



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**Andrius Žutautas**

**SILICIO PADĖKLŲ NAUDOJAMŲ FOTO-ELEMENTŲ  
GAMYBOJE TYRIMAI**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Lekt. dr. Tomas Tamulevičius

**Konsultantas**

Julius Denafas, UAB „Soli Tek R&D“ direktorius

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS**

**SILICIO PADĖKLŲ NAUDOJAMŲ FOTO-ELEMENTŲ**  
**GAMYBOJE TYRIMAI**

Baigiamasis magistro projektas  
Taikomoji fizika (kodas 621F30005)

**Vadovas**

(parašas) lekt. dr. Tomas Tamulevičius

(data)

**Recenzentas**

(parašas) Doc. dr. Judita Puišo

(data)

**Projektą atliko**

(parašas) Andrius Žutautas

(data)

**KAUNAS, 2017**



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

Matematikos ir gamtos mokslų

---

(Fakultetas)

Andrius Žutautas

---

(Studento vardas, pavardė)

Taikomoji fizika, 621F30005

---

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Silicio padėklų naudojamų foto-elementų gamyboje tyrimai“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2017 m. birželio 8 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Andriaus Žutauto**, baigiamasis projektas tema „Silicio padėklų naudojamų foto-elementų gamyboje tyrimai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

## TURINYS

<b>PAVEIKSLĖLIŲ SAŖAŠAS.....</b>	<b>5</b>
<b>LENTELIŲ SAŖAŠAS .....</b>	<b>7</b>
<b>SANTRAUKA.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>9</b>
<b>SANTRUMPOS .....</b>	<b>10</b>
<b>ĮVADAS.....</b>	<b>11</b>
<b>1. LITERATŪROS ANALIZĖ .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 SAULĖS ELEMENTAI .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 POLIKRISTALINIS SILICIS SAULĖS ELEMENTAMS .....</b>	<b>14</b>
<b>1.3 FOTOLIUMINESCENCIJA .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 POLIKRISTALINIO SILICIO DEFEKTAI.....</b>	<b>18</b>
<b>1.5 FOTOLIUMINESCENCIJOS TAIKYMAS DEFEKTAMS APTIKTI .....</b>	<b>18</b>
<b>2. APARATŪRA IR DARBO METODAS .....</b>	<b>25</b>
<b>3. REZULTATAI .....</b>	<b>33</b>
<b>IŠVADOS .....</b>	<b>44</b>
<b>LITERATŪROS SAŖAŠAS.....</b>	<b>45</b>

## PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

<b>1.1 pav.</b> Saulės elemento principinė schema [11] .....	13
<b>1.2 pav.</b> Polikristalinio silicio elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektras [1] .....	14
<b>1.3 pav.</b> Silicio plokštelių gamybos grandinė [14] .....	15
<b>1.4 pav.</b> Fotoluminescencijos mechanizmas [15].....	17
<b>1.5 pav.</b> M. C. Schuberto ir kt. tirtu polikristalinio silicio plokštelės paviršinė fotoluminescencija [6].....	19
<b>1.6 pav.</b> F. Yano ir kt. tirtu polikristalinio silicio plokštelės paviršinė fotoluminescencija, skirtingais plokštelės apdirbimo etapais: a) po pjovimo nuo luito; b) tekstūrizavimas; c) emiterio difuzija; d) fosfatinio stiklo pašalinimas; e) antireflekcinio sluoksnio nusodinimas; f) paviršiaus metalizavimas [5] .....	20
<b>1.7 pav.</b> R. Kraino ir kt. tirtu polikristalinio silicio plokštelės paviršinė fotoluminisencija, skirtingais liuminisencijos žadinimo metodais: a) fotoluminisencija; b) elektroluminisencija; c) sub draustinės juostos elektroluminisencija (SBG elektroluminisencija) [3].....	21
<b>1.8 pav.</b> H. Sugimoto fotoluminescenciniai polikristalinio silicio tyrimai: a) plokštelės, panardintos į 5 % koncentracijos fluoro rūgšties tirpalą, fotoluminescencijos intensyvumo žemėlapis; b) plokštelės, apdirbtos 5 % koncentracijos fluoro rūgšties tirpalu, laikytos parą ore, fotoluminescencijos intensyvumo žemėlapis [20].....	22
<b>1.9 pav.</b> V. Pogueo ir kt. tirtų polikristalinio silicio fotoluminescenciniai tyrimai prieš (a, c) ir po (b, d) atkaitinimo: a) ir b) AIS fotoluminescencinio intensyvumo žemėlapis; c) ir d) regimosios šviesos fotoluminescencijos intensyvumo žemėlapis [21].....	23
<b>2.1 pav.</b> Vienos iš tirtų polikristalinio silicio plokštelių nuotrauka, su pažymėtomis tyrimo vietomis ir jas apibūdinančiais akronimais (dydis 156 x 156 mm).....	25
<b>2.2 pav.</b> Olympus optinio ir fluorescencijos mikroskopo sistema [22].....	26
<b>2.3 pav.</b> Olympus firmos optiniai filtrų kubai: a) U-MWU2; b) U-MWB2 [23] .....	26
<b>2.4 pav.</b> Principinė 4 zondų varžos matavimo schema.....	27
<b>2.5 pav.</b> 4 zondų varžos matuoklis .....	28
<b>2.6 pav.</b> SEM principinė schema [25] .....	30
<b>2.7 pav.</b> SEM ir EDS sistema .....	31
<b>3.1 pav.</b> Bandinio „norun“ labiausiai defektuota sritis (sritis DVD (žr. 2.1 pav.): a, b, c, d) (žymos ilgis 200 μm): a) šviesaus lauko fotografija; b) tamsaus lauko fotografija; c) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~7,6 %); d) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė .....	33

**3.2 pav.** Bandinio „norun“ mažiausiai defektuota sritis (sritis DVV (žr. 2.1 pav.): e, f, g, h) (žymos ilgis 200 μm): e) šviesaus lauko fotografija; f) tamsaus lauko fotografija; g) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~0,037 %); h) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė ..... 34

**3.3 pav.** Bandinio „run174“ labiausiai defektuota sritis (sritis KVKR (žr. 2.1 pav.): a, b, c, d) (žymos ilgis 200 μm): a) šviesaus lauko fotografija; b) tamsaus lauko fotografija; c) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~5,5 %); d) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė ..... 35

**3.4 pav.** Bandinio „run174“ mažiausiai defektuota sritis (sritis DAV (žr. 2.1 pav.): e, f, g, h) (žymos ilgis 200 μm): e) šviesaus lauko fotografija; f) tamsaus lauko fotografija; g) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~0,06 %); h) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė ..... 36

**3.5 pav.** Bandinio „run190“ labiausiai defektuota sritis (sritis KAKR (žr. 2.1 pav.): a, b, c, d) (žymos ilgis 200 μm): a) šviesaus lauko fotografija; b) tamsaus lauko fotografija; c) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~12,86 %); d) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė ..... 37

**3.6 pav.** Bandinio „run190“ mažiausiai defektuota sritis (sritis KVV (žr. 2.1 pav.): e, f, g, h) (žymos ilgis 200 μm): e) šviesaus lauko fotografija; f) tamsaus lauko fotografija; g) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~0,027 %); h) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė ..... 38

**3.7 pav.** Bandinio „norun“ paviršiniai tyrimai: a) šviesaus lauko fotografija (žymos ilgis 200 μm); b) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (žymos ilgis 200 μm); c) SEM mikrofotografija (žymos ilgis 300 μm); d) EDS analizės spektras; e) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusios anglies (C) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); f) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio deguonies (O) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm)..... 40

**3.8 pav.** Bandinio „run174“ paviršiniai tyrimai: a) šviesaus lauko fotografija (žymos ilgis 200 μm); b) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (žymos ilgis 200 μm); c) SEM mikrofotografija (žymos ilgis 300 μm); d) EDS analizės spektras; e) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusios anglies (C) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); f) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio deguonies (O) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); g) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio chloro (Cl) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm)..... 41

**3.9 pav.** Bandinio „run190“ paviršiniai tyrimai: a) šviesaus lauko fotografija (žymos ilgis 200 μm); b) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (žymos ilgis 200 μm); c) SEM mikrofotografija (žymos ilgis 300 μm); d) EDS analizės spektras; e) SEM mikrofotografijos

paviršiuje pasiskirsčiusios anglies (C) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); f) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio deguonies (O) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); g) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio chloro (Cl) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm).....	42
---	----

### **LENTELIŲ SĄRAŠAS**

1 lentelė. Santykiniai fotoluminescuojančių defektinių sričių dydžių ir išmatuotos paviršinės varžos duomenys .....	39
---	----

Žutautas, Andrius. Silicio padėklų naudojamų foto-elementų gamyboje tyrimai. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas lekt. dr. Tomas Tamulevičius; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: fiziniai mokslai, fizika.

Reikšminiai žodžiai: *saulės elementai, fotoluminescencija, polikristalinis silicis.*

Kaunas, 2017. 46 p.

## **SANTRAUKA**

Pastaraisiais metais stebimas saulės elementų paklausos ir rinkos augimo bumas. Atsiradus didesniai pigių ir kokybiškų saulės elementų poreikiui, vis daugiau ir daugiau lėšų yra skiriama fotovoltinių prietaisų gamybos tobulinimui. Didelę saulės elementų kainos dalį sudaro silicio plokštelės, todėl šiame darbe didžiausias dėmesys buvo skiriamas jų kokybės įvertinimui naudojantis fotoluminescencijos reiškiniu. Buvo tiriamos skirtingai rūgštiniame tirpale paveiktos polikristalinio silicio plokštelės, kurios yra naudojamos saulės elementų gamybos technologiniame cikle. Fotoluminescenciniai tyrimai parodė, kad, naudojant senesnius tirpalus, plokštelių paviršiuje atsiranda daugiau priemaišinių zonų ar kristalografinių defektų. Kartu naudojant skenuojamąją elektroninę mikroskopiją (SEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopiją (EDS), buvo nustatyta, kad senstant tirpalams paviršinės dalelės, kurios fotoluminescencinės analizės metu skleidžia šviesą, gali būti anglies (C), deguonies (O) bei chloro (Cl) adsorbcinės priemaišos. Tokios priemaišos daro gana didelę įtaką gaminamų saulės elementų efektyvumo degradavimui.



Žutautas, Andrius. Investigation Of Silicon Wafers Used In Photo-voltaic Manufacturing: *Master's* thesis in applied physics / supervisor lect. dr. Tomas Tamulevičius. The Faculty of Mathematics and nature sciences, Kaunas University of Technology.

Research area and field: physical sciences, physics.

Key words: *solar cells, photoluminescence, polycrystalline silicon.*

Kaunas, 2017. 46 p.

## **SUMMARY**

In recent years there was an exploding rise in solar cell demand and manufacturing. The need for cheaper and more effective photovoltaic devices has led to a rise of increased funding for the development of these technologies. Polycrystalline silicon substrates have a major part in solar cell manufacturing and makes up more than 90 % of the market, also production of polycrystalline silicon wafers are the most expensive process in the photovoltaic manufacturing. This work circles around the concerns of silicon wafer quality. Photoluminescence imaging was used for wafer analysis. The object of this research was to compare polycrystalline silicon wafers processed in different age acidic solutions. It was shown that older solutions tend to leave more adsorbed impurities and crystallographic deformations. Adsorbed impurities were described using scanning electron microscopy and x-ray energy dispersion spectroscopy. The absorbed photoluminescent impurities were shown to be high quantities of carbon, oxygen and chloride

## **SANTRUMPOS**

**EDS** – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija;

**SEM** – skenuojamoji elektroninė mikroskopija;

**AIS** – artimoji infraraudonoji spinduliuotė.

## IVADAS

Saulės energija yra nemokamas ir didžiojoje pasaulio dalyje gausus energijos šaltinis, kuris yra 10000 kartų didesnis nei dabartinis viso pasaulio energijos poreikis [1]. Tūkstantmečio pradžioje fotovoltinių prietaisų rinka patyrė sprogstamą augimą (bumą). Didelę įtaką šio bumo atsiradimui turėjo įvairių valstybių programos: Vokietijos 100 tūkstančių stogų programa, Japonijos 75 tūkstančių stogų programa bei Jungtinių Amerikos Valstijų iniciuota milijono stogų programa. Tokios programos verčia kitas pasaulio valstybes sekti jų pavyzdžiu, organizuojant panašias programas [2]. Kadangi pastaraisiais dešimtmečiais buvo sukurta nemažai naujų technologijų, šios energijos vertimui elektros energija, tikimasi, kad ateityje tai taps dar plačiau naudojamu energijos šaltiniu. Nors pastaruoju metu fotovoltinių prietaisų industrija pasistūmėjo gana toli, tačiau atsiperkančių, didelio naudingumo saulės elementų gamyba yra pakankamai komplikauta užduotis, todėl tik maža dalis, apie ~1 %, sunaudojamos energijos yra gaunama iš saulės [1].

Pagrindinė medžiaga, naudojama saulės elementų gamyboje, yra polikristalinis silicis (Si). Tokio tipo silicio plokštelės turi gana daug įvairių kristalografinių defektų [3, 4]: dislokacijų sankaupos (klasteriai), didelę dalį plokštelių sudaro tarpkristalinės ribos, būna gana daug įvairių metalų, anglies ir deguonies priemaišų. Kristalografiniai defektai, kurie gana stipriai mažina krūvininkų difuzijos nuotolį, gali būti gana efektyviai mažinami geterinimo (*angl. gettering*) ar atkaitinimo procesais, tačiau to nepakanka pašalinti visus defektus [3].

Pastaraisiais metais buvo sukurtas greitas, nekontaktinis polikristalinio silicio ir saulės elementų paviršiaus apibūdinimo būdas – fotoluminescencija [3-6]. Apšvietus medžiagą tam tikra elektromagnetine spinduliuote (šiuo atveju artima ultravioletine šviesa arba regimąja šviesa) sukuriama elektronų – skylių poros (pertekliniai krūvininkai), kurios rekombinuodamos išspinduliuoja mažesnės energijos elektromagnetinius spindulius (regimosios šviesos fotonus) [5]. Pastarieji fiksuojami mikroskopu arba fotokamera. Tokių krūvininkų susidarymas suaktyvėja įvairiose defektinėse srityse [7]. Kadangi metodas yra nedestrukcinis ir nereikia kontakto su tiriamu paviršiumi, jis gali būti naudojamas visose silicio plokštelių gamybos stadijose, nuo pradinių medžiagos luitų iki suformuotų plonų polikristalinio silicio plokštelių kokybės vertinimo [3-8].

Atsižvelgiant į vis augančią saulės elementų rinką bei vis didėjančius kokybės ir mažėjančios kainos reikalavimus, šiam darbui buvo išsikeltas toks tikslas ir uždaviniai:

**Tikslas:** atlikti skirtingo senumo rūgštiniais tirpalais apdirbtų polikristalinio silicio plokštelių, naudojamų saulės elementų gamyboje, paviršinių defektų tyrimus.

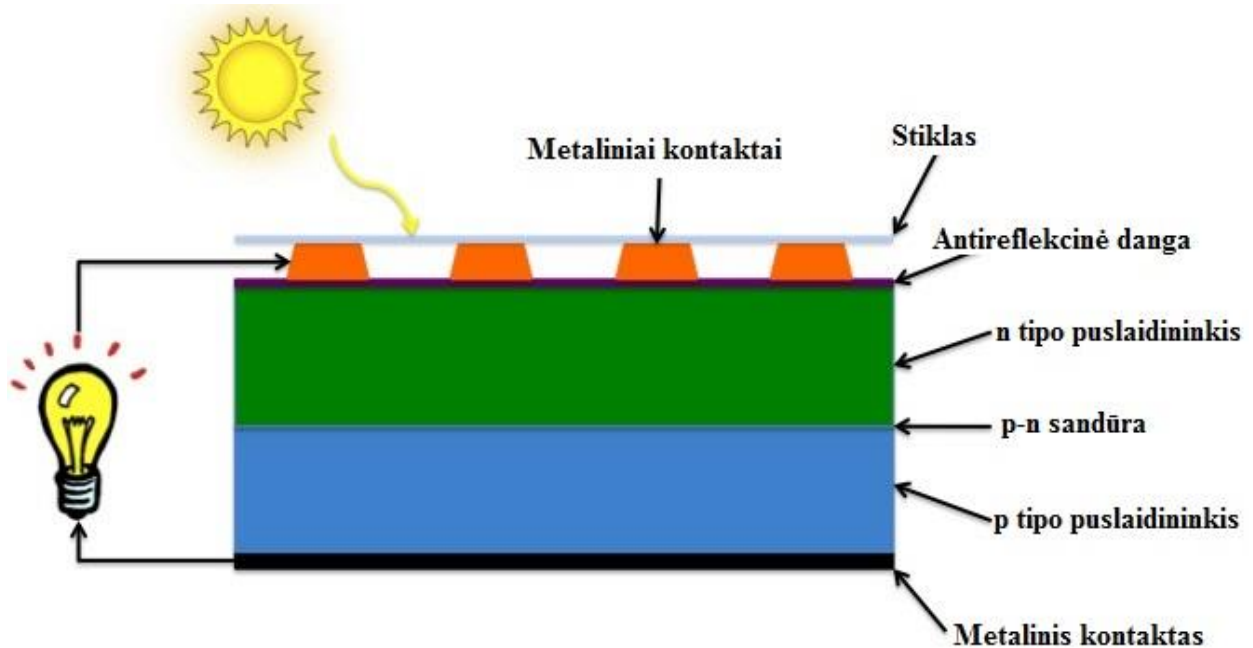
**Uždaviniai:**

- atlikti polikristalinio silicio plokštelių optinius, fotoluminescencinius, skenuojamosios elektroninės mikroskopijos tyrimus ir paviršinės varžos matavimus;
- atlikti polikristalinio silicio plokštelių rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopiją ir sudaryti elementinės sudėties žemėlapius;
- nustatyti ryšį tarp polikristalinio silicio plokštelių fotoluminescencinių tyrimų ir paviršinės varžos matavimų;
- nustatyti ryšį tarp polikristalinio silicio plokštelių optinių, fotoluminescencinių, skenuojamosios elektroninės mikroskopijos tyrimų ir paviršinės elementinės sudėties žemėlapių.

# 1. LITERATŪROS ANALIZĖ

## 1.1 SAULĖS ELEMENTAI

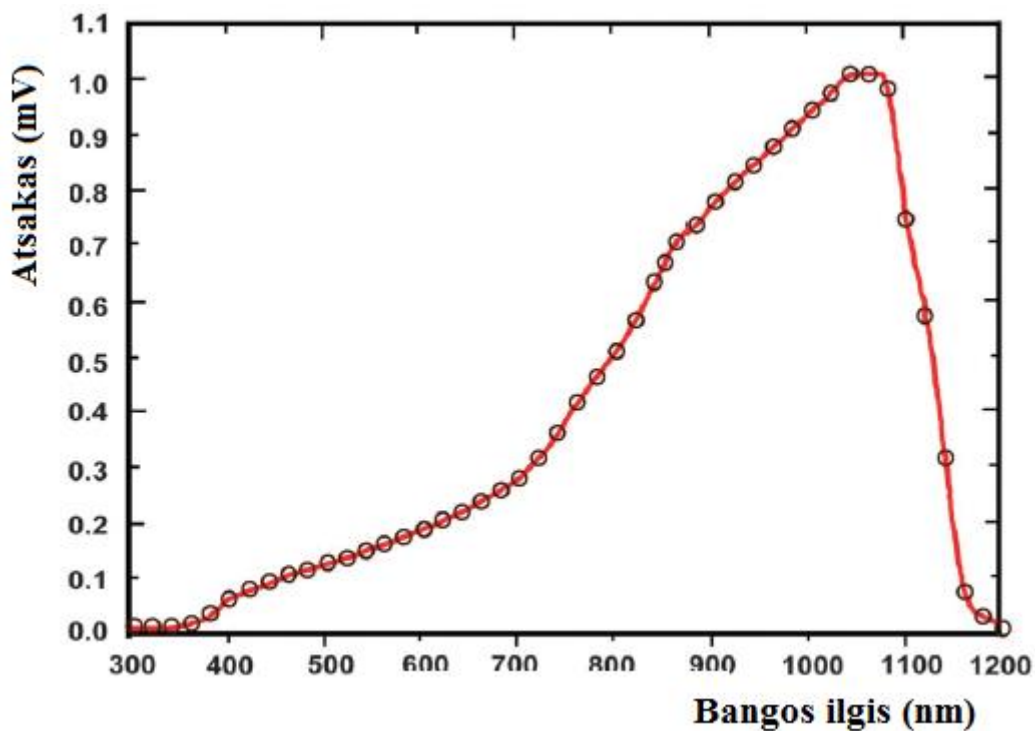
Saulės elementai (kolektoriai, fotovoltinės celės) yra prietaisai, kurie tiesiogiai verčia saulės šviesos energiją (gali būti dirbtinis šviesos šaltinis) į elektros energiją dėl fotovoltinio efekto (medžiagos savybė sukurti krūvį sugeriant šviesos fotonus). Dažniausiai saulės elementai gaminami iš saulės energiją sugeriančių ir puslaidininkinėmis savybėmis pasižyminčių medžiagų. Į saulės elemento paviršių kritusios šviesos fotonai aktyvuoja elektronus, kurie pereina į didesnės energijos būseną. Pastarieji elektronai, esantys saulės elemente, sukuria elektros krūvį. Gaminant saulės elementus puslaidininkinės medžiagos yra legiruojamos kitomis medžiagomis. Priklausomai nuo legiruojančios medžiagos puslaidininkyje atsiranda teigiamų (p tipo, sudaromos skylės) arba neigiamų (n tipo, sudaromi elektronai) krūvio pernešėjų perteklius. Sujungus du skirtingus (p ir n tipo) puslaidininkius gaunama p-n sandūra. Sudarius tokią sandūrą ir prijungus kontaktus prie skirtingų plokštelių, gaunama elektros energija (elektrovara) (žr. 1.1 pav.) [1].



1.1 pav. Saulės elemento principinė schema [11]

Žinoma, svarbiausias fotovoltinių prietaisų parametras yra sugeriamos ir verčiamos naudinga (elektros) energija santykis. Tradiciniuose saulės elementuose, kuriuose yra vienintelė p-n sandūra, naudojamo puslaidininkio draustinės juostos plotis nurodo fundamentalią energijos vertimo naudingumo koeficiento ribą [1, 9]. Kadangi apie ~90 % saulės elementų gaminama naudojant kristalinio, polikristalinio arba amorfinio silicio (Si) plokšteles, tai nurodo gana aiškias maksimalias gaunamos naudingos energijos vertės lubas (apie ~25 %) [10].

Silicio pagrindu pagaminti saulės elementai turi gana siaurą aukšto naudingumo spektrinį ruožą (950 – 1100 nm), o mažesnio bangos ilgio spektro dalyje rodo labai žemą atsako lygį (žr. 1.2 pav.). Todėl pastaraisiais metais buvo pradėtos naudoti įvairios dangos, kurios kvantiniais arba liuminescencijos procesais verčia didelės energijos fotonus (dažniausiai ultravioletinės šviesos, ~300 nm) mažesnės energijos fotonais (artimojo infraraudonosios šviesos diapozono, ~1000 nm) [9, 12].



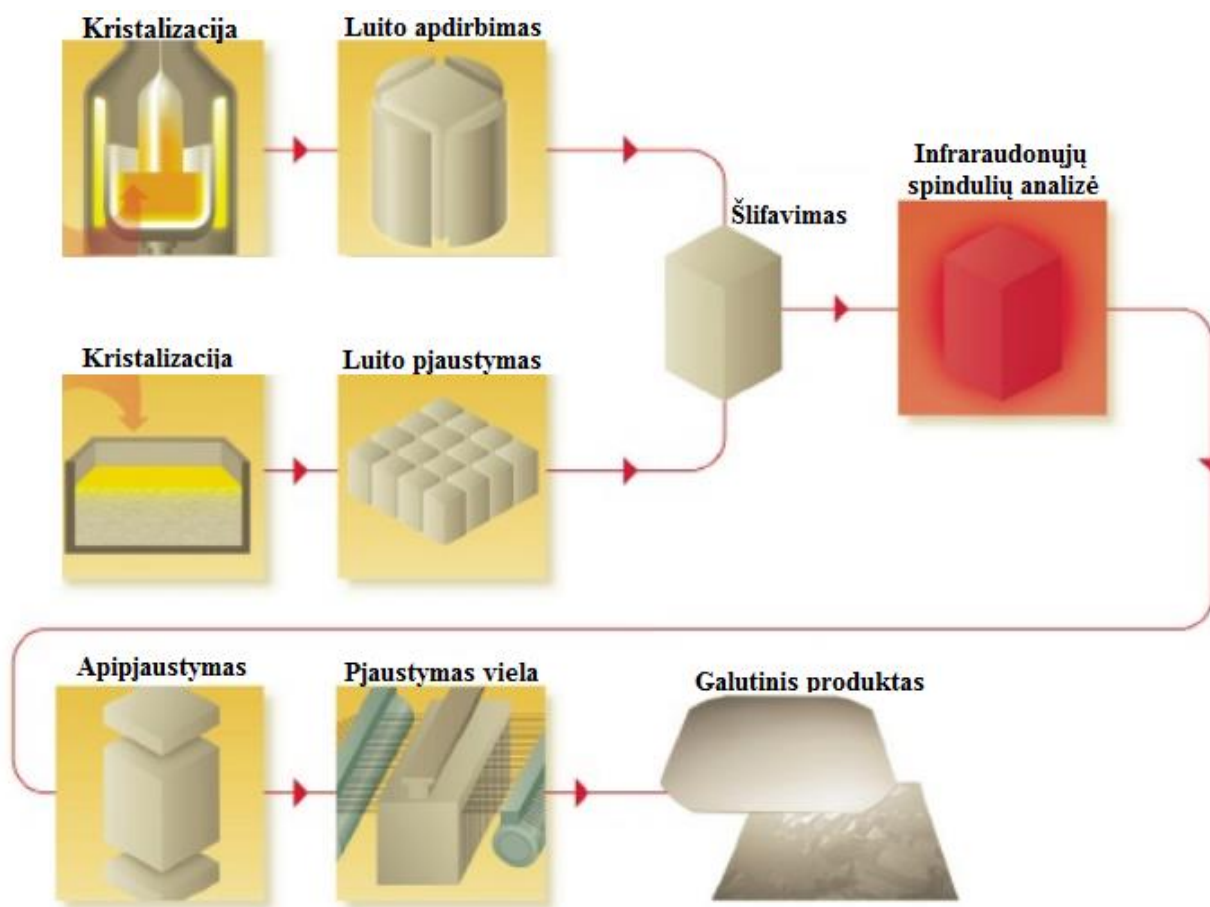
1.2 pav. Polikristalinio silicio elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektras [1]

## 1.2 POLIKRISTALINIS SILICIS SAULĖS ELEMENTAMS

Polikristalinis silicis (Si) yra tam tikra didelio grynumo kristalinio silicio atmaina, plačiai naudojama saulės elementų ir elektronikos prietaisų industrijose. Silicio pagrindu gaminamų saulės elementų rinka viršija 90%, taip demonstruodama didžiulį šios medžiagos potencialą. Tokia monopolija susidarė neveltui – silicio pagrindu gaminami saulės elementai pasižymi maža kaina, stabilumu bei patikimumu. Didelę saulės elementų kainos dalį (apie ~40 %) sudaro silicio plokštelių gamyba, kurių kokybė tiesiogiai lemia būsimų saulės elementų efektyvumą. Tai parodo, kad šios technologijos kainos mažėjimui reikalinga vis tobulesnė gamybos (nuo silicio luitų auginimo iki saulės kolektorių) grandinė [2].

Polikristalinis silicis gaunamas iš aukšto grynumo silicio, remiantis Bridgmano procesu. Gryno silicio granulės ištirpdomos ir supilamas į kubinę formą. Formuojamas silicio luitas pradeda lėtai (dėl susidariusio temperatūrų skirtumo) kristalizuotis. Toks procesas yra vadinamas tiesiogine kristalizacija. Yra įvairių šio proceso atmainų. Kiekviena jų turi tam tikrus trūkumus bei

privalumus. Užauginti polikristalinio silicio luitai yra pjaustomi vieliniais pjūklais į plonas plokšteles, kurios vėliau naudojamos saulės elementų, kitų fotovoltinių ar elektronikos prietaisų gamyboje (žr. 1.3 pav.) [2, 13, 14].



1.3 pav. Silicio plokštelių gamybos grandinė [14]

Vis kylantis reikalavimas mažinti kiekvienos išgaunamos kilovatvalandės kainą verčia tobulinti gaminamų saulės elementų efektyvumą, nedidinant kainos ir išlaikant pakankamai gerą kokybę. Būtinybė pagerinti silicio plokštelių pagrindu pagamintų saulės elementų kokybę, mažinant jų kainą, verčia toliau tobulinti tiek silicio auginimo technologijas, tiek pačio elemento gamybą [2, 14]. Sunku tiksliai įvertinti, kokie užauginto silicio plokštelių parametrai lemia pagaminto saulės elemento efektyvumą, tačiau pastebėta, kad, mažinant dislokacijų ar kitų kristalografinių defektų bei priemaišų kiekį, naudingos energijos kiekis kyla. Kadangi ryšys tarp polikristalinio silicio plokštelių charakteristikų ir suformuoto saulės elemento nėra visiškai aiškus, yra nustatytos plokštelių kokybės gairės. Vadovaujantis šiomis gairėmis, yra nustatomas priemaišų (deguonies, anglies, įvairių metalų) kiekis bei kristalinės struktūros, kurios suteiktų galimybę tobulinti jau esamas ar naujai diegiamas technologijas [2].

Nuo polikristalinio silicio plokštelių kokybės stipriai priklauso gaminamų saulės elementų efektyvumas [2, 13]. Gana nemažai darbų yra skirtų polikristalinio silicio luitų gamybos technologijos tobulinimui. Žinant, kad pagrindiniai aspektai, didinantys polikristalinio silicio

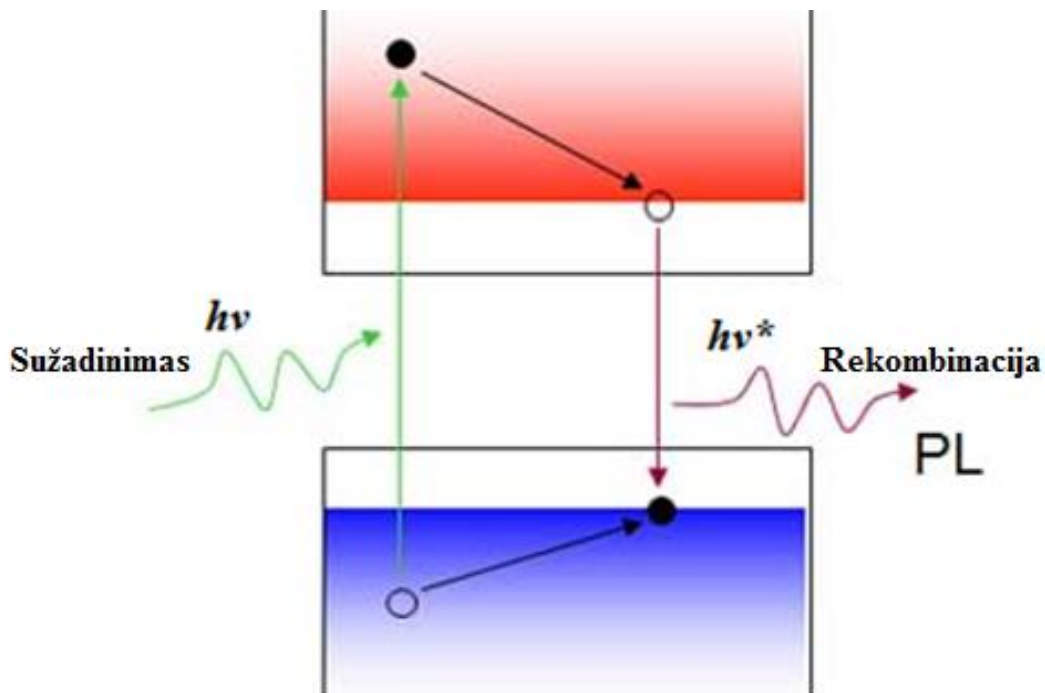
pagrindu pagamintų saulės elementų kokybės degradaciją, yra tarpkristalitinės ribos, įvairios priemaišos ir nukrypimai nuo tobulo kristalinės gardelės struktūros, todėl pastaraisiais metais buvo išvystyta polikristalinio silicio luitų gamybos technologija, kurios metu kontroliuojamas kristalitų dydis. Tai pasiekama žingsniuotai (laiptuotai) keičiant kietėjimo proceso greitį. Ši technologija vadinama daugiažingsniu kietėjimo kontrolės metodu arba trumpai MUST (*angl. Multi-Stage Solidification Control*) [13].

Auginant polikristalinio silicio luitus standartiniu procesu (Bridgmano), pradinėje luito augimo (kietėjimo/kristalizacijos) stadijoje susidaro maži kristalitai, o toliau, didėjant luitui, kristalitų dydžiai pradeda palaipsniui didėti [2, 13]. Naudojant MUST technologiją, pradinėje augimo stadijoje sudaromos greito kietėjimo sąlygos, nors tai mažina kristalitus, tačiau pagreitina jų augimą ir kokybę horizontalia luito augimo kryptimi. Antroje, vidutinio kietėjimo greičio sąlygų, stadijoje yra išlaikomas vienodo dydžio kristalitų augimas. Norint gauti aukštos kokybės (mažai priemaišų ir kitų defektų) polikristalinio silicio luitą būtina naudoti kuo grynesnę silicį. Tolimesniam auginamo kristalo kokybės gerinimui patartina užpildyti kameros tūrį, kuriame vyksta kristalizacija, inertinėmis dujomis (dažniausiai naudojamas argonas) [13].

### **1.3 FOTOLIUMINESCENCIJA**

Fizikai, chemikai ir biologai teigia, kad šviesos sukelti procesai įvairių sistemų, medžiagų tyrimams yra labai naudingi dėl gaunamos didelės apimties informacijos [4]. Kai puslaidininkines medžiagas apšviečiant tam tikra spinduliuote (elektronų, fotonų ar kita) sudaroma elektrono – skylės pora arba medžiagoje sukuriama pertekliniai krūvininkai, galima teigti, kad medžiaga pereina į sužadintą būseną (didesnės energijos būseną) [4, 8]. Kadangi atomams ir kitoms dalelėms energetiškai patogiau turėti pilnai užpildytus elektroninio debesėlio sluoksnius, todėl į skyles sugrįžta elektronai, o grįžus šiems krūvininkams į savo žemesnę energetinę būseną, gali būti išspinduliuojami fotonai. Toks procesas vyksta daugelyje puslaidininkų, ypač su aiškiai išreikšta draustine juosta. Šis regimosios šviesos spinduliavimo reiškinys vadinamas liuminescencija. Liuminescenciją pagal naudojamą žadinančią apšvitą galima suskirstyti į kelias grupes: jei krūvininkai sukuriama (sužadina) sugeriant regimosios šviesos fotonus, tai gauta regimosios šviesos spinduliuotė, dėl krūvininkų rekombinacijos (sugrįžimas į žemesnės energijos būseną) vadinama fotoluminescencija; jei krūvininkai generuojami bombarduojant (apšaudant) medžiagą didelės energijos elektronais, toks rekombinacijos mechanizmas vadinamas katodo liuminescencija; tačiau jei gaunama medžiagos liuminescencija prijungus prie jos įtampą, toks mechanizmas vadinamas elektroluminescencija. Darbe naudojamas tik fotoluminescencijos reiškinys [4].





1.4 pav. Fotoluminescencijos mechanizmas [15]

Fotoluminescencija – tai reiškinys, kurio metu medžiagos atomas sugeria regimosios šviesos kvantą (tampa sužadintu), o vėliau išspinduliuoja mažesnės energijos regimosios šviesos kvantą, sugrįždamas (rekombinuodamas) į normalią energetinę būseną (mažiausios energijos). Fotoluminescencija gali būti sukelta įvairių skirtingų faktorių: defektinių sričių, priemaišinių zonų, padidėjusio įtempio zonų, tarpkristalinių ribų ir kitų netikslumų kristalografinėje gardelėje [16].

1.4 pav. matoma energetinių lygmenų schema, naudojama fotoluminescencijos aiškinimui. Sistema, emituojanti fotonus, optinio sužadavimo proceso metu yra pakeliama iš nesužadintos (mėlyna zona) į sužadintą būseną (raudona zona). Vėliau sistema grįžta į pradinę energetinę būseną (rekombinuoja), emituodama regimąją šviesą. Laikas  $t$ , kurį sistema užtruko prieš rekombinavimą, vadinamas sužadintosios būsenos gyvavimo trukme.  $t$  apibūdina tiesioginę laiko trukmę nuo žadinančios spinduliuotės sugėrimo iki liuminescencijos švytėjimo atsiradimo. Esant stabiliam sužadavimo mechanizmui, puslaidininkinėse medžiagose elektronų – skylių porų rekombinacija įgyja pusiausvyrą (sužadinių ir rekombinacijų skaičius tampa vienodi) ir vienam absorbuotam fotonui tenka vienas emituotas fotonas. Toks procesas vadinamas tiesiogine rekombinacija. Tokios rekombinacijos tipas yra gana greitas procesas ir jos gyvavimo trukmė  $t$  siekia  $10^{-8}$  sekundės ar net mažiau. Todėl panaikinus išorinę žadinančią spinduliuotę, liuminescencija pranyksta po gyvavimo trukmės  $t$  laiko tarpo. Būtent šis liekamasis procesas vadinamas fluorescencija [6].

Puslaidininkinėse medžiagose anihiliuojant elektrono – skylės porai, kaip buvo anksčiau minėta, išspinduliuojama perteklinė šios poros energija. Šis procesas ir yra vadinamas

rekombinacija. Tačiau ne visais atvejais rekombinuojant krūvininkams yra išspinduliuojamas fotonas. Yra du peteklinių krūvininkų rekombinacijos tipai: neradiacinis rekombinacijos procesas, kurio metu nėra išspinduliuojami fotonai, o perteklinė rekombinacijos energija yra atiduodama fononų pavidalu gardelei, tai sukelia medžiagos kaitimą ir, žinoma, radiacinė rekombinacija, kai perteklinė krūvininko energija išspinduliuojama fotono pavidalu [6, 16].

#### **1.4 POLIKRISTALINIO SILICIO DEFEKTAI**

Polikristalinis silicis plačiai naudojamas saulės elementų gamyboje. Aukšto grynumo silicio luitai auginami tiesioginiu kristalizavimu iš tiglio. Tokio tipo silicis saulės elementų gamyboje naudojamas dėl palyginti mažos kainos, tačiau polikristaliniame silicyje gausu defektų: daug tarpkristalinių ribų, dislokacijų, atominių priemaišų ir įvairių nuosėdų. Lyginant su monokristaliniu siliciu, kurio kaina yra daug didesnė, polikristalinis silicis turi gana didelį struktūrinių defektų tankį [16]. Įvairių metalų (pavyzdžiui, geležies) priemaišos, esančios silicio pagrindu gamintuose saulės elementuose, prisideda prie elektrinės rekombinacijos fotovoltiniuose prietaisuose bei įvairių kristalografinių defektų atsiradimo. Kadangi įvairios priemaišos turi įtakos elektrinei rekombinacijai, todėl tokie defektai gana stipriai sumažina fotovoltinių prietaisų efektyvumą [17]. Šiais laikais polikristalinio silicio pagrindu gaminami saulės elementai 1–2 % prasčiau verčia saulės energiją į elektrą nei tokio pat tipo saulės elementai, gaminami monokristalinio silicio pagrindu. Šiuolaikinis polikristalinio silicio pagrindu gaminamų saulės elementų našumas siekia kiek daugiau nei ~ 20 %, tačiau tai pasiekta tik laboratorinėmis sąlygomis ir labai mažuose plotuose ~ 1 cm<sup>2</sup> [18].

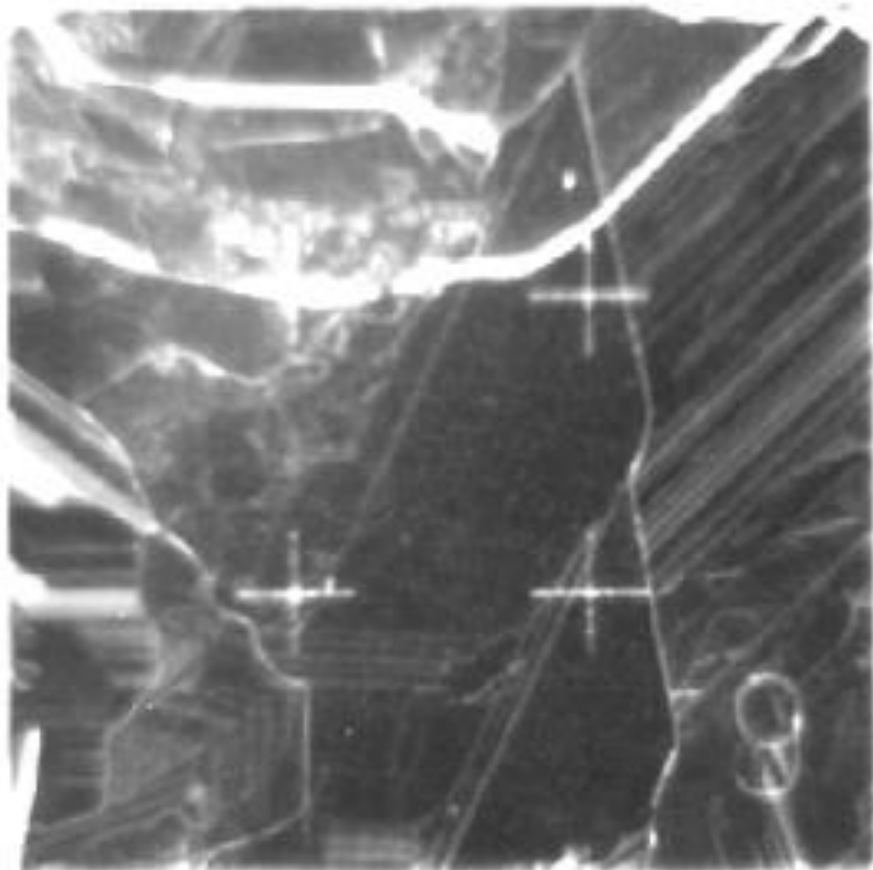
Tarpkristalinėse ribose pasiekama didesnė krūvininkų kiekybinė rekombinacija, tačiau tarpkristalinių ribų erdvinis tankis yra kur kas mažesnis nei kitų tipų dislokacijų. Taip pat tarpkristalinės ribos padeda sukurti įvairias dislokacijas silicio kristalituose. Tai atsitinka dėl kristalo savybės noro mažinti paviršinį įtempį, kuris yra kur kas didesnis tarpkristalinėse erdmėse, jei ten yra įvairių priemaišų. Atliekant tyrimus, buvo pastebėta, kad kontroliuojant mikrokristalinių defektų ir tarpkristalinių ribų pasiskirstymą bei tankį, polikristalinio silicio plokštelėje galima padidinti saulės elemento našumą. Tokiais mechanizmais ne tik mažinamas defektų kiekis, bet keičiamas jų koherentiškumas bei orientacija. Visi šie defektai duoda gana didelį kristalų anizotropiškumą, o tai gana stipriai lemia energetinių lygmenų iškreipimą [16].

#### **1.5 FOTOLIUMINESCENCIJOS TAIKYMAS DEFEKTAMS APTIKTI**

Kaip buvo anksčiau minėta, įvairioms defektinėms sritims fotovoltiniuose elementuose aptikti galima naudoti fotoluminescenciją, katodoluminescenciją bei elektroluminescenciją [19]. Tačiau dvi pastarosios technikos yra kur kas sunkiau pritaikomos pramonėje dėl skenavimo

proceso ilgumo. Beje, katodoluminescencija paprastai sugeneruojama tik naudojantis skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu, todėl procesas tampa gana komplikotas, brangus ir užtrunka pakankamai ilgai, nes tokia metodika reikalauja geros vakuuminės technikos bei, žinoma, pačio mikroskopo (SEM). Taip pat dažnai tiriami plotai yra kur kas didesni nei gali būti tiriami SEM bei dažniausiai skiriamoji geba nėra reikalinga didesnė nei  $50 \mu\text{m}$ . Viską sudėjus, gaunama, kad fotoluminescencija yra greičiausias, pigiausias ir pakankamai tikslus metodas defektams nustatyti [6].

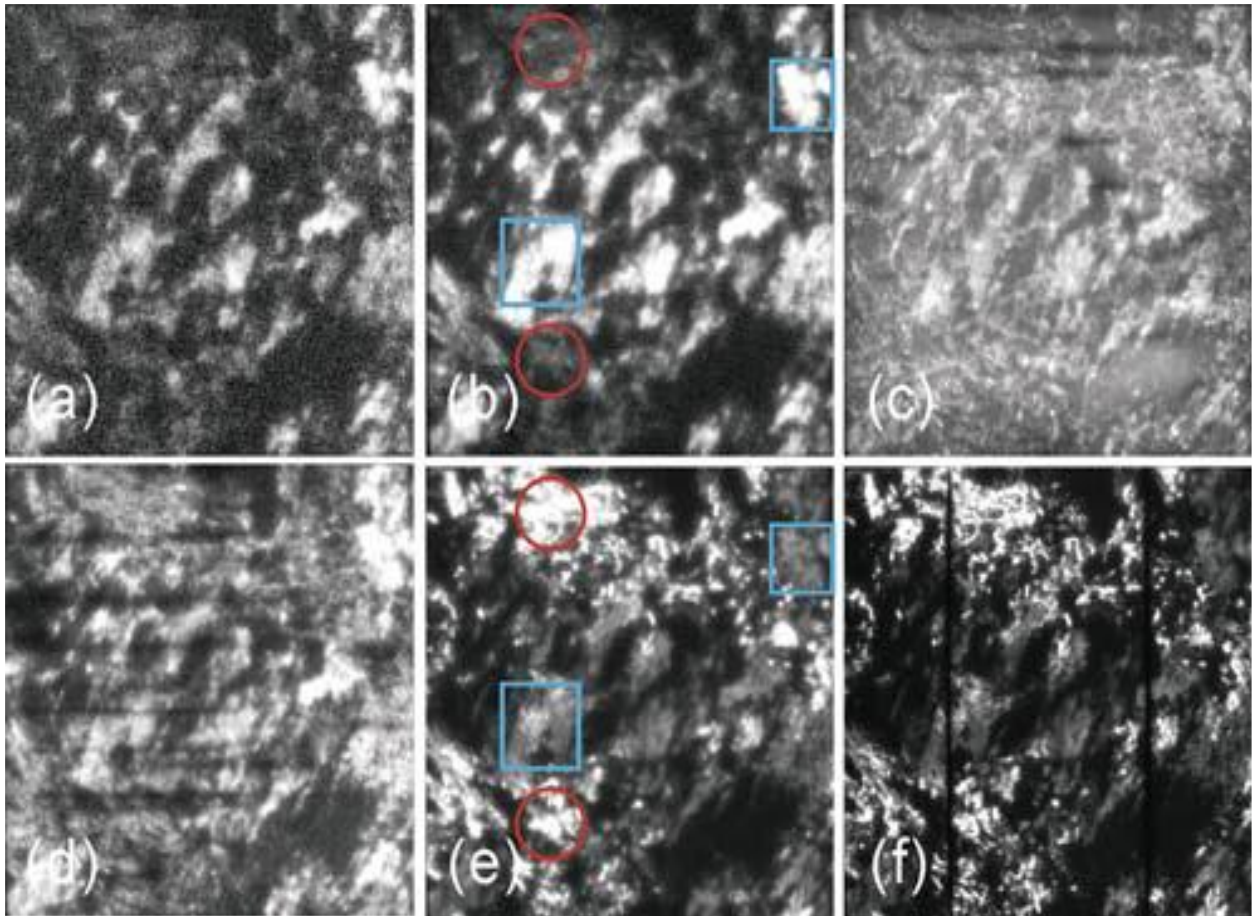
Fotoluminescencijos taikymą polikristalinio silicio plokštelių defektų apibūdinimui parodė M. C. Schubertas ir kt. [6]. Jų naudojamose sistemoje, *InGaAs* kamera, buvo matuojama sužadinta artimosios infraraudonosios šviesos spinduliuotė ( $\sim 1465 \text{ nm}$ ). 1.5 pav. matomos intensyviai liuminesuojančios defektinės sritys. Galima gana nesunkiai išskirti tarpkristalines ribas, įvairias dislokacijas bei mikrotrūkimus (labai ryškiai liuminesuojančios linijos). Didelės defektų koncentracijos sritis stebima 1.5 pav. kairėje viršutinėje dalyje, kartu su mikrotrūkimais, kurie nebūtų aptikti naudojant optinę mikroskopiją [6].



**1.5 pav.** M. C. Schuberto ir kt. tirto polikristalinio silicio plokštelės paviršinė fotoluminescencija [6]

F. Yano su komanda [5] tyrė polikristalinio silicio plokštelių fotoluminescenciją skirtingo apdirbimo procesų metu. 1.6 pav. matyti, kad fotoluminescencinis „raštas“ išlieka nepakitęs nuo apdirbimo pradžios iki pabaigos (apdirbimo etapai parodyti 1.6 pav. a–f), tačiau pirmųjų dviejų etapų fotoluminescencijos intensyvumai yra palyginti silpni dėl paviršinės rekombinacijos. Po 3-

iojo ir 4-ojo etapų matomas gana stiprus liuminescencijos suintensyvėjimas, todėl stebimas geresnis kontrastas, tačiau geriausias kontrastas gaunamas atlikus 5-ą ir 6-ą etapus. Kiekvieno proceso metu gana stipriai pakinta individualių defektinių sričių liuminescenciniai intensyvumai. Pastarasis reiškinys puikiai matomas 1.6 pav. b ir e nuotraukų srityse, pažymėtose raudonais apskritimais (stebimas defektinės liuminisencijos sustiprėjimas). Tose pačiose nuotraukose atsiranda zonos, pažymėtos mėlynais kvadratais, kur dominuoja atvirkštinis reiškinys (defektinė liuminisencija susilpnėja tolimesniame apdirbime). Tokiems procesams tikslaus paaiškinimo nėra, tačiau manoma, kad tokie pakitimai atsiranda dėl pakintančio defektų tankio [5].

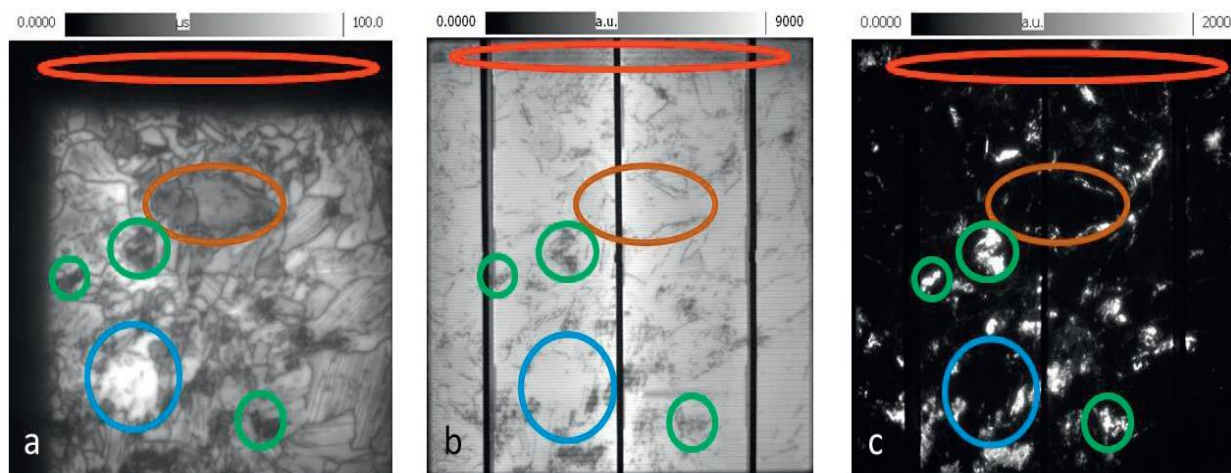


**1.6 pav.** F. Yano ir kt. tirtu polikristalinio silicio plokštelės paviršinė fotoluminescencija, skirtingais plokštelės apdirbimo etapais: a) po pjovimo nuo luito; b) tekstūrizavimas; c) emiterio difuzija; d) fosfatinio stiklo pašalinimas; e) antireflekcinio sluoksnio nusodinimas; f) paviršiaus metalizavimas [5]

Tirdami skirtingas polikristalinio silicio plokšteles iš to pačio silicio luito F. Yan ir kt. [5], pastebėjo, kad kristalografiškai defektuotos sritys auga ir plečiasi silicio kristalo augimo kryptimi (kuo toliau nuo užuomazgos, tuo defektų koncentracija labiau didėja). Dėl šios priežasties stebimas stiprus pagamintų saulės elementų gradientinis efektyvumo mažėjimas išilgai silicio luito augimo krypčiai [5].

R. Kraino ir kt. [3] taip pat panaudojo fotoluminescencijos efektą polikristalinio silicio plokštelių defektams nustatyti. 1.7 pav. matoma trijų skirtingų technikų (fotoluminescencijos,

elektroliuminescencijos, sub-draustinės juostos (*angl.* sub-bandgap) elektroliuminescencijos (taikoma laidininkams)) defektų liuminiscenciniai pasiskirstymai. Tam tikri defektiniai regionai yra pažymėti skirtingų spalvų skrituliais ir elipsėmis [3].

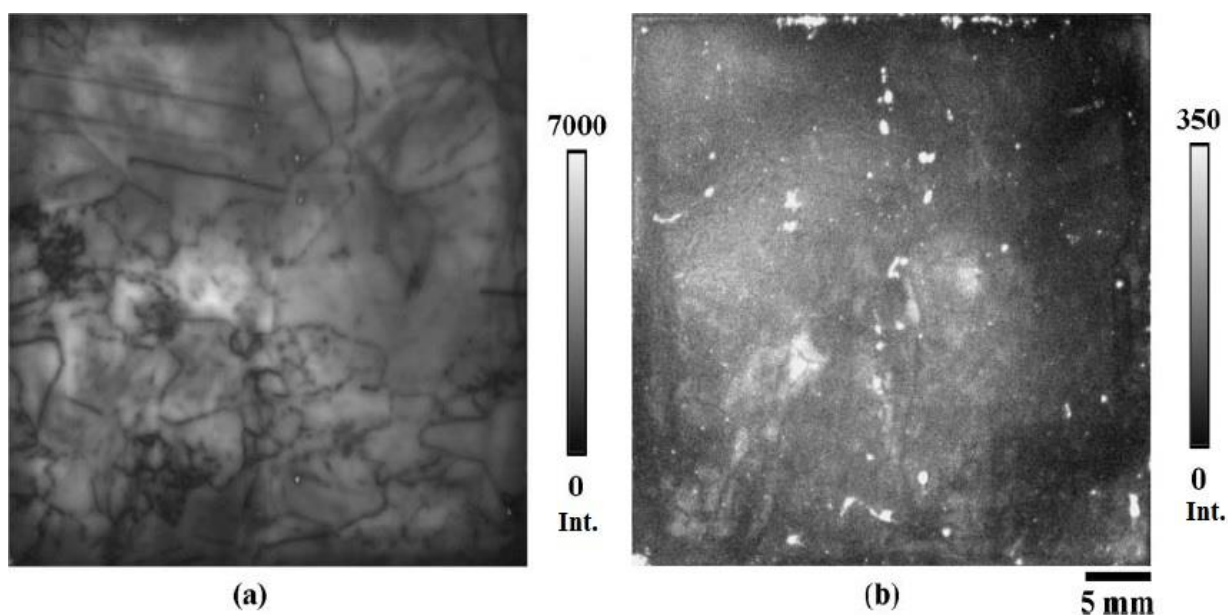


**1.7 pav.** R. Kraino ir kt. tirtu polikristalinio silicio plokštelės paviršinė fotoliuminescencija, skirtingais liuminiscencijos žadinimo metodais: a) fotoliuminescencija; b) elektroliuminescencija; c) sub draustinės juostos elektroliuminescencija (SBG elektroliuminescencija) [3]

Regionai, kuriuose suaktyvėjusi fotoliuminescencija (dominuoja ilgos gyvavimo trukmės krūvininkai), pažymėti mėlynais apskritimais. Kadangi šiuose regionuose stebimas sub-draustinės juostos elektroliuminescencijos spinduliavimo išnykimas ir fotoliuminescencijos bei elektroliuminescencijos spinduliuočių sustiprėjimas, teigiama, kad šiose srityse po kristalo auginimo proceso liko gana mažas defektų (dislokacijų, priemaišų) tankis. Žalia spalva pažymėtose zonose stebimas atvirkščias procesas: fotoliuminescencijos ir elektroliuminescencijos intensyvumų sumažėjimas ir sub-draustinės juostos elektroliuminescencijos intensyvumo padidėjimas. Manoma, kad tokie defektiniai regionai yra dideli metalinių priemaišų židiniai (klasteriai), kurie sukelia stiprią rekombinaciją. Ruda spalva pažymėtuose regionuose stebimas sub-draustinės juostos elektroliuminescencijos išnykimas, ryškus fotoliuminescencijos intensyvumo sumažėjimas, tačiau elektroliuminescencija nepakinta. Tai gali reikšti, kad srityje yra daug metalinės kilmės priemaišų, kurios nesukelia daug kristalografinių defektų. Raudonos sritys žymi kristalo auginimo metu susidariusias maksimalios priemaišų susibūrimo dalis [3].

H. Sugimoto darbe [20] buvo tiriama fluoro rūgšties poveikis polikristalinio silicio, legiruoto boru, plokštelėms. Eksperimente buvo naudojama artimojo infraraudonųjų spindulių diapozono fotokamera. Silicio plokštelės buvo gaminamos iš kieto silicio luitų, juos pjaustant vieliniu pjūklų. Nupjautų plokštelių paviršiuje lieka pakankamai daug šiukšlių bei įvairių nelygumų. Šiuos pradinius defektus autoriai pašalina azoto rūgšties ( $\text{HNO}_3$ ) ir fluoro rūgšties (HF) tirpalu. Po ėsdinimo plokštelės 1 sekundę buvo mirkomos distiliuotame vandenyje. Norint paviršiuje sudaryti pasyvuojančią plėvelę, bandiniai buvo nardinami į skirtingos koncentracijos fluoro rūgšties

tirpalus. Autoriai pastebėjo, kad ryškiausias fotoluminescencinis efektas pasiekiamas, naudojant 5 % koncentracijos tirpalą [20].

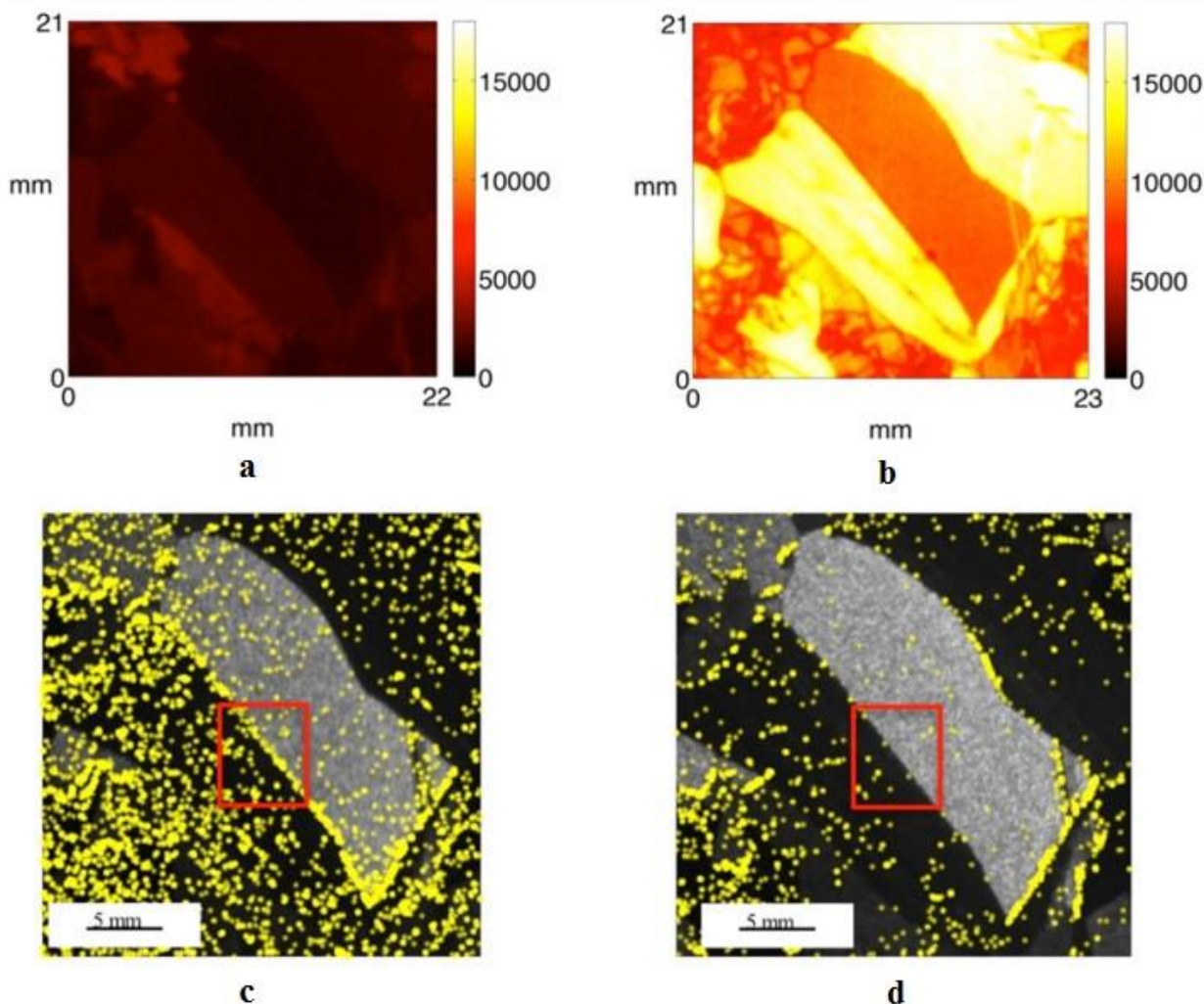


**1.8 pav.** H. Sugimoto fotoluminescenciniai polikristalinio silicio tyrimai: a) plokštelės, panardintos į 5 % koncentracijos fluoro rūgšties tirpalą, fotoluminescencijos intensyvumo žemėlapis; b) plokštelės, apdirbtos 5 % koncentracijos fluoro rūgšties tirpalu, laikytos parą ore, fotoluminescencijos intensyvumo žemėlapis [20]

1.8 pav. pateikti polikristalinio silicio fotoluminescenciniai žemėlapiai: a) plokštelės, pamerktos į fluoro rūgšties tirpalą; b) tos pačios plokštelės, ištrauktos iš fluoro rūgšties tirpalo ir parą laikytos ore. Kadangi matuojama artimoji infraraudonoji spinduliuotė, fotoluminescencinis efektas suaktyvėja, panardinus plokštelę į fluoro rūgštį, nes pastaroji nuėsdina paviršinių pasyvuojančių sluoksnių, kuris lėtina krūvininkų rekombinaciją (1.8 pav. a). Infraraudonosios spinduliuotės fotoluminescencinis reiškinys yra labai svarbus silicio pagrindu gaminamiems saulės elementams, nes ši medžiaga geriausiai sugeria artimąją infraraudonąją šviesą. 1.8 pav. b matomas žymus fotoluminescencijos intensyvumo sumažėjimas, lieka tik nedideli švytintys klasteriai. Autorių manymu, tai atsitinka dėl rūgšties paveikto paviršiaus padidėjusio cheminio aktyvumo. Paviršiuje esantis silicis sudaro junginius su ore esančiu deguonimi, chloru, -OH grupėmis bei kitais elementais. Ant polikristalinio silicio plokštelės paviršiaus susiformavus tokiai pasyvuojančiai plėvelei, gali stipriai sumažėti gaminamo saulės elemento efektyvumas. Ypač, kai yra stebimas didesnis nei 20 kartų fotoluminescencijos sumažėjimas [20].

Paviršinės plokštelių fotoluminescencijos intensyvumui įtakos turi naudojamos fluoro rūgšties koncentracija. Viršijus 5 % tirpalo koncentraciją, fotoluminescencijos intensyvumas pradeda žymiai mažėti. Mokslininkų manymu tai atsitinka dėl didėjančio paviršiaus šiurkštumo. Paviršiaus nelygumų didėjimą galima susieti su selektyviu kristalinių ęsdinimu (kristalito ęsdinimo greitis priklauso nuo kristalito kristalografinės orientacijos). Turint mažesnės nei 5 %

koncentracijos tirpalą, fotoluminescencinis reiškinys taip pat sumažėja. Taip nutinka dėl labai lėto išsėdinimo greičio ar pergreitos jonų rekombinacijos (dažniausiai -OH grupių) ant tiriamo paviršiaus [20].



**1.9 pav.** V. Pogueo ir kt. tirtų polikristalinio silicio fotoluminescenciniai tyrimai prieš (a, c) ir po (b, d) atkaitinimo: a) ir b) AIS fotoluminescencinio intensyvumo žemėlapis; c) ir d) regimosios šviesos fotoluminescencijos intensyvumo žemėlapis [21]

1.9 pav. autoriai pastebėjo, kad įvairių priemaišų ir kristalografinių netikslumų kiekį gana žymiai galima sumažinti, atkaitinus polikristalinio silicio plokšteles 1100 °C temperatūroje. 1.9 a ir b pav. pateikti artimosios infraraudonosios spinduliuotės (AIS) fotoluminescencinio intensyvumo žemėlapiai, prieš (a) ir po (b) atkaitinimo. Aiškiai matyti, kad atkaitinus sustiprėja AIS fotoluminescencinis efektas dėl susilpnėjusių vidinių įtempių. Vidiniai įtempiai sumažėjo dėl sumažėjusių tarpkristalinių ribų, padidėjusių kristalitų, priemaišų desorbcijos bei suvienodėjusios kristalografinės orientacijos. Visi išvardinti efektai padidina laisvųjų krūvininkų dreifinį nuotolį. Didėjant krūvininko laisvajam dreifui, gali padidėti sužadintų atomų kiekis. Pastarieji spinduliuoja AIS fotonus. Iš 1.9 c ir b pav. pateiktų regimosios šviesos fotoluminescencinių žemėlapių puikiai

matyti, kad paviršiuje sumažėja įvairių adsorbuotų priemaišų bei paviršinių kristalografinių defektų [21].

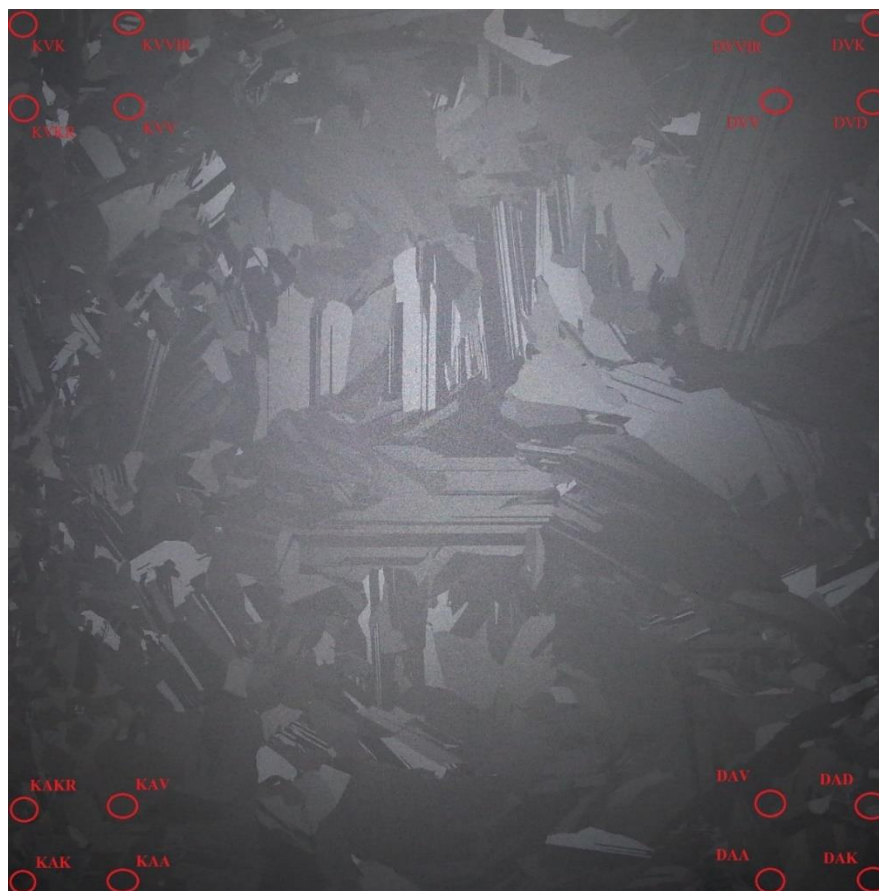
Didėjanti saulės elementų rinka ir paklausa, bei augantys kokybės ir mažėjantys išgaunamos energijos kainos reikalavimai verčia ieškoti vis naujų technologijų. Kadangi polikristalinis silicis dominuoja (~90 %) visoje saulės elementų gamybos rinkoje ir sudaro daugiau nei 40 % gaminamo produkto kainos, todėl pagrindinis būdas įgyvendinti keliamus reikalavimus yra sumažinti gaminamo polikristalinio silicio plokštelių kainą arba kelti medžiagos kokybę. Vienas paprasčiausių būdų kelti plokštelių kokybę yra tiesioginis gamybos proceso stebėjimas, todėl galima teigti, kad fotoluminescencijos įvertinimo technika tam gana gerai tinka. Ši technologija yra puikus, greitas ir pigus defektų charakterizavimo metodas dideliuose plotuose, tačiau esant ribotai raiškai [6]. Tokia technologija galėtų būti naudojama tiesioginiam polikristalinio silicio plokštelių gamybos procesui stebėti [19].



## 2. APARATŪRA IR DARBO METODAS

Polikristalinio silicio, legiruoto boru, plokštelių (p tipo, gamintojas „Pv Crystalox Solar“, 2.1 pav.) tyrimai buvo atliekami bendradarbiaujant su UAB „Soli Tek R&D“ įmone. Plokštelės prieš tolimesnį saulės elementų gamybos etapą yra apdirbamos, naudojant kelis skirtingus tirpalus (pradiniam apdirbimui naudojamas fluoro rūgštis (HF), azoto rūgštis (HNO<sub>3</sub>) ir nedidelio kiekio acto rūgštis (CH<sub>3</sub>COOH) tirpalas, tolimesniam apdirbimui naudojamas fluoro rūgštis (HF) ir chloro rūgštis (HCl) tirpalas, taip pat naudojamas kalio šarmas (KOH) kituose apdirbimo stadijose). Gamintojai pastebėjo, kad pagamintų saulės elementų naudingumo degradacija gana stipriai priklauso nuo šių skysčių panaudojimo ciklų kiekio, todėl buvo norima išsiaiškinti, kokie pakitimai vyksta plokštelių paviršiuje. Šiam tikslui pasiekti buvo atliekami skirtingi tyrimai: optinės fluorescencijos, skenuojamosios elektroninės mikroskopijos, rentgeno spindulių energijos dispersijos analizės bei paviršinės varžos matavimai.

Buvo tiriami skirtingi bandiniai (žr. 2.1 pav.): „norun“, „run174“ ir „run190“. Numeriai prie bandinių parodo kelintą kartą buvo naudojamas tirpalas polikristalinio silicio plokštelių apdirbimui jas mirkant minėtame skystyje.



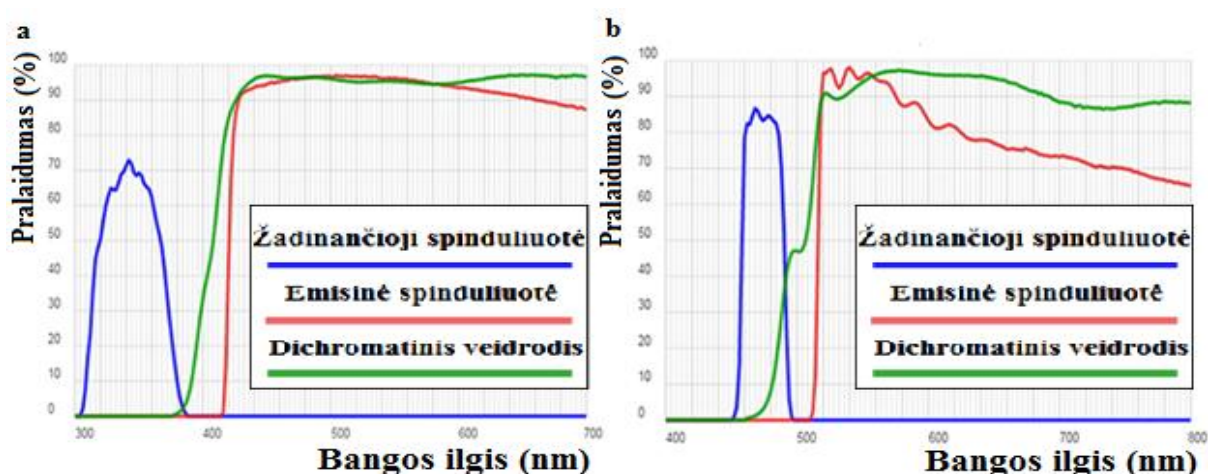
**2.1 pav.** Vienos iš tirtų polikristalinio silicio plokštelių nuotrauka, su pažymėtomis tyrimo vietomis ir jas apibūdinančiais akronimais (dydis 156 x 156 mm)

Fluorescencijos tyrimams atlikti buvo naudojama KTU Medžiagų mokslo institute esanti Olympus optinio ir fluorescencijos mikroskopo sistema (2.2 pav.), kurią sudaro:

- Halogeninis baltos šviesos šaltinis SchottKL 1500 HAL;
- Hg garų fluorescencinis šviesos šaltinis Lumen Dynamics X-Cite Series 120Q;
- Didelės raiškos spalvota kamera Qimaging Micropublisher 3.3 (2048 x 1536 raiška);
- Didelio jautrio, didelės raiškos ir greitaveikos vienspalvė kamera Qimaging optiMOS (100 kadrų per sekundę, 1920 x 1080 raiška);
- Optiniai įvairių sužadinių ir pralaidumų filtrai (6 pav. pateikti filtrų spektrai).



2.2 pav. Olympus optinio ir fluorescencijos mikroskopo sistema [22]



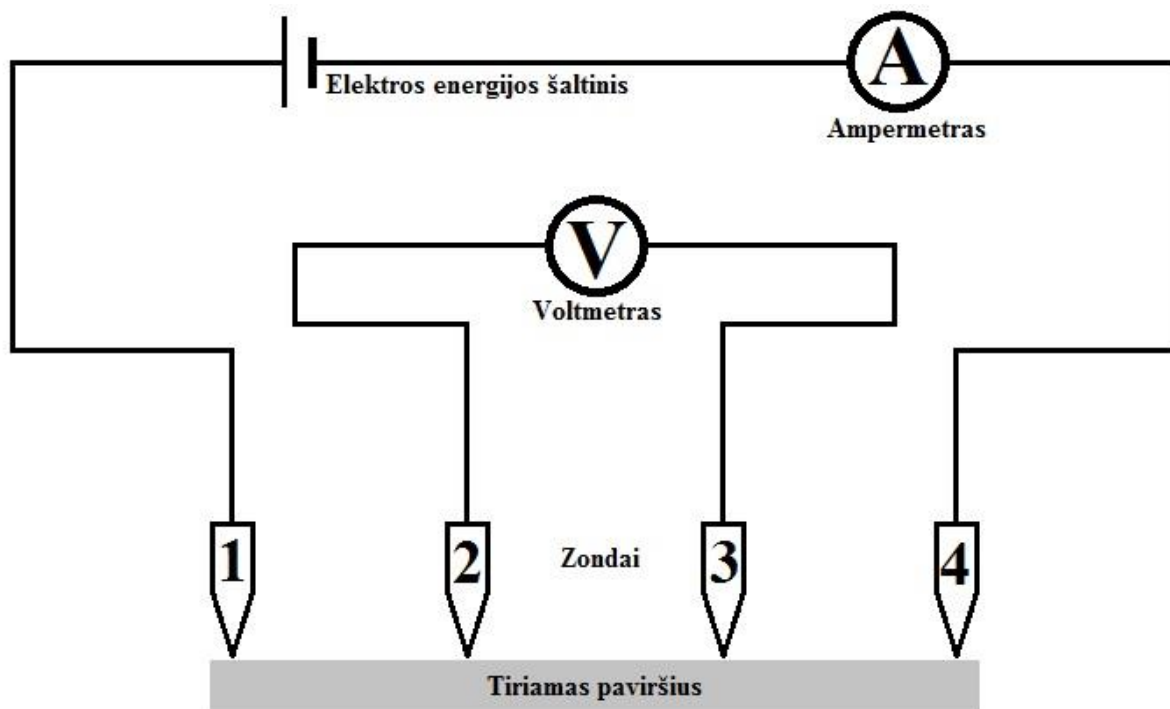
2.3 pav. Olympus firmos optiniai filtrų kubai: a) U-MWU2; b) U-MWB2 [23]

Optinės fotoluminescencijos tyrimams buvo naudojami skirtingi filtrai: Olympus U-MWU2, žadinamoji spinduliuotė 330-385 nm, sužadintų dalelių fotoemisija >420 nm, Olympus U-MWB2: žadinančioji spinduliuotė 460-490 nm, sužadintų dalelių fotoemisija >520 nm. Atlikus fotoluminescencinę analizę, buvo matuojami švytinčių sričių dydžiai. Defektuotų (fotoluminescuojančių) sričių dydžio matavimui buvo naudojama programa *ImageJ*. Naudojantis ja, buvo sukuriamos fotoluminescencijos kaukės, kuriomis buvo skaičiuojami defektuotų sričių plotai. Suskaičiuoti defektuotų sričių plotai buvo sumuojami ir lyginami su visos nuotraukos (tiriamo paviršiaus) plotu.

Atlikus fotoluminescencinę analizę, naudojantis KTU Medžiagų mokslo institute esančiu 4 zondų varžos matuokliu (IUS-3, 2.4 pav.), buvo išmatuotos tirtų zonų paviršinės varžos vertės.

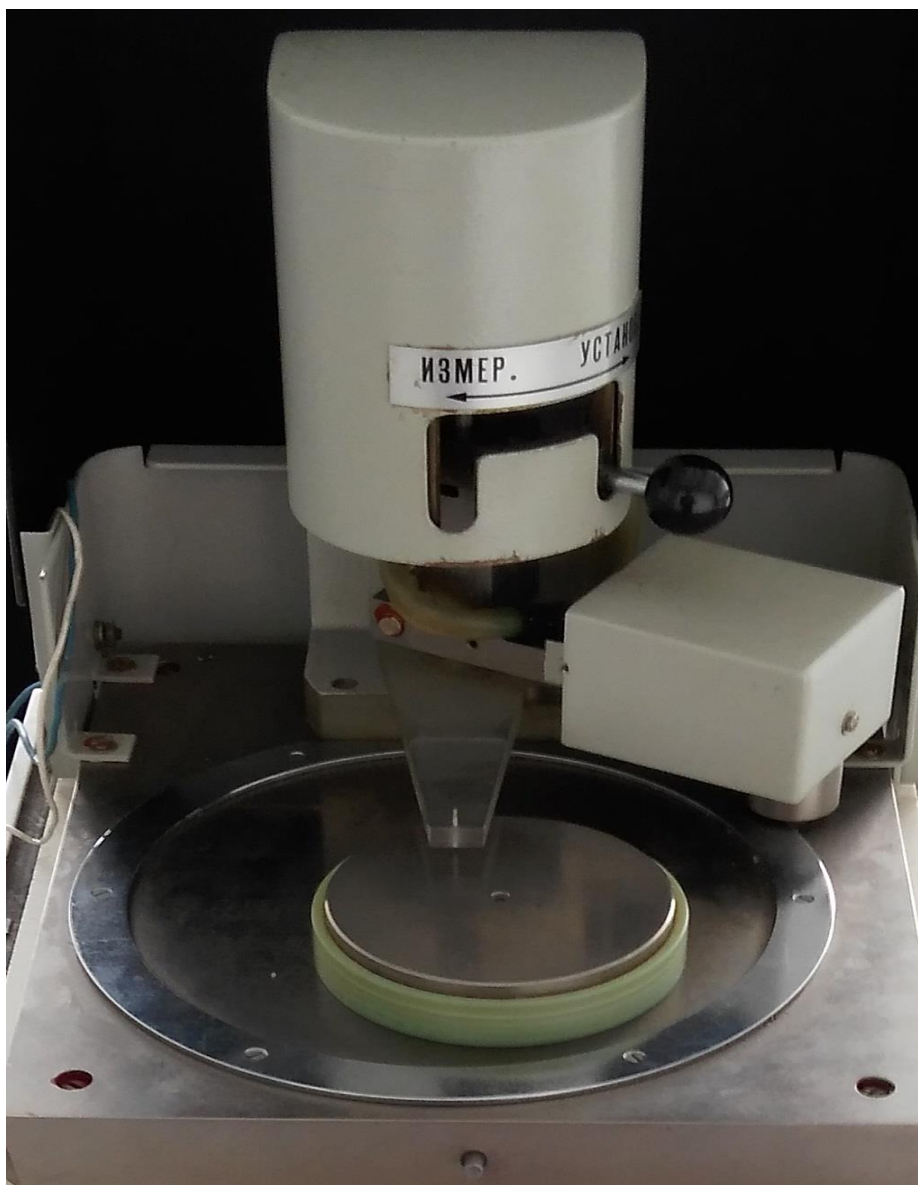
#### **4 zondų varžos matuoklis**

4 elektrodų (zondų) metodas yra gana universalus varžos matavimo būdas. Toks aparatas susideda iš keturių zondų, kontaktuojančių su tiriamu paviršiumi. Per du elektrodus leidžiama srovė, o likę elektrodai naudojami susidariusio potencialų skirtumo matavimui (žr. 2.4 pav.). Šioje metodikoje plačiausiai naudojami adatos arba peilio tipo elektrodai. Dėl palankesnių sąlygų ir matavimo patogumo dažniau naudojami prietaisai su adatos tipo elektrodais. Šis metodas ypatingas tuo, kad nebūtina suformuoti ominių kontaktų, taip pat galima išmatuoti bet kokios formos ir matmenų bandinių varžą. Vienas svarbiausių aspektų – bandinys turi būti plokščias ir didesnis už zondų galvutę [24].



2.4 pav. Principinė 4 zondų varžos matavimo schema

Bandinio varžos nustatymui su tiriamu paviršiumi yra sudaromi keturi kontaktai. Dažniausiai tai pasiekama naudojant keturis mažo paviršiaus zondus. Zondai gali būti išdėstomi dviem tipais: vienoje tiesėje arba kvadrato kampuose. Šiame darbe naudojamas matuoklis su tiesėje išdėstytais zondais (žr. 2.5 pav.). Tokiu atveju per du kraštinius zondus (1 ir 4) leidžiama elektros srovė  $I$ , o tarp dviejų vidurinių zondų (2 ir 3) matuojamas sukuriamas potencialų skirtumas  $U$ . Išmatavus įtampą  $U$  ir žinant srovę  $I$ , pagal omo dėsnį randamas varžos vertės dydis [24].



2.5 pav. 4 zondų varžos matuoklis

Tolimesni tyrimai buvo atliekami KTU Medžiagų mokslo institute esančia skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM, Quanta 200 FEG, FEI) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos (EDS, Bruker Quantax Xflash 4030) spektroskopijos sistema. Tai buvo atlikta norint išsiaiškinti fotoluminescencijos priežastis.

## ***Skenuojantis elektronų mikroskopas (SEM)***

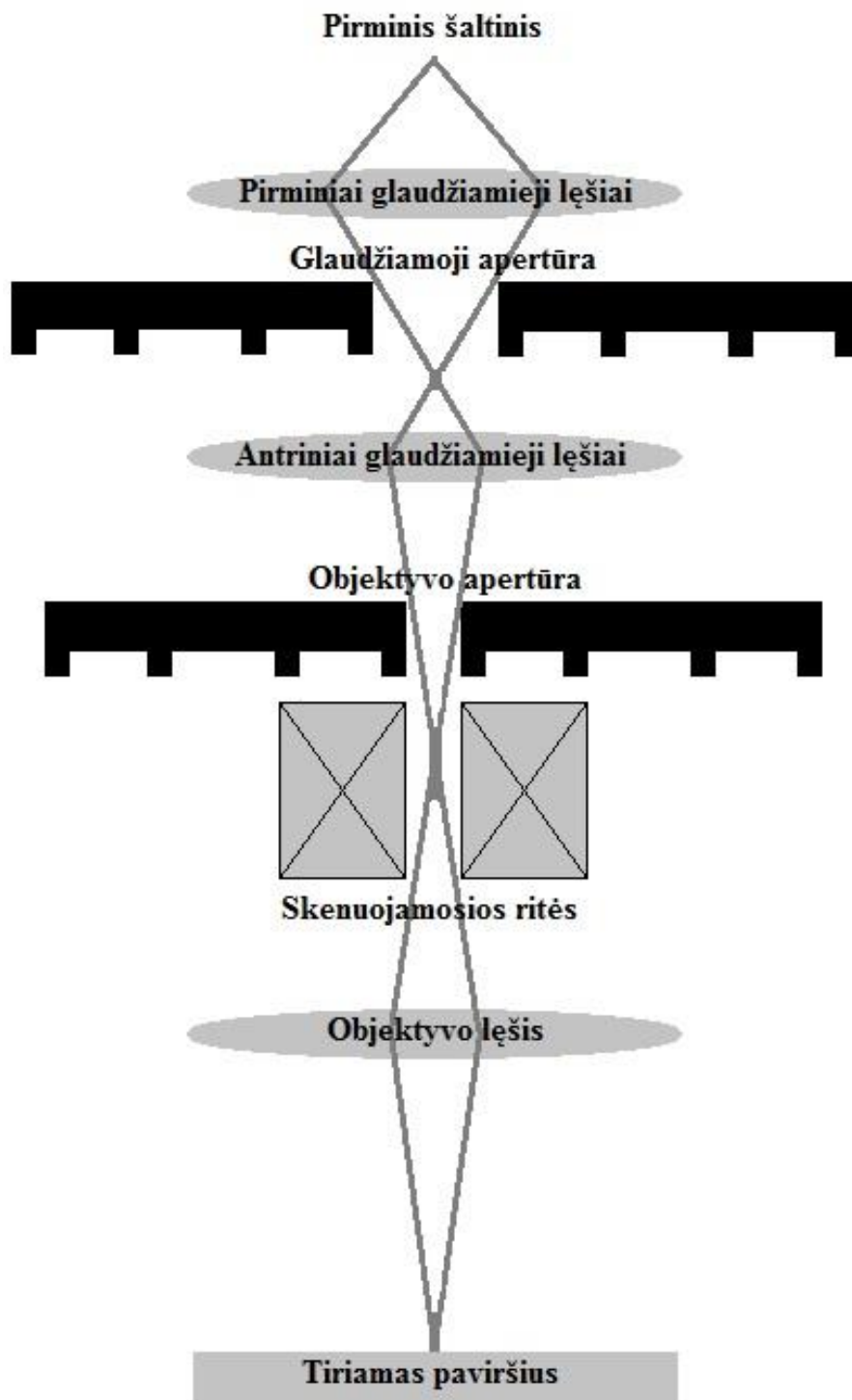
Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) – prietaisas, galintis daug kartų padidinti kietojo kūno paviršių. SEM gauti vaizdai turi žymiai didesnę skiriamąją gebą ir ryškio gylį nei analogiški tyrimai, atlikti optiniu mikroskopu. SEM pasiekiamas bent 1000 kartų didesnis didinimas nei optiniu mikroskopu, nes yra naudojami mažesnio už regimosios šviesos bangos ilgio ir beveik iki šviesos greičio įgreitinti elektronai. Tiriant SEM kietąjį kūną, galima gauti ne tik paviršiaus reljefą, bet ir papildomą informaciją apie bandinio cheminę sudėtį, kristalografinę orientaciją, magnetinio ir elektrinio lauko pasiskirstymą paviršiuje. Elektroniniu mikroskopu vaizdas yra formuojamas iš taškų. Tai atliekama sufokusuojant ploną, didelės energijos elektronų spindulį į vieną tašką ant bandinio paviršiaus. Dėl elektronų sąveikos su kietojo kūno paviršiumi vyksta plataus energijos intervalo elektronų emisija. Surinkti elektronai sukuria elektrinį signalą. Jei šis sustiprintas signalas moduluojamas elektroniniame vamzdyje gaunamas tik vieno taško vaizdas. Pilno vaizdo gavimas yra sudėtingesnis. Norint gauti pilną vaizdą, sufokusuotu elektronų pluoštu yra skenuojamas tam tikros srities, mikroskopo viduje esančio bandinio, paviršius [25]. Pagrindiniai SEM sudarantys komponentai: elektronų šaltinis, elektromagnetiniai lęšiai, skenavimo sistema, detektoriai, apertūros ir vakuuminė sistema (žr. 2.6 pav.) [26].

Elektronų šaltiniai gali būti skirstomi į terminius ir lauko emisijos šaltinius. Pastarieji skirstomi į šaltos ir karštos emisijos. Lauko emisijos metu elektronai iš kietojo kūno ištraukiami dėl smailiuose kampuose susidariusio stipraus elektrinio lauko. Pagrindinės tokių šaltinių savybės: intensyvumas – emituojamos srovės tankis ( $A/m^2$ ), ir ryškumas – srovės tankis, tenkantis erdviniam kampui ( $A/m^2 \cdot sr$ ). Ryškumas reikalingas triukšmo mažinimui ir atliekant trumpalaikius dinامينius tyrimus. Terminės emisijos volframinio (W) siūlelio emituojamų elektronų skaičių riboja temperatūra ir termoelektroninio reiškinių prigimtis. Lauko emisijos šaltinių ryškumas yra didesnis nei termoelektroninės emisijos šaltinio [26].

Elektronai elektromagnetiniuose lęšiuose – fokusuojami dėl juos veikiančios Lorencio jėgos ( $\vec{F} = q\mathbf{v} \times \vec{B}$ , čia  $q$  – dalelės elektrinis krūvis,  $v$  – dalelės greitis,  $\vec{B}$  – magnetinės indukcijos vektorius), kuri keičia judančių elektronų trajektoriją [26].

Suformuotas elektronų spindulys nukreipiamas į tiriamąjį bandinį, šios sąveikos metu vyksta elektronų sklaida. Dalis elektronų su medžiaga susiduria tampriai ir nepraranda energijos – atgal išsklaidyti elektronai (BSE), tačiau dauguma elektronų patiria netamprius smūgius (sklaidą), kurių metu praranda energiją ir sukuria antrinius elektronus. Medžiagos tipas neturi realios įtakos antrinių elektronų spektrui. Jei kietasis kūnas turi didesnę išlaisvinimo darbo energijos vertę, tai jis emituos daugiau antrinių elektronų [25, 26]. Atskirų bandinio zonų elektronų išlaisvinimo darbo pokyčiai beveik nekeičia antrinių elektronų vaizdo kontrasto. Jei emituotų elektronų energija patenka į intervalą 100 eV – 30 keV (BSE), pastarųjų skaičius, didėjant atomo eilės numeriui  $Z$

(iki  $Z = 45$ ), auga tiesiškai ir sparčiai, t.y. BSE elektronų detektavimas leidžia stebėti tiriamosios medžiagos  $Z$  kontrastą [26].

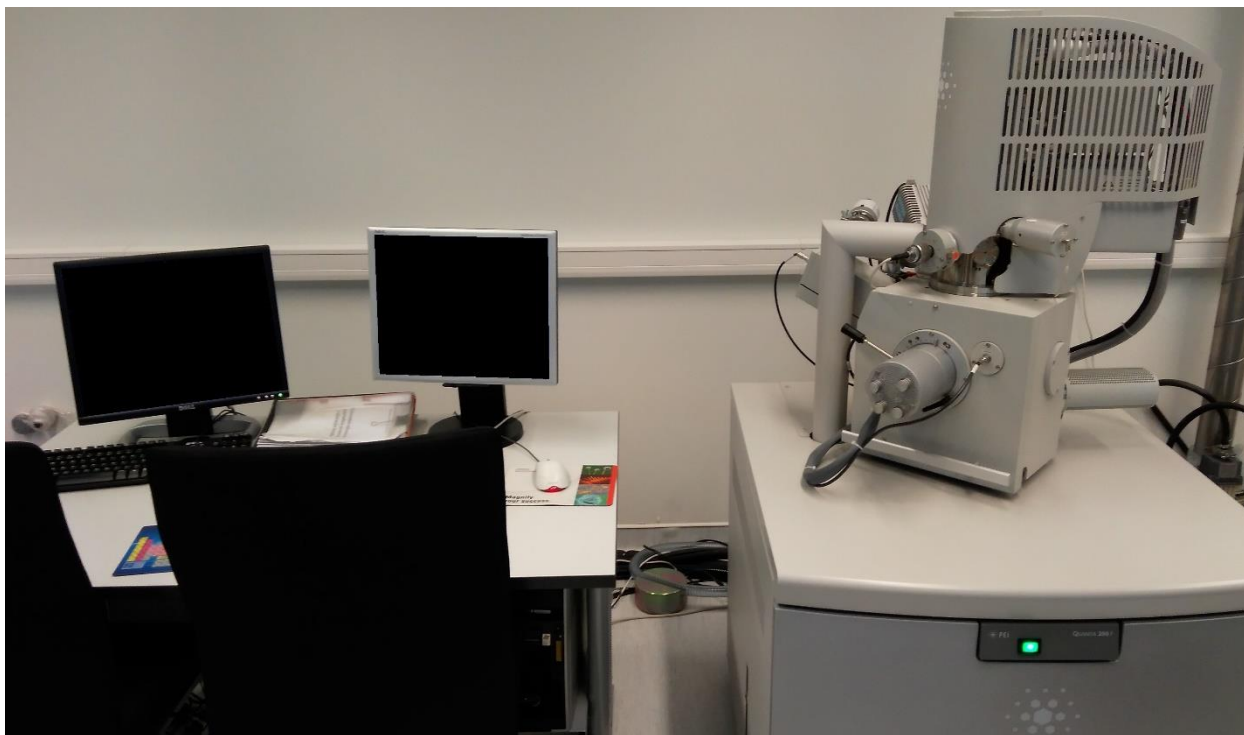


2.6 pav. SEM principinė schema [25]

SEM naudojamas vidinis detektorius. Iš bandinio emituoti elektronai yra įtraukiami atgal per objektyvą ir magnetiniame lauke dėl skirtingų energijų yra atlenkiami skirtingais kampais, taip atskiriami antriniai ir atgal išsklaidyti elektronai [24].

### ***Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS)***

Rentgeno spindulių energijos dispersijos (EDS) spektroskopija – tai analizės metodas, leidžiantis nustatyti tiriamo bandinio kokybinę ir kiekybinę elementinę sudėtį. Dažniausiai EDS analizė atliekama kartu su skenuojamąja elektronine mikroskopija. EDS analizės metu visas skenuojamas paviršius generuoja rentgeno spindulių spektrą ir priklausomai būdingos spinduliuojamų fotonų energijos galima nustatyti bandinio elementinę sudėtį [27].



**2.7 pav.** SEM ir EDS sistema

Apšaudant tiriamą paviršių elektronais, gali įvykti dviejų tipų sąveika: tamprioji ir netamprioji. Netampriosios sąveikos metu elektronas, sąveikaudamas su medžiagos atomu, inicijuoja rentgeno spindulių generavimą. Vyrauja dvejopas rentgeno spindulių generavimas: charakteringųjų rentgeno spindulių ir Bremsstrahlungo rentgeno spindulių. Charakteringieji rentgeno spinduliai generuojami, kai apšaudantys didelės energijos elektronai sąveikauja su atomo vidinių sluoksnių (dažniausiai K sluoksniu) elektronais. Kritęs elektronas atiduoda didelę dalį savo energijos atomo, su kuriuo sąveikauja, elektronui. Atomo vidinio sluoksniu elektronas, gavęs pakankamai energijos, nutraukia ryšį su atomu ir palieka jame skylę (nepilnai užpildytą elektroninį sluoksnį). Tokia energetinė būseną atomui nepalanki, todėl elektronas iš aukštesnio energetinio lygmens peršoka į susidariusią skylę. Peršokęs į žemesnį energetinį lygmenį elektronas turi per daug energijos, todėl ši perteklinė energija yra išspinduliuojama tam tikros energijos rentgeno spindulių pavidalu. Šie spinduliai spektre pasireiškia smailių pavidalu, nes kiekvienas elementas skleidžia skirtingos energijos rentgeno spindulius. Pagal išmatuotų smailių energetines padėtis galima nustatyti bandinio elementinę sudėtį, o pagal intensyvumus – santykinę kokybinę nustatytų

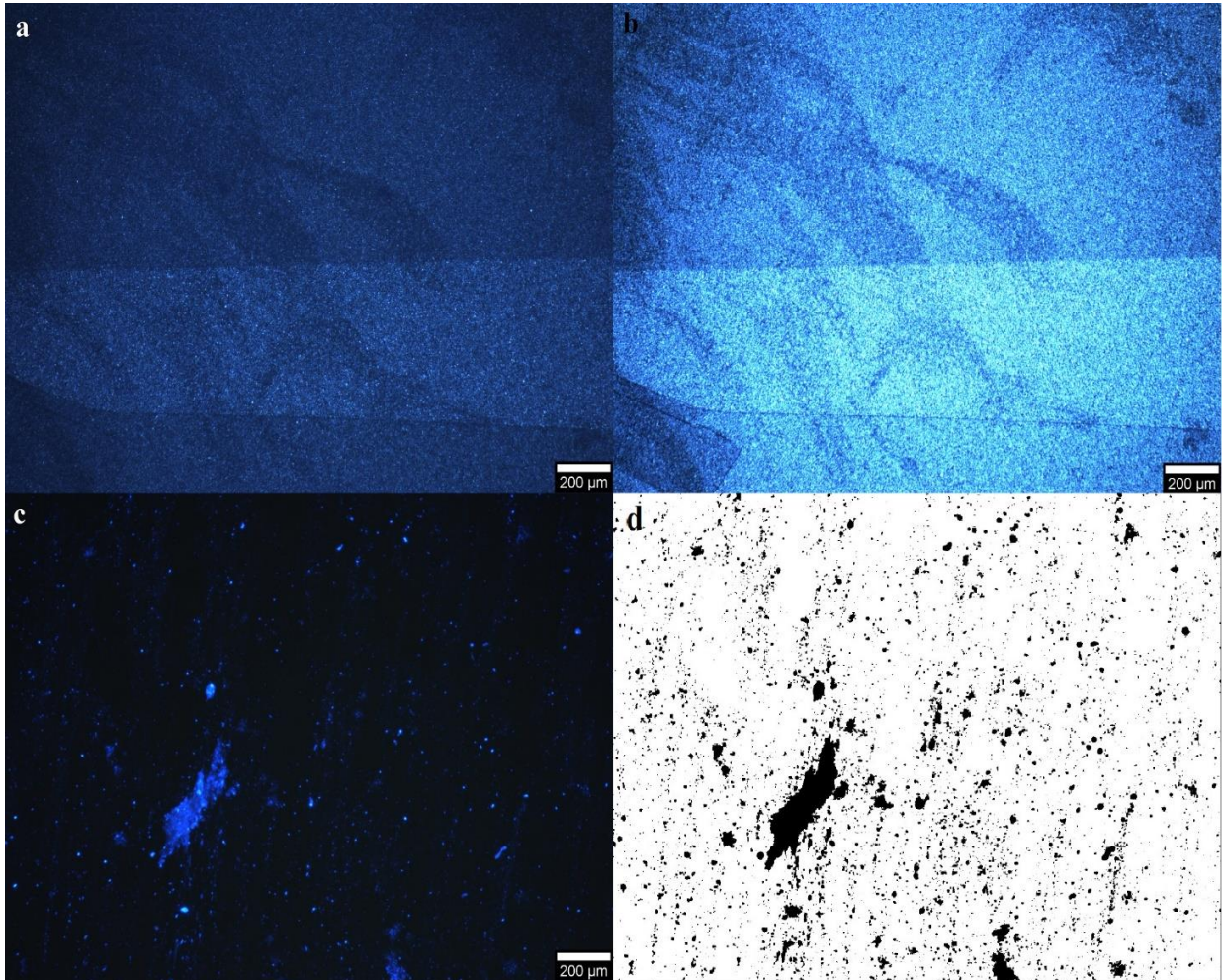
elementų sudėtį. Bremsstrahlungo spinduliai atsiranda, kai kritęs elektronas sąveikauja su atomo branduoliu. Tokia sąveika pasireiškia ištisinio spektro pavidalu. Matavimuose ši spinduliuotė yra naudojama normavimui [27].

Nors EDS analizė yra puikus elementinės sudėties nustatymo metodas, tačiau turi kelis trūkumus: ribota skiriamoji geba (mikrometrinė, o ne nanometrinė), gali aptikti tik elementus sunkesnius už berilį (Be), nustatomos koncentracijos gali turėti gana didelius nuokrypius ( $\pm 0,1$  %) [27].



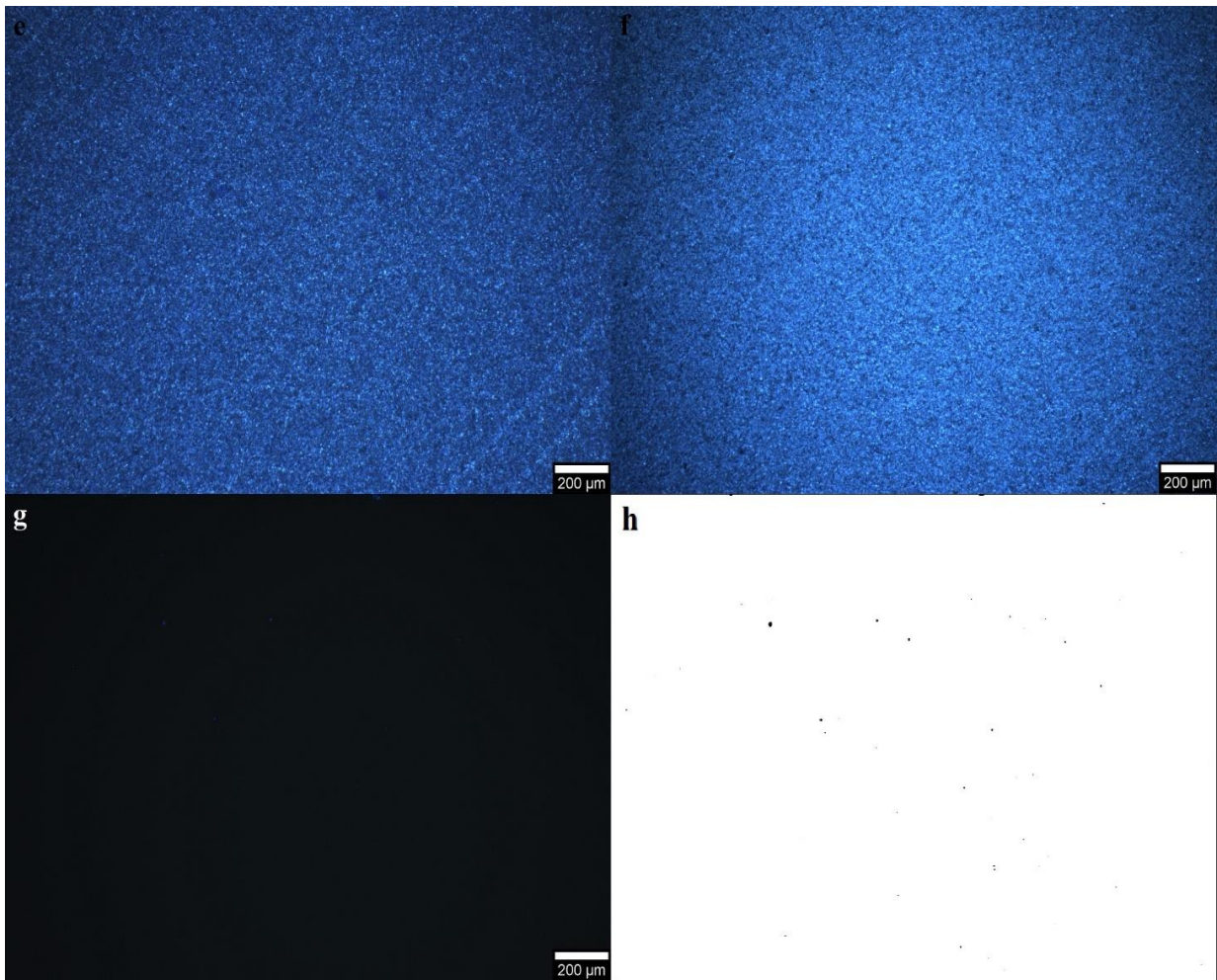
### 3. REZULTATAI

Rezultatų atskleidimui pateikiamos kiekvienos plokštelės labiausiai ir mažiausiai defektuotų sričių fotografijos (žr. 3.1 – 3.6 pav.). Numeriai prie bandinių parodo kelintą kartą buvo naudojamas tirpalas polikristalinio silicio plokštelių apdirbimui.



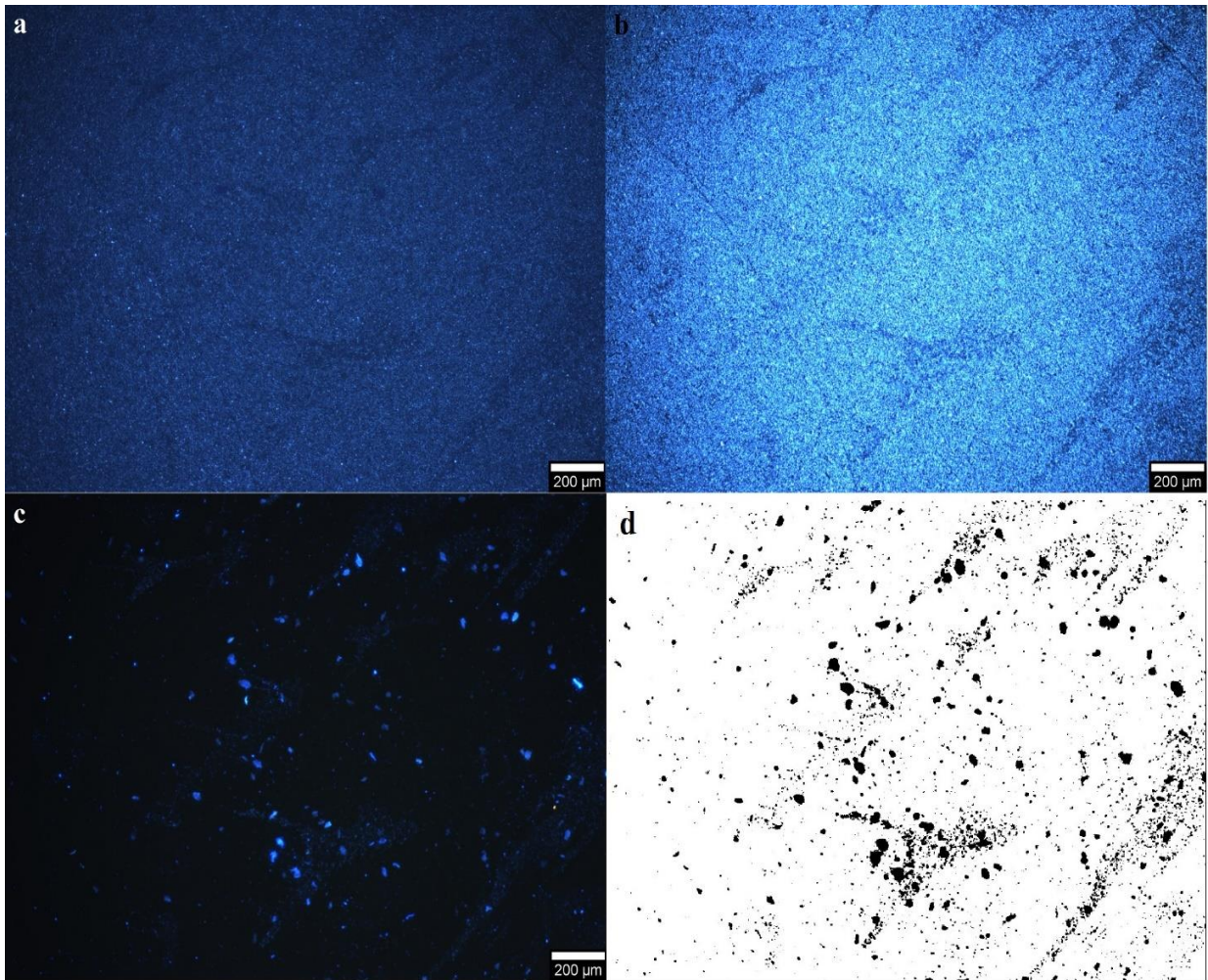
**3.1 pav.** Bandinio „norun“ labiausiai defektuota sritis (sritis DVD (žr. 2.1 pav.): a, b, c, d) (žymos ilgis 200 μm): a) šviesaus lauko fotografija; b) tamsaus lauko fotografija; c) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~7,6 %); d) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė

3.1 pav. pateiktose nuotraukose gana gerai matomas stiprus kontrastas tarp 3.2 pav. pateiktų nuotraukų. Didžiausias santykinis defektuotas plotas siekia iki 7,6 %. Didesnės defektuotų sričių zonos stebimos polikristalinio silicio plokštelės pakraščiuose. Stebimos įvairios defektinių sričių formos (nuo ganėtinai didelių netaisyklingos formos iki mažų taškų). Didelės defektų klasterizacijos zonos gali būti įvairių priemaišų sankaupos. Tamsaus ir šviesaus lauko mikrofotografijose (3.1 pav. a, b) matomas gana aiškus ir ryškus spalvinis kontrastas, indikuojantis stiprius paviršiaus nelygumus bei įvairias mažesnių kristalitų sankaupų ribas.



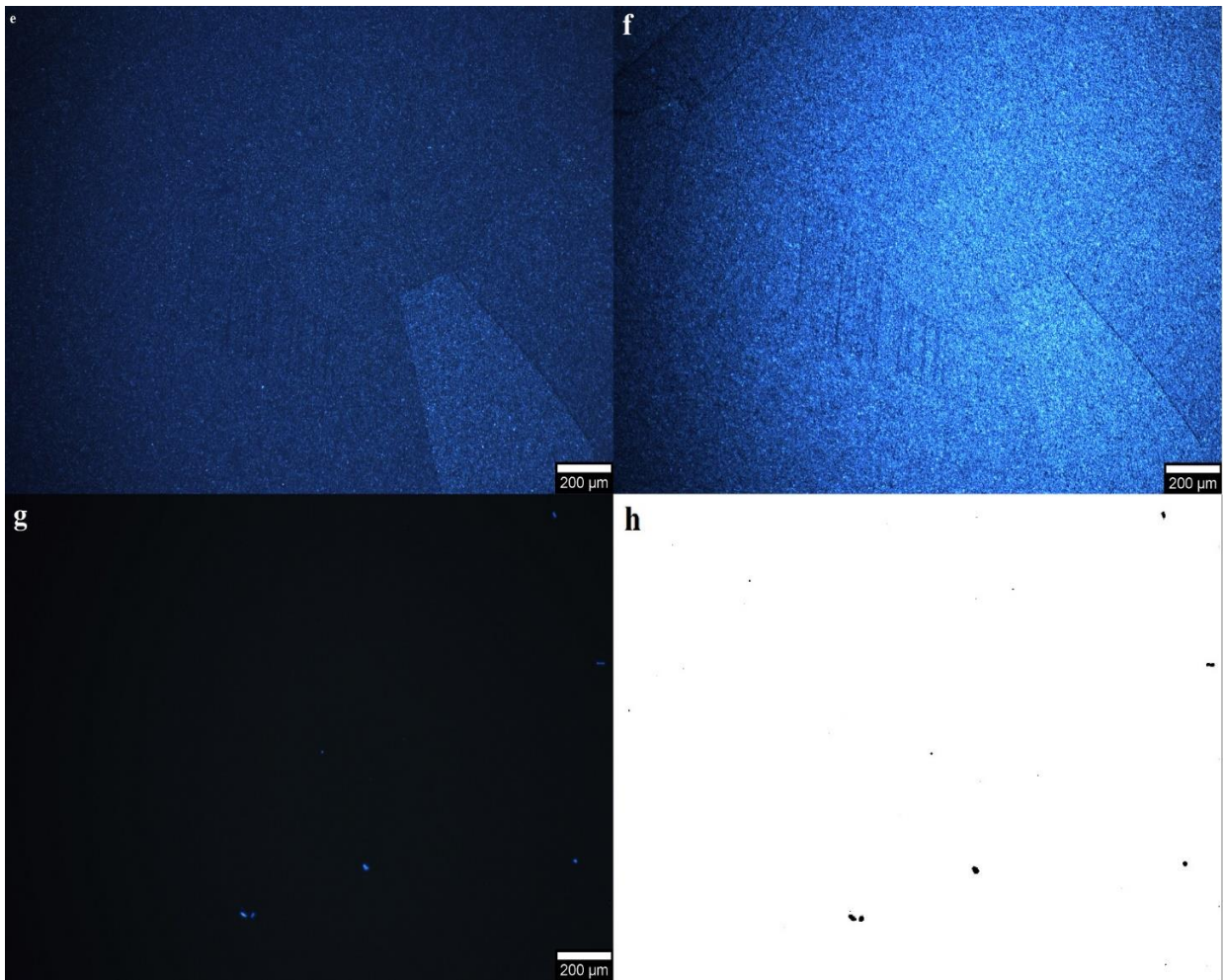
**3.2 pav.** Bandinio „norun“ mažiausiai defektuota sritis (sritis DVV (žr. 2.1 pav.): e, f, g, h) (žymos ilgis 200  $\mu\text{m}$ ): e) šviesaus lauko fotografija; f) tamsaus lauko fotografija; g) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas  $\sim 0,037\%$ ); h) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė

3.2 pav. pateiktos nuotraukos darytos arčiau polikristalinio silicio plokštelės centro. Matomas aiškus skirtumas tarp to paties bandinio (norun) paviršinio defektavimo kiekio. 3.2 pav. santykinis defektuotas plotas siekia tik 0,037 %. Galima teigti, kad tokios zonos neturi realių pastebimų defektų. Šviesaus ir tamsaus lauko mikrofotografijos (3.2 pav. g, h) tai patvirtina, nes nėra matomi stiprūs paviršiniai nelygumai ar tarpkristaliniai lūžiai. Tokios zonos stipriai sumažina vidutinį plokštelės defektavimo kiekį.



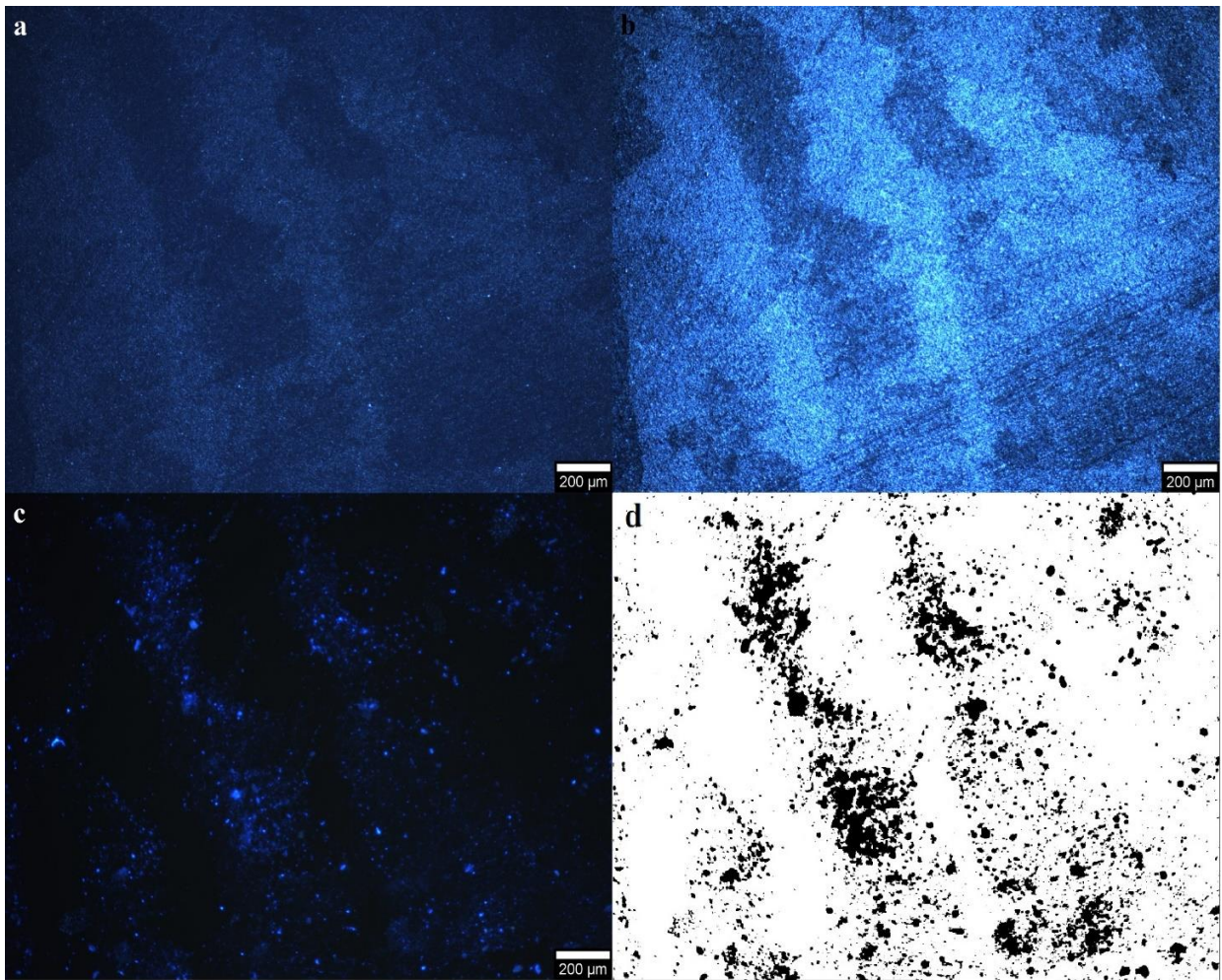
**3.3 pav.** Bandinio „run174“ labiausiai defektuota sritis (sritis KVKR (žr. 2.1 pav.): a, b, c, d) (žymos ilgis 200  $\mu\text{m}$ ): a) šviesaus lauko fotografija; b) tamsaus lauko fotografija; c) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas  $\sim 5,5\%$ ); d) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė

3.3 bei 3.4 pav. išlaikomos 3.1 ir 3.2 pav. tendencijos. Silicio plokštelėse stebimas didelis defektuotų sričių skirtumas. 3.3 pav. didžiausias santykinis defektavimas siekia 5,5 %. Taip pat išlaikomos tos pačios paviršiaus spalvinio kontrasto kitimo bei aukščio netolygumo tendencijos (3.3 pav. a, b). Susidarančios defektinės zonos turi polinkį klasterizuotis (dominuoja pakankamai didelės defektinės zonos, susidarančios iš kelių, gana ryškių, taškų).



**3.4 pav.** Bandinio „run174“ mažiausiai defektuota sritis (sritis DAV (žr. 2.1 pav.): e, f, g, h) (žymos ilgis 200 μm): e) šviesaus lauko fotografija; f) tamsaus lauko fotografija; g) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~0,06 %); h) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė

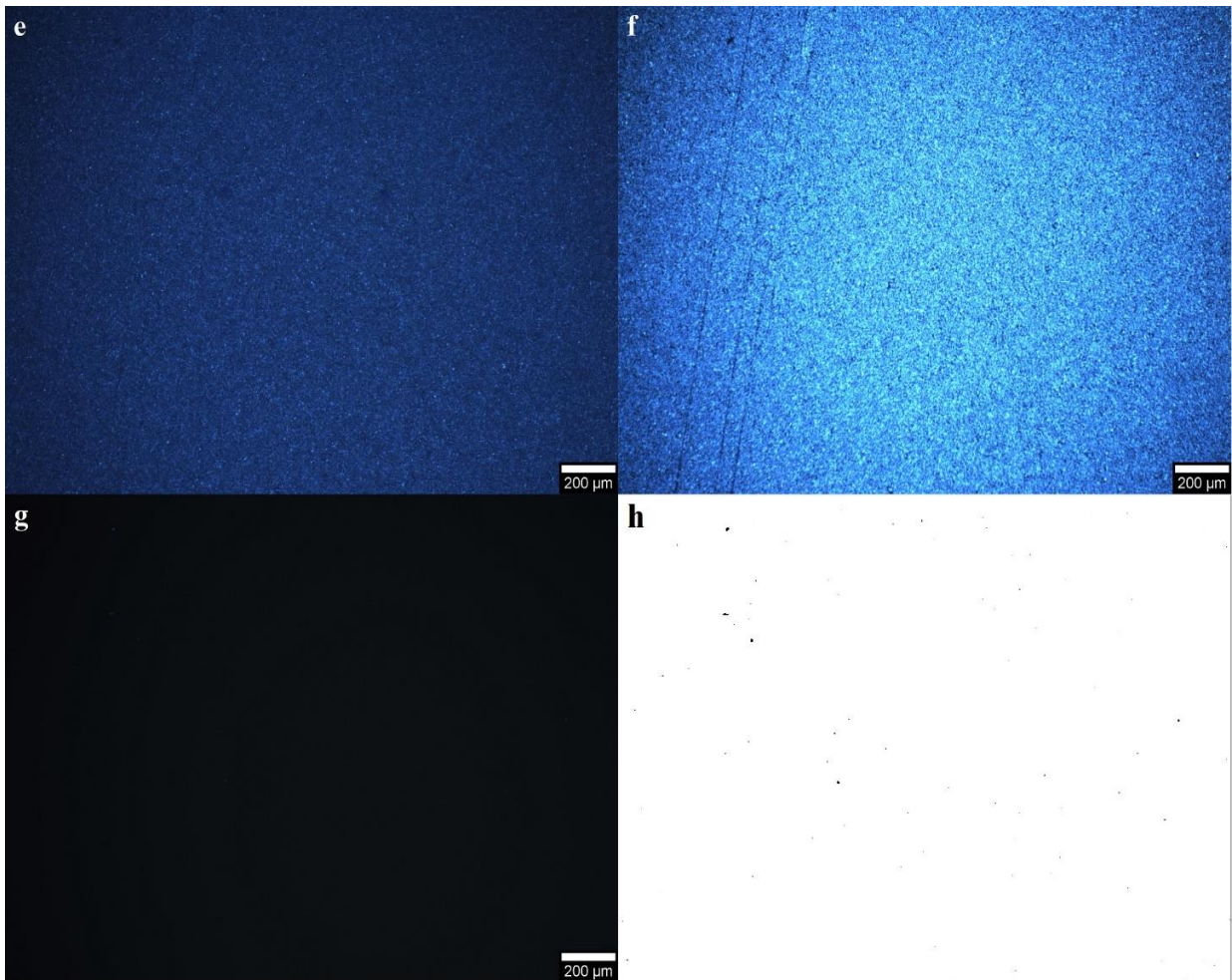
3.4 pav. kaip ir 3.2 pav. (abi nuotraukos darytos arčiau polikristalinio silicio plokštelės centro) matomas labai mažas paviršinio defektavimo kiekis. Santykinis defektavimas siekia tik 0,06 %. Matomi tik keli fotoluminescuojantys taškai, o tai gana gerai atsispindi ir tamsaus bei šviesaus lauko mikrofotografijose (3.4 pav. g, h). Pastarosiose nuotraukose nėra matomi aiškūs paviršiniai nelygumai ar įvairūs lūžiai.



**3.5 pav.** Bandinio „run190“ labiausiai defektuota sritis (sritis KAKR (žr. 2.1 pav.): a, b, c, d) (žymos ilgis 200 μm): a) šviesaus lauko fotografija; b) tamsaus lauko fotografija; c) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~12,86 %); d) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė

3.5 pav. stebimos lygiai tokios pat tendencijos kaip ir 3.1 bei 3.3 pav. 3.5 pav. santykinis defektavimas pasiekia 12,86 %. Matoma, kad defektinis liuminescavimas ryškiai pasireiškia tose zonose, kur stebimas gana stiprus, tamsaus ir šviesaus lauko mikrofotografijose (3.5 pav. a, b), spalvinis kontrastas. Liuminescuojančios zonos gana gerai atkartoja 3.5 pav. a ir b nuotraukose matomus spalvinius skirtumus. Kaip jau buvo minėta, stebimas defektinių zonų jungimasis į didesnius klasterius, nes mažų taškinių liuminescuojančių taškų kiekis yra santykinai mažas. Stebint tokią tendenciją, galima daryti prielaidą, kad defektai linkę susitelkti į vieną bendrą didelę grupę.

3.6 pav. stebimas mažas santykinis paviršiaus defektavimas siekiantis 0,027 %. Identiškos tendencijos išlaikomos kaip ir prieš tai tirtose plokštelėse (3.2 ir 3.4 pav.). Tamsaus ir šviesos lauko mikrofotografijose (3.6 pav. g, h) nesimato jokių aiškių lūžių bei spalvinių skirtumų. Toks rezultatas gerai atitinka žemą santykinį paviršiaus defektavimo kiekį.



**3.6 pav.** Bandinio „run190“ mažiausiai defektuota sritis (sritis KVV (žr. 2.1 pav.): e, f, g, h) (žymos ilgis 200 μm): e) šviesaus lauko fotografija; f) tamsaus lauko fotografija; g) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (defektavimas ~0,027 %); h) liuminescuojančių sričių skaičiavimui naudota kaukė

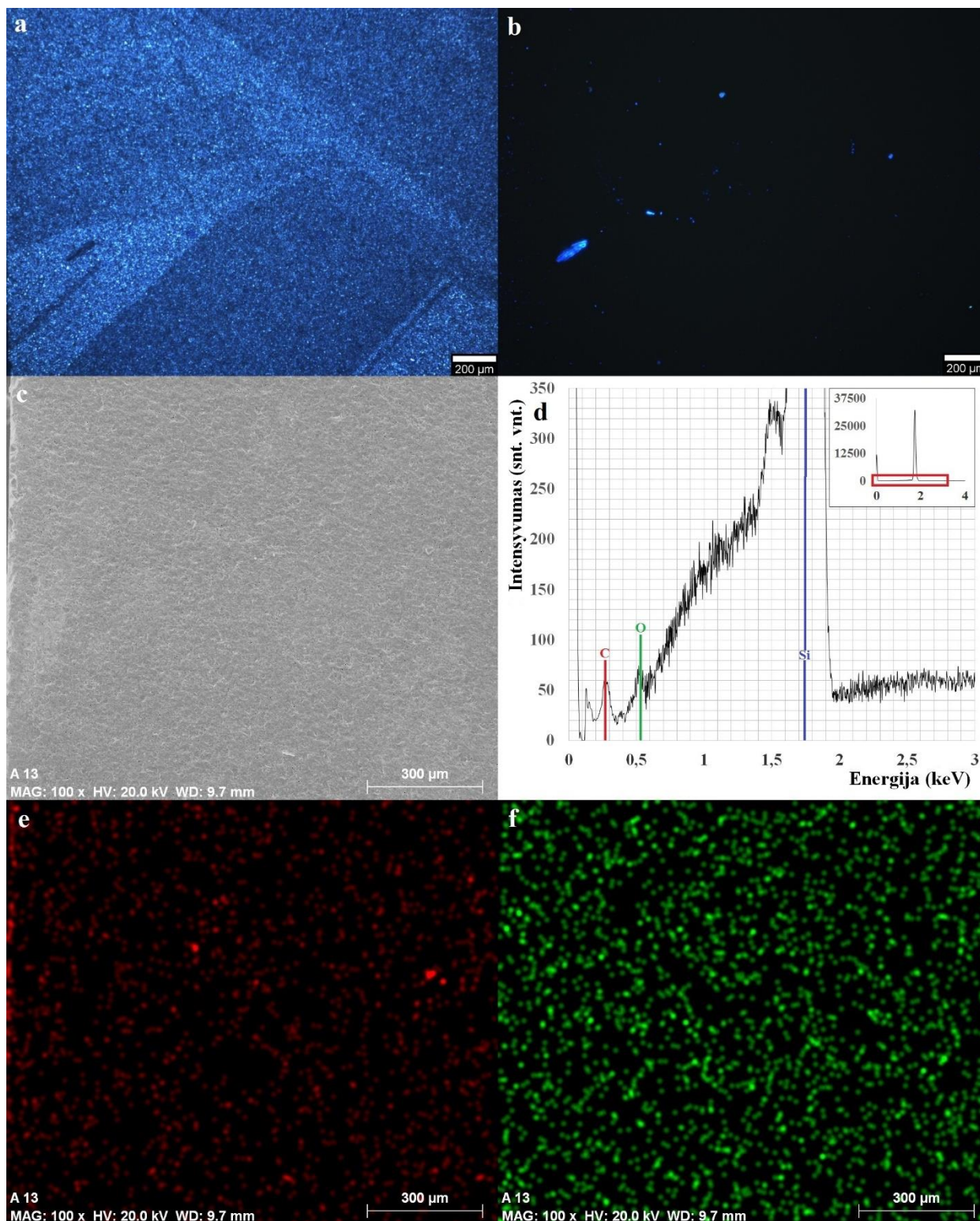
1 lent. pateikti apibendrinti duomenys, kuriuos buvo galima stebėti mikrofotografijose. Matoma, kad kuo seniau naudojamas tirpalas, tuo didesnis kiekis įvairių defektų atsiranda paviršiuje (žr 3.1 pav. c, 3.3 pav. c, 3.5 pav. c ir 1 lent.). Taip gali atsitikti dėl perteklinio naudojimo tirpale ištirpusių priemaišų, kurios gali pradėti jungtis prie įvairių dislokacinių ar priemaišinių defektinių zonų bei difunduoti tarpkristalinėmis ribomis į kristalitus arba giliau į medžiagą. Tačiau negalima kaltinti vien tik naudojamo tirpalo. Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, įvairių defektų koncentracija gali gana stipriai priklausyti nuo to, kurioje užauginto silicio luito vietoje buvo plokštelė, nes kristalografinių defektų kiekis didėja kristalo augimo kryptimi. Taip pat iš atrinktų nuotraukų ir 1 lent. duomenų matoma, kad labiausiai defektuotos yra pakraštinės sritys, o judant toliau nuo pakraščio link plokštelės centro defektų tankis mažėja. Be to tyrimo metu buvo pastebėta, kad kuri nors plokštelės kraštinė turi didžiausią defektų tankį. Taip gali atsitikti ir dėl ankščiau paminėtų priežasčių: užauginto silicio luito pusės ar plokštelių nardinimo į jų apdirbimui naudojamą tirpalą krypties.

**1 lentelė.** Santykiniai fotoluminescuojančių defektinių sričių dydžių ir išmatuotos paviršinės varžos duomenys

Defektinės liuminescencijos santykinis užimamas plotas %				Paviršinė varža ( $\Omega/\square$ )		
Akronimas apibūdinantis tiriamą vietą	Bandinio pavadinimas					
	norun	run174	run190	norun	run174	run190
Vidurkis	0,965	2,148	2,549	117,6	120,3	130,1
DAD	0,734	0,333	0,409	96	146	134
DAA	0,736	0,551	2,533	107	113	131
DAK	0,308	4,233	7,370	109	110	122
DAV	0,133	0,060	3,025	142	100	141
KAKR	0,289	3,644	12,865	117	136	130
KAA	0,309	4,018	0,149	107	101	115
KAK	0,947	1,540	1,476	110	142	135
KAV	0,180	0,183	1,985	130	106	157
DVD	7,601	4,498	0,304	139	131	134
DVVIR	0,186	0,777	2,045	136	134	134
DVK	2,082	1,311	1,023	113	109	111
DVV	0,037	0,195	2,046	123	117	128
KVKR	0,357	5,502	1,794	110	135	128
KVVIR	0,388	4,253	0,780	128	105	125
KVK	0,607	3,093	2,948	100	114	112
KVV	0,538	0,170	0,027	114	125	145

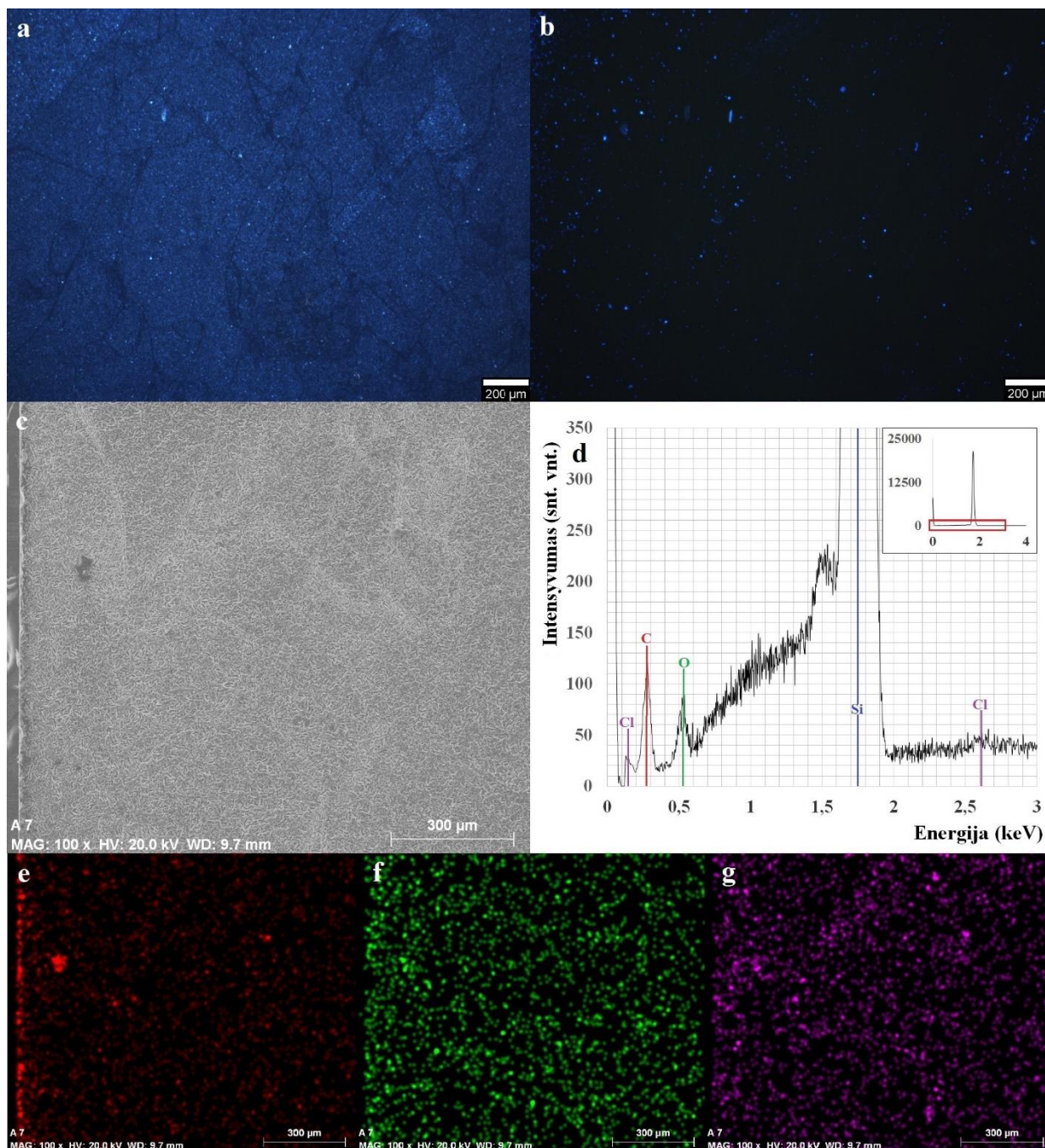
Tarp 1 lent. pateiktų išmatuotos paviršinės varžos ir defektuotų fotoluminescuojančių sričių dydžių rezultatų matoma tam tikra koreliacija. Didėjant vidutiniam defektuotų sričių kiekiui, didėja ir paviršinė varža, o nuo šių aspektų gana stipriai gali priklausyti gaminamų saulės elementų efektyvumas.

Atlikus fotoluminescencijos bei paviršinės varžos tyrimus, tolimesniam problemos nagrinėjimui buvo atlikta SEM ir EDS analizė. Gauti rezultatai pateikiami 3.7 – 3.9 pav.

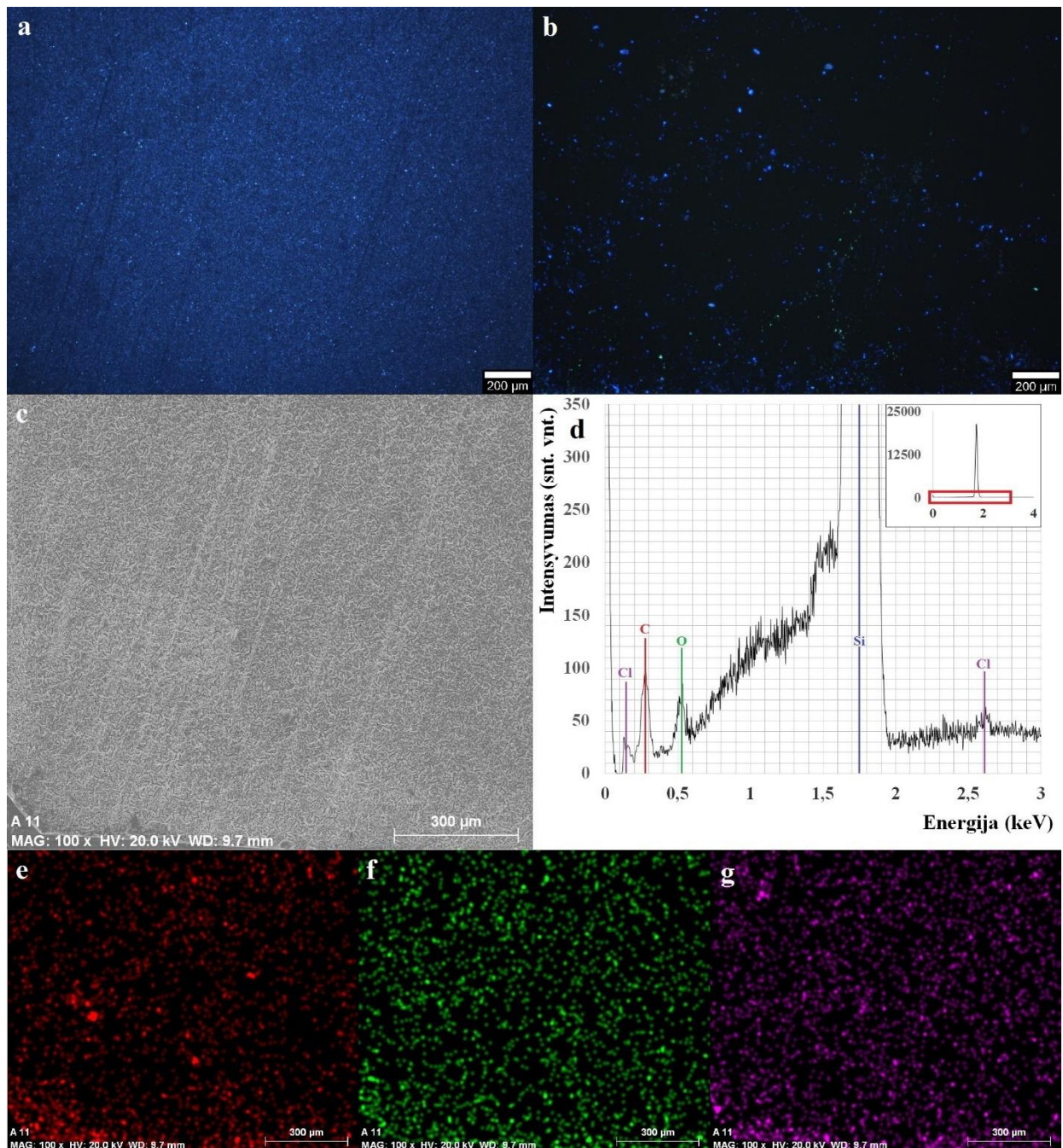


**3.7 pav.** Bandinio „norun“ paviršiniai tyrimai: a) šviesaus lauko fotografija (žymos ilgis 200 μm); b) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (žymos ilgis 200 μm); c) SEM mikrofotografija (žymos ilgis 300 μm); d) EDS analizės spektras; e) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusios anglies (C) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); f) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio deguonies (O) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm)





**3.8 pav.** Bandinio „run174“ paviršiniai tyrimai: a) šviesaus lauko fotografija (žymos ilgis 200 μm); b) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (žymos ilgis 200 μm); c) SEM mikrofotografija (žymos ilgis 300 μm); d) EDS analizės spektras; e) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusios anglies (C) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); f) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio deguonies (O) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); g) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio chloro (Cl) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm)



**3.9 pav.** Bandinio „run190“ paviršiniai tyrimai: a) šviesaus lauko fotografija (žymos ilgis 200 μm); b) fotoluminescencijos fotografija naudojant U-WBU2 filtrą (žymos ilgis 200 μm); c) SEM mikrofotografija (žymos ilgis 300 μm); d) EDS analizės spektras; e) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusios anglies (C) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); f) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusios deguonies (O) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm); g) SEM mikrofotografijos paviršiuje pasiskirsčiusio chloro (Cl) žemėlapis (žymos ilgis 300 μm)

Nagrinėjant 3.7 – 3.9 pav. galima matyti (kaip ir nagrinėjant 3.1 – 3.6 pav.), kad pradinėse tirpalo naudojimo stadijose polikristalinio silicio plokštelės beveik nefotoluminescuoja. Luminescencinis efektas pradeda stiprėti vėlesnėse tirpalo darbo stadijose (daug pakartotinių panaudojimų). Atlikus EDS analizę, matoma, kad paviršiniuose sluoksniuose yra gana daug

adsorbuoto deguonies (O), anglies (C) ir chloro (Cl). Deguonis adsorbuojamas viso silicio plokštelių apdirbimo proceso metu, nes procesai atliekami atmosferinėmis sąlygomis. Anglies likučiai gali atsirasti dėl metalurginio silicio gryninimo bei apdirbimo metu naudojamos acto rūgšties. Matyti, kad naudojant „šviežius“ (nenaudotus) apdirbimo tirpalus nepasireiškia chloro adsorbcija arba adsorbuoto chloro kiekis yra nykstamai mažas. „Senstant“ tirpalams, stebimas liuminescencinio reiškinių suaktyvėjimas, o tai sutampa su didėjančiu adsorbuoto chloro kiekiu. Didėjantis adsorbuoto chloro kiekis gali atsirasti dėl tirpale ištirpusio silicio, kuris reaguoja su chloru ir sudaro silicio tetrachlorido ( $\text{SiCl}_4$ ) junginį. Tokiu atveju pastarasis junginys gali nusėsti ant plokštelės paviršiaus, taip pat adsorbuota anglis reaguoja su chloru ir sudaro paviršinius junginius. Toliau nagrinėjant 3.7 – 3.9 pav. matyti, kad fotoluminescenciniai pasiskirstymai gana gerai atitinka priemaišinių medžiagų (anglies, deguonies, chloro) EDS analizės žemėlapius. Stebint tokį atitikimą, galima teigti, kad daugiausiai įtakos fotoluminescencijos atsiradimui turi priemaišos, ypač chloras.

SEM tyrimų metu gautose mikrofotografijose matomos paviršinės šiukšlės. Lyginant SEM mikrofotografijas (3.7 – 3.9 c pav.) su EDS analizės metu gautais priemaišinių medžiagų žemėlapiais (3.7 – 3.9 e, f, g pav.), galima pastebėti, kad šių paviršinių šiukšlių pagrindą sudaro anglies nuosėdos, kurios tampa traukos centru kitoms priemaišoms (chlorui bei deguoniui). Iš SEM mikrofotografijų matyti, kad šių paviršinių šiukšlių kiekis ir dydis darosi didesnis, naudojant vis „senesni“ (daugiau naudotą) tirpalą. Kaip jau buvo minėta, tokie paviršiniai netikslumai gana stipriai lemia gaminamų saulės elementų absoliutaus naudingumo koeficiento mažėjimą.

## IŠVADOS

1) Atlikus fotoluminescencinę analizę buvo pastebėta, kad ilgesnį laiką eksploatuojant tirpalus, naudojamus plokštelių apdirbimui, plokštelių paviršiuje gali padidėti įvairių defektų. Bandiniai „norun“, „run174“ ir „run190“ atitinkamai pasižymėjo tokia vidutine santykine defektine liuminescencija: 0,965 %, 2,148% ir 2,549 %. Defektų tankis yra didesnis pakraštines plokštelių srityse ir viena kraštinė išsiskiria didžiausiu tankiu.

2) Matuojant bandinių paviršinę varžą nustatyta, kad bandiniai su aukštesniu fotoluminescencijos lygiu pasiekia didesnes elektrinės varžos vertes. Bandiniai „norun“, „run174“ ir „run190“ atitinkamai pasižymėjo tokia vidutine paviršine varža: 117,6  $\Omega/\square$ , 120,3  $\Omega/\square$ , 130,1  $\Omega/\square$ .

3) Atlikus EDS ir SEM analizes buvo nustatyta, kad ilgiau eksploatuojant apdirbimui naudojamus tirpalus adsorbuotų priemaišinių medžiagų (anglies, deguonies, chloro) kiekis paviršiuje didėja. Šis didėjimas pakankamai gerai koreliuoja su paviršine fotoluminescencija. Taip pat buvo pastebėta, kad paviršiuje esančios šiukšlės pagrinde sudarytos iš anglies ir šios priemaišinės sritys gali tapti kitų medžiagų (chloro, deguonies) traukos centrais.

4) Fotoluminescenciniai tyrimai gerai dera su kitais atliktais tyrimais, todėl galima teigti, kad optinis fotoluminescencijos įvertinimas yra puikus ir greitas, ribotos raiškos defektų charakterizavimo metodas dideliuose plotuose. Tokia technologija galėtų būti naudojama tiesioginei polikristalinio silicio plokštelių kokybės stebėsenai gamybos ar apdirbimo metu.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] HUANG, Xiaoyong ir kt. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*. [interaktyvus] 2013, 42.1: 173-201. Prieiga per: DOI: 10.1039/c2cs35288e
- [2] SCHÖNECKER A., GEERLIGS, L. J., MÜLLER A. Casting technologies for solar silicon wafers: block casting and ribbon-growth-on-substrate. In: *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2004. p. 149-158. ISSN: 1662-9779
- [3] KRAIN, Rafael ir kt. Classification of defective regions in p-type multicrystalline silicon by comparing luminescence images measured under different conditions. *Energy Procedia*. [interaktyvus] 2013, 38: 101-107. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.egypro>
- [4] Defect analysis of semiconductor thin films for photovoltaic applications using photoluminescence and photoconductivity [interaktyvus]. 2008 [žiūrėta 2017 – 03 – 15]. Prieiga per: <https://dyuthi.cusat.ac.in/xmlui/bitstream/handle/purl/2521/Dyuthi-T0680.pdf?sequence=1>
- [5] YAN, Fei ir kt. Defect-band photoluminescence imaging on multi-crystalline silicon wafers. *Physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*. [interaktyvus] 2012, 6.5: 190-192. Prieiga per: DOI: 10.1002/pssr.201206068
- [6] SCHUBERT, Martin C. ir kt. Spatially resolved luminescence spectroscopy on multicrystalline silicon. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO.. [interaktyvus] 2008. Prieiga per: DOI: 10.4229/23rdEUPVSEC2008-1AP.1.5
- [7] GUTHREY, H., ir kt. Defect band luminescence intensity reversal as related to application of anti-reflection coating on mc-Si PV Cells. In: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*. IEEE, 2012. p. 000227-000230. ISSN: 0160-8371
- [8] MORALEJO, B. ir kt. Low-cost system for full-wafer photoluminescence characterization of photovoltaic silicon. In: *2013 Spanish Conference on Electron Devices*. IEEE. [interaktyvus] 2013. p. 353-356. Prieiga per: DOI: 10.1109/CDE.2013.6481415
- [9] POWELL, Doug M. ir kt. Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs. *Energy & Environmental Science*. [interaktyvus] 2012, 5.3: 5874-5883. Prieiga per: DOI: 10.1039/C2EE03489A
- [10] GREEN, Martin A. Radiative efficiency of state-of-the-art photovoltaic cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. [interaktyvus] 2012, 20.4: 472-476. Prieiga per: DOI: 10.1002/pip.1147
- [11] Pinterest • The world's catalog of ideas [interaktyvus]. 2017 [2017 – 05 – 04]. Prieiga per: <https://www.pinterest.com/pin/429812358173953269/>
- [12] GREEN, Martin A. ir kt. Solar cell efficiency tables (version 36). *Progress in photovoltaics: research and applications*. [interaktyvus] 2010, 18.5: 346-352. Prieiga per: DOI: 10.1002/pip.1021
- [13] NARA, S.; SEKIGUCHI, T.; CHEN, J. High quality multicrystalline silicon grown by multi-stage solidification control method. *The European Physical Journal Applied Physics*. [interaktyvus] 2004, 27.1-3: 389-392. Prieiga per: DOI: 10.1051/epjap:2004063.

- [14] XAKALASHE, Buhle S., TANGSTAD, M. Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells. Chem Technol. [interaktyvus] 2012, 32-7. Prieiga per: <http://www.pyro.co.za/Mintek/Files/2012Xakalash.pdf>
- [15] Photoluminescence Oxford instruments [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 – 04 – 10]. Prieiga per: <https://www.oxfordinstruments.com/OxfordInstruments/media/nanoscience/Applications/photoluminescence.jpg>
- [16] PELOSO, Matthew P. ir kt. Polarisation analysis of luminescence for the characterisation of defects in silicon wafer solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. [interaktyvus] 2012, 20.6: 661-669. Prieiga per: DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3584857>
- [17] TAKAHASHI, Isao ir kt. Impact of type of crystal defects in multicrystalline Si on electrical properties and interaction with impurities. Journal of Applied Physics. [interaktyvus] 2011, 109.3: 033504. Prieiga per: DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3544208>
- [18] ZIELKE, Dimitri. ir kt. Organic-silicon solar cells exceeding 20% efficiency. Energy Procedia. [interaktyvus] 2015, 77: 331-339. Prieiga per: DOI: [10.1016/j.egypro.2015.07.047](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.047)
- [19] YAN, Fei. ir kt. Defect-bandemission photoluminescence imaging on multi-crystalline si solar cells. In: Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). [interaktyvus] 2011 37th IEEE. IEEE, 2011. p. 002231-002235. Prieiga per: DOI: [10.1002/pssr.201206068](https://doi.org/10.1002/pssr.201206068)
- [20] SUGIMOTO, Hiroki; TAJIMA, Michio. Photoluminescence imaging of multicrystalline Si wafers during HF etching. Japanese journal of applied physics. [interaktyvus] 2007, 46.4L: L339. Prieiga per: DOI: [10.1063/1.2776003](https://doi.org/10.1063/1.2776003)
- [21] POGUE Vanessa ir kt. The effect of residual stress on photoluminescence in multi-crystalline silicon wafers. Journal of Applied Physics. [interaktyvus] 2017, 121.8: 085701. Prieiga per: DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90135-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90135-5)
- [22] Fluorescence Microscopes – Olympus model BX51 trinocular [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 – 04 – 10]. Prieiga per: [http://www.fluorescencemicroscopes.com/wp-content/uploads/2013/06/Olympus-Bx51-Fluorescence-Microscope\\_041.jpg](http://www.fluorescencemicroscopes.com/wp-content/uploads/2013/06/Olympus-Bx51-Fluorescence-Microscope_041.jpg)
- [23] Mirror units | Olympus Life Science [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 – 04 – 10]. Prieiga per: <http://www.olympus-lifescience.com/en/optics/mirror-units/>
- [24] DUDONIS, Julius. „Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos“ laboratoriniai darbai. Kaunas: Šiaulių universiteto leidykla. 2007. ISBN 978-9986-38-833-3
- [25] TAMULEVIČIUS, Sigitas ir Mindaugas ANDRULEVIČIUS. Medžiagų analizės metodai. Kaunas: UAB Vitae Litera. 2007. 168 p. ISBN 978-9955-686-42-2
- [26] GUOBIENĖ Asta ir kt. Medžiagų mokslas: laboratoriniai darbai. Kaunas: Dakra. 2007. 130 p. ISBN 9786094520211
- [27] Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer [interaktyvus]. [žiūrėta 2017 – 05 – 05]. Prieiga per: [http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds\\_on\\_sem\\_primer.pdf](http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf)