklézer rendszerrel létrehozott struktúrák a legfeketébbek. A felületen kialakuló borsószerű struktúrák reflexiója alacsony, amely miatt a lézerrel kezelt felület feketének látszik. Továbbá a borsók kevés oxidot tartalmaznak, amely szintén hozzájárul a minta feketeségéhez. Az alacsony oxigéntartalom a felületen előnyös is lehet a napelem hatékonyságának javítása szempontjából, mivel az oxidos felületeken a töltéshordozó rekombináció gyorsabban játszódik le általában. Bíztható az a megfigyelés is, hogy e minták fényszórása is csekély amellet, hogy a közvetlen reflexió is alacsony. Az elektronmikroszkópos képek és a röntgen mikroanalízis alapján ez a jelenség azzal magyarázható, hogy szemben a Ti:Zafír lézeres mintákkal nem jön létre egy erősen oxidált nanorészecskékből álló „szőnyeg” a felületen. Az irodalomban ilyen lézerrel történő vizsgálatokról még nem közöltek eredményeket, ezért ezekről az eredményeimről a 2013 tavaszán Hamelinben, Németországban megtartandó Silicon PV nemzetközi konferencián is be kívánunk számolni. [38]

7. Irodalomjegyzék

- [1] D. Muriasa, C. Reyes-Betanzoa, M. Morenoa, A. Torresa, A. Itzmoyotla, R. Ambrosio et al., „Black Silicon formation using dry etching for solar cells applications”, Materials Science and Engineering B, article in press (2012)
- [2] Y. Xia, B. Liu, J. Liu, Z. Shen, C. Li, „A novel method to produce black silicon for solar cells”, Solar Energy 85, 1574–1578 (2011)
- [3] A. Serpengüzel, A. Kurt, I. Inanç, J. E. Cary, E. Mazur, „Luminescence of black silicon”, Journal of Nanophotonics, Vol. 2, 021770 (2008)
- [4] B. Dimmler, R. Wächter, „Manufacturing and application of CIS solar modules”, Thin Solid Films 515 (15) (2007) pp. 5973-5978
- [5] D. P. Chrisey, G. K. Hubler (editors) – Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley (1994)
- [6] B. Hitz, J. J. Ewing, J. Hecht (editors) – Introduction to Laser Technology, Wiley-IEEE Press (2001)
- [7] T.Y. Choi, A. Chimmalgi, C.P. Grigoropoulos, „Ultra-fast laser-induced processing of materials: Fundamentals and applications in micromachining”, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Volume 4637, 204-211 (2002)
- [8] N. Jegenyés, J. Etchepare, B. Reynier, D. Scuderi, A. Dos-Santos, Z. Tóth, „Time-resolved dynamics analysis of nanoparticles applying dual femtosecond laser pulses”, Applied Physics A: 91 Iss 3 (2008) p 385-392
- [9] A. Medvid, p. Onufrijevs, E. Dauksta, V. Kyslyi, „Black silicon” formation by Nd:YAG laser radiation”, Advanced Materials Research Vol. 222, 44-47 (2001)
- [10] A.V. Karabutov, G.A. Shafeev, N. Badi, A.M. Nair, A. Bensaoula, „3D periodic structures grown on silicon by radiation of a pulsed Nd: YAG laser and their field emission properties”, Applied Surface Science 252, 4453–4456 (2006)
- [11] X. Li, L. Changa, R. Qiua, C. Wena, Z. Li, S. Hu, „Microstructuring and doping of silicon with nanosecond laser pulses”, Applied Surface Science 258, 8002– 8007 (2012)
- [12] K.L. Choo, Y. Ogawa, G. Kanbargi, V. Otr, L.M. Raff, R. Komanduri, „Micromachining of silicon by short-pulse laser ablation in air and under water”, Materials Science and Engineering A 372, 145–162(2004)
- [13] A.V. Kabashin, M. Meunier, „Laser-induced treatment of silicon in air and formation of Si/SiO_x photoluminescent nanostructured layers”, Materials Science and Engineering B101, 60-64 (2003)
- [14] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, D.H. Lowndes, „Self-organized silicon microcolumn arrays generated by pulsed laser irradiation”, Appl. Phys. A 69 [Suppl.], S731–S734 (1999)
- [15] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, S. Jesse, C. Mao, D.H. Lowndes, „Surface micro-structuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres”, Applied Surface Science 168, 251-257 (2000)

- [16] C. Yaddadene, A. Djemaa, Y. Belaroussi, T. Kerdja, N. Gabouze, A. Keffous, L. Guerbous, „Optical properties of silicon microcolumn grown by nanosecond pulsed laser irradiation”, *Optics Communications* 284, 3308–3310 (2011)
- [17] D.A. Zuev, O.A. Novodvorsky, E.V. Khaydukov, O.D. Khramova, A.A. Lotin, L.S. Parshina et al., „Fabrication of black multicrystalline silicon surface by nanosecond laser ablation”, *Appl Phys B* 105, 545–550 (2011)
- [18] E. Skantzakis, V. Zorba, D.G. Papazoglou, I. Zergioti b, C. Fotakis, „Ultraviolet laser microstructuring of silicon and the effect of laser pulse duration on the surface morphology”, *Applied Surface Science* 252, 4462–4466 (2006)
- [19] T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, E. Mazur, „Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses”, *Appl. Phys. Letters* 73, 12 (1998)
- [20] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, E. Mazur, „Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon”, *Appl. Phys. A* 70, 383–385 (2000)
- [21] D. Riedel, J.L. Hernandez-Pozos, R.E. Palmer, K.W. Kolasinski, „Fabrication of ordered arrays of silicon cones by optical diffraction in ultrafast laser etching with SF₆”, *Applied Physics A* 78, 381–385 (2004)
- [22] M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey, E. Mazur, „Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water”, *Applied Physics Letters* 85, 23 (2004)
- [23] V. V. Iyengar, B. K. Nayak, M. C. Gupta, „Optical properties of silicon light trapping structures for photovoltaics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 2251–2257 (2010)
- [24] V.V. Iyengar, B.K. Nayak, K.L. More, H.M. Meyer III, M.D. Biegalski, J.V. Li, M.C. Gupta, „Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2745–2751 (2011)
- [25] X. Bao, F. Liu, X. Zhou, „Photovoltaic properties of black silicon microstructured by femtosecond pulsed laser”, *Optik* 123, 1474– 1477 (2012)
- [26] X. Zhu, H. Zhu, D. Liu, Y. Huang, X. Wang, H. Yu et al., „Picosecond laser microstructuring for black silicon solar cells”, *Advanced Materials Reserch* 418-420, 217-221 (2012)
- [27] X. Sedao, R. Torres, T. Sarnet, P. Delaporte, M. Sentis, „Laser textured black silicon solar cells with improved efficiencies”, *Advanced Materials Reserch* 321, 240-245 (2011)
- [28] Z. Shen, B. Liu, Y. Xia, J. Liu, C. Li, B. Chen, „Advances in fabrication and application of black silicon”, *Research and Progress os Solid State Electronics* 31 (4), 387-392 (2011)
- [29] W. Xu, H. Tu, Q. Chang, Q. Xiao, „Reviews on application and preparation methods of black silicon”, *Chinese Journal of Rare Metals* 34 (6), 930-935 (2010)
- [30] R. Torres, V. Vervisch, M. Halbwax, T. Sarnet, P. Delaporte, M. Sentis et al., „Femtosecond laser texturization for improvement of photovoltaic cells: Black silicon”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 12, 621 – 625, (2010)

- [31] M. Halbwax, T. Sarnet, Ph. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosamet al., „Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication”, Thin Solid Films 516 (20), 6791-6795 (2008)
- [32] A. Medvid, P. Onufrijevs, E. Dauksta, V. Kyslyi, „Formation of "black silicon" by laser radiation for solar cells application”, 3rd International Conference – Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2010, Program and Materials, Interaction 2010, 89-90
- [33] R. Torres, T.E. Itina, V. Vervisch, M. Halbwax, t. Derrien, T. Sarnet et al., „Study on laser-induced periodic structures and photovoltaic application”, AIP Conference Proceedings 1287, 576-581 (2010)
- [34] T. Sarnet, R. Torres, V. Vervisch, P. Delaporte, M. Sentis, M. Halbwax et al., „Black silicon recent improvements for photovoltaic cells”, ICALEO 2008, Congress Proceedings, 161-167, (2008)
- [35] M. Halbwax, T. Sarnet, Ph. Delaporte, M. Sentis, H. Etienne, F. Torregrosa et al., „Ultra-short pulsed laser for nano-texturization associated to plasma immersion implantation for 3D shallow doping: Application to silicon photovoltaic structures”, IEEE International Conference on Plasma Science, art. no. 3P32, 241 (2004)
- [36] Hegyesi József és Kohlheb Norbert: A napenergia-hasznosítás jelene és jövője Magyarországon, <http://zoldtech.hu/cikkek/20080213-napelemes-aramtermeles-megterules-szamitas> (letöltve: 2012. november 10.)
- [37] www.semilab.com (letöltve: 2012. november 10.)
- [38] <http://www.siliconpv.com/cms/welcome.html> (letöltve: 2012. november 10.)

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok a Szegedi Tudományegyetem Kísérleti Fizikai, valamint az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékeinek, hogy rendelkezésemre bocsátották a lézereket és a további mérőberendezéseket. Köszönettel tartozom az LBIC mérésekért a Semilab Zrt.-nek és munkatársuknak Korsós Ferencnek, aki megismertetett a mérőkészülékkel és a kiértékelő programmal.

Hálával tartozom témavezetőimnek, Dr. Tóth Zsoltnak és Dr. Füle Miklósnak a dolgozat témájának ötletéért, a kísérletek elvégzésében nyújtott segítségükért, hasznos tanácsaikért, észrevételeikért. Dr. Tóth Zsoltnak külön köszönöm a mérések megszervezését, az elektronmikroszkópos képek és a röntgenspektrumok elkészítésében nyújtott segítségét.

Dolgozatom megírása közben segítségemre voltak laborunk munkatársai: Pápa Zsuzsanna, Hanyecz István és Csontos János.