



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## **PÄIKESEPATAREIDE KVANTEFEKTIIVSUS**

### **QUANTUM EFFICIENCY MEASUREMENT OF SOLAR CELL**

#### **BAKALAUREUSETÖÖ**

Üliõpilane: Moona Kilik

Üliõpilaskood 205871

Juhendaja: Mati Danilson, teadur

Tallinn 2023

# 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.

"05" juuni 2023. a

Autor: Moona Kilk

/ allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"05" juuni 2023. a

Juhendaja: Mati Danilson

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

"....." mai 2023. a

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Moona Kilk

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

PÄIKESEPATAREIDE KVANTEFEKTIIVSUS,

mille juhendaja on teadur Mati Danilson,

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.

---

Digiallkirjastatud

05.06.2023

---

<sup>1</sup> 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.

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Moona Kilk, 205871 EANB

Õppekava, peeriala: EANB16/17- Materjalitehnoloogia

Juhendaja(d): teadur, Mati Danilson, tel 6203210

**Lõputöö teema:**

(eesti keeles) *Päiksepatareide kvaantefektiivsus*

(inglise keeles) Quantum Efficiency Measurement of Solar Cell

**Lõputöö põhieesmärgid:**

1. Uurida kesteriitse struktuuriga  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbermaterjalist monoterakihilise päikesepatarei CdS puhverkihile tehtud järelkäsitluste mõju kvantefektiivsuse spektrile.
2. Kvantefektiivsuse spektri analüüsi tulemusel uurida erinevate järelkäsitluste mõju fotovoolu kogumisele ja kadudele päikesepatareides.

**Lõputöö etapid ja ajakava:**

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teooriaga tutvumine	02.2023
2.	Katsete läbiviimine	04.2023
3.	Katsetulemuste analüüsimine ja järelduste tegemine	05.2023
4.	Lõputöö valmis kirjutamine, viimiste ja esitamine	06.2023

**Töö keel:** eesti keel

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "02" juuni 2023. a

**Üliõpilane:** Moona Kilk "05" juuni 2023. a  
/allkirjastatud digitaalselt/

**Juhendaja:** Mati Danilson "05" juuni 2023. a  
/allkirjastatud digitaalselt/

**Programmijuht:** Tiia Plaamus "....." juuni 2023. a  
/allkirjastatud digitaalselt/

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
Lühendite ja tähiste loetelu .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1.KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	9
1.1 Päikeseenergia .....	9
1.2 P- ja n-tüüpi pooljuhi tsooniskeem .....	9
1.3 Pingestatud olekus päikeseplatari .....	10
1.4 Monoterakihilise päikeseplatari struktuur.....	11
1.5 Kvantefektiivsus .....	12
1.6 Kvantefektiivsuse mõõtmiseks kasutatav seade .....	17
1.7 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus .....	17
2.EKPERIMENTAALNE OSA .....	19
2.1 Töös kasutatud CZTS monoterakiht päikeseplatari .....	19
2.2 Kvantefektiivsuse mõõtmine .....	21
2.2.1 Väliste kvantefektiivsuse (EQE) mõõtmine .....	21
2.2.2 Sisemise kvantefektiivsuse (IQE) mõõtmine .....	22
3.TULEMUSED JA ANALÜÜS .....	24
3.1 Väline kvantefektiivsus .....	24
3.2 Sisemine kvantefektiivsus .....	31
KOKKUVÕTE .....	33
SUMMARY.....	35
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	37
LISAD .....	39

## EESSÕNA

Käesoleva bakalaureusetöö teema sõnastas Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori teadur Mati Danilson. Töö viidi läbi eelnevalt nimetatud laboris.

Autor soovib erilist tänu avaldada juhendajale, kes oli abivalmis ning igati toetav. Samuti soovib autor tänada kõiki teisi teaduslabori töötajaid juhendamise, selgituste ning abi eest töö teostamisel.

Bakalaureusetöö põhineb  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monoterakiht päikesepatarei CdS puhverkihile tehtud järelkäsitluste ning erinevate mõõtmisparameetrite mõju päikesepatarei kvantefektiivsusele.

Võtmesõnad: kvantefektiivsus, CdS puhverkiht, päikesepatarei, CZTS, bakalaureusetöö

## Lühendite ja tähiste loetelu

Ec – juhtivustsooni põhi

Ef – fermi nivoo

Ev – valentstsooni lagi

EQE – välimine kvantefektiivsus

IQE – sisemine kvantefektiivsus

Eg\* - efektiivne keelutsooni laius

QE – kvantefektiivsus

SR – spektraalne tundlikkus

IV – vool - pinge

# SISSEJUHATUS

Kasvutrendis olev rahvaarv maailmas toob kaasa suurema nõudluse erinevate ressursside järele. Soojuse ja elektri nõudluse kasvuga kasvab ka fossiilsete kütuste kaevandamine ning kasutamine. See on aga viimase sajandi jooksul kaasa toonud globaalse kliimasoojenemise, mis põhjustab äärmuslikke ilmastikutingimusi. Teadlased on läbi aastate teinud tööd, et leida fossiilsetele kütustele konkurentsivõimelisi keskkonnasäästvaid lahendusi energia saamiseks. Aina populaarsemaks muutuv lahendus on päikeseenergia, mis on kolmandal kohal, peale tuule- ja veenergia. [1]

Kuigi päikeseenergiast elektrienergia tootmisel kasutatakse ammendamatu loodusvara, siis päikeseenergia muundurite ehk päikeseplatade tootmisel ja eksploateerimisel kaasneb ka päikeseenergia saamisega keskkonnareostus.[2] Praegu on kõige rohkem kasutusel mono- ja polükristallilised räni baasil toodetud päikeseplatad ning nende elueaks on ligikaudu 30 aastat. Esimesed päikeseplatad on oma eluea juba ära elanud, kuid puuduvad tehnoloogiad nende taaskasutamiseks või ümbertöötlemiseks. Samuti on päikeseplatade jaoks vajalikud suured maa-alad päikeseplatade rajamiseks.[3]

Päikeseenergia elektrienergiaks muundamisel kasutatakse päikeseplatad, mis jagunevad esimese, teise ja kolmanda põlvkonna päikeseplatadeks. Hetkel on põhiliselt kasutusel esimese põlvkonna päikeseplatad, mis on toodetud kristalse räni baasil. Kuna esimese põlvkonna päikeseplatade tootmine on energia ja ressursikulukas ning platad ise on massiivsed ja jäigad, siis otsitakse ka nendele alternatiive.[4] Teise põlvkonna moodustavad õhukesekilelised tehnoloogiad, mis võimaldavad luua kergeid ja painduvaid päikeseplatad. Õhukesekileliste tehnoloogiate edasiarendusena kuuluvad kolmandasse põlvkonda uudsed materjalid, mis koosnevad mittetoksilistest ning maapinnas laialt levinud elementidest, nagu näiteks vask, tsink, tina ja väävel. Nendest koosneval kesteriidil on suur potentsiaal absorbermaterjalina.



# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

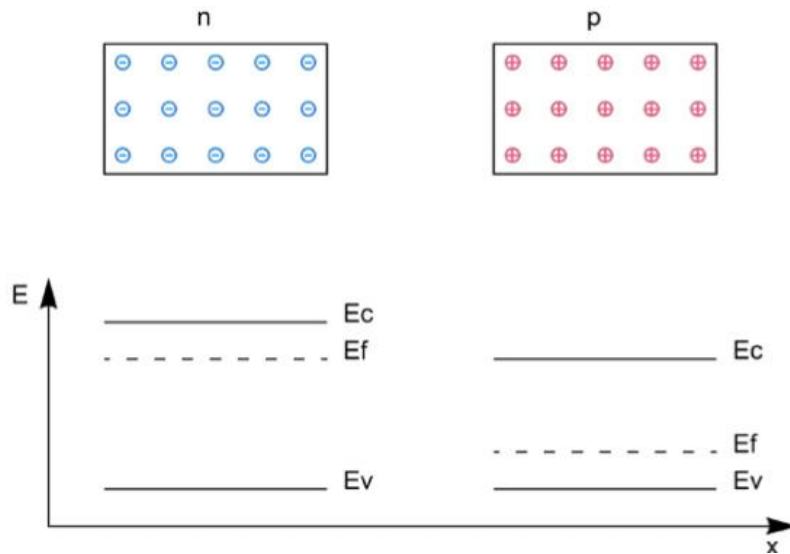
## 1.1 Päikeseenergia

Päikeseenergia on osa taastuvatest energiaallikatest ning mängib suurt rolli maailma energiavajaduste täitmisel.[1] Päikeseenergia on elektromagnetkiirgus, mida kasutatakse mitmesuguste tehnoloogiate abil soojuse ja elektri tootmiseks. See on oluline taastuvenergia allikas ja sõltuvalt päikeseenergia kogumise või muundamise viisist nimetatakse selle kasutamise tehnoloogiaid passiivse või aktiivse päikeseenergeetikana. Aktiivse päikeseenergia rakendamise lahendused hõlmavad päikeseplatade süsteemi ja/või kontsentreeritud päikesekiirguse kasutamist elektri- või soojusenergiaks muundamisel. Passiivsed päikeseenergia kasutamise lahendused hõlmavad näiteks ehitise asendi valikut päikese suhtes st. soodsa soojusmahtuvuse või valgust hajutavate omadustega materjalide valimist ja ruumide teadlikku kujundamist.[5]

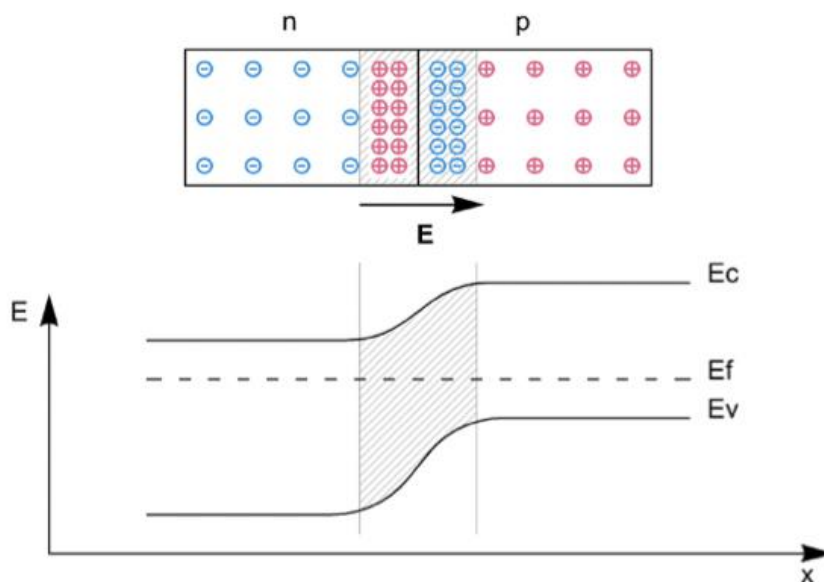
## 1.2 P- ja n-tüüpi pooljuhi tsooniskeem

P-n siirdega päikeseplatadei koosneb vähemalt ühest p-tüüpi ja ühest n-tüüpi pooljuhtist. N-tüüpi pooljuhis on ülekaalus elektronid ehk negatiivsed laengukandjad. Elektronide ülekaal luuakse doonoritüüpi defektidega legeerimisel. P-tüüpi pooljuhis on ülekaalus aga positiivsed laengukandjad ehk augud. Aukude ülekaal saavutatakse legeerimisel aktseptortüüpi defektidega. Vabade elektronide energia on suurem p-tüüpi pooljuhis ning aukude energia kasvab vastassuunaliselt. Elektronide energia kasvamise suund on näha joonisel 1.1.[6]

Kui n- ja p-tüüpi pooljuhid ühendada, tekib nende kokkupuute pinna ümber siirdeala. Siirdealal olevast laengukandjate kontsentratsioonide erinevusest tulenevalt difundeeruvad elektronid n-tüüpi pooljuhist paremale ning p-tüüpi pooljuhist difundeeruvad augud vasakule (joonis 1.2). Difusioonist tingitult jäävad siirde alale laetud doonor ja aktseptor defektid, mille vahel tekib elektriväli. Moodustunud elektriväli aga põhjustab laengukandjate vastassuunalise liikumise ehk triivi, mille tõttu saavad vähemuslaengukandja rollis olevad elektronid p-tüüpi pooljuhist ja augu n-tüüpi pooljuhist liikuda elektrivälja mõjul vastaspoolele. Tekkinud difusioon ja triiv on omavahel termilises tasakaalus. Kui nüüd p-n siirdel neelduvad päikese kiirgusest tulevad fotonid tekitavad need fotogeneratsiooni tulemusel vabu auke ja elektrone. Tekkinud vabad augud ja elektronid triivivad elektrivälja mõjul vastassuundadesse. [6]



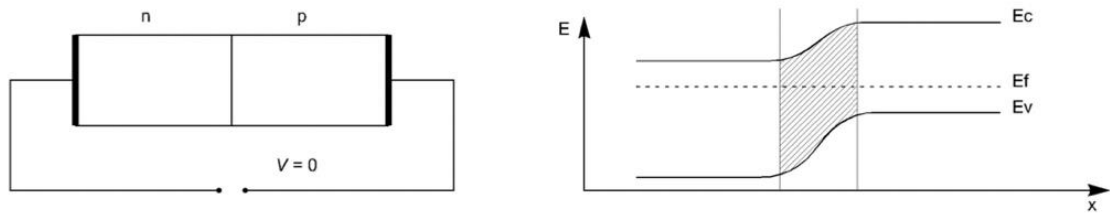
Joonis 1.1 Elektronide energia kasvamise graafik.[8]



Joonis 1.2 N-tüüpi ja p-tüüpi pooljuhtide ühendamisel tekkinud siirdeala. [7]

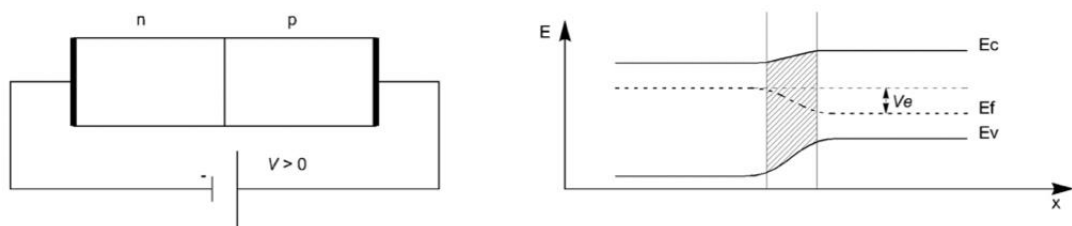
### 1.3 Pingestatud olekus päikesepatarei

Pingestamata olekus p- ja n-tüüpi pooljuhtide Fermi nivood tasakaalustuvad. Võrreldes n- ja p-tüüpi pooljuhti, siis p-tüüpi pooljuhis on valentstsooni lagi ja juhtivustsooni põhi kõrgema potentsiaaliga. Elektronide liikumise suund on eelistatult paremalt vasakule. Eelistus tuleneb siirdealale tekkinud barjäärist, mille tekitab p-tüüpi pooljuhi suur vaba elektroni energia ning n-tüüpi pooljuhi suur vaba augu energia (joonis 1.3.). [6]

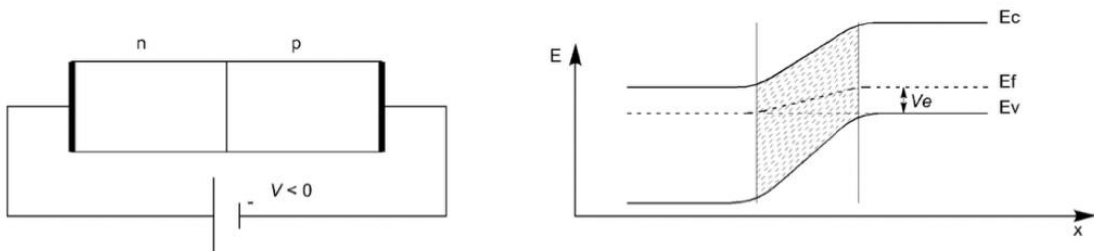


Joonis 1.3 p-n siire pingestamata olekus. [7]

Siirdeala laiuse ning takistava barjääri kõrguse vähendamiseks tuleks pn-siirdele rakendada päripinge (joonis 1.4). See soodustab laengukandjate läbi barjääri liikumist. Selleks, et siirdeala laiust ning barjääri kõrgust suurendada, rakendatakse p-n siirdele vastupinge (joonis 1.5). See piirab laengukandjate liikumist läbi barjääri veelgi. [6]



Joonis 1.4 P-n siirdele rakendatud päripinge. [7]



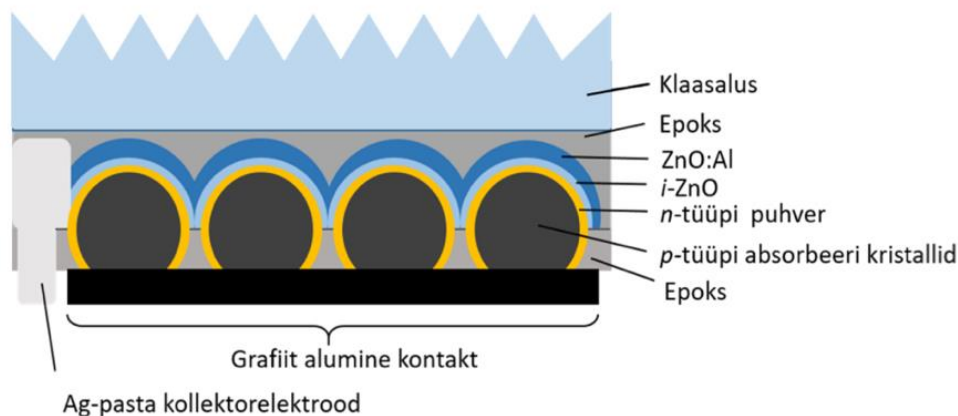
Joonis 1.5 P-n siirdele rakendatud vastupinge. [7]

## 1.4 Monoterakihilise päikesepatarei struktuur

Monoterakihiline päikesepatarei koosneb mitmest erineva ülesandega kihist. Joonisel 1.6 on toodud monoterakihilise päikesepatarei tüüpiline struktuur, mis koosneb klaasalusest, alumisest ehk tagumisest kontaktist,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  p-tüüpi absorberkihist, CdS n-tüüpi puhverkihist ning kollektoelektroodist.

Päikesepatareide mehaanilise tugevuse ning hea läbipaistvuse saavutamiseks kasutatakse klaasalust. Tagumist kontakti kasutatakse adhesiooni tekitamiseks absorbermaterjali ja aluse vahel ning selle ülesandeks on anda hea oomiline kontakt absorbermaterjaliga.[9] P-tüüpi absorbermaterjali ülesandeks on päikesevalguse maksimaalne neelamine päikese kiirguse spektri piirkonnas. N-tüüpi puhverkihti kasutatakse pooljuhtseadisele elektrivälja tekitamiseks, mille ülesandeks on aukude ja

elektronide eraldi hoidmine. Päikesepatarei kollektorelektroodi kasutatakse päikesepatarei poolt koondatud elektronide kokku kogumiseks, millele järgneb genereeritud elektrivoolu seadmest välja viimine.[10]



Joonis 1.6 Monoterakihilise päikesepatarei ristlõige. [7]

## 1.5 Kvantefektiivsus

Kvantefektiivsuse (*QE*, ingl.k. *Quantum Efficiency*) mõistet kasutatakse mitmesuguste foto-elektriliste seadiste ja materjalide puhul kus on tegemist footonite ja nende poolt genereeritud laengukandjate või nende poolt genereeritud footonitega, või vastupidi – laengukandjate poolt genereeritud footonite emissiooniga. Kasutust leiab ka mõiste kvantsaagis (ingl.k. *Quantum Yield*). Näitena võib tuua luminofoorid, fotodetektorid, fotodioodid, fotosensordid, valgusdioodid. Kuid antud töös käsitleme kvantefektiivsuse mõistet päikesepatareide puhul. Kõige üldisemalt võib öelda, et kvantefektiivsus on parameeter, mis kirjeldab süsteemi sisendit väljundisse muundamise võimekust. Päikesepatareide puhul seega peale langeva footoni elektroniks muundamise efektiivsus ehk kui mitu elektroni suudetakse genereerida kindla arvu footonite poolt. See valguse lainepikkusest sõltuv parameeter on oluline päikesepatareide jõudluse hindamiseks.[11]

Enne kvantefektiivsuse põhjalikumat selgitust tuleb mõista spektraalse tundlikkuse mõistet. Spektraalne tundlikkus (*SR*, ingl.k. *Spectral Response*) on suhtarv, mis näitab optilist kiirgust detekteeriva seadme fotoelektrilise muundamise võimekust ehk footoni energia elektroni energiaks muundamise efektiivsust. Kuna päikesepatarei on samuti fotoelektriline seade, mis muundab valgust elektrienergiaks, siis võime kasutada spektraalset tundlikkust kui olulist suhtarvu ka selle energia muundamise efektiivsuse hindamiseks. Spektraalne tundlikkus  $SR(\lambda)$  on esitatav kui:

$$SR(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda)}, \text{ ühikuga (A/W)}, \quad (1)$$

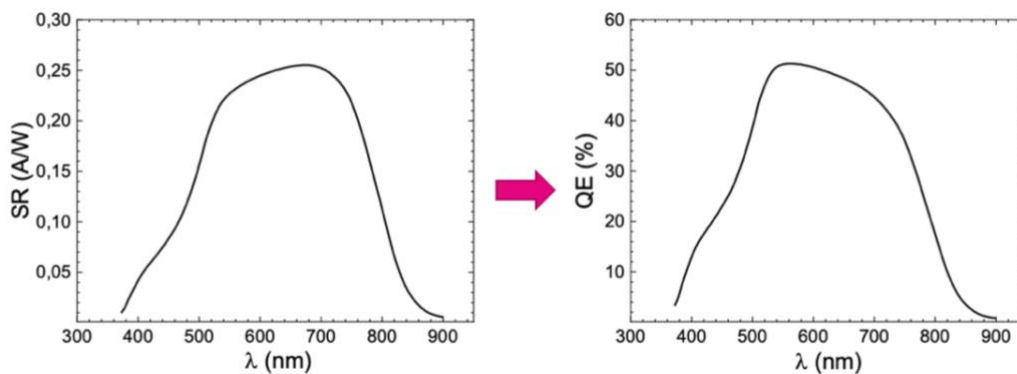
kus  $P(\lambda)$  on lainepikkusest sõltuv peale langeva valguse võimsus vattides ja  $I(\lambda)$  on samal lainepikkusel genereeritud päikesepatarei fotovool amprites. Füüsikalises mõistes näitab SR päikesepatarei võimet genereerida ühe vati valguse energia kohta ühe ampri voolu. Kui nüüd teisendada päikesepatareile langeva valguse energia footonite arvuks ja päikesepatarei poolt genereeritud ning välisesse vooluringi juhitud fotovool elektronide arvuks, saame leida seose spektraalse tundlikkuse ja kvantefektiivsuse vahel:

$$SR(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P(\lambda)} = \frac{q}{hv} \cdot QE(\lambda) = \frac{\lambda}{1240} \cdot QE(\lambda), \quad (2)$$

milles  $q$  on elementaarlaeng,  $h$  on Planki konstant,  $v$  on footoni sagedus ja  $\lambda$  on footoni lainepikkus (nm). Määratud seosest võime tuletada kvantefektiivsuse valemi kujul:

$$QE(\lambda) = 100 \cdot \frac{1240 \cdot SR(\lambda)}{\lambda} (\%). \quad (3)$$

Kvantefektiivsus on määratletud kui päikesepatareis genereeritud elektronide arvu ja konkreetsel lainepikkusel olevate footonite arvu suhe väljendatuna protsentides. Spektraaltundlikkuse ja kvantefektiivsuse teisenduse vahelist seost on näha joonisel 1.7. [10]



Joonis 1.7 Spektraalse tundlikkuse (SR) teisendus kvantefektiivsuseks (QE).

Footonid neelduvad päikesepatarei absorbermaterjalis tekitades elektron-augu paare.  $P$ - $n$  siirdel eraldatakse elektronid aukudest ning kogutakse elektroodide juurde, mille tulemusel tekib elektroodide vahel pinge. Ühendades päikesepatarei elektroodide vahele koormustakistuse saab läbi välise ahela kulgeda elektrivool. Kvantefektiivsus on tõhususe mõõt, millega neeldunud footonid elektron-augu paare tekitavad. Põhimõtteliselt saab kvantefektiivsuse jagada kahte kategooriasse: väline

kvantefektiivsus (*EQE*, ingl.k. *External Quantum Efficiency*) ja sisemine kvantefektiivsus (*IQE*, ingl.k. *Internal Quantum Efficiency*).[12]

Ilma optilisi kadusid arvesse võtmata nimetatakse üldist kvantefektiivsust *QE* sageli ka väliseks kvantefektiivsuseks *EQE*. See on kogutud elektronide ja juhuslike footonite arvu suhe. [10]

Võib öelda, et väline kvantefektiivsus on mõjutatud kõikidest teguritest, nii optilistest kui ka elektroonsetest nagu näiteks peegeldumine, neeldumine, varjutamine, kontaktide ja liidete kvaliteet, rekombinatsioonilised kaod, lühised ning seadme järjestiktakistus. [10]

Sisemine kvantefektiivsus *IQE* on tõhususe mõõt, millega footonid muudetakse päikesepatarei aktiivses kihis elektron-augu paarideks. See on päikesepatarei absorbermaterjalis ehk valgust neelavas materjalis tekitatud elektron-augu paaride ja neeldunud footonite arvu suhe. Erinevalt välisest kvantefektiivsusest võetakse sisemise kvantefektiivsuse määramisel arvesse vaid footonite arv mis päikesepatareis tegelikult neeldus. [10]

Sisemist kvantefektiivsust mõjutavad sellised tegurid nagu päikesepatareides kasutatava materjali tüüp, materjali kvaliteet ning seadme struktuur. Teades peegeldumiskoeffitsienti *R* võime avaldada seose *EQE* ja *IQE* vahel:

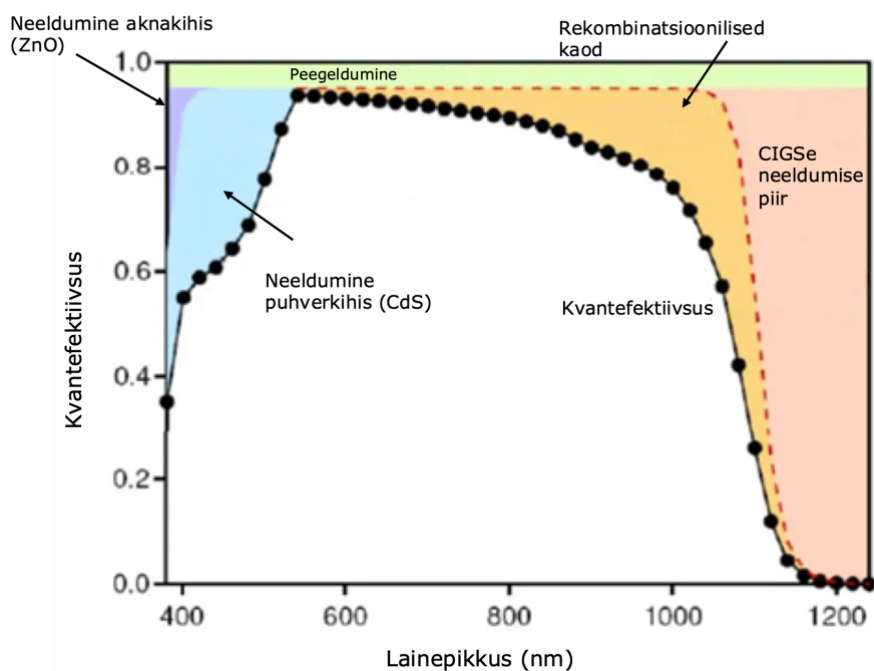
$$IQE = \frac{EQE}{(1-R)} \cdot 100\% \quad (4)$$

Sõltuvalt päikesepatarei struktuuri eripärast võib lisaks peegeldumisele välisest kvantefektiivsusest sisemise kvantefektiivsuse leidmisel arvesse võtta ka läbilaskvust ja neeldumist. Läbilaskvust *T* (ingl.k. *Transmittance*) juhul kui on tegemist näiteks aknaid katva pool-läbilaskva päikesepatareiga. Neeldumise *A* (ingl.k. *Absorbance*) koeffitsienti võiks arvestada juhul kui struktuuri katab keskkonna tegurite ja mehaaniliste mõjude eest kaitsev materjal, mis ei võta osa päikesepatarei fotoelektrilisest tööst. Näiteks kaitseklaas ja polümeer, millega on päikesepatarei klaasi külge kleebitud. Kuid sellisel juhul tuleks klaasi ja polümeeri neeldumisspekter eraldi mõõta ning võtta hiljem *IQE* leidmisel arvesse. Kõiki tegureid arvesse võttev *IQE* avaldis oleks:

$$IQE = \frac{EQE}{(1-R-T-A)} \cdot 100\%. \quad (5)$$

Päikesepatarei kvantefektiivsus sõltub pooljuhtmaterjali omadustest ja päikesepatarei ehitusest. Otsene või kaudne keelutsoon, juhtivustüüp, laengukandjate kontsentratsioon, laengukandjate liikuvus, difusiooniteepikkus, defektstruktuur on näited pooljuhtmaterjali omadustest, mis mõjutavad päikesepatarei kvantefektiivsust. Päikesepatarei konstruktsiooni eripärad põhjustavad reeglina optilisi kadusid, mis mõjutavad samuti QE spektrit, nagu näiteks: varjutamine kammelektroodi tõttu, peegeldumine pinnalt ja piirpindadelt, neeldumine väljaspool  $p-n$  siiret. [10]

Kvantefektiivsus varieerub sõltuvalt langeva valguse lainepikkusest. Kõik lainepikkused, mis on lühemad kui absorbermaterjali keelutsooni laius ja pikemad kui päikesepatarei aknakihi keelutsooni laius, neelduvad pooljuhtmaterjalis enam-vähem tõhusalt. Ideaalsel juhul võiks päikesepatarei QE kõver olla ristküliku kujuline omades maksimaalset efektiivsuse väärtust kogu võimalikus fotonite neeldumise vahemikus aknakihi keelutsooni laiusest kuni valgust neelava ja fotovoolu genereeriva absorbermaterjali keelutsooni laiuseni. [10]



Joonis 1.8 Vask indium gallium seleniid päikesepatarei kvantefektiivsuse spekter koos iga aktiivse kihi kadusid iseloomustava karakteristikuga erinevatel lainepikkustel.[13]

Kvantefektiivsuse spekter kirjeldab päikesepatarei struktuuri erinevaid füüsikalisi omadusi sõltuvat lainepikkusest. Joonisel 1.9 on näitena toodud vask indium gallium seleniid päikesepatarei kvantefektiivsuse spekter, kus on näidatud struktuuri igale osale vastav efektiivsuse kadu sõltuvalt lainepikkusest. Antud näites, lainepikkustele 300 nm

~ 400 nm vastab neeldumine aknakihis (ZnO), lainepikkustele 400 nm ~ 540 nm vastab neeldumine puhverkihis (CdS) ja lainepikkuste vahemikus 540 nm ~ 1200 nm on toodud absorberkihis (CIGSe) esinev rekombinatsiooniline kadu. Lisaks, üle kogu kvantefektiivsuse lainepikkuste vahemiku 300 nm ~ 1200 nm on näidatud peegeldumisest tingitud kadude osa. Reeglina on peegeldumistest tingitud kaod UV ja infrapuna lainepikkustel suuremad kui nähtava valguse lainepikkustel.

Päikesepatarei kvantefektiivsus on mõõtmismeetod, mille abil on võimalik hinnata päikesepatarei fotovoolu genereerimise võimekust. Mõned lähenemisviisid kvantefektiivsuse parandamiseks hõlmavad paremate valguse neeldumisomadustega materjalide kasutamist, päikesepatarei disaini optimeerimist, et parandada laengukandjate kogumist ning elektron-augu paaride rekombinatsiooniliste kadude vähendamist. *QE* spektrite oskuslik analüüs on abiks elektroonsete ja optiliste kadude määratlemisel ning hindamisel. [10]

Päikesepatarei kvantefektiivsuse mõõtmiseks on mitmeid viise. Välise kvantefektiivsuse mõõtmine hõlmab päikesepatarei tekitatud fotovoolu mõõtmist vastusena erineva lainepikkusega monokromaatilisele valgusele. Seejärel arvutatakse väline kvantefektiivsus fotovoolu ja juhtiva valgusvõimsuse suhtena. See meetod annab teavet tõhususe kohta, millega genereeritud elektronid kogutakse vooluna välise vooluahela kaudu. Selle meetodi eelisteks on teabe andmine päikesepatarei välise jõudluse kohta, võimaldab kiireid ja lihtsaid mõõtmisi. Puudusteks on valguse intensiivsusest ja spektraalsest ebakõlast monokromaatse valgusallika ning päikesepatarei vahelt tulenev mõju. [10]

Sisemise kvantefektiivsuse mõõtmine hõlmab päikesepatarei tekitatud elektron-augu paaride arvu mõõtmist vastusena erineva lainepikkusega monokromaatsele valgusele. Seejärel arvutatakse sisemine kvantefektiivsus saadud elektron-augu paaride arvu ja päikesepatareis neeldunud footonite arvu suhtena. See meetod annab teavet selle kohta, millise efektiivsusega footonid päikesepatarei aktiivses kihis elektronideks ja aukudeks muundatakse. Selle meetodi eelisteks on teabe saamine materjali kvaliteedi ning muundamisprotsessi tõhususe kohta. Puudusteks on mõjutatavus välistest teguritest nagu temperatuur ja valguse intensiivsus. [10]

Peegelduse/läbilaskvuse mõõtmised hõlmavad päikesepatarei peegelduvuse või läbilaskvuse mõõtmist erinevatel lainepikkustel. Peegeldus-/läbilaskvusspektrid annavad teavet päikesepatarei optiliste omaduste, näiteks neeldumisteguri kohta ning neid saab kasutada kvantefektiivsuse arvutamiseks. Selle meetodi eeliseks on teabe

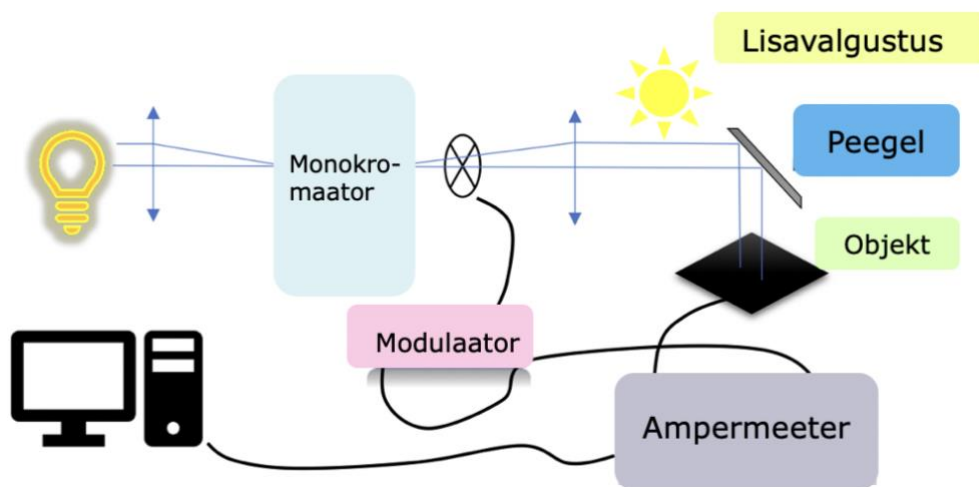


saamine päikeseplatari optiliste omaduste kohta. Puudusteks on mõjutatavus pinnakaredusest ja ebaühtlusest. [10]

## 1.6 Kvantefektiivsuse mõõtmiseks kasutatav seade

Kvantefektiivsuse mõõtmiseks läheb vaja seadet, mis teostab mõõtmised ning tarkvara, mis mõõdetud tulemused vastu võtab. Joonisel 1.10 on toodud päikeseplatari kvantefektiivsuse mõõtmiseks kasutatava seadme skeem, mis koosneb valgusallikast, monokromaatorist, modulaatorist, peeglist, ampermeetrist, päikesevalgust imiteerivast valgusallikast ning objekti hoidjast.

Kvantefektiivsuse seadmes kasutatakse monokromaatorit, mille ülesandeks on prisma või difraktsioonivõre abil eraldada polükromaatses valguse spektrist monokromaatne kiirgus, peegleid kasutatakse valgusvihu suunamiseks objektile. Nagu ka nimi ütleb, siis objekti hoidjat kasutatakse objektide hoidmiseks ning objekti ühendamiseks seadmega. Modulaator aitab tarkvaral välja arvata erinevate kõrvaliste valgusvihkude sattumise mõju mõõdetavale objektile. [2]



Joonis 1.9 Välise kvantefektiivsuse mõõtmise skeem [2]

## 1.7 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus

Päikeseenergiat saadakse päikeseplatariidest, mis jagunevad esimese, teise ja kolmanda põlvkonna päikeseplatariideks. Hetkel on põhiliselt kasutusel esimese põlvkonna päikeseplatariid, mis on toodetud kristalse räni baasil. Kuna esimese põlvkonna päikeseplatariide tootmine on energia ja ressursikulukas ning platariid ise on massiivsed ja jäigad, siis otsitakse ka nendele alternatiive. Teise põlvkonna moodustavad õhukesekilelised tehnoloogiad, mis võimaldavad luua kergeid ja

painduvaid päikesepatareid. Õhukesekileliste tehnoloogiate edasiarendusena kuuluvad kolmandasse põlvkonda uused materjalid, mis koosnevad mittetoksilistest ja laialtlevinud elementidest, nagu näiteks kesteriit, millel on suur potentsiaal absorbermaterjalina.

Päikesepatareide kvantefektiivsus on parameeter, mis kirjeldab päikesepatareile peale langeva footoni elektroniks muundamise efektiivsust ehk kui mitu elektroni suudetakse genereerida kindla arvu footonite poolt. See on valguse lainepikkusest sõltuv parameeter ning oluline päikesepatareide jõudluse hindamiseks. Kvantefektiivsus on määratletud kui päikesepatareid genereeritud elektroni aru ja konkreetset lainepikkusel olevate footonite arvu suhe protsentides. Kvantefektiivsuse spekter kirjeldab päikesepatarei struktuuri erinevaid füüsikalisi omadusi sõltuvat lainepikkusest. Joonisel 1.10 toodud graafiku näitel on näha, miks ei ole kvantefektiivsuse graafik kunagi ideaalne ristkülik. Lainepikkustel 300-400 nm on kaod tingitud neeldumisest aknakihi, lainepikkustel 400-540 nm vastab neeldumisele kaadmiumsulfiidi puhverkihis ning lainepikkustel 540-1200 nm on kaod tingitud absorberkihis esinevate rekombinatsioonidest. Kogu lainepikkuste vahemiku uletuses toimuvad lisaks veel peegeldumisest tingitud kaod.

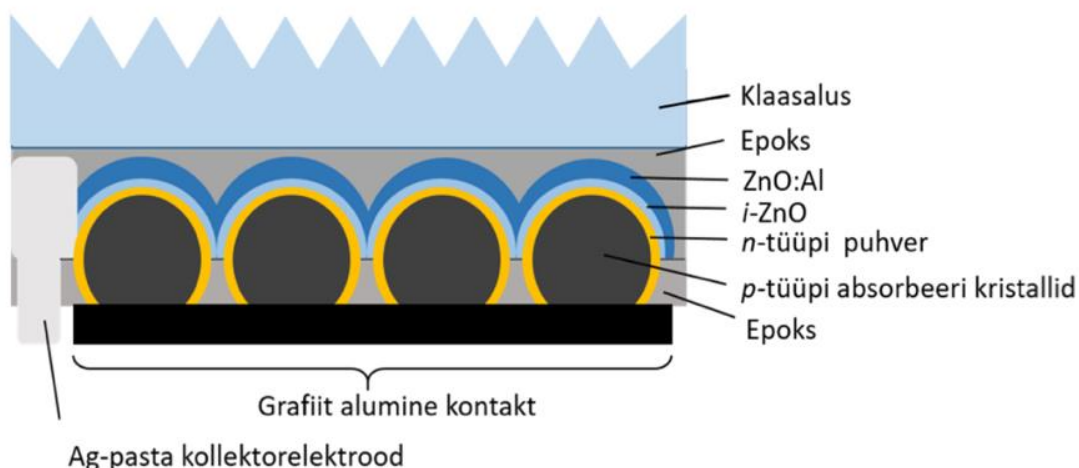
Antud töö eesmärk on uurida kesteriitse kristallstruktuuriga  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ehk CZTS-tüüpi absorbermaterjalist monoterakihilise päikesepatarei CdS puhverkihile tehtud järelkäsitluse mõju kvantefektiivsuse spektrile. Kvantefektiivsuse spektri analüüsi tulemusel uuritakse erinevate järelkäsitluste mõju fotovoolu kogumisele ja kadudele päikesepatareides. Kvantefektiivsuse spektri pikalainelisest osast määratakse efektiivse keelutsooni laius. Selle muutusest või muutumatusest tehakse järeldused absorbermaterjali pinnakihi mõjule. Kvantefektiivsuse kuju ja absoluutse väärtuse põhjal antakse hinnang võimalike voolukadude kohta.

## 2. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1 Töös kasutatud CZTS monoterakiht päikesepatareid

Töös kasutati Tallina Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris valmistatud viit CZTS monoterakiht päikesepatareid.

Monoterakihiline päikesepatarei koosneb mitmest erinevast kihist. Joonisel 2.1 on toodud monoterakihilise päikesepatarei tüüpiline struktuur, mis koosneb klaasalusest, alumisest ehk tagumisest kontaktist, p-tüüpi  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorberkihist, n-tüüpi CdS puhverkihist ning kollektorelektroodist. Päikesepatareide mehaanilise tugevuse ning hea läbipaistvuse saavutamiseks kasutatakse klaasalust. Tagumise ülesandeks on anda hea oomiline kontakt absorbermaterjaliga. [7] P-tüüpi absorbermaterjali ülesandeks on päikesevalguse maksimaalne neelamine päikesekiirguse nähtava valguse piirkonnas. N-tüüpi puhverkihti kasutatakse pooljuhtseadisele elektrivälja tekitamiseks, mille ülesandeks on aukude ja elektronide eraldi hoidmine. Päikesepatarei kollektorelektroodi kasutatakse päikesepatarei poolt genereeritud fotoelektronide kokku kogumiseks, millele järgneb genereeritud elektrivoolu seadmest välja juhtimine. [9]



Joonis 2.1 Monoterakihilise päikesepatarei ristlõige. [7]

Antud töös varieeriti CdS puhverkihi valmistamise tehnoloogilist protsessi:

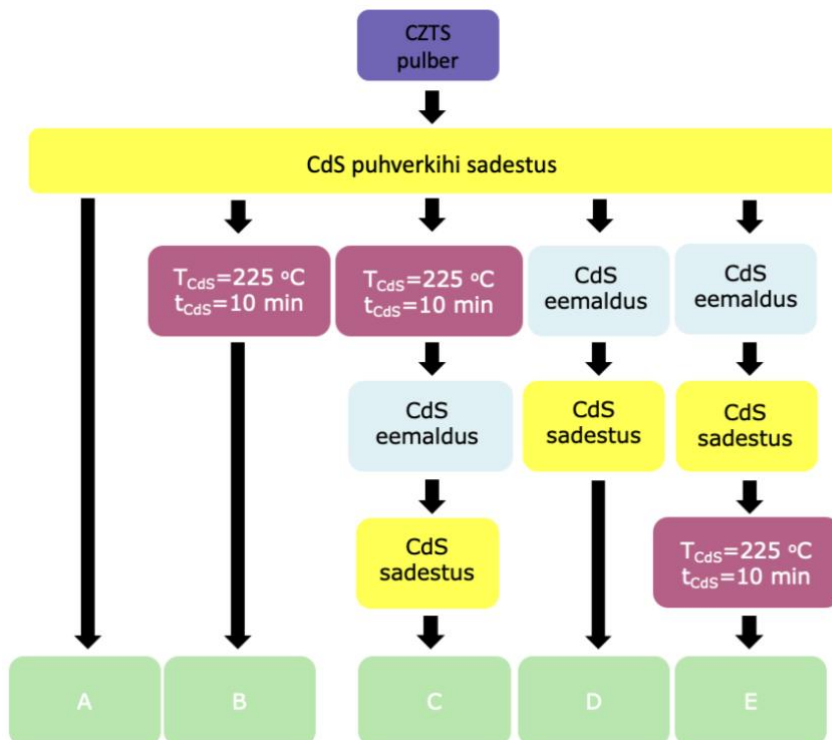
**Objekt A** - CZTS monoterapulber kaeti CdS puhverkihiga keemilise vanni meetodil.

**Objekt B** - CZTS monoterapulber kaeti CdS puhverkihiga keemilise vanni meetodil. CdS kaetud CZTS monoterapulbrit lõõmutati õhukeskkonnas temperatuuril 225°C 10 minutit.

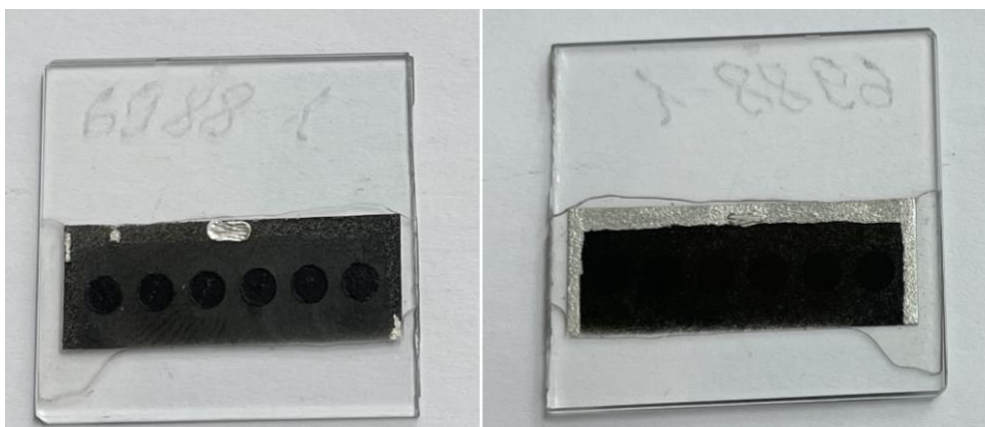
**Objekt C** - CZTS monoterapulber kaeti CdS puhverkihiga keemilise vanni meetodil. CdS kaetud CZTS monoterapulbrit lõõmutati õhukeskkonnas temperatuuril 225°C 10 minutit. Lõõmutatud CdS eemaldati keemiliselt ning sadestati uus CdS.

**Objekt D** - CZTS monoterapulber kaeti CdS puhverkihiga keemilise vanni meetodil. Seejärel eemaldati CdS puhverkiht keemiliselt ja sadestati uus CdS.

**Objekt E** - CZTS monoterapulber kaeti CdS puhverkihiga keemilise vanni meetodil. Seejärel eemaldati CdS puhverkiht keemiliselt ja sadestati uus CdS ning lõõmutati temperatuuril 225°C 10 minutit.



Joonis 2.2 CdS puhverkihi valmistamise protsesside skeem.



Joonis 2.3 CZTS monoterakiht päikesepatarei tagumine pool ja esimene pool.

## 2.2 Kvantefektiivsuse mõõtmine

### 2.2.1 Välise kvantefektiivsuse (EQE) mõõtmine

Kõikide objektide pealmised pooled puhastati põhjalikult enne mõõtmiste läbiviimist, et tagada võimalikult suur valguse ligipääs päikesepatareile. Esialgu teostati seadme kalibratsioon võrldusobjektiga ning tarkvara seadistamine.

Saadud CZTS monoterakiht päikesepatareidel on kuus kontakti. Kvantefektiivsuse mõõtmiseks valiti igalt päikesepatareilt üks kontakt. Mõõtmiseks valiti kontakt, mille lühisvoolu väärtus oli kõige suurem. Antud väärtus saadi Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori pool mõõdetud voolu-pinge sõltuvustelt ehk IV-kõveratelt.

Välise kvantefektiivsuse mõõtmiseks kasutati Sciencetech seadet ning SciPv tarkvara. Peale seadme kalibreerimist ühendati päikesepatarei esimene ja tagumine kontakt objektialusega. Seejärel paigutati objektialus seadmesse nii, et kalibratsioonil kasutatud monokromaatse valguse vihk ei ületaks tagumise kontakti pindala. Mõõtmise teostamiseks ühendati objektialus seadmega ning valiti tarkvarast tulemuste salvestamiseks soovitud kataloog. Välist kvantefektiivsust mõõdeti igal päikesepatareil kuus korda pimendavas kambris.

1. Esimene mõõtmine teostati ilma lisavalguseta lühisvoolu tingimustel ehk 0 V pinge juures.
2. Teine mõõtmine teostati ilma lisavalguseta -0,5 V pinge juures.
3. Kolmas mõõtmine teostati ilma lisavalguseta +0,2 V pinge juures.
4. Neljas mõõtmine teostati valge lisavalgustusega 0 V pinge juures.
5. Viies mõõtmine teostati punase lisavalgusega 0 V pinge juures.
6. Kuues mõõtmine teostati sinise lisavalgusega 0 V pinge juures.

Mõõtmistel kasutati päripinget +0,2 V ja vastupinget -0,5 V eesmärgiga muuta päikesepatarei p-n siirde laiust ning koos sellega laengukandjate kogumise ulatust. Sinise valguse saamiseks kasutati filtrit CC-8 läbilaskvusega 350 – 500 nm ning punase valguse saamiseks kasutati filtrit KC-11 läbilaskvusega 600 – 2700 nm. Sinise ja punase filtri kasutamise eesmärgiks oli uurida võimalikku fotojuhtivuse efekti.

Mõõtmised teostati 2 nm sammuga vahemikus 360 nm – 900 nm. Üks mõõtmine kestis ligikaudu 20 minutit.

### **2.2.2 Sisemise kvantefektiivsuse (IQE) mõõtmine**

Sisemise kvantefektiivsuse mõõtmiseks kasutati Sciencetech seadet ning SciPv tarkvara. Sisemise kvantefektiivsus saadakse arvutamisel teel ning selleks teostati eelnevalt vajalikud optiliste kadude mõõtmised. Vajalike mõõtmiste hulka kuulusid välise kvantefektiivsuse mõõtmine, pimespektri mõõtmine, objekti peegelduse mõõtmine ning referents spektri mõõtmine. Sisemist kvantefektiivsust arvutati kolmel objektil, mis olid läbinud CdS puhverkihi valmistamise protsessid A, B ja C.

Peale seadme kalibreerimist teostati välise kvantefektiivsuse mõõtmine. Välise kvantefektiivsuse mõõtmiseks ühendati objekti esi ja taga kontaktid objekti alusega ning seejärel ühendati objektialus seadmega. Kui objektialus oli seadmega ühendatud veenduti, et seadmest tulev monokromaatse valguse vihk ei paistaks kusagilt üle päikesepatarei tagumise kontakti ääre, mille välist kvantefektiivsust sooviti mõõta. Sisemine kvantefektiivsuse jaoks mõõdeti välimist kvantefektiivsust ainult ühel viisil, ilma lisavalguseta 0 V pinge juures. Mõõtmised teostati lainepikkuse vahemikus 360 nm – 900 nm ning 2 nm sammuga.

Peale välise kvantefektiivsuse mõõtmist eemaldati seadmest objekt koos objektialusega ning selle asemele paigaldati fotomeetriline sfäär. Seejärel lisati monokromaatse valguse standardsele optikale sisemise kvantefektiivsuse optika. Peale optika lisamist tuli fotomeetriline sfäär paigutada nii, et monokromaatse valguse vihk jääks joondusava keskele.

Pimeda spektri mõõtmiseks ühendati fotomeetriline sfäär seadmega ning eemaldati objektialus. Pimeda spektri mõõtmine teostatakse selleks, et teada objektikambri taustpeegeldust. Mõõtmised teostati lainepikkuse vahemikus 360 nm - 900 nm ning 10 nm sammuga. Antud andmed lisati tarkvara RELF aknasse ning valiti mõõtmise tüübiks „dark“. Seejärel valiti kuhu soovitakse andmed salvestada ning alustati mõõtmist.

Peale pimeda spektri mõõtmist mõõdeti referents spekter. Selleks lisati fotomeetrilisele sfäärile objektialus ning pandi sellele standardobjekt. Mõõtmise teostamiseks tuli veenduda, et optikast tulev monokromaatse valguse vihk jõuaks objektile. Seejärel tuli tarkvarast muuta mõõtmise tüübiks „Standard“ ning jätta muud andmed samaks. Kui andmete õigsuses oldi veendunud, alustati referents spektri mõõtmist.

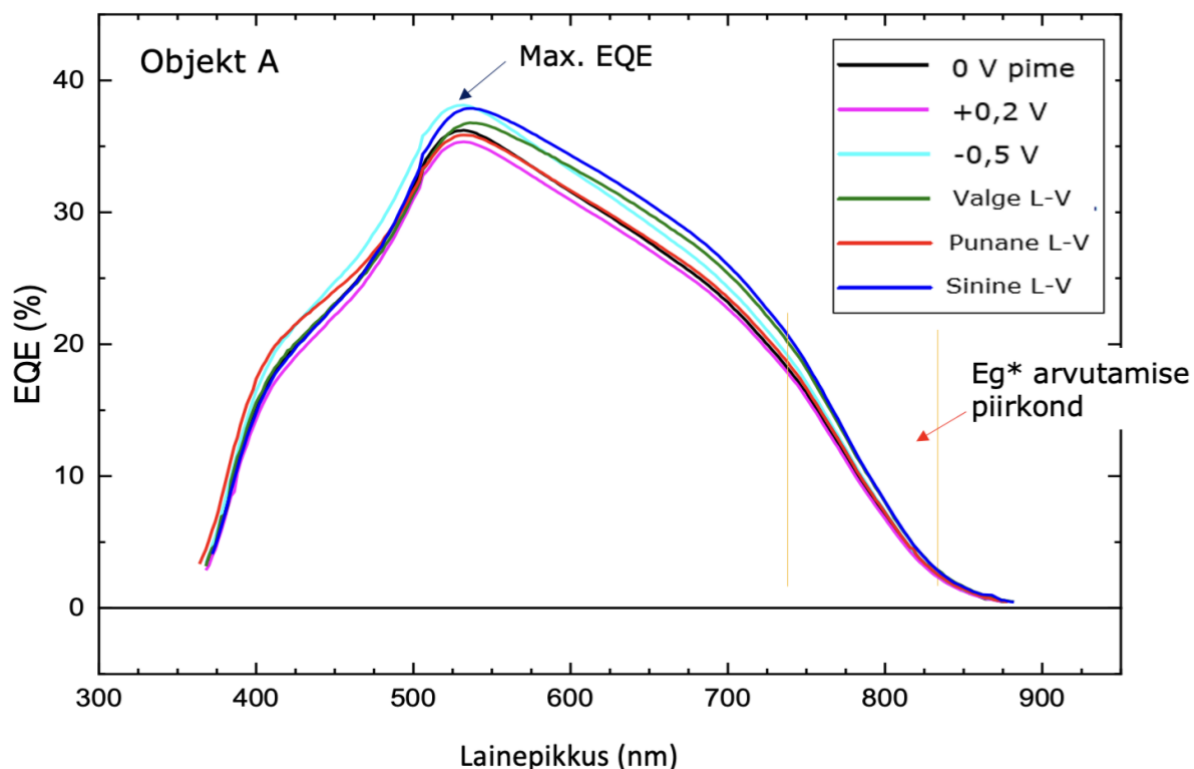
Viimaseks vajalikuks mõõtmiseks oli objekti peegelduse mõõtmine. Selleks eemaldati objektialuselt standard objekt ning asendati uuritava objektiga, millel mõõdeti välist kvantefektiivsust. Objekti paigutamisel veenduti, et monokromaatse valguse vihk oleks suunatud kontaktile, millelt mõõdeti välist kvantefektiivsust. Seejärel muudeti tarkvaras mõõtmise tüübiks „*Sample*” ning veenduti, et muud andmed oleksid õiged ning alustati mõõtmist.

Kui kõik mõõtmised olid sooritatud ning salvestatud, siis sai alustada sisemise kvantefektiivsuse arvutamist. Selleks tuli tarkvaras liikuda IQE aknasse ning lisada sinna salvestatud mõõtmiste failid ja valida sisemise kvantefektiivsuse tulemuste salvestamiseks kataloog. Kui failide laadimine oli edukas, tegi tarkvara arvutused ning väljundiks andis sisemise kvantefektiivsuse graafiku, mis salvestati varasemalt valitud kataloogi.

### 3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

#### 3.1 Väline kvantefektiivsus

Kõikidele uuritavatele päikeseplatareidele teostati välise kvantefektiivsuse mõõtmised 0 V, +0,2 V ja -0,5 V ilma lisavalguseta. Lisaks mõõdeti EQE 0 V juures kasutades valget, punast ja sinist lisavalgust. Joonisel 3.1 on toodud päikeseplatareid A vastavad EQE spektrid. Teiste päikeseplatareidde spektrid on toodud lisas 1. Jooniselt 3.1 võib näha, et kvantefektiivsuse maksimaalsed tulemused jäävad lainepikkuste vahemikku 500 nm -600 nm. See on lainepikkuste piirkonnas ainuke vahemik, kus peegeldumine on ainuke kadude tekkimise põhjus. Samuti on joonisel näidatud, kust määrati maksimaalsed EQE väärtused ning millisest piirkonnast määratakse  $E_g^*$ .

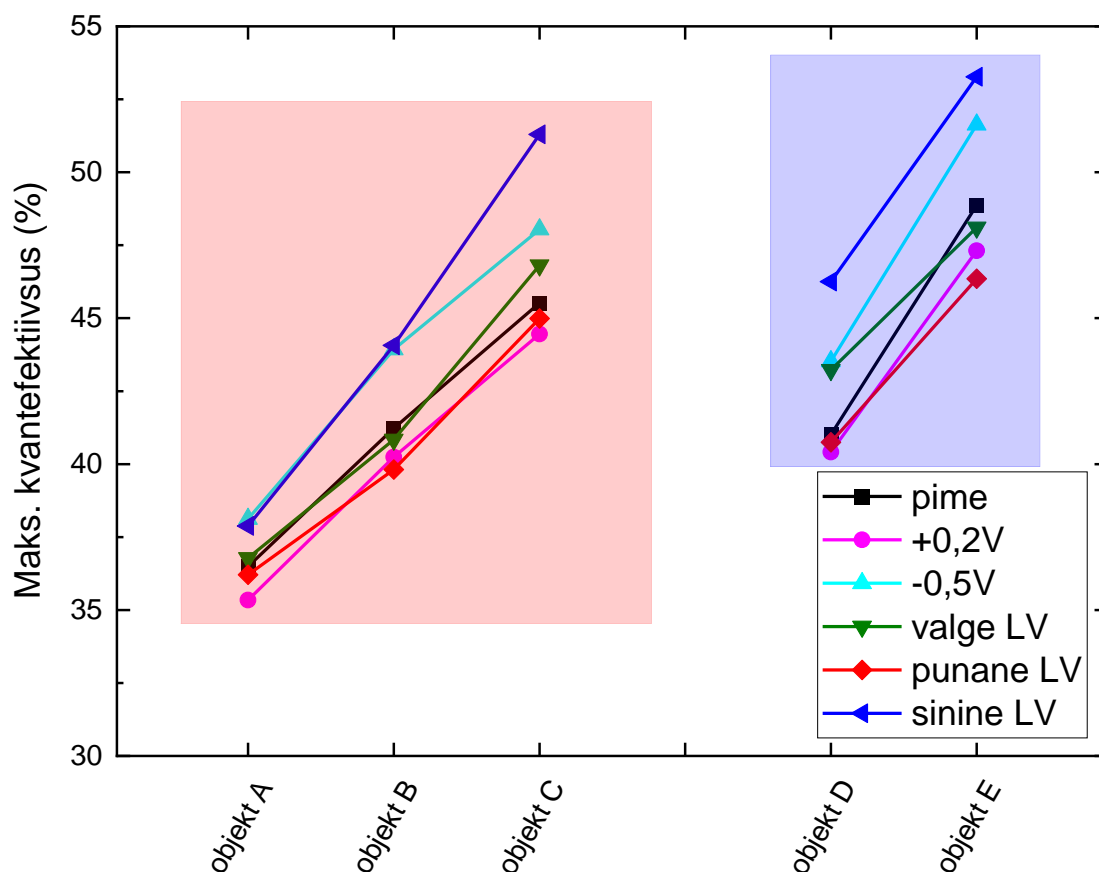


Joonis 3.1 Objekt A EQE lainepikkusest sõltuvad spektrid CZTS monoterakiht päikeseplatareid erinevatel mõõtmistingimustel.

Joonisel 3.2 on toodud kõikide uuritavate CZTS monoterakiht päikeseplatareidde maksimaalsed EQE väärtused kõigil kuuel mõõtmisel. On näha, et maksimaalsed EQE tulemused on järelkäsitlusest sõltuvalt süstemaatiliselt tõusnud. Jooniselt 3.2 on näha, et kõige paremad EQE tulemused on saadud päikeseplatareiddega, mille CdS puhverkihi



järelikäsitluseks oli C ja E, saades maksimaalseteks tulemusteks 51,30% ja 53,27%. Sellest saab järeldada, et CdS puhvekihi eemaldamine, uue CdS puhverkihi sadestamine ning termotöötlemine aitab tõsta päikesepatarei kvantefektiivsust. Samuti on näha, et kõige paremad EQE tulemused saadi teostades mõõtmised sinise lisavalgusega, kõige halvemad tulemused saadi aga teostades mõõtmised punase lisavalgusega ning päripinge rakendamisel.

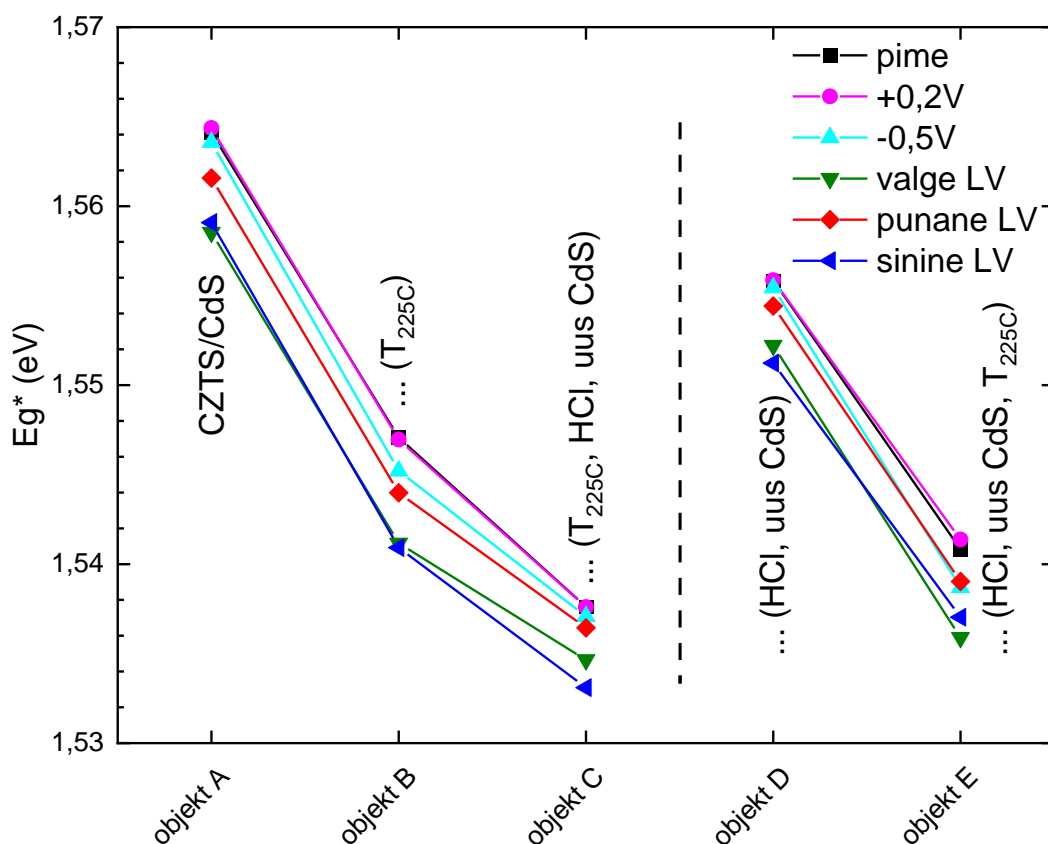


Joonis 3.2 CZTS monoterakiht päikesepatareide maksimaalsed EQE väärtused.

### 3.2 Efektiivne keelutsooni laius

EQE pikemate lainepikkusete piirkonna osast määrati efektiivse keelutsooni laiused ning seda tehti kõigi viie päikesepatarei kõikidele mõõtmistingimustele. Joonisel 3.3 on näha, et efektiivne keelutsooni laius ehk  $E_g^*$  on sõltuvalt järelikäsitlustest süstemaatiliselt vähenenud. Nagu näha jooniselt 3.3, siis nendel uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareidel, mille CdS puhverkihti termotöödeldi, on  $E_g^*$  tudivalt madalam, kui nendel päikesepatareidel, mille CdS puhverkiht termotöötlust ei saanud. Samuti on

näha, et kõige madalamad  $E_g^*$  tulemused on saadud sinise lisavalgusega mõõdetud EQE spektritelt ning kõige kõrgemad on saadud päripingega mõõdetud EQE spektritelt.



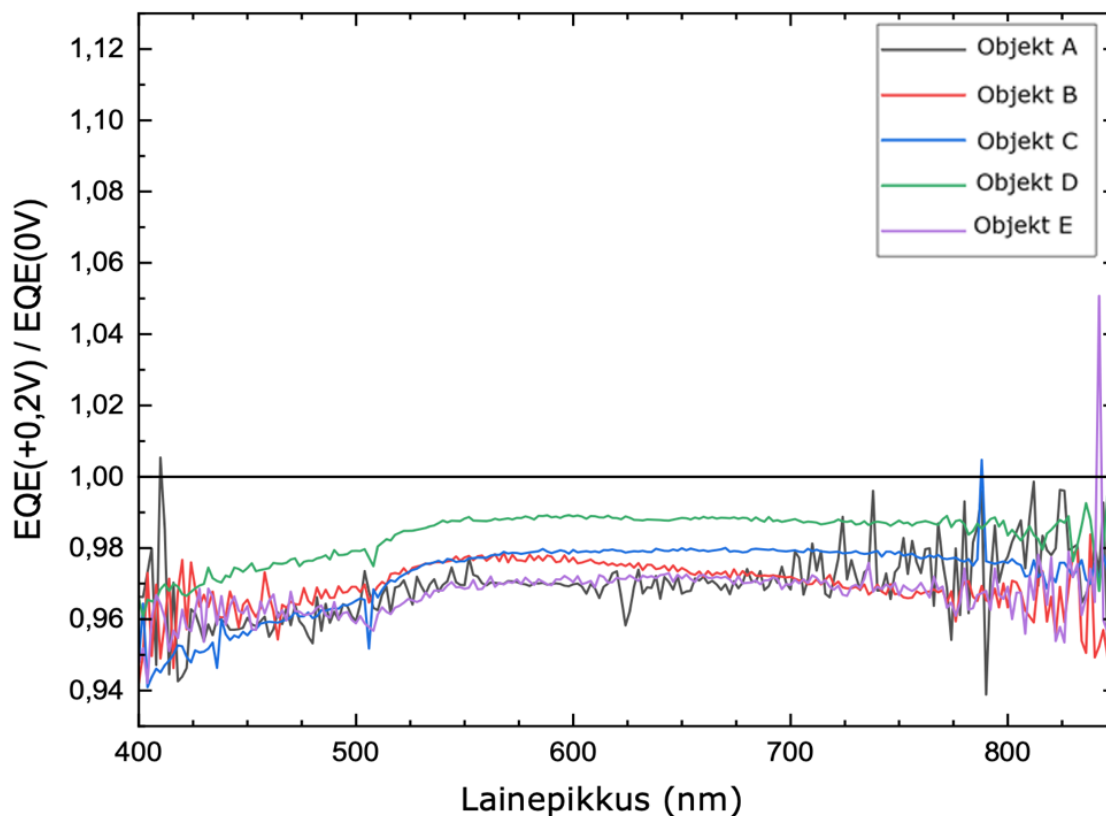
Joonis 3.3 CZTS monoterakiht päikesepatareide  $E_g^*$  laiused erinevatel tingimustel.

### 3.3 Pinge mõju

Joonisel 3.4 on toodud kõikide uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareide päripinge +0,2 V ning 0 V pinge juures teostatud mõõtmiste EQE suhete spektrid. Kõik saadud suhete spektrid käituvad kogu lainepikkuste piirkonnas sarnaselt. Suhete hindamiseks vaadatakse spektri kaugust suhte väärtusest 1 ning kummale poole väärtust 1 spektrid jäävad. Mida kaugemal on saadud spekter väärtusest 1, seda suurem oli mõõtmistingimuse mõju EQE spektrile ning selleks, et mõõtmistingimuse mõju saaks EQE spektrile lugeda positiivseks, peavad saadud spektrite suhe olema üle 1. Päripinge rakendamise mõju EQE mõõtmisel saab lugeda negatiivseks.

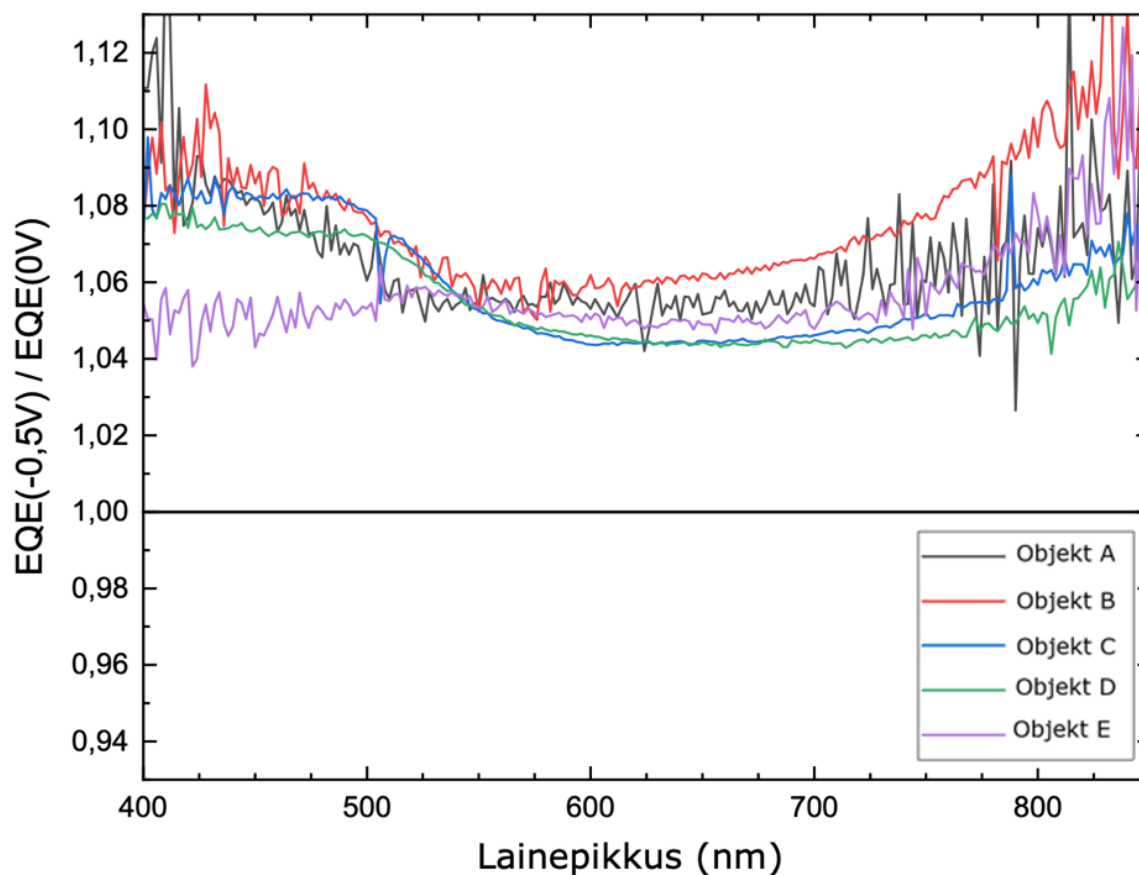
On näha, et eemaldatud ja uuesti sadestatud CdS puhverkihiga päikesepatarei (objekt D) spekter on võrreldes teiste spektritega suhtele 1 tunduvalt lähemal, mis tähendab, et päripinge mõju sellele päikesepatareile on väiksem. Mis omakorda viitab väiksematele rekombinatsioonilistele kadudele. Vahemikus 550 – 850 nm lainepikkusest

sõltumatu EQE suhte spekter viitab laengukandjate rekombinatsiooni mehhanismile mis mõjutab kõiki genereeritud laengukandjaid ühtemoodi. See võib olla tingitud kontaktpinna olekul toimuvast rekombinatsioonist või barjäärist absorbeeri ja puhvri vahel.



Joonis 3.4 erinevaid järelkäsitlusi saanud CZTS monoterakiht päikesepatareide EQE(0,2 V)/EQE(0 V) suhted sõltuvalt lainepikkusest.

Joonisel 3.5 on toodud kõikide uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareide vastupinge -0,5 V ning 0 V pinge juures teostatud mõõtmiste EQE suhete spektrid. Saadud spektrite suhete väärtused üle 1 viitavad vastupinge mõjule elektronsetele kadudele, tõstes EQE väärtust võrreldes 0 V pinge olukorrale. Kõige tugevamini on vastupinge mõjunud päikesepatareile mille CZTS/CdS struktuur sai õhu käes lõõmutust 225°C 10 min (objekt B). Pikema lainepikkuse poole kasvav EQE suhte spekter viitab viletsale vähemuslaengukandjate kogumisele absorberis. Päikesepatarei, mille teistkordne CdS puhverkihi sadestus sai õhu käes lõõmutust 225°C 10 min (objekt E), EQE suhte spekter on võrreldes teiste objektidega 400 – 700 nm ulatuses lainepikkusest sõltumatu. Näidates samaaegselt kõige paremaid maksimaalse EQE väärtusi võib pidada seda heas kooskõlas olevat madalama rekombinatsiooniga absorberis ehkki mingil määral on laengukandjate kogumise puudulikkust pikema laine osas märgata.

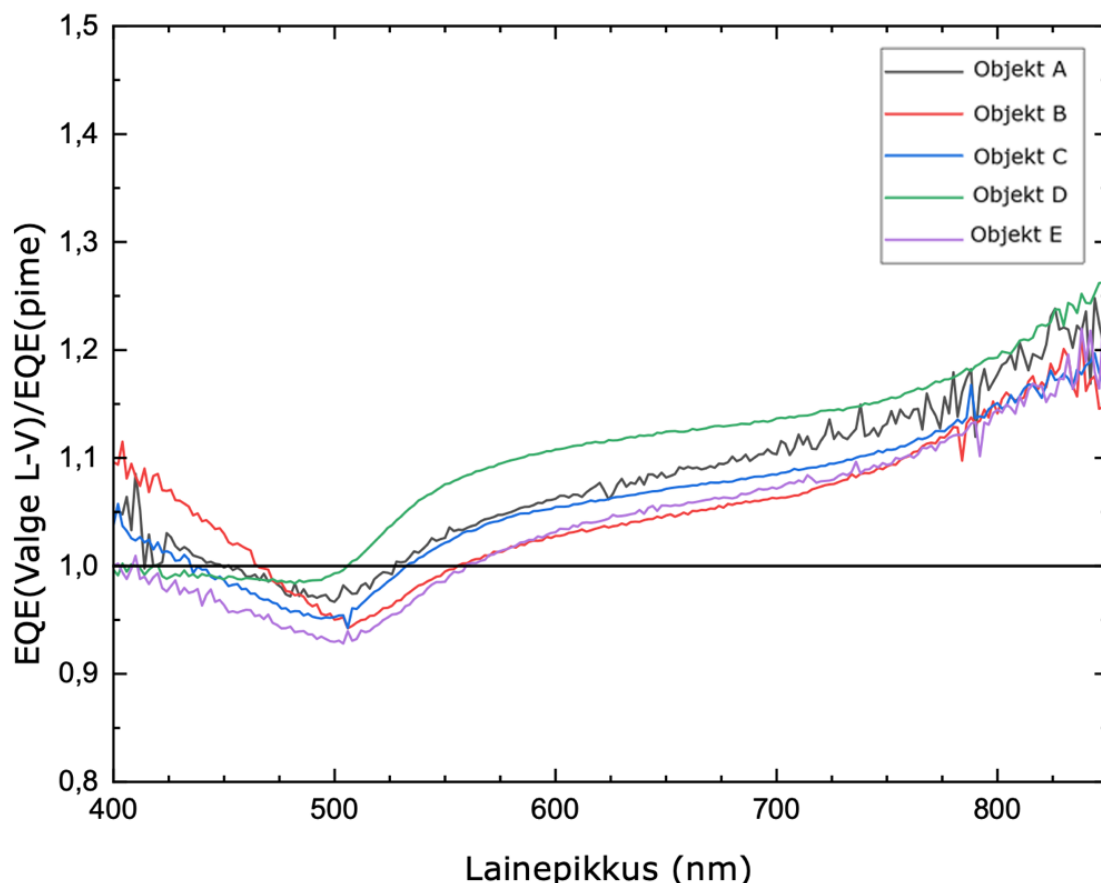


Joonis 3.5 Erinevaid järelkäsitlusi saanud CZTS monoterakiht päikesepatareide EQE(-0,5 V) / EQE(0 V) suhted sõltuvalt lainepikkusest. Lisavalguse mõju

### 3.4 Lisavalguse mõju

Joonisel 3.6 on toodud kõikide uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareide valge lisavalguse tingimusel mõõdetud EQE ja pimedas ehk ilma lisavalgusega tingimustel teostatud EQE mõõtmiste suhete spektrid. Igasugune lisavalguse mõju fotovoolu kogumisele viitab fototundlikule juhtivusele või aktiivsetele lõksutasemetele. Kõige suuremat valge lisavalguse mõju EQE spektrile võib näha pikemate lainepikkuste piirkonnas 550 – 850 nm, suurendades suhtelist laengukandjate kogumise efektiivsust võrreldes ilma lisavalgusega tingimustega. Kõige vähem avaldas valge lisavalgus mõju lainepikkuste piirkonnale 400 – 500 nm, kus tekivad kaod CdS puhverkihis neeldumisel. Kõik uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareid käitusid igal lainepikkusel sarnaselt. Et püüda täpsemalt määratleda fotogenereeritud laengukandjate kadude piirkonda uuritavates objektides, kasutame lisavalgusena punast ja sinist lisavalgust, mis

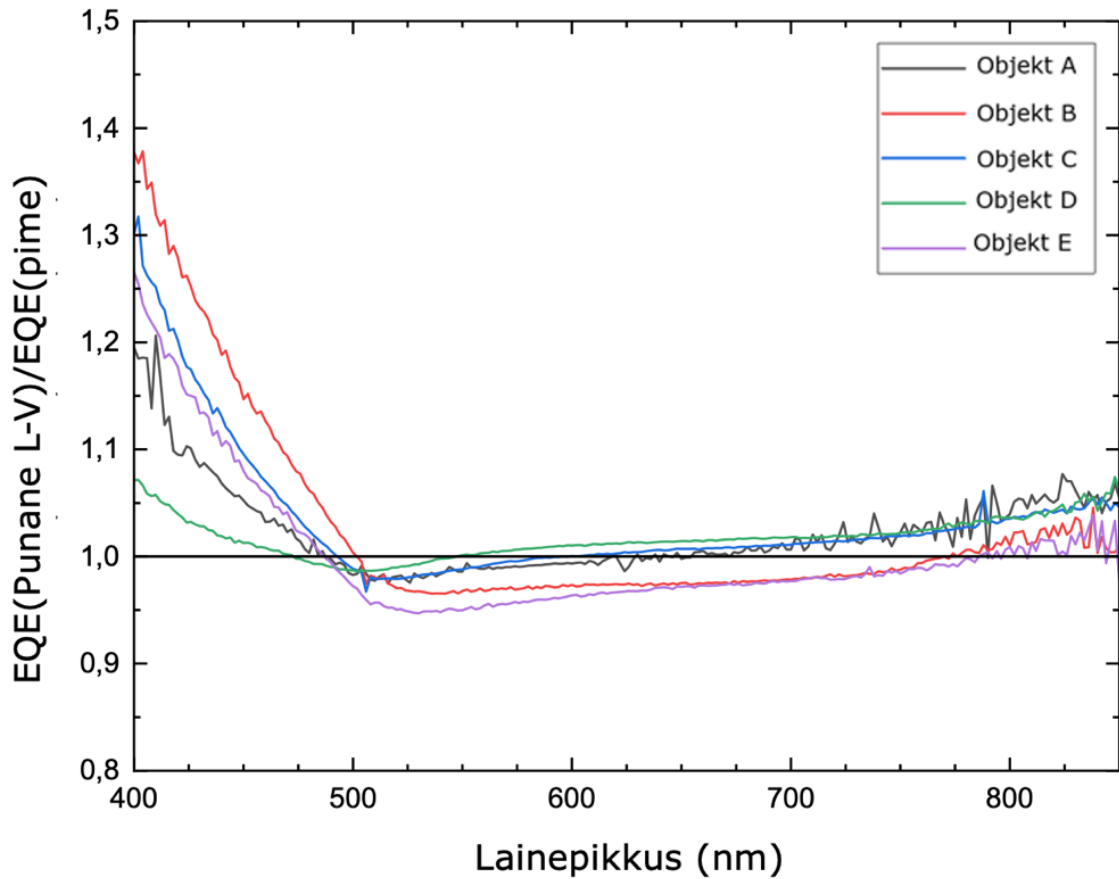
saadakse läbi valguse filtrite valgustamisel. Mõju hindamisel arvestatakse spektri kaugust suhte väärtusest 1. Kõige rohkem on valge lisavalgus mõjutanud objekti D, mille CdS puhverkihi järelkäsitluseks oli CdS puhverkihi eemaldus ning uue CdS puhverkihi sadestus. Kõige vähem mõju avaldas valge lisavalgus päikesepatareidele, mille CdS puhverkihi järelkäsitlus sisaldas termotötlust.



Joonis 3.6 Erinevaid järelkäsitlusi saanud CZTS monoterakiht päikesepatareide valge lisavalguse ja pimedas EQE mõõtmiste suhted.

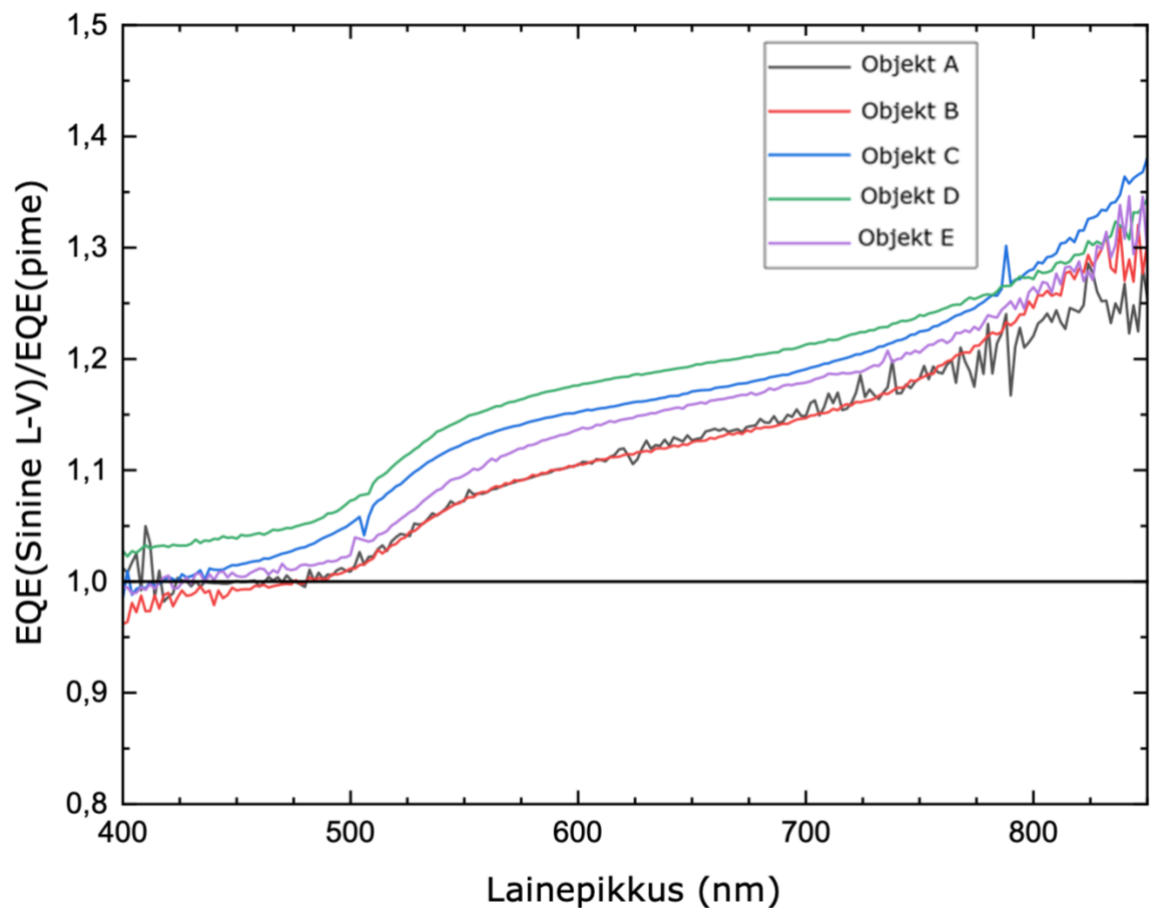
Joonisel 3.7 on toodud kõikide uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareide punase lisavalguse tingimusel mõõdetud EQE ja pimedas teostatud EQE mõõtmiste suhete spektrid. Punane lisavalgus on saadud kasutades valgusefiltrit läbilaskvusega lainepikkustel 600 – 2700 nm. Pikemale lainepikkusele piiritletud lisavalgus peaks läbima antud töös uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareide aknakihti ja puhverkihti neeldumata ning neelduma vaid absorberkihis luues olukorra, kus absorberis on pidev ja kõrge laengukandjate generatsioon. Kõige suuremat mõju avaldas punane lisavalgus EQE spektritele lühikeste lainepikkuste piirkonnas 400 – 500 nm, suurendades suhtelist laengukandjate kogumise efektiivsust võrreldes ilma lisavalguseta tingimustega. Kuid samuti võib märgata punase lisavalguse mõju mõlemale 225°C juures 10 min õhu käes lõõmutust saanud objektile B ja E vähendades lainepikkuste piirkonnas 500 – 750 nm kvantefektiivsust võrreldes ilma lisavalguseta tingimustega. Ülejäänud objektidele A, C

ja D, mille CdS puhverkihti ei lõõmutatud õhu käes peale keemilises vannis sadestamist, jäi pikema lainepikkuste piirkonnas mõju EQE spektrile minimaalseks. Seda näitab spektrite kaugus suhte väärtuse 1 läheduses.



Joonis 3.7 Erinevaid järelkäsitlusi saanud CZTS monoterakiht päikesepatareide punase lisavalguse ja pimedas EQE mõõtmiste suhted.

Joonisel 3.8 on toodud kõikide uuritud CZTS monoterakiht päikesepatareide sinise lisavalguse tingimustel mõõdetud EQE ja pimedas teostatud EQE mõõtmiste suhete spektrid. On näha, et sinise lisavalguse mõju tekib lainepikkustel, mis jäävad alla puhverkihi neeldumise piiri ja sinise lisavalguse mõju kasvab koos lainepikkuste kasvuga, vähendades absorberkihis esinevat rekombinatsiooni. Kõik uuritud päikesepatareid käituvad sinise lisavalguse tingimusel kogu lainepikkuste piirkonnas sarnaselt. Kõige vähem oli sinisest lisavalgusest mõjutatud päikesepatareid, mille CdS puhverkihile ei olnud tehtud järelkäsitlust ehk objekt A ja 225°C juures 10 min õhu käes lõõmutatud objekt B.

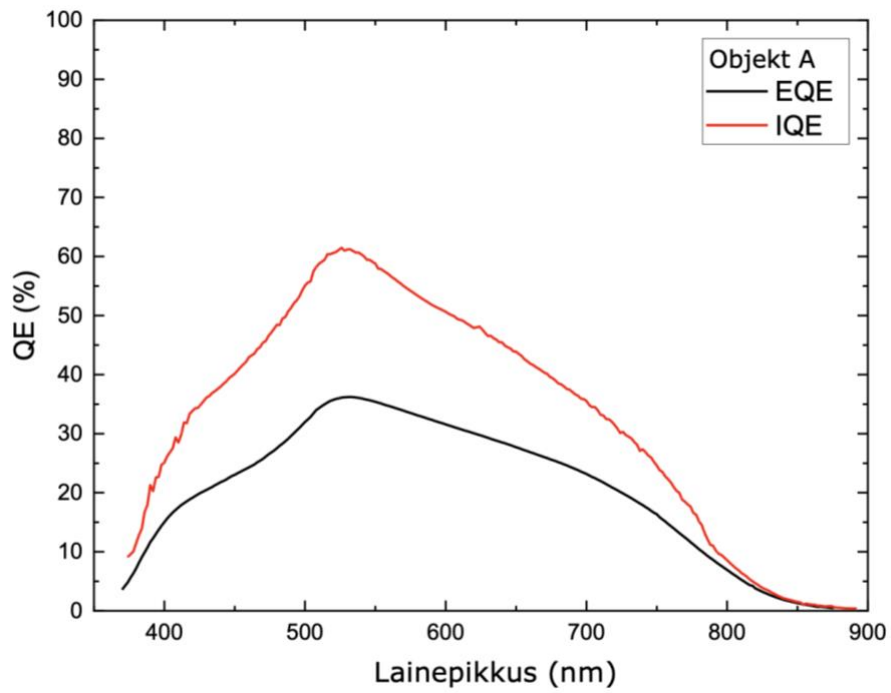


Joonis 3.6 CZTS monoterakiht päikesepatarei sinise lisavalguse ja pimedada mõõtmise suhe.

### 3.5 Sisemine kvantefektiivsus

Kolmel uuritava objektil mõõdeti ka sisemine kvantefektiivsus. Mõõtmised teostati 0 V pingel juures ning lisavalgust kasutamata. Sisemist kvantefektiivsust mõõdeti päikesepatareidel A, B ning C. Joonisel 3.9 on toodud objekti A vastavad IQE ja EQE spektrid. Ülejäänud päikesepatareide spektrid on toodud lisas 2. IQE ja EQE spektrid võrreldes on näha optiliste kadude mõju ja suurust antud objektile. IQE spekter on kogu lainepikkuste ulatuses EQE spektri väärtusest suurem seetõttu, et IQE määramisel on võetud arvesse päikesepatarei peegeldumise spekter  $R$  (valem 4). IQE ja EQE spektrite vahe iseloomustab seega optilisi kadusid, mis on tingitud erinevatest peegeldustest päikesepatarei pinnalt ja piirpindadelt. IQE spektris ja 100% vahe sisaldab enamuses elektroonseid kadusid. Kuid lisaks ka monoterakihilise päikesepatarei ehitusliku

iseärasuse tõttu ka optilist läbilaskvuse kadu. Antud mõõtemetoodika käik ei võimaldanud määrata päikesepatareide läbilaskvus  $T$  spektrit.



Joonis 3.9 Objekt A CZTS monoterakiht päikesepatarei IQE ja EQE spektrid.



## KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärk on uurida kesteriitse kristallstruktuuriga  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ehk CZTS-tüüpi absorbermaterjalist monoterakihilise päikesepatarei CdS puhverkihile tehtud järelkäsitluse mõju kvantefektiivsuse spektrile. Kvantefektiivsuse spektri analüüsi tulemusel uuritakse erinevate järelkäsitluste mõju fotovoolu kogumisele ja kadudele päikesepatareides. Kvantefektiivsuse spektri pikalainelisest osast määratakse efektiivse keelutsooni laius. Selle muutusest või muutumatusest tehakse järeldused absorbermaterjali pinnakihi mõjule. Kvantefektiivsuse kuju ja absoluutse väärtuse põhjal antakse hinnang võimalike voolukadude kohta.

Kvantefektiivsuse mõõtmised teostati kasutades Sciencetech seadet ning SciPv tarkvara. Välise kvantefektiivsuse mõõtmisi teostati tingimustel 0 V, +0,2 V, -0,5 V monokromaatse valgusega ilma lisavalgust kasutamata. Lisaks mõõdeti EQE 0 V juures kasutades lisaks monokromaatsele valgusele ka valgest, punast ja sinist lisavalgust. Maksimaalsed EQE väärtused saadi päikesepatareidega C ja E, mille CdS puhverkiht eemaldati, sadestati uus CdS puhverkiht ning seejärel termotöödeldi. Maksimaalseteks tulemusteks saadi 51,50% ja 53,27% ning need tulemused saavutati kasutades mõõtmistel sinist lisavalgust.

Igal mõõdetud spektril määrati ka efektiivne keelutsooni laius, mis vähenes süstemaatiliselt sõltuvalt järelkäsitlusest. Kõige väiksemad  $E_g^*$  väärtused saadi samamoodi päikesepatareidega C ja E ning võib öelda, et CdS puhverkihi termotöötlemine aitab vähendada keelutsooni laiust. Keelutsooni laiuse vähendamist soodustab ka sinise lisavalguse kasutamine.

Päikesepatareile rakendatud päripinge mõju EQE spektrile võib lugeda negatiivseks. Kõige vähem mõjutas see päikesepatareid D, mille CdS puhverkiht eemaldati ning sadestati uus CdS puhverkiht. Päikesepatareile rakendatud vastupinge mõju EQE spektrile võib aga lugeda positiivseks, tõstes vastupinge ja 0 V suhte üle väärtuse 1. Kõige paremini mõjus vastupinge päikesepatareile, mille CdS puhverkihti termotöödeldi.

Valge ning sinine lisavalgus avaldasid kõige suuremat mõju päikesepatareile D, mille CdS puhverkiht eemaldati ning seejärel sadestati uus CdS puhverkiht. Kõige vähem mõjutas valge lisavalgus aga päikesepatareiseid, mille CdS puhverkihi järelkäsitlus sisaldas termotöötlust ning sinine lisavalgus mõjutas kõige vähem võrdlusatareid. Valge ning sinine lisavalgus vähendavad absorberkihi rekombinatsiooni tõttu tekkivaid kadusid, mõjutades päikesepatarei EQE spektrit kõrgemate lainepikkuste vahemikus.

Seevastu punane lisavalgus mõjutab päikesepatarei EQE spektrit madalate lainepikkuste vahemikus, vähendades selles piirkonnas CdS puhverkihis neeldumisel tekkivaid kadusid. Punane lisavalgus mõjutas kõige rohkem päikesepatareid B, mille CdS puhverkihti termotöödeldi.

CZTS monoterakiht päikesepatarei CdS puhverkihile tehtud järelkäsitlused muudavad kvantefektiivsuse spektrit. Välja ei saa tuua kõige paremini töötavat järelkäsitluse meetodit, küll aga saab öelda, et iga teostatud järelkäsitlus andis paremad kvantefektiivsuse tulemused, kui päikesepatarei, mille CdS puhverkihile järelkäsitlust ei tehtud.

## SUMMARY

The purpose of this work is to investigate the effect of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , i.e., CZTS-type absorber material with a kesterite crystal structure on follow-up treatment of the quantum efficiency spectrum of the buffer layer of CdS solar cell. The analysis of the quantum efficiency spectrum results in the study of the effects of different follow-up treatments on photovoltaic accumulation and loss in solar cells. From the long-wave part of the quantum efficiency spectrum, the width of the effective exclusion zone is determined. From its change or immutability, conclusions are drawn about the effect on the surface layer of the absorber material. Based on the shape and absolute value of the quantum efficiency, an estimate of possible flow losses is given.

Quantum efficiency measurements were performed using Sciencetech equipment and SciPv software. Measurements of external quantum efficiency were performed under conditions of 0 V, +0.2 v, -0.5 v monochromatic light without the use of additional light. Furthermore, white, red and blue auxiliary light were measured in addition to monochromatic light using the EQE at 0 V. The maximum EQE values were obtained with solar cells C and E, in which the CdS buffer layer was removed, a new CdS buffer layer was deposited, and then thermally treated. The maximum results were 51.50% and 53.27%, and these results were achieved by using blue additional light during the measurements.

The smallest  $E_g^*$  values were obtained in the same way with solar cells C and E, and it can be said that the thermal treatment of the CdS buffer layer helps to reduce the width of the exclusion zone. Reducing the width of the prohibited zone is also facilitated using additional blue light.

The effect of the forward voltage applied to the solar cells on the EQE spectrum can be considered negative. In this case, solar cells D were the least affected ones, whose CdS buffer layer was removed, and a new CdS buffer layer was deposited. However, the effect of the counter voltage applied to the solar cell on the EQE spectrum can be considered positive by increasing the ratio of the counter voltage to 0 V above the value 1. The counter voltage had the best effect on the solar cell whose CdS buffer layer was thermally treated.

White and blue additional light had the greatest effect on solar cell D, whose CdS buffer layer was removed and then a new CdS buffer layer was deposited. White additional light, however, had the least effect on solar cells whose follow-up treatment of the CdS

buffer layer included heat treatment, while blue additional light had the least effect on the reference cells. White and blue additional light reduce the losses caused due to the recombination of the absorber layer, affecting the EQE spectrum of the solar cell in the higher wavelength range.

On the contrary, additional red light affects the EQE spectrum of the solar cell in the low wavelength range, reducing absorption losses in the CdS buffer layer in this zone. Solar cells B, whose CdS buffer layer was thermally treated, were most affected by red additional light.

Follow-up treatments on the CdS buffer layer of a CZTS monolayer solar cell change the quantum efficiency spectrum. It is not possible to point out the best working follow-up treatment method, but it can be said that every follow-up treatment performed gave better solar efficiency results than the solar cell whose CdS buffer layer was not post-treated.

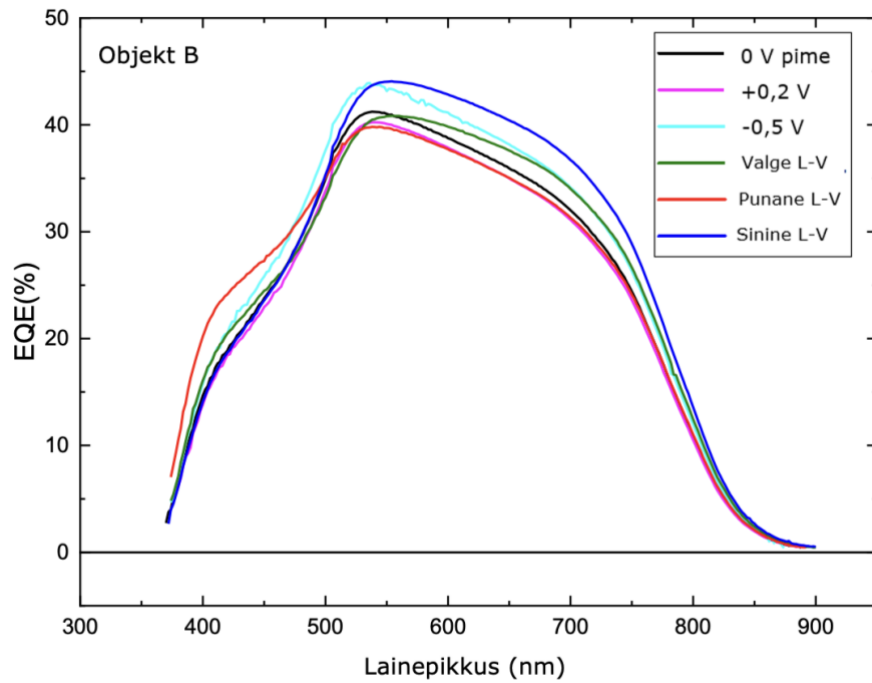
## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] W. Ananda, "External quantum efficiency measurement of solar cell," 2017 15th International Conference on Quality in Research (QiR) : International Symposium on Electrical and Computer Engineering, 2017, doi: 10.1109/QIR.2017.8168528.
- [2] "The Positive and Negative Environmental Impacts of Solar Panels | Kuby Energy." <https://kubyenergy.ca/blog/the-positive-and-negative-environmental-impacts-of-solar-panels> (accessed Jun. 02, 2023).
- [3] V. M. Fthenakis, C. K. Hyung, and E. Alsema, "Emissions from photovoltaic life cycles," *Environ Sci Technol*, vol. 42, no. 6, pp. 2168–2174, Mar. 2008, doi: 10.1021/ES071763Q/SUPPL\_FILE/ES071763Q-FILE001.PDF.
- [4] "(PDF) Power Conversion Efficiency of Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Explicit to Cobalt Electrolyte: Understanding the Structural Attributes Using a Direct QSPR Approach." [https://www.researchgate.net/publication/311843342\\_Power\\_Conversion\\_Efficiency\\_of\\_Arylamine\\_Organic\\_Dyes\\_for\\_Dye-Sensitized\\_Solar\\_Cells\\_DSSCs\\_Explicit\\_to\\_Cobalt\\_Electrolyte\\_Understanding\\_the\\_Structural\\_Attributes\\_Using\\_a\\_Direct\\_QSPR\\_Approach](https://www.researchgate.net/publication/311843342_Power_Conversion_Efficiency_of_Arylamine_Organic_Dyes_for_Dye-Sensitized_Solar_Cells_DSSCs_Explicit_to_Cobalt_Electrolyte_Understanding_the_Structural_Attributes_Using_a_Direct_QSPR_Approach) (accessed Jun. 02, 2023).
- [5] "Energy." <https://www.rsc.org/policy-evidence-campaigns/environmental-sustainability/global-challenges/energy/> (accessed Jun. 02, 2023).
- [6] K. Mertens, "Photovoltaics: Fundamentals, Technology, and Practice," *Geophysical Monograph Series*, vol. 241, pp. 273–289, 2014.
- [7] W. Ananda, "External quantum efficiency measurement of solar cell," *QiR 2017 - 2017 15th International Conference on Quality in Research (QiR): International Symposium on Electrical and Computer Engineering*, vol. 2017-December, pp. 450–456, Dec. 2017, doi: 10.1109/QIR.2017.8168528.

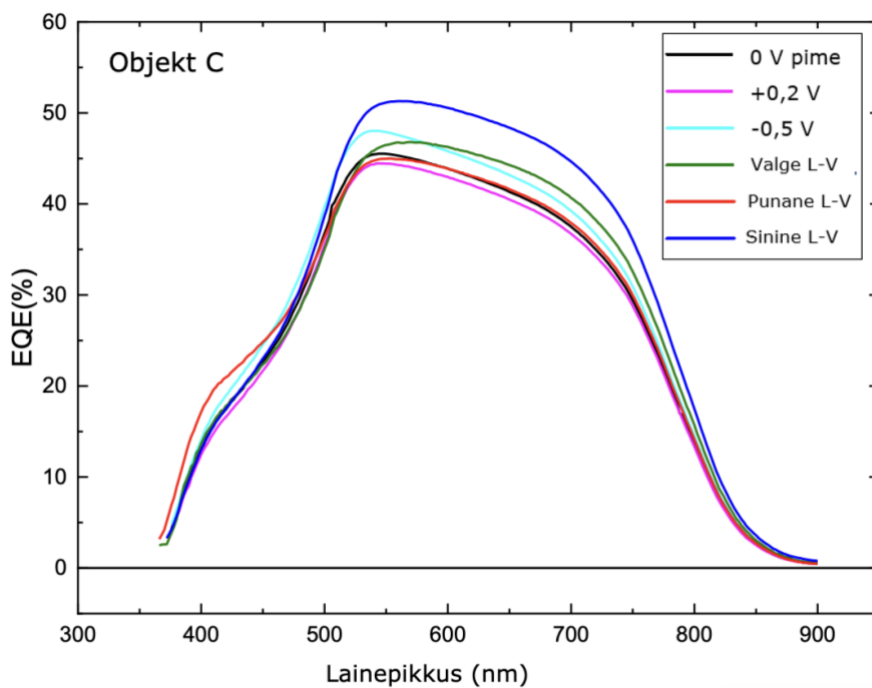
- [8] Materjali-ja keskkonnatehnoloogia instituut, "Päikesepatarei volt-amper karakteristiku mõõtmine - Praktikumi juhend." Tallinna Tehnikaülikool, 2019. [Online]. Available: [http://staff.ttu.ee/~juri.krustok/Course/PDF/IV\\_juhend.pdf](http://staff.ttu.ee/~juri.krustok/Course/PDF/IV_juhend.pdf)
- [9] A. Cabas-Vidani et al., "Influence of the Rear Interface on Composition and Photoluminescence Yield of CZTSSe Absorbers: A Case for an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Intermediate Layer," ACS Appl Mater Interfaces, 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.1C02437.
- [10] M. Marinkovic, "Contact resistance effects in thin film solar cells and thin film transistors School of Engineering and Science".
- [11] "Quantum Efficiency | Definition, Equation, Application, Calculating » We Enlighten Your Ideas!" <https://enlitechnology.com/blog/qe/quantum-efficiency-01/> (accessed Jun. 02, 2023).
- [12] A. Slami and N. Benramdane, "Manual method for measuring the external quantum efficiency for solar cells," E3S Web of Conferences, vol. 229, Jan. 2021, doi: 10.1051/E3SCONF/202122901005.
- [13] "(PDF) Parametric analysis of CdTe/CdS thin film solar cell." [https://www.researchgate.net/publication/320283103\\_Parametric\\_analysis\\_of\\_CdTeCdS\\_thin\\_film\\_solar\\_cell](https://www.researchgate.net/publication/320283103_Parametric_analysis_of_CdTeCdS_thin_film_solar_cell) (accessed Jun. 02, 2023).

# LISAD

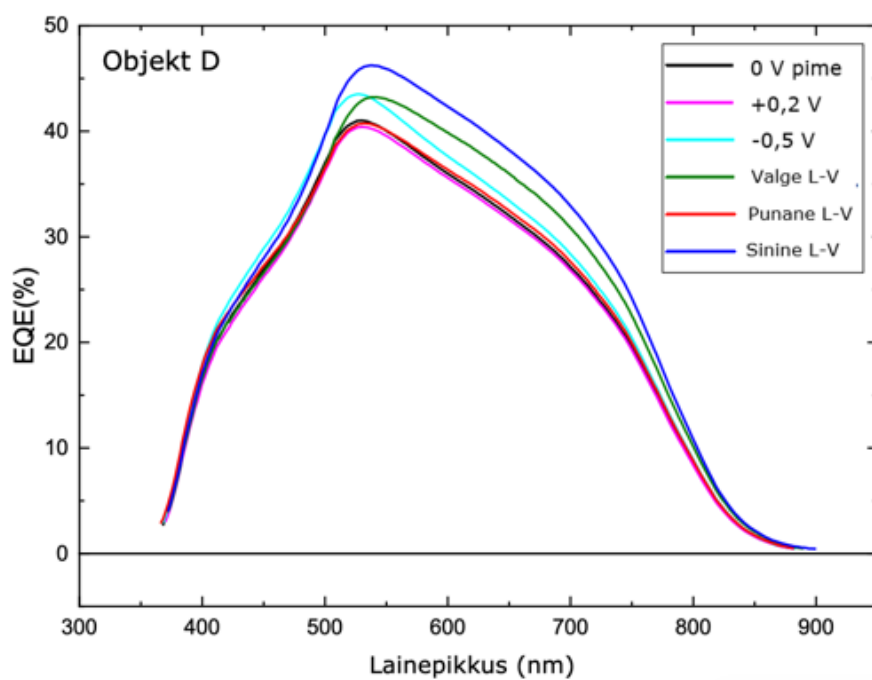
## Lisa 1



Joonis L1.1 Objekt B EQE lainepikkusest sõltuvad spektrid CZTS monoterakiht päikesepatareil erinevatel mõõtmistingimustel.

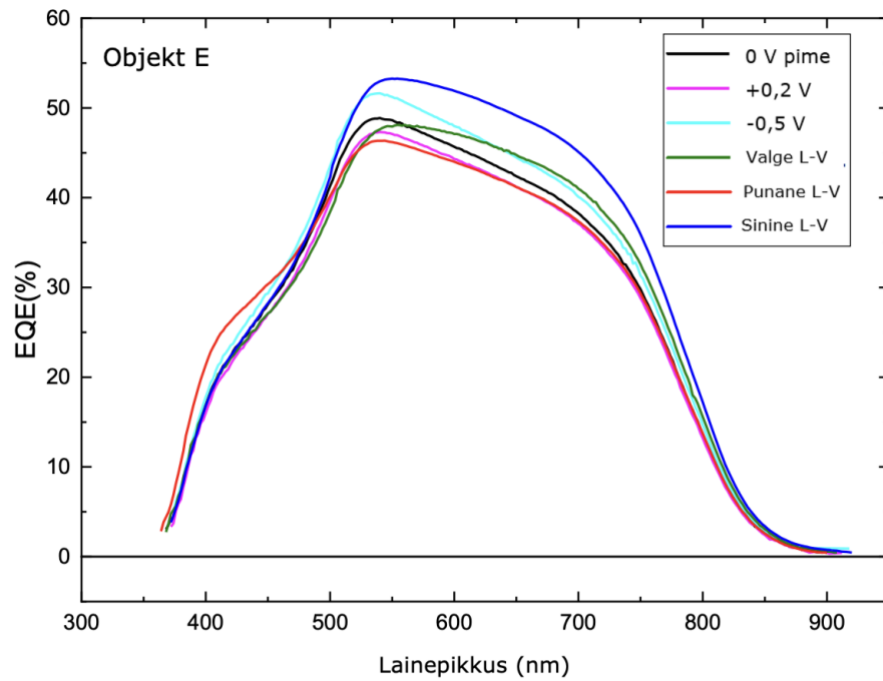


Joonis L2.2 Objekt C EQE lainepikkusest sõltuvad spektrid CZTS monoterakiht päikesepatareil erinevatel mõõtmistingimustel.



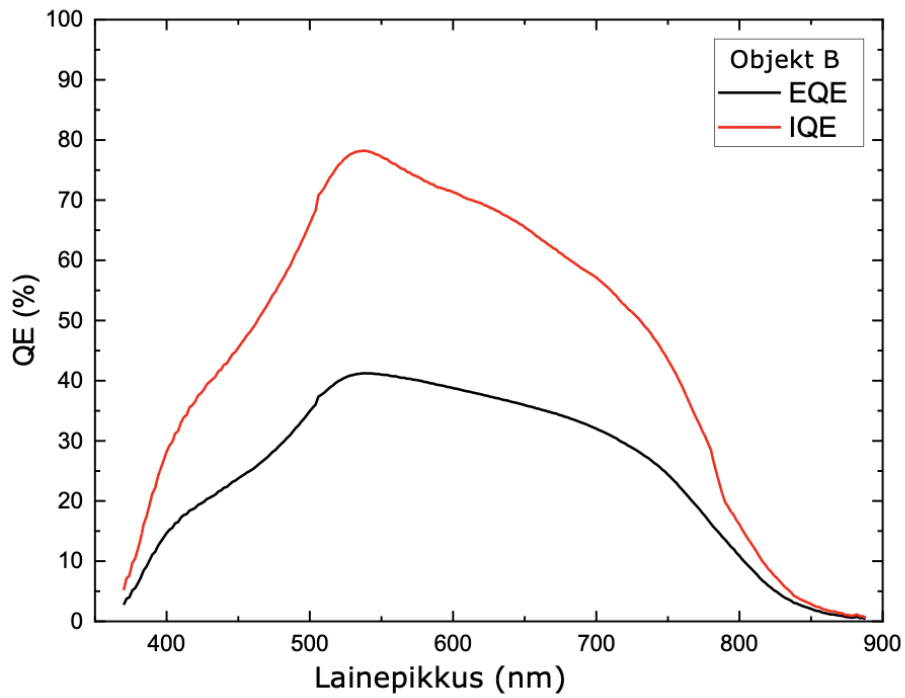
Joonis L1.3 Objekt D EQE lainepikkusest sõltuvad spektrid CZTS monoterakiht päikesepatareil erinevatel mõõtmistingimustel.



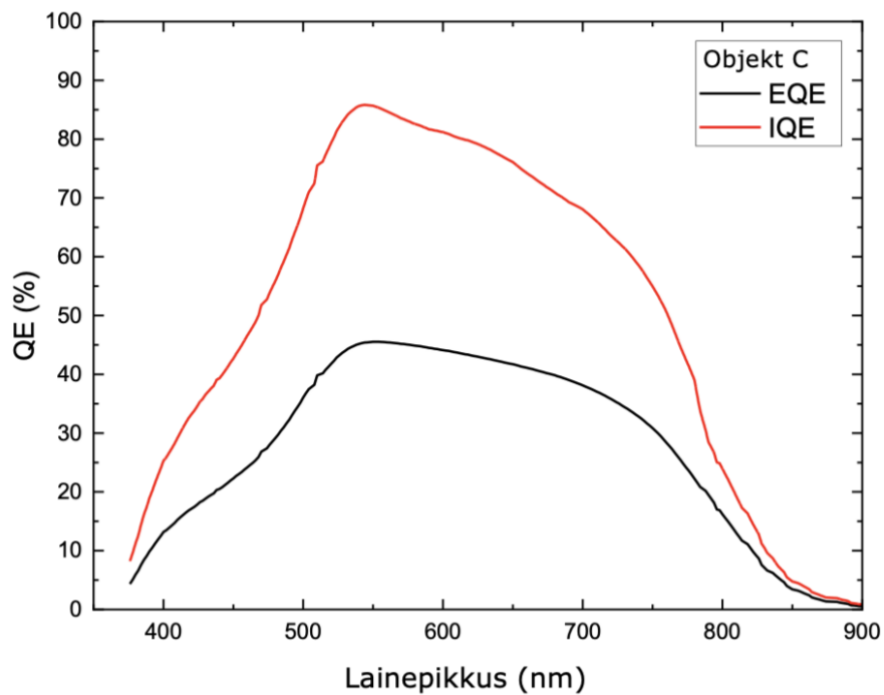


Joonis L1.4 Objekt E EQE lainepikkusest sõltuvad spektrid CZTS monoterakiht päikesepatareil erinevatel mõõtmistingimustel.

## Lisa 2



Joonis L2.1 Objekt B CZTS monoterakiht päikeseplatari IQE ja EQE spektrid.



Joonis L2.2 Objekt C CZTS monoterakiht päikeseplatari IQE ja EQE spektrid.