

Charakterizace a izolace defektů monokrystalických křemíkových solárních článků na mikroskopické úrovni

Characterization and isolation of monocrystalline silicon solar cell defects at microscale level

Adam Gajdoš, Pavel Škarvada, Lubomír Škvarenina

adam.gajdos@vutbr.cz

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně

DOI: -

Abstract: Microstructural defects and imperfections may appear in the course of solar cell fabrication. These defects could have impact on the parameters of whole solar cell. The aim of this paper is focused on localization and isolation of microstructural defects. A paper is divided into two main parts. The first part describes used detection and localization methods including: current-voltage measurement, near-field optical microscopy (SNOM), scanning electron microscopy (SEM) and electroluminescence (EL). Next part of the research paper deals with the defect isolation by focused ion (FIB) milling. Defect detection is performed by current-voltage measurement on reverse-biased sample. To locate defective area, the fact that several defects emits a light in visible part of spectrum while the sample is in reverse-biased condition is used. This emission can be seen by human eye after voltage reach breakdown threshold. Macroscale localization provides approximate spot for microscale localization by SNOM combined with photomultiplier, which is also done in reverse-biased conditions. Defect isolation is done by dual-beam system (FIB-SEM) Tescan LYRA3, it uses gallium ions for milling and cutting. Isolation around the defect forms a barrier to prevent leakage current flow through the defect. This modification of the solar cell surface improves its parameters. Leakage current decreases by 2 orders on presented solar cell sample.

Charakterizace a izolace defektů monokrystalických křemíkových solárních článků na mikroskopické úrovni

Adam Gajdoš, Pavel Škarvada, Lubomír Škvarenina

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně
Email: adam.gajdos@vutbr.cz

Abstrakt – Během výroby monokrystalických solárních článků dochází k nechtěné tvorbě defektů a nedokonalostí na mikrostrukturální úrovni. I přes malé rozměry mohou mít tyto nedokonalosti zásadní vliv na chování celého solárního článku. Lokalizace a následná izolace defektů na mikroskopické úrovni je hlavní náplní této práce. Článek je rozdělen na 2 části. První část popisuje použité detekční a lokalizační metody, které zahrnují měření voltampérových (VA) charakteristik, skenovací mikroskopie v blízkém poli (SNOM), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a elektroluminiscence (EL). Druhá část práce se zabývá izolací defektu od okolní struktury odprašováním materiálu za pomoci fokusovaného svazku iontů (FIB). Detekce defektů je v prvním kroku realizována změřením VA charakteristiky v závěrném směru. K lokalizaci defektní oblasti je využito faktu, že po připojení závěrného napětí se začne generovat záření, jehož vlnová délka je z části i ve viditelném spektru, a tedy je možné ho zachytit i lidským okem. Po hrubém odhadu místa defektní oblasti je použit SNOM v kombinaci s fotonásobičem, který dokáže poskytnout přesnou polohu defektu na mikroskopické úrovni. Izolace povrchového defektu je provedena odprašováním materiálu fokusovaným svazkem iontů galia uvnitř dual-beam systému (FIB-SEM) Tescan LYRA3. Izolováním povrchového defektu je možné zamezit protékání svodového proudu skrz něj a tím zlepšit vlastnosti solárního článku. V případě zkoumaného vzorku došlo ke snížení svodového proudu v závěrném směru přibližně o 2 řády po odizolování defektu.

1 Úvod

Křemíkové solární články jsou v současné době stále nejvíce rozšířeným typem solárních článků, ačkoliv existuje mnoho dalších typů využívající odlišné technologické procesy, například tenkovrstvé solární články, organické či perovskitové články atd. Technologie pro výrobu křemíkových solárních článků je známa a zdokonalována mnoho let. Přesto není dokonalá a výroba solárních článků není stále bezchybná, neboť při ní vznikají nedokonalosti nebo defekty [1, 2]. Tyto nedokonalosti mohou zapříčinit zkrácení životnosti nebo mít vliv na účinnost a spolehlivost solárních článků. Vliv na solární články se může lišit v jednotlivých případech, záleží vždy na konkrétním typu nedokonalosti. Původ nedokonalostí může být různé povahy, například inkluze, praskliny, průrazy Schottkyho typu, strukturální defekty případně kontaminace kovem [3].

Mnoho z těchto nedokonalostí může být odstraněno za pomoci několika metod – laserové opracování používané pro izolaci hran v komerčním nasazení [4] vede ke zlepšení vlastností

solárních článků redukcí počtu míst povrchové rekombinace. Odstranění defektů není jedinou možností, jak zlepšit vlastnosti solárních článků. Další možností je použití experimentální izolace defektů od okolní struktury za pomoci metody využívající FIB [5]. Výhoda spočívá především v tom, že modifikovaná oblast je v tomto případě mnohem menší. Použití této metody pro izolaci povrchových defektů solárních článků je unikátní oproti například laserovému opracování.

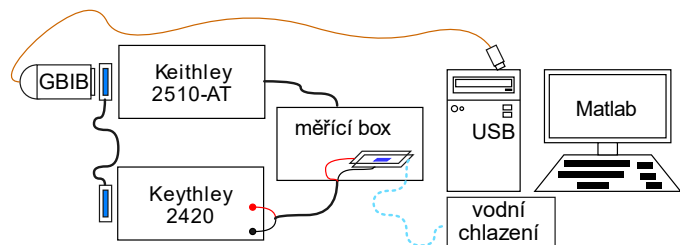
Předtím, než je možno defekt odstranit nebo odizolovat je potřeba ho charakterizovat a zjistit jeho polohu. Křemíkový solární článek je v podstatě polovodič s velkou plochou p-n přechodu kde jsou nosiče náboje separovány vnitřním potenciálem [6]. Základní metody pro charakterizaci křemíkových solárních článků jsou elektrická měření [7]. Těmito měřeními je možno zjistit některé vlastnosti článků například zkrat, svodový proud nebo účinnost. Nicméně, elektrické měření dokáže odhalit pouze přítomnost defektu, ale není možné odhalit polohu defektní oblasti. Bohužel rozměry defektní oblasti mohou být v rozmezí atomů až v řádu mikrometrů. Pro lokalizaci existuje několik metod, například termografie [8], laser beam induced current (LBIC) [9], elektroluminiscence [10] nebo mikroskopie [11]. V případě křemíku není při excitaci vzorku v závěrném směru emitováno záření jako při běžném rekombinačním procesu, ale je produkováno především během lavinového či Zenerova průrazu [12]. Využitím tohoto jevu v kombinaci s vysoce citlivou CCD kamerou, SNOM a SEM je možné provést lokalizaci defektní oblasti.

2 Nástroje pro detekci a lokalizaci defektů

2.1 Aparatura pro detekci defektů

Počáteční detekce defektů je realizována na experimentálním pracovišti viz obrázek 1. Měřený vzorek monokrystalického solárního článku (přibližně 10x10 mm²) je umístěn v kovovém boxu mezi 2 hliníkovými elektrodami s izolační vrstvou uprostřed, která slouží k zamezení zkratu mezi elektrodami. Měření tedy probíhá při zatemnění s minimem elektromagnetického rušení díky odstíněnému boxu, který zajišťuje základní stínění. Teplotní stabilita je zajištěna Peltierovým článkem chlazeným vodním okruhem, tento modul je ovládán zdrojovou měřicí jednotkou Keithley 2510-AT. K samotnému měření je využita zdrojová měřicí jednotka Keithley 2420 nastavena jako stejnosměrný zdroj. Měření je prováděno v závěrném směru s proudovou pojistkou nastavenou na 10 mA, která chrání vzorek před proudovým průrazem. Měření v závěrném směru poskytuje jasnou informaci o elektrickém chování vzorku.

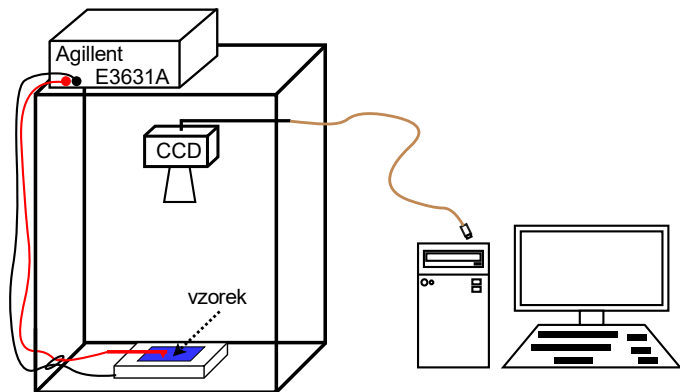
Obě jednotky jsou propojeny přes GPIB (General Purpose Interface Bus) sběrnici (IEEE-488.2). GPIB kabel je připojen k řídicímu počítači pomocí převodníku na USB. Na počítači je spuštěn skript v prostředí Matlab, který ovládá obě jednotky přes softwarový standard VISA (Virtual Instrument Software Architecture) pomocí SCPI (Standard Commands for Programmable Instruments) příkazů, a tím umožňuje plně automatické měření.



Obrázek 1: Schéma měřicího pracoviště detekce defektů.

2.2 Aparatura makroskopické charakterizace

Hrubý odhad polohy defektní oblasti emitující záření na makroskopické úrovni je určen pomocí vysoce citlivé CCD kamery osazené zobrazovacím čipem KAF-3200ME s rozlišením 2184x1472 pixelů připojené k řídicímu počítači přes sériový port RS-232. Kamera je chlazená Peltierovým článkem pro zajištění minimalizace šumu na čipu. Reálně zachytilné spektrum použitého senzoru je v rozsahu 300 nm až 1100 nm. Měření musí být prováděno za ideálních podmínek v naprosté temnotě, protože záření emitované ze vzorku, který je připojen ke zdroji závěrného napětí má velmi malou intenzitu a přes okolní světlo by nebylo možné ho rozeznat (obrázek 2). Připojené napětí je generováno ze zdroje Agilent E3631A. Plochu celého vzorku snímá makro objektiv s ohniskovou vzdáleností 105 mm. Aby plocha vzorku vyplnila, co největší část snímku byla zvolena minimální ostřicí vzdálenost objektivu 41 cm.

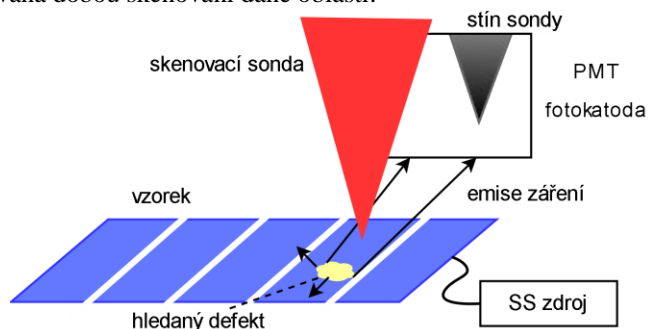


Obrázek 2: Schéma pracoviště makroskopické charakterizace.

2.3 Aparatura mikroskopické charakterizace

Přesná lokalizace defektní oblasti emitující záření v řádu mikrometrů je provedena mapovací metodou za použití skenovacího mikroskopu bez apertury [13]. Principem této metody je zachycení slabého emitovaného záření z potenciálního defektu pomocí fotokatody s fotonásobičem (PMT) a zároveň snímání

topologie povrchu v dané oblasti, viz obrázek 3, kde je pod mikroskopem umístěn solární článek polarizovaný v závěrném směru. Napětí zdroje je nastaveno nad prahovou hodnotu, kdy se začne emitovat záření ze zkoumané oblasti. Emitované záření z defektní oblasti se šíří všemi směry, nicméně jenom část záření je zachycená fotokatodou PMT. V případě že skenovací sonda je umístěna mezi defekt emitující záření a fotokatodu PMT, je ovlivněno množství záření dopadající na fotokatodu [14]. Emitované záření je změřeno v každém kroku trajektorie skenovací sondy, to ve výsledku vytvoří stínovou mapu defektní oblasti je vidět na obrázku 6. Fluktuace signálu je kompenzována dobou skenování dané oblasti.

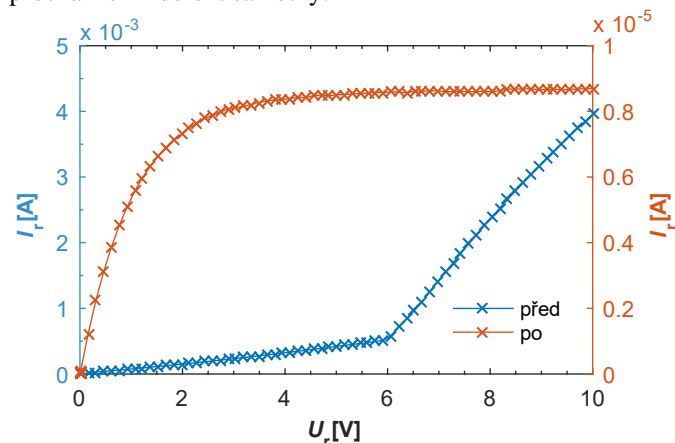


Obrázek 3: Princip metody mapování pomocí SNOM.

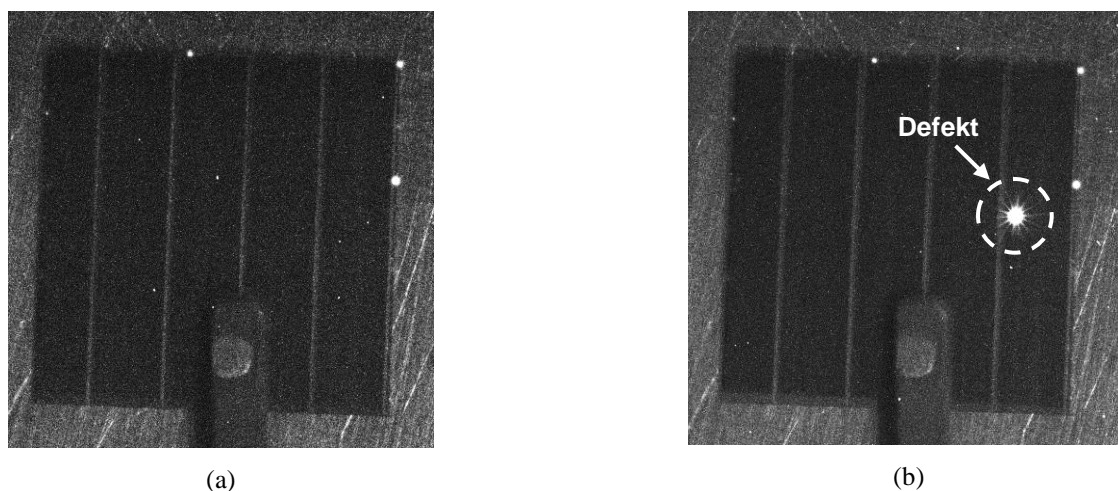
3 Výsledky

Metoda charakterizace a izolace povrchových defektů za pomoci výše zmíněných metod byla provedena na desítkách vzorků s obdobnými výsledky jako u dále popsaného vzorku.

Přítomnost defektu byla detekována změřením závěrné VA charakteristiky. Vzorek monokrystalického solárního článku byl měřen při závěrném napětí v rozsahu 0-15 V s proudovým omezením zdroje 10 mA. Na Obrázek 4 je na VA charakteristice před modifikací (modrý průběh) patrný průraz. Nad prahovou hodnotou napětí 6,1 V dochází k prudkému nárůstu proudu. Toto chování u daného typu vzorků je typické pro defekt, který se sám o sobě jeví jako otvor do substrátu [15], přičemž průměr toho defektu je v řádu jednotek mikrometrů. Tento typ defektu je zodpovědný za viditelnou emisi záření při připojení na dostatečně velké závěrné napětí, kdy podstatná část proudu prochází skrz defekt samotný.



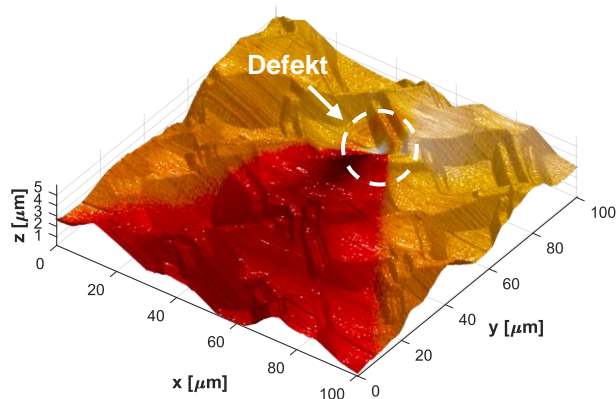
Obrázek 4: VA charakteristika v závěrném směru před a po odizolování defektu.



Obrázek 5: Snímek emise záření zkoumaného vzorku solárního článku připojeného na závěrné napětí zachycená pomocí CCD kamery (a) závěrné napětí $U_z = 5,8$ V, doba expozice $t = 300$ s, teplota $T = 298$ K, (b) závěrné napětí $U_z = 6,1$ V, doba expozice $t = 300$ s, teplota $T = 298$ K.

Prahová hodnota závěrného napětí, při které dochází k částečnému průrazu, odpovídajícím způsobem koresponduje s viditelnou emisí záření zachycenou při hrubé lokalizaci pomocí CCD kamery, viz obrázek 5b. Prahová hodnota závěrného napětí na zkoumaném vzorku, kdy začalo docházet emisí záření je 6,1 V, viz vyznačená oblast na obrázku 5b. Pokud byla hodnota závěrného napětí pod prahovou hodnotou, tak žádná emise záření z defektní oblasti neprobíhá – viz obrázek 5a.

Přesná poloha defektu i topografie okolní oblasti v řádu mikrometrů zkoumaného vzorku byla určena pomocí mapovací metody a je možné je vidět na obrázku 6, který je tvořen 3D topografií povrchu a stínové mapy defektu. Emise záření vzorku připojeného na závěrné napětí pochází z otvoru v povrchu a jeho intenzita strmě stoupá po překročení prahového napětí. Topografie zjištěná po zmapování oblasti poskytuje v podstatě informaci o poloze defektu pro pozdější lokalizaci pod SEM, protože připojení vzorku ke zdroji pod elektronovým mikroskopem je sice možné, ale lokalizace není tak jednoduchá jako v případě použití metody mapování pomocí SNOM. Snímek defektní oblasti je zobrazen na obrázku 7. Ve vyznačené oblasti je otvor, zkoumaný defekt, který má průměr přibližně 2 μm .

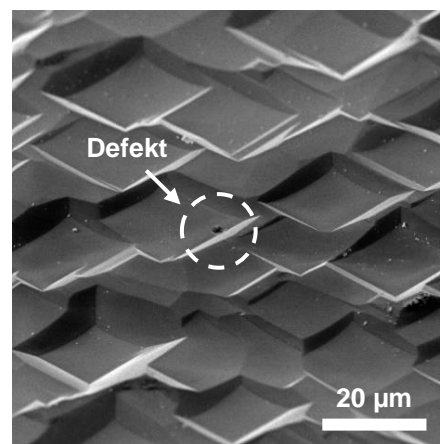


Obrázek 6: Stínová mapa vytvořená lokální emisí záření z defektu zkombinována s topografií povrchu defektní oblasti.

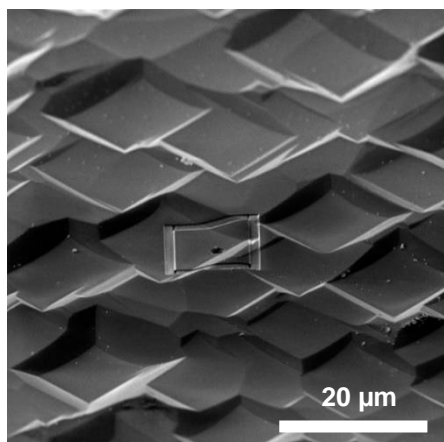
V rámci daného vzorku je možné nalézt i více obdobných útvarů, avšak ne všechny mají vliv na elektrické vlastnosti článku. Z tohoto důvodu je pro lokalizaci velice důležité použití technik využívajících emisí světla. Ani při mikroskopickém zkoumání defektu ve zpětně odražených elektronech (BSE) není viditelný dostatečný materiálový kontrast, který by umožnil přímou mikroskopickou lokalizaci defektu.

3.1 Odizolování defektu

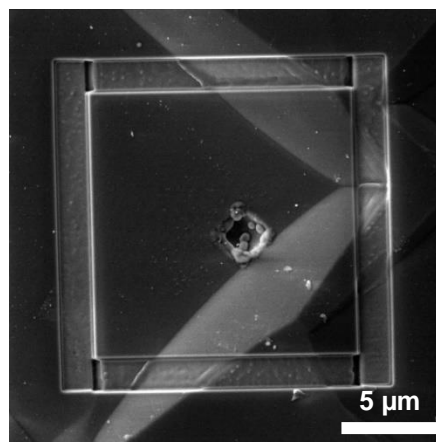
Kolem defektu, který způsoboval podstatný svodový proud, byla vytvořena 1 μm hluboká a 2 μm široká bariera. Tato bariera byla vytvořena odprašením materiálu ionty galia za pomoci FIB, který je součástí elektronového mikroskopu. Snímek vytvořené bariery kolem defektu je vidět na obrázku 8. Lokální průraz způsobený defektem je po zásahu eliminován, jak tomu napovídá i opakované měření VA charakteristiky na obrázku 4 (oranžový průběh), kde lze vidět, že průraz na závěrném prahovém napětí byl eliminován a solární článek se chová jako standardní pn přechod bez defektů připojený na závěrné napětí.



Obrázek 7: SEM defektní oblasti korespondující s topografií povrchu, urychlovací napětí $U_{HV} = 5$ kV, úhel náklonu 55°, detektor SE (sekundární elektrony).



(a)



(b)

Obrázek 8: (a) SEM odprášené oblasti kolem defektu (izolační bariéry), šířka bariéry 2 μm , hloubka 1 μm , urychlovací napětí $U_{\text{HV}} = 5 \text{ kV}$, úhel náklonu 55° (b) SEM izolační bariéry po přiblížení, urychlovací napětí $U_{\text{HV}} = 5 \text{ kV}$, bez náklonu.

4 Závěr

V tomto článku jsou prezentovány metody pro detekci a lokalizaci defektů emitujících viditelné záření v monokrystalických solárních článcích. Detekce defektu je realizována měřením závěrné VA charakteristiky. Měřením elektrických vlastností zkoumaného vzorku bylo zjištěno, že dochází při prahovém napětí 6,1 V k lokálnímu průrazu, jak je vidět z obrázku 4.

Experimentální nalezení polohy defektu je založeno na metodách makroskopické a mikroskopické charakterizace za pomoci vysoce citlivé CCD kamery, resp. modifikovaného SNOM bez apertury, kdy obě metody jsou nedestruktivního charakteru. CCD kamera je použita k přibližnému zaměření záření emitujícího místa defektu po připojení závěrného napětí na vzorek solárního článku. Modifikovaný SNOM kombinuje elektrické a optické měření, kdy fotocitlivá fotokatoda umožňuje vytvoření stínové mapy defektu emitujícího záření a dokáže určit polohu defektu s přesností více než jednotek mikrometrů.

Znalost jak stínové mapy, tak topografie povrchu umožňuje lokalizaci pod SEM + FIB a následné odstranění nebo odizolování defektu. Výsledky izolace defektu za pomoci iontového svazu jsou velmi slibné. Bez ohledu na to že, vytvořená bariéra je pouze 1 μm hluboká a 2 μm široká, tak elektrické vlastnosti solárního článku v závěrném směru byly zlepšeny – viz oranžový průběh na obrázku 4. Elektrické vlastnosti zkoumaného vzorku jsou v podstatě stejné jako u vzorku bez defektů. Proto se metoda izolace defektů jeví jako velmi nadějná pro zlepšení vlastností solárních článků.

Poděkování

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Vysokého učení technického, grant č. FEKT-S-17-4626. Tato podpora byla srdečně přijata.

Literatura

- [1] BREITENSTEIN, O., J. P. RAKOTONIAINA, M. H. AL RIFAI a M. WERNER. Shunt types in crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [online]. 2004, **12**(7), 529–538. ISSN 1099-159X. Dostupné z: doi:10.1002/pip.544
- [2] SOPORI, Bhushan. Silicon solar-cell processing for minimizing the influence of impurities and defects. *Journal of Electronic Materials*. 2002, **31**(10), 972–980.
- [3] LAUSCH, Dominik, Kai PETTER, Ronny BAKOWSKIE, Christian CZEKALLA, Jörg LENZNER, Holger VON WENCKSTERN a Marius GRUNDMANN. Identification of pre-breakdown mechanism of silicon solar cells at low reverse voltages. *Applied Physics Letters* [online]. 2010, **97**(7), 073506. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3480415
- [4] KRAY, Daniel, Sybille HOPMAN, Akos SPIEGEL, Bernold RICHERZHAGEN a Gerhard P. WILLEKE. Study on the edge isolation of industrial silicon solar cells with waterjet-guided laser. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2007, **91**(17), 1638–1644. ISSN 0927-0248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2007.05.028
- [5] REYNTJENS, Steve a Robert PUERS. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2001, **11**(4), 287. ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/11/4/301
- [6] COLINGE, J.-P. a C. A. COLINGE. *Physics of Semiconductor Devices*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2005. ISBN 978-0-387-28523-8.

- [7] BREITENSTEIN, O. Understanding the current-voltage characteristics of industrial crystalline silicon solar cells by considering inhomogeneous current distributions. *Opto-Electronics Review* [online]. 2013, **21**(3) [vid. 2017-07-24]. ISSN 1896-3757. Dostupné z: doi:10.2478/s11772-013-0095-5
- [8] IBRAHIM, A. Dark current - Voltage characteristics and lock-in thermography techniques as diagnostic tools for monocrystalline silicon solar cells. *International Journal of Renewable Energy Research*. 2011, **1**(3), 60–65.
- [9] CARSTENSEN, J., G. POPKIROV, J. BAHR a H. FÖLL. CELLO: an advanced LBIC measurement technique for solar cell local characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2003, **76**(4), Photovoltaics and photoactive materials - properties, technology and applications, 599–611. ISSN 0927-0248. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-0248(02)00270-2
- [10] FUYUKI, Takashi a Athapol KITIYANAN. Photographic diagnosis of crystalline silicon solar cells utilizing electroluminescence. *Applied Physics A* [online]. 2009, **96**(1), 189–196. ISSN 0947-8396, 1432-0630. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-008-4986-0
- [11] TOMÁNEK, P., P. ŠKARVADA, R. MACKŮ a L. GRMELA. Detection and Localization of Defects in Monocrystalline Silicon Solar Cell. *Advances in Optical Technologies* [online]. 2010, **2010**, 1–5. ISSN 1687-6393, 1687-6407. Dostupné z: doi:10.1155/2010/805325
- [12] NEWMAN, Roger. Visible light from a silicon p-n junction. *Physical Review*. 1955, **100**(2), 700.
- [13] GRMELA, Lubomír, Pavel ŠKARVADA, Pavel TOMÁNEK, Robert MACKŮ a Steve SMITH. Local investigation of thermal dependence of light emission from reverse-biased monocrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2012, **96**, 108–111. ISSN 0927-0248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2011.09.029
- [14] ŠKARVADA, Pavel, TOMÁNEK, Lubomír GRMELA a Steve J. SMITH. Microscale localization of low light emitting spots in reversed-biased silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. nedatováno, **94**, 2358–2361. ISSN 0927-0248.
- [15] ŠKARVADA, Pavel, Pavel TOMÁNEK, Pavel KOKTAVÝ, Robert MACKŮ, Jiří ŠICNER, Marek VONDRÁ, Dinara DALLAEVA, Steve SMITH a Lubomír GRMELA. A variety of microstructural defects in crystalline silicon solar cells. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **312**, 50–56. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.064