



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2022 30 stp
Fakultet for Realfag og Teknologi

Deteksjon av termiske donorer i p-type Cz-Si ved romtemperatur

Detection of thermal donors in p-type Cz-Si at room
temperature

David Andreas Nilssen
Miljøfysikk og Fornybar Energi

Forord

Denne masteroppgaven markerer slutten på min studietid ved Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet. Det har vært en interessant og lærerik tid, og jeg er takknemlig for å ha fått oppleve og erfare det vitenskapelige miljøet NMBU har å tilby.

Jeg vil takke min hovedveileder Espen Olsen for den faglige dybden og sin åpne kontordør når jeg har kommet med spørsmål. Jeg vil også takke tilleggsveileder Ingun Burud for god veiledning og tilbakemelding underveis. Jeg vil takke Torbjørn Mehl og Andreas Flø for å ha hjulpet meg med bildetagningen på solcellelaben. Jeg vil også takke PhD-kandidat Ivar Loland Råheim for god hjelp med behandling av data. En takk rettes også til de ukentlige møtene med solcellegruppa. Det har vært veldig interessant å få et innblikk hvordan en slik forskergruppe opererer.

Jeg vil også rette en takk til kollektivet Heimen for den gode stemningen som har bidratt med godt humør når det har vært behov for avkobling.

David Andreas Nilssen
Ås, 15. mai 2022

Sammendrag

I denne oppgaven ble det studert om etsing av p-type Cz-Si wafere hadde noen effekt på deteksjon av termiske donorer (TD) ved romtemperatur. Termiske donorer er defekter som oppstår i monokrystallinsk Silisium ved varmebehandling rundt 400-500 °C. Disse defektene fører til Shockely-Read-Hall rekombinasjon og gir fra seg defektrelatert luminescens (DRL) som kan detekteres ved spektroskopi. Målingene ble gjort med hyperspektral fotoluminescens (HSPL) avbildning på kjente TD-rike prøver, hvor termiske donorer ikke ble observert ved romtemperatur. Målet var å finne ut om sagskader i as-cut wafere hindret deteksjonen av termiske donorer ved romtemperatur. Prøvene bestod av to par søsterwafere, med parvis antatt like egenskaper, hvor den ene ble beholdt "as-cut" og den andre ble etset for å fjerne sagskadene.

HSPL-avbildning er en rask og ikke-destruktiv metode å karakterisere solceller på, og kan brukes på solceller i alle produksjonssteg. Metoden bruker fotoluminescens til å hente ut den spektrale samt romlige responsen til prøven. En laser brukes som eksitasjonskilde ved å bestråle prøven som absorberer fotonenergien. Ved romtemperatur vil laseren trenge ca 12 μ meter inn i prøven. Dette er omtrent like dypt som sagskadene i as-cut prøvene, og er trodd å være årsaken til at termiske donorer ikke kan detekteres ved romtemperatur.

Resultatene fra denne oppgaven viste ingen TD-signaler hos etsede prøver ved romtemperatur. Prøvene ble også avbildet ved 90 K, hvor DRL ble observert, som bekreftet tilstedeværelsen av TD-innholdet i prøvene. Det ble konkludert med at sagskadene ikke var årsaken til fraværet av TD-signaler. Som et biresultat ble det funnet at etsing ga tydeligere signaler både ved romtemperatur og ved lave temperaturer.

Summary

In this study, etching of p-type Cz-Si wafers was studied to have an effect of detection of thermal donors (TD) at room-temperature. Thermal donors are defects appearing in monocrystalline Silicon by annealing at 400-500 °C. These defects leads to Shockley-Read-Hall recombination and emits defect related luminescens (DRL) which can be detected by spectroscopy. Measurements were done by hyperspectral photoluminescence (HSPL) imaging on known TD-rich samples, where thermal donors were not detected at room-temperature. The goal was to find if the saw-damaged layer in as-cut wafers caused the non-detection of thermal donors. The samples consisted of two sets of twin-wafers, where one were kept as-cus, as the oter was etched to remove the saw-damages.

HSPL imaging is a fast and non-destructive characterization method, and can be used on solar cells from any production step. The method uses photoluminescence to extract the spectral and spatial response of the sample. A laser is used as an exitation source by illuminating the sample which absorbs the photon energy. At room-temperature the laser has a penetration depth around 12 μ meter into the sample. This corresponds with the depth of the saw-damaged layer, and this is believed to be the reason of the non-detection of thermal donors at room-temperature.

The results from this study showed no TD-signals in etched samples at room-temperature. The samples were also imaged at 90 K, where DRL was observed, confirming the presence of TDs in the samples. Is was concluded that the saw-damaged layer was not the reason of the non-detection of TDs. As a bi-result, etching was found to enhance the signals both at room-temperature and at low temperatures.

Innhold

Forord	i
Sammendrag	ii
Summary	iii
Innhold	iv
Forkortelser	v
1 Introduksjon	1
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Problemstilling	1
1.3 Oppbygning	1
1.4 Forventet resultat	2
2 Teori	3
2.1 Solcellers oppbygning og virkemåte	3
2.1.1 Atomstruktur	3
2.1.2 Intrinsikk halvleder	3
2.1.3 Ekstrinsikk halvleder	3
2.1.4 Båndteori	4
2.2 Rekombinasjon	5
2.3 p-n-overgang	7
2.4 Absorpsjonsdybde av laser i c-Si	7
3 Tidligere litteratur	8
3.1 Defektrelatert luminescens	8
3.2 Termiske donorer	8
4 Eksperimentell	10
4.1 Hyperspektral avbildning	10
4.1.1 Fremgangsmåte	11
4.2 Prøvene	12
5 Resultater og diskusjon	14
5.1 Resultater ved romtemperatur	14
5.2 Resultater ved lave temperaturer	15
5.3 Resultater ved serieavbildning	18
5.4 Defektrelatert luminescens	19
6 Konklusjon og videre arbeid	22
Referanser	25
A	
Data over wafere fra ingot INES	26
B	
Python-kode brukt til analyse	27

Forkortelser

BB Bånd-til-Bånd

c-Si Krystallinsk Silisium

Cz-Si Czochralski-Silisium

DRL Defektrelatert Luminescens

HSPL Hyperspektral fotoluminescens

INES Institut National de l'Énergie Solaire

mc-Si Multikrystallinsk Silisium

NIR Nær Infrarødt

NMBU Norges miljø- og biovitenskapelige universitet

O Oksygen

Si Silisium

SRH Shockley-Read-Hall

TD Termisk donor

1 Introduksjon

1.1 Bakgrunn

Solcelleindustrien er i rask vekst, og populariteten har økt drastisk de siste årene. Dette har skjedd i takt med prisnedgang på solceller, og i det siste prisøkning på nettstrøm. Utviklingen av effektive solceller har også bidratt til økt etterspørsel, da disse kan spare inn innkjøpskostnadene raskere.

Som et ledd i produksjonen av solceller, er kontroll av materialkvalitet viktig for å kunne holde målene om effektivitet. Blant flere metoder å karakterisere egenskapene til solceller, har hyperspektral avbildning de siste årene vist seg å være en effektiv og ikke-destruktiv metode. Prosessen går ut på bestråle prøven med en eksitasjonslaser, som eksiterer elektroner til ledningsbåndet. Når elektronene rekombinerer kan energien frigis som fotoner som kameraet fanger opp. På den måten kan den spektrale responsen til prøven hentes ut og brukes til å analysere prøven for defekter.

Karakterisering av solceller etter defekter er av stor interesse. Defekter er urenheter i materialet som påvirker den elektriske ledeevnen. Blant defekter som oppstår i Czochralski-silisium (Cz-Si) er oksygen en ødeleggende urenheter. Når oksygenrikt Si blir varmet opp til rundt 450 °C, oppstår det en økning i donorkonsentrasjonen [1]. Disse er kalt termiske donorer (TD). Slike defekter skaper en økning av SRH-rekombinasjon som kan redusere effektiviteten til solcellen med opptil 4 % [2].

1.2 Problemstilling

Dette oppgaven er en del av et samarbeid mellom Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet, NMBU, og det franske nasjonale instituttet for solenergi INES. En tidligere studie av termiske donorer i Cz-Si med hyperspektral fotoluminescens (HSPL) avbildning avdekket et fravær av defektrelatert luminescens (DRL) hos TD-rike p-dopede prøver ved romtemperatur. Termiske donorer har vært detektert med HSPL-avbildning ved både kryogeniske temperaturer (90 K) og romtemperatur for n-type Cz-Si. Resultatene er gjerne mer detaljrike ved lave temperaturer enn ved romtemperatur, men dette er også mer ressurskrevende å gjennomføre. Det er av den grunn interesse å finne ut hvorfor termiske donorer ikke blir oppdaget i p-type prøvene ved romtemperatur.

Det ble foreslått at det sagskadede laget på prøven var så dypt at det forstyrret laserens evne til å trenge inn i prøven under avbildning. Dette er basert på at det skadede laget og gjennomtrengningsdybden til laserens ved romtemperatur var av samme størrelsesorden. Når laserens ikke får trenge ordentlig inn i materialet kan det påvirke signalene kameraet plukker opp. For å forhindre disse forstyrrelsene, ble prøvene etses slik at det skadede laget forsvant, og overflaten kunne ikke lenger forstyrre laserbestrålingen. Denne oppgaven ser på om denne etsingen har noen effekt på deteksjon av termiske donorer ved romtemperatur.

1.3 Oppbygning

En kort oversikt over hvordan oppgaven er bygd opp presenteres i dette delkapitlet.

Kapittel 1 presenterer motivasjonen bak oppgaven og beskrivelse av problemstillingen. Kapittel 2 tar for seg grunnleggende teori om solceller, samt teori om ab-

sorbsjonsdybde av laserstråling i silisium. Kapittel 3 presenterer tidligere litteratur angående defektrelatert luminescens i solceller og termiske donorer. Kapittel 4 tar for seg metoden til forsøket, og forklarer hva som blir forsøkt og hvordan forsøkene foregår. Kapittel 5 presenterer resultatene og diskuterer hva de viser. Kapittel 6 trekker frem konklusjonene fra denne oppgaven og foreslår hva som kan arbeides med videre.

1.4 Forventet resultat

Tidligere studier har klart å detektere termiske donorer i n-type Cz-Si ved romtemperatur, med et bredt signal rundt 0,7 eV på den spektrale responsen [3]. Dette skulle være forventet å finne for p-type Cz-Si også, men har ikke blitt funnet for disse prøvene.

Siden tidligere studier har klart å detektere termiske donorer i andre ikke-etsede prøver, kan det bety at det sagskadede laget ikke har vært en avgjørende faktor ved tidligere målinger. Det vil derfor være nærliggende å tro at det er en annen årsak til fraværet av resultatene, og at det dermed ikke vil oppdages termiske donorer i etsede prøver ved romtemperatur.

Hvis etsing har en effekt på deteksjon av termiske donorer ved romtemperatur er det forventet at det vil synes som en bred topp rundt 0,7 eV på den spektrale responsen.

2 Teori

2.1 Solcellers oppbygning og virkemåte

Dette kapitlet tar for seg grunnleggende teori om halvlederfysikk og solceller basert på krystallinsk silisium. Krystallinsk silisium er det mest brukte materialet i solceller og er derfor mest relevant å se på. Halvlederfysikk er en essensiell del av hvordan solceller skal forstås. Teorien er hentet fra Smets et. al. med mindre annet er spesifisert [4].

2.1.1 Atomstruktur

Silisium er atomnummer 14 som tilsier at det har 14 elektroner som går i bane rundt atomkjernen. Disse er fordelt i skall hvorav det ytterste elektronskallet har 4 elektroner som kan reagere med andre atomer, kalt valenselektroner. Disse elektronene lager kjemiske forbindelser med andre atomers valenselektroner og lager en kovalent binding. Silisium kan med sine fire valenselektroner lage fire kovalente bindinger med andre atomer. Et gitter med silisiumatomer bundet kovalent med hverandre danner en krystallstruktur som er kjent som krystallinsk silisium (c-Si). Disse har ideelt sett ingen urenheter eller uønskede atomer, men i realiteten vil slike halvledere alltid ha noen urenheter. Der urenheterne er så små at de er neglisjerbare, blir halvlederne kalt intrinsiske halvledere.

2.1.2 Intrinsikk halvleder

Intrinsiske halvledere er udopede halvledere, og vil ved 0 K ha ingen frie elektroner i krystallgitteret. Da vil alle elektronene være i valensbåndet. Ved temperaturer over 0 K vil de kovalente bindingene brytes på grunn av absorpsjon av termisk energi. Dette skaper frie elektroner i ledningsbåndet og hull i valensbåndet, hvor elektroner er negativt ladde ladningsbærere, og hull er fraværet av elektroner og blir sett på som positivt ladde ladningsbærere. Denne prosessen danner det som kalles elektron-hull par. I en intrinsikk halvleder er det like stor konsentrasjon av elektroner som hull. Ved 300 K er det omtrent $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ brutte bånd tilstede. Konsentrasjonen av frie elektroner i ledningsbåndet, n , og hull i valensbåndet, p i en intrinsikk halvleder ved termisk likevekt er dermed lik hverandre $n = p$ og blir kalt den intrinsiske ladningskonsentrasjonen n_i .

2.1.3 Ekstrinsikk halvleder

I en ekstrinsikk halvleder er halvlederen intensjonelt dopet. Dette gjør at hullkonsentrasjonen i valensbåndet ikke tilsvarer elektronkonsentrasjonen i ledningsbåndet. Doping av materialer skjer når materialatomet byttes ut med et annet atom med enten flere eller færre valenselektroner. For krystallinsk silisium er dette atomer med tre eller fem valenselektroner hvor noen av de vanligste alternativene som blir brukt er bor og fosfor. Når fosforatomene med fem valenselektroner blir satt i silisiumgitteret vil fire av elektronene binde seg med de nærliggende silisiumatomene, og det femte elektronet vil bli utelatt og er løst bundet til fosforkjernen. Dette frigjøres lett ved den termiske energien i silisiumgitteret ved romtemperatur. Elektronet vil dermed bevege seg fritt i gitteret. Fosforatomet, som erstatter et silisiumatom, vil på den måten donere et fritt elektron til silisiumgitteret. Atomer som tilfører frie elektroner kalles derfor donorer. Konsentrasjonen av frie elektroner betegnes N_D , donorkonsentrasjon.

Når et atom med tre valenselektroner erstatter et silisiumatom, vil en av valensbindingene rundt ikke bli fylt. Dette lager et hull i gitteret og kan bytte plass elektroner fra valensbindinger fra en nærliggende Si-Si-binding ved absorpsjon av termisk energi i gitteret ved $T > 0K$. Det dannes dermed et fritt hull, i liket med det frie elektronet ved elektrononasjon, som kan bevege seg fritt i gitteret. Atomer som tilfører hull i gitteret kalles akseptorer. Konsentrasjonen av akseptorer benevnes N_A .

Ledningsevnen til en halvleder avhenger av konsentrasjonen av elektroner og hull i halvlederen. Muligheten til å endre på ledningsevnen med doping er den viktigste egenskapen til en halvleder. Konsentrasjonen av elektroner og hull avhenger av mengden dopingatomer i gitteret til halvlederen. En halvleder kalles p-type når hull dominerer den elektriske ledningsevnen, og n-type når elektroner dominerer ledningsevnen. Ladningsbæreren som har høyest konsentrasjon i materialet kalles majoritetsladningsbærer. Dette tilsvarer elektroner i n-type og hull i p-type. Ladningsbæreren som har lavest konsentrasjon i materialet kalles minoritetsladningsbærer. Dette tilsvarer elektroner i p-type og hull i n-type.

2.1.4 Båndteori

Isolert sett har Si-atomer definerte energinivå elektroner kan befinne seg i. Når mange Si-atomer oppholder seg i nærheten av hverandre, som i en krystallstruktur, vil disse energinivåene justere seg etter hverandre og danne kontinuerlige bånd på tvers av atomer. Disse båndene gjør det blant annet mulig for atomene å dele valenselektroner. Dette skjer i et bånd kalt valensbåndet. Når elektroner får tilført tilstrekkelig energi, som ved absorpsjon av et foton, vil de eksiteres og bli frie elektroner som kan brukes til å lede strøm. Elektronene befinner seg da i et bånd med en høyere energitilstand, kalt ledningsbåndet. Mellom valensbåndet og ledningsbåndet befinner det seg et gap med energinivåer elektronet ikke kan ha, kalt båndgapet.

Energien som kreves for å eksitere et elektron over båndgapet E_G måles i energivolt eV, og er 1,12 eV for intrinsikk Si ved romtemperatur. 1 eV er definert som energien en ladningsbærer med 1 elementærladning $q = 1,602 \times 10^{19}C$ får eller gir fra seg når den beveger seg over et elektrisk potensial på 1V. Dette tilsvarer $1,602 \times 10^{19}J$. Energien til et foton E_{ph} med bølgelengde λ er gitt ved

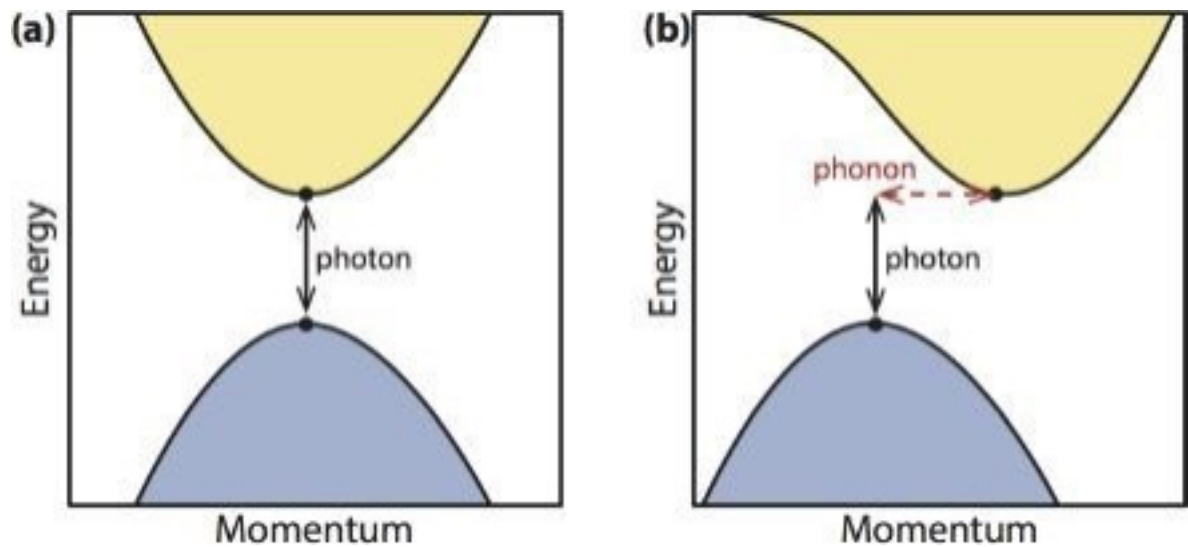
$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

hvor h er Plancks konstant og c er lysfarten. Dette kan brukes til å gi et uttrykk for energi i eV $E(eV)$ som en funksjon av bølgelengden (i nm):

$$E(eV) = \frac{1239,8}{\lambda} \quad (2)$$

Halvledere kan ha to forskjellige typer båndgap: direkte og indirekte båndgap. Disse skilles ved at et indirekte båndgap trenger et ekstra momentum i tillegg til båndgapenergien til å eksitere et elektron over båndgapet. Dette momentumet kalles *fonon* og kommer fra gittervibrasjoner i krystallgitteret. Dette fononet er nødvendig fordi posisjonen til valensbåndet og ledningsbåndet kan variere i krystallstrukturen. Dette fører til at bunnen av ledningsbåndet ikke befinner seg rett

ovenfor toppen av valensbåndet. Dette er illustrert i figur 1. Silisium er et eksempel på en halvleder med indirekte båndgap mens Galliumarsenid har et direkte båndgap.



Figur 1: Illustrasjon av direkte båndgap (a), og indirekte båndgap (b). Illustrasjon er hentet fra [4].

2.2 Rekombinasjon

Når en solcelle blir bestrålt vil elektroner bli eksitert til ledningsbåndet og et elektron-hullpar dannes. Siden elektronet er i en eksitert tilstand vil den søke etter termisk likevekt og annihilere med hullet i valensbåndet. Dette kalles rekombinasjon. Den gjennomsnittlige tiden elektronet er fritt, fra det blir eksitert til det rekombinerer, kalles levetid. Levetiden er en viktig egenskap som påvirker ledningsevnen til halvlederen. En kort levetid vil øke rekombinasjonen og færre elektroner kan bidra til å gjøre et elektrisk arbeid i en ekstern krets.

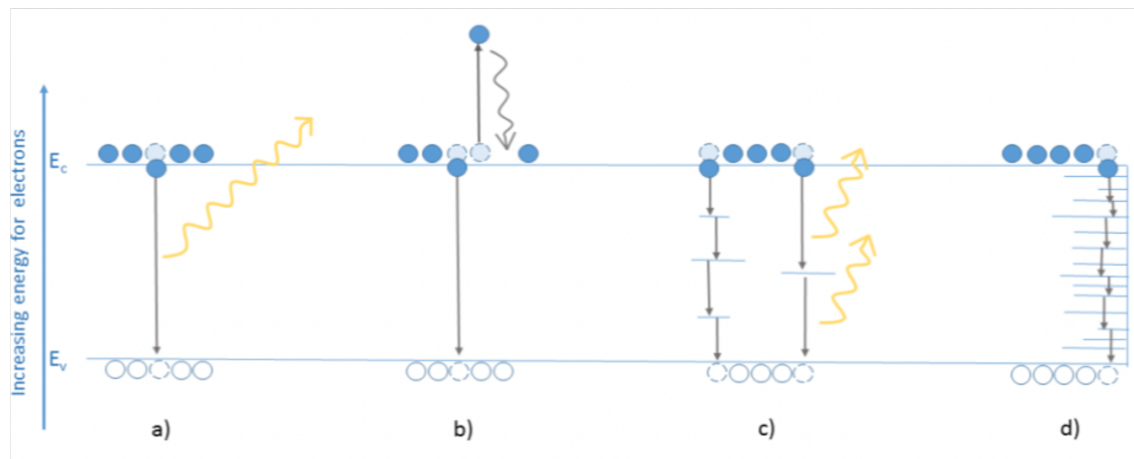
Det kan skilles mellom to typer rekombinasjon: intrinsikk og ekstrinsikk rekombinasjon. Intrinsikk rekombinasjon kommer som følge av egenskapene til halvlederen, og er uungåelige. Dette gjelder bånd-til-bånd-rekombinasjon og Auger-rekombinasjon. Ekstrinsikk rekombinasjon skjer som følge av defekter eller urenheter i materialet, og kan forhindres. Dette gjelder Shockley-Read-Hall-rekombinasjon og overflaterkombinasjon. De fire rekombinasjonsmekanismene er illustrert i figur 2 og forklart kort under.

Bånd-til-bånd rekombinasjon

Når et fritt elektron i ledningsbåndet rekombineres direkte med et hull i valensbåndet kalles dette radiativ rekombinasjon eller bånd-til-bånd (BB) rekombinasjon. Dette er en intrinsikk rekombinasjon og er den motsatte prosessen av en fotonabsorpsjon. Når elektronet annihilerer frigjøres energien i form av et foton, kalt bånd-til-bånd-luminescens. Fotonet har energien E_G som tilsvarer energiforskjellen i båndgapet. I romtemperatur er dette 1,12 eV i Si.

Shockley-Read-Hall rekombinasjon

Shockley-Read-Hall-rekombinasjon er en ekstrinsikk rekombinasjonsprosess som oppstår på grunn av urene atomer eller andre defekter i gitteret. Denne rekombina-



Figur 2: Illustrasjon av rekombinasjonsmekanismer: a) Bånd-til-bånd rekombinasjon, b) Auger rekombinasjon, c) Shockley-Read-Hall rekombinasjon og d) overflaterekombinasjon. Hentet fra [5].

sjoner danner et tillatt energinivå E_T i båndgapet, kalt «feller». Et elektron kan bli «fanget» i et slikt nivå og rekombinere med et hull før det når valensbåndet. SHR-rekombinasjonen er normalt radiativ og er blant de mest forekommende rekombinasjonsmekanismene blant halvledere. For en enkelt-elektronfelle kan rekombinasjonen skje ved fire prosesser: 1. fangst av elektron fra ledningsbåndet 2. frigjøring av elektron fra fellenivået til ledningsbåndet 3. fangst av hull fra valensbåndet 4. frigjøring av hull fra fellenivået til valensbåndet. Det skilles mellom to typer feller: donor-type og akseptor-type. En donor-type-felle er nøytrale når de innehar et elektron eller positive når elektronet uteblir. En akseptor-type-felle er negativt ladd når det innehar et elektron og nøytrale uten elektron.

Auger rekombinasjon

Auger rekombinasjon er en rekombinasjonsmekanisme som oppstår i indirekte båndgap/halvledere og krever tre ladningsbærere. Prosessen innebærer at et elektron fra ledningsbåndet rekombineres med et hull i valensbåndet, og gir fra seg energien til et elektron eller hull. Hvis den tredje ladningsbæreren er et elektron vil det skyves høyere opp i ledningsbåndet, før det til slutt vil gi fra seg energien som vibrasjonsenergi til gitteret og legge seg ved kanten av ledningsbåndet. Hvis energien overføres til et hull i valensbåndet vil hullet skyves nedover i båndet før det gir fra seg vibrasjonsenergi og legger seg på toppen av valensbåndet. samtidig som det skyver et elektron høyere opp i ledningsbåndet eller et hull lenger ned i valensbåndet.

Overflaterekombinasjon

Inne i et krystallgitter, som krystallinsk silisium, er atomene arrangert i et gitter slik at atomene kan dele valenselektronene. På enden av gitteret har ikke atomene mulighet til å dele alle valenselektronene, og det oppstår «dinglende bånd». Disse er opphavet til overflaterekombinasjon. Båndene skaper tillatte tilstander i båndgapet, og kan også lede til SHR-rekombinasjon. Overflaterekombinasjonen kan reduseres ved passivering, hvor hvor de dinglende båndene blir mettet av andre atomer, og dermed reduserer dannelsen av tillatte energinivåer i båndgapet.

2.3 p-n-overgang

Når et p-dopet og et n-dopet materiale kommer i kontakt med hverandre, vil forskjellen i konsentrasjonen av elektroner skape en diffusjonsstrøm hvor majoritetsladningsbærerne strømmer fra det ene dopedede materialet til det andre. Ladningsbærerne ioniserer donoatomene og skaper et elektrostatisk felt over kontaktflaten mellom materialene. Dette feltet «drifter» minoritetsladningsbærerne tilbake over kontaktflaten til kreftene utligner hverandre og systemet er i balanse igjen. Rundt kontaktflaten oppstår et felt fritt for ladningsbærere, kalt depleksjonslag.

Dette feltet blokkerer de andre frie ladningsbærerne utenfor pn-overgangen fra å krysse overgangen. Når solen skinner på solcellen, vil elektronene tvinges mot den ene siden og hullene på den andre siden. Ved å koble disse sidene til en ekstern krets kan elektronene på n-siden utføre et arbeid før det pares med et hull på p-siden. Når elektronet er kommet tilbake til solcellen vil det elektriske feltet i pn-overgangen tvinge det over til n-siden og prosessen kan begynne på nytt.

2.4 Absorpsjonsdybde av laser i c-Si

For å studere materialet i en solcelle må eksitasjonslaseren passere anti-refleksjonslaget, passiveringslaget og pn-overgangen. Disse utgjør totalt en tykkelse på ca 1 μm [6]. For as-cut wafere er ikke disse lagene tilstede, men isteden et lag med sagspor med høy rekombinasjonsrate. Disse er ca 10 μm dype [7]. Et av de første stegene under produksjon av solceller kalles teksturering. Dette fjerner det sagskadede laget og lager en overflate som reduserer refleksjonen av lyset.

Absorpsjonsdybden av laseren er avhengig av både temperatur og bølgelengde. Den er definert som distansen i materialet laseren har en intensitetsstyrke på $1/e$ av utgangspunktet. Ved 300K har fotoner med en bølgelengde på 510 nm en gjennomtreningsdybde på 1 μm i intrinsikk silisium, og 10 μm for 780 nm bølgelengde [8]. I nedkjølt tilstand blir dybden større, med 32 μm for 510 nm bølgelengde, og 46 μm for 780 nm [9].

For å eksitere elektroner må laseren ha en fotonenergi større enn båndgapet på 1,12 eV. Dette tilsvarer en bølgelengde kortere enn 1107 nm ved bruk av formel (2).

Ved lavere temperaturer vil gjennomtreningsdybden øke. Solcellewaferne brukt i denne studien hadde en tykkelse på omtrent 200 μm . Mehl [10] fant ved ekstrapolering av Green [8] og Schinke et. al. [9] sine data at en 1000 nm laser vil gå igjennom prøven ved kryogeniske temperaturer, og bølgelengden måtte være kortere enn 870 nm for å unngå det. Mehl konkluderte dermed med at en laser må ha en bølgelengde høyere enn 780 nm for å trenge gjennom dypt nok ved romtemperatur, og kortere enn 870 nm for ikke å trenge igjennom prøven ved lave temperaturer. Laseren som er brukt i denne oppgaven har en bølgelengde på 808 nm, som gir en gjennomtreningsdybde på 12,7 μm i intrinsikk silisium ved 300 K og 68,5 μm ved 90 K.

3 Tidligere litteratur

Urenheter i krystallstrukturen blir i solcellesammenheng sett på som defekter som skaper avvik og forstyrrer krystallstrukturen. Dette påvirker de elektriske egenskapene til materialet ved økt SRH-rekombinasjon. Urenhetene kommer ofte under produksjonen av solcellen.

3.1 Defektrelatert luminescens

En av måtene å gjøre karakteriserende målinger av solceller på er spektroskopi. Spektroskopi henter ut den spektrale responsen til prøvematerialet. Fotonene som emitteres fra ekstrinsikk rekombinasjon kalles defektrelatert luminescens (DRL) vil vises som topper på den spektrale responsen. DRL er basert på fotonemisjon fra SRH-rekombinasjon som oppstår av defekter eller urenheter [11]. Forskning på DRL har tidligere brukt punktbasert spektroskopi, som beskrevet av Mudryi et al. Toppene i den spektrale responsen tilsvarer energinivåene til felleltilstandene i båndgapet. Disse har et lavere energinivå enn BB-luminescens fordi elektroner beveger seg en kortere distanse enn båndgapet ved SRH-rekombinasjon. Flere DRL-signaler ved forskjellige energinivåer er blitt funnet og forsket på, og knyttet til forskjellige defekter.

Metoder med å fremkalle spektral respons fra solceller daterer seg tilbake til 1976 da Drozdov et al. gjorde dette på Si [12]. De fant fire emisjonstopper i spektret som kunne knyttes til defekter i materialet. Disse ble navngitt D1-D4 og hadde følgende energinivåer: D1 - 0,812 eV; D2 - 0,875 eV; D3 - 0,934 eV; D4 - 1,000 eV.

Mange teorier om årsaken til disse signalene har blitt presentert gjennom årene. Higgs et al. foreslo i 1992 at overgangsmetallene var opphavet til D-linjene [13]. Sauer et al. foreslo at emisjonslinjene var tilknyttet relakserte dislokasjoner [14]. Det ble videre foreslått at D-linjene opptrådte i par, D1 med D2 og D3 med D4. Dette gjorde også Sekiguchi og Sumino som i 1996 fant at den romlige fordelingen av signalene opptrådte likt innenfor hvert par [15]. Dette ga grunnlag for at signalene hadde samme opprinnelse. Senere har blant annet Burud et al. og Nguyen et al. fått resultater som motstrider Sekiguchi og Sumino noe [16] [17]. De fant begge at intensitetene til signalene varierte uavhengig av hverandre i enkelte punkter. Det ble derfor foreslått at de fire D-linjene hadde helt eller delvis ulikt opphav.

Det har i senere tid blitt oppdaget flere emisjonslinjer. Pizzini et al. fant en emisjonslinje ved 0,826 eV som ble kalt D5 [18]. Det er også funnet et ekstra sterkt signal nær D3 kalt VID3 (Very Intense D3) [19], samt et signal rundt 0,7 eV kalt D07 [20].

3.2 Termiske donorer

Termiske donorer er antatt å være dannet av små klynger av interstitielt oksygen O_i under temperaturer rundt 400-500 °C. Fuller og Logan konkluderte i 1956 med at termiske donorer er dannet av polymerisering av silisium og oksygen ved temperaturer [21]. Dette ble bekreftet av Kaiser et al. som fant at interstitielt oksygen danner elektrisk aktive klynger ved temperaturer rundt 450 °C [1].

Interstitielt oksygen er oksygenatomer som legger seg mellom Si-bindingene i krystallgitteret. Disse er elektrisk aktive og vil påvirke de elektriske egenskapene til materialet ved å legge til tillatte energinivåer i båndgapet, og dermed redusere

levetiden til elektronene [22]. Stuijer har vist at termiske donorer kan redusere effektiviteten til cellen med 1-4 % [23][2]. Det er også vist at frøenden av ingoten har høyere oksygenkonsentrasjon enn resten av ingoten, og vil dermed ha høyere konsentrasjon av termiske donorer [23].

I 1981 fant Minaev og Mudryi to topper i den spektrale responsen hos Cz-Si, som de kalte P-linje 0.767 eV og H-linje 0.925 eV [24]. Disse ble knyttet til oksygen, det ble konkludert med at det skyldes termiske donorer. Dette ble også funnet av Tajima som i 1983 fant en sammenheng mellom oksygen, termiske donorer og emisjonslinjen ved 0.767 eV i n-type Cz-Si [11]. Det ble vist at både TD-konsentrasjonen og intensiteten i P-linjen økte i takt med både varmebehandlingstiden og oksygenkonsentrasjonen. Dette ga grunnlag til å foreslå en sammenheng mellom konsentrasjonen av termiske donorer og P-linjen. Det ble også observert at P-linjen kun var synlig hos prøver med oksygenkonsentrasjon over $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Dette H-linjen ble også kun observert hos prøver med oksygenkonsentrasjon over $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ i tillegg til at karbonkonsentrasjonen måtte være over $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Det ble forslått at emisjonslinjen 0.925 eV hadde en sammenheng med komplekser bestående av oksygen og karbon.

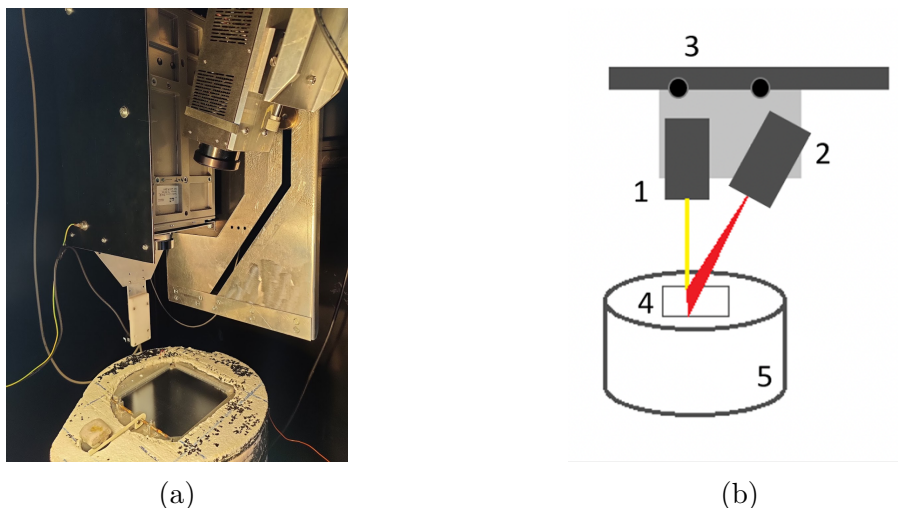
Emtsev et al. (Sta12) konkluderte i 2003 med at termiske donorer danner et tillatt energinivå i båndgapet og donerer elektroner til ledningsbåndet [25]. Simeon et al. kunne vise at termiske donorer ikke bare avhenger av hydrogen- og oksygenkonsentrasjon, men også dopingkonsentrasjonen og dopingtype [26]. Tajima gjorde i 1990 forsøk på varmebehandlet Cz-Si ved romtemperatur [22]. Det ble observert et bredt spektral-signal rundt 0,7 eV. I den romlige distribusjonen ble det observert ringer med sterke signaler. Hyperspektral avbildning av Cz-Si ble brukt av Mehl i 2017 til å finne både den spektrale og romlige fordelingen av TD-er i n-type Cz-Si wafer [3]. Det ble vist at DRL-signalet på 0,767 eV fordelte seg som ring-lingnende mønstre, og at det kunne kobles til interstitielt oksygen.

4 Eksperimentell

Dette kapitlet tar for seg metoden bak forsøket. Hyperspektral avbildning blir forklart, og fremgangsmåten og prøvebehandlingen blir beskrevet.

4.1 Hyperspektral avbildning

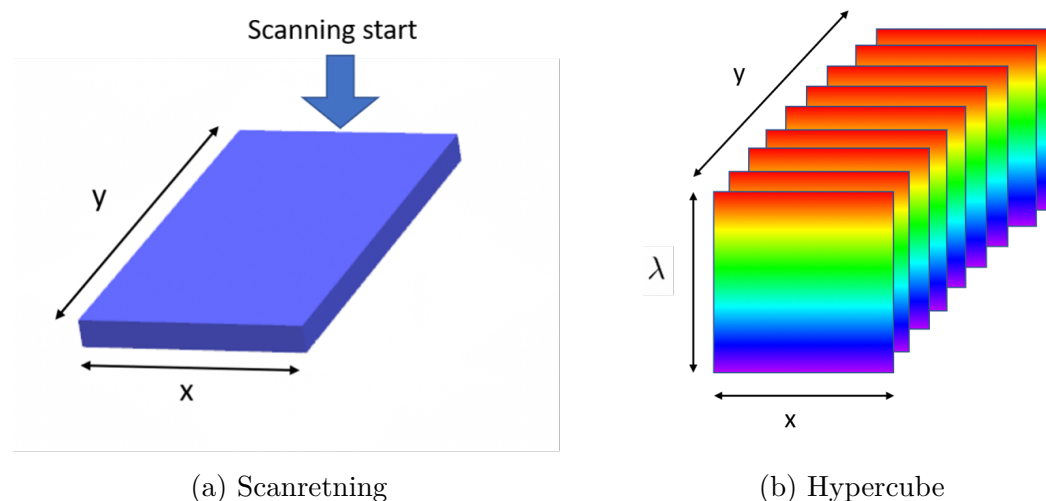
Avbildningsoppsettet består av et kamera som står loddrett og ser ned på prøven som ligger i en prøveholder. Kameraet brukt i denne oppgaven er et NIR push-broom hyperspektralt kamera kalt SWIR (Specim, Spectral Imaging Ltd., Finland). Det har en HgCdTe-detektor med en bølglenderekkevidde på 929-2530 nm, tilsvarende 0,49-1,33 eV. Kameraet er montert på en motorisert skinne som beveger kameraet horisontalt når bildene blir tatt. Laseren brukt som eksitasjonskilde i denne oppgaven heter Lasiris Magnum II (7000), (Coherent, GammaData AB, Sverige). Den har en stråleeffekt på 5600 mW og en bølglende på 808 nm. (datablad kilde) Den har en forventet gjennomtrengningsdybde på 12,5 μ meter ved romtemperatur og 68,5 ved 90 K. Laseren er også montert på den motoriserte skinnen og beveger seg samtidig som kameraet under operasjon.



Figur 3: Bilde og illustrasjon av avbildningsoppsett. Kameraet 1 og laseren 2 er montert på et steg 3 som beveger seg under avbildningen av prøven 4, som ligger på en kryogenisk prøvebeholder 5. Figur 3b er hentet fra [27].

Kameraet er utstyrt med en linse som fokuserer på en linje av prøven per bilde, og fanger den spektrale fordelingen til hver pixel i den linjen, som til sammen danner et 2D bilde. Dette kombineres ved å ta flere bilder mens kameraet beveger seg for å få den hele romlige fordelingen av prøven og den spektrale fordelingen til hver pixel, i en tredimensjonal datafil kalt hypercube, illustrert i figur 4. I tillegg har kameraet et filter som stenger ute bølglengder kortere enn 1000 nm for å hindre refleksjonene fra laserstrålene i å nå kameraet under avbildningen. Selv om kameraet ikke detekterer bølglengder lavere enn 929 nm, vil 2. ordens signaler fra laseren på 1616 nm bli fanget opp av kameraet.

Prøvebeholderen består av en kryogenisk beholder pakket inn i ekspandert polystyren/isopor, unntatt oversiden, der en polert aluminiumsplate utgjør plasseringsstedet til waferen eller solcellen. Plasseringsstedet er tilpasset prøver opptil 156 mm² slik at hele prøven kommer i kontakt med aluminiumet. Fra undersiden



Figur 4: Illustrasjon scanneretning og resultat. Figurene er hentet fra [28]

av overflaten går det varmerør (heat pipes) inn til tanken med flytende nitrogen. Ved prøveplasseringen er det små dyser som slipper ut kald nitrogendamp for å holde prøvende kalde og i termisk likevekt. Dette vil kjøle prøvene ned til 90 K. Nitrogentanken rommer to liter og vil beholde temperaturen til prøven konstant til all nitrogenet er fordampet. Et digitalt termometer er montert i toppen av tanken for å kontrollere temperaturen. Prøvebeholderen brukes også uten nitrogen til avbildning ved romtemperatur.

4.1.1 Fremgangsmåte

Avbildningen skjer i et lukket, mørkt kammer hvor laseren er en eneste lyskilde. Laseren fungerer som en eksitasjonskilde ved at den sender ut fotoner som har høy nok energi til å eksitere elektroner over båndgapet til solcellen. Siden solcellene ikke er koblet til en ekstern krets vil elektronene annihilere/rekombinere igjen. I en ideell solcelle vil elektronene gå den samme veien tilbake og rekombinere direkte mens den gir fra seg et foton tilsvarende båndgapet. I en solcelle med defekter/termiske donorer vil SRH-rekombinasjon være tilstede og lage tillatte tilstander i båndgapet. Når elektronet rekombinerer til disse tilstandene, vil det emitterte fotonet ha en lavere energi på grunn av den kortere distansen. Disse fotonene kalles defektrelatert luminescens (DRL) og kan fanges opp ved spektroskopi, som med et hyperspektralt kamera.

Prøvene avbildes først i romtemperatur, og deretter ved kryogeniske temperaturer. Ved romtemperatur er dette en relativt rett fram prosess, da prøven legges på prøveholderen og er klar til å scannes. Ved lave temperaturer må den kryogeniske tanken fylles sakte med nitrogen for å unngå at nitrogenet skal koke over og sprute ut av tanken. Når tanken er fylt vil prøveholderen være så kald at temperaturforskjellen kan skape frostrøyk og rim på utstyr og prøver, som igjen kan påvirke resultatene. Dette ble forhindret ved tildekking av prøveoppsettet mellom bildetakingene.

For både romtempererte og nedkjølte avbildninger ble det tatt 3 bilder av hver måling. Metoden, utviklet av Mehl, gikk ut på å ta medianen av disse tre bildene filtrere vekk midlertidige analog-til-digital konverteringsfeil. Disse feilene varte sjeldent lenger enn tiden til ett bildescan, og kunne dermed filtreres vekk på denne

måten [10]. Bildene ble prosessert og analysert i et program opprinnelig utviklet i MATLAB av Flø [29]. Dette programmet fjerner bakgrunnsstøy og har senere blitt modifisert og forbedret av Mehl. En oversettelse av dette programmet til Python ble brukt i denne oppgaven. Den tilpassede Python-koden brukt til analysen i denne oppgaven er lagt ved i Appendiks B.

4.2 Prøvene

Prøvene er i utgangspunktet as-cut p-type mono c-Si fra en bor-dopet Cz-ingot fra INES. Søsterwaferer ble etsed 20 μ meter på hver side. Dette ble gjort for å fjerne det sagskadede laget, som har en tykkelse på opptil 15 μ meter.

Det ble valgt ut to par med prøver som skulle avbildes i dette forsøket. Det var originalt tenkt å sammenligne tre par prøver, vist i tabell 1, men siden en av prøvene med wafernummer 001 var knust, ble det valgt å se på prøvene som kunne sammenlignes direkte; 077 og 174. Disse prøvene har søsterwaferer fra samme opprinnelse i waferen og skal i teorien ha samme egenskaper. Den ene waferen ble etsed mens den andre forble as-cut. De etsede waferne ble ettersendt ferdig etsed fra INES ettersom NMBU hadde de as-cut søsterwaferne på lager fra en tidligere studie.

Som navnene indikerer, er waferne skjært ut fra ulike steder i ingoten. Den fraksjonelle plasseringen til 077-prøvene var 14,1 % fra frøenden, og 174-prøvene var 31,1 %. Dette er hentet fra Appendiks A.

I tillegg til forskjell i antatt konsentrasjon termiske donorer, er prøve 077 og 174 kuttet med to forskjellige sagmetoder, slurry cut og diamond cut. Disse etterlater seg sagskadede lag med ulik dypde. Slurry cut waferne har en forventet maksimum skadedybde på 12-15 μ meter, mens diamonds cut waferer har en skadedypde på 4-5 μ meter.

Prøvenavnene ble i denne oppgaven omdøpt for å gjøre det mer oversiktlig hvilke prøver som var etsed og hvilke som var as-cut. WaferID-ene ble erstattet med bokstavkoder **as** og **et** for henholdsvis as-cut og etsede prøver, etterfulgt av wafernummeret, eksempelvis **INESas077**. Under avbildning ved lave temperaturer ble det lagt på en bokstavkode **kryo** for å skille resultatene fra de tatt i romtemperatur, eksempelvis **INESet174kryo**. Oversikt over de omdøpte navnene er gitt i tabell 2.

ID	Initial surface state (before etching was done)	TD estimate cm^{-3}	Twin as-cut sample from 2021 study
001-11	Slurry cut	1.29E15	001-14
077-12	Slurry cut	9.81E14	77-14
174-13	Diamond cut	2.05E14	174-17

Tabell 1: Informasjon om waferne fra INES

WaferID fra INES	Navn brukt i denne oppgaven	Beskrivelse
077-12	INESet077	Etset prøve 077
77-14	INESas077	As-cut prøve 077
174-13	INESet174	Etset prøve 174
174-17	INESas174	As-cut prøve 174

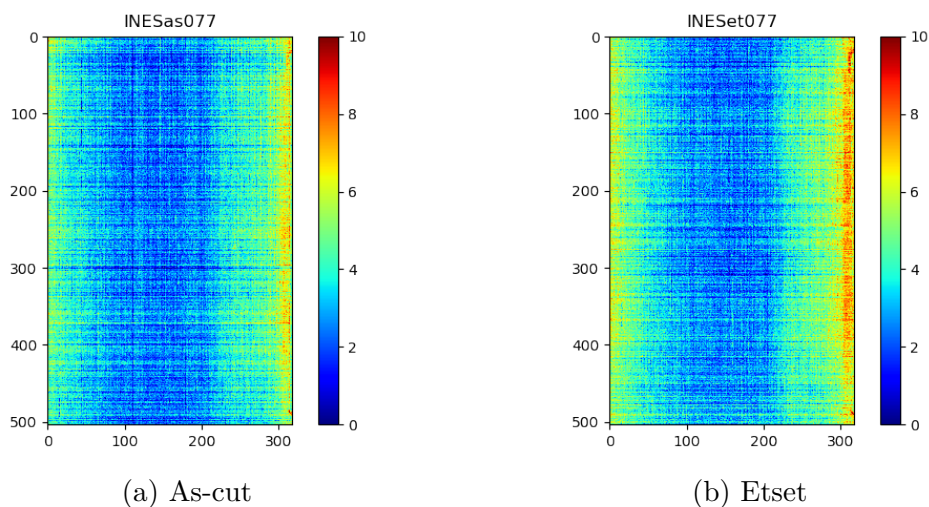
Tabell 2: Oversikt over waferID-navngivning brukt hos INES og i denne oppgaven

5 Resultater og diskusjon

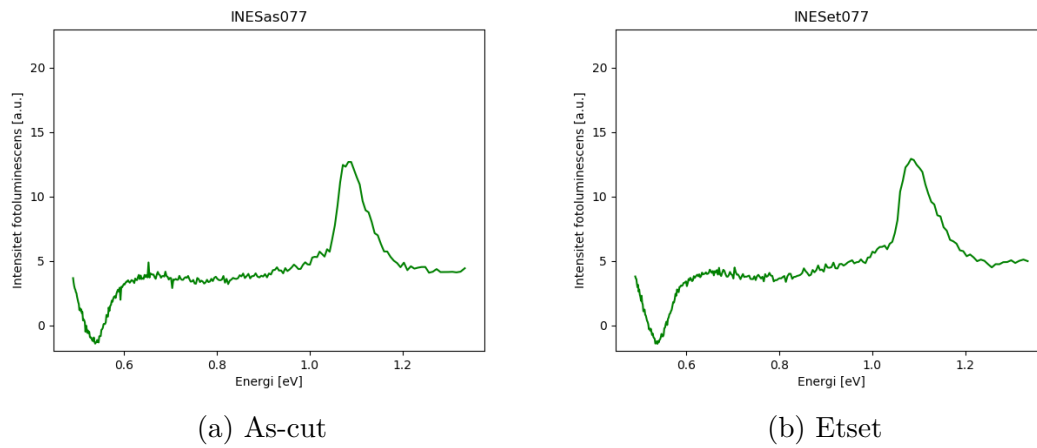
I dette kapitlet vises resultatene fra avbildning ved romtemperatur (293 K) og for lave temperaturer (90 K). Den romlige fordelingen viser den gjennomsnittlige bølglengdene per pixel, med mindre annet er spesifisert. Den spektrale fordelingen viser intensiteten i fotoluminescens per energinivå. Først presenteres resultatene ved romtemperatur, som var hovedfokuset med denne oppgaven. Deretter vises resultatene ved lave temperaturer (90 K) for å bekrefte om termiske donorer var tilstede i prøvene, og hvor disse var målbare. Siden det ble observert også gjort en ekstra lang serie med avbildninger av prøven 174 .

5.1 Resultater ved romtemperatur

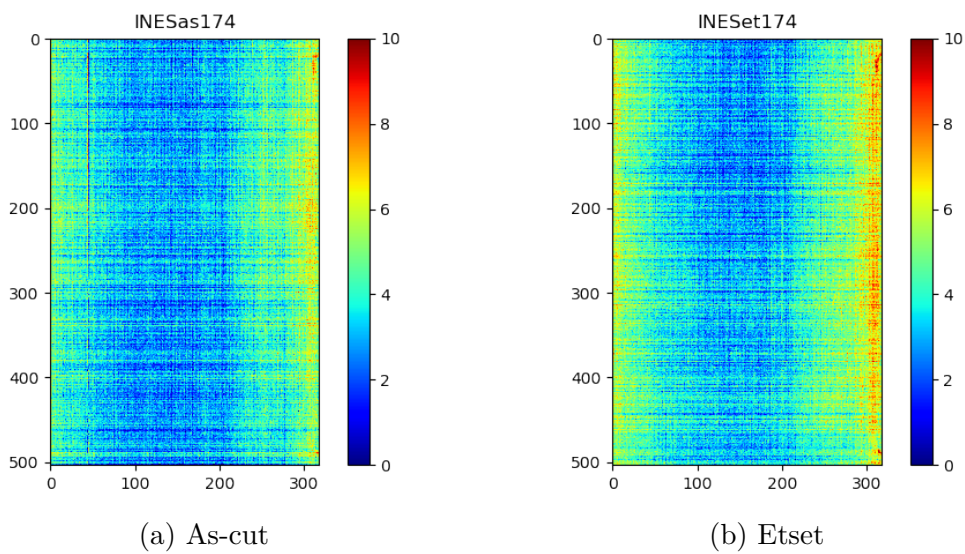
Ved romtemperatur ble det observert lite til ingen endring mellom as-cut og etsede wafere. Det ble heller ikke observert TD-er verken i romfordelingen (figur 5 og 7) eller spektralfordelingen (figur 6 og 8) av prøvene. Ved sammenligning av de spektrale fordelingene i figur 6 og 8 er signalene fra as-cut prøven mer ujevne enn fra den etsede prøven, spesielt merkbart i området 0,6-0,7 eV for både prøve 077 og 174. Dette kan tyde på at signalene under avbildning kan bli forstyrret av sagskadene, og at etsing vil ha en forebyggende effekt mot disse forstyrrelsene. I prøve 174 er det også en høyere topp rundt 1,1 eV i den etsede prøven i forhold til as-cut. Dette samsvarer med BB-luminescensen til prøven, og kan være et resultat av mindre forstyrrelser som sprer signalene til andre energinivåer under avbildning.



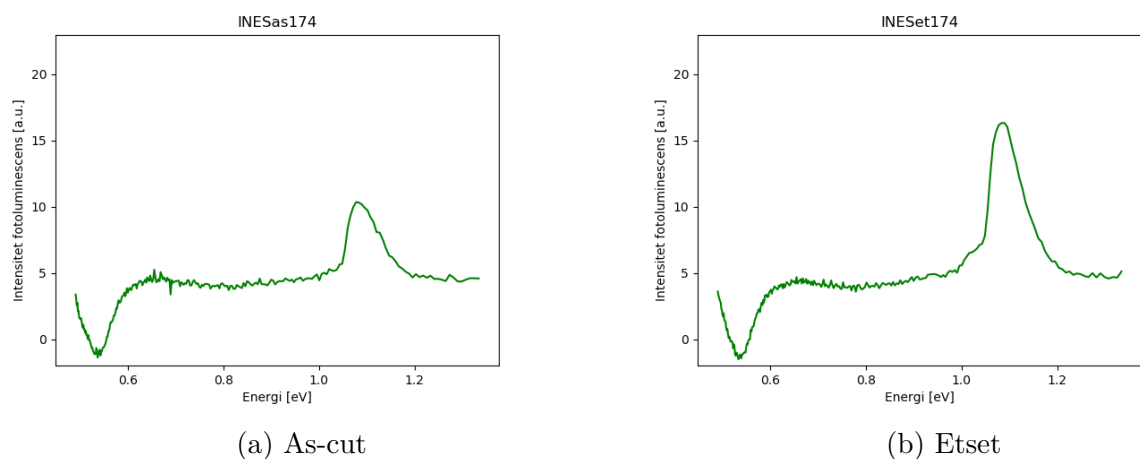
Figur 5: Romlig fordeling av as-cut (a) og etset (b) prøve 077 ved romtemperatur, samt



Figur 6: Spektral fordeling av as-cut og etset prøve 077 ved romtemperatur



Figur 7: Romlig fordeling av as-cut og etset prøve 174 ved romtemperatur

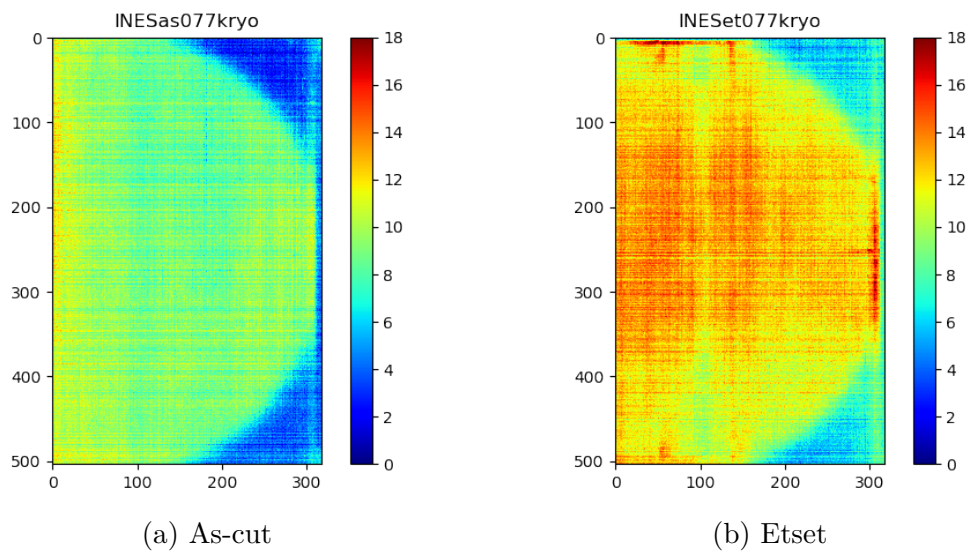


Figur 8: Spektral fordeling av as-cut og etset prøve 174 ved romtemperatur

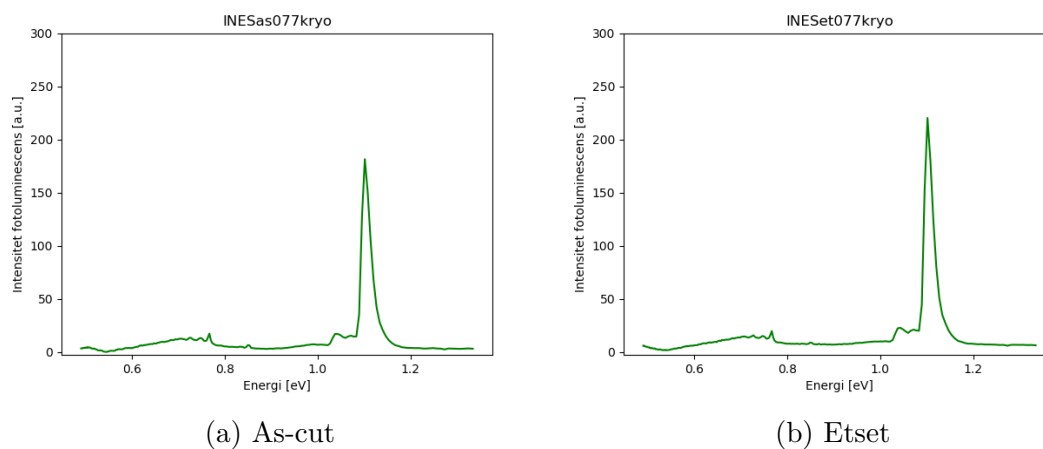
5.2 Resultater ved lave temperaturer

Ved lave temperaturer (90 K) ble det synlig et sirkelformet signal i den romlige avbildingen av alle prøvene 9 og 12, hvor de etsete prøvene hadde de sterkeste sig-

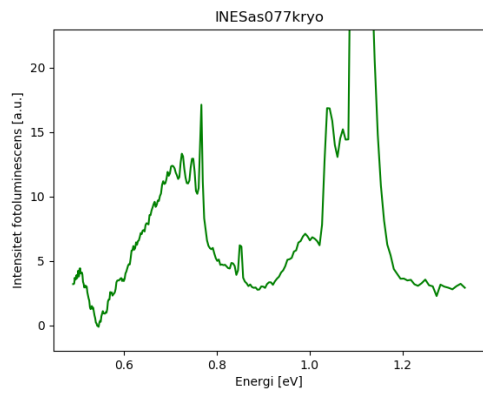
nalene . De spektrale fordelingene i figur 10 kunne avsløre at de sterkeste signalene kom fra BB-luminescens, men kunne også ved nærmere inspeksjon i figur 11 vise opptil flere topper i området 0,7 - 0,8 eV på prøvene fra 077. Disse viser tydelige topper som ligner TD-signalene fra Mehl et al. [3], vist i figur 20, med både P-linje og H-linje synlig. Dette bekrefter at prøven inneholder termiske donorer. En P-linje vises også i den etsede 174 prøven, til forskjell fra as-cut prøven, Dette kan vise at etsing kan bidra til tydeligere signaler også ved deteksjon av termiske donorer. Forskjellen i styrken på DRL mellom prøve 077 og 174 skyldes trolig waferens plassering i ingoten, da wafere nærmere frøenden har en høyere konsentrasjon termiske donorer [23]. I tillegg er det igjen et sterkere BB-signal hos den etsede prøvene i figur 13, med en topp med omtrent tre ganger så høy intensitet som as-cut prøven. Dette kan tyde på at forstyrrelsene i det sagskadede laget hos as-cut prøvene reduserer signalene. Dette kan også sees rundt P-linjen i 174 prøvene i figur 14 da intensiteten har nærmest doblet seg. Dette kan også vises for 077 prøvene i figur 10 og 11, dog ikke like mye.



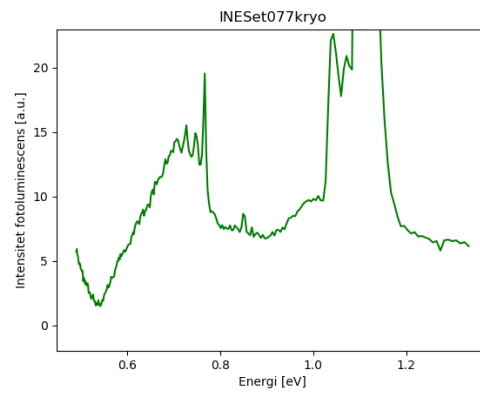
Figur 9: Romlig fordeling av as-cut og etset prøve 077 ved 90 K.



Figur 10: Spektral fordeling av as-cut og etset prøve 077 ved 90 K

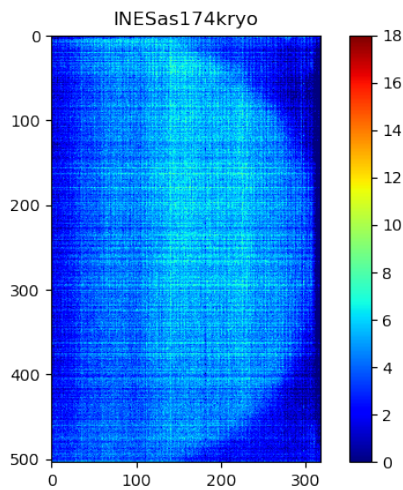


(a) As-cut

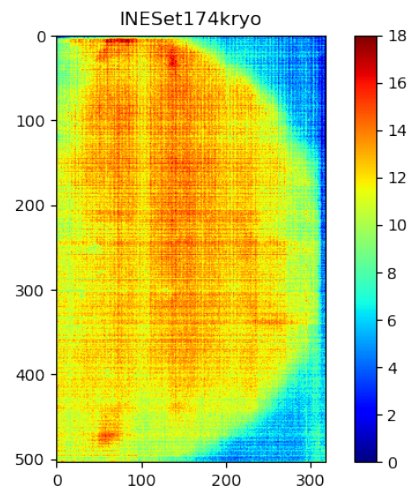


(b) Etset

Figur 11: Spektral fordeling av as-cut og etset prøve 077 ved 90 K, fokusert på DRL

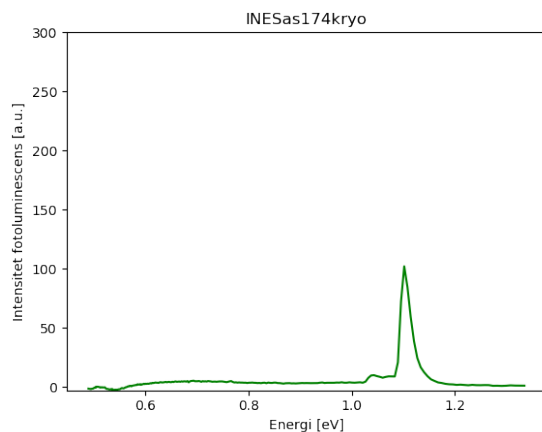


(a) As-cut

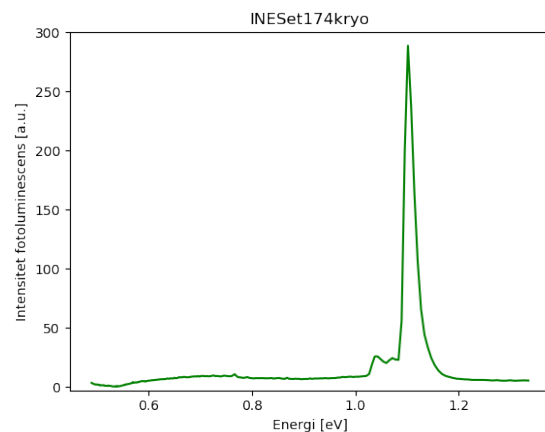


(b) Etset

Figur 12: Romlig fordeling av as-cut og etset prøve 174 ved 90 K.

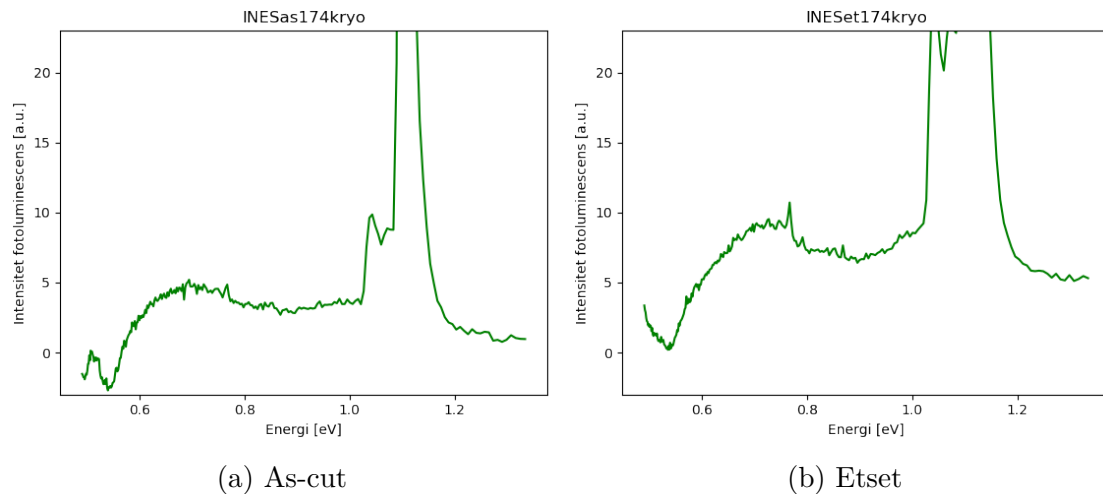


(a) As-cut



(b) Etset

Figur 13: Total spektral fordeling av as-cut og etset prøve 174 ved 90 K

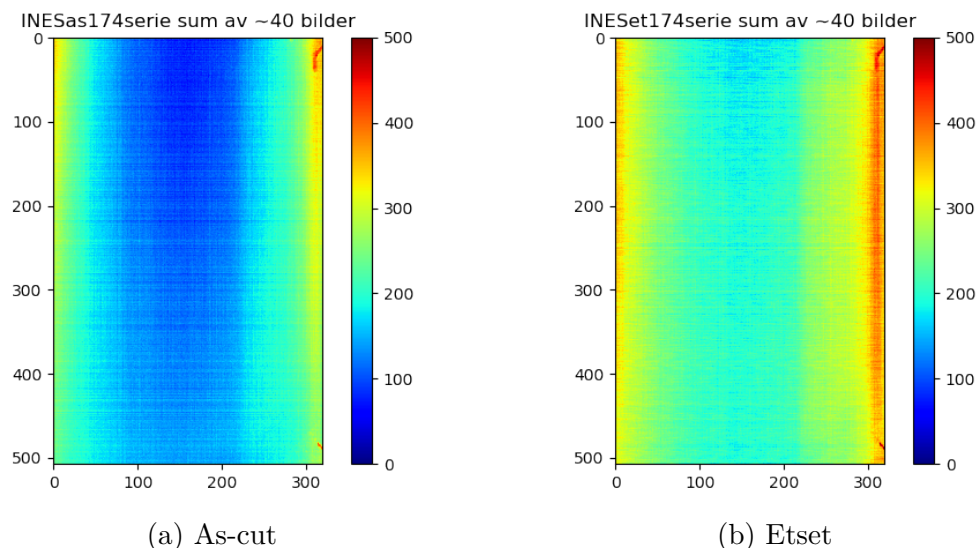


Figur 14: Spektral fordeling av as-cut og etset prøve 174 ved 90 K, fokusert på DRL

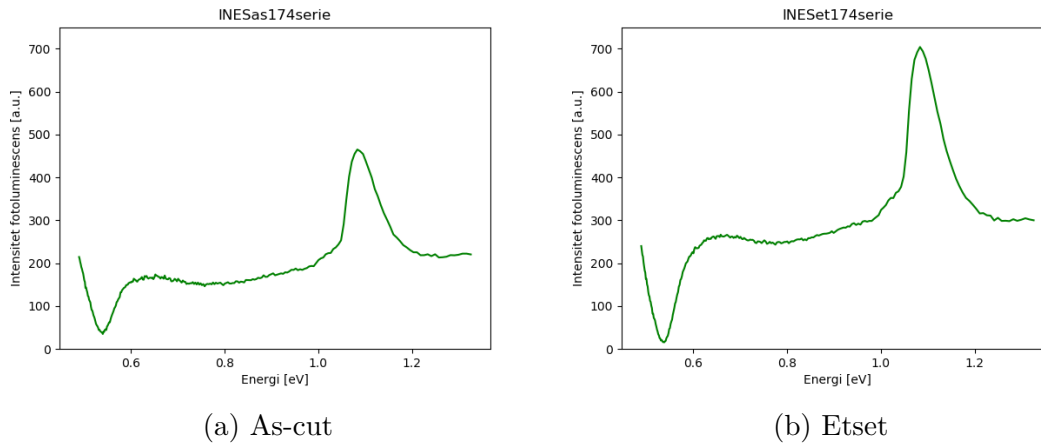
5.3 Resultater ved serieavbildning

For å undersøke om det var støy som påvirket resultatene ved romtemperatur, ble det gjort en serie avbildninger av 174 prøvene på omtrent 40 bilder, mot normalt 3. Dette er vist i figur 15 og 16.

Resultatet av serieavbildningen ga et mindre kornete bilde, figur 15, og en glattere kurve, figur 16, for både as-cut og etset prøve. Intensiteten er noe sterkere på den etsede prøven, både romlig og spektralt, mens signaldistribusjonen holdes den samme. Ut ifra disse resultatene kan det antas at støyen i figur 7 ikke hadde noen innvirkning på deteksjonen av termiske donorer ved romtemperatur. Disse resultatene kan også vise at serieavbildning kan fungere som en erstatning for etsing hvis målet er å få et klarere signal.



Figur 15: Romlig fordeling av serieavbildning av as-cut og etset prøve 174 ved romtemperatur



Figur 16: Spektral fordeling av serieavbildning av as-cut og etset prøve 174 ved romtemperatur

5.4 Defektrelatert luminescens

En av fordelene med hyperspektral avbildning er at man kan se den romlige fordelingen av utvalgte bølgelengder. Resultatbildene presentert frem til nå har fremstilt den gjennomsnittlige bølgelengden for hele spekteret. I dette delkapitlet blir det sett på den romlige responsen av utvalgte energi-integral til noen av prøvene for å vise DRL-signalene som ble observert. Integralet for å vise DRL-signalene er satt til 0,66-0,77 eV.

Figur 6b viser at etset prøve 077 kun viste noe BB-signaler ved romtemperatur, og ingen DRL-signaler ble observert rundt 0,7 eV, som skulle være forventet ved romtemperatur. Ved å ta integralet over BB-signalene kan den romlige fordelingen av signalet undersøkes. Figur 17a viser en svak, sirkelformet figur for BB-signalene. Siden BB-rekombinasjon er en intrinsikk rekombinasjonsmekanisme, og ikke skyldes defekter, vil ikke dette vise termiske donorer. Dette er allikevel et viktig resultat fordi det viser at signaler fra enkelte integraler kan bli visket vekk når alle bølgelengdene blir tatt med i ett bilde. Videre vil signalene rundt det forventede DRL-signalet på 0,7 eV, D07, presenteres og sammenlignes.

Figur 17b viser den romlige fordelingen av integralet hvor det er forventet å se DRL ved romtemperatur, kalt D07, for etset prøve 077. Ingen signaler observert i dette området, som samsvarer med den spektrale fordelingen i figur 6b, hvor kun BB-signalet var tilstede. Dette forsterker påstanden om at etsing ikke bidrar til å observere termiske donorer ved romtemperatur.

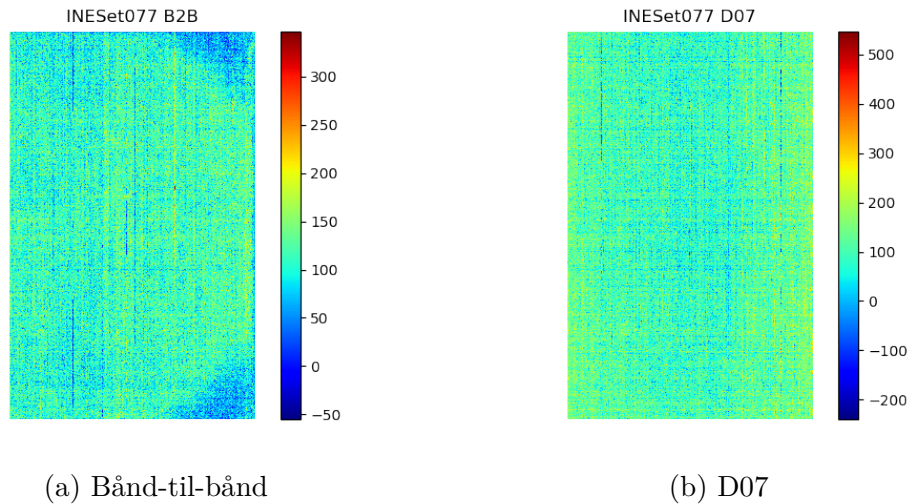
Ved lave temperaturer kan DRL-signalene til etset prøve 077 ligne på signalene til n-type Si fra Mehl, figur 19b) og 20b). Sirkelsignalet har veldig svake ringkonturer i seg som kan kjennetegnes termiske donorer.

Det samme signalet vises ikke like tydelig hos nedkjølt etset prøve 174, figur 21. Resultatene viser kun en svak sirkelformet kontur uten noen utpregede ringer. Dette samsvarer med teorien og dataene fra tabell 1 om at konsentrasjonen av termiske donorer er større nærmere frøenden. Igjen viser det seg at de etsede prøvene har et sterkere signal med mindre støy i forhold til ikke-etsede prøver.

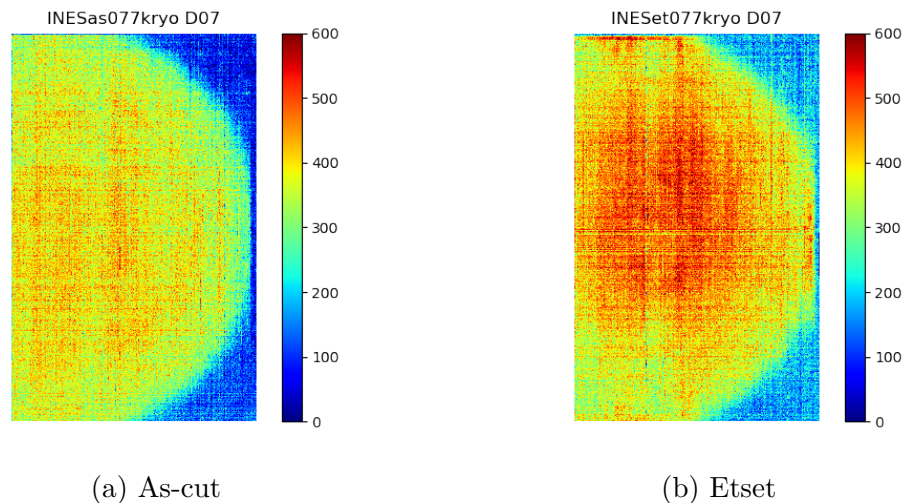
Basert på teorien om at konsentrasjonen termiske donorer er høyere nærmere frøenden, kan de sterke signalene fra Mehl skyldes prøver med høyere TD-konsentrasjon,

da disse prøvene ble hentet fra < 5 % fraksjonen av ingoten. Til sammenligning var prøvene i denne oppgaven fra fraksjon 14,8 % og 31,1 % for henholdsvis prøve 077 og 174, som er lenger unna frøenden. Det kan bety at prøvene i denne oppgaven hadde en for lav konsentrasjon termiske donorer til at det kan observeres ved romtemperatur, og at det kan være en terskelgrense i TD-konsentrasjon som tilsier når termiske donorer kan observeres ved romtemperatur.

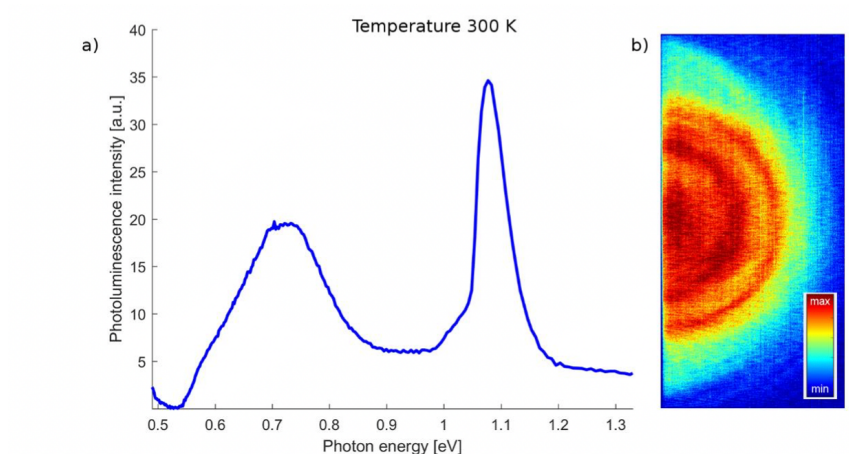
En annen forklaring på den ulike deteksjonen av DRL ved romtemperatur i p-type sammenlignet med n-type kan være hvordan dopatomene reagerer med termiske donorer. Det er mulig at p-type, eller bare bor-dopet, materiale reagerer mindre eller på en annen måte som påvirker evnen til å avgi defektrelatert luminescens.



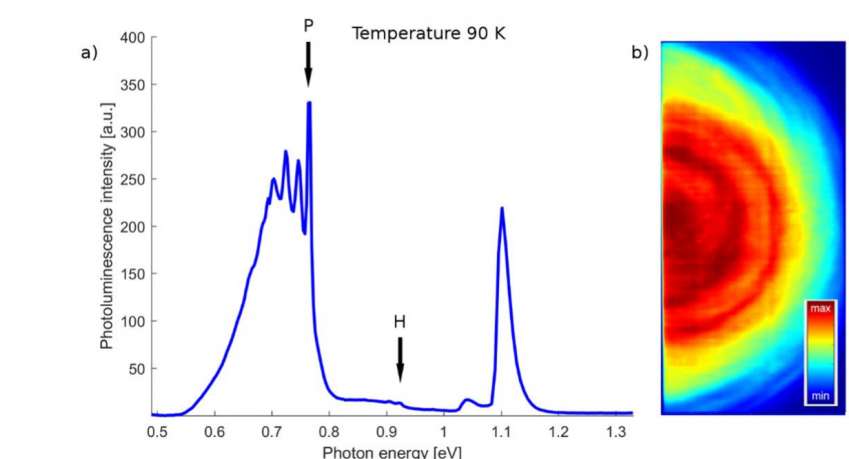
Figur 17: Romlig fordeling av BB- og D07-luminescens til etset prøve 077 ved romtemperatur



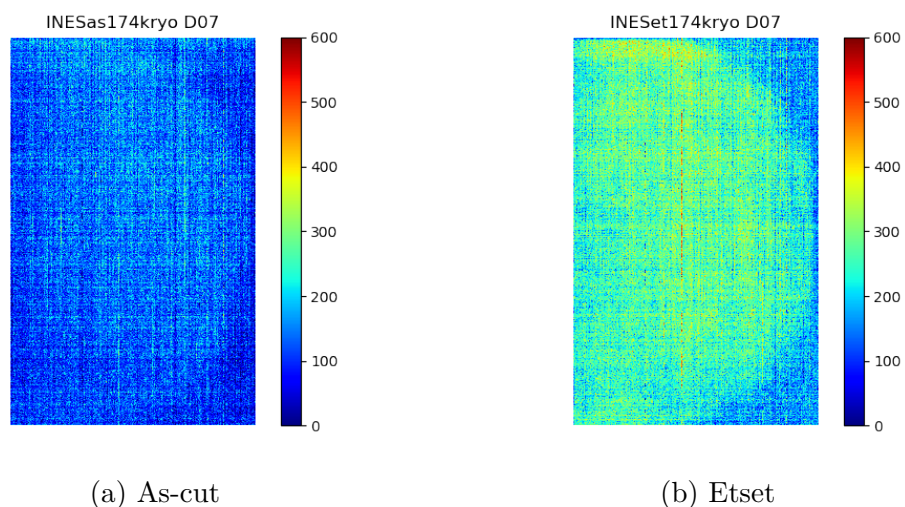
Figur 18: Romlig fordeling av D07-luminescens til prøve 077 ved 90 K



Figur 19: a) Spektral distribusjon av n-type Cz-Si wafer ved 300K. b) Romlig fordeling av signalene i energiområdet 0.66–0.77eV. Hentet fra Mehl et al. [3]



Figur 20: a) Spektral distribusjon av n-type Cz-Si wafer ved 90K. b) Romlig fordeling av signalene i energiområdet 0.66–0.77eV. Hentet fra Mehl et al. [3]



Figur 21: Romlig fordeling av D07-luminescens til prøve 174 ved 90 K

6 Konklusjon og videre arbeid

Målet med denne oppgaven var å finne ut om sagskader i as-cut wafere hindret deteksjonen av termiske donorer ved romtemperatur. Ved avbildning av prøver i romtemperatur ble det ikke funnet noen defektrelatert luminescens som kunne tilknyttes termiske donorer. Prøvene ble også undersøkt ved lave temperaturer (90 K), hvor p-linjen kunne observeres hos alle prøvene, men var tydeligere hos prøve 077. Dette bekreftet at prøvene hadde termiske donorer. Det kan derfor konkluderes med at etsing ikke påvirker evnen til å detektere termiske donorer ved romtemperatur.

Etsing ga likevel en forskjell i resultatene. De etsede prøvene hadde ofte tydeligere resultater, i form av noe mindre støy i signalene ved romtemperatur og høyere kontrast i signalene ved lave temperaturer. Det kan konkluderes med at signalene som ble observert, ble tydeligere etter etsing. Det samme kan også sies om serieavbildning med 40 bilder.

Forskjellen i styrken i DRL-signalene i denne oppgaven sammenlignet med tidligere studier, blant annet Mehls [3], kan skyldes ulik konsentrasjon termiske donorer. Mehls prøver kom fra nærmere frøenden av ingoten, og vil dermed ha høyere konsentrasjon av termiske donorer enn prøver lenger unna, som gjaldt prøvene i denne oppgaven. Fraværet av signaler ved romtemperatur kan derfor skyldes for lav TD-konsentrasjon, og at det finnes en terskelgrense hvor dette kan detekteres ved romtemperatur som prøvene i denne oppgaven ikke når. Det ble observert forskjell i styrke på DRL-signalene basert på hvor i ingoten waferne ble hentet fra, som kan knyttes til forskjell i TD-konsentrasjon. Dette kan forskes på videre ved studier med flere prøver av ulik konsentrasjon termiske donorer.

En annen årsak kan være at p-type Cz-Si reagerer på termiske donorer annerledes enn n-type, som ikke lar seg detekteres like lett. Dette krever igjen videre studier av flere prøver med ulik konsentrasjon av termiske donorer.

Videre kunne det vært forsøkt å passivere prøvene for å eliminere overflaterekombinasjon. Dette vil filtrere vekk SRH-rekombinasjon som ikke er defektrelatert, og potensielt gjøre DRL-signalene tydeligere.

Referanser

- [1] W. Kaiser, H. L. Frisch, and H. Reiss. «Mechanism of the Formation of Donor States in Heat-Treated Silicon». *Phys. Rev.*, 112:1546–1554, (1958).
- [2] J. Haunschild, I. E. Reis, J. Geilker, and S. Rein. «Detecting efficiency-limiting defects in Czochralski-grown silicon wafers in solar cell production using photoluminescence imaging». *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 5(5-6):199–201, (2011).
- [3] T. Mehl, I. Burud, E. Letty, and E. Olsen. «Oxygen-related defects in n-type Czochralski silicon wafers studied by hyperspectral photoluminescence imaging». *Energy Procedia*, 124:107–112, 2017.
- [4] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. van Swaaij, and M. Zeman. «Solar Energy - The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems». *UIT Cambridge*, (2015).
- [5] G. M. Wyller. «Correlastion of Defect Luminescence and Recombination i Multicrystalline Silicon». *MSc Thesis, Norwegian University of Life Sciences*, (2015).
- [6] S. W. Glunz, R. Preu, and D. Biro. «Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments». *Comprehensive Renewable Energy*, pages 353–387, (2012).
- [7] B. Sopori and S. Devayajanam & P. Basnyat. «Surface characteristics and damage distributions of diamond wire sawn wafers for silicon solar cells». *AIMS Materials Science*, 3(2):669–685, (2016).
- [8] M. A. Green. «Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients». *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98(11):1305–1310, (2008).
- [9] Carsten Schinke, P. Christian Peest, Jan Schmidt, Rolf Brendel, Karsten Bothe, Malte R. Vogt, Ingo Kröger, Stefan Winter, Alfred Schirmacher, Siew Lim, Hieu T. Nguyen, and Daniel MacDonald. «Thermally-induced defects in silicon containing oxygen and carbon». *AIP Advances*, 5(6):s. 067168, (2015).
- [10] T. Mehl. «Hyperspectral Photoluminescence Imaging of Silicon Wafers and Solar Cells». *PhD Thesis, Norwegian University of Life Sciences*, (2018).
- [11] M. Tajima, P. Stallhofer, and D. Huber. «Deep level luminescence related to thermal donors in silicon». *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(9):L586–L588, (1983).
- [12] N. A. Drozdov, A. A. Patrin, and V. D. Tkachev. «Recombination radiation on dislocations in silicon». *JETP Letters*, 23(11):s. 597–599, (1976).
- [13] V. Higgs, M. Goulding, A. Brinklow, and P. Kightley. «Characterization of epitaxial and oxidation-induced stacking faults in silicon: The influence of transition-metal contamination». *Applied Physics Letters*, 60(11):1369–1371, (1992).
- [14] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, Eicke Weber, Karl Kuesters, and H. Alexander. «Dislocation-related photoluminescence in silicon». *Applied Physics A*, 36:1–13, (1985).

- [15] T. Sekiguchi and K. Sumino. «Cathodoluminescence study on dislocations in silicon». *Journal of Applied Physics*, 79(6):3253–3260, 1996.
- [16] I. Burud, A.S. Flø, and E. Olsen. On the origin of inter band gap radiative emission in crystalline silicon. *AIP Advances*, 2(4):042135, (2012).
- [17] Hieu T. Nguyen, Fiacre E. Rougieux, Fan Wang, Hoe Tan, and Daniel Macdonald. «Micrometer-Scale Deep-Level Spectral Photoluminescence From Dislocations in Multicrystalline Silicon». *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(3):799–804, (2015).
- [18] S. Pizzini, E. Guzzi, M.cand Grilli, and G. Borionetti. «The photoluminescence emission in the 07-09 eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon». *Journal of Physics Condensed Matter*, 12(49):10131–10143, (2000).
- [19] A. Flø, I. Burud, K. Kvaal, R. Søndena, and E. Olsen. «Distribution of radiative crystal imperfections through a silicon ingot». *AIP Advances*, 3(11):112120, (2013).
- [20] D. Lausch, T. Mehl, K. Petter, A. Svarstad Flø, I. Burud, and E. Olsen. «Classification of crystal defects in multicrystalline silicon solar cells and wafer using spectrally and spatially resolved photoluminescence». *Journal of Applied Physics*, 119(5):054501, (2016).
- [21] C. S. Fuller and R. A. Logan. «Effect of Heat Treatment upon the Electrical Properties of Silicon Crystals». *Journal of Applied Physics*, 28(12):1427–1436, (1957).
- [22] Michio Tajima. «Characterization of Semiconductors by Photoluminescence Mapping at Room Temperature». *Journal of Crystal Growth*, 103(1):1–7, (1990).
- [23] M. Tomassini, J. Veirman, R. Varache, E. Letty, S. Dubois, Y. Hu, and Ø. Nielsen. «Recombination activity associated with thermal donor generation in monocrystalline silicon and effect on the conversion efficiency of heterojunction solar cells». *Journal of Applied Physics*, 119(8):084508, (2016).
- [24] N. S. Minaev and A. V. Mudryi. «Thermally-induced defects in silicon containing oxygen and carbon». *physica status solidi (a)*, 68(2):561–565, (1981).
- [25] V. Emtsev, B. Andreev, V. Davydov, D. Poloskin, G. Oganessian, D. Kryzhkov, V. Shmagin, A. Misiuk, and C.A. Londos. «Stress-induced changes of thermal donor formation in heat-treated Czochralski-grown silicon». *PHYSICA B Condensed Matter*, 340:769–772, 2003.
- [26] E. Simoen, Y. L. Huang, Y. Ma, J. Lauwaert, P. Clauws, J. M. Rafi, A. Ulyashin, and C. Claeys. «What Do We Know about Hydrogen-Induced Thermal Donors in Silicon?». *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6):H434–H442, (2009).
- [27] I. E. Høiaas. «Hyperspectral imaging as a tool to study solar induced photoluminescence from PV modules». *MSc Thesis, Norwegian University of Life Sciences*, (2019).

- [28] H. E. Stalheim. «Hyperspectral Photoluminescence of Thermal Donors in two Czochralski Crystals Pulled at Different Velocities». *MSc Thesis, Norwegian University of Life Sciences*, (2019).
- [29] A. Flø. «Hyperspectral Imaging as a Tool for Characterization of Multicrystalline Silicon Wafers». *PhD Thesis, Norwegian University of Life Sciences*, (2014).

Appendiks

A

Data over waferne fra ingot INES

wafer ID	wafer number	Solidified fraction (%)	TD estimée	Type of wafering	As grown resistivity
B01 000 6	7	3,0	1,35E+15	Slurry	2,06
B01 000 17	17	4,7	1,29E+15	Slurry	2,03
001-14	14	4,2	1,29E+15	Slurry	2,04
51-11	51	10,4	1,10E+15	Slurry	1,82
77-14	77	14,8	9,81E+14	Slurry	1,64
102-16	102	19,0	8,55E+14	Diamond	1,46
127-17	127	23,2	4,91E+14	Diamond	1,32
148-11	148	26,7	2,26E+14	Diamond	1,23
174-17	174	31,1	2,05E+14	Diamond	1,16
199-16	199	35,3	2,43E+14	Diamond	1,11
227-18	227	40,0	2,89E+14	Diamond	1,09
251-19	251	44,0	2,02E+14	Diamond	1,09
276-15	276	48,2	2,40E+14	Diamond	1,09
290-19	290	50,6	2,18E+14	Diamond	1,09
312-18	312	54,3	1,97E+14	Diamond	1,09
336-12	336	58,3	1,75E+14	Diamond	1,08
364-17	364	63,0	1,48E+14	Diamond	1,05
389-16	389	67,2	1,48E+14	Diamond	1,02
413-16	413	71,2	1,98E+14	Diamond	0,98
454-19	454	78,1	1,41E+14	Diamond	0,91
503-15	503	86,4	1,46E+14	Diamond	0,85
553-18	553	94,8	1,48E+14	Diamond	0,79

B

Python-kode brukt til analyse

```
# -*- coding: utf-8 -*-  
"""
```

```
Created on Tue Sep 15 12:26:33 2020
```

```
@author: mavu
```

```
@modifier: davinils
```

```
"""
```

```
import numpy as np  
import matplotlib.pyplot as plt  
from spectral import envi  
from CorrectionSpecim import LoadSubtractCorrect  
from CorrectionSpecim import EvolvingFactorAnalysis  
import os
```

```
dirname = ''  
filename=''  
dir_file=os.path.join(dirname,filename)
```

```
hdr1 = dir_file+'-1.hdr'  
hdr2 = dir_file+'-2.hdr'  
hdr3 = dir_file+'-3.hdr'  
raw1 = dir_file+'-1.raw'  
raw2 = dir_file+'-2.raw'  
raw3 = dir_file+'-3.raw'
```

```
##%
```

```
""" background correction """
```

```
img1 = LoadSubtractCorrect.load_subtract_correct(hdr1,raw1)  
img2 = LoadSubtractCorrect.load_subtract_correct(hdr2,raw2)  
img3 = LoadSubtractCorrect.load_subtract_correct(hdr3,raw3)
```

```
#Man får ofte NaN-verdier for de første radene i x-retning altså img[y:x:lambda]
```

```
img1 = img1[1:505,2:,:]  
img2 = img2[1:505,2:,:]  
img3 = img3[1:505,2:,:]
```

```
print(np.isnan(img1[:, :, :]).any())  
print(np.isnan(img2[:, :, :]).any())  
print(np.isnan(img3[:, :, :]).any())
```

```
print('Size of img1',len(img1))  
print('Size of img2',len(img2))  
print('Size of img3',len(img3))
```

```

#%%
#Crop bildene slik at de er like lange i y-retning og uten NaN-verdier
threeimages = np.array([img1[:, :, :], img2[:, :, :], img3[:, :, :]])

img = np.median(threeimages, axis=0) #lager medianen av tre bilder

plt.figure()
plt.subplot(1,2,1)
plt.imshow(np.mean(img1[:, :, :], axis=2), cmap='jet')
plt.title('Ett av bildene som inngår i medianbildet')
plt.colorbar()
plt.subplot(1,2,2)
plt.imshow(np.mean(img[:, :, :], axis=2), cmap='jet')
plt.title('Median av tre bilder') #bør være renere/skarpere/uten ekstremverdier
plt.colorbar()

#%%

""" Summerer serie på ~40 """

img1 = LoadSubtractCorrect.load_subtract_correct(hdr1,raw1)

img = img1[-618:-110, :, :]

for i in range(2,40):
    hdrtemp = dir_file + '-' + str(i) + '.hdr'
    rawtemp = dir_file + '-' + str(i) + '.raw'
    imgtemp = LoadSubtractCorrect.load_subtract_correct(hdrtemp,rawtemp)

    img = img + imgtemp[-618:-110, :, :]

plt.figure()
plt.imshow(np.mean(img[:, :, :], axis=2), cmap='jet')
plt.title(filename + ' sum av ~40 bilder')
#bør være renere/skarpere/uten ekstremverdier
plt.colorbar()

#%%

""" åpner hdr filen """
hdr = open(hdr1, 'r').read() # leser inn hrd filen
wavelength = hdr[614:2916].split(',')
wl = [float(wl) for wl in wavelength]
eV= [float(1239.8/float(wl)) for wl in wavelength]

#%%

"Plotter gjennomsnittsspekteret for et ønsket område med høy intensitet"
highintensity=img[:, :, :]

```

```

plt.figure()
plt.plot(np.mean(highintensity, axis=(0,1)))
plt.show()

###
"Velg ønskede bånd å plotte for"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(highintensity[:, :, :], axis=2), cmap='jet') #clim=(0,1000) feks
plt.colorbar()
plt.axis('off')

###
"B2B"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(highintensity[:, :, 29:35], axis=2), cmap='jet')
plt.colorbar()
plt.axis('off')
###
"D4"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(highintensity[:, :, 80:160], axis=2), cmap='jet')
plt.colorbar()
plt.axis('off')
###
"D3"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(img[:, :, 58:64], axis=2), cmap='jet')
plt.colorbar()
plt.axis('off')
###
"D2"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(img[:, :, 74:82], axis=2), cmap='jet')
plt.colorbar()
plt.axis('off')
###
"D1"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(img[:, :, 92:99], axis=2), cmap='jet')
plt.colorbar()
plt.axis('off')
###
"D07"
plt.figure()
plt.imshow(np.sum(highintensity[:, :, 115:143], axis=2), cmap='jet')
plt.colorbar()
plt.axis('off')

```



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway