



TALLINNA TEHNICAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**CuSbSe₂ ÕHUKESTE KILEDE VALMISTAMINE
VAAKUMPIHUSTUS MEETODIL NING NENDE
RAKENDAMINE PÄIKESEPATAREI STRUKTUURIS**

**DEPOSITION OF CuSbSe₂ THIN FILMS BY MAGNETRON
SPUTTERING FOR SOLAR CELL APPLICATIONS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Samuel Kanarbik

Üliõpilaskood: 179455EANB

Juhendajad: Dr. Marit Kauk-Kuusik,
vanemteadur
Aleksi Penežko, doktorant-
nooremteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." 2021

Autor: Samuel Kanarbik

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

"....." 2021

Juhendajad: Marit Kauk-Kuusik, Aleksei Penežko

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."2021

Kaitsmiskomisjoni esimees: Tiia Plamus

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Samuel Kanarbik, (*autori nimi*)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „CuSbSe₂ õhukeste kilede valmistamine vaakumpihustus meetodil ning nende rakendamine päikeseptareid struktuuris“,

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on Marit Kauk-Kuusik ja Aleksei Penežko,
(*juhendaja nimi*)

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

_____ (kuupäev)

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Samuel Kanarbik, 179455EANB
Õppekava, peeriala: EANB, materjalitehnoloogia
Juhendaja(d): vanemteadur, Marit Kauk-Kuusik, 5568 8092
doktorant, Aleksei Penežko, 5688 4402

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *CuSbSe₂ õhukeste kilede valmistamine vaakumpihustus meetodil ning nende rakendamine päikesepatarei struktuuris*

(inglise keeles) Deposition of CuSbSe₂ thin films by magnetron sputtering for solar cell applications

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Ühefaasilise CuSbSe₂ absorbermaterjali saamine vaakumpihustus meetodil
2. Saadud absorbermaterjali rakendamine päikesepatarei struktuuris

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kõrgtehnoloogilise magnetronpihustusseadme tööpõhimõtte ning õhukesekilelise materjali sadestamisprotsessiga tutvumine	09.10.20
2.	Teoreetilise materjaliga tutvumine ning selle läbitöötamine	18.12.20
3.	CuSbSe ₂ õhukeste kilede sadestamine ja karakteriseerimine	14.02.21
4.	Päikesepatarei prototüübi valmistamine ning volt-amper karakteristikute mõõtmine ja analüüs	29.03.21
5.	Bakalaureuse töö kirjutamine	01.06.21

Töö keel: eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "1." juuni 2021. a

Üliõpilane: Samuel Kanarbik ".....".....2021. a
/allkiri/

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik ".....".....2021. a
/allkiri/

Juhendaja: Aleksei Penežko ".....".....2021. a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus ".....".....2021. a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

Eessõna	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS	8
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1 CuSbSe ₂ omadused	10
1.1.1 CuSbSe ₂ struktuuri omadused	10
1.1.2 CuSbSe ₂ defektstruktuur	12
1.1.3 Cu-Sb-Se faasidiagramm	13
1.2 CuSbSe ₂ valmistamismeetodid	14
1.2.1 Magnetronpihustamine	15
1.2.2 Termotötlused	17
1.3 CuSbSe ₂ päikesepatarei struktuur	17
1.3.1 Molübdeen kui tagumine kontaktmaterjal	18
1.3.2 CdS puhverkiht	18
1.3.3 ZnO aknaikiht	19
1.4 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus	20
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	21
2.1 Kilede valmistamine magnetronpihustus meetodil	21
2.1.1 Sadestusaluste ettevalmistamine	21
2.1.2 Sadestusparameetrid CuSbSe ₂ sadestamiseks	22
2.2 Järellõõmutus Se aururõhus	23
2.3 CuSbSe ₂ päikesepatarei valmistamine	24
2.4 Töös kasutatud karakteriseerimismeetodid	25
2.4.1 Raman spektroskoopia	26
2.4.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)	26
2.4.3 Energiadispersiivne röntgenspektromeetria (EDX)	27
2.4.4 Päikesepatarei voolu-pinge karakteristikute mõõtmine	28
2.4.5 Spektraaltundlikuse mõõtmine	29
3 TULEMUSED	30
3.1 Magnetronpihustatud CuSbSe ₂ kilede omadused	30
3.1.1 CuSbSe ₂ kilede morfoloogia- SEM	30
3.1.2 Elementkoostise analüüs- EDX	31
3.1.3 Faasikoostise analüüs- Raman	32
3.2 Termotötluse mõju CuSbSe ₂ kilede morfoloogiale ja faasi koostisele	33
3.3 Töös valmistatud päikesepatareide karakteristikud	35
4 KOKKUVÕTE	38
SUMMARY	39
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	40

EESSÕNA

Käesolev bakalaureusetöö on valminud koostöös TalTechi päikeseenergeetika materjalide teaduslabori ja TalTechi optoelektronsete materjalide teaduslaboriga, kus koguti antud töö jaoks vajalikud põhilised algandmed. Lõputöö teema on sõnastatud päikeseenergeetika materjalide teaduslabori juhataja, dr. Marit Kauk-Kuusiku, algatusel.

Lisaks juhendajatele abistasid töö valmimist mõlema labori töötajad, kelle seast eraldi tahaksin avaldada tänu: vanemteadur Olga Volobujevale, kelle käe all sai tehtud töös valmistatud objektidest skaneeriva elektronmikroskoobi pildid ning energiadispersiivne röntgenspektromeetria; teadur Maris Pilvetile, kes aitas kaasa päikeseplatariide valmimisele, sadestades objektidele aknakihi (ZnO kihi); Dr. Mati Danilsonile, kes aitas teostada objektidele spektraaltundlikkuse analüüsi.

Eraldi tahaksin tänada oma juhendajaid, dr. Marit Kauk-Kuusikut ja Aleksei Penezkot, kellele oleks minu lõputöö valmimine osutunud väga keeruliseks kui mitte võimatuks. Avaldan siirast tänu dr. Marit Kauk-Kuusikule, kes mind lõputöö käigus innustas, toetas ja aitas.

Antud bakalaureusetöös sadestati vaakumpihustus meetodil kindlaid seadme parameetreid kasutades erineva koostisega CuSbSe_2 õhukesed kiled. Eesmärgiks oli saada erinevate koostistega võimalikult heade omadustega ühefaasilised CuSbSe_2 kiled ning saadud kilesid absorberkihina kasutades valmistada miniatuursed päikeseplatariidid. Karakteriseerimismeetoditena kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat, Raman spektroskoopiat, energiadispersiivset röntgenspektromeetria ning päikeseplatariidide volt-ampere karakteristike mõõtmist. Valmistatud kilesid kasutati päikeseplatariidide struktuuris absorberkihina ning mõõdeti vastavate päikeseplatariidide väljundparameetreid.

Käesoleva uurimistöö läbiviimist toetasid rahaliselt Eesti teadusnõukogu grant PRG1023 "Mitmik-kalkogeniididel põhinevad jätkusuutlikud, kuluefektiivsed, kerged, painduvad ja poolläbipaistvad ehitisintegreeritavad päikeseplatariidid", Euroopa Regionaalarengu Fondi projekt TK141 „Kõrgtehnoloogilised materjalid ja kõrgtehnoloogia säästva energeetika, sensori ja nanoelektronika seadmed” ja tuumikstaristu projekt "Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+)" (2014-2020.4.01.16-0123).

Võtmesõnad: Päikeseplatariidid, CuSbSe_2 , absorbermaterjal, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

Δm – kõrvalekalle molaarsusest

Δs – kõrvalekalle stöhhiomeetriast

2D - kahemõõtmeline

BSE-detektor – (*back-scattered electrons*) tagasipeegeldunud elektronide detektor

CBD – (*chemical bath deposition*) keemilise vanni sadestusmeetod

CIGS - Cu(In,Ga)Se_2

CSS – lähidistants sublimatsioonimeetod

CZTSSe - $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$

DC – (*direct current*) alalisvool

DFT – (*density functional theory*) tihedusfunktsionaali teooria

E_c – juhtivustsoon

EDX – energiadispersiivne röntgenspektromeetria

E_f – fermi nivoo

E_g – keelutsooni laius

E_v – valentstsoon

FF – (*fill factor*) päikesepatarei täituvusaste

FTO – fluoriga legeeritud tinaoksiid

i-ZnO – (*intrinsic*) omajuhtivusega (kõrge takistusega) tsinkoksiid

ITO – indiumiga legeeritud tinaoksiid

j_{sc} – lühisvoolu tihedus

p_{se} – seleeni aururõhk

RF – (*radio frequency*) raadiolainetel põhinev

S27-S31 – valmistatud objektide katsenumbrid

SE-detektor - sekundaarsete elektronide detektor

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

ZnO:Al – alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid

V_{oc} – avatud ahela pinge

μ_{Cu} – vase keemiline potentsiaal

μ_{Sb} – antimoni keemiline potentsiaal

μ_{Se} – seleeni keemiline potentsiaal

SISSEJUHATUS

Tänapäeva maailmas, kus rahvastiku arv on pidevalt kasvav ning tänu millele suureneb ka ülemaailmne energiavajadus, oleme olukorras, kus inimkonnana peaksime mõtlema lisaks traditsioonilistele energiaallikatele ka alternatiivsetele energiasaamise viisidele. Lisaks rahvastikuarvu kasvule, vähenevad ka globaalsed fossiilkütuste reservid, mis samuti toetavad tähelepanu suunamist taastuvenergiaallikatele, milleks võivad olla nii päikese- kui ka tuuleenergia, aga ka igasugused muud alternatiivsed energiaallikad (tuumaenergia, vee-energia jms).

Lisaks populatsiooni suurenemisele ning fossiilkütuste vähenemisele, on taastuvenergia kasutamine nii majanduslikult kui ka keskkonnasäästlikkusele paremate näitajatega kui tänapäeval laiemalt levinud fossiilkütused [1].

Euroopa Liit on otsustanud võtta ette mastapase reformi Euroopa roheline kokkuleppe nime all, mille eesmärgiks on muuta Euroopa esimeseks kliimaneutraalseks maailmajaoks aastaks 2050. Kõige suuremad muutused ootavad ees energiatootmise sektorit, milles ootab ees täielik üleminek taastuvenergiaallikatele sealhulgas päikeseenergeetikale. Et jõuda päikeseelektri tootmise võimsustes vajaliku teravati mahuni, tuleb päikesepaneelide maastikul domineerivate esimese põlvkonna ränni päikesepaneelide kõrvale välja töötada väiksema ökoloogilise jalajäljega, efektiivsemad ja mitmekülgsemaid rakendusi võimaldavad tehnoloogiad.

Päikeseplatari toimib teadupärast fotoefekti printsiibil, ehk energiatootmine saab toimuda vaid valguse mõjul. Päikeseplatari absorberiks on materjal, mille ülesandeks on võimalikult hästi valgust neelata ja seda just päikesekiirguse spektri piirkonnas. Lisaks peab absorbermaterjali neeldumiskoeffitsient olema võimalikult kõrge, mis tähendab seda, et kogu pealelangev valgus neeldub juba väga õhukeses materjalikihis. Mis omakorda tähendab seda, et absorberi valmistamiseks kulub ka vähem materjali kui madalama neeldumiskoeffitsendiga puhul. Nii ongi näiteks rännist kui madala neeldumiskoeffitsendiga materjalist valmistatud absorberid 150-200 mikromeetri paksused, seevastu kaasaegsed, õhukesekihilised päikeseelemendid saavad olla kordades õhemad (ehk absorberikihi paksused on 1-10 mikromeetrit), mis omakorda vähendab automaatselt ka kaalu. Lisaks sellele annab nende õhuke struktuur võimaluse kasutada neid paljudes erinevates kohtades, lisaks hoonetele oleks neid võimalik kasutada ka sõidukitel ja tänavavalgustustel. Kuna tänapäeval pööratakse sageli tähelepanu ka linnamaastiku planeerimisel esteetikale, siis oma õhulisuse tõttu ei rikuks need ka linnaarhitektuuri.

Õhukesekihiliste päikeseplatariide tehnoloogiad, mis põhinevad CdTe (kaadmiumtelluriid) ja Cu(In,Ga)Se₂ (vask-indium-gallium-seleniid, CIGS) on viimastel aastatel äratanud märkimisväärset tähelepanu just painduvate päikesepaneelide valmistamistehnoloogiate valdkonnas [2]. Aastakümnete pikkuse arendus- ja teadustöö tulemusena suudetakse

nüüd toota kõrge efektiivsusega päikeseplatoreisid, mis kasutavad absorberkihtidena CdTe ja CIGS. Vastavalt on suudetud saavutada efektiivsusi ~22% [3] ja ~23% [4]. Kuid antud materjalide probleemkohtadeks on näiteks indiumi nappus, galliumi kõrge hind, kaadmiumi toksilisus [5] ja ühtlasi ka fakt, et näiteks kõikides riikides ei saa toota CdTe, sest kaadmiumi kasutamine tootmises ei ole igal pool lubatud [6]. Neid faktoreid arvesse võttes oleks vaja välja töötada alternatiivsed absorberkihi materjalid õhukesekileliste päikeseplatoreide jaoks. Tänapäevaks on leitud mitmeid potentsiaalseid päikeseplatoreid absorbeerivaid materjale nagu näiteks $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [7] (vask-tsink-tina-sulfiid), Sb_2Se_3 [8] (antimonoseleniid), CuSbS_2 [9] (vask-antimonosulfiid) ja CuSbSe_2 [10] (vask-antimonoseleniid). Kõik loetletud ühendid koosnevad maapõues laialt levinud elementidest. Antud uurimistöö ülesandeks on valmistada CuSbSe_2 õhukesed kiled magnetronpihustuse meetodil varieerides tehnoloogilisi parameetreid ja rakendada sobivate omadustega kilesid absorbermaterjalina päikeseplatorei struktuuris.

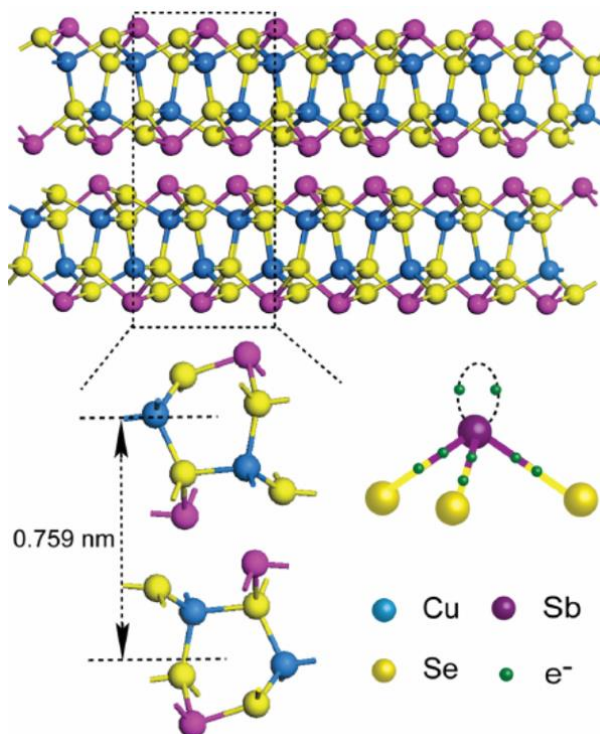
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 CuSbSe₂ omadused

Kolmikühendi CuSbSe₂ koostiselemente- Cu, Sb ja Se leidub maapõues suhteliselt rikkalikult, nad on madalate kuludega ja vähemürgised [11]. Toorainetel Cu, Sb ja Se on arvukuse ja hinna osas suuri eeliseid võrreldes Ga, In, Te ja Cd-ga, mida kasutatakse samuti õhukesekileliste paneelide valmistamiseks. CuSbSe₂ sobib hästi alternatiivseks absorbermaterjaliks õhukesekilelistes päikesepaneelides, kuna omab *p*-tüüpi juhtivust, sobivat keelutsooni laiust ($\sim 1,1$ eV), suurt neeldumiskoeffitsienti ($>10^4$ cm⁻¹). CuSbSe₂ päikesepaneeli teoreetiline kasutegur on ligi 30% [5]. Tänapäevaks on eksperimentaalselt saavutatud kasutegur 4.7% [10].

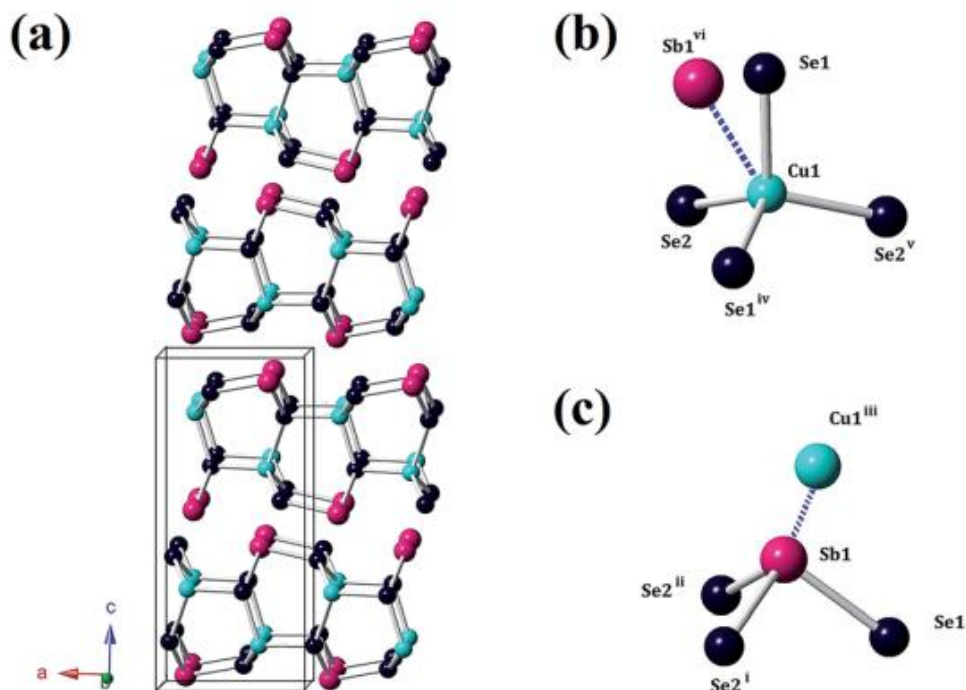
1.1.1 CuSbSe₂ struktuuri omadused

CuSbSe₂ on keemiliselt sarnane tuntud CuInSe₂-ga, kuid struktuurselt erinev antimoni madalama valentsoleku tõttu. CuSbSe₂-s on antimoni oksüdatsiooniaste +III nagu ka indiumil CuInSe₂-s. Kuid erinevalt indiumist sisaldab antimon kahte mittesiduvat elektroni, mille tulemuseks on kihiline ortorombiline kristallstruktuur [12]. Kolmevalentne antimoni aatom vaba elektronpaariga tõstab ka antud ühendi neeldumiskoeffitsienti [13].



Joonis 1.1 CuSbSe₂ kristallstruktuur, kus näeme ka antimoni vaba elektronpaari [14]

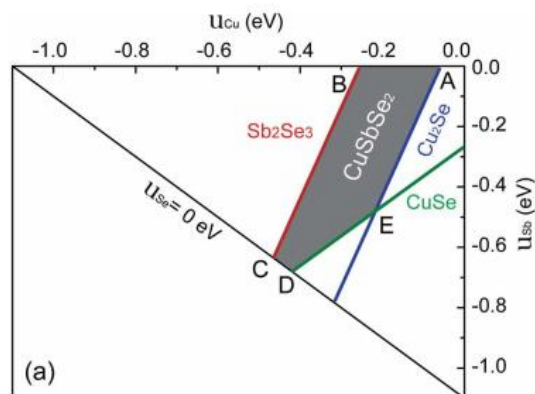
CuSbSe₂ kristallub ortorombilises kihilises struktuuris (ruumirühm *Pnma*). See koosneb kahekordsetest CuSbSe₂ kihtidest, mille kihtidevaheline kaugus on 7,59 Å ja mida hoiavad koos nõrgad van der Waalsi jõud, nagu on näidatud joonisel 1.1 [14]. 2D kahekihilises struktuuris on Sb₂CuSe₃ ja SbCu₂Se₃ kuuelüliline heterotsükkel, kus Cu aatomil on moonutatud tetraeedriline side nelja Se aatomiga ning Sb aatom on seotud kolme Se aatomiga, et moodustada SbSe₃ trigonaalne püramiidgeomeetria (Joonis 1.2). Antud materjali keelutsooni laius on 1,05-1,1 eV ning sellel on sobilikud omadused kasutamiseks infrapunadetektorites, fotogalvaanilistes seadmetes, aga ka päikesepaneelides. Lisaks sellele on materjalil väga madal soojusjuhtivus ning see võiks olla potentsiaalne termoelektriline materjal, et seda kasutada keskmise temperatuuriga rakendustes [15]. Teoreetilised arvutused on näidanud, et tugevat optilist neeldumist saab seostada kolmevalentsel Sb-I leiduva üksikpaari 5s² elektronidega. Nagu on näidatud joonisel 1.2, on Sb aatom seotud kolme Se aatomiga nurgaga 95,24°, mis tähendab, et ainult Sb 5p elektronid moodustavad sidemeid Se-ga ja Sb 5s elektronid ei ole seotud, et neist saaksid üksikpaari elektronid. Seega võimaldavad lokaliseeritud hõivamata Sb 5p orbitaalid juhtivustsooni alumises piirkonnas CuSbSe₂-l *p*-tüüpi üleminekut. Suure olekutiheduse tõttu on $(d + p) \rightarrow p$ üleminek tavaliselt palju tugevam kui $(d + p) \rightarrow s$ üleminek, mida täheldatakse tavapärares õhukesekileliste päikesepatareide absorbermaterjalides nagu CIGS ja Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe).



Joonis 1.2 CuSbSe₂ kristallvõre (a), kus näeme ka Cu (b) ning Sb (c) sidemeid kõrvalolevate aatomitega [15]

1.1.2 CuSbSe₂ defektstruktuur

Pooljuhtmaterjalide elektrilised ja optoelektronsed omadused (näiteks juhtivus ja selle tüüp) sõltuvad suuresti keemilisest koostisest ja defektstruktuurist. CuSbSe₂ võres võivad eksisteerida mitmesugused punktdefektid, näiteks: augud ehk vakantsid (tühjaks jäänud võresõlmed; V_{Cu} , V_{Sb} , V_{Se}), asendused (üks aatom asendab võresõlmes teist aatomit; Cu_{Sb} , Sb_{Cu}) ja võrevahelised defektid (aatomid ei paikne võresõlmedes vaid nende vahel; Cu_i , Sb_i , Se_i). Defektide teket ja ulatust mõjutab energia, mida kasutatakse nende moodustamiseks, mis omakorda sõltub kristalli kasvatustingimustest. Näiteks on lihtsam eemaldada Cu aatomit võrest ja moodustada Cu vakantsi (V_{Cu}) kui kasvukeskkond on vasevaene (Cu osarõhk on madal). Keerulisem on moodustada Cu vakantsi, kui kasvukeskkond on vaserikas. Koostiselemendi rohkust (osarõhku) saab kvantitatiivselt määrata selle elemendi keemilise potentsiaali järgi. Seega defekti tekkeenergia sõltub koostiselementide keemiliselt potentsiaalidest. Selleks, et määrata CuSbSe₂ defektide tekkeenergiat, tehakse kõigepealt kindlaks koostiselementide keemilised potentsiaalid (μ_{Cu} , μ_{Sb} ja μ_{Se}). Joonisel 1.3 on märgitud keemiliste potentsiaalide (μ_{Cu} , μ_{Sb}) piirkond (hall ala), kus saab sünteesida ühefaasilist CuSbSe₂ ilma sekundaarsete faasideta. Kui keemiline potentsiaal peaks olema näidatud alalt väljas, moodustuvad lisaks ka Sb₂Se₃ faas (kui μ_{Sb} on kõrge, on materjalis rohkem ka antimoni) ning Cu₂Se faas (kui μ_{Cu} on kõrge, siis on materjal ka vaserikkam). μ_{Cu} on piiratud üsna kitsas vahemikus, alla 0,2 eV, seega on õhukesekilelise stöhhiomeetrilise CuSbSe₂ sünteesimisel vaserikkuse kontrollimine kasvukeskkonnas väga oluline [14].



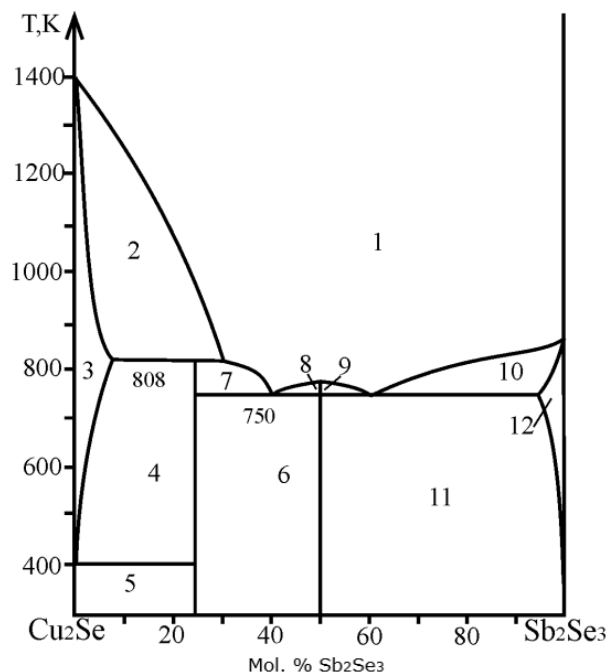
Joonis 1.3 Keemilise potentsiaali piirkond, kus ühefaasiline CuSbSe₂ on stabiilne sekundaarsete faaside suhtes (hall ala, mis on piiratud punktidega A, B, C, D ja E) [14]

Tihedusfunktsionaali teooriast (ingl *density functional theory*- DFT) järeldub, et domineerivad defektid CuSbSe₂-s on V_{Cu} ja Cu_i , mis on vastavalt madalad aktseptor ja doonor defektid. V_{Cu} ulatus on suurem kui teistel defektidel, kaasa arvatud Cu_i . Seega on valmistatavad kiled enamasti *p*-tüüpi juhtivusega, kuid juhtivust saab muuta „*intrinsic*“

(omajuhtivus, kõrge takistusega) või isegi n -tüüpi juhtivuseks seleenivaeses kasvukeskkonnas. Kuna CuSbSe_2 -l on võimalik muuta laengukandjate kontsentratsiooni ning materjalil puudub suurel hulgal rekombinatsiooni tsentriteks olevaid defekte, on see pooljuhtmaterjal perspektiivne kasutamiseks päikesepatarei absorbermaterjalina, isegi parem kui CuSbS_2 [14].

1.1.3 Cu-Sb-Se faasidiagramm

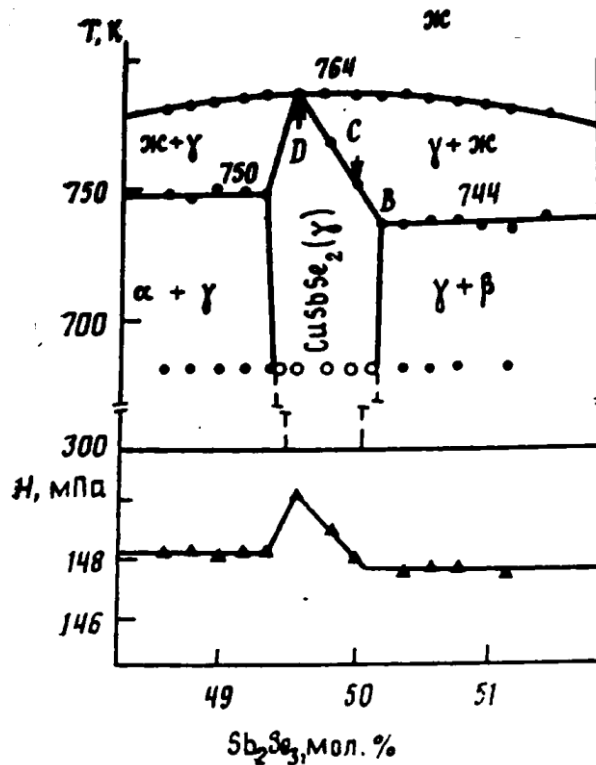
Joonisel 1.4 on toodud süsteemi $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ faasidiagramm. Joonisel on näha, et CuSbSe_2 faas eksisteerib vaid kitsas koostise piirkonnas. Cu-rikkas piirkonnas (6- $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3+\text{CuSbSe}_2$) moodustub lisafaasina Cu_3SbSe_3 ja Sb-rikkas piirkonnas (11- $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$) tekib Sb_2Se_3 lisafaas.



Joonis 1.4 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ faasidiagramm. 1 – L; 2 – L+ $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 3 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 4 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 5 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 6 – $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3+\text{CuSbSe}_2$; 7 – L+ Cu_3SbSe_3 ; 8,9 – L+ CuSbSe_2 ; 10 – L + Sb_2Se_3 ; 11 – $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 12 – Sb_2Se_3 [16]

Töös [17] uuriti $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ faasidiagrammi kitsamas piirkonnas 48-52 mol% Sb_2Se_3 (Joonis 1.5). Diagrammil võime näha, et ühefaasilise kolmikühendi saamiseks peaks temperatuur kindlasti olema alla 491 °C (764 K), sest üle selle tekib sulafaas. Optimaalne temperatuurivahemik võiks olla 350 °C kuni 471 °C. Antud temperatuurivahemik on kõige sobivam, sest selles vahemikus saab kõige laiemalt varieerida Cu_2Se ning Sb_2Se_3 suhet, mis omakorda tähendab seda, et päikesepatarei struktuurides saame kasutada veidi erinevate koostistega CuSbSe_2 absorbermaterjale ning tulemusi omavahel võrrelda.

Diagrammi järgi saame varieerida ühendite suhet maksimaalselt 0,88 mol%. Võime lisada 0,68 mol% rohkem Cu_2Se või 0,2 mol% Sb_2Se_3 ning saame endiselt ühefaasilise CuSbSe_2 .



Joonis 1.5 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ faasidiagramm, kus α – Cu_2Se , β – Sb_2Se_3 , γ – CuSbSe_2 ning α – vedelfaas [17]

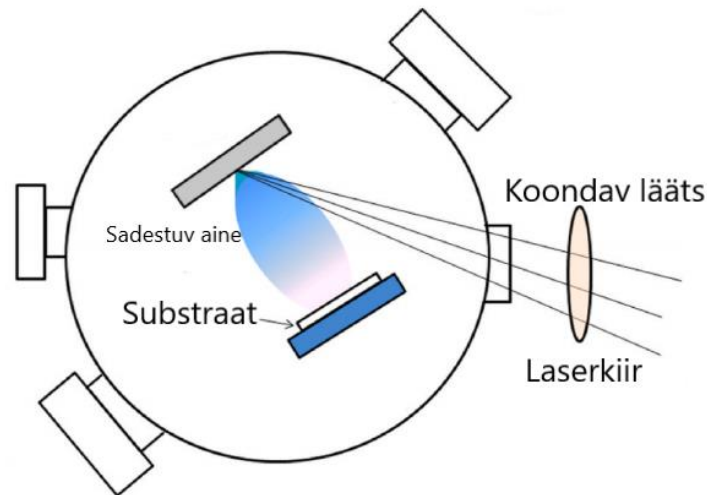
1.2 CuSbSe_2 valmistamismeetodid

CuSbSe_2 saamiseks on katsetatud erinevaid meetodeid, mida võib jaotada füüsikalisteks ja keemilisteks. Füüsikalised meetodid hõlmavad endas termilist aurustamist, koospihustamist ning keemiliste meetodite alla käivad sadestamine keemilises vannis, pihustuspürolüüs, vurritamine (ingl *spin-coating*), lahusega töötlemine, elektrokeemiline sadestamine, solvo-ja hüdrotermiline süntees ja impulsslasersadestus. CuSbSe_2 koostise kontroll kile kasvatamise ajal on oluline, sest väikesed kõrvalekalded määratud stöhiomeetriast võivad kergesti viia mittesobilike faaside tekkeni. Sel põhjusel on adsorptsiooni kontrollivad süsteemid kilede valmistamiseks kõige lubavamad olenemata kasutatud meetodist.

Sekundaarsed faasid, mis võivad tekkida CuSbSe_2 valmistamise puhul on $\text{Cu}_{1.8-2}\text{Se}$, Cu_3SbSe_3 ja Sb_2Se_3 . Nendest kõige tõenäolisem tekkima on Cu_3SbSe_3 .

Impulsslasersadestus toimib üsna sarnaselt nagu antud uurimistöös kasutatud vaakumpihustus seade, kuid raadiolainete ja vahelduvvoolu asemel kasutatakse

impulsslasersadestuses laserkiirt, mis aurustab märklaualt (ingl *target*) soovitud ainet, mis omakorda sadestub vastas paiknevale substraadile, nagu näidatud joonisel 1.6 [18].



Joonis 1.6 Impulsslasersadestuse lihtsustatud skeem [18]

Elektrokeemilise sadestusmeetodi puhul sadestatakse Sb-Cu kile tahkele alusele, vähendades metalli katioone alalisvoolu abil. Kaetav osa toimib elektrolüütilise elemendi katoodina ning elektrolüüdiks on sadestatava metallikihi soolalahus. Anood on antud rakenduses metallisulam või metall, millega soovitakse katta alus. Varasemalt on kasutatud sooladena näiteks CuSO_4 ja SbCl_3 ja substraadina molübdeeniga kaetud klaasi. Sadestusjärgselt Sb-Cu kihiga kaetud objekt seleniseeritakse kõrgemal temperatuuril, et moodustada *p*-tüüpi juhtivusega pooljuhtmaterjal [19].

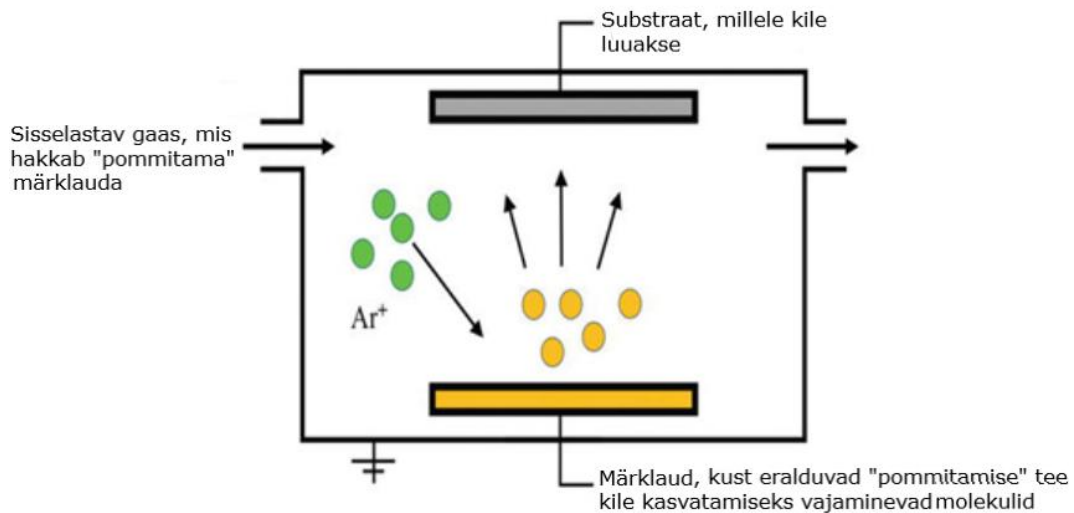
Vurritamise meetod (ingl *spin-coating*) viiakse läbi tsentrifugaal jõu toimele. Kõigepealt valmistatakse erinevaid prekursoreid kasutades CuSbSe_2 ühend, mis kantakse seejärel substraadile. Substraat asetatakse „*spinnerisse*” (pöörlevale alusele), kus tsentrifugaal jõu abil luuakse kontrollitud paksusega kile [20].

Antud uurimistöös kasutati vaakumpihustuse meetodit, kus märklaudadeks olid ülipuhas Cu_2Se ning ülipuhas Sb_2Se_3 .

1.2.1 Magnetronpihustamine

Magnetronpihustamine e. vaakumpihustamine on plasmapõhine sadestamisprotsess, mille käigus ioone kiirendatakse märklauda ehk sadestatava materjali poole. Ioonid tabavad märklauda ja sadestatava materjali molekulid väljutatakse pinnalt. Need molekulid liiguvad substraadi suunas ja hakkavad moodustama kile. Vaakum tekitatakse seadme kambrisse, mis sisaldab sadestatavat materjali - märklauda. Plasma kõrge energiaga ioonid põrkuvad vastu märklauda pinda, mille tõttu vabanevad sadestatavast materjalist molekulid.

Molekulid liiguvad läbi vaakumkeskkonna ja sadenevad substraadile, moodustades õhukese kile (Joonis 1.7). Substraadina võib kasutada tavalist klaasi, aga ka ITO-ga (indium-tinaoksiid) või FTO-ga (fluoriga legeeritud tinaoksiid) kaetud klaasi.



Joonis 1.7 Magnetronpihustamiseks kasutatava seadme skeem [21]

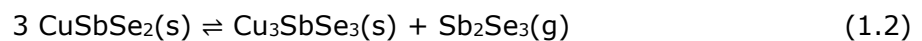
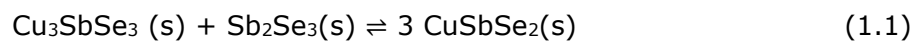
Tüüpiliselt luuakse sellises sadestamisprotsessis kambrisse kõigepealt kõrgvaakum, et vähendada kõigi taustgaaside ja võimalike saasteainete osalist rõhku. Pärast baasrõhu saavutamist juhitakse plasmat tekitav inertgaas kambrisse ja kogurõhku reguleeritakse rõhu reguleerimissüsteemi abil- tavaliselt milliTorr-vahemikus [22].

Plasma genereerimise algatamiseks rakendatakse kõrgepinget või raadiolaineid. Kõrgepinge tekitatakse katoodi, mis asetseb tavaliselt märklaua taga, ja anoodi vahel, mis on tavaliselt kambriga ühendatud elektrilise maandusega. Gaasis olevad elektronid, mis kiirendatakse katoodist eemale, põhjustavad kokkupõrkeid gaasi lähedaste aatomitega. Need kokkupõrked põhjustavad elektrostaatilise tõukejõu, mille tõttu ioniseeritakse gaasi aatomid. Positiivseid gaasi aatomeid kiirendatakse nüüd negatiivselt laetud katoodi suunas, mis põhjustavad suure energiaga kokkupõrkeid märklaua pinnaga. Kõikide nende kokkupõrgete tulemusena paiskuvad märklaua materjali molekulid vaakumkeskkonda. Molekulidel on piisavalt kineetilist energiat, et jõuda substraadini ehk antud puhul klaasini. Võimalikult paljude suure energiaga kokkupõrgete tekitamiseks valitakse inertgaasiks tavaliselt suure molekulmassiga gaas nagu argoon või ksenoon. See suurendab sadestamiskiirust. Protsessi jaoks saab kasutada ka selliseid gaase nagu hapnik või lämmastik [22].

Seadmes kasutatakse väga tugevaid magneteid elektronide liikumise piiramiseks plasmas märklaua pinnal või selle lähedal. Elektronide piiramine toob kaasa mitte ainult suurema plasma tiheduse ja suurema sadestamiskiiruse, vaid hoiab ära ka võimalikud kahjustused, mis võiksid tekkida elektronide otsesest mõjust substraadile või kasvatatavale kilele [22].

1.2.2 Termotötlused

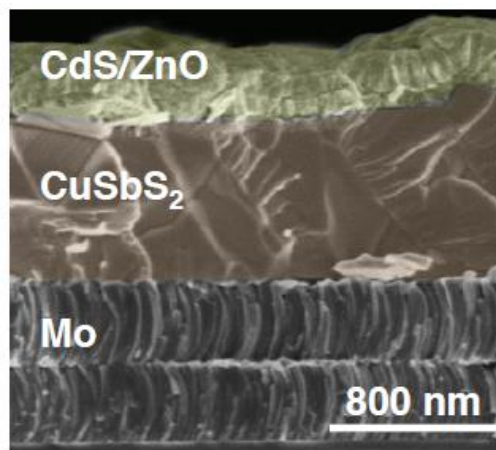
Üldjuhul tehakse absorbermaterjali kiledele peale sadestust termotötlused materjalide omakomponentide aururõhu keskkonnas. Protsessi eesmärk on parandada absorberkihi kristallilisust ja kile optoelektronseid omadusi. Lisaks sellele aitab järellõõmutus parandada kile koostist ning eemaldada sekundaarseid faase, mis võivad tekkida absorberkihi sadestamise käigus. Varasemates uurimustes on tehtud CuSbSe_2 kiledele 350°C 15 minutilist termotötlust, mis näitasid Raman spektritel CuSbSe_2 iseloomulike piikide intensiivsuse kasvu ning omakorda vähenesid sekundaarsetele faasidele iseloomulike piikide intensiivsused [18]. Kirjandusest on teada, et CuSbSe_2 on kõrgematel temperatuuridel ebapüsiv ja võib laguneda. Seega võivad termotötluse käigus toimuda järgnevad reaktsioonid [18]:



Termiline järeltötlus peaks aitama kaasa võrdlemisi puhta CuSbSe_2 faasi saamisele kiles. Lisaks peaks Se aururõhu tötlus parandama kristallide võreparameetreid ning nagu eelpool mainitud parandama õhukese kile üleüldist kristallilisust [23].

1.3 CuSbSe_2 päikesepatarei struktuur

Enamus avaldatud CuSbSe_2 uurimistöodes on kasutatud klassikalise CIS-tüüpi õhukesekilelise päikesepatarei struktuuri, mille skeem on kujutatud joonisel 1.8. Joonisel oleval päikesepatareil on küll absorberkihiks CuSbS_2 , kuid antud SEM pilt annab hea ülevaate, missugune on töös valmistatav päikesepatarei.



Joonis 1.8 CuSbS_2 päikesepatarei struktuur [24]

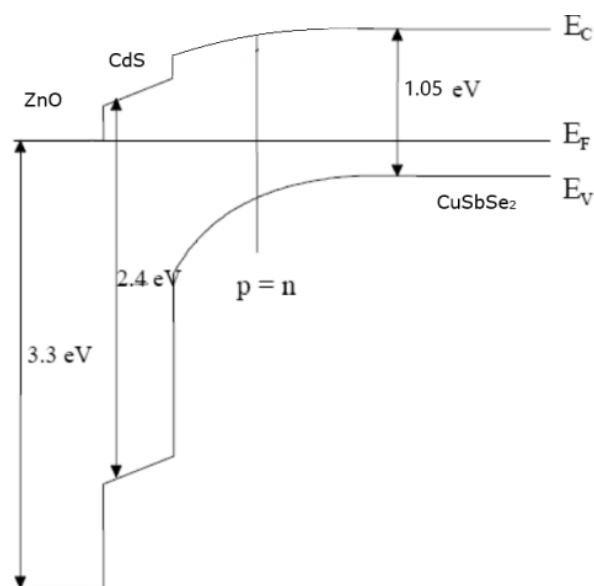
Uurimistöös kasutame substraadina tavalist klaasi, millele sadestatakse magnetronpihustus meetodil tagumine kontaktmaterjali (Mo) kiht. Tagumisele kontaktile sadestatakse samal meetodil CuSbSe_2 absorbermaterjal. Selle peale kantakse CdS puhverkiht keemilise vanni meetodil (ingl *CBD-chemical bath deposition*). Kõige pealmiseks kihiks on läbipaistev aknakiht, milleks on ZnO, mis sadestatakse samuti magnetronpihustus meetodil.

1.3.1 Molübdeen kui tagumine kontaktmaterjal

Molübdeen on kõige laialdasemalt kasutatav oomiline tagakontakti materjal õhukesekileliste päikesepatareide struktuuris. Molübdeeni õhukestel kiledel on päikesepatarei jaoks sobiva tagakontaktina mitmeid sobivaid omadusi, mis parandavad märkimisväärselt päikesepatarei ühte põhikarakteristikutest- täituvusaste (ingl *fill factor-FF*). Tagumise kontakti ja absorberkihi vahel peab olema võimalikult väike takistus ning samuti peab kontaktmaterjal olema stabiilne ka keerulistes kasutamistingimustes. Lisaks peab kontaktmaterjal omama hea adhesiooni substraadi ja absorberkihiga, head optilist peegelduvust ning stabiilsust kõrgete temperatuuride puhul, näiteks kui toimub absorberkihi sadestamine või mõni muu karakteriseerimisprotsess [25]. Molübdeeni kiht asub substraadi ning absorberkihi vahel. Lisaks sellele on valmistataval päikesepatareil kaadmiumsulfidist puhverkiht ning tsinkoksiidist aknakiht.

1.3.2 CdS puhverkiht

Kaadmiumsulfid (CdS) sobib hästi puhverkihiks, sest on otsese keelutsooniga pooljuht, mille keelutsooni laius on 2,42 eV, lisaks on see ühilduv ka CuSbSe_2 keelutsooniga ($E_g \approx 1,1$) [26]. Puhverkihi eesmärk on tekitada laengukandjatele kerge barjäär, et takistada laengukandjate rekombinatsiooni ehk laengukandjate (aukude ja elektronide) omavahelist ühendumist, mis vähendab materjali elektrijuhtivust. Efektivse päikeseelemendi jaoks on oluline kõigi seadise struktuuri moodustavate pooljuhtide energiatsoonide omavaheline sobivus. (joonis 1.9).



Joonis 1.9 Antud töös kasutatavate akna-, puhver- ja absorberkihtide keelutsoonide omavaheline sobivus, kus E_v – valentstsoon, E_f – fermi nivoo (kõrgeim elektronidega täidetud energianivoo absoluutsel nulltemperatuuril) ning E_c – juhtivustsoon [27]

Lisaks sellele on kaadmiumsulfiidil hea termiline ja keemiline stabiilsus [26]. See on vajalik, et ei toimuks keemilist reageerimist absorberkihi või aknakihi ja ning ei toimuks termilist degradeerumist või lagunemist teiste kihtide sadestamise käigus. Kuna CdS on otsese keelutsooniga on tal tugev optiline neeldumine ning seetõttu sobib ta kasutamiseks just päikesepatareide struktuurides. Otsese keelutsooniga pooljuhid neelavad valgust oluliselt paremini kui mitteotsese keelutsooniga pooljuhid. CdS ning CuSbSe₂ vahelist keelutsoonide üleminekut nimetatakse „cliff“-tüüpi heteroüleminekuks.

1.3.3 ZnO aknakiht

ZnO kihte kasutatakse väga sageli aknakihtidena fotogalvaanilistes päikesepatareide struktuurides. Sellises struktuuris peaks vastaval materjalil olema kombinatsioon kõrgest elektrijuhtivusest ning madalast optilisest neeldumiskoeffitsendist nähtava kiirguse vahemikus [28]. Õhukesekileliste päikesepatareide struktuuris, mis põhinevad absorbermaterjalidel nagu CuInSe₂, CdTe või CuInS₂ kasutatakse väga sageli kontakt- ja aknakihi tsinkoksiidkihtide (ZnO:Al ja *i*-ZnO) sadestamiseks RF-magnetronpihustamise meetodit. Kõrgemaid efektiivsused on selliste struktuuride puhul saavutatud kasutades RF-pihustamisel keraamilisi märklaudu puhta argooni keskkonnas. On leitud, et juhtiva ZnO (ZnO:Al) sadestamisel sellises keskkonnas (reaktiivne pihustamine) võib hapnik kahjustada päikesepatareide avatud ahela pinget [29].

1.4 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus

Globaalne energiavajadus on pidevalt kasvamas, sest rahvaarv on aina kiiremas tempos tõusmas ning ülemaailmsed fossiilkütuste reservid aina vähenemas. Just sellised faktorid on suuresti mõjutamas meie tuleviku energia saamise viise. Inimkonnana peaksime keskenduma alternatiivsetele energiaallikatele. Selle kasuks räägib ka fakt, et näiteks Euroopa Liit on oma liikmesriikidega kooskõlastanud nn. rohekokkuleppe, et muuta Euroopa 2050. aastaks kliimanetraalseks piirkonnaks. Leian, et oma bakalaureusetööga saan ka mina anda oma panuse sellesse. Päikesepaneelid on kindlasti üks õiges suunas. Kindlasti on antud valdkonnas arenemisruumi ning üheks valdkonna arengusuunaks ongi õhukesekilelised päikesepatareid. Selliste päikesepatareide absorbermaterjale on küll erinevaid, ehk arendus käib mitmete erinevate materjalidega, kuid teoreetilise kasuteguri poolest on CuSbSe_2 pea parimate näitajatega. Kõik eelmainitu motiveeris mind just seda materjali valima ning tegema oma bakalaureustööd just sellisel teemal.

Mõne aastapikkuse teadustöö tulemusena on leitud, et CuSbSe_2 materjali omadused on teoreetiliselt väga head, et kasutada antud materjali päikesepatareide struktuuris päikesevalgust neelava kihina. Teoreetiline kasutegur ($\sim 30\%$) on piisavalt kõrge, et ajendada antud valdkonna spetsialiste uurima ja välja arendama uut võimalikku absorbermaterjali päikesepatareidele. Nagu eelnevalt mainitud sobiksid õhukesekilelised paneelid pea igale poole ning lisaks on need majandusliku ja keskkonnasäästlikkuse seisukohast samuti heade omadustega.

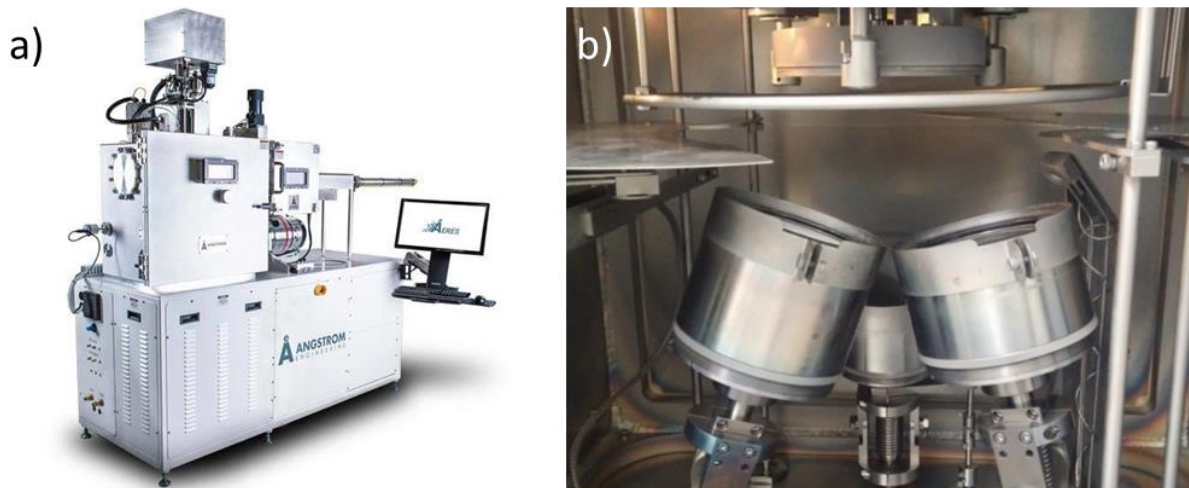
Antud uurimistöö eesmärk on sadestada vaakumpihustamise meetodil ühefaasiline sobivate opto-elektronsete omadustega CuSbSe_2 absorberkiht varieerides sadestusprotsessi ja järeltöötamise parameetreid ning analüüsida nende mõju valmistatud kilede element- ja faasikoostisele. Seejärel kasutada sobivate omadustega CuSbSe_2 kilesid päikesepatarei struktuuris ning viia läbi valmis päikesepatarei põhikarakteristikute analüüs.

Leian, et igasugune uute materjalide katsetamine fotogalvaaniliste seadiste maailmas on teretulnud, sest tänu uuendustele areneb nii edasi kogu vastav valdkond. Nagu uurimistöös kirjeldatud, siis on ka oluline, et seadistes kasutatavad materjalid oleksid ka sobivad majanduslikust aspektist, ei oleks toksilised ning nende saadavus maapõues oleks piisav.

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kilede valmistamine magnetronpihustus meetodil

Käesoleva töö eesmärgiks oli valmistada CuSbSe_2 õhukesed kiled viie erineva koostisega magnetronpihustus meetodil. Kiled sadestati päikesenergeetika materjalide teaduslaboris kasutades Angstrom Engineering EvoVac (joonis 2.1) seadet. Märklauad pärinevad ettevõttest Testbourne Ltd. Joonisel 2.1b on toodud kasutatud seadme kamber, kus toimus pihustusprotsess.



Joonis 2.1 a) Angstrom Engineering vaakumpihustusseade EvoVac [30] ja 2.1 b) seadmekamber, kus toimub kile sadestamine, pildil võib näha kahte silindrit kuhu sisestatakse märklauad, ning nende üleval paiknevat kandurit, kus paikneb sadestusalus

2.1.1 Sadestusaluste ettevalmistamine

Enne absorberkihi valmistamist oli vaja sadestusalused, käesolevas töös klaas puhastada. Sadestusalused puhastati kõigepealt 10%-lise H_2SO_4 happega ning seejärel ultrahelivannis. Happega puhastamise teel vabaneti tolmust ja orgaanilisest mustusest, mis võib substraadil olla ning ultrahelivannis, kus kasutati deioniseeritud vett eemaldati happejääd, mis võivad substraadi pinnal adsorbeeruda. Sadestusalused peavad olema võimalikult puhtad, et kilede sadestamise käigus ei oleks substraadil mingisuguseid sadestamist segavaid aineid või tolmu.

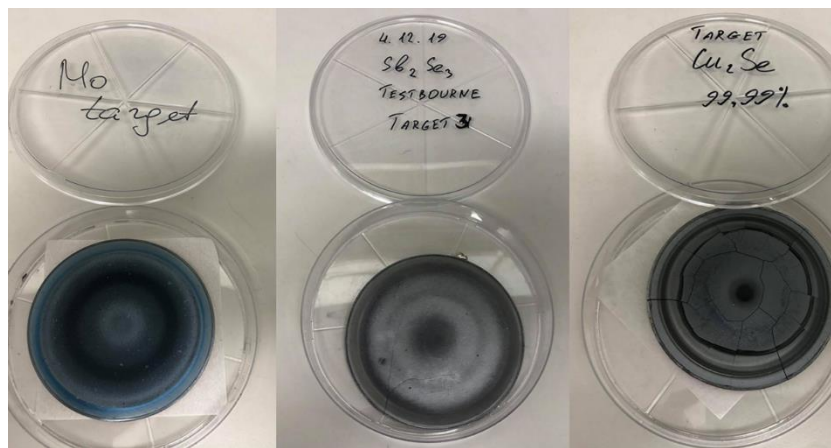
Päikesepatarei tagamiseks kontaktiks on molübdeen, mis sadestati nagu absorberkiht vaakumpihustus meetodil temperatuuril $380\text{ }^\circ\text{C}$ ja rõhul $3,5\text{ mTorri}$. Molübdeeni kihi paksus oli $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Mo kiht sadestati kasutades raadiolainetel põhinevat vaakumpihustus meetodit.

2.1.2 Sadestusparameetrid CuSbSe₂ sadestamiseks

CuSbSe₂ kilede koostist varieeriti erinevate protsessiparameetrite muutmisel, et jälgida kuidas mõjutasid need parameetrid valmistatavaid kilesid. Kõikide kilede sadestamisel hoiti mõned protsessiparameetrid konstantsetena (Tabel 2.1). Muudetavaks parameetriks oli märklaudade puhul kasutatud seadme võimsus, et saada erineva elementkoostisega kilesid. Joonisel 2.2 on näidatud töös kasutatud Mo, Sb₂Se₃ ja Cu₂Se märklaudad.

Tabel 2.1 Konstantsed protsessiparameetrid

Kasutatud materjalid	Rõhk	Temperatuur	Sadestamisel kasutatud inertgaas	Aluse kaugus märklaust	Aeg
Cu ₂ Se Sb ₂ Se ₃	5 mTorr	380°C	Argoon	12 cm	90 min

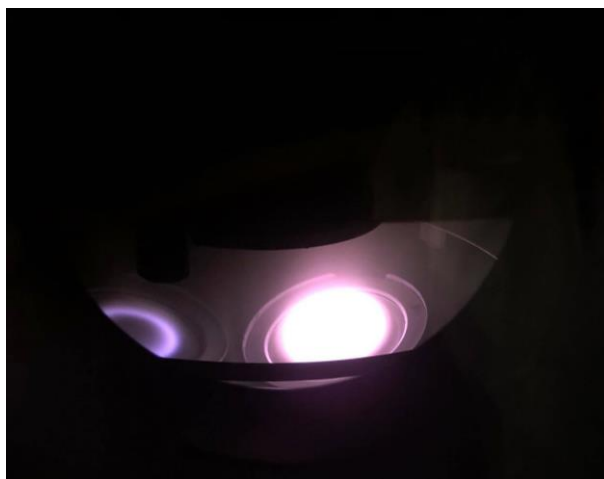


Joonis 2.2 Töös kasutatud ülipuhtad Mo, Sb₂Se₃ ja Cu₂Se märklaudad

Vaakumpihustamise käigus kasutati nii raadiolainetel (RF) kui ka alalisvoolul (DC) põhinevat pihustust. Sb₂Se₃ puhul kasutati RF-pihustust, sest antud materjali jaoks peaks kasutama liiga kõrget pinget, ning seega on mõistlikum kasutada RF-pihustust. Lisaks sellele sai antud seadmes kasutada korrara vaid ühe märklauda puhul alalisvoolul põhinevat pihustust. Inertgaasina kasutati töös argooni, argooni plasma on lillaka kiirgusega, mida võib näha ka joonisel 2.3. Tabelis 2.2 on toodud käesolevas töös Sb₂Se₃ ja Cu₂Se märklaudadele rakendatud võimsused.

Tabel 2.2 Protsessis kasutatud seadme võimsused kahe erineva märklauda jaoks

Objekti nimetus	Sb ₂ Se ₃ , RF võimsus (W)	Cu ₂ Se, DC võimsus (W)
S27	108	44,4
S28	120	42,0
S29	96	45,6
S30	120	36,0
S31	120	39,6



Joonis 2.3 Plasma tekkimine absorberkihi sadestamise käigus (argooniplasma on lillaka värvusega)

CuSbSe_2 saamiseks saab varieerida Cu_2Se ning Sb_2Se_3 koostist vaid teatud ulatuses, et tekkiv kile oleks ühefaasiline ehk ei tekiks muid lisafaase. $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ faasidiagrammi järgi [17] peab temperatuur olema vähemalt üle $200\text{ }^\circ\text{C}$ ning alla $552\text{ }^\circ\text{C}$. Kõrvalekalle stöhiomeetriast võib kõikuda maksimaalselt 0,5 at%. Peamised parameetrid, mida antud uurimistöös kasutataval magnetronpihustus seadmel töö käigus muudeti on seotud pihustamisvõimsusega. Üldjuhul, mida kõrgem on Sb_2Se_3 märklaua puhul kasutatav võimsus, seda kõrgem on ka kiles antimoni sisaldus. Vase sisaldust mõjutab Cu_2Se märklaua kasutatav võimsus ning kuna mõlemad märklauad koosnevad ka seleenist, siis seleeni suhet teiste elementidega mõjutavad mõlema märklaua võimsused, kuid antud juhul peamiselt Sb_2Se_3 märklaud.



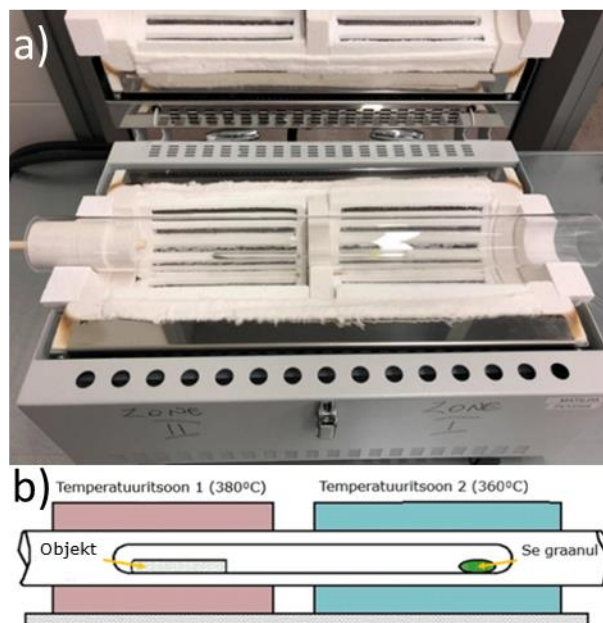
Joonis 2.4 Alusele sadestatud kiled, vasakul on alusel vaid Mo kile ning paremal koos CuSbSe_2 absorbermaterjaliga (Mo puhul on kile väga peegelduv, CuSbSe_2 puhul tuhmim)

2.2 Järellõõmutus Se aururõhus

Järellõõmutust tehakse seleeni aururõhus, et parandada CuSbSe_2 kristallstruktuuri ning kilede morfoloogiat. Lõikasime igast sadestuskatse objektis ($10 \times 10\text{ cm}$) väiksemad ribad

(0.7 x 5 cm) ning viisime termotöötuse läbi iga katsega. Järellõõmutus viidi läbi kahe-temperatuuri-tsooniga toruahjus (Carbolite Gero HZS-2G, joonis 2.5a), kuhu sisestati vakumeeritud kvartsampull, mille ühes otsas on katseobjekt (kile) ning teises otsas üks ülipuhas seleeni graanul.

Seleeni poolises otsas oli temperatuur 360 °C ($p_{Se} = 1$ torr) ning teisepool, kus asus katsekeha oli temperatuur 380 °C. Protsessiaeg oli 20 minutit ning termotöötust viidi läbi kõikide katseobjektidega. Joonisel 2.5b on kujutatud skemaatiliselt seleniseerimise tööprotsess.



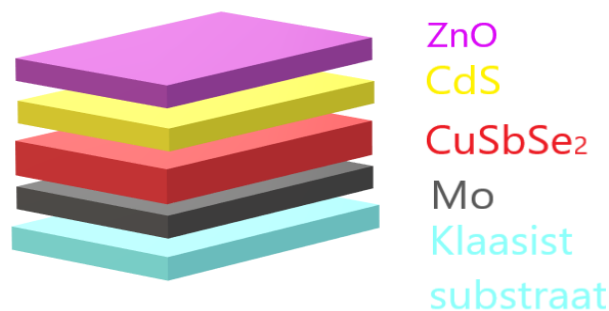
Joonis 2.5 a) Töös kasutatud kaheosaline toruahi ning 2.5 b) vastava ahju tööprotsessi skeem

2.3 CuSbSe₂ päikesepatarei valmistamine

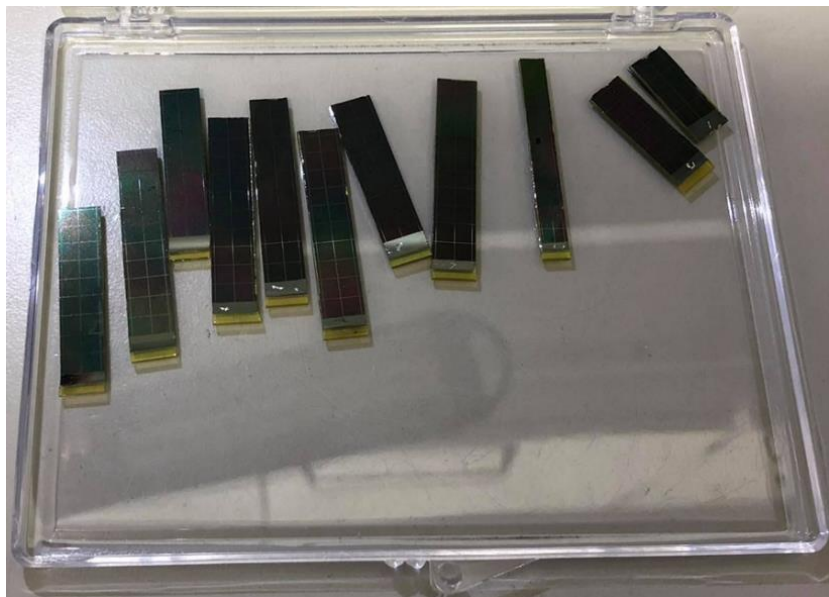
Käesolevas töös kasutati värskelt sadestatud CuSbSe₂ kilesid absorberkihina õhukesekilelises päikesepatarei struktuuris (skemaatiline struktuur joonisel 2.6). Esialgset päikesepatarei väljundparameetrite mõõtmised ei näidanud tulemust. Seega tehti kõigile CuSbSe₂ kiledele peale sadestust järellõõmutus seleeni aururõhus, et parandada struktuuri ja pinnaomadusi. Peale termotöötust kasutati lisafaaside eemaldamiseks kilede pinnalt aluselist 10% kaaliumtsüaniidi (KCN) vesilahust. KCN-töötlus on algselt välja töötatud CIGSSe õhukeste kilede jaoks ja seda kasutatakse Cu-rikaste faaside, näiteks Cu₂(S,Se) selektiivseks eemaldamiseks, mis teadaolevalt põhjustab PV seadistes šunte [31].

Peale keemilist söövitust sadestati *p*-tüüpi absorberkihile *n*-tüüpi juhtivusega CdS puhverkiht keemilise vanni meetodil. Cd-allikana kasutati 0.01M Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, S-allikana 1M tiokarbamiidi (SC(NH₂)₂), ja vannilahuse pH-d reguleeriti NH₄OH vesilahusega.

Sadestusprotsess viidi läbi 60 °C juures 10 minuti jooksul. Puhverkihi paksus oli ~50 nm. Puhverkihi sadestamisele järgnes *i*-ZnO/ZnO:Al aknakihi sadestamine RF-magnetronpihustus meetodil. *i*-ZnO on kõrge takistusega kiht, mille ülesanne on takistada šuntide (alternatiivsete vooluteede elektri ahelas) teket pealmise ja tagumise kontakti vahel. Alumiiniumiga legeeritakse aknakihti juhtivuse parandamiseks. Viimase etapina skraibeeriti valminud päikesepatareile mehaanilisi vahendeid kasutades peale jooned, mis jaotavad päikesepatarei aktiivse ala väiksemateks osadeks (Joonis 2.7). Seda tehakse, et vähendada takistust ning fotovoolu kadu [32].



Joonis 2.6 Uurimistöös valmistatud päikesepatarei struktuur



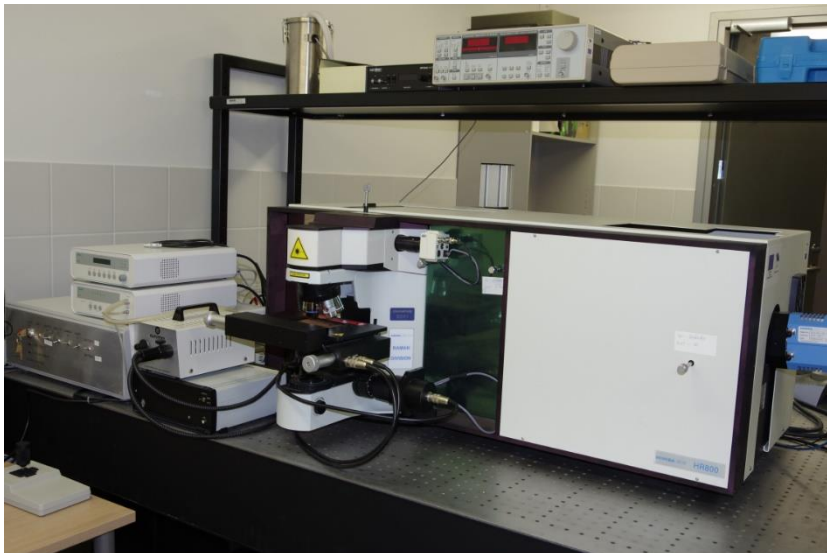
Joonis 2.7 Töös valmistatud miniatuursed päikesepatareid (näha on ka skraibeerimisjooned)

2.4 Töös kasutatud karakteriseerimismeetodid

Töös kasutatust leidnud karakteriseerimismeetodid on Raman spektroskoopia, energiadispersiivne röntgenspektroskoopia ning skaneeriv elektronmikroskoopia.

2.4.1 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopias leiab aset Ramani efekt, mida kasutatakse materjalide analüüsiks. Ramani efekt on valguse mitteelastne hajumine valguse ning aine molekulide võnkumiste või kristallvõrede võnkumiste moodide omavahelise mõju tõttu. Põhimõte seisneb selles, et valguse mitteelastse hajumise korral muutub valguskiire lainepikkus ning energia [33]. Ramani spektril registreeritakse hajunud valguskiire intensiivsus Ramani nihke ning intensiivsuse skaalal. Ramani nihe on esialgse kiirguse ning hajunud kiirguse sageduste vahe. Igal ainel ning materjalil on oma unikaalne Raman spekter ning võimalik on uurida aineid gaasilises, vedelas ning tahkes olekus. Raman spektroskoopia võimaldab identifitseerida aineid, hinnata ainete kristallilisust, määrata kristallstruktuuri, faasikoostist ning võnkemoode [34]. Uurimistöös kasutati TalTechi optoelektronsete materjalide teaduslaboris olevat Raman spektromeeterit HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800 (Joonis 2.8). Kilede ergastamiseks kasutati laserit lainepikkusega 532 nm.



Joonis 2.8 Uurimistöös kasutatud Raman spektromeeter HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800 [33]

2.4.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

Skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM) kasutatakse erinevate objektide uurimiseks. Need võivad olla metallid, keraamilised, pooljuhid, polümeerid ning ka bioloogilised objektid. SEMi põhimõte seisneb selles, et elektroniirega skaneeritakse uuritava objekti pinda ning seejärel saadud skaneering visualiseeritakse. SEM kujutis saadakse tänu induktioonipoolidele, mille abil skaneeritakse fokuseeritud elektroniirt üle objekti pinna ning saadakse ekraanile kujutis mis vastab üks-ühele skaneeritud objektiga [35]. Põhimõtteliselt saab SEM-ile lisada erinevaid detektoreid, mille abil on võimalik saada igasugust erinevat informatsiooni. Näiteks TalTechis kasutataval HR-SEM-il Zeiss Merlin on

tagasipeegeldunud elektronide (ingl BSE – *back-scattered electrons*) detektor ning sekundaarsete elektronide (SE) detektor (joonis 2.9). BSE-detektorit kasutatakse objekti faasikoostise määramiseks. SE-detektorit kasutatakse objekti pinnakujutise ehk topograafia uurimiseks. SE annab parema sügavusresolutsiooni, mis tähendab täpsemat pinna kujutist, BSE eesmärk on tuua välja erinevused koostises. Uurimistöös kasutatud SEM pildid on tehtud TalTechi optoelektronsete materjalide teaduslabori vanemteaduri Dr. Olga Volobujeva poolt.



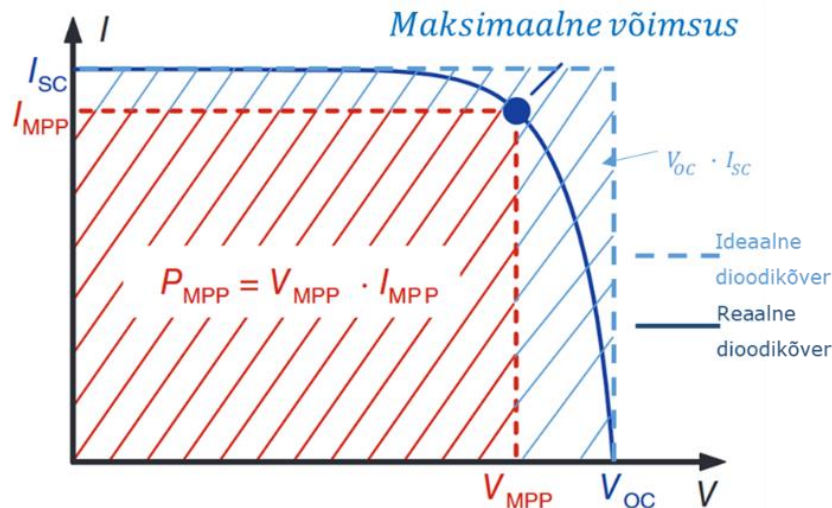
Joonis 2.9 Uurimistöös kasutatav skaneeriv elektronmikroskoop Zeiss Merlin [35]

2.4.3 Energiadispersiivne röntgenspektromeetria (EDX)

Energiadispersiivne röntgenspektromeetria on osa SEM-ist. Pinnale langenud elektronikiire elektronid ergastavad aatomite sisekihi elektrone, mis relaksatsiooni käigus kiirgavad röntgenkiirgust. Igal elemendil on iseloomulik signaal, sest erinevad aatomid kiirgavad erineva energiaga röntgenkvante. Võimaldab määrata elemente alates berülliumist kuni uraanini ning ühtlasi on võimalik määrata nende kontsentratsiooni [35]. Uurimistöös sadestatud kilede koostise määramisel on kasutatud Bruker EDX-XFlash6/30 detektorit (mõõteviga on 0.5 at %). Koostise analüüsid on teostatud TalTechi optoelektronsete materjalide teaduslabori vanemteaduri Dr. Olga Volobujeva poolt.

2.4.4 Päikesepatarei voolu-pinge karakteristikute mõõtmine

Päikesepatarei kvaliteedi kontrollimiseks mõõtsime ära voolu-pinge karakteristikud ehk IV-kõverad (Joonis 2.10).



Joonis 2.10 IV-kõverat seletav graafik [36]

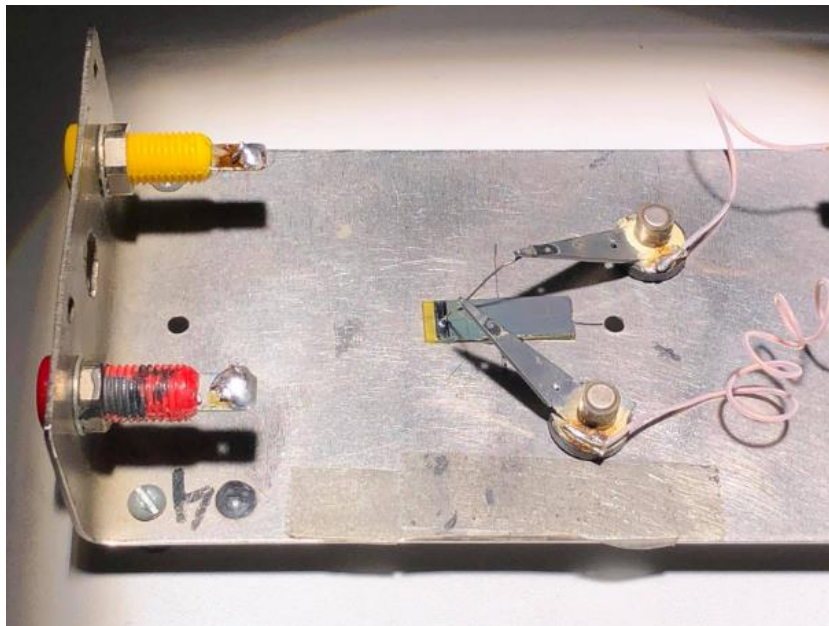
IV-kõveralt saame välja lugeda päikesepatarei olulisimad väljundparameetrid. Antud parameetrid on otseselt seotud just päikesepatarei funktsioneerimisega aktiivses töötamise olukorras. Olulisimad parameetrid on: avatud ahela pinge (V_{oc}), lühisvool (I_{sc}), efektiivsus ning täituvusaste (ingl *FF* – *fill factor*). Avatud ahela pinge puhul ei ole patarei kontaktidele rakendatud koormust ning voolutugevus läbi struktuuri on null. Lühisvoolu puhul on päikesepatareile ühendatud nulltakistusega koormus ja pinge kontaktidel on võrdne nulliga. V_{oc} ning I_{sc} abil saame teada maksimaalse pinget ning voolutugevust, mida antud patareist on võimalik saada. Täituvusaste annab informatsiooni reaalse päikesepatarei tekkiva võimsuse kao kohta. Efektiivsus on maksimaalse genereeritava võimsuse ning peale langeva valguse võimsuse suhe [37].

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}, \quad (2.1)$$

- kus V_{oc} - avatud ahela pinge (V);
 I_{sc} - lühisvool (A);
 FF - täituvusaste (%);
 η - efektiivsus (%);
 P_i - peale langeva valguse võimsus (100 mW/cm^2)

Antud töös mõõdeti voolu-pinge karakteristikuid arvutiga juhitud bipolaarse toiteallika Keithley 2400 abil. Toiteallika juhtimine toimus arvutiprogrammi IVCurve abil. Lisaks

kasutasime päikesekiirguse simulaatorit Newport Class AAA, mille valgusvõimsus kasutataval alusel on 100 mW/cm^2 ning ühildub spektraalselt AM1.5G kiirgusega. Joonisel 2.11 on toodud IV mõõtmise alus koos mõõtesondidega.



Joonis 2.11 Päikesepatarei väljundparameetrite mõõtmine. Üks mõõtesond on Mo kihi peal ning teine on aknakihi peal. Mõlemate mõõtesondide otsad on hõbepastaga koos, et parandada juhtivust

2.4.5 Spektraaltundlikuse mõõtmine

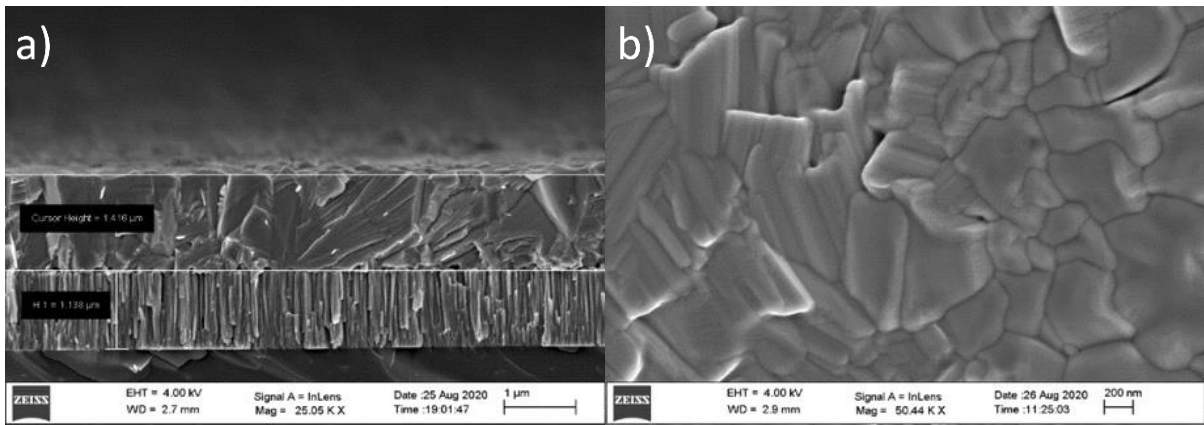
Spektraaltundlikuse mõõtmist kasutatakse enamasti päikesepatareide erineva lainepikkusega kiirgustundlikuse iseloomustamiseks. Käesoleval töös viidi mõõtmised läbi spektripiirkonnas 350-1300 nm, kasutades arvuti abil juhitavat monokromaatorit SPM-2, mille fokaalkaugus oli 40 cm. Tekkinud fotovool tuvastati 0 V eelpingel toatemperatuuril, kasutades 250 W halogeenlampi. Spektraaltundlikuse mõõtmise abil on võimalik määrata ka absorbermaterjali keelutsooni. Mõõtmised aitas teostada TalTechi optoelektronsete materjalide teaduslabori teadur Dr. Mati Danilson.

3 TULEMUSED

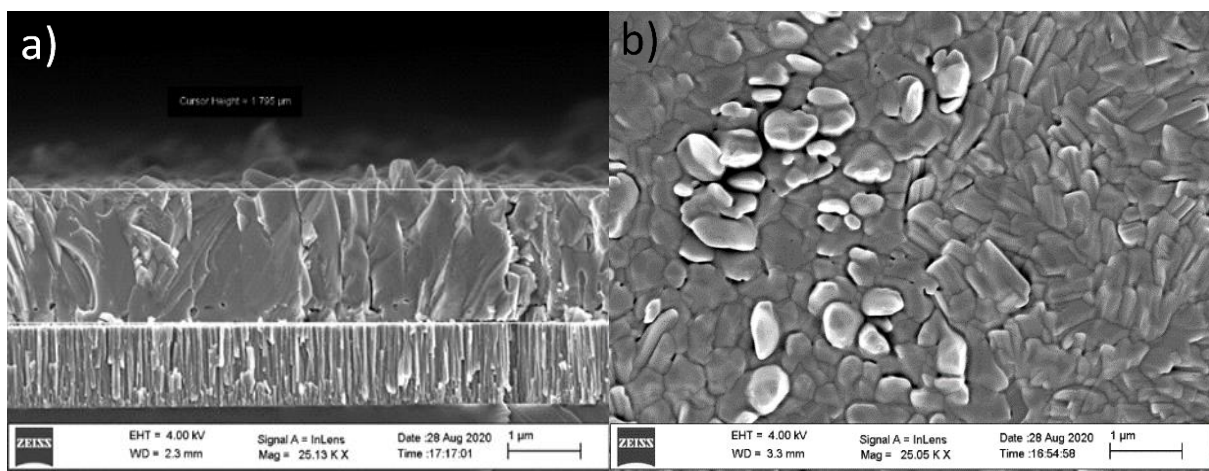
3.1 Magnetronpihustatud CuSbSe₂ kilede omadused

3.1.1 CuSbSe₂ kilede morfoloogia- SEM

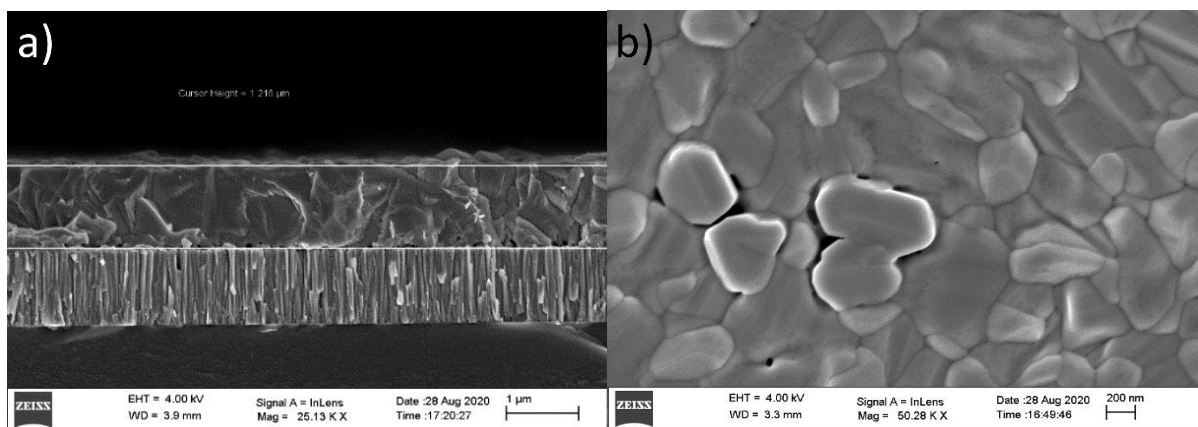
Kilede morfoloogiat analüüsiti skaneeriva elektronmikroskoobiga Zeiss Merlin. Morfoloogia järgi on võimalik hinnata sadestatud kilede kvaliteeti, kas kiles esineb auke, missugused on kiledes esinevad kristallid ning üldine pind. Joonistel 3.1-3.5 on toodud SEM pildid erinevate koostistega CuSbSe₂ sadestatud kilede ristlõiked ja pinnamorfoloogia. SEM ristlõike piltidelt hinnati sadestatud Mo-kontaktkihi paksuseks umbes 1 µm. Absorberkihtide paksused varieerusid 1,2-st kuni 1,8 µm-ni. SEM piltidelt on näha, et kõik sadestatud kiled on ühtlase paksusega ja aukudevabad. Kilede S28 ja S30 pinnal on näha heledamaid kristalle.



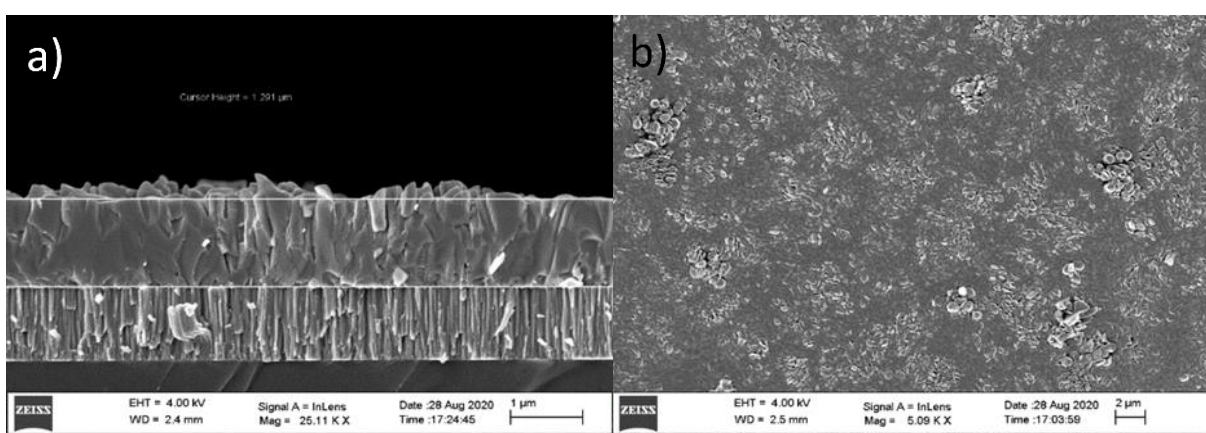
Joonis 3.1 a) SEM pilt S27 kile ristlõikest ja 3.1 b) SEM pilt S27 kile pinnast



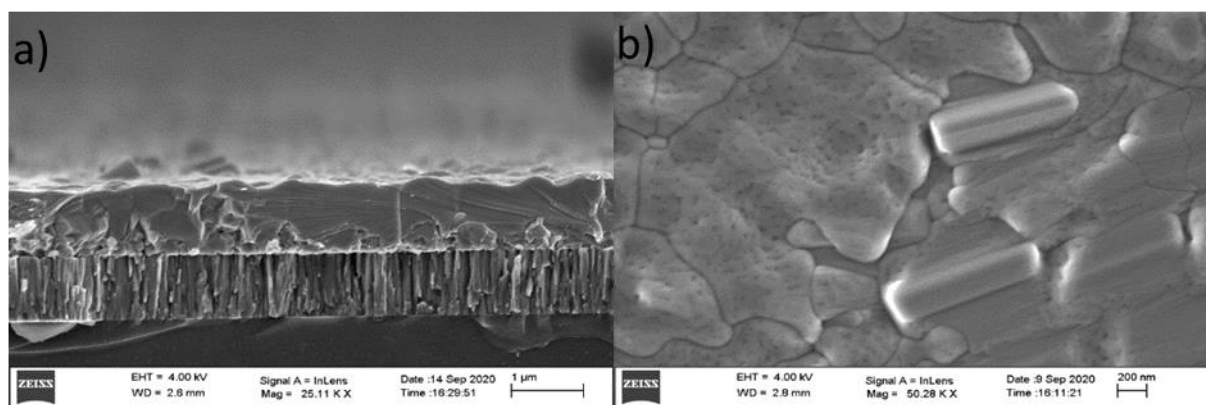
Joonis 3.2 a) SEM pilt S28 kile ristlõikest ja 3.2 b) SEM pilt S28 kile pinnast



Joonis 3.3 a) SEM pilt S29 kile ristlõikest ja 3.3 b) SEM pilt S29 kile pinnast



Joonis 3.4 a) SEM pilt S30 kile ristlõikest ja 3.4 b) SEM pilt S30 kile pinnast



Joonis 3.5 a) SEM pilt S31 kile ristlõikest ja 3.5 b) SEM pilt S31 kile pinnast

3.1.2 Elementkoostise analüüs- EDX

Tabelis 3.1 on toodud antud uurimistöös sadestatud CuSbSe_2 kilede elementkoostised. Elementkoostise määramiseks kasutati EDX analüüsi, et teada saada, missugune on seos sadestusparameetrite (sadestusvõimsused) ja saadud kilede lõppkoostise vahel.

Tabel 3.1 EDX analüüsil määratud CuSbSe₂ kilede elementkoostised ja arvutatud kõrvalekalde molekulaarsusest (Δm) ning stöhhiomeetriast (Δs)

Objekti nimi	Cu, at%	Sb, at%	Se, at%	Δm	Δs
S27	25.2	27.3	47.6	-0.08	-0.11
S28	18.8	31.0	50.3	-0.39	-0.10
S29	27.6	25.1	47.4	0.10	-0.08
S30	18.5	31.1	50.4	-0.41	-0.10
S31	25.9	25.7	48.4	0.01	-0.06

Analoogselt CuInSe₂, saab koostist väljendada kahe parameetriga, mitte-molekulaarsus ja mitte- stöhhiomeetria, mis on varasemalt Groeninki ja Janse [38] poolt defineeritud kui Δm ja Δs . Need parameetrid määravad kõrvalekalde molekulaarsusest ja kõrvalekalde stöhhiomeetriast vastavalt:

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[Sb]} - 1, \quad (3.1)$$

$$\Delta s = \frac{2[Se]}{[Cu]+3[Sb]} - 1 \quad (3.2)$$

Nende parameetrite erinevus nullist viitab järgnevale:

1. $\Delta m > 0$, materjal on Cu-rikas, tõenäoliselt sisaldab Cu_{2-x}Se faasi;
2. $\Delta m < 0$, materjal on Sb-rikas, tõenäoliselt sisaldab Sb₂Se₃ faasi;
3. $\Delta s > 0$, materjal on Se- rikas;
4. $\Delta s < 0$, materjal on Se-vaene.

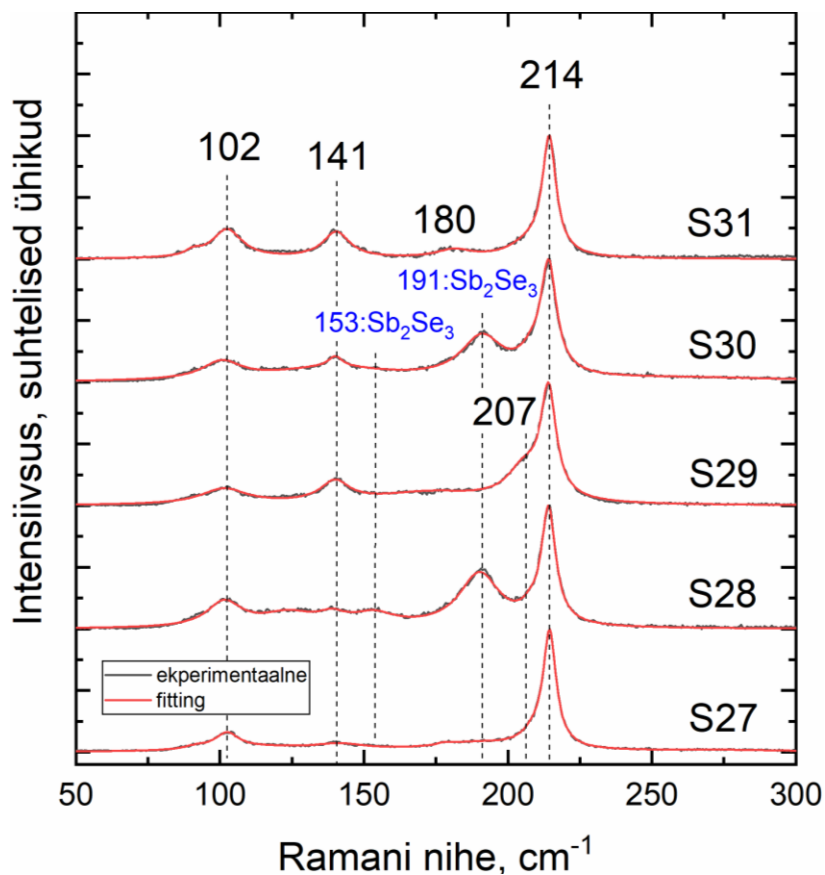
Tabeli 3.1 andmete põhjal võib näha, et S27, S28 ja S30 on Sb-rikkad kiled ($\Delta m < 0$) ning S29 on Cu-rikas kile ($\Delta m > 0$). Objekt S31 on peaaegu stöhhiomeetrilise koostisega ($\Delta m \approx 0$). Kõik kiled on peale sadestamist Se-vaesed ($\Delta s < 0$).

3.1.3 Faasikoostise analüüs- Raman

Vaakumpihustuses sadestatud CuSbSe₂ kilede faasikoostise analüüsiks kasutati Raman spektroskoopiat, et teada, kas kiled on ühefaasilised.

Joonisel 3.6 on toodud Raman spektrid erineva koostisega sadestatud kiledele. Kõikide kilede Raman spektritel on kõige intensiivsem piik 214 cm⁻¹ juures, mis on karakterne CuSbSe₂ faasile. Lisaks kuuluvad CuSbSe₂ faasile vähem intensiivsed piigid asukohaga 102 cm⁻¹, 141 cm⁻¹ ja 207 cm⁻¹ [14]. Kirjanduse allika järgi ei pea asuma Raman piigid täpselt samadel kohtadel, piisab ligilähedasest asukohast, et veenduda, et tegu on ühendiga

CuSbSe₂. Põhjus seisneb selles, et kolmikühendi stöhhiomeetria võib veidi kõikuda, mis mõjutab ka Raman spektromeetria analüüsi.

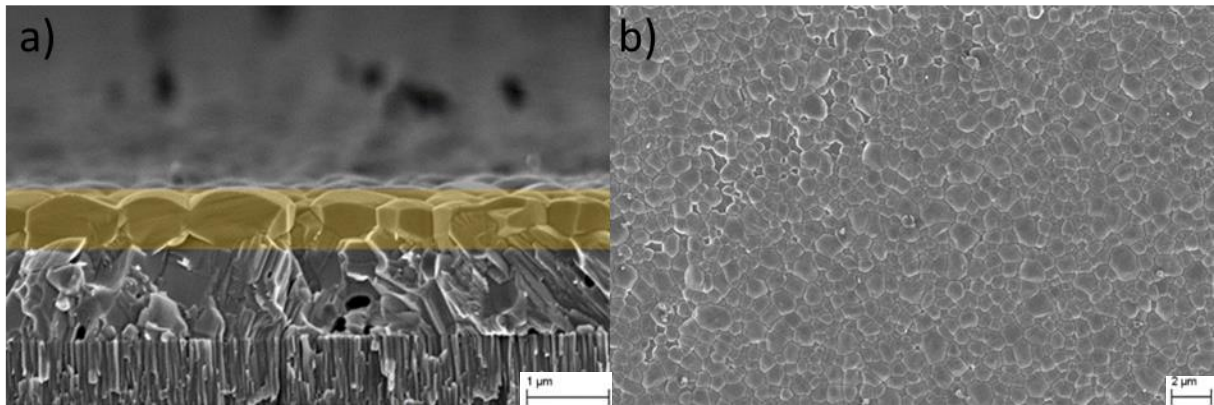


Joonis 3.6 Erineva koostisega sadestatud CuSbSe₂ kilede Raman spektrid

Kilede S28 ja S30 Raman spektritel on näha, et kolmikfaasi kõrval eksisteerib ka lisafaas piigi asukohtadega 153 ja 191 cm⁻¹, mis kuuluvad kirjanduse andmetel Sb₂Se₃ faasile [39].

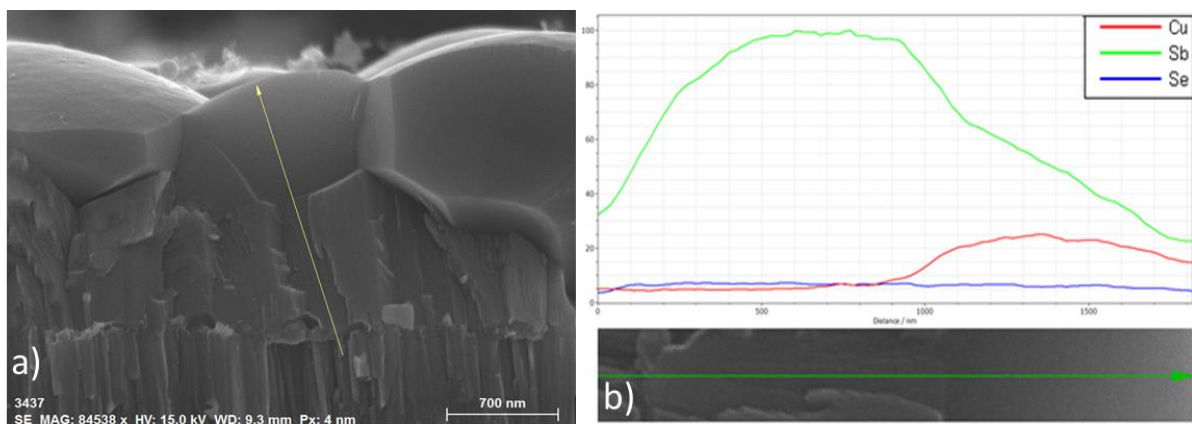
3.2 Termotöötamise mõju CuSbSe₂ kilede morfoloogiale ja faasi koostisele

CuSbSe₂ kilede element- ja faasikoostise ning kristallstruktuuri ja morfoloogia parandamiseks teostati kõigile objektidele järellõõmutus seleeni aururõhus (360 °C vastab $p_{Se}=1$ Torr) temperatuuril 380 °C ning protsessiaeg oli 20 minutit.

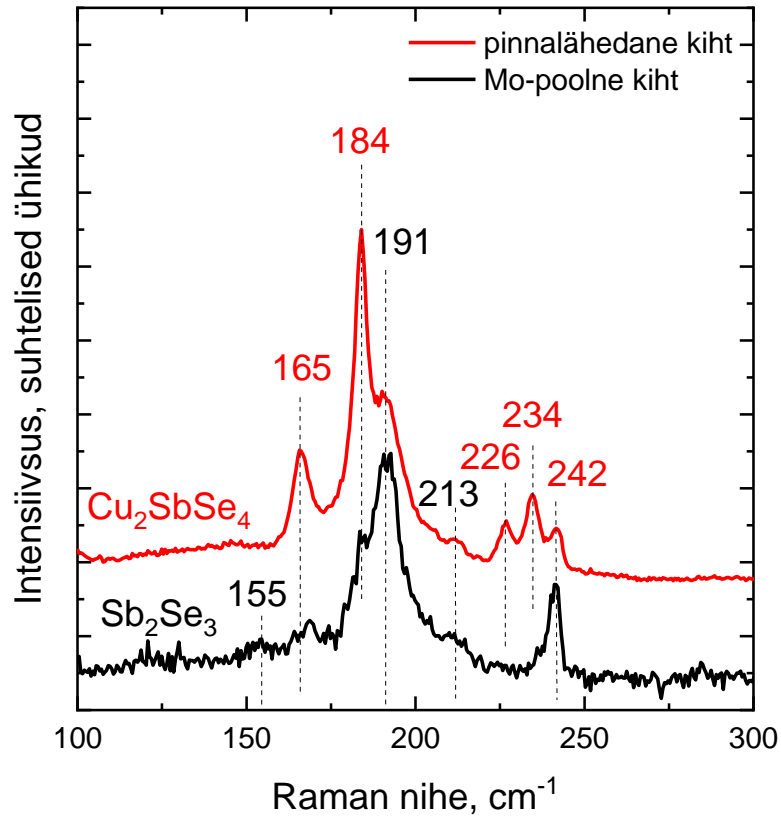


Joonis 3.7 a) SEM ristlõike pilt kilest peale termotöötlust, kus kollasega on märgitud uus tundmatu kahekihiline struktuur ja 3.7 b) pinnapilt

SEM analüüs näitas, et peale termotöötlust oli kõikidel kiledel tekkinud uus kahekihiline struktuur. Joonisel 3.7a ja 3.7b on toodud SEM pildid termotööteldud kile ristlõikest ja pinnast. Kile ristlõikele tehti EDX profiilanalüüs (joonis 3.8a ja 3.8b). Leiti, et tagumise kontakti poolt on kile koostis Sb-rikas ja Cu kontsentratsioon väga madal, samal ajal pinnalähedal Cu sisaldus kasvas ja Sb-sisaldus vähenes. Mõlema kihi faasikoostise määramiseks kasutati Raman spektroskoopiat ja määrati kile ristlõikelt mõlema kihi faasikoostised.



Joonis 3.8 a) SEM pilt termotööteldud kile ristlõikest, millel on noolega näidatud EDX analüüsi skaneerimise suund ja 3.8 b) elementide jaotus mööda skaneeritud kile ristlõiget

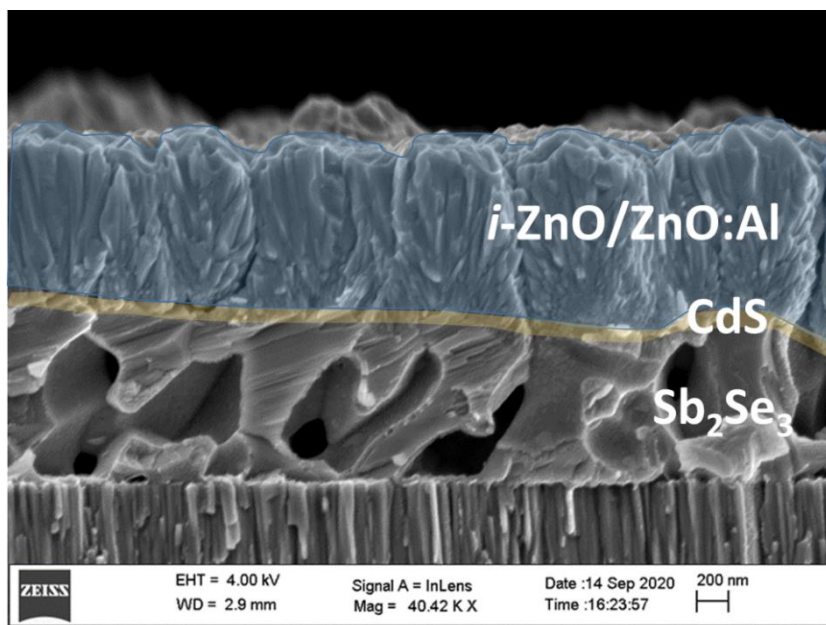


Joonis 3.9 Raman spektrid seleniseeritud kile ristlõikelt

Joonisel 3.9 on toodud Raman spektrid, mis on mõõdetud seleniseeritud kile ristlõikelt. Tagumise kontakti e. Mo-poolse kihi Raman spekter on iseloomulik Sb_2Se_3 faasile, mille karakterised piigid asuvad 155, 185, 191 ja 213 cm^{-1} [40]. Absorberkihi pinnapoolse kihi Raman spekter vastab Cu-rikkale Cu_3SbSe_4 faasile (famateniit), mille karakterised piigid asuvad 165, 184, 226, 234 ja 242 cm^{-1} [41].

3.3 Töös valmistatud päikesepatareide karakteristikud

Joonisel 3.10 on toodud SEM pilt valmistatud päikesepatarei ristlõikest. Nagu joonisel näha, peale KCN söövitust eemaldati Cu-rikas Cu_3SbSe_4 faas ning absorberkihina jäi alles ainult Sb_2Se_3 faas. Seega tabelis 3.2 toodud väljundparameetrid iseloomustavad päikesepatareisid struktuuriga: Mo/ Sb_2Se_3 /CdS/i-ZnO/ZnO:Al. Tänapäevaks on sarnase struktuuriga päikesepatareide kasuteguriks saavutatud 9.2% kasutades absorberkihi valmistamiseks lähidistants- sublimatsioonimeetodit (ingl *close-space sublimation-CSS*) [42].

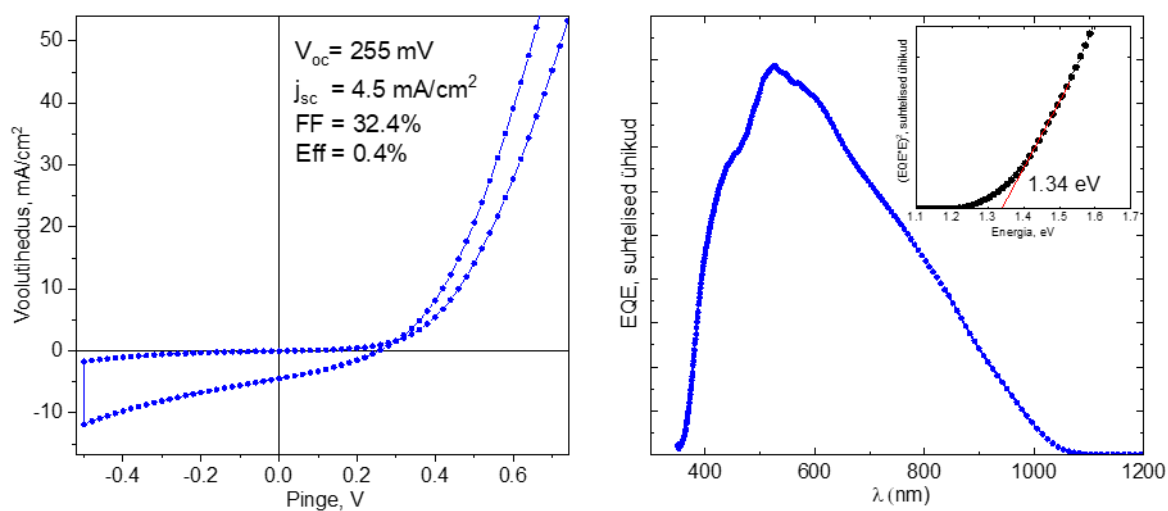


Joonis 3.10 SEM pilt valmistatud päikesepatarei ristlõikest

Tabel 3.2 Töös valmistatud päikesepatareide väljundparameetrid

Objekti nimi	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	Eff., %
S27	192	2,1	29,7	0,08
S28	255	4,5	32,4	0,40
S29	164	2,9	30,7	0,14
S30	154	1,8	29,0	0,05
S31	119	2,1	28,7	0,07

Joonisel 3.11 on toodud parima kasuteguriga päikesepatarei IV kõver ja vastav spektraaltundlikuse kõver. Parima kasuteguriga 0,4% päikesepatarei väljundparameetrid olid järgmised: $V_{oc} = 255$ mV, $j_{sc} = 4,5$ mA/cm² ja $FF = 32,4\%$.



Joonis 3.11 Töös valmistatud päikesepatarei struktuuriga Mo/Sb₂Se₃/CdS/i-ZnO/ZnO:Al voolu-
pinge karakteristik ja vastav spektraaltundlikuse kõver

Päikeseplatari spektraalne tundlikkus näitab, kui suure tõenäosusega tekitab päikeseelemendis neeldunud footon ühe laengukandja fotogenereeritud voolu. Kõrge energia poolt on spekter piiratud CdS ja ZnO neeldumisega. Madalama energia pool on piiratud absorbermaterjali keelutsooni laiusega. Spektri parempoolse osa kuju on tingitud neeldumiskoefitsendi iseloomust. Põhjus on nimelt selles, et väiksema energiaga footonid neelduvad sügavamal absorbermaterjalis, kaugemal siirdekihist kui suurema energiaga footonid. Et anda oma panust voolule, peavad sügavamal neeldunud footonite poolt genereeritud laengud rändama pikema maa siirdeni. Seetõttu on neil ka suurem tõenäosus rekombineeruda. Spektraaltundlikuse mõõtmise abil on võimalik määrata ka absorbermaterjali keelutsooni. Joonisel 3.11 sisemisel graafikul on toodud $[E^* EQE)]^2$ vs E, mille lineaarsest osast on võimalik hinnata absorbermaterjali keelutsooni. Käesolevas töös määrati absorbermaterjali keelutsooniks 1,34 eV.

4 KOKKUVÕTE

Käesoleva uurimistöö ülesandeks oli valmistada CuSbSe_2 õhukesed kiled magnetronpihustuse meetodil varieerides tehnoloogilisi parameetreid ja rakendada sobivate omadustega kiled absorbermaterjalina päikeseplatari struktuuris. Võib öelda, et töös seatud eesmärgid said osaliselt täidetud. Kiledede koostist varieeriti rakendades erinevaid sadestusvõimsuseid. Ühefaasiline stöhhiomeetria-lähedase koostisega CuSbSe_2 kile saadi rakendades Sb_2Se_3 märklauale sadestusvõimsust 120 W (RF) ning Cu_2Se märklauale 39,6 W (DC). EDX ja Raman analüüside abil määrati, et teised värskelt sadestatud kiled olid Cu-rikkad või Sb-rikkad ning sisaldasid peamiselt lisafaasina Sb_2Se_3 .

Värskelt sadestatud CuSbSe_2 kilesid kasutati ka päikeseplatari struktuuris absorberkihina, aga esialgsed IV mõõtmised ei näidanud tulemust. Seejärel termotöödeldi kõiki kilesid seleeni aururõhus, et parandada kiledede element- ja faasikoostist ning morfoloogiat. Seleniseerimise käigus tekkis kõikidel kiledel kahekihiline struktuur. Raman ja EDX analüüsil määrati, et tegemist oli Cu_3SbSe_4 ja Sb_2Se_3 faasidega. Cu-rikka faasi eemaldamiseks kasutati KCN söövitust. Peale keemilist söövitust jäi vaid Sb_2Se_3 faas. Sellest hoolimata valmistati kõikidest seleniseeritud ja söövitatud kiledest päikeseplatariid struktuuriga $\text{Mo/Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}/i\text{-ZnO/ZnO:Al}$, millest parima kasutegur oli 0,4% ($V_{oc} = 256$ mV, $j_{sc} = 4,5$ mA/cm² ja $FF = 32,4\%$).

Uuritud materjalidel on kindlasti potentsiaali olla kasutuses absorberkihina päikeseplatariid struktuuris. Lisaks võib mainida, et tegemist on veel palju arendust nõudva suunaga. Kindel on, et CuSbSe_2 oma omadustelt sobib kasutamiseks absorberkihina, vähemalt laboritingimustes. Hetke seisuga, mil ei ole veel saavutatud piisavalt kõrgeid kasutegureid antud materjali puhul, ei ole teada ka kuidas konkreetne materjal võiks käituda pikaajalisel välitingimustele vastavas keskkonnas. Järeldusena võib öelda, et edasises uurimises peaks kindlasti pöörama tähelepanu kiledede järeltöötlusele.

SUMMARY

The aim of this research focuses on deposition of CuSbSe_2 thin films by magnetron sputtering method by varying deposition power and applying the deposited films with suitable properties as an absorbent material in the solar cell structure. It can be said that the goals set were partially met. The composition of the films was varied by applying different deposition power to the targets. A single-phase almost stoichiometrical CuSbSe_2 film was obtained by applying a deposition power of 120 W (RF) to the Sb_2Se_3 target and 39.6 W (DC) to the Cu_2Se target. EDX and Raman analyzes determined that the other freshly precipitated films were Cu-rich or Sb-rich and contained mainly Sb_2Se_3 as an additional phase.

Freshly deposited CuSbSe_2 films were also used as an absorber layer in the solar cell structure, but initial IV measurements did not show results. All films were then heat treated under selenium vapor pressure to improve the elemental and phase composition and morphology of the films. During the selenization, a two-layer structure was formed on all films. Raman and EDX analysis determined that these were Cu_3SbSe_4 and Sb_2Se_3 phases. KCN etching was used to remove the Cu-rich phase. After chemical etching, only the Sb_2Se_3 phase remained. Nevertheless, solar cells with the structure Mo / Sb_2Se_3 / CdS / *i*-ZnO / ZnO: Al were made from all selenized and etched films, with the best efficiency being 0.4% ($V_{oc} = 256$ mV, $j_{sc} = 4.5$ mA / cm² and $FF = 32.4\%$).

The studied materials certainly have the potential to be used as an absorber layer in the structure of a solar cell. In addition, it can be mentioned that this is a direction that still requires a lot of development. It is certain that CuSbSe_2 is suitable for use as an absorber layer, at least under laboratory conditions. At the moment when sufficiently high efficiencies have not yet been achieved for this material, it is also not known how a particular material could behave in a long-term outdoor environment. In conclusion, further research should definitely pay attention to the post-processing of the films.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] D. Jones, C. Moore, Renewables beat fossil fuels: A half-yearly analysis of Europe's electricity transition, (2020) 12. <https://ember-climate.org/wp-content/uploads/2020/07/2020-Europe-Half-Year-report.pdf>.
- [2] S. Rampino, F. Pattini, M. Bronzoni, M. Mazzer, M. Sidoli, G. Spaggiari, E. Gilioli, CuSbSe₂ thin film solar cells with ~4% conversion efficiency grown by low-temperature pulsed electron deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 185 (2018) 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.024>.
- [3] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 51), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 26 (2018) 3–12. <https://doi.org/10.1002/pip.2978>.
- [4] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 10 (2016) 583–586. <https://doi.org/10.1002/pssr.201600199>.
- [5] H. Yan, R. Xiao, Y. Pei, K. Yang, B. Li, Structural, electrical and optical characteristics of CuSbSe₂ films prepared by pulsed laser deposition and magnetron sputtering processes, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 644–651. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02570-9>.
- [6] E. Union, Environment : EU ban on hazardous substances in electrical and electronic products takes effect, *Environ. EU Ban Hazard. Subst. Electr. Electron. Prod. Tak. Eff.* (2006) 1–2. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-06-903_en.htm?locale=en.
- [7] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, M. Green, X. Hao, Over 9% Efficient Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Fabricated by Using Zn_{1-x}Cd_xS Buffer Layer, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1002/aenm.201600046>.
- [8] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, J. Tang, Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency, *Nat. Commun.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04634-6>.
- [9] B. Yang, L. Wang, J. Han, Y. Zhou, H. Song, S. Chen, J. Zhong, L. Lv, D. Niu, J. Tang, CuSbS₂ as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: A combined theoretical and experimental study, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3135–3143. <https://doi.org/10.1021/cm500516v>.
- [10] A.W. Welch, L.L. Baranowski, H. Peng, H. Hempel, R. Eichberger, T. Unold, S. Lany, C. Wolden, A. Zakutayev, Trade-Offs in Thin Film Solar Cells with Layered

- Chalcostibite Photovoltaic Absorbers, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201601935>.
- [11] A.J. Hurd, R.L. Kelley, R.G. Eggert, M.H. Lee, Energy-critical elements for sustainable development, *MRS Bull.* 37 (2012) 405–410. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.54>.
- [12] C. Wang, B. Yang, R. Ding, W. Chen, R. Kondrotas, Y. Zhao, S. Lu, Z. Li, J. Tang, Reactive close-spaced sublimation processed CuSbSe₂ thin films and their photovoltaic application, *APL Mater.* 6 (2018) 84801. <https://doi.org/10.1063/1.5028415>.
- [13] A.M. Ganose, C.N. Savory, D.O. Scanlon, Beyond methylammonium lead iodide: prospects for the emergent field of ns² containing solar absorbers, *Chem. Commun.* 53 (2017) 20–44. <https://doi.org/10.1039/c6cc06475b>.
- [14] D.J. Xue, B. Yang, Z.K. Yuan, G. Wang, X. Liu, Y. Zhou, L. Hu, D. Pan, S. Chen, J. Tang, CuSbSe₂ as a Potential Photovoltaic Absorber Material: Studies from Theory to Experiment, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501203>.
- [15] D. Zhang, J. Yang, Q. Jiang, L. Fu, Y. Xiao, Y. Luo, Z. Zhou, Ternary CuSbSe₂ chalcostibite: Facile synthesis, electronic-structure and thermoelectric performance enhancement, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 4188–4193. <https://doi.org/10.1039/c6ta00039h>.
- [16] T.A. Ostapyuk, Phase equilibria and properties of intermediate phases in the Cu(Ag)₂Se – Cd(Pb)Se – As(Sb)₂Se₃ and Cu₂Se – Ge(Sn)Se₂ – Sb₂Se₃ and related systems, PhD Thesis 2020 Ivan Franko Natl. Univ. Lviv. 44 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.
- [17] С.Н.П. Головей М. И., Ткаченко В. И., Риган М. Ю., Диаграмма состояния системы Cu₂Se – Sb₂Se₃ в области существования соединения CuSbSe₂, *Неорганические Материалы.* 26 (1990).
- [18] T. Guo, D. Wang, Y. Yang, X. Xiong, K. Li, G. Zeng, B. Li, M. Ghali, Preparation and characterization of CuSbSe₂ thin films deposited by pulsed laser deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 127 (2021) 105716. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105716>.
- [19] D. Colombara, L.M. Peter, K.D. Rogers, J.D. Painter, S. Roncallo, Formation of CuSbS₂ and CuSbSe₂ thin films via chalcogenisation of Sb-Cu metal precursors, in: *Thin Solid Films*, Elsevier, 2011: pp. 7438–7443. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.140>.
- [20] B. Yang, C. Wang, Z. Yuan, S. Chen, Y. He, H. Song, R. Ding, Y. Zhao, J. Tang, Hydrazine solution processed CuSbSe₂: Temperature dependent phase and crystal orientation evolution, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 168 (2017) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.030>.

- [21] F. Shi, Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering, in: Magnetron Sputtering [Working Title], 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80550>.
- [22] Angstrom Engineering Inc., Magnetron Sputtering: Overview, (n.d.). <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/>.
- [23] K. Takei, T. Maeda, T. Wada, Crystallographic and optical properties of CuSbS_2 and $\text{CuSb}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solution, in: Thin Solid Films, Elsevier, 2015: pp. 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.029>.
- [24] A.W. Welch, L.L. Baranowski, P. Zawadzki, C. Dehart, S. Johnston, S. Lany, C.A. Wolden, A. Zakutayev, Accelerated development of CuSbS_2 thin film photovoltaic device prototypes, (2016). <https://doi.org/10.1002/pip.2735>.
- [25] H. Rashid, K.S. Rahman, M.I. Hossain, A.A. Nasser, F.H. Alharbi, M. Akhtaruzzaman, N. Amin, Physical and electrical properties of molybdenum thin films grown by DC magnetron sputtering for photovoltaic application, Results Phys. 14 (2019) 102515. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102515>.
- [26] A. Pan, X. Zhu, Optoelectronic properties of semiconductor nanowires, in: Semicond. Nanowires, Elsevier, 2015: pp. 327–363. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-253-2.00012-8>.
- [27] M. Grossberg, Päikeselementide tehnoloogiad ja rakendused loeng, (2020) 39.
- [28] W. Fuhs, ZnO Window Layers for Solar Cells, Zinc Oxide — A Mater. Micro-Optoelectron. Appl. (2005) 197–209. https://doi.org/10.1007/1-4020-3475-x_17.
- [29] K. Ellmer, R. Wendt, R. Cebulla, ZnO/ZnO:Al window and contact layer for thin film solar cells: high rate deposition by simultaneous rf and dc magnetron sputtering, Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf. (1996) 851–854. <https://doi.org/10.1109/pvsc.1996.564269>.
- [30] Angstrom Engineering Inc., EvoVac Physical Vapor Deposition Platform, (n.d.). <https://angstromengineering.com/wp-content/uploads/evovac-angstrom-engineering-thermal-ebeam-evaporator-sputter-system-ion-deposition-pvd-single.jpg>.
- [31] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, Surface Characterization of Chemically Treated $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Thin Films Related content Preparation of Device-Quality $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Thin Films Deposited by Coevaporation with Composition Monitor, 1996.
- [32] P. Gečys, E. Markauskas, S. Nishiwaki, S. Buecheler, R. De Loor, A. Burn, V. Romano, G. Račiukaitis, CIGS thin-film solar module processing: Case of high-speed laser scribing, Sci. Rep. 7 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep40502>.
- [33] J. Krustok, Raman spektroskoopia, (2020).
- [34] I. Leito, Raman spektroskoopia, (n.d.). tera.chem.ut.ee/~ivo/ak2/raman.pdf.
- [35] M. Grossberg, Materjalide uurimismeetodid, loeng, (2020).
- [36] K. Mertens, Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice, 2014.

- [37] TalTech Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, Päikeseplatari volt-amper karakteristiku mõõtmise, (2019).
- [38] J.A. Groenink, P.H. Janse, A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie.* 110 (1978) 17–28. <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.110.1.017>.
- [39] N. Fleck, T.D.C. Hobson, C.N. Savory, J. Buckeridge, T.D. Veal, M.R. Correia, D.O. Scanlon, K. Durose, F.J. Ackel, Identifying Raman modes of Sb₂Se₃ and their symmetries using angle-resolved polarised Raman spectra †, (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ta01783c>.
- [40] J. Krustok, R. Kondrotas, R. Nedzinskas, K. Timmo, R. Kaupmees, V. Mikli, M. Grossberg, Identification of Excitons and Biexcitons in Sb₂Se₃ under High Photoluminescence Excitation Density, *Adv. Opt. Mater.* (2021). <https://doi.org/10.1002/adom.202100107>.
- [41] P. Martínez-Ortíz, S. Lugo-Loredo, J. Campos-Álvarez, Y. Peña-Méndez, J.A. Aguilar-Martínez, Growth and characterization of Cu₃SbSe₄ thin films through thermally diffusing Sb₂Se₃ – CuSe by chemical bath deposition (CBD), *Mater. Res. Bull.* 102 (2018) 418–423. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.049>.
- [42] Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R.E.I. Schropp, Y. Mai, 9.2%-Efficient Core-Shell Structured Antimony Selenide Nanorod Array Solar Cells, *Nat. Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6>.