

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# ANALÝZA A OPTIMALIZACE SELEKTIVNÍCH TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ PRO KONTAKTY KRYSTALICKÝCH KŘEMÍKOVÝCH SOLÁRNÍCH ČLÁNKŮ

THE ANALYSIS AND OPTIMIZATION OF SELECTIVE TECHNOLOGICAL PROCESSES FOR CONTACTS ON CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

DIZERTAČNÍ PRÁCE DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

Ing. JIŘÍ HLADÍK

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR DOC. ING. IVAN SZENDIUCH, CSC.

**BRNO 2013** 

# Abstrakt

Dizertační práce pojednává o metodách přípravy a analýzy kontaktů krystalických křemíkových článků se zaměřením na využití selektivních procesů při jejich přípravě.

Maskovací schopnosti nitridu křemíku jsou využity pro selektivní leptání křemíku, selektivní difúzi fosforu a selektivní depozici kontaktů na bázi chemického niklu.

Elektrické vlastnosti zárodečných kovových kontaktů jsou analyzovány pomocí metod založených na čtyřbodovém měření. Morfologie zárodečných a zesílených kontaktů pomocí optické a elektronové mikroskopie.

Dosažených výsledků je využito při výrobě křemíkového solárního článku s inovačním typem přední metalizace se strukturou: chemický nikl, vodivé lepidlo, měděný drátek. Tento přístup umožňuje snížit zastínění přední plochy FV článku převážně díky vynechání sběrných elektrod-tzv. busbarů. Další výhodou tohoto přístupu je nahrazení stříbra levnější mědí alespoň ve 2/3 průřezu vodiče přední elektrody fotovoltaického článku. Selektivní odstranění vrstvy nitridu křemíku je provedeno pomocí infračerveného laserového svazku.

Klíčová slova: selektivní procesy, fotovoltaický článek, přední metalizace, laserové procesy, chemický nikl, analýza kontaktů, vodivé lepidlo, měděný drátek.

## Abstract

The submitted work deals with the methods for manufacturing and analysis of contacts on crystalline silicon solar cells. It is focused on selective processes for the production of solar cells metal contacts.

The masking feature of silicon nitride is used for selective silicon etching, selective phosphorus diffusion and selective electro-less nickel deposition.

Properties of metal contacts precursors are investigated using optical microscopy and their electrical properties using methods based on a four-point probe method.

Results are used for the manufacturing of silicon, solar cell with an innovative type of the structure of the front side metallization: chemical nickel, conductive adhesive and copper wire. This approach allows to reduce shading of the front area of PV cells with the ability to avoid usage of busbars. The another advantage of this approach is in replacement of costly silver in at least 2/3 cross section of the front side metallization. Selective ablation of silicon nitride layer was conducted by means of IR laser beam.

Key words: selective processes, solar cell, front side metallization, laser processes, electro-less nickel, analysis of contacts, conductive adhesive, copper wire.

#### **Bibliografická citace**

HLADÍK, J. Analýza a optimalizace selektivních technologických procesů pro kontakty krystalických křemíkových solárních článků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 96 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Ivan Szendiuch, Csc..

## Prohlášení

Prohlašuji, že dizertační práci na téma *Analýza a optimalizace selektivních technologických procesů pro kontakty krystalických křemíkových solárních článků* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího dizertační práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené dizertační práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této dizertační práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Rožnově pod Radhoštěm dne 20. 1. 2013

(podpis autora)

# Poděkování

Rád bych tímto poděkoval:

- doc. Ing. Ivan Szendiuchovi, CSc. za motivaci, trpělivost a individuální přístup při vedení dizertační práce,
- všem zaměstnancům a kolegům z UMELu, kteří mají pochopení pro cyklistiku,
- Slunci a firmě Solartec s.r.o., která poskytla hybridní fotovoltaický systém pomocí něhož bylo možno pokrýt potřebu elektrické energie pro počítačové zpracování této práce a mnohých testů minimálně z 30%,
- své sestře Janě a přítelkyni Jáje za trvalou dodávku optimismu,
- všem kolegům z firmy Solartec s.r.o. za přímou i nepřímou pomoc při přípravě této práce.

# Obsah

1 Úvod	7
2 Současný stav a vymezení oblasti disertace	9
2.1 Selektivní leptání	9
2.2 Izotropní a směrově závislé mokré leptání	9
2.3 Nitridové masky otevírané leptací pastou – dispense a sítotisk	11
2.4 Selektivní laserové procesy	14
2.5 Selektivní depozice kovových vrstev	24
2.6 Sítotisk-standardní postup výroby metalizace FV	27
2.7 Analýza vlastností kovových vrstev	
2.8 Důsledky parazitních odporů	
2.9 Přehled ostatních diagnostických metod	47
3 Specifikace cílů dizertační práce	53
4 Výsledky disertace	54
4.1 Selektivní metalizace přední strany FV článků	54
4.2 Návrh a optimalizace nového typu zesílení Ni kontaktů	71
5 Závěr a zhodnocení	95
6 Přílohy	97

# 1 Úvod

V současné době jsou v ČR instalovány fotovoltaické elektrárny o souhrnném výkonu převyšující 2 GW<sub>P</sub>. To odpovídá elektrickému výkonu dvou reaktorů jaderné elektrárny Temelín. Samozřejmě je to výkon, díky své podstatě mnohem nestálejší, nicméně v lidských měřítkách mnohem ekologičtější a v blízkém horizontu i levnější, protože dodavatelem primární energie je nevyčerpatelný zdroj – Slunce. V této souvislosti je třeba si uvědomit, že fotovoltaika v sobě skrývá velký potenciál (i pro oblast ČR) v podobě instalací fotovoltaických panelů na střechy nebo fasády rodinných domů, průmyslových nebo administrativních objektů. V současné době již existují FV systémy pro částečné pokrytí vlastní spotřeby těchto objektů. Pokud budou náklady na fosilní zdroje stoupat a zároveň klesat cena komponent fotovoltaických systémů, je velká pravděpodobnost, že se fotovoltaika rozšíří ze střech a polí FV instalací i na mnohé další objekty.

Jednou z výhod rozumné velikosti a rozmístění FV elektráren po ČR je časová shoda výroby s odběrovým diagramem elektrické energie. Při vhodné krátkodobé předpovědi výroby elektrické energie ze všech obnovitelných zdrojů lze využít fotovoltaické elektrárny (i malého rozsahu) pro pokrytí špiček v odběrovém diagramu (Obr. 1.1).



**Obr. 1.1**: Hodinové průměry podílu výroby jednotlivých zdrojů v elektrizační soustavě ČR v 28. týdnu (9.7.-15.7.2012). [32]

V oblasti krystalických křemíkových článků probíhá rozsáhlý výzkum na mnoha pracovištích, protože neustále existuje prostor pro zvýšení konverzní účinnosti, snížení materiálových a energetických požadavků na výrobu FV článků a potažmo jejich ceny. Jednou z mnoha oblastí pro inovace je metalizace emitoru na přední-osvětlené straně fotovoltaických článků. Průmyslovým standardem pro výrobu kontaktů n - typových emitorů se stala tlustovrstvá technologie tisku stříbrných past. Díky neustálé zvyšující se ceně stříbra jsou, zvláště v poslední době, hledány alternativy k tomuto typu metalizace. Slibných výsledků je dosahováno při náhradě stříbra mědí.

Dizertační práce je členěna na 5 kapitol, přičemž 3 z nich tvoří jádro práce. Kapitola č. 2 vymezuje řešená témata. Cíle dizertační práce jsou popsány v kapitole č. 3. V kapitole č. 4 je popsán výrobní postup chemicky deponovaných kontaktů (nikl) pro kontaktování emitoru a jejich analýza. Dále je v této kapitole navržen, realizován a analyzován nový typ zesílení chemických kontaktů pro přední stranu solárních článků. Závěrečné zhodnocení řešených témat podává kapitola č. 5.

# 2 Současný stav a vymezení oblasti disertace

#### 2.1 Selektivní leptání

Mokré chemické leptání je široce používaný technologický proces ve fotovoltaickém průmyslu. Struktury nazývané "objemové" vyjadřují fakt, že jsou vytvářené v objemu většinou mono krystalického materiálu pomocí selektivního odstraňování materiálu křemíkového substrátu. Struktury mohou nabývat rozměrů od jednotek mikrometrů až do tloušťky substrátu (150-500µm) v horizontálním směru a laterálním od jednotek mikrometrů až do průměru nebo úhlopříčky substrátu.

Leptání je klíčový technologický krok pro objemové opracování křemíku. Leptací proces sestává z jednoho nebo více následujících bodů:

- Mokré izotropické leptání,
- mokré anizotropické leptání,
- plazmatické izotropní,
- iontové reaktivní leptání,
- techniky "Etch stop" [12].

#### 2.2 lzotropní a směrově závislé mokré leptání

Některé leptací lázně mají schopnost leptat jednotlivé krystalografické roviny mnohem rychleji než ostatní roviny (Tabulka 2.1). U diamantových typů krystalických mřížek je rovina (111) těsněji uspořádaná než rovina (100) a pro dané leptadlo je většinou leptací rychlost v rovině (111) menší [12].

Běžně používaný leptací roztok je roztok vody, hydroxidu draselného a isopropyl alkoholu. Leptací rychlost je cca 2,1  $\mu$ m/min pro rovinu (110), 1,4  $\mu$ m/min pro rovinu (100) a jen 0,0003  $\mu$ m/min pro rovinu (111) při teplotě lázně 80 °C. Poměry leptacích rychlostí krystalografických rovin (100) a (110) jsou vzhledem k rovině (111) 400:1 a 600:1.

Leptadlo	Teplota	Rychlost leptání [µm/hod]			
	[°C]	Si(100)	Si(110)	Si(111)	
KOH:H <sub>2</sub> O	80	84	126	0,21	
EDP	110	51	57	1,25	
N2H4:H <sub>2</sub> O	118	176	99	11	
NH4OH	75	24	8	1	

Tabulka 2.1 Anizotropní leptací charakteristiky různých leptacích lázní pro křemíkový monokrystal. [12]

Na obrázku Obr. 2.1 je zobrazen výsledek krystalograficky závislého leptání monokrystalu s orientací (100) přes maskovací vrstvu SiN<sub>x</sub>. Typické tvary "V" jsou proleptané oblasti ve kterých mají roviny (111) úhel cca 55° vůči rovině (100). Pokud je leptací čas krátký nebo velikost otevřeného okénka v masce je dostatečně velká je možné realizovat též zářezy tvaru "U". Šířka spodní plochy *w* v leptaném zářezu je pak dána rovnicí:



**Obr. 2.1**: Znázornění krystalografických rovin a tvar leptání v jednotlivých rovinách. [12]

kde  $w_0$  je šířka okénka na povrchu substrátu a h je vyleptaná hloubka. Jestliže je použit monokrystal s orientací (110), tak je možno realizovat zářezy s rovnými stěnami v rovině (111) [12].

### 2.3 Nitridové masky otevírané leptací pastou – dispense a sítotisk

Nitrid křemíku je úspěšně využíván pro své vynikající izolační a tepelné vlastnosti v různých technologických aplikacích ať už se jedná o krycí vrstvy masky v litografických procesech, nábojové paměti nebo technickou keramiku.

Ve fotovoltaických aplikacích je nitrid křemíku využíván pro vytváření struktur deponovaných na povrch solárních článků. Vrstvy amorfního  $SiN_x$  (popř.  $Si_3N_4$ ) představují jak vhodnou pasivaci povrchu křemíku tak i snižují světelné ztráty pomocí antireflexních vlastností.

Z elektrického hlediska je při depozici vrstev  $SiN_x$  kladen důraz zejména na snižování vlivu povrchové rekombinační rychlosti rozhraní  $SiN_x/Si$ .

V oblasti optických vlastností má  $SiN_x$  nezanedbatelnou výhodu především díky vysoké hodnotě indexu lomu v rozmezí 2 – 2,4. Tyto hodnoty indexu lomu zajišťují vrstvy s velmi kvalitní antireflexní vrstvou (ARC – Antireflection coating) [6].

Chemické, mechanické, elektrické a optické vlastnosti vrstev nitridu křemíku jsou značně závislé na metodě depozice a jednotlivých procesních parametrech. V současnosti jsou nejběžnější depozice nitridu křemíku z plynné fáze pomocí CVD (Chemical Vapor Deposition) technik. Díky reakčním složkám je možné vytvářet vrstvy stechiometrického (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) i nestechiometrického (SiN<sub>x</sub>) nitridu křemíku s větším obsahem atomárního vodíku (> 40%). Takové vrstvy se označují jako amorfní s označením: a-SiN<sub>x</sub>:H (kde x značí poměr atomů dusíku a křemíku).

CVD procesy je možné rozdělit do tří hlavních depozičních metod, lišící se směsí reakčních plynů, teplotou depozice a procesním tlakem:

- v metodě APCVD (Atmospheric Pressure CVD) dochází k reakci směsi plynů silanu a amoniaku při atmosférickém tlaku a teplotě 700 – 1000 °C,
- v případě LPCVD (Low Pressure CVD) se vrstvy deponují ve směsi plynů dichlorsilanu a amoniaku za velmi nízkých tlaků (1,3 Pa 133 Pa) a teplotě 700 800 °C,
- u metody PECVD (Plasma-Enhanced CVD) je reakční složkou směs silanu, amoniaku a dusíku. Vysoké teploty jsou nahrazeny plazmochemickými reakcemi. Díky nim jsou depoziční teploty < 500 °C.</li>

Z uvedeného přehledu vyplývá, že pro depozice  $SiN_x$  je zvláště vhodná metoda PECVD a to především kvůli nízkým procesním teplotám. Ty jsou důležité především pro řešení problému degradace materiálu, doby života nosičů náboje, stability dotačního profilu materiálu, popř. také čistících procesů [6].

Díky své chemické odolnosti vůči některým chemickým látkám jsou vrstvy  $SiN_x$  využívány pro své maskovací schopnosti při mokrých leptacích procesech. Leptané masky s pomocí  $SiN_x$  se obecně zhotovují následujícím způsobem:

- Celoplošná depozice SiN<sub>x</sub> na očištěný povrch křemíkového substrátu (leštěný nebo s texturou),
- depozice leptací pasty pomocí dispenzního tisku nebo pomocí sítotisku na křemíkový substrát s SiN<sub>x</sub> vrstvou (Obr. 2.2 a Obr. 2.3),
- aktivace leptací pasty teplem (předání tepelné energie se provádí většinou konvekcí nebo též zářením-laserem)
- odstranění zbytků po leptací pastě, nejčastěji v demineralizované vodě a ultrazvukové lázni,
- 5) sušení leptaného substrátu.

Výhodou leptacích metod je, že nevytváří poruchy v krystalické mřížce substrátu. Nevýhody jsou potom u sítotisku v nutnosti přípravy sít. Tento nedostatek je odstraněn u dispenzního tisku leptacích past, kdy je motiv tisknut přímo z digitální předlohy (Obr. 2.2 a 2.3) [39].



**Obr. 2.2**: Příklad dispenzního tisku leptacích past na křemíkový substrát. [40]



**Obr. 2.3**:*Dispenzní tisk kovové tlustovrstvé* pasty na strukturu článku se zanořenými zadními kontakty. [13]

Na Obr. 2.4 je ukázka výsledku tisku leptací pasty pomocí sítotisku. Je možno vidět několik vad leptání:

- černé tečky kompletně neodstraněného nitridu v obrazci zapříčiněné bublinkami v leptací pastě,
- šedé oblasti, kde bylo dosaženo částečného sleptání jen zeslabení SiN<sub>x</sub> vrstvy.
   Vzhledem k tomu, že SiN<sub>x</sub> je stále okem viditelný (tmavě až světle hnědé přechody) musí být tloušťka vrstvy větší než 30 nm.



**Obr. 2.4**: Ukázka leptaného obrazce "Reimer". Leptací pasta aplikována pomocí sítotisku. [39]

#### 2.4 Selektivní laserové procesy

Pro přehledný popis selektivních laserových procesů při výrobě FV článků je důležité znát tzv. "standardní proces výroby" krystalických Si FV článků.

Na následujících řádcích je popsán standardní proces výroby solárních článků z monokrystalického křemíku. S mírnými modifikacemi je používán výrobci ve fotovoltaickém průmyslu. Standardní výrobní proces nezahrnuje litografické operace a sestává z následujících kroků. Nutno brát zřetel, že některé technologické kroky jsou v tomto přehledu popsány zevrubně.



Obr. 2.5: Výchozí materiál-monokrystal Si.

Jako vstupní materiál slouží bórem dopovaný monokrystal tažený většinou metodou "Czochralski". Křemíková deska je krystalografické orientace <100>, tloušťky 150-180 µm. Řezány jsou z monokrystalického ingotu nebo multikrystalického bloku technologií "drátořezky". Typické rozměry křemíkových desek používané v současné průmyslové praxi jsou zobrazeny na Obr. 2.6. Nejběžnější velikost substrátů je 6 nebo 6+ palců, které jsou řezány v případě monokrystalického materiálu z ingotů o průměru 150 mm (díky kruhovým okrajům po ořezu ingotu se tvar desky nazývá pseudo-čtverec ).



**Obr. 2.6**: *Typické rozměry monokrystalických a multikrystalických křemíkových substrátů pro fotovotaiku.* 

Jako jednu z prvních technologických operací podstupuje křemíkový substrát odleptání pohmožděné vrstvy a následně vytvoření povrchu náhodných pyramid (díky odlišné leptací rychlosti v rovinách <111> a <100> v alkalické lázni). Tato úprava přední (osvětlené) strany FV článku snižuje reflexi dopadajícího záření. Na Obr. 2.7 jsou tyto náhodné pyramidy zobrazeny. (pro zjednodušení ilustrace jsou umístěny pravidelně a jen z přední strany s vrcholovým úhlem 100° místo 70,5°). V chemické lázni se bez selektivních metod vytváří náhodné pyramidy po celém povrchu substrátu - Obr. 2.8 a Obr. 2.9.



Obr. 2.7: Alkalická textura povrchu substrátu.



**Obr. 2.8**: Zobrazení textury FV článku v elektronovém mikroskopu – vrchní pohled. [5]



**Obr. 2.9**: Výbrus texturovaného povrchu a typické rozměry pyramid alkalické textury. Elektronový mikroskop. [5]

Následuje oboustranná emitorová N<sup>+</sup>difúze ze zdroje fosforu - POCl<sub>3</sub>. na Obr. 2.10 zobrazena červeně. Tloušťka emitoru není zobrazena ve skutečném měřítku. Ve skutečnosti dosahuje hloubky od povrchu substrátu jen několik set nm. Změřené koncentrační profily pro 3 různé vrstvové odpory emitoru jsou zobrazeny na Obr. 2.11.



Obr. 2.10: Oboustranná difúze.



Obr. 2.11: Koncentrační profil fosforu pro 3 různé difúze. [45]

#### Depozice SiN<sub>x</sub> dielektrické antireflexní vrstvy

V případě depoziční metody označované jako LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) je Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deponován po celém povrchu substrátu. V případě PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) je možno deponovat vrstvu SiN<sub>x</sub> jen na jednu stranu křemíkového substrátu (Jak je zobrazeno na Obr. 2.12). Obvykle se volí tloušťka vrstvy 70 nm pro výsledný vizuální dojem tmavě modré barvy s nejvyšší účinností výsledného FV článku.



**Obr. 2.12**: Depozice antireflexní vrstvy  $S_iN_x$  na přední stranu FV článku.

#### Sítotisk tlustovrstvých kovových past

Další operací je tisk přední a zadní metalizace FV článku Obr. 2.14. Tlustovrstvé kovové pasty jsou obvykle tisknuty v tomto pořadí: tisk zadní strany a zasušení, tisk přední strany a zasušení. Při výpalu-sintraci musí pasta na přední straně penetrovat skrz SiN<sub>x</sub> vrstvu a vytvořit ohmický kontakt emitoru (Obr. 2.15). Metalizace zadní strany FV článku je obvykle provedena pomocí pasty s velkým obsahem hliníku. Hliník, jakožto trojmocný prvek, vytvoří na rozhraní křemík-hliník lokální P<sup>+</sup> oblast (v zahraniční literatuře označovanou jako BSF= Back Side Field). Elektrické pole přispívá ke snížení povrchové rekombinace minoritních nosičů na zadní straně FV článku. Jelikož vrstva Al je po vypálení nepájitelná, tisknou se na zadní stranu pájecí plošky(tzv. busbary) z Ag-Al směsné pasty pro pájení FV článků do větších celků.



**Obr. 2.13**: *Tlustovrstvé kovové vrstvy na zadní straně FV článku*.

Na Obr. 2.13 je fotografie dokončeného FV článku v provedení zadní metalizace se dvěma pájitelnými busbary.



**Obr. 2.14**: Znázornění tisku tlustovrstvých past na přední a zadní stranu FV článku.



Obr. 2.15: Stav po výpalu-sintraci tlustovrstvých past.

Po výpalu tlustovrstvých past v této konfiguraci oboustranné emitorové difúze dochází po osvětlení FV článku ke vzniku zkratu (přes odpor emitoru cca 50-60  $\Omega/\Box$ ) mezi emitorem a bází. Tato situace je znázorněna na Obr. 2.16



**Obr. 2.16**: Zkrat podel hrany FV článku po výpalu tlustovrstvých past mezi emitorem a bází.

Jednou z možností odstranění zkratu (izolace hrany) je mechanické obroušení emitoru (Obr. 2.17). Tato metoda dosahuje relativně dobrých elektrických výsledků (velký paralelní odpor FV článku). Nicméně ruční manipulace s FV články velikosti 5-6 palců a tloušťce cca 160 µm není jednoduchá a občas se obroušení emitoru provede nedostatečně.



**Obr. 2.17**: Znázornění mechanické izolace hranbroušení.

Nedostatečné přerušení emitoru lze zobrazit přiložením závěrného napětí na FV článek pomocí termokamery (Obr. 2.20 a Obr. 2.24).

#### 2.4.1 Laserová izolace hrany

Další možností provedení izolace hrany spočívá v lokálním přerušení emitoru pomocí laserového paprsku (Obr. 2.18). Detail laserově vytvořené rýhy v emitoru je schématicky zobrazen na Obr. 2.19



Obr. 2.18: Znázornění laserové izolace hrany.



Obr. 2.19: Detail laserové izolace hrany.



**Obr. 2.20**: Nedokonalá izolace hrany článku je zobrazena v červené kružnici. [41]



**Obr. 2.21**: Teplotní profil z Obr. 2.20 podél bílé úsečky. [41]

#### 2.4.2 Laserové vrtání

Vrtání laserem je založeno na odpařování materiálu z místa působení laserového záření. Pro tento účel se používá výkonných pulzních laserů s délkou pulzu menší než 1ms. Samotné zkrácení doby pulzu však nestačí, musí se vybrat i vhodná metoda vrtání laserem. Vrtání laserem je možné jednotlivými pulzy, opakovanými pulzy, vyřezáváním díry, atd. Předností laseru je vytváření malých otvorů i v místech, kde je to pomocí jiných metod obtížné nebo nemožné [29].



**Obr. 2.22**: Pohled na otvor vytvořený laserovým vrtáním ze vstupní strany laserového záření. Elektronový mikroskop. [38]



**Obr. 2.23:** Kónusový tvar díry při laserovém vrtání. [39]



**Obr. 2.24**: Výbrus díry v Si substrátu a sítotiskově vytvořeného prokovu. Optický mikroskop. [2]

#### 2.4.3 Nitridové masky opracované působením laserového svazku

Princip tohoto způsobu vytváření masek spočívá v odstranění  $SiN_x$  vrstvy pomocí působení laserového záření. Laserové záření je absorbováno v nitridu nebo křemíku (dle vlnové délky záření), kde dojde k lokálnímu zahřátí materiálu a jeho ablaci. Při vlnových délkách laserového záření kolem 1064 nm dochází k absorpci až v křemíku (Obr. 2.25). Tímto způsobem dochází ke vzniku většího množství defektů než v případě laserového záření v oblastech 532 nm (zelený laser) resp. 355 nm (UV laser).

S různou vlnovou délkou se mění optický absorpční koeficient  $\alpha$  a tudíž i hloubka vniku světelného záření do polovodiče. Pokud jde o krystalický křemík, tak se hodnota koeficientu 1/ $\alpha$  pohybuje od 10<sup>3</sup>µm pro vlnovou délku 1,1µm až po 10<sup>-2</sup>µm pro vlnovou délku 350 nm. Tabulka 2.2 ukazuje vybrané hodnoty vlnových délek a jim odpovídající penetrační hloubky do monokrystalického křemíku [11].

		0			~		
Vlnová délka [nm]	400	450	500	550	600	650	700
Penetrační hloubka [µm]	0,1	0,4	0,9	1,5	2,4	3,4	5,2
Vlnová délka [nm]	760	800	850	900	940	1000	1050
Penetrační hloubka [µm]	8,4	11	19	33	54	156	613

Tabulka 2.2: Penetrační hloubka el.mag. záření do krystalického Si. [11]



**Obr. 2.25**: Závislost penetrační hloubky na vlnové délce elektromagnetického záření. [17]

Výhody laserového vytváření motivů jsou ve velké variabilitě motivů, které se zhotovují přímo z digitálních předloh a není třeba vytvářet jiné mezikroky. Mezi další výhody patří také rychlost vytváření takovýchto motivů. V případě vychylování laserového svazku pomocí tzv. "galvo hlavy" je možno vytvářet motivy až s rychlostí 5000 mm/s [39]. Princip takového vychylování laserového svazku spočívá ve dvou nezávisle pohyblivých zrcadlech, které každé vychylují parsek v ose X a Y.



**Obr. 2.26**: *Příklad laserového (vláknový, 1064 nm) odstranění SiN<sub>x</sub> vrstvy "hřebenová struktuřa". [39]* 

**Obr. 2.27**: *Příklad laserového (vláknový,* 1064 nm) odstranění SiNx vrstvy-testovací obrazec "Reimer". [42]

#### 2.4.4 Laserové rýhování Si

V případě laseru vlnové délky 1064 nm jde v podstatě o stejný proces jako při odstraňování nitridových vrstev. Používá se jen vyšších výkonů laserového záření. Hloubka rýhy závisí na množství dodané energie. Při laserovém opracování vznikají poruchy v monokrystalickém materiálu, které se následně odstraňují chemickým leptáním.

Laserové rýhování se využívá v oblasti solárních článků pro:

- vytváření zanořených oblastí pro chemické pokovení,
- řezání FV článků na požadovanou velikost,
- laserová izolace hrany přerušení PN přechodu.





**Obr. 2.28**: *Příčný výbrus laserové rýhy po chemickém leptání. Rychlost scanování laserového paprsku 200 mms*<sup>-1</sup>.

**Obr. 2.29**: *Příčný výbrus laserové rýhy po chemickém leptání. Rychlost scanování laserového paprsku 300 mms*<sup>-1</sup>.

#### 2.5 Selektivní depozice kovových vrstev

#### 2.5.1 Bezproudé-chemické pokovení Ni

Ve srovnání s galvanickými procesy je přínosem velká hloubková účinnost lázně, což je důležité např. při pokovování různých dutin a členitých povrchů. Bezproudově vyloučené povlaky mají ve srovnání s galvanicky vyloučenými povlaky často i výhodnější vlastnosti pro některé speciální aplikace. Nevýhodou je nižší vylučovací rychlost ve srovnání s galvanickými procesy. Postupně bylo vyvinuto, pro nejrůznější aplikace, mnoho různých typů chemických niklovacích lázní.

#### Princip

Chemicky se jedná o autokatalytickou redukci niklových iontů na kov. Zde jsou uvedeny základní reakce:

Redukce:  $Ni^{2+} + 2e^{-} > Ni^{0}$ 

Oxidace:  $H2PO_{2}^{-} + H_{2}O > H_{2}PO_{3}^{-} + 2 H^{+} + 2 e^{-}$ 

Redukce:  $Ni^{2+} + H_2PO^{-2} + H_2O > Ni^0 + H_2PO^{-3} + 2 H^+$ 

Shora uvedený reakční mechanismus se vztahuje k alkalické niklovací lázni. Dále je možno použít také kyselé bezproudé niklovací lázně [10].

Při reakci nedochází k rozpouštění základního kovu. Běžně lze tímto způsobem vylučovat niklové povlaky na měď, ocel, mosaz, stříbro, hořčík, hliník a některé jeho slitiny. Po předchozí aktivaci povrchu lze vylučovat nikl také na keramiku, sklo a plasty. Při použití vhodného redukčního činidla, lze chemicky deponovat niklové vrstvy i na polovodiče, jak je uvedeno v této práci na křemík – Si. Jako katalytické jedy mohou při chemickém niklování působit i stopová množství některých kovů např. olovo, cín, zinek, molybden, wolfram, kadmium, bismut, arsen a antimon. Ionty těchto kovů mohou být proto i příčinou různých provozních potíží. Za definovaných podmínek mohou tyto katalytické jedy sloužit i jako stabilizátory lázní [10].

Na následujících obrázcích jsou zobrazeny 2 kroky při selektivním chemickém pokovení. Na Obr. 2.30 je tvar požadovaného motivu po chemickém odstranění SiNx a na sousedním obrázku Obr. 2.31 je již obrazec po depozici chemického niklu (změna barvy motivu)





**Obr. 2.30**: Vyleptaný motiv "Reimer" do nitridové masky. [7]

**Obr. 2.31:** *Motiv "Reimer" po chemické depozici niklu. [39]* 

Elektrická rezistivita čistého metalurgického niklu je 6.05  $\mu\Omega$ /cm. Povlaky bezproudého niklu obsahující 6 až 7 % fosforu (viz chemická analýza EDAX na Obr. 2.32) mají po vyloučení povlaku rezistivitu 52 až 68  $\mu\Omega$ /cm. Povlaky s 2,2 % P mají elektrickou rezistivitu 30  $\mu\Omega$ /cm, zatímco povlaky s 13% P mají výrazně vyšší rezistivitu -110  $\mu\Omega$ /cm. Tepelným zpracováním se elektrická rezistivita snižuje [10].



**Obr. 2.32**: Výsledky chemické analýzy deponované vrstvy pomocí EDAX. [7]

#### Faktory ovlivňující chemickou depozici Ni

- Teplota lázně,
- PH lázně,
- doba depozice v chemické lázni,

- teplota, doba a atmosféra při žíhání,
- morfologie povrchu Si,
- přítomnost osvětlení při depozici kontaktů.

Na následujícím obrázku (Obr. 2.33) je zobrazen řez vrstvy chemického niklu deponované na křemíkovém substrátu po dobu 20 minut a při teplotě 85 °C.



**Obr. 2.33**: Příčný řez struktury Si-Ni. Ni je zobrazen světle. Vodivá vrstva o tloušťce cca 5 µm. Rastrovací elektronový mikroskop. [7]

#### 2.6 Sítotisk-standardní postup výroby metalizace FV

V současnosti je sítotisk při výrobě solárních článků z krystalického křemíku nejpoužívanější technika pro nanášení metalických kontaktů. Tato metoda vzhledem ke své jednoduchosti umožňuje velkou přesnost, spolehlivost a také masovost ve výrobě solárních článků. Což má velký vliv na ekonomiku výroby, přičemž lze získat kontakty s vysokou vodivostí a dosáhnout tak v běžné produkci solárních článků s relativně velkou účinností.

Ve své podstatě je sítotisk velmi stará metoda. První zmínky o použití sítotisku byly zaznamenány již ve staré Číně a Japonsku. Současná forma sítotisku byla vyvíjena na počátku 20 století, kdy byly ve velké Británii patentovány postupy pro tvorbu sítotiskových šablon pomocí maskovacích roztoků. Zásadní obrat ve vývoji sítotisku nastal po druhé světové válce s rozvojem chemie, kdy byly vynalezeny světlo citlivé roztoky pro výrobu sítotiskových forem. Sítotisk se začal používat v průmyslu k potisku obalů, přístrojů, štítků a mnoha dalších věcí.

Pro sítotisk vodivých cest se používají pasty, které se skládají ze čtyř hlavních složek, které se společně smíchají do pastové formy o určité viskozitě. Tyto složky jsou:

- kovový prášek,
- skleněné frity,
- modifikátory a
- organické rozpouštědla.

Hlavní složkou pasty je kovový prášek. Jeho obsah v kompozici se mění dle druhu kovu a receptu výrobce. Většinou se obsah kovového prášku v sítotiskových pastách pohybuje okolo 70%. Sítotiskové pasty používající se pro solární články z p-typového krystalického křemíku obsahují buď stříbrný prášek (kontakt s n+ emitorem na přední straně), stříbrný a hliníkový prášek (pájitelný kontakt na zadní straně) nebo pouze hliníkový prášek (kontakt s p-typovým substrátem na zadní straně). Velikost částic kovu obsaženého v pastě se pohybuje v rozmezí 1 – 10 µm [44].

Druhou významnou složkou sítotiskových past je skelná frita, která drží pastu na substrátu. Frita napomáhá současnému natavení povrchové vrstvy křemíku, rozpuštění kovového prášku a zajišťuje přilnavost pasty i při vysokých teplotách, což je efekt sintrační kinetiky. Tato frita je sloučeninou kovových oxidů a SiO2. Oxidy jsou roztaveny do formy jednotného skla. Před přidáním skla do pasty se sklo mele na tenké plátky a rozbíjí. Skleněná frita může obsahovat sloučeniny olova (2 - 5 %), které významně zlepšuje sintraci pasty. Dalšími komponenty mohou být bismut, bor, hliník, měď a titan. Fosfor

obsahuje frita, jen pokud je pasta určena pro n-typový emitor. Obecně má každý výrobce svůj recept na složení a obsah přísad kovů ve fritě. Ovšem vzhledem k EU direktivě RoHS (označení 2002/95/EC) se vývoj past zaměřil na odstranění nebezpečných složek z pasty, jako je kadmium a olovo, při zachování dobrých tiskových a sintračních vlastností.

Organika obsažená v pastách, deseti až dvaceti procenty, ve formě těkavých rozpouštědel a netěkavých polymerů je zodpovědná za pseudoplastické chování pasty a její adhezi ke křemíkovému substrátu během tisku. Při sušení pasty a dále v první fázi výpalu se tyto složky odpařují [44].

Poslední základní složkou sítotiskové pasty jsou modifikátory, které jsou přidány o velmi malém množství. Jejich složení a obsah je velmi střežen výrobci past, protože řídí chování pasty před a po zpracování. Modifikátory tvoří kombinace základních prvků, jako jsou germanium, bismut, olovo, lithium, kadmium, indium nebo zinek.

V následujícím obrázku Obr. 2.34 je jednoduše znázorněn průběh sítotiskového procesu používaný při výrobě solárního článku. Těrka se posunuje přes tištěný motiv na sítu a dochází k mechanickému protlačení pasty přes oka síta na křemíkový substrát. Po odtrhnutí síta od substrátu bezprostředně za posunující se těrkou zůstává nanesené pasta na substrátu.



**Obr. 2.34**: Schématické znázornění sítotisku. [44]

Princip sítotisku je v zásadě jednoduchý, ale chování sítotiskových past v průběhu tisku je velmi složité. Sítotiskový proces vyžaduje, aby tisknutá pasta v průběhu tisku byla současně v určitém rozsahu viskozity a také měla určité pseudoplastické chování. Viskozita pasty musí být jak dostatečně hustá pro vytvoření celistvých čar při tisku, tak musí být také dostatečně řídká během tisku, aby nedocházelo k ucpávání ok síta. Viskozita pasty se zvyšuje lineárně s množstvím pevné fáze frakce. Při vysoké koncentraci pevných částic, viskozita suspenze se rychle zvyšuje, protože vnitřní částice interagují. Jak objem

frakčních látek stále poroste, bude docházet bodu, kdy přestane procházet pasta přes síto a viskozita se bude blížit k nekonečnu. To se nazývá bod maximální balící frakce, která závisí na tvaru částic, jejich velikosti, distribuci aj.

Sítotisková pasta musí vykazovat při tisku navíc protichůdné tixotropní chování, tzv. reologickou vlastnost. Během tiskového procesu se těrka posouvá přes síto. Tato akce způsobuje snížení viskozity v okamžiku tisku se zvyšujícím se střihem, který způsobuje těrka. Oka síta se zaplní pastou a ta ulpívá na povrchu. Jakmile těrka přejede tisknuté místo, síto se odtrhuje od substrátu a viskozita natisknuté pasty se vrací do původní hodnoty. Pasta, která zůstala na sítě, se shrabovací těrkou vrátí zpět před tiskový vzor a viskozita pasty se vrátí na původní hodnotu a může se zopakovat tisk další křemíkové desky.

Nejčastěji se začínají sítotiskem nanášet zadní kontakty solárního článku. Nejprve stříbro-hliníková pasta, která vytváří kontaktní pásky tzv. "busbary" a poté následuje celoplošný tisk zadního hliníkového kontaktu, který překrývá hranu tisku busbarů. Nakonec se sítotiskem nanášejí kontakty na přední straně pastou obsahující stříbro. Po každém tisku je nutné zasušit natisknutou pastu, aby nedocházelo k jejímu roztečení nebo rozetření vlivem další manipulace s křemíkovými deskami [44].

#### Funkce hliníkové pasty

Funkce hliníkové pasty je vytvořit kontakt s p-typovým substrátem na zadní straně solárního článku. Současně se po natavení svrchní vrstvy křemíku vytváří p+ vrstva, tzv. back surface field (BSF), jenž zajišťuje povrchovou pasivaci p-typového křemíku. Rychlost povrchové rekombinace u sítotiskově nanesené vrstvy hliníku (min 10 μm po vysušení) a následném výpalu nad 800°C může dosáhnout až 200 cm/s.

Vrstva Al-BSF vzniká ve třech po sobě následujících etapách shodně s fázovým diagramem Al-Si. V první dochází k natavení velmi tenké svrchní vrstvy křemíkové desky vlivem difúze hliníku z hliníkové pasty. Zvyšující se obsah hliníku snižuje teplotu tavení křemíku až k eutektické teplotě 577°C (dle fázového diagramu Al-Si systému). Během následného ochlazování dochází k rekrystalizaci povrchové vrstvy z roztoku Al-Si a výsledná tloušťka Al-BSF vrstvy je daná množstvím křemíku rozpuštěného v Al-Si tavenině při maximální teplotě. Výsledná tloušťka Al-BSF vrstvy a také hloubka p-p+ přechodu může být vyjádřena následující rovnicí:

$$W_{BSF} = \frac{t_{AI}\rho_{AI}}{\rho_{Si}} \left(\frac{F(T)}{1 - F(T)} - \frac{F(T_0)}{1 - F(T_0)}\right)$$
(2.3)

kde  $t_{Al}$  - tloušťka deponované nebo tisknuté hliníkové vrstvy (v µm)  $\rho_{Si}$ ,  $\rho_{Al}$  - hustota křemíku a nanesené vrstvy hliníku (včetně porozity), F(T), F(T<sub>0</sub>) - atomární hmotnost křemíku při maximální slinovací a eutektické teplotě (12,2% dle fázového diagramu Al-Si systému z Obr. 2.35).



Sítotisková pasta má mimo jiné vliv také na velikost průhybu křemíkové desky po výpalu pasty. Průhyb křemíkové desky po výpalu je dán různou roztažností eutektické slitiny Al-Si vzniklé po výpalu a křemíku. Průhyb solárních článků by neměl být větší než 2 mm nad rovnou podložku z důvodu další manipulace s články. Nad toto mezí se silně zvyšuje pravděpodobnost lomů [44].

#### Funkce stříbro-hliníkové pasty

Nevýhodou hliníkové pasty je její velmi špatná pájitelnost. Pájky používající se ve fotovolatice mají složení 60Sn/40Pb, 62Sn/36Pb/2Ag nebo 96.5Sn/3.5Ag. Standardně se křemíkové desky ve fotovoltaických panelech propojují sériově do pásů měděnými pocínovanými pásky. Měděné pásky mají obvykle šířku 2 mm.

Pro možnost řetězení solárních článků do solárních panelů je nutné na zadní stranu tisknout kontaktní pásky tzv. busbary. Pro busbary na zadní straně bylo nutné vyvinout pasty s vysokým obsahem stříbra, které budou zaručovat standardní sítotiskové vlastnosti, vysokou vodivost a dobrou snášenlivost k hliníkové pastě (přetisknuté okraje). Dále pasty zaručují bezproblémovost při společném výpalu s ostatními pastami na obou stranách

křemíkové desky, skvělý kontakt ke křemíku a pájitelnost měděného pocínovaného pásku. Základní složkou past pro busbary je stříbro, které je obsaženo v relativně velkém množství (50-80%). Druhým kovem v pastě je hliník, který je přidán pouze v malém množství (do 5%) a někteří výrobci od přidání hliníku upouští. Šířka tisknutých busbarů se pohybuje mezi 3 – 5 mm.

#### Funkce stříbrné pasty

Sítotisková pasta určená pro přední stranu solárního článku obsahuje stříbrný prášek rozmělněný na kulovité částice o velikosti  $1 - 2 \mu m$  nebo na tvar vloček o velikosti cca 5  $\mu m$ . Vločky zaujímají velmi malý poměr k celkovému množství rozemletých kovových částic, vykazují však vynikající kontakt ke křemíku při sintraci (velmi malý kontaktní odpor) a složí jako prevence proti vzniku plynových bublin v tenké linii kontaktu.

Nevýhodou sítotiskové techniky je právě cena stříbrné pasty, která je designovaná pro použití u solárních článků. Cena pasty se skládá z aktuální ceny stříbra na komoditní burze a náklady na výrobu pasty. Stříbrné pasty musí splňovat určité požadavky, jako jsou nízký kontaktní odpor mezi křemíkem a kontaktem, nízký odpor v kontaktu, výbornou stálost natisknutých čar (jejich tloušťka se standardně pohybuje mezi 80 – 120 μm) a dobrou adhezi ke kontaktnímu pocínovanému měděnému pásku.

V průběhu výpalu dochází ve stříbrné pastě k postupnému odpaření organických složek, natavení skelné frity a její reakce s nitridovou antireflexní a dielektrickou vrstvou až po reakci stříbra s křemíkem. Optimalizací vypalovacího procesu se docílí kvalitní kontakt mezi stříbrným kontaktem a n+ emitorem [44].

### 2.7 Analýza vlastností kovových vrstev

Základem dosažení vysokých účinností FV článků je snížení celkových ztrát. Rozdělení těchto ztrát je zobrazeno na Obr. 2.36.



Obr. 2.36: Rozdělení ztrát ve FV článcích [1].

#### 2.7.1 Odporové ztráty ve FV článcích

Jednotlivé odporové ztráty v různých částech článku zobrazuje Obr. 2.37.



**Obr. 2.37**: *Rozdělení odporových ztrát na jednotlivé příspěvky.* [1]

Kde jednotlivé odpory znamenají:

R1- odpor rozhraní kov-polovodič na zadní straně,

- R2- odpor polovodičového materiálu (báze),
- R3- odpor emitoru mezi dvěma prsty,
- R4- odpor rozhraní kov-polovodič na přední straně,
- R5- vlastní odpor prstu,
- R6- odpor sběrnicové metalizace (busbar) [1].



**Obr. 2.38:** *Podíl jednotlivých složek na celkovém sériovém odporu FV článku.* [37]

Velikost jednotlivých složek sériového odporu je zobrazena na Obr. 2.38. Vzhledem k velkému podílu ztrát v prstech (39%), má i malé zlepšení relativně velkou odezvu na celkové odporové ztráty FV článků.

#### 2.7.2 Kontaktní odpor prstu

Chování proudu pod kontaktem může být popsáno odporovou sítí znázorněnou na Obr. 2.39 [1].



**Obr. 2.39**: Zobrazení jednotlivých složek kontaktního odporu rozhraní kov-polovodič. [1]

Napětí U na kovovém prstu je 0. Přestože je ve skutečnosti tloušťka prstu jen několik  $\mu$ m uvažujeme, že nulové napětí je po celé jeho délce. Dále předpokládáme, že proudová cesta v emitoru je homogenní, tzn. v kolmém směru ke kontaktnímu prstu v podélném směru je proudová hustota na všech místech rovnoměrná. Potom ve vrstvě d*x* dva podélné a kontaktní odpory dR<sub>c</sub> a dR<sub>E</sub> jsou následovně definovány:

$$dR_E = \frac{\overline{\rho} \, dx}{lx_j} = \frac{R_{SH} \, dx}{l}$$
(2.4)

Kde  $R_{SH} = \overline{\rho} / x_j$  označuje vrstvový odpor. Kontaktní odpor je potom vyjádřen:

$$dR_C = \frac{\rho_C}{ldx}$$
 (2.5)

kde  $\rho_C [\Omega cm^2]$  je měrný kontaktní odpor.

Rozložení napětí pod kontaktním prstem můžeme vyjádřit:

$$U_{(x)} = U_0 \exp[-(\frac{x}{\sqrt{\rho_C / R_{SH}}})]$$
 (2.6)

Obr. 2.40 zobrazuje toto rozložení graficky.





Pokud označíme  $\sqrt{R_C/R_{SH}}$  jako transportní délku L<sub>T</sub>, úbytek napětí 1/e na délce L<sub>T</sub> a proud pod prstem zanedbáme a tak pro vyjádření kontaktního odporu R<sub>4</sub> můžeme použít tuto definici

$$R_4 = \frac{\sqrt{R_{SH}\rho_C}}{l} \cot(L\sqrt{\frac{R_{SH}}{\rho_C}})$$
 (2.7)

Jestliže  $L_T = \sqrt{\rho_C / R_{SH}}$  můžeme psát

$$R_4 = \frac{\rho_C}{l \times L_T} \cot g\left(\frac{L}{L_T}\right)$$
 (2.8)

Nastávají dvě možnosti a to:

1)  $L_T \ge 2L$ , potom se hodnota cotg blíží k 1 a odpor  $R_4$  je

$$R_4 = \frac{\rho_C}{l L_T} = \frac{\sqrt{\rho_C R_{SH}}}{l}$$
(2.9)

2)  $L_T \leq 2L$  pak můžeme psát

$$R_4 = \frac{\rho_C}{lL}$$
 (2.10)

Jestliže shrneme tyto výsledky, tak pro  $L_T \leq 2L$  odpor je nezávislý na šířce kontaktního prstu a pro  $L_T \geq 2L$  šířka kontaktu předurčuje kontaktní odpor [1].

#### 2.7.3 Odporové ztráty v kovových kontaktech

#### Odpor prstu

Tento odpor vyjádříme podobným způsobem jako odpor  $R_3$ . *l* je délka, *L* šířka a *a* tloušťka prstu.  $\rho_{met}$  je odpor kovu.

$$R_5 = \frac{1}{3}\rho_{met}\frac{l}{aL}$$
 (2.11)

#### Odpor busbaru (sběrná elektroda)

Výpočet tohoto odporu vychází z předchozího způsobu. Pokud je busbar nakontaktován uprostřed své délky, *a* je tloušťka,  $L_B$  šířka a  $l_B$  celková délka busbaru, tak odpor půlky busbaru je roven

$$R_6 = \frac{1}{3 \times 2} \frac{l_B}{aL_B} \rho_{met}$$
 (2.12)

Je zřejmé, že budeme-li odebírat proud na konci busbaru, tak odpor  $R_6$  bude 4x větší než při kontaktování na středu.

Celkový sériový odpor  $R_s$  je dán vhodně zapojenými odpory  $R_1$  až  $R_6$ . Pokud počítáme celkový sériový odpor  $R_s$ , tak můžeme  $R_1$  (odpor kontaktu kov-polovodič na zadní straně) a  $R_2$  (odpor výchozího polovodičového materiálu-báze) v praktických případech zanedbat. Pokud je vhodně zvolený materiál a šířka prstu, tak též můžeme  $R_4$  (odpor kontaktu kovpolovodič na přední straně) považovat za bezvýznamný příspěvek k  $R_s$ . Významný vliv má tedy odpor  $R_3$  (odpor emitoru mezi dvěma prsty),  $R_5$  (odpor prstů) a  $R_6$  (odpor busbaru). Z toho také vyplývá, že odpory R5 a R6 musí splňovat rozumný kompromis mezi odporovými ztrátami a ztrátami zastíněním této metalizace [1].

### Odpor prokovu

Odpor prokovu určíme následujícím způsobem



**Obr. 2.41**:*Schématické znázornění prokovu a související výpočet jeho odporu. [4]* 

dosazením do vzorce pro výpočet odporu z rezistivity materiálu, kde

$$R = \frac{\rho l}{S}$$
 (2.13)

 $\rho$  – je rezistivita materiálu prokovu, l – je délka prokovu a S je plocha průřezu prokovu. V případě mezikruží lze definovat průřez vodiče 2.14 a dosazením do 2.13 získáme formuli pro výpočet odporu prokovu (2.15) [4].

$$S = \Pi r_{out}^{2} - \Pi r_{ins}^{2} = \Pi (r_{out}^{2} - r_{ins}^{2})$$

$$R = \frac{\rho l}{\Pi (r_{out}^{2} - r_{ins}^{2})}$$
(2.14)
(2.15) [4]
## 2.8 Důsledky parazitních odporů

### 2.8.1 Popis VA charakteristiky FV článku

Vzhledem k frekvenci používání následujících pojmů a zkratek se jeví účelné je podrobněji popsat.

Základní body a jejich hodnoty, které lze odečíst z VA charakteristiky měření při osvětlení.

- U<sub>OC</sub> napětí naprázdno (Open circuit voltage), napětí bez připojené zátěže,
- I<sub>SC</sub> proud do zkratu (Short circuit current), proud protékající externím obvodem s odporem 0 Ω,
- U<sub>MP</sub> napětí v bodě maximálního výkonu (maximum power voltage),
- I<sub>MP</sub> proud v bodě maximálního výkonu (maximum power current),
- P<sub>MAX</sub> maximální výkon (Maximum power point), úroveň napětí a proudu odebíraná ze solárního článku, kdy jejich součin dosahuje maxima,
- FF fill factor\*, je měřítko "zaoblení" volt-ampérové charakteristiky, poměr plochy obdelníků určené body I<sub>M</sub>\*U<sub>M</sub> a U<sub>OC</sub>\*I<sub>SC</sub>,

$$FF = \frac{I_M U_M}{I_{SC} U_{OC}} * 100$$
 [%] 2.16

 účinnost η- poměr maximálního generovaného výkonu k výkonu dopadajícího záření,

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{vstup}} * 100$$
 [%] 2.17

<sup>\*</sup> Termín "fill factor" se běžně v české literatuře nepřekládá.



**Obr. 2.42**: Demonstrační volt-ampérová křivka křemíkového solárního článku při osvětlení.

 $J_{SC}$  – proudová hustota zkratového proudu, parametr vhodný při srovnání článků různých velikostí. Obr. 2.43 zobrazuje ideální (maximální možný)  $J_{SC}$  jako funkci šířky zakázaného pásu. Pro křemík s šířkou zakázaného pásu 1,1eV je  $J_{SC}$  44 mAcm<sup>-2</sup>.



**Obr. 2.43**: Maximální dosažitelné hodnoty  $J_{SC}$ . [31]

Maximální hodnoty jako funkce šířky zakázaného pásu existují i pro  $U_{0C}$  a FF. Díky nim je možno určit maximální účinnost FV článků [9].

### 2.8.2 Vliv sériového odporu

Jak již bylo uvedeno v předchozích kapitolách sériový odpor má původ ve třech místech struktury FV článku:

- 1) odpor báze a emitoru,
- 2) kontaktní odpor křemík-kovový kontakt na přední a zadní straně,
- vlastní odpor přední a zadní metalizace. V případě zřetězených článků, pak i odpor samotného propojovacího vodiče.

Schématicky jej lze na jedno diodovém modelu FV článku zobrazit následujícím způsobem:



**Obr. 2.44**: Schématické znázornění sériového odporu. [18]

$$I = I_L - I_0 \exp\left[\frac{q(V + IR_S)}{nkT}\right] \quad 2.1$$

Vzorec 2.1 popisuje vliv sériového odporu na celkový proud článkem. Kde  $I_L$ -generovaný fotoproud, V – napětí článku, T – teplota, k a q – Boltzmannova konstanta a náboj elektronu, n -faktor ideality.

Nejvíce ovlivňuje sériový odpor fill factor FF. V případě velmi velkých hodnot  $R_s$  ovlivní významně i proud nakrátko  $I_{sc}$ . Napětí naprázdno  $V_{oc}$  není sériovým odporem ovlivněno z důvodu neexistence toku proudu přes sériový odpor – všechen generovaný proud teče přes strukturu PN přechodu [18].

Vliv sériového odporu FV článku na VA křivku je znázorněn červenou barvou na Obr. 2.45 ( $R_s=1 \Omega$ ) a Obr. 2.46 ( $R_s=3 \Omega$ ). Modře je vykreslena křivka ideálního článku bez sériového odporu. Zelené křivky ukazují, projevy sériového odporu na výkonových ztrátách článku – posunutí bodu maximálního výkonu



**Obr. 2.45**: Porovnání ideální VA křivky FV článku (0  $\Omega$ ) a VA křivky se sériovým odporem 1  $\Omega$ . [18]



**Obr. 2.46**: Porovnání ideální VA křivky FV článku (0  $\Omega$ ) a VA křivky se sériovým odporem 3  $\Omega$ . [18]

### 2.8.3 Vliv paralelního odporu

Dalším parazitním odporem ve struktuře FV článku je paralelní odpor  $R_{SH}$ . Většinou je způsoben chybou ve výrobním postupu. Např. nedostatečná izolace hrany po oboustranné difúzi [20] nebo průpal přední metalizace přes PN přechod [19]. Nízký paralelní odpor  $R_{SH}$  vytváří paralelní cestu generovanému fotoproudu a tím snižuje proud tekoucí přes externí kontakty FV článku. Vliv paralelního odporu je větší při nižších intenzitách osvětlení díky změně poměru I<sub>L</sub> a I<sub>rsh</sub> [18].



**Obr. 2.47**: *Schématické znázornění paralelního odporu R*<sub>SH</sub>. [18]

$$I = I_L - I_0 \exp\left[\frac{qV}{nkT}\right] - \frac{V}{R_{SH}} \quad 2.19$$



**Obr. 2.48**: Vliv paralelního odporu na VA křivku solárního článku. [23]

Obě hodnoty odporů lze odečíst z grafů ze směrnic křivek v daných oblastech. Pro paralelní odpor  $R_{SH}$  je to "vodorovná" část blízko oblasti  $I_{SC}$  a pro sériový  $R_S$  "svislá" část I-V křivky blízko  $U_{OC}$  [23].

Shrnutí vlivu parazitních odporů je následující  $\rightarrow$  paralelní odpor R<sub>SH</sub> nemá vliv na proud nakrátko I<sub>sc</sub>, ale snižuje FF a při nízkých hodnotách R<sub>SH</sub> i napětí naprázdno-V<sub>oc</sub>. Naopak sériový odpor R<sub>s</sub> nemá vliv na napětí naprázdno V<sub>oc</sub>, snižuje FF a při velkých hodnotách i proud nakrátko-I<sub>sc</sub>.

### 2.8.4 Analýza elektrických vlastností kontaktů

Důležitými parametry při analýze vlastností kontaktů na strukturách FV článků jsou:

- Vrstvový odpor difúzní vrstvy  $\mathbf{R}_{SH}$  [ $\Omega/\Box$ ],
- Kontaktní odpor  $\mathbf{R}_{\mathbf{C}} [\Omega \text{cm}^2]$ ,
- Vrstvový odpor vodivé tlustovrstvé pasty  $\mathbf{R}_{\text{Line}} [\Omega/\Box]$ .

Většina metod má svůj vlastní měřící motiv a dokáže měřit pouze jednu z těchto vlastností. Dietrich E. Riemer přišel v roce 1978 s metodou, kdy pomocí jednoho testovacího obrazce je možno všechny tyto vlastnosti proměřit [35].

### Princip měření dle Dietricha E. Reimera

S použitím čtyřbodového testu, jehož konfigurace je znázorněná na Obr. 2.50

a Obr. 2.34 může být určen kontaktní odpor mezi naneseným kovem a křemíkem.





**Obr. 2.49**: Schéma zapojení pro měření a) odporu křemíku R<sub>SH</sub>. [35]

**Obr. 2.50**: Schéma zapojení pro měření odporu křemíku a kontaktního odporu  $R_{SH}+R_c$ . [35]

V případě že  $I_M \ll I$  (resp odpor voltmetru  $\ge M\Omega$ ) platí (viz Obr. 2.50a):

$$V_{A} = R_{SH} I$$
 (2.20)  
 $R_{SH} = \frac{V_{A}}{I}$  (2.21)

dále použijeme konfiguraci měřících hrotů z Obr. 2.34 a dostáváme:

Ι

Ι

$$V_{B} = I(R_{C} + R_{SH})$$
 (2.22)  
 $R_{C} + R_{SH} = \frac{V_{B}}{I}$  (2.23)  
 $R_{C} = \frac{V_{B}}{I} - \frac{V_{A}}{I}$  (2.24)

Hodnoty odporu  $R_C$  a  $R_{SH}$  poskytnou po odečtení hodnotu kontaktního odporu. K získání měrného kontaktního odporu (rozměr veličiny  $\Omega cm^2$ ) je třeba vynásobit vypočtený kontaktní odpor plochou kontaktu [35].

### 2.8.5 Testovací obrazec

Při přípravě testovacího obrazce se použije standardní technologický postup výroby FV článků. Změny jsou jen v motivu přední metalizace. Místo tisku motivu přední metalizace se tiskne motiv testovacího obrazce<sup>\*</sup>. Obrazec má rozměry cca 4x4 mm (viz Obr. 2.51) [35].

<sup>\*</sup> Metoda dle p. REIMERa byla navržena pro sítotisk, ale lze jí použít pro jakýkoliv typ metalizace.



Obr. 2.51: Testovací obrazec a jeho rozměry. [35]

## 2.8.6 Vrstvový odpor difúzní vrstvy (Test 1)

Proudový zdroj je připojen na plošky 1 a 4, měření napětí probíhá mezi plošky 2 a 3 (Obr. 2.51). Naměřené napětí je důsledkem proudu protékajícího přes difúzní křemíkovou vrstvu délky L (přibližně 0,432 mm) a šířky W (přibližně 4 x 1,63 mm). Podíl  $R_{SH} = V/I$  je odporem povrchové vrstvy:

$$R_{SH} = r_{SH} \frac{L}{W}$$
 (2.25)

Vyjádřením r<sub>SH</sub> dostaneme vrstvový odpor difúzní vrstvy

$$r_{SH} = \frac{W}{L} R_{SH} \qquad [\Omega/\Box]$$
$$r_{SH} = 15 R_{SH} \qquad [\Omega/\Box]$$

V případě, že mezi kontaktními místy a křemíkem existuje velmi vysoký kontaktní odpor, vykazuje naměřené napětí menší hodnoty než je pokles napětí, díky měřícímu proudu procházejícímu přes kontaktní odpor. Smysluplné měření vrstvového odporu křemíku je možné pouze v případě, že byl na křemíku vytvořen pouze jeden ohmický kontakt [35].

## 2.8.7 Kontaktní odpor (testy 2-4)

Přesunutím výstupů zdroje proudu na stejné kontaktní plošky, jež jsou spojena s voltmetrem, je naměřena suma kontaktního odporu a odporu difúzní vrstvy. Pro tyto testy jsou možné tři různá zapojení (test 2, 3 a 4 viz Obr. 2.52-Obr. 2.55). Použitím všech těchto testů a porovnáním výsledků se přesnost určení  $R_c$  zvýší.

Za předpokladu, že proud je rovnoměrně distribuován přes plochu kontaktu, může být měrný elektrický odpor vypočten z odporů odečtených při testech 2 - 4.

$r_{C2} = R_{C2} x plocha kontaktu 2$	$[cm^2]$
$r_{C2} = 0,0425 \text{ x } 10^{-3} \text{ R}_{C2}$	$[\Omega \ cm^2]$
$r_{C3} = R_{C3} x$ plocha kontaktu 3	$[cm^2]$
$r_{C3} = 0,085 \text{ x } 10^{-3} \text{ R}_{C3}$	$[\Omega \ cm^2]$

Test 4 slouží jako kontrola předchozích měření (viz popisek Obr. 2.55).



**Obr. 2.52**: *Test* 1:  $R = U/I = R_{SH}$ .



**Obr. 2.54**: *Test 3*:  $R = U/I = R_{SH} + R_{C3}$ 



**Obr. 2.53**: *Test 2*: *R*=*U*/*I*=*R*<sub>*SH*</sub>+*R*<sub>*C2*</sub>



**Obr. 2.55**: *Test 4:*  $R=U/I=R_{SH}+R_{C2}+R_{C3}$ 

Obr. 2.56 Zapojení pro měření kontaktního odporu. [35]

# 2.8.8 Vrstvový odpor metalizační vrstvy (test 5)

Vrstvový odpor vodivé tlustovrstvé metalizace –  $r_{met.vrstvy}$  nebo také  $r_{s\acute{eriový}}$  je odporem vodivé cesty [ $\Omega/\Box$ ], který může být měřen při zapojení proudových a napěťových výstupů

ohmmetru na stejných kontaktních místech v protilehlých rozích kontaktu viz Obr. 2.57.



Obr. 2.57: Zapojení pro měření vrstvového odporu metalizační vrstvy. [35]

$$L_{Line} = 5 \qquad [mm]$$

$$WLine = 0,120 \quad x \ 2 \ (2 \text{ paralelní ramena)} \quad [mm]$$

$$r_{Line} = \frac{W_{Line}}{L_{Line}} R_{Line} \qquad (2.26)$$

$$r_{Line} = \frac{R_{Line}}{20,83} \qquad [\Omega/\Box]$$

Pro vrstvový odpor metalizace jsou běžné hodnoty menší než 0,1  $\Omega/\Box$ , zatímco pro odpor difúzní vrstvy je typická hodnota vyšší než 30  $\Omega/\Box$ . Z toho vyplývá, že účinek paralelní cesty proudu skrz difúzní vrstvu můžeme považovat za minimální [35].

# 2.8.9 Kvalita kontaktování pn přechodu (test 6-9)

Informace o kvalitě kontaktování a kvalitě výsledné polovodičové struktury můžeme získat připojením p-typu báze a n-typu emitoru (přední a zadní strany) dle Obr. 2.58.



**Obr. 2.58**: Zapojení pro měření charakteristik spojů. [35]

Proměřením volt-ampérových charakteristik v propustném a závěrném směru (test 6 a 7) nakontaktované polovodičové struktury, lze získat informace o chování výsledného FV článku se stejným typem metalizace. Například větší proudy při závěrně pólované diodě svědčí s velkou pravděpodobností o poruchách (zkratech) v oblasti p-n přechodu. Test 6 a 7 se měří bez osvětlení a test 8 a 9 se měří při osvitu. Pro osvit lze použít halogenové lampy [35].

# 2.9 Přehled ostatních diagnostických metod

#### 2.9.1 LBIC

Diagnostická metoda LBIC (Light Beam Induced Current) je využívána hlavně k vizuálnímu určování lokálních vad a jejich rozložení v ploše.

Tato metoda umožňuje vizuálně určit prostorové rozložení fotoproudu v solárním článku. Nad měřeným vzorkem rastruje zdroj světla (laser nebo LED) zaostřený do úzkého paprsku a díky lokální proudové odezvě z FV článku získáme XY charakteristiku rozložení proudu. Změřená data se uspořádají do proudové mapy a v podstatě modelují chování celého FV článku v jeho jednotlivých částech. Z takto vzniklých proudových map lze následně určit většinu lokálních defektů – místech se sníženou lokální generací fotoproudu.



**Obr. 2.59**: Schématický nákres získávání LBIC obrazu. [21]

Získaný obraz (proudová mapa) závisí na druhu použitého zdroje světla (hloubka vniku), velikosti kroku, kvalitě fokusace paprsku. Měření může trvat i několik hodin v závislosti na přesnosti a použitém kroku [11].



**Obr. 2.60**: LBIC scan křemíkového, monokrystalického FV článku. Vlnová délka zdroje světla 650 nm.

Na Obr. 2.60 je zobrazen výsledek LBIC scanu. Relativně homogenní odstíny šedi uprostřed FV článku indikují nepřítomnost lokálních zkratů nebo paralelních odporů  $R_{SH}$ . Zatímco podél okraje desky je možné najít tmavší oblasti značící lokální svody světlem generovaného proudu [24].

### 2.9.2 Elektroluminiscence

Elektroluminiscence je fyzikální děj, kdy při průchodu elektrického proudu polovodičovým přechodem dochází k emitování světelného záření. Z hlediska optických můžeme rozdělit vlastností polovodiče polovodiče na polovodiče s přímým mezipásmovým přechodem a s nepřímým mezipásmovým přechodem. U polovodičů s přímým mezipásmovým přechodem, jako je GaAs, při rekombinaci páru elektron-díra je vysoká pravděpodobnost vyzáření fotonu o energii rovnající se šířce zakázaného pásu v místě přímého přechodu. Této vlastnosti se využívá u LED diod a polovodičových laserů. U polovodičů s nepřímým mezipásmovým přechodem se při generačně-rekombinačních dějích kromě energie fotonů účastní i fonony (tepelné kmity krystalografické mřížky). Z tohoto důvodu tyto materiály nejsou vhodné pro optoelektroniku. Přestože je pravděpodobnost vyzáření fotonu při rekombinačních dějích u těchto polovodičů nižší a je tu větší neurčitost energie vyzářeného fotonu, lze tuto metodu použít pro generování světelné emise a s její pomocí analyzovat struktury polovodičových přechodů P-N, jako jsou solární články. Tato metoda umožňuje detekci materiálových a procesních defektů

solárního článku. Ve výsledcích měření lze také pozorovat rozložení proudové hustoty v článku. Během měření je článek připojen ke zdroji napětí v propustném směru.

Detekce defektů a rozložení proudu ze snímku spočívá v rozlišení tmavých a světlých míst. Ideální solární článek by měl vykazovat konstantní proudovou hustotu v celé ploše přechodu, a tím i jeho vyzářené světlo by mělo mít na celé ploše stejnou intenzitu. Místa s nižší intenzitou světla (malé tmavší body) indikují poruchu ve struktuře materiálu (nehomogenita difuzní vrstvy přechodu P-N). Porucha může být dána nepravidelností ve struktuře monokrystalu. Naopak výrazně světlejší místa znázorňují oblasti s vyšší proudovou hustotou.[21]



**Obr. 2.61**: Schématické znázornění získávání fotoluminiscenčního obrazu solárních článků. [21]

Na Obr. 2.62 a Obr. 2.63 jsou zobrazeny typické vady solárních článků. Obr. 2.62 Zobrazuje mikroprasklinu na monokrystalickém křemíku. Z Obr. 2.63 jde snadno určit místo přerušené tlustovrstvé metalizace (vada vznikla při sítotisku) [43].



**Obr. 2.62**: Zviditelnění mikropraskliny pomocí elektroluminiscence. [43]



**Obr. 2.63**: Zviditelnění přerušení sítotiskového prstu. Místo přerušení je označeno kroužkem. [43]

### 2.9.3 Měření doby života minoritních nosičů (MW-PCD)

Měření doby života nosičů náboje metodou MW-PCD (Microwave Photoconductance Decay) je klíčovou metodou pro charakterizaci elektronických vlastností deponovaných struktur na povrchu krystalického křemíku.

### Princip měřícího systému

V konkrétním měřícím systému MW-PCD je zdroj světla realizován pomocí pulzů z laserové diody (vlnová délka 904 nm s odpovídající penetrační hloubkou světla ~ 30 µm) s délkou pulzu 100 ns. Laserová dioda generuje světelné pulzy s frekvencí 2 kHz (lze nastavit), s maximální energií 0,3 µJ a odpovídající hustotou  $1,2 \times 10^{12}$  fotonů v jednom pulzu. Měřený substrát se umisťuje na vodorovný podstavec, který je ovládán krokovým motorkem (krok  $\geq 2 \mu$ m). Zdroj mikrovln je nastaven tak, aby mikrovlny směřovaly k povrchu vzorku, přičemž část mikrovlnného signálu je měřeným materiálem zachycena a část odražena. Tato odrazivost je závislá na vodivosti měřeného vzorku. Odražený mikrovlnný signál je v čase exponenciální stejně jako vodivostní změna vzorku. Detekcí odraženého mikrovlnného signálu je možné následně určit časovou konstantu, která představuje efektivní dobu života nosičů v materiálu [6]. Ukázka takto získaného obrazu je na Obr. 2.64.



**Obr. 2.64**: *Rozložení doby života na vzorku s* "*Reimer" obrazci.* 

### 2.9.4 Suns - Voc

Princip této diagnostické metody spočívá v měření napětí naprázdno  $V_{oc}$  v závislosti na intenzitě dopadajícího záření. Vzorek musí mít vytvořen PN přechod, může a nemusí mít vrstvu kontaktů pro oblast P a N.

Světelné záření je vytvořeno výbojkou o délce pulsu cca 13ms. Během záblesku je měřeno V<sub>oc</sub> vzorku a současně senzorem snímána klesající intenzita osvětlení [25].



**Obr. 2.65**: Průběh intenzity záblesku-modře a  $V_{OC}$  vzorku-červeně. [25]

Výsledky měření lze použít k indikaci předpokládané VA křivky FV článku bez vlivu sériového odporu  $R_s$ . Dále je možno z výsledků usuzovat o kvalitě pasivace povrchu polovodiče, resp. míry rekombinace v objemu i na povrchu polovodiče.

Přesných výsledků je dosahováno u měřených parametrů  $U_{MP}$ ,  $V_{OC}$ , pseudoFF (pFF) a paralelního odporu  $R_{SHUNT}$ . Naopak méně přesných výsledků se dosahuje u veličin, které vyžadují měření proudu [25].

Obr. 2.66 zobrazuje pseudo VA křivku (černě) získanou pomocí metody suns- $V_{OC}$  – tj. bez vlivu sériového odporu R<sub>s</sub>. Modrá křivka, získaná na solárním simulátoru a testeru, vykresluje VA charakteristiku osvětleného FV článku – již zahrnuje ovlivnění sériovým odporem struktury článku. Červeně je znázorněna pseudo-výkonová křivka FV článku, tj. bez vlivu sériového odporu [28].



**Obr. 2.66**: Porovnání VA křivek ze dvou měřících metod. Suns  $V_{OC}$  – bez vlivu sériového odporu(černě). Modře – za osvětlení – s vlivem sériového odporu. [25]

# 3 Specifikace cílů dizertační práce

Hlavním cílem dizertace je výzkum, analýza, návrh a ověření realizace nového typu předního kontaktu křemíkových solárních článků.

Dílčí cíle řešené v průběhu disertační práce lze přehledně shrnout do následujících bodů:

- Analýza a zhodnocení selektivních procesů efektivně využitelných při výrobě předních kontaktů křemíkových solárních článků,
- výzkum výroby kontaktů na strukturách solárních článků se zaměřením na analýzu jejich elektrických vlastností při různých depozičních podmínkách,
- analýza využití chemické depozice Ni jako zárodečné vrstvy kontaktu fotovoltaického článku,
- na základě výsledků z předchozích bodů navrhnout a ověřit novou, technologicky proveditelnou výrobu předního kontaktu krystalického solárního článku,
- ověření elektrických a mechanických vlastností nového typu kontaktů na funkčních vzorcích solárních článků. Porovnání dosažených výsledků se standardními solárními články.

# 4 Výsledky disertace

## 4.1 Selektivní metalizace přední strany FV článků

Kapitola je zaměřena na technologie chemické depozice niklu na křemíkový substrát. Výsledky dosažené v této kapitole jsou využity v další kapitole 4.2 (strana 71), v které je navržen nový typ přední metalizace FV článku, založený na zárodečném niklovém kontaktu deponovaného chemickou cestou.

Pro názornost jsou v tabulce 4.1 uvedeny některé z fyzikálních vlastností ideální a reálné struktury kontaktů shrnuje Tabulka 4.1. Sériový odpor a míra stínění aktivní plochy FV článku metalizace jdou často proti sobě a většinou se jedná o určitý kompromis právě mezi těmito vlastnostmi. Z důvodů snížení zastínění aktivní plochy a udržení sériového odporu na přijatelné úrovni (co největší průřez vodiče) je nutné metalizaci vytvářet s velkým poměrem výška/šířka (v anglické literatuře tzv. Aspect Ratio).

Tabulka 4.1 Shrnutí vlastností ideální a reálné struktury metalizace. [36]

Vlastnost	Ideální metalizace	Reálná metalizace - sítotisk
sériový odpor [mΩ]	$\rightarrow 0$	50 a více
kontaktní odpor rozhraní kov-polovodič [mΩ cm <sup>2</sup> ]	$\rightarrow 0$	10 a více
míra stínění [%]	$\rightarrow 0$	3-4 %
Aspect ratio [-]	>1	0,25-0,4

### 4.1.1 Kontakty na povrchu FV článků

### Chemická depozice Ni kontaktů

Pro analýzu elektrických vlastností kontaktů na povrchu FV článků byly připraveny vzorky následujícím technologickým postupem:

- 1. Odleptání pohmožděné vrstvy a texturace povrchu,
- 2. POCl<sub>3</sub> difúze,
- 3. LPCVD depozice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vrstev,
- 4. laserové nebo chemické (leptací pasta) odstranění  $SiN_x$  v místech budoucích zamýšlených kontaktů (Obr. 4.1),
- 5. selektivní difúze POCl<sub>3</sub> přes SiN<sub>x</sub> masku (Obr. 4.2),
- 6. depozice základní vrstvy Ni (Obr. 4.3),
- 7. bezproudé zesílení Ni kontaktů (Obr. 4.4),
- 8. žíhání.



**Obr. 4.1**: Selektivní odstranění Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Obr. 4.2**: Difúze přes  $Si_3N_4$ . masku.



**Obr. 4.3**: Selektivní depozice Ni základního **Obr. 4.4**: Bezproudé zesílení Ni kontaktu. kontaktu.

Chemická lázeň pro všechny experimenty byla stejného složení. Z dříve provedených experimentů vyplynulo, že je vhodné udržovat teplotu lázně nad 82 °C. Při nižších teplotách docházelo k nerovnoměrné depozici niklu, které bylo možno i okem rozeznat. Nikl se deponuje pouze v místech, kde je přímý kontakt lázně s nezamaskovaným, nezoxidovaným křemíkem. Při chemické reakci vznikají bublinky vodíku. V proudu stoupajících bublinek má lázeň snahu snižovat své selektivní vlastnosti. Příklad je zobrazen na Obr. 4.5. Pro odstranění tohoto jevu je nutné chemickou lázeň intenzivně míchat. Při dávkovém zpracování křemíkových desek umístěných v zásobníku (např. 25 ks) je i přes míchání roztoku omezeno proudění v prostoru mezi jednotlivými deskami. Z tohoto důvodu je výhodné deponovat základní vrstvu chemického niklu v časech 30 – 60 s a případné další zesílení provést v chemické niklovací lázni bez přídavku redukčního činidla. Selektivity je tomto případě dosaženo depozicí niklu jen na již poniklované části křemíkové desky.



**Obr. 4.5**: Ukázka ztráty selektivity na testovacím obrazci "Reimer". Chemická lázeň při nedostatečném míchání.

Depoziční rychlost chemického niklu při konstantní teplotě lázně je lineární na čase (viz Obr. 4.49).



**Obr. 4.6**: Vliv hmotnosti deponovaného niklu na době depozice při konstantní teplotě. Červeně je znázorněno lineární proložení měřených modů.

Výsledky chemické analýzy EDX z rastrovacího elektronového mikroskopu Ni kontaktů připravených, dle postupu uvedeného na straně 54, jsou zobrazeny na následujícím obrázku 4.7 a v tabulce 4.2.



Obr. 4.7: Výsledky chemické EDX analýzy vzorku chemicky deponovaného niklu. [5]

Tabulka 4.2 Výsledky chemické analýzy. [5]

Prvek	Hmotností %
0	2,8
Si	55,51
Р	0,68
Ni	41,02
Celkem	100

Vzhledem k rozlišení metody EDX je přítomnost fosforu v Ni kontaktu nejpravděpodobněji z důvodu důvodu složení chemické lázně (viz kapitola 2.5) a nikoliv z důvodu fosforu jako dopantu. Detekce křemíku na niklovém kontaktu je způsobena základním materiálem, na který byl Ni kontakt deponován.

### Kontaktní žíhání

Motivací tohoto testu je analýza chování měrného kontaktního odporu při žíhání chemicky vytvořených kontaktů. Proces žíhání je důležitý pro vytvoření Si-Ni vazeb, které vedou ke snížení kontaktního odporu.

Při teplotách kolem 230 °C začíná Ni reagovat s křemíkem na Ni<sub>2</sub>Si. Další zvyšování teploty na 350-700 °C vede ke vzniku sloučeniny NiSi. Nad teplotou 700 °C vzniká NiSi<sub>2</sub>. Na fosforem dopovaných emitorech se začíná formovat Ni<sub>2</sub>Si již při nižších teplotách než na nedopovaných substrátech. [33]

Vzorky byly připraveny selektivním odstraněním vrstvy  $SiN_x$  pomocí velmi mělkého laserového rýhování. Na Obr. 4.8 je ukázka jednoho vzorku. Vzorek obsahuje 48 testovacích motivů (popsaných v kapitole 2.8.5 na straně 42). Pro analýzu homogenity vlastností chemických kontaktů byl každý testovací motiv opatřen jednoznačným označením.



**Obr. 4.8**: Vzorek pro analýzu vlastností chemických kontaktů. Obsahuje 48 testovacích motivů.

Žíhání vzorků s připravenými testovacími motivy bylo provedeno při následujících teplotách prostým položením na temperovanou základnu ("hotplate"):

- 100 °C bez ochranné atmosféry (Obr. 4.9);
- 200 °C bez ochranné atmosféry (Obr. 4.10);
- 300 °C bez ochranné atmosféry (Obr. 4.11);
- 300 °C s atmosférou N<sub>2</sub> (Obr. 4.12).

Jako směrodatná veličina byla sledována hodnota měrného kontaktního odporu. Výsledky jsou zobrazeny na následujících grafech.



**Obr. 4.9**: Měrný kontaktní odpor při teplotě žíhání 100 °C.



**Obr. 4.10**: Měrný kontaktní odpor při teplotě žíhání 200 °C.



**Obr. 4.11**: Měrný kontaktní odpor při teplotě žíhání 300 °C.



**Obr. 4.12**: Měrný kontaktní odpor při teplotě žíhání 300 °C a v atmosféře N<sub>2</sub>.

Shrnutí výsledků žíhání chemického niklu je zobrazeno na Obr. 4.13 a Obr. 4.14.



**Obr. 4.13**: Absolutní změny kontaktních odporů při různých podmínkách žíhání.



Obr. 4.14: Relativní změny kontaktních odporů při různých podmínkách žíhání.

Na následujících obrázcích jsou zobrazeny kontaktní plošky obrazce "Reimer" před žíháním (Obr. 4.15), po žíhání 300 °C (Obr. 4.16) a po žíhání 300 °C v atmosféře N<sub>2</sub> (Obr. 4.16). U vzorků žíhaných na 300 °C se objevilo optické zežloutnutí jak pro vzorek žíhaného v ochranné atmosféře tak i bez ochranné atmosféry. Vzhledem k tomu, že vzorky již nešly po žíhání chemicky pokovit (měřeno vážením), lze usoudit, že na povrchu se vytvořil oxid, který zamezuje dalšímu chemickému pokovení.



Obr. 4.15: Středová kontaktní ploška obrazce "Reimer" bez žíhání. Rozměry plošky 560x560 µm. 300 °C po dobu Optický mikroskop.

Obr. 4.16: Středová kontaktní ploška obrazce "Reimer" po žíhání při 180 s.Optický mikroskop.

Obr. 4.17: Středová kontaktní ploška obrazce "Reimer" po žíhání při 300 °C po dobu 180 s v atmosféře N<sub>2</sub> Optický mikrosop.

Ze souhrnných výsledků zobrazených na Obr. 4.13 a Obr. 4.14 vyplývá, že vyšší teplota žíhání významně snižuje měrný kontaktní odpor. Doba dostatečná pro vytvoření rozhraní

Si – Ni je 30 s. Opakováním žíhání stejného vzorku se buď měrný kontaktní odpor dále nesnižuje nebo se v některých případech dokonce zvyšuje.

Vzhledem k oxidaci povrchu při vyšších teplotách a delších časech žíhání je vhodnější provádět proces žíhání až po galvanickém nebo jiném zesílení kontaktu. Při dobách žíhání kolem 30 s nebyla oxidace pozorována a vzorky bylo možno dále chemicky pokovit. Použití ochranné atmosféry N<sub>2</sub> není tedy při těchto kratších časech žíhání nutné. Výsledky měrného kontaktního odporu u vzorků žíhaných v ochranné atmosféře a bez ochranné atmosféry jsou srovnatelné.



Obr. 4.18: Histogram kontaktních odporů...



**Obr. 4.19**: ... a odpovídající distribuční funkce.

Lze konstatovat, že rozložení kontaktních odporů po chemické depozici niklu v jedné

lázní o 129 vzorcích odpovídá normálnímu rozdělení(viz histogram Obr. 4.18 a distribuční funkce Obr. 4.19).

#### Laserové žíhání

Vzorky pro test laserovým žíháním byly připraveny stejným způsobem jako vzorky pro kontaktní žíhání. Zdroj laserového záření byl vláknový laser o vlnové délce  $\lambda$ =1024 nm s průměrným výkonem 20 W v pulsním režimu. Délka pulzu byla 200 ns a frekvence opakování 20 kHz. Vzorek, po chemické depozici niklu, byl umístěn mimo ohnisko optického systému (jiná hloubka ostrosti) laseru, tak že průměr svazku byl cca 3 mm (místo běžných cca 50 µm). Zahřátí vzorku bylo provedeno rastrováním laserového paprsku po povrchu. Tímto způsobem došlo k lokálnímu zvýšení teploty v místě dopadajícího laserového záření - Obr. 4.21. Při dosažení teplot vzorku vhodných pro žíhání, však díky teplotní roztažnosti a následnému mechanickému pnutí, docházelo k destrukci vzorků. Experiment byl proveden při různých rychlostech (20-2000 mms<sup>-1</sup>) a rozestupech rastrování vždy s podobným výsledkem. Při nižších teplotách, při kterých se již vzorky neničily, se efekt žíhání (snížení kontaktního odporu) výrazně neprojevil (Obr. 4.20).



*Obr. 4.20*: Kontaktní odpor u vzorků laserově žíhaných i nežíhaných.

Na Obr. 4.21 je termografický záznam z průběhu žíhání. Úsečka na stejném obrázku označuje místa kde je vykreslen teplotní profil (Obr. 4.22).



rastrování laserového paprsku po vzorku.

*Obr. 4.22*: *Teplotní profil v místech úsečky z Obr. 4.21*.

### Sériový odpor zárodečných niklových kontaktů

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.7.1 na straně 32, je sériový odpor jedním z parazitních odporů ve struktuře FV článku. Vzhledem k tloušťce (dle podmínek depozice 0,5-3  $\mu$ m) zárodečného niklového kontaktu dosahuje sériový odpor relativně vysokých hodnot. U zkoumané série 129 vzorků připravených za stejných podmínek dosahovala průměrná hodnota sériového odporu 450 m $\Omega$ /sq. Informace o rozložení hodnot sériového odporu ve zkoumané dávce testovacích motivů poskytuje Obr. 4.23.



**Obr. 4.23**: Histogram sériového odporu zárodečných niklových kontaktů.

VA charakteristiky FV článku pouze se zárodečnou niklovou metalizací zobrazuje Obr. 4.74, z kterého jasně vyplývá, že sériový odpor je extrémně vysoký. Zhotovené kontakty je nutné pro funkční FV články dále zesílit (zvětšit průřez vodiče). Pro ověření možnosti snížení sériového odporu pomocí chemické lázně byl proveden následující experiment. Byly použity testovací motivy z předešlého testu. Doba depozice v chemické lázni byla 5, 15 a 30 minut. Lázeň má schopnost deponovat další kov pouze na "zárodečné" kontakty. Mezi jednotlivými časovými intervaly depozice byl změřen sériový odpor. Výsledky shrnuje Obr. 4.24.



**Obr. 4.24**: *Průměrné hodnoty sériového odporu a jejich relativní změně v závislosti na době chemického zesílení testovacích motivů.* 

Výsledky chemického zesílení kontaktů ukazují, že k poklesu sériového odporu dochází, nicméně pro dosažení standardních účinností FV článku je nutné zesílit kontakty jinými metodami. Například pomocí nově navržené metody zesílení kontaktu pomocí měděného drátku a vodivého lepidla uvedené v kapitole 4.2 na straně 71.

### 4.1.2 Kontakty v objemu FV článků



**Obr. 4.25**: Schématické znázornění solárního článku se strukturou MWT.

Stejně jako u desek plošných spojů je důvod vytvoření prokovených otvorů převést "signál" z jedné strany FV článku na druhou. V případě FV článků je to také z důvodu menšího zastínění přední plochy a jednoduššího spojování jednotlivých článků do větších celků. V případě klasického solárního článku s p-typovým substrátem se nachází kontakty na přední (záporný pól) a zadní straně (kladný pól). Při spojování (pájení, lepení vodivým lepidlem apod.) je tedy nutné provádět tyto operace z obou stran. Tyto oboustranné operace a s tím spojené manipulace s křehkými články odpadají v případě článků s vyvedenými přeními kontakty na zadní stranu. V průmyslové praxi se tyto struktury nazývají Metalization Wrap Through. Schématické znázornění struktury MWT je zobrazeno na Obr. 4.25.

# Analýza elektrických vlastností chemicky deponovaných kontaktů

### Popis experimentu

Byly analyzovány elektrické vlastnosti chemicky deponovaných kontaktů. Pro tento experiment byla zvolena testovací struktura zobrazená na Obr. 4.26. Přední plošky byly kontaktovány pomocí měřících hrotů a odpor prokovů byl 4 bodově měřen vůči společné spodní elektrodě.



**Obr. 4.26**: Testovací struktura pro analýzu elektrických vlastností prokovených děr.

## Prokovy s jednou dírou

Vzorky byly připraveny dle níže uvedeného technologického postupu (viz Obr. 4.27).



**Obr. 4.27**: Technologický postup zhotovení vzorků pro analýzu elektrických vlastností prokovů.

Depoziční časy pro skupinu vzorků byly zvoleny: 1; 1,5; 2 a 3 minuty. Byl analyzován odpor jednotlivých kontaktů a vrstvový odpor zadního (celoplošného) kontaktu.

Díry byly laserově vrtány ze stejné strany jako bylo provedeno lokální odstranění dielektrické SiNx vrstvy. To znamená, že strana kónusového tvaru díry s větším poloměrem je ze strany pohledu Obr. 4.28 a naopak strana díry s menším poloměrem je zobrazena na Obr. 4.29.



**Obr. 4.28**: Kontaktní ploška s jedním prokovem – po depozici základní Ni vrstvy. Rozměry plošky 560x560 µm. Průměr díry 35 µm.



**Obr. 4.29**: Pohled na zadní (celoplošný) kontakt stejného prokovu jak na Obr. 4.28. Průměr díry 35µm.



**Obr. 4.30**: Závislost průměrných hodnot odporu jednotlivých prokovů D1, D2, D3 na době depozice. D1 zelená, D2 červená, D3 černá barva.

D1, D2 a D3 na Obr. 4.30 označují prokovy jednoho testovacího motivu (viz schématické znázornění testovacího obrazce na Obr. 4.26). Na jednom vzorku bylo umístěno 25 testovacích motivů v matici 5x5. Z Obr. 4.30 je patrné, že odpor prokovů se po jednotlivých dobách chemické depozice postupně snižuje k hodnotě blízké 1,2  $\Omega$ . Delší časy (více než 3 minuty) depozice Ni měly na snížení odporu prokovu již jen minimální vliv. Rozpětí měřených hodnot, zvláště po první minutě depozice, bylo velké a po 2 a 3 minutách depozice se postupně snižovalo. Toto chování bylo způsobeno pomalejší depozicí Ni povlaku uvnitř vrtané díry než na povrchu křemíkového substrátu. Některé otvory tedy neměly po první minutě depozice vytvořenou souvislou vrstvu Ni. Vzhledem k relativně vysoké hodnotě odporu jednoho prokovu, bylo přistoupeno k experimentu s více paralelními děrami.

### Prokovy s více paralelními děrami

Vzorky s více paralelními děrami byly připraveny stejným způsobem jako vzorky s jednou dírou, tj. dle technologického postupu zobrazeného na Obr. 4.27. Paralelními děrami je míněna struktura více prokovů umístěných v rámci jedné kontaktní plošky testovacího motivu. Obr. 4.31 zobrazuje kontaktní plošku testovacího motivu se 4 laserově vrtanými otvory po operaci vrtání a odstranění nitridu. Obr. 4.32 již zobrazuje stejnou kontaktní plošku po provedení chemické depozice Ni. Mírné tvarové nepřesnosti mezi těmito dvěma obrázky jsou způsobeny měřením po laserovém opracování, kdy je ještě vzorek částečně pokryt zpětně napařeným materiálem a po odleptání těchto zbytků.



**Obr. 4.31**: Kontaktní ploška se 4 děrami po laserovém opracování. Pohled na vstupní stranu laserového paprsku při vrtání. Optický mikroskop.



**Obr. 4.32**: Stejná kontaktní ploška jak na Obr. 4.31 po depozici základní vrstvy Ni. Optický mikroskop.



**Obr. 4.33**: Výstupní strana laserového paprsku při vrtání před plošným odstraněním SiNx dielektrické vrstvy.

**Obr. 4.34**: Pohled na stejné místo jak na Obr. 4.33 po odstranění SiNx a depozici základní vrstvy Ni. Úhel rastrování laserového paprsku vůči vodorovné ose obrázku je 45°.

100 um

Dvojice obrázků 4.33 a 4.34 zobrazuje druhou stranu křemíkového substrátu. Obr. 4.33 je stav po laserovém vrtání a Obr. 4.34 je stejný motiv po provedení celoplošného odstranění nitridu pomocí rastrování laserového paprsku a chemické depozici Ni. Vzorky byly deponovány v lázni chemického niklu po dobu 2 minut a následně ještě chemicky zesilovány po dobu 10 a 20 minut. Výsledky elektrických měření jsou zobrazeny na Obr. 4.35.



**Obr. 4.35**: Vliv počtu paralelních děr a době chemického zesílení na výsledném odporu prokovů.

Ukazuje se, že největšího poklesu odporu dochází při paralelním spojení dvou prokovů. Větší množství paralelních otvorů již nepřináší výraznější pokles celkového odporu prokovu. Nejnižších hodnot odporů prokovů bylo dosaženo po chemickém 25 minutovém zesílení, kde rozdíly odporu mezi počtem 3, 4 nebo 5 otvorů jsou již minimální.

I přes snahy chemického zesílení a paralelní kombinace děr bylo dosaženo jen hodnoty odporu prokovu 0,5  $\Omega$ . Což je v porovnání s prokovy vyplněnými tlustovrstvými pastami zhruba 100 násobné (odpor tlustovrstvého prokovu cca 4-6 m $\Omega$ ) a je zřejmé, že bez dalšího zesílení nelze těchto struktur pro výrobu křemíkových solárních článků efektivně využít. Nicméně selektivní chemická depozice Ni je vhodná jako zárodečná vrstva pro další kroky metalizace.

## 4.2 Návrh a optimalizace nového typu zesílení Ni kontaktů

### 4.2.1 Úvod

Kapitola popisuje technologický postup zhotovení struktur předních kontaktů solárních článků založených na zárodečné vrstvě chemického niklu, jejich zesílení pomocí měděného drátku a vodivého lepidla a měření jejich elektrických vlastností. Kapitola dále uvádí kritická místa při výrobě kontaktů a seznamuje s výsledky dokončených FV článků s těmito kontakty.

Princip výše zmíněného zesílení (snížení odporu, zvýšení průřezu vodiče) metalizace spočívá v mechanickém a elektrickém spojení měděného drátku s niklovým kontaktem vytvořeným na povrchu solárního článku. Spoj je realizován pomocí vodivého lepidla. Lepidlo je jednosložkový, stříbrem plněný epoxid.

Výhody uvedené metody:

- nižší sériový odpor kontaktu ve srovnání se sítotiskem (viz porovnání Tabulka 4.3 a Tabulka 4.4)
- nižší stínění přední strany díky úzkým prstům,
- nižší stínění přední strany díky možnosti vynechání busbaru,
- vysoké Aspect Ratio (AR) poměr výšky k šířce kontaktu,

Na Obr. 4.36 je struktura drátkového kontaktu zobrazena schématicky a na Obr. 4.38 je výbrus dokončené struktury kontaktu na křemíkovém substrátu.



**Obr. 4.36**: Schématické znázornění zesíleného kontaktu chemického niklu pomocí měděného drátku a vodivého lepidla.



**Obr. 4.37**: Princip nanášení vodivého lepidla na povrch drátku. Protahování drátkuŘez drátku a průvlaku. Bez znázornění elektricky vodivého lepidla.

Jednou z možností nanesení vhodného množství elektricky vodivého lepidla na měděný drátek je princip znázorněný na Obr. 4.37. Drátek je postupně protahován průvlakem s průměrem otvoru větším než drátek. Prostor, v obrázku označený jako "zásobník Ag lepidla", je vyplněn vodivým lepidlem. V závislosti na rychlosti protahování, průměru průvlaku a viskozitě vodivého lepidla dochází k ulpívání lepidla na drátek. Tímto způsobem byly připraveny všechny lepené spoje v této kapitole.

Na Obr. 4.38 a Obr. 4.39 jsou zobrazeny příčné výbrusy dvou porovnávaných typů metalizace určených pro přední stranu FV článku. Substrátem pro oba dva snímky je texturovaná křemíková deska. Již zmíněný faktor tvaru kontaktu tzv. Aspect Ratio dosahuje u Obr. 4.38 (drátek) hodnoty 1 a u Obr. 4.39 (sítotisk) 0,28.

$$AR = \frac{vyska}{siřka} \quad [-]$$
$$AR_{drátek} = \frac{vyska}{siřka} = \frac{91}{91} = 1 \quad [-]$$

...

(při započítání přesáhlého vodivého lepidla)

$$AR_{drátek} = \frac{v \acute{y} \breve{s} ka}{\breve{s} \acute{t} \breve{r} ka} = \frac{29}{102} = 0,28 \quad [-]$$


**Obr. 4.38**: Příčný výbrus strukturou kontaktu s drátkem. Popis struktura směrem od horní části obrázku: 1) podklad křemík s Ni vrstvou (Ni vrstva není viditelná), 2) Ag lepidlo, 3) Cu drátek. Optický mikroskop.

**Obr. 4.39**: Příčný výbrus standardního jednoprůchodového, sítotiskového prstu na povrchu pření strany FV článku a jeho zakótované rozměry. Částečně viditelná antireflexní vrstva – modré oblasti. Optický mikroskop.

Následující tabulky 4.3 a 4.4 shrnují typické rozměry prstů přední metalizace a jejich sériové odpory. Data a technologie firmy Day4 jsou zde uváděna záměrně z důvodu rozlišení technologie provedení přední metalizace a propojování jejich FV křemíkových článků do řetězců s navrhovanou alternativní metalizací pomocí Cu drátku.

Princip specifické metalizace firmy Day4 a propojování FV článků je následující:

- FV článek má z přední strany sítotiskově vytvořenou metalizaci sestávající jen ze souběžných prstů,
- 2) fólie pro laminování FV modulu mají na sobě přichycené měděné drátky s nanesenou nízkotavnou pájkou, drátky jsou na fólii umístěny kolmo k natištěným prstům na FV článku. Schématicky je tento druh metalizace pro přední stranu zobrazen na Obr. 4.40,
- vlastní propojení článku nastává až při samotné laminaci FV modulu při zvýšené teplotě v laminátoru (nad teplotou tavení použité pájky) [26].



**Obr. 4.40**: Znázornění provedení přední metalizace FV článku technologií firmy Day4. Paralelní sítotiskově vytvořené prsty jsou propojeny při laminaci drátky s nízkotavnou pájkou. Laminační fólie není zobrazena. [26]

Výhody technologie firmy Day4 spočívají ve větší osvětlené přední straně FV článku díky vynechání busbarů a možnosti zúžení prstů (ovšem za cenu současného zvětšení jejich sériového odporu). Zvýšený odpor užších prstů je částečně kompenzován menším odporem propojovacích drátků.

Nicméně předkládaná technologie z kapitoly 4.2 umožní vynechání sítotiskových prstů (včetně busbarů) kompletně.

Tabulka 4.3 Typické rozměry sítotiskových prstů a jejich sériové odpory. Stříbrná přední metalizace.

sítotisk	výška [µm]	<b>šířka [μm]</b> (zastínění v kolmém směru)	průřez [µm²]	odpor [mΩ/cm]
	25	110	2750	$100 - 150^{*1}$
	10	70	700	300 <b>-</b> 350 <sup>*1</sup>
	6	55	330	$> 600^{*1}$
	102	29	2958	$257^{*2}$

\*1=[26], \*2=[27]

Tabulka 4.4	Typické	rozměry	předkládané	drátkové	technologie.
-------------	---------	---------	-------------	----------	--------------

drátek	<b>průměr</b> [μm] (zastínění v kolmém směru)	-	průřez [µm²]	odpor [mΩ/cm]	
	841	-	5542	55	
	79 <sup>2</sup>	-	4902	44	

Pozn.: 1) s povrchovou úpravou Sn, 2)bez povrchové úpravy.

#### 4.2.2 Míra stínění přední plochy

-	Celkem [%]	Busbar [%]	Prsty [%]
plocha kontaktů – sítotisk	7,56	3,26	4,3
plocha kontaktů -jen drátky	4,3	0	4,3
rozdíl	3,26	3,26	0

Tabulka 4.5 Míra zastínění přední plochy 5 palcového FV článku při sítotisku a při metalizaci drátky.

Data z tabulky 4.5 vyjadřují míru zastínění standardní metalizace přední strany 5 palcového monokrystalického FV článku (pseudočtverec, viz Obr. 2.6) a míru potenciálního snížení zastínění drátkové technologie při aplikaci na FV článek stejné velikosti. Šířka resp. plocha zastíněná prsty je pro zjednodušení uvažována stejná jak pro sítotisk, tak pro "drátkovou" metalizaci.

#### 4.2.3 Analýza kontaktního odporu a sériového odporu



jednotlivých složek odporů v lepeném spoji.

**Obr. 4.42**: *Plošky testovacího DPS motivu* a schéma 4 bodového měření.

Pro zamezení parazitních svodových odporů na křemíku byl zvolen testovací obrazec zhotovený na DPS – FR4. Obrazec sestává ze tří kontaktních plošek, které byly spojeny lepeným spojem s Cu drátkem a vodivé lepidlo vytvrzeno. Přechodový odpor mezi drátkem a prostřední testovací ploškou (šířka 10 mm) byl poté měřen 4 bodově dle Obr. 4.42. Prostřední ploška testovacího obrazce na DPS byla selektivně pokovena niklem pro věrnější přiblížení vlastností kontaktu solárního článku. Rs měděné vrstvy se eliminuje díky vhodně dělené prostřední kontaktní plošce pro proudovou cestu a část pro měření

úbytku napětí.

Ze schématického znázornění na Obr. 4.41 vyplývá, že v takovéto konfiguraci testu nelze oddělit jednotlivé složky sériového odporu. Jiné metody měření by dokázaly tyto jednotlivé složky oddělit, nicméně při tomto měření je důležitější, že je dodržen tvar výsledného lepeného spoje a tudíž odpor spoje odpovídá vlastnostem skutečného spoje na solárním článku. Vzhledem k tomu, že odpor jednotkové délky Cu drátku (d=85 µm) je cca 4,5x menší než odpor tlustovrstvé stříbrné pasty bude hrát rozhodující roli výsledného sériového odporu právě sériový a kontaktní odpor Ag lepidla.

Výsledný sériový odpor je tedy součet:

- Rs sériový odpor Cu drátku,
- Rc kontaktní odpor rozhraní Cu drátek-Ag lepidlo,
- Rs sériový odpor Ag lepidla,
- Rc kontaktní odpor rozhraní Ag lepidlo Cu plátování plošného spoje.

Na Obr. 4.43 jsou zobrazeny hodnoty souhrnného měření tří složek (kontaktní odpor rozhraní Cu drátek-Ag lepidlo, Rs Ag lepidla, Rc rozhraní Ag lepidlo Cu plátování plošného spoje) v závislosti na vnitřním průměru jehly. Jednotlivé složky nelze v této konfiguraci měření vzájemně oddělit. Výsledky z měření jen sériového odporu Cu drátku jsou v Tabulka 4.4 na straně 74.



**Obr. 4.43**: Závislost měrného kontaktního odporu na průměru průvlaku.

#### Analýza sériového odporu Ag lepidla

Sériový opor Ag lepidla byl stanoven samostatně. Testovací struktura sestává z překrývajících se Cu propojovacích pásků (povrchová úprava Ag) s definovanou roztečí a výplní z elektricky vodivého Ag lepidla, které bylo použito ve všech experimentech.



**Obr. 4.44**: Výbrus testovací strukturou - dvě **Obr. 4.45**: Celkový pohled na testovací měděné propojovací pásky a mezi nimi výplň strukturu – zobrazeno ve sklonu z důvodů z vodivého lepidla. Spodní vrstva je nosný malého zorného pole optického mikroskopu. substrát – křemíková deska. Optický mikriskop.

Cílem experimentu bylo zjištění elektrických vlastností vodivého lepidla při změně tloušťky jeho vrstvy. Tloušťka vodivého lepidla byla vymezena distančními podložkami a byly voleny zhruba tyto tloušťky: 65, 200, 300 a 700 µm.



**Obr. 4.46**: Závislost odporu lepidla na jeho tloušťce.

Z dřívějších experimentů panovaly obavy o exponenciálním průběhu elektrického odporu lepidla, nicméně z Obr. 4.46 vyplývá, že vodivé lepidlo vykazuje lineární charakter objemové vodivosti.

#### 4.2.4 Homogenita lepeného spoje

Sada devíti obrázků Obr. 4.47 až Obr. 4.55 ukazuje příčné výbrusy (zobrazení v optickém mikroskopu) jednoho lepeného spoje na testovacím DPS. Celková délka lepeného spoje byla 10 mm a tedy odstupy mezi jednotlivými výbrusy jsou cca 1,1 mm. Každý obrázek obsahuje ještě vrchní pohled na lepený spoj, kde byl následně vzorek vybroušen.



**Obr. 4.47**: Homogenita lepeného spoje. Oblast 1.



**Obr. 4.48**: Homogenita lepeného spoje. *Oblast 2.* 



**Obr. 4.49**: Homogenita lepeného spoje. Oblast 3.



**Obr. 4.50**: Homogenita lepeného spoje. *Oblast 4*.



**Obr. 4.51**: Homogenita lepeného spoje. *Oblast 5*.



**Obr. 4.52**: Homogenita lepeného spoje. *Oblast 6.* 



**Obr. 4.53**: Homogenita lepeného spoje. Oblast 7.



**Obr. 4.54**: Homogenita lepeného spoje. *Oblast 8*.



**Obr. 4.55**: *Homogenita lepeného spoje. Oblast 9.* 

Homogenita lepeného spoje na testovacím DPS je lepší než homogenita na funkční struktuře FV článku. Bylo zjištěno, že důvod je v použití stejného přípravku pro udržení drátku v napjatém stavu. Různá velikost vzorků (rozměr testovacího DPS byl cca 2x menší

než FV články) zapříčinila tyto rozdíly. Pro další práce bude nutné přípravek mechanicky upravit pro práci s většími vzorky.

#### Souhrn vad při lepení Cu drátků

Při analýze kontaktních vlastností na DPS byla zároveň provedena analýza chyb vznikajících při lepení- "depozici" drátkové metalizace a jejich rozdělení. Na následujících obrázcích jsou zobrazeny příčné výbrusy struktury jednoho kontaktu. Měděné jádro drátku se zobrazuje v optickém mikroskopu ve stejné barvě jako měděná vrstva DPS.

Vady při lepení drátků lze rozdělit na následující 4 kategorie:

- 1) drátek není v kontaktu s podložkou (Obr. 4.56),
- 2) nedostatečné množství vodivého lepidla (Obr. 4.57),
- drátek je při depozici nebo v průběhu vytvrzování Ag lepidla posunut z původní pozice (Obr. 4.58),
- větší množství lepidla a jeho kumulace v jiném než požadovaném místě lepeného spoje (Obr. 4.59).

Při procesu lepení Cu drátků může docházet a také dochází k souběhu více typů vad na jednom vzorku. Níže jsou uvedeny příklady typických vad, které se při přípravě experimentů vyskytovaly.



**Obr. 4.56**: Vada kategorie 1 – drátek není v kontaktu s podložkou. Optický mikroskop.



**Obr. 4.57**: Vada kategorie 2 – nedostatečné množství vodivého lepidla. Optický mikroskop.





**Obr. 4.58:** Vada kategorie 3 posunutí drátku při depozici nebo při vytvrzování.

**Obr. 4.59**: Vada kategorie 4 – lepidlo je naneseno tak, že stíní.

Vada typu 2 (nedostatečné množství vodivého Ag lepidla) se může vyskytnout i jen v lokalizovaném místě. Viz Obr. 4.60 - po stržení drátku bylo odhaleno místo s nehomogenitou spoje. Obrázek dále zobrazuje tvar spoje v příčném výbrusu.



Obr. 4.60: Ukázka vady kategorie 2.

Experimentálně bylo zjištěno, že nejvhodnější elektrické a mechanické vlastnosti má spoj, který je zobrazen na Obr. 4.61. U tohoto tvaru spoje bylo optimalizováno množství použitého elektricky vodivého lepidla. Díky tomu nedochází, při procesu lepení drátku, k výraznějšímu roztékání vodivého lepidla a k větší míře zastínění přední plochy<sup>\*</sup> FV článku, než je samotný průřez drátku.

<sup>\*</sup> Přední plocha FV článku je u Obr. 4.61 zobrazena ve spodní části obrázku.



**Obr. 4.61**: Tvar spoje s nejlepšími elektrickými vlastnostmi. Struktura: křemík-vodivé Ag lepidlo-Cu drátek.

#### Vady na dokončených FV článcích

Vhodnou analytickou metodou pro posouzení kvality-homogenity depozice drátkových kontaktů na FV článcích je elektroluminiscence. Díky tomu, že míra emise světla je silně závislá na elektrickém napětí, tak zřetelně zobrazuje místa, kde se nachází místa s různým potenciálem. Tj. různým odporem mezi drátkem a strukturou FV článku. Tímto způsobem je možné jednoduše identifikovat spoje, které jsou kvalitní nebo nekvalitní.



**Obr. 4.62**: *Elektroluminiscence dokončeného FV článku a příčné výbrusy, který byly provedeny v barevných oblastech.* 

Na Obr. 4.62 je zobrazen výřez elektroluminiscence dokončeného FV článku se zesílením Ni kontaktů pomocí drátků. Červeně a zeleně jsou vyznačeny části FV článku, kde byly následně provedeny příčné výbrusy A a B, které jsou níže zobrazeny v rámečku

odpovídající barvy. Obr. 4.63 je detailní horní pohled z optického mikroskopu na zcela nepřipevněné drátky umístěné v levé části Obr. 4.62.



Obr. 4.63: Vada lepení drátku u hrany FV článku.



**Obr. 4.64**: *Profil intenzity jasu v místech červených linií* (osa X a Y).

Pro zvýraznění změn v hodnotách jasu elektroluminiscenčního obrazce je možné použít i následující Obr. 4.64. V případě homogenního přilepení drátku by byly úrovně jasu, pro vodorovnou červenou linku, konstantní s poklesy jasu jen v místech prstů.

#### 4.2.5 Analýza dokončených článků

#### Příprava vzorků

Pro ověření vlastností dokončených FV článků byly použity řezy o velikosti cca 28x16 mm. Počet prstů na vzorcích byl 6 resp. u menších vzorků 5. Velikost každého ze vzorků se mírně liší a proto je u každého hotového vzorku uváděna jeho celková plocha PN přechodu (nosný substrát není zahrnut). Při výpočtu účinnosti je elektrický výkon článku vztažen právě k této ploše.





**Obr. 4.66**: Technologický postup výroby vzorků.

Pro zjednodušení manipulace se vzorky byly původně FV články přilepeny vodivým lepidlem k nosné desce plošných spojů (Obr. 4.67). Nicméně se toto řešení ukázalo jako nevhodné z důvodu existence relativně velkého přechodového odporu mezi zadní hliníkovou metalizací FV článku a vodivou vrstvou DPS (skupina vzorků A). Ukázalo se, že nejvhodnější řešení, pro korektní měření elektrických vlastností při osvětlení, je ponechat FV článek bez nosného DPS (Obr. 4.68).



**Obr. 4.67**: Vzorek na nosném DPS. Přední kontakt je vyveden na boční-izolované části. Zadní kontakt článku je vodivě přemostěn na zadní stranu oboustranného DPS. Fotografie. Rozměry podložky 55x20 mm. Rozměry článku cca 30x12 mm.



**Obr. 4.68**: Vzorek bez nosného DPS. Náchylnější na manipulaci (pravá část prostředního prstu při manipulaci utržena), ale s výrazným omezením sériového odporu FV článku. Fotografie. Rozměry článku cca 30x10 mm.

#### Skupina vzorků A

Celá skupina A byla umístěna na nosném substrátu z DPS. Díky tomu jsou výsledky ovlivněny již zmíněným přechodovým odporem mezi zadní metalizací a vodivou plochou DPS. Což nejvíce ovlivnilo FF resp. účinnost článků. Naopak hodnoty proudové hustoty  $J_{sc}$  dosahují vysokých hodnot převyšující hodnoty 39 mAcm<sup>-2</sup>.

Tabulka 4.6 Souhrn výsledků měření VA charakteristik za osvětlení - 5 vzorků skupiny A.

-	U <sub>oc</sub> [V]	FF [%]	Jsc [mAcm <sup>-2</sup> ]	Účinnost [%]
průměr	0,6200	58,31	39,32	14,19
medián	0,6214	59,89	39,71	14,72
max	0,6248	67,37	39,85	16,48



**Obr. 4.69**: VA křivky za osvětlení odhalují vyšší sériový odpor.

Min = 21,000uA	

Obr. 4.70: LBIC scan. Nejsou patrné žádné svody.

Jak již vypovídají výsledky paralelního odporu  $R_{SH}z$  testů VA křivek, tak na LBIC scanu nejsou patrné lokální zkraty přes PN přechod.

#### Skupina vzorků B

Hlavní rozdíl mezi vzorky B2 a B3 a potažmo celé skupiny A je v technologii lepení drátku na zárodečný Ni kontakt. Vzorek B2 byl přilepen inovovaným způsobem pomocí (Obr. 4.71) vyhřívaného a přítlačného systému zatímco vzorek B3 a celá skupina A starším způsobem bez přítlačného systému.



**Obr. 4.71**: Schématické znázornění prototypu zařízení pro zvýšení homogenity lepeného spoje.

Výhoda nového systému spočívá ve větší homogenitě mechanického a tím pádem i elektrického spojení drátku a lepidla s Ni zárodečnou vrstvou. Nicméně i přes snížení množství vodivého lepidla ve spoji mají vodiče větší šířku než při přípravě předchozím způsobem. Toto rozšíření šířky prstů (větší zastínění aktivní plochy FV článku) je zřetelně vidět na poklesu proudové hustoty  $J_{sc}$  (Tabulka 4.7).

K opačným efektům dochází u vzorku B3. Drátek je přilepen starší technologií s menší homogenitou, ale s optimalizovanou šířkou prstů. Menší stínění se odráží na proudové hustotě  $J_{SC}$ , která dosahuje nejvyšší dosažené úrovně ze všech zkoumaných vzorků (Tabulka 4.8).

#### Suns Voc



**Obr. 4.72**: VA křivky bez vlivu sériového odporu – Suns V<sub>OC</sub>.

Měření suns- $V_{OC}$  potvrzuje, že články mají, stejně jako vzorky A, vysoké hodnoty paralelního odporu  $R_{SH}$ a relativně vysoký potenciál teoreticky dosažitelného FF.

#### Elektrické charakteristiky

#### Vzorek B2

"Vzorek s homogenním elektrickým kontaktem"

Tabulka 4.7 Výsledky vzorku B2 na solárním simulátoru a suns $V_{OC}$ .

U <sub>oc</sub> [V]	I <sub>SC</sub> [A]	U <sub>MP</sub> [V]	I <sub>MP</sub> [A]	P <sub>M</sub> [W]	FF [%]	Pseudo FF [%]	Účinnost [%]	Celková plocha článku [mm²]	J <sub>SC</sub> [mAcm <sup>2</sup> ]
0,6234	0,1880	0,5140	0,1680	0,0863	73,67	77,5	16,94	509,7	36,88



**Obr. 4.73**: Elektroluminiscence vzorku B2. V pravé části je vidět přítlačný kontakt pro přiložení napětí.

Jak již bylo zmíněno výše, vzorek B2 má díky neoptimalizovanému systému lepení širší prsty, ale výbornou homogenitu elektrického spojení drátku se zárodečným kontaktem Ni. Tento fakt je zřetelně vidět na elektroluminiscenci FV článku na Obr. 4.73. Snížení sériového odporu se kladně projevilo na zvýšení fill factoru VA křivky měřené při osvětlení (VA křivka zobrazená na Obr. 4.74). Na stejném obrázku je černě zobrazena VA křivka stejného vzorku před zesílením prstů pomocí drátku.



**Obr. 4.74**: VA charakteristiky vzorku B2 při osvětlení. Černá křivka po depozici chemického niklu. Červená křivka po zesílení chemického niklu drátky. Modrávýkonová křivka po zesílení.

#### Vzorek B3

"Vzorek s nízkou šířkou prstů". Z elektroluminiscence vzorku B3 (Obr. 4.75) je zřejmé, že elektrický kontakt drátku a zárodečného Ni kontaktu není zcela homogenní. To má za následek zvýšení sériového odporu a snížení fill factoru (oproti pseudo fill factoru). Oba tyto jevy lze pozorovat na VA křivce při osvětlení (Obr. 4.76) a v číselném vyjádření v souhrnné tabulce 4.8.

Tabulka 4.8 Výsledky vzorku B3 na solárním simulátoru a sunsV<sub>OC</sub>

U <sub>oc</sub> [V]	I <sub>SC</sub> [A]	U <sub>MP</sub> [V]	I <sub>MP</sub> [A]	P <sub>M</sub> [W]	FF [%]	Pseudo FF [%]	Účinnos t [%]	Celková plocha článku [mm <sup>2</sup> ]	J <sub>SC</sub> [mAcm <sup>2</sup> ]
0,6254	0,1916	0,4656	0,1696	0,0789	65,90	79,1	16,62	475,2	40,31



Obr. 4.75: Elektroluminiscence vzorku B3.



Obr. 4.76: VA charakteristiky vzorku B3 při osvětlení.

FV článek, který dosahuje nejvyšší dosažené hodnoty J<sub>SC</sub> ze všech připravených vzorků.

Nicméně i zde se opět projevuje vliv sériového odporu, pramenící z nehomogenity lepených spojů, který snižuje FF a účinnost.

#### Porovnání plochy vodivého lepidla a drátku

Jak již bylo uvedeno v předchozích kapitolách, cena stříbra má zvyšující se tendence. Podíl stříbra na celkových nákladech na  $W_P$  začal být poslední dobou výrazný. Výrobci FV článků z toho důvodu směřují k technologiím, které minimalizují použití stříbra. Na následující Obr. 4.77 lze pohlížet, tak že představenou technikou lepení Cu drátku je možno vytvořit vodič, který používá jen třetinu až čtvrtinu svého průřezu ze stříbra.



**Obr. 4.77**: Porovnání podílu vodivého lepidla a Cu vodiče z celkového průřezu vodiče při 3 různých technikách lepení drátku.

Obr. 4.77 podává informace o průměrných hodnotách poměru plochy vodivého lepidla z celkového průřezu vodiče ze třech různých etap resp. technik řešení. První testy byly uskutečněné na testovacích obrazcích na DPS, následovaly experimenty označené "FV článek starší zp." - skupina vzorků A a vzorek B3 a poslední experimenty označené "FV článek nový způsob lepení" zahrnují ostatní vzorky skupiny B.

Postupným vývojem a optimalizací bylo dosaženo snížení podílu plochy stříbrného lepidla z celkové plochy průřezu vodiče na 24,9 %.

#### 4.2.6 Barevné solární články s laserem definovanou přední metalizací

V případě antireflexních vrstev na bázi nitridu křemíku je nejvhodnější tloušťka vrstvy kolem 70 nm. Výsledný optický vjem barvy článku se 70nm antireflexní vrstvou je tmavě modrý. Vzhledem k efektivnímu využití FV článků v tzv. aktivních fasádách je z architektonického hlediska vhodné disponovat větší paletou barev bez výrazné ztráty účinnosti FV článků. Toho je možné dosáhnout pomocí depozice několika dielektrických vrstev, které pak mohou mít výslednou tloušťku >200 nm. Problematika barevných článků s vysokou účinností pro architektonické aplikace se řeší ve firmě Solartec s.r.o. v samostatném projektu. Průběžné výsledky projektu (k datu 31.8.2012) jsou použity pro srovnání ve výsledkové části této kapitoly.

Standardní technologie kontaktování emitoru pomocí tlustovrstvé metalizace se zde dostává za technologické možnosti "průpalu" přes celou tloušťku dielektrických vrstev. Alternativní možnosti odstranění dielektrických vrstev jsou následující: mechanické rýhování, laserového rýhování (ablace), tlustovrstvé leptací pasty. Tyto možnosti a jejich obecné technologické kroky shrnuje Obr. 4.78.



**Obr. 4.78**: Výčet 4 technologických možností při výrobě barevných FV článku.

#### Výsledky

Testovací FV články byly připraveny pomocí "laserové větve" technologického procesu zobrazeného na Obr. 4.78. Po depozici zárodečného Ni kontaktu byly z části 5 palcových FV článků (Obr. 4.79) vytvořeny řezy o velikosti 15x30 mm. Řezy byly následně zesíleny pomocí drátkové technologie (viz kapitola 4.2).



**Obr. 4.79**: *FV články se zárodečnou vrstvou Ni. Vlevo "zlatá barva" bez texturovaného povrchu, vpravo "zelená" s texturovaným povrchem.* 

Výsledky z měření při osvětlení (STC) jsou zobrazeny v tabulce 4.9. Vzhledem k diametrálně rozdílné ploše referenčních článků je nutné porovnávat výsledky proudové hustoty  $J_{SC}$  a účinnosti. Stejně jako v kapitole 4.2 se ukazuje, že drátková metalizace dosahuje relativně vysokých hodnot proudové hustoty a to i při použití neoptimalizovaného způsobu lepení. Nízké hodnoty účinnosti u referenčních monokrystalických článků jsou způsobeny nedostatečným průpalem standardní tlustovrstvé metalizace. Články s chemickým niklem a přilepenými Cu drátky dosahují vyšší účinnosti ve srovnání s multikrystalickými referenčními články a to i přes to, že hodnota FF je nižší. Z Obr. 4.80 vyplývá, že snížení FF způsobuje zvýšený sériový odpor.

**Tabulka 4.9** *Porovnání výsledků zelených FV článků s referenčními články (se sítotiskovou metalizací) s výsledky článků se zárodečným Ni kontaktem.* 

Typ krystalu Si – typ metalizace	I <sub>SC</sub> [A]	U <sub>oc</sub> [A]	Р <sub>м</sub> [W]	FF [%]	Plocha [cm <sup>2</sup> ]	J <sub>SC</sub> [mAcm <sup>-2</sup> ]	Tloušťka ARC [nm]	Účinnost [%]
Monokrystal - sítotisk*	4,219	0,468	1,037	52,55	148,5	28,4	250	7,0
Multikrystal - sítotisk*	4,456	0,614	2,021	73,9	148,5	30,00	250	13,6
Monokrystal – Ni + Cu drátek	0,1621	0,5729	0,0671	72,24	459,87	35,26	250	14,59



Obr. 4.80: Pseudo a VA charakteristiky zeleného článku při STC.

Obr. 4.80 sdružuje 3 VA charakteristiky dokončených vzorků. Červená křivka je pseudo VA křivka po chemické depozici niklu, zelená je pseudo VA křivka po přilepení drátků a žíhání. Modrá křivka představuje VA charakteristiku článku při STC.

Luminiscenční obraz zeleného vzorku (Obr. 4.81), bez výrazných změn v odstínech, ukazuje na homogenní charakter lepeného spoje.

Výsledky referenčních FV článků je možno použít s laskavým svolením A. Poruby, P. Čecha a P. Wostrýho ze společnosti Solartec s.r.o.



**Obr. 4.81**: Elektroluminiscence zeleného vzorku s celkovou tloušťkou antireflexních vrstev 250 nm. Bílé body jsou šum způsobený nechlazeným snímacím prvkem.

Na Obr. 4.81 je dále možné pozorovat zvětšenou šířku prstů (zejména v pravé části obrázku), která byla způsobena větším množství vodivého lepidla ulpělého mimo požadované oblasti.

#### 5 Závěr a zhodnocení

Technologické postupy selektivní chemické nebo galvanické depozice niklu a mědi je možno považovat ve fotovoltaickém průmyslu jen za částečně poznané a používané. K většímu rozšíření a intenzifikaci vědeckovýzkumných aktivit v oblasti alternativní metalizace k přispěla v poslední době především zvýšená burzovní cena stříbra. Pro vhodné elektrovodivé vlastnosti a nízkou cenu jsou aktivity ve fotovoltaickém průmyslu směřovány k náhradě stříbra, zejména mědí.

V technologickém portfoliu firmy Solartec s.r.o. doposud nebyla selektivní depozice niklu výrazněji zastoupena. Bylo nutno vytvořit popřípadě ověřit starší technologické postupy depozice niklu (na kterých se autor spolupodílel) pro nové technologie FV článků. Zejména pro využití laserových procesů, jakožto velmi flexibilního nástroje při přípravě metalizace přední strany článků.

V praktické části práce byly z tohoto důvodu zkoumány vlastnosti chemicky vyloučených povlaků niklu. V práci byla, pro přípravu vzorků jednotlivých experimentů, použita laserová ablace pasivačních a antireflexních vrstev SiN<sub>x</sub> (resp. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Na základě analýzy a optimalizace kontaktů na povrchu n-typových emitorů se potvrdila nutnost žíhání chemických povlaků pro snížení kontaktního odporu. Mezi posuzované vlastnosti selektivních niklových kontaktů patří měrný kontaktní odpor, který dosahuje u zkoumaných vzorků vhodně žíhaných, hodnot kolem 8 m $\Omega$ cm<sup>-2</sup> a vrstvový odpor 450 m $\Omega$ /sq. Tyto kovové vrstvy je nutné díky velkému vrstvovému odporu považovat jen jako za "zárodečné" pro další způsoby zesílení.

V rámci analýzy vlastností kontaktů v objemu křemíku byly zkoumány možnosti a vlastnosti prokovení děr. Prokovené mají využití výrobě díry při tzv. MetallizationWrapThrough článků. Jedná se o fotovoltaické články s vyvedeným předním kontaktem na zadní stranu, právě díky prokoveným děrám. Byly navrženy a vyhodnoceny vzorky polovodičových struktur s jednou i několika prokovenými děrami. Nikl byl deponován pomocí metod chemické depozice z lázně. U prokovených děr bylo dosaženo odporu 1,3  $\Omega$ /1prokov a u paralelní kombinace děr 0,5  $\Omega$ /1prokov. Tyto výsledky jsou ovšem jen mezikrokem pro výrobu solárních článků typu MWT, neboť je nutné přistoupit ještě k následnému zesílení niklového kontaktu. Standardními metodami pro snížení vrstvového odporu zárodečných kontaktů jsou galvanické procesy nebo další chemické procesy, které již díky svému rozsahu nebyly v této práci řešeny.

Pro krystalické křemíkové solární články s přední metalizací na povrchu byl navržen a realizován nový alternativní způsob zesílení niklových kontaktů, který sestává z nalepení tenkého měděného vodiče na Ni kontakt s pomocí vodivého, stříbrem plněného lepidla. Mezi přednosti této metody patří snížení zastínění přední-aktivní plochy FV článků a tím dosažení větší proudové hustoty J<sub>sc</sub> díky možnosti vynechání busbarů. Vynechání busbarů umožní snížit zastínění přední plochy FV článku o 3,2%. Další výhoda tohoto přístup je ve faktu 3-4x nižšího odporu drátku (na jednotku délky) při srovnání běžného sítotiskově vytvářeného prstu. Ekonomický přínos této metody spočívá v nahrazení části stříbra cenově dostupnější mědí. Postupnou optimalizací technologie lepení bylo dosaženo snížení podílu plochy stříbrného lepidla z celkové plochy průřezu vodiče na 24,9 %. Po dokončení první série laboratorních vzorků se ukazuje, že určitá úskalí tohoto přístupu jsou v homogenitě lepeného spoje.

Byly vyzkoušeny dvě techniky lepení drátků. Jedna přináší prsty s nízkou šířkou, ale s menší homogenitou lepeného spoje. Druhá má již lepený spoj homogenní, ale prozatím je šířka prstů větší a dochází k většímu stínění. V rámci rozsahu dosavadních prací se zatím nepodařilo výhody obou metod spojit.

Výsledky nejlepších dokončených laboratorních vzorků FV článků (plocha ~ 5 cm<sup>2</sup>) vykazují cca o 0,5-0,6 % absolutní účinnosti méně než standardní články se sítotiskovou metalizací (plocha ~ 148 cm<sup>2</sup>).

Při vyhodnocení testů z oblasti tzv. "barevných" FV článků však dosahují články s drátkovým zesílením laserově definované metalizace vyšší absolutní účinnosti o 1 % při srovnání s FV články se sítotiskově zhotovenou metalizací.

Výsledky zesílení metalizace pomocí drátků dosud nebyly publikovány a v současné době jsou připravovány podklady pro právní ochranu předkládané technologie a podklady pro účast na mezinárodní konferenci EU PVSEC (28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition).

### 6 Přílohy

# Aktivity pro další směřování výzkumu a praktické realizace v oblasti zesílení kontaktů pomocí drátků:

- automatizace procesu lepení drátků a využití laseru pro vytvrzení vodivého lepidla, popř. vytvrzení lepidla v průběhu laminačního procesu,
- aplikace drátkového zesílení na větší plochy FV článků při zachování nebo zlepšení homogenity lepeného spoje,
- vzájemné řetězení článků s drátkovou metalizací, laminace řetězce do standardní struktury FV panelu, dlouhodobé venkovní testy popř. ověření vlastností FV panelu stanovených v ČSN EN 61215, ověření spolehlivosti lepeného spoje při teplotním cyklování,
- další sníženi množství vodivého lepidla ve spoji.

### Seznam použité literatury

[1] GOETZBERGER, ADOLF, KNOBLOCH, JOACHIM, VOSS, BERNHARD .

*Crystalline Silicon Solar Cells: Technology and Systems Applications*. Chippenham: John Wiley & Sons, Ltd, 1998. 254 s. ISBN 0471971448.

[2] ČECH, P., PORUBA, A., HLADÍK J. *Analýza děr pro struktury MWT*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2011.

[3] HLADÍK, J. Zanořené kontakty solárních článků a metody jejich vytváření: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2011.

[4] DPS: *Plošné spoje od A do Z*. Č. 12. Liberec: CADware s.r.o, 2010. Vychází čtvrtletně. ISSN 79-4088117-44.

[5] NEDĚLA, V. : technická zpráva výzkumného projektu. Brno: ÚPT AVČR, .

[6] HÉGR, O. *Charakterizace nanostruktur deponovaných vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním*. Brno, 2008. 127 s. Dizertační práce na Vysokém učení technickém v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí dizertační práce Doc. Ing. Jaroslav Boušek, CSc.

[7] FRODL, M. *Metody a technologie vytváření kovových kontaktů pro struktury křemíkových solárních článků*. Brno, 2009. 60 s. Diplomová práce na Vysokém učení technickém v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Hladík.

[8] HLADÍK, J. *Výzkum selektivní depozice niklových vrstev pro výrobu přední metalizace solárních článků*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2008.

[9] GREEN, MARTIN .A. Solar cells: Operating principles, technology and system application . New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1982. 275 s. ISBN 0-13-822270-3.
[10] Chemické niklové povlaky [online]. Citováno 3.dubna 2012. Dostupné z: <a href="http://www.brogal.cz/Home/chemicke-niklovani">http://www.brogal.cz/Home/chemicke-niklovani</a>.

[11] JANDOVÁ, K. *Diagnostické metody plošného rozložení defektů solárních článků*. Brno, 2008. 91 s. Dizertační práce na Vysokém učení technickém v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí dizertační práce Ing. Jiří Vaněk, Ph.D.

[12] GARDNER, JULIAN, VARADAN, VIJAY, AWADELKARIM, OSAMA.
 *Microsensors MEMS and Smart Devices*. Chippenham: John Wiley & Sons, Ltd, 2001. 503
 s. ISBN 0-471-86109X.

[13] HLADÍK, J. *Metody a technologie vytváření kovových kontaktů pro struktury křemíkových solárních článků*. Brno, 2006. 47 s. Diplomová práce na Vysokém učení technickém v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ivan Szendiuch, CSc.

[14] Modifikovaná čtyřbodová metoda pro měření kontaktních odporů: . Č. 5. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. Vychází . ISSN .

[15] MILNES, A.G. *Semiconductor devices and integrated elektronics*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 1008 s. ISBN 0442262175.

[16] NEAMEN, DONALD. A. *Semiconductor physics and devices*. New York: McGraw-Hill, 2003. 768 s. ISBN 0072321075.

[17] Progress in Photovoltaics: . Č. vol.3, no.3. Chippenham: John Wiley & Sons, Ltd., 1995. Vychází Ročně. ISSN 1099-159X.

[18] [online]. Citováno 4.března 2012. Dostupné z:

<http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/series-resistance>.

[19] ČECH, P. *Optimalizace sintrace přední metalizace*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2011.

[20] HLADÍK, J. *Laserová izolace hrany*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2010.

[21] [online]. Citováno 17. května 2012. Dostupné z: <http://www.asb-

portal.cz/tzb/fotovoltaika/diagnosticke-metody-fotovoltaickych-clanku-2100.html>. [22] BAHR, M., KIM, S., SRIDHARAN, S., KHADILKAR, C., SHAIKH, A., KOHLER, I., REICHARDT, M., KUMAR, M, *Analýza vad článků pomocí elektroluminiscence*, 2011 [23] LUQUE, ANTONIO, HEGEDUS, STEVEN. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Chippenham: Joh Wiley & Sons, Ltd, 2003. 1115 s. ISBN 0-471-49196-9. [24] HLADÍK, J. *LBIC diagnostika vybraných krystalických článků s poruchou izolace hrany*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2011.

[25] SINTON, R. A, Photoconductance lifetime tester and Suns-Voc stage, 2006

[26] GRISCHKE, R. EFINGER, L. RUBIN. Day4 technology allows enhanced fine line front metallization for low cost mass production. In *Proceedings of the 25th photovoltaic solar energy conference and exhibition*. Valencia, Španělsko: WIP Munchen, 2010. s. . ISBN 3-936338-26-4.

[27] ČECH, P., HLADÍK, J. *Analýza tlustovrstvé metalizace*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2012.

[28] SINTON, R. A., CUEVAS, A. A quasi steady state open circuit method for solar cell characterization. In *Proceedings of the 16th European photovoltaic solar energy conference*. Glasgow, Velká Británie: WIP Munchen, 2000. s. . ISBN .

[29] [online]. Citováno 10. června 2012. Dostupné z: <http://www.lintech.cz/laserove-vrtani>.

[30] [online]. Citováno 10. června 2012. Dostupné z: <http://www.lcv.cz/?url=laserove-rezani&idk=2>.

[31] Shockley-Queisser limit [online]. Citováno 11. června 2012. Dostupné z: <a href="http://sjbyrnes.com/.>">http://sjbyrnes.com/.></a>.

[32] Celková brutto výroba elektřiny v rámci elektrizační soustavy [online]. Citováno 20. září 2012. Dostupné z: <a href="http://www.ceps.cz/CZE/Data/Vsechna-data/Stranky/Vyroba.aspx">http://www.ceps.cz/CZE/Data/Vsechna-data/Stranky/Vyroba.aspx</a>.

[33] TOUS, L., DORP, D.H., HERNANDEZ, J-L. Minimizing junction demage assotiated with nickel silicide formation for the front side metalization of silicon solar cell. In *Proceedings of the 26th European Photovoltaic solar energy conference and exhibition*. Hamburk, Německo: WIP Munchen, 2011. s. 1210 - 1215. ISBN 3-936338-27-2.

[34] XU, B. Novel metallization approaches with very low specific contact resistance for crystalline silicon solar cells. In *Proceedings of the 26th European Photovoltaic solar energy conference and exhibition*. Hamburk, Německo: WIP Munchen, 2011. s. 1216 - 1219. ISBN 3-936338-27-2.

[35] REIMER, D.E. Evaluation of thick film materials for use as solar cell contacts. In *Proceedings of the 13th Photovoltaic specialists conference*. Washington, D.C.: Conference Record. New York, 1978. s. 603-608. ISBN 79-40881 17-44.

[36] FALCON, T. Aspect ratio improvements for printed frontside conductor on silicon solar cells. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic solar energy conference and exhibition*. Hamburg, Německo: WIP Munchen, 2009. s. 1338-1336. ISBN 3-936338-25-6.
[37] VAZQUES, C., CABALLERO, L. J. *Towards the limits of efficiency of screen printed solar cells, new techniques for the front side contacts*, Citováno 2010, Dostupné z: <>.
[38] NEDĚLA, V. *Analýza otvorů pomocí metod elektronové mikroskopie*.: technická zpráva výzkumného projektu. Brno: ÚPT AVČR, 2011.

[39] HLADÍK, J. *Selektivní metody pro vytváření masek v dielektrické vrstvě SiNx*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2009.

[40] BAHR, M., KIM, S., SRIDHARAN, S., KHADILKAR, C., SHAIKH, A., KOHLER, I., REICHARDT, M., KUMAR, M, *A New approach for the front side metallization of industrial type silicon solar cells using a structurization by etching*, 2008

[41] HLADÍK, J. *Metody laserového vrtání křemíkového materiálu*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2011.

[42] HLADÍK, J. *Úpravy testovacího obrazce "Reimer"*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2010.

[43] KUSKO, M. *Analýza vad FV článků pomocí elektroluminiscence*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2012.

[44] FRANTÍK, O., WOSTRÝ, P., BAŘINKA, R., LUKAŠÍK, P. *Vysokoteplotní procesy v polovodičové výrobě*. Rožnov pod Radhoštěm: Czech RE Agency, 2011. 87 s. ISBN 978-80-260-1438-6.

[45] WOSTRÝ, P., FRANTÍK, O.. *Měření koncentráčních profilů u FV článků*: technická zpráva výzkumného projektu. Rožnov pod Radhoštěm: Solartec s.r.o., 2011.

# Seznam symbolů, veličin a zkratek

Označení	Legenda	Jednotka
Ag	Chemická značka stříbra	[-]
ARC	Anti reflective coating, antireflexní vrstva	[-]
Cu	Chemická značka mědi	[-]
DPS	Deska plošných spojů	[-]
FF	Fill factor	[%]
FV	Fotovoltaika, fotovoltaický	[-]
$I_{M}, I_{MAX}$	Proud v bodě maximálního výkonu	[A]
I <sub>SC</sub>	Zkratový proud (short circuit current)	[A]
$J_{SC}$	Proudová hustota zkratového proudu	[Acm <sup>-2</sup> ]
Ni	Chemická značka niklu	[-]
pFF	Pseudo Fill Factor	[%]
$\mathbf{P}_{\mathrm{MAX}}$	Maximální výkon [W <sub>P</sub> ] při STC	[W]
R <sub>C</sub>	Kontaktní odpor	$[\Omega]$
$\mathbf{R}_{\mathrm{SH}}$	Paralelní odpor struktury diody	$[\Omega]$
$\mathbf{R}_{\mathbf{S}}$	Sériový odpor	$[\Omega]$
SiD	Křemíková deska	[-]
STC	Standardní testovací podmínky (Standard Test Conditions).	[-]
	Podmínky jsou definovány následovně:	
	<ul> <li>intenzita osvětlení 1000 Wm<sup>-2</sup>,</li> </ul>	
	<ul> <li>spektrum odpovídající AM1,5 (sluneční záření</li> </ul>	
	procházející vzdušnou masou 1,5x větší než vertikální	
	tloušťka atmosféry. Neboli Slunci v úhlu 41,8° nad	
	horizontem),	
	• teplotě 25°C.	
U <sub>M</sub> , U <sub>MAX</sub>	Napětí v bodě maximálního výkonu	[V]
Uoc	Napětí naprázdno (open circuit voltage)	[V]
VA	volt-ampérová	[-]
η	účinnost	[%]

# Seznam ilustrací

Obr. 1.1: Hodinové průměry podílu výroby jednotlivých zdrojů v elektrizační soustavě Č	R 7
Obr. 2.1: Znázornění krystalografických rovin a tvar leptání v jednotlivých rovinách. [12	,] ]
Obr. 2.2: Příklad dispenzního tisku leptacích past na křemíkový substrát. [40] Obr. 2.3:Dispenzní tisk kovové tlustovrstvé pasty na strukturu článku se zanořenými	.10
Obr. 2.4: Ukázka leptaného obrazce "Reimer". Leptací pasta aplikována pomocí sítotisku [39]	.12 1. 13
Obr. 2.5. Výchozí materiál-monokrystal Si	.14
Obr. 2.6: Typické rozměry monokrystalických a multikrystalických křemíkových substrát	ů 14
Obr. 2.7 <sup>.</sup> Alkalická textura povrchu substrátu	15
Obr. 2.8. Zobrazení textury FV článku v elektronovém mikroskopu – vrchní pohled. [5]	15
Obr. 2.9: Výbrus texturovaného povrchu a typické rozměry pyramid alkalické textury. Elektronový mikroskon [5]	15
Obr. 2 10: Oboustranná difúze	16
Obr. 2.11: Koncentrační profil fosforu pro 3 různé difúze [45]	16
Obr. 2.12: Depozice antireflevní vrstvy SiNy na přední stranu EV článku	17
Obr. 2.12. Depozice antiferrexin vistvy Silvx na přední straně EV článku.	17
Obr. 2.14: Znázornění tisku tlustovrstvých past na přední a zadní stranu EV článku	18
Obr. 2.15: Stay no výpalu sintraci tlustovrstvých past	18
Obr. 2.16: Zkrot podél brony EV člénky po výpoly tlystovrstvých post mozi omitorom o	.10
bózí	10
Udzi	10
Obr. 2.17. Znázornění Inechanické izolace Inan-brouseni	10
Obr. 2.10. Detail lagarage i zalage brang.	.19
Obr. 2.19: Detail laserove izolace nrany.	.19
Obr. 2.20: Nedokonala izolace nrany cianku je zobrazena v červene kruznici. [41]	.20
Obr. 2.21: Teplotni profil z Obr. 2.20 podel bile usecky. [41]	.20
Obr. 2.22: Pohled na otvor vytvoreny laserovym vrtanim ze vstupni strany laseroveho	•
zareni. Elektronovy mikroskop. [38]	.20
Obr. 2.23: Konusovy tvar diry pri laserovem vrtani. [39]	.21
Obr. 2.24: Vybrus diry v Si substratu a sitotiskove vytvoreneho prokovu. Opticky	<b>A</b> 1
mikroskop. [2]	.21
Obr. 2.25: Závislost penetrační hloubky na vlnové dělce elektromagnetického záření. [17	.22
Obr. 2.26: Příklad laserového (vláknový, 1064 nm) odstranění SiNx vrstvy "hřebenová struktuřa". [39]	.22
Obr. 2.27: Příklad laserového (vláknový, 1064 nm) odstranění SiNx vrstvy-testovací obrazec. Reimer" [42]	22
Obr. 2.28. Příčný výbrus laserové rýhy no chemickém lentání. Rychlost scanování	
laserového paprsku 200 mms-1	23
Obr. 2.29. Příčný výbrus laserové rýhy no chemickém lentání. Rychlost scanování	
laserového paprsku 300 mms-1	23
Obr. 2 30. Vylentaný motiv. Reimer" do nitridové masky [7]	25
Obr. 2.33. Motiv Reimer" no chemické denozici niklu [39]	25
Obr. 2.32. Výsledky chemické analýzy deponované vrstvy nomocí FDAX [7]	25
Obr. 2.33: Příčný řez struktury Si-Ni. Ni je zobrazen světle. Vodivá vrstva o tloušť ce cca	5

μm. Rastrovací elektronový mikroskop. [7]	.26
Obr. 2.34: Schématické znázornění sítotísku. [44]	28
Obr. 2.35: Binární fázový diagram Al-Si [44].	30
Obr. 2.36:Rozdělení ztrát ve FV článcích [1].	.32
Obr. 2.37: Rozdělení odporových ztrát na jednotlivé příspěvky. [1]	.32
Obr. 2.38: Podíl jednotlivých složek na celkovém sériovém odporu FV článku. [37]	33
Obr. 2.39: Zobrazení jednotlivých složek kontaktního odporu rozhraní kov-polovodič. [1	[]
	.33
Obr. 2.40:	34
Obr. 2.41:Schématické znázornění prokovu a související výpočet jeho odporu. [4]	.36
Obr. 2.42: Demonstrační volt-ampérová křívka křemíkového solárního článku při	
osvětlení.	.38
Obr. 2.43: Maximální dosažitelné hodnoty JSC. [31]	.38
Obr. 2.44: Schématické znázornění sériového odporu.[18]	.39
Obr. 2.45: Porovnání ideální VA křivky FV článku (0 $\Omega$ ) a VA křivky se sériovým	
odporem 1 $\Omega$ . [18]	.40
Obr. 2.46: Porovnání ideální VA křivky FV článku (0 $\Omega$ ) a VA křivky se sériovým	
odporem 3 Ω. [18]	.40
Obr. 2.47: Schématické znázornění paralelního odporu RSH. [18]	.40
Obr. 2.48: Vliv paralelního odporu na VA křivku solárního článku. [23]	.41
Obr. 2.49: Schéma zapojení pro měření a) odporu křemíku RSH. [35]	.42
Obr. 2.50: Schéma zapojení pro měření odporu křemíku a kontaktního odporu RSH+Rc.	
[35]	.42
Obr. 2.51: Testovací obrazec a jeho rozměry. [35]	.43
Obr. 2.52:Test 1: R=U/I=RSH.	.44
Obr. 2.53:Test 2: R=U/I=RSH+RC2	.44
Obr. 2.54:Test 3: R=U/I=RSH+RC3	.44
Obr. 2.55:Test 4: R=U/I=RSH+RC2+ RC3	.44
Obr. 2.56 Zapojení pro měření kontaktního odporu. [35]	.44
Obr. 2.57: Zapojení pro měření vrstvového odporu metalizační vrstvy. [35]	45
Obr. 2.58: Zapojení pro měření charakteristik spojů.[35]	
Obr. 2.59: Schématický nákres získávání LBIC obrazu. [21]	47
Obr. 2.60: LBIC scan křemíkového, monokrystalického FV článku. Vlnová délka zdroje	
světla 650 nm.	48
Obr. 2.61: Schématické znázornění získávání fotoluminiscenčního obrazu solárních člán	ků.
[21]	.49
Obr. 2.62: Zviditelnění mikropraskliny pomocí elektroluminiscence. [43]	49
Obr. 2.63: Zviditelnění přerušení sítotiskového prstu. Místo přerušení je označeno	
kroužkem. [43]	.49
Obr. 2.64: Rozložení doby života na vzorku s "Reimer" obrazci.	.50
Obr. 2.65: Průběh intenzity záblesku-modře a VOC vzorku-červeně. [25]	.51
Obr. 2.66: Porovnání VA křivek ze dvou měřících metod. Suns VOC – bez vlivu sériovél	ho
odporu(černě). Modře – za osvětlení – s vlivem sériového odporu. [25]	.52
Obr. 4.1: Selektivní odstranění Si3N4.	
Obr. 4.2: Difúze přes Si3N4. masku	.55
Obr. 4.3: Selektivní depozice Ni základního kontaktu	.55
Obr. 4.4: Bezproudé zesílení Ni kontaktu	.55
Obr. 4.5: Ukázka ztráty selektivity na testovacím obrazci Reimer" Chemická lázeň při	
nedostatečném míchání	56
Obr. 4.6: Vliv hmotnosti deponovaného niklu na době depozice při konstantní teplotě.	

Čorvoně je znázorněne lineární preležení měřených medů	56
Obr. 4.7. Vísladby abamialzá EDV analýzy vzady abamialy, donanavaného milu. [5]	.30
Obr. 4.9. Vysledký chemické EDA analyzy vzorku chemický deponovaného niklu. [5]	.37
Obr. 4.8: vzorek pro analyzu vlastnosti chemických kontaktu. Obsahuje 48 testovácích	50
$\mathbf{O}_{\mathbf{V}} = \mathbf{A} \mathbf{O}_{\mathbf{V}} \mathbf{M}_{\mathbf{V}} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} \mathbf{A} $	.38
Obr. 4.9: Merny kontaktni odpor pri teplote zinani 100 °C.	.58
Obr. 4.10: Merny kontaktni odpor pri teplote zinani 200 °C.	.39
Obr. 4.11: Merny kontaktni odpor pri teplote žihani 300 °C.	.59
Obr. 4.12: Měrný kontaktní odpor při teplotě žíhání 300 °C a v atmosféře N2	.60
Obr. 4.13: Absolutní změny kontaktních odporů při různých podmínkách žíhání	.60
Obr. 4.14: Relativní změny kontaktních odporů při různých podmínkách žíhání	.61
Obr. 4.15: Středová kontaktní ploška obrazce "Reimer" bez žíhání. Rozměry plošky	
560x560 μm. Optický mikroskop.	.61
Obr. 4.16: Středová kontaktní ploška obrazce "Reimer" po žíhání při 300 °C po dobu	
180 s.Optický mikroskop.	.61
Obr. 4.17: Středová kontaktní ploška obrazce "Reimer" po žíhání při 300 °C po dobu 180	0 s
v atmosféře N2. Optický mikrosop.	.61
Obr. 4.18: Histogram kontaktních odporů	.62
Obr. 4.19: a odpovídající distribuční funkce	.62
Obr. 4.20: Kontaktní odpor u vzorků laserově žíhaných i nežíhaných	.63
Obr. 4.21: Termografie pořízená při rastrování laserového paprsku po vzorku	.64
Obr. 4.22: Teplotní profil v místech úsečky z Obr. 4.21	.64
Obr. 4.23: Histogram sériového odporu zárodečných niklových kontaktů	.64
Obr. 4.24: Průměrné hodnoty sériového odporu a jejich relativní změně v závislosti na	
době chemického zesílení testovacích motivů.	.65
Obr. 4.25: Schématické znázornění solárního článku se strukturou MWT	.66
Obr. 4.26: Testovací struktura pro analýzu elektrických vlastností prokovených děr	.66
Obr. 4.27: Technologický postup zhotovení vzorků pro analýzu elektrických vlastností	
prokovů.	.67
Obr. 4.28: Kontaktní ploška s jedním prokovem – po depozici základní Ni vrstvy. Rozmě	ěry
plošky 560x560 µm. Průměr díry 35 µm.	.67
Obr. 4.29: Pohled na zadní (celoplošný) kontakt stejného prokovu jak na Obr. 4.28. Prům	ıěr
díry 35µm.	.67
Obr. 4.30: Závislost průměrných hodnot odporu jednotlivých prokovů D1, D2, D3 na dol	bě
depozice. D1 zelená, D2 červená, D3 černá barva.	.68
Obr. 4.31: Kontaktní ploška se 4 děrami po laserovém opracování. Pohled na vstupní	
stranu laserového paprsku při vrtání. Optický mikroskop.	.69
Obr. 4.32: Steiná kontaktní ploška jak na Obr. 4.31 po depozici základní vrstvy Ni. Optic	:ký
mikroskop	69
Obr. 4.33. Výstupní strana laserového paprsku při vrtání před plošným odstraněním SiNx	x
dielektrické vrstvy	- 69
Obr. 4.34 <sup>.</sup> Pohled na stejné místo jak na Obr. 4.33 po odstranění SiNx a depozici základn	10
vrstvy Ni Úhel rastrování laserového paprsku vůči vodorovné ose obrázku je 45°	
Obr. 4 35. Vliv počtu paralelních děr a době chemického zesílení na výsledném odporu	.02
prokovů	70
Obr. 4 36: Schématické znázornění zesíleného kontaktu chemického niklu nomocí	. 70
měděného drátku a vodivého lenidla	71
Obr. 4 37: Princip nanášení vodivého lepidla na povrch drátku. Protahování drátkuŘez	. / 1
drátku a průvlaku. Bez znázornění elektricky vodivého lepidla	72
Ohr 4 38. Příčný výhrus strukturou kontaktu s drátkem Donis struktura směrem od horné	. <i>1 ∠</i> í
části obrázku: 1) podklad křemík s Ni vrstvou (Ni vrstva není viditelná), 2) Ag lepidlo, 3	)

Cu drátek. Optický mikroskop	.73
Obr. 4 39 <sup>°</sup> Příčný výbrus standardního jednoprůchodového, sítotiskového prstu na povrcl	hu
pření strany FV článku a jeho zakótované rozměry. Částečně viditelná antireflexní vrstva	1 —
modré oblasti. Optický mikroskop	.73
Obr. 4 40: Znázornění provedení přední metalizace FV článku technologií firmy Dav4	
Paralelní sítotiskově vytvořené prsty isou propojeny při laminaci drátky s nízkotavnou	
páikou Laminační fólie není zobrazena [26]	74
Obr. 4 41: Schématické znázornění jednotlivých složek odporů v lepeném spoji	.75
Obr. 4 42. Plošky testovacího DPS motivu a schéma 4 bodového měření	.75
Obr. 4.43. Závislost měrného kontaktního odporu na průměru, průvlaku	76
Obr. 4.44. Výbrus testovací strukturou - dvě měděné propoiovací pásky a mezi nimi výpl	lň
z vodivého lepidla. Spodní vrstva je nosný substrát – křemíková deska. Optický mikrisko	n n
	77
Obr. 4.45 <sup>.</sup> Celkový pohled na testovací strukturu – zobrazeno ve sklonu z důvodů maléh	0 0
zorného nole optického mikroskonu	0 77
Obr. 4.46: Závislost odporu lepidla na jeho tloušťce	.,, 77
Obr. 4.47: Homogenita lepeného spoje. Oblast 1	. / / 78
Obr. 4.48: Homogenita lepeného spoje. Oblast 7.	.78 78
Obr. 4.40: Homogenita lepeneno spoje. Oblast 2.	.70 79
Obr. 4.49. Homogenita lepeneno spoje. Oblast 3	.70 78
Obr. 4.50. Homogenita lepeneno spoje. Oblast 4	.70
Obr. 4.51: Homogenita lepeneno spoje. Oblast 5	.79 70
Obr. 4.52. Homogenita lepeneno spoje. Oblast 0	.19 70
Obr. 4.55. Homogenita lepeneno spoje. Oblast 7	.79 70
Obr. 4.54. Homogenita lepeneno spoje. Oblast 8	.79 70
Obr. 4.55. Homogenna repeneno spoje. Obrast 9	. 19
Obr. 4.50. vada kategorie 1 – dratek nem v kontaktu s podrožkou. Opučky mikroskop	.80
Obi. 4.37. vada kategorie $2 -$ nedostateche ninozstvi vodiveno repidra. Opučky mikrosko	JP.
Ohn 459. Vada lestagaria 2 namenti drátky něj danaziaj naho něj vystymování	. 80
Obr. 4.58. Vada kategorie 5 posunuu dratku pri depozici nebo pri vytvizovani	.01
Obr. 4.39. Vada kategorie 4 – reptoro je naneseno tak, ze sum	.01
Obr. 4.60; Ukazka vady kategorie 2.	.81
Obr. 4.61: Tvår spoje s nejlepsimi elektrickymi vlastnostmi. Struktura: kremik-vodive Ag	g
	.82
Obr. 4.62: Elektroluminiscence dokonceneno FV clanku a prične vybrusy, ktery byly	00
provedeny v barevnych oblastech.	.82
Obr. 4.63: Vada lepeni dratku u hrany FV clanku.	.83
Obr. 4.64: Profil intenzity jasu v místech červených linií (osa X a Y).	.83
Obr. 4.65: Zobrazeni špatne prilepeneho dratku. Vpravo od dratku a pod nim je videt Ni	~ ~
kontakt.	.83
Obr. 4.66: Technologický postup výroby vzorků.	.84
Obr. 4.67: Vzorek na nosném DPS. Přední kontakt je vyveden na boční-izolované části.	
Zadní kontakt článku je vodivě přemostěn na zadní stranu oboustranného DPS. Fotografi	ie.
Rozměry podložky 55x20 mm. Rozměry článku cca 30x12 mm.	.85
Obr. 4.68: Vzorek bez nosného DPS. Náchylnější na manipulaci (pravá část prostředního	)
prstu při manipulaci utržena), ale s výrazným omezením sériového odporu FV článku.	
Fotografie. Rozměry článku cca 30x10 mm.	.85
Obr. 4.69: VA křivky za osvětlení odhalují vyšší sériový odpor	.85
Obr. 4.70: LBIC scan. Nejsou patrné žádné svody.	.85
Obr. 4.71: Schématické znázornění prototypu zařízení pro zvýšení homogenity lepeného	
spoje.	.86

Obr. 4.72: VA křivky bez vlivu sériového odporu – Suns VOC.	87
Obr. 4.73: Elektroluminiscence vzorku B2. V pravé části je vidět přítlačný kontakt pro	
přiložení napětí.	88
Obr. 4.74: VA charakteristiky vzorku B2 při osvětlení. Černá křivka po depozici	
chemického niklu. Červená křivka po zesílení chemického niklu drátky. Modrá-výkono	vá
křivka po zesílení.	88
Obr. 4.75: Elektroluminiscence vzorku B3.	89
Obr. 4.76:VA charakteristiky vzorku B3 při osvětlení	89
Obr. 4.77: Porovnání podílu vodivého lepidla a Cu vodiče z celkového průřezu vodiče j	oři 3
různých technikách lepení drátku.	90
Obr. 4.78: Výčet 4 technologických možností při výrobě barevných FV článku	91
Obr. 4.79: FV články se zárodečnou vrstvou Ni. Vlevo "zlatá barva" bez texturovaného	1
povrchu, vpravo "zelená" s texturovaným povrchem.	92
Obr. 4.80: Pseudo a VA charakteristiky zeleného článku při STC.	93
Obr. 4.81: Elektroluminiscence zeleného vzorku s celkovou tloušťkou antireflexních vr	stev
250 nm. Bílé body jsou šum způsobený nechlazeným snímacím prvkem.	94
Obr. 6.1: Spektra Slunečního záření AM0 a AM1,5.	.108

## Seznam tabulek

Tabulka 2.1 Anizotropní leptací charakteristiky různých leptacích lázní pro křemíkový	
monokrystal. [12]	10
Tabulka 2.2: Penetrační hloubka el.mag. záření do krystalického Si. [11]	21
Tabulka 4.1 Shrnutí vlastností ideální a reálné struktury metalizace. [36]	54
Tabulka 4.2 Výsledky chemické analýzy. [5]	57
Tabulka 4.3 Typické rozměry sítotiskových prstů a jejich sériové odpory. Stříbrná přední	í
metalizace	74
Tabulka 4.4 Typické rozměry předkládané drátkové technologie	74
Tabulka 4.5 Míra zastínění přední plochy 5 palcového FV článku při sítotisku a při	
metalizaci drátky	75
Tabulka 4.6 Souhrn výsledků měření VA charakteristik za osvětlení - 5 vzorků skupiny A	4.
- -	85
Tabulka 4.7 Výsledky vzorku B2 na solárním simulátoru a sunsVOC	87
Tabulka 4.8 Výsledky vzorku B3 na solárním simulátoru a sunsVOC	89
Tabulka 4.9 Porovnání výsledků zelených FV článků s referenčními články (se	
sítotiskovou metalizací) s výsledky článků se zárodečným Ni kontaktem.	93

#### Obrázková příloha



Obr. 6.1: Spektra Slunečního záření AM0 a AM1,5.

 $[40][1][12][23][35][38][39][41][42][2][3][4][5][6][7][8][9][10][11][13][14][15][16] \\ [17][18][19][20][21][22][24][25][26][27][28][29][30][31][33][34][36][37][37][22][43] \\ [45][32]$