



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**Cu₂ZnSnS₄ MONOTERAKIHT PÄIKESEPATAREI
ÜLEMISE KONTAKTI ARENDAMINE**

**DEVELOPMENT OF THE FRONT CONTACT OF THE
Cu₂ZnSnS₄ MONOGRAIN LAYER SOLAR CELL**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Anneli Ojaste

Üliõpilaskood: 194098EANB

Juhendaja: Maris Pilvet, teadur

Tallinn 2022

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.

“02” juuni 2022 a

Autor: Anneli Ojaste
/ digiallkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“02” juuni 2022 a

Juhendaja: Maris Pilvet
/ digiallkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

“.....” juuni 2022 a

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus
/ digiallkirjastatud /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Anneli Ojaste

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

Cu₂ZnSnS₄ MONOTERAKIHT PÄIKESEPATAREI ÜLEMISE KONTAKTI ARENDAMINE,

mille juhendaja on Dr. Maris Pilvet,

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.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

Digiallkirjastatud

02.06.2022

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anneli Ojaste, 194098EANB
Õppekava, peeriala: EANB16/17, Materjalitehnoloogia
Juhendaja: Teadur, Dr. Maris Pilvet, tel: +372 6203362

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Cu₂ZnSnS₄ monoterakiht päikeseplatari ülemise kontakti arendamine*
(inglise keeles) *Development of the front contact of the Cu₂ZnSnS₄ monograin layer solar cell*

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Ag-nanovarraste kasutamisest loobumine Cu₂ZnSnS₄ monoterakiht päikeseplatari ülemisele poolele kantava kollektorina;
2. Voolukogumise parandamine ülemise kontakti poolel.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teooriaga ja praeguse tehnoloogiaga tutvumine	17.12.2021
2.	Katsete läbiviimine ning karakteriseerimine	18.03.2022
3.	Katsetulemuste analüüsimine ja järelduste tegemine	01.05.2022
4.	Lõputöö valmis kirjutamine ja viimistlemine	02.06.2022

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "02" juuni 2022 a

Üliõpilane: Anneli Ojaste "02" juuni 2022 a
/digiallkirjastatud/

Juhendaja: Maris Pilvet "02" juuni 2022 a
/digiallkirjastatud/

Programmijuht: Tiia Plamus "02" juuni 2022 a
/digiallkirjastatud/

SISUKORD

EESSÖNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	10
1.1 Monoterapulber-tehnoloogia	10
1.2 Pooljuhtühend Cu_2ZnSnS_4	11
1.3 Cu_2ZnSnS_4 päikesepatarei struktuur	11
1.4 Ülemine kontakt.....	13
1.4.1 Aknakiht	13
1.4.2 Kollektorribad	14
1.5 Erinevad näited kollektoritest ja kollektormetallidest.....	15
1.5 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus	16
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	17
2.1 Monoterakiht päikesepatarei valmistamine	17
2.2 Ag-pasta kollektorelektroodi pealekandmine	18
2.3 Metallkollektorriba ja kammelektroodi vaakumaurustamine	20
2.4 Töös kasutatud karakteriseerimismeetodid	21
2.4.1 Multimeetriga mõõtmine	21
2.4.2 Voolu-pinge kõverate mõõtmine.....	22
2.5 Riski- ja ohutusanalüüs	25
3. KATSETULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS	26
3.1 Ag-pasta kollektorelektroodi mõju päikesepatarei väljundparameetritele	26
3.2 Vaakumaurustatud kollektori mõju päikesepatarei väljundparameetritele	29
3.3 Ag-pasta ja vaakumaurustatud kollektori mõju võrdlus	32
3.4 Majanduslike aspektide ülevaade ja mõjutus.....	33
KOKKUVÕTE	35
SUMMARY.....	36
KASUTATUD KIRJANDUS	37

EESSÕNA

Käesoleva bakalaureusetöö teema algatajaks oli juhendaja teadur Maris Pilvet Tallinna Tehnikaülikooli päikeseenergeetika materjalide teaduslaborist. Töö viidi läbi samas laboris.

Töö autor avaldab erilist tänu oma juhendajale, kes oli nõu ja toega abiks lõputöö valmimisel. Samuti soovib autor tänada teisi teaduslabori töötajaid, kes olid vajadusel alati nõus aitama ning küsimustele vastama.

Bakalaureusetöö põhineb $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikeseplatari ülemise kontakti arendamisel, mille käigus soovitakse leida asendusmeetod hetkel kasutusel olevale standardprotsessile parandamiseks voolukogumist antud päikeseplatari ülemisel poolel.

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

Võtmesõnad: ülemine kontakt, kollektorribad, CZTS, päikeseplatari, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

Ag-NR – hõbe-nanovardad (ingl k *Ag nanorods*)

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

FF – täituvusaste (ingl k *Fill Factor*)

I_{sc} – lühisvool (ingl k *short circuit current*)

i-ZnO – intrinsik ehk omajuhtivusega tsinkoksiid

ITO – indium-tina-oksiid

I-*V* kõverad – voolu-pinge kõverad

J_{sc} – lühisvoolutihedus (ingl k *short circuit current density*)

R_s – järjestiktakistus (ingl k *series resistance*)

ZnO:Al / AZO – alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid

TCO – läbipaistev juhtiv oksiid (ingl k *transparent conductive oxide*)

V_{oc} – avatud vooluahela pinge (ingl k *open circuit voltage*)

η – efektiivsus

SISSEJUHATUS

Päike on ammendamatu energiaallikas, mis suudaks rahuldada kogu inimkonna energiavajaduse. [1] Tuues näitena, et inimeste aastane keskmiselt kasutatav energia kogus jõuab päikeselt Maale umbes ühe tunniga. [2] Kuna taastumatute energiaallikate ressursid on piiratud, tuleb võimalikult kiirelt taastuvate energiaallikate osakaalu suurendada. Seetõttu on võetud päikeseenergeetikas suund uue põlvkonna päikeseplatade arendamisele.

Hetkel põhiliselt kasutusel olevatele esimesse põlvkonda kuuluvatele räni-päikesepaneelidele otsitakse alternatiive, kuna kristalse räni baasil valmistatud päikeseelementide tootmine on ressursi- ja energiamahukas, paneelid on jäigad ja paksud ning nende efektiivsus hakkab kõrgemal temperatuuril langema. [1] Monokristallilise räni baasil päikeseplatade praegune efektiivsusrekord on 26,7%. [3] Teise põlvkonna moodustavad õhukesekilelised tehnoloogiad, mis võimaldavad luua kergeid ja painduvaid päikesepaneele, näiteks Cu(In,Ga)Se_2 ja CdTe materjalide baasil. Nende kõrgeim efektiivsus jääb laboratoorses tingimustes vahemikku 22-23%. Tänu väiksemale materjalikulule omavad need esimese põlvkonna päikeseplatadest madalamat hinda. Õhukesekileliste tehnoloogiate edasiarendusena kuuluvad kolmandasse põlvkonda uudsed materjalid, mis koosnevad mittetoksilistest ja laialtlevinud elementidest, nagu näiteks lootustandvad materjalid kesteriit (rekord efektiivsusega 12,5% [4]) ja perovskiit (25,8% [5]), millest viimane on väga ebastabiilne. [1], [6]

Tallinna Tehnikaülikoolis (TalTech) uuritakse ja arendatakse põhiliselt monoterapulbril põhinevaid unikaalseid päikeseplatadeid. Eelkõige uuritakse hetkel kesteriite, mis on näidanud suurt potentsiaali absorbermaterjalina.

Kesteriidid on ühendpooljuhtmaterjalid, mis koosnevad kättesaadavatest ning odavatest põhielementidest, milleks on vask, tsink, tina ja väävel/seleen. Keskkonnasõbraliku monoterapulber-tehnoloogia kasutamine kesteriidi sünteesimiseks võimaldab luua erinevas suuruses kergeid, painduvaid ja poolläbipaistvaid päikeseelemente, omades mitmeid eeliseid klassikalise ränipaneeli ees. Kahjuks ei ole aga kesteriididel põhinevate päikeseelementide efektiivsus hetkel nii suur, et olla konkurentsivõimelised. [6]

Üheks peamiseks madala efektiivsuse põhjuseks kesteriitsete päikeseplatade puhul on rekombinatsioonilised kaod, mis põhiliselt tulenevad absorbermaterjalis olevatest defektidest. [6] Lisaks vähendab efektiivsust antud päikeseplatareid küllaltki kõrge

järjestiktakistus, mis sõltub päikeseelemendi ülemisel poolel asuva kollektori ja läbipaistva juhtiva oksiidkihi ning tagumise poole kontakt- ja absorbermaterjali vahelise ala kvaliteedist. [7] Seega tuleb ülemine kontakt disainida nii, et see aitaks voolukogumisele maksimaalselt kaasa. Antud bakalaureusetöös keskendutakse ülemise kontakti uurimisele ja arendamisele.

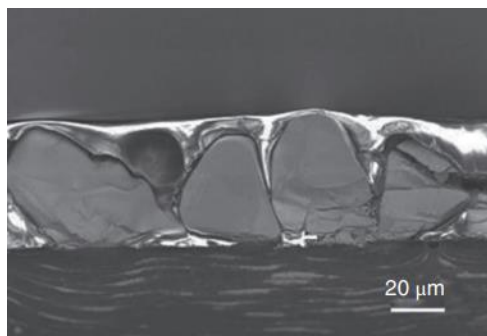
TalTechi päikeseenergeetika materjalide teaduslabori praegune tehnoloogia hõlmab Ag-pasta kollektorelektroodi pintsliga käsitsi peale tõmbamist ning Ag-nanovarraste peale kandmist päikeseptarei läbipaistvale juhtivale oksiidkihile eesmärgiga tõhustada voolu kogumist ülemise kontakti poolel. Kuna antud meetodiga ei ole võimalik Ag-nanovarraste kindlat kogust ja asetust membraani pinnal täpselt määratleda ning samas pole Ag-nanovarrad ajas stabiilsed, tuleks leida teistsugune meetod parandamiseks voolu kogumist päikeseptarei ülemisel poolel. Töö eesmärgiks on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ baasil valmistatud monoterakiht päikeseptarei ülemise kontakti formeerimine ja arendamine leidmaks alternatiivmeetodi Ag-nanovarraste pealekandmisele membraani pinnale voolu kogumise tõhustamiseks. Üheks variandiks on asendada käsitsi peale tõmmatud Ag-pasta kollektor vaakumaurustatud kollektoriga ja/või kammelektroodiga. Lisaks võib uurida, kuidas mõjutab voolukogumist Ag-pasta triipude membraanile juurde lisamine.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Käesolevas peatükis antakse ülevaade Tallinna Tehnikaülikoolis arendatavast monoterapulber-tehnoloogiast ning absorbermaterjalist kesteriidist, millest valmistatakse monoterad. Seejärel kirjeldatakse antud päikesepatarei struktuuri ning räägitakse lähemalt ülemisest kontaktist.

1.1 Monoterapulber-tehnoloogia

Monotera kujutab endast monokristalset pulbriosakest. Monoterapulber valmistatakse kõrgete temperatuuride juures toimuva sünteesi käigus sulasoola keskkonnas, kus lähteainetele lisatud soola ülesandeks on kristallide eraldamine. Pulbriterad fikseeritakse vaigukihi sisse ühe kihina, moodustades monoterakihi (joonis 1.1). [8] Monoterapulbri tehnoloogial põhinevas päikesepatareis käitub iga üksik monokristall omaette fotoelemendi ehk miniatuurse päikesepatareina. [9]



Joonis 1.1 Monoterakiht päikesepatarei ristlõige [8]

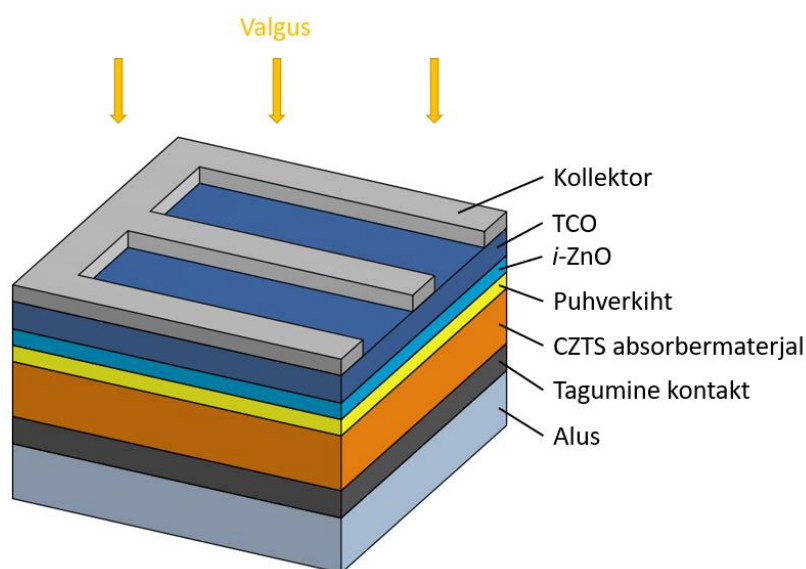
Monoterakiht päikeseelementide eeliseks on see, et absorberi saab sõltumatult mooduli tootmisprotsessidest eraldi valmis sünteesida. Seetõttu ei ole kogu päikesepatarei tootmine mõjutatud kõrgete temperatuuridega protsessidest, mis on üldjuhul vajalikud kvaliteetse pooljuhtmaterjali absorberi saamiseks. Lõpp-produktiks on kerge ja painduv päikesepaneel, mis annab võimaluse kasutada seda ehitisintegreeritud päikeseelementide jaoks. [10]

1.2 Pooljuhtühend $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Üheks potentsiaaliks monotera baasil valmistatavaks absorbermaterjaliks on kesteriit $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. Antud töö baseerub sulfiididel kesteriidil $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), millel on optimumilähedane keelutsoonilaius ($E_g = 1,4 - 1,5$ eV), kõrge absorptsioonikoefitsient ehk neeldumistegur ($\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ja p-tüüpi juhtivus, mis muudavad selle ideaalseks materjaliks võrdluses kõigi teise põlvkonna päikesepatareidega. [11], [12] CZTS päikesepatarei teoreetiline efektiivsuse piir on 32,2%. Võrreldes CZTS ühendit seleniidse kesteriidiga, kus seleen on õrnalt toksiline, sisaldab antud pooljuhtühendmaterjal mittetoksilisi elemente. [4]

1.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ päikesepatarei struktuur

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ päikesepatarei moodustavad mitmed erineva ülesandega kihid. Antud päikesepatarei koosneb klaasalusest, tagumisest kontaktkihist, absorberkihist, puhverkihist, aknakihist ja kollektorelektroodist. CZTS päikeseelemendi tüüpilise struktuuri skeem on toodud joonisel 1.2.



Joonis 1.2 CZTS õhukesekilelise päikeseelemendi tüüpiline struktuur

Substraat ehk alus annab päikesepatareile mehaanilise tugevuse. Aluskiht peab omama head läbipaistvust ning seetõttu kasutatakse substraadina tavaliselt klaasalust. [13] Alus võib asuda nii tagumisel kui ka ülemisel poolel.

Tagumise kontakti peamiseks ülesanneteks on tekitada adhesioon CZTS absorbermaterjali ja aluse vahel (kui alus asub tagumise kontaktmaterjali poolel) ning anda hea oomiline kontakt absorbermaterjaliga. Enamikes kesteriitmaterjalides on tagumise kontaktmetallina kasutusel molübdeen (Mo). Samas on uuringud näidanud, et CZTS puhul ei ole Mo nii stabiilne, kui näiteks CIGS (Cu(In,Ga)Se_2) materjali korral, kus see on suhteliselt inertne ja sobivate elektrooniliste omadustega. CZTS päikesepatareide tagumise kontaktina on võimalik kasutada veel mitmeid metalle, näiteks Au, W, Pd, Pt ja Ni. [14], [15], [16]

CZTS päikesepatarei järgmise kihi moodustab p-tüüpi absorbermaterjal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Absorberi ülesandeks on päikesevalguse maksimaalne neelamine päikesekiirguse spektri piirkonnas. CZTS neeldumistegur on piisavalt suur ning seega on vaid mikroni paksune kiht võimeline päikesevalgust piisavalt neelama, avaldamata absorberina kahjustavat mõju fotovooludele. [17]

Absorbermaterjali peale kantakse n-tüüpi puhverkiht, tänu millele tekib pooljuhtseadisele elektriväli, mis hoiab elektronid ja augud eraldatuna. Samuti peab see tagama optimaalse läbipaistvuse ja elektrilise ühenduse ülemise kontaktiga. Üheks kõige levinumaks puhverkihi materjaliks on CdS. Puhverkiht asetseb absorbermaterjali ja aknakihi vahel, millest on tuletatav ka selle kihi nimetus. [13], [17]

Aknakiht koosneb omajuhtivusega tsinkoksiidi (*i*-ZnO) kihist ja läbipaistvast juhtivast oksiidikihist (TCO). Kvaliteetne aknakiht peab omama kõrget valguse läbilaskvust, et absorbermaterjalini jõuaks maksimaalne valgushulk. Samuti peab aknakihil olema madal kihitakistus, et tekitatud elektrilaengut kollektorisse üle kanda ning seeläbi laengu kandumist hõlbustada. [6], [17], [18]

Kollektoriks on metallkontakt, mis kogub kokku kõik päikesepatarei poolt koondatud elektronid ning viib genereeritud elektrivoolu seadmest välja. Metallkollektoreid saab valmistada metalli vaakumaurustamise teel, kuid lihtsama ja odavama variandina kasutatakse trükkimismeetodeid. Üheks võimaluseks on kasutada ülemise kontakti poolel metallpastasid (nt hõbepasta). [13]

1.4 Ülemine kontakt

Päikesepatarei ülemise („front“) kontakti poolt toimub päikeseelemendi valgustamine. Järgnevalt on lähemalt käsitletud ülemise kontakti aknakihti moodustavaid läbipaistvaid juhtivaid oksiidikihte ning nende peale lisatavaid metallist kollektorelektroode.

Antud bakalaureusetöö keskendub metallkollektori arendamisele. Kuna aga nii kollektor kui ka aknakiht toimivad sama eesmärgi nimel ning aknakihi võib samuti arvestada ülemise kontakti alla, siis kirjeldatakse lisaks kollektorile ka aknakihti natukene lähemalt.

1.4.1 Aknakiht

Aknakiht on ülemine kontaktkiht, mille moodustavad läbipaistvad juhtivad oksiidikihid (TCO) ning intrinsik ehk omajuhtivusega ZnO (*i*-ZnO) kiht. Esimeseks kihiks on 50–80 nm paksune *i*-ZnO kiht, mis peab takistama päikesepatarei lekkevoole. Pealmise juhtiva TCO kihi paksus on õhukesekileliste päikesepatareide puhul enamasti ~350 nm (TalTechi teaduslaboris on sadestuspaksuseks ~ 800–900 nm), täites seeläbi läbipaistvuse ja juhtivuse nõuded. Ülemise kontakti voolukadude vähendamiseks peab pealne kiht olema võimalikult tugevalt legeeritud. Samas ei tohi legeerimistase liiga kõrge olla, kuna selletõttu võib moodustuda "surnud kiht", kus jääb vähe võimalusi valguskandjate kogumiseks. Kõige sagedamini kasutatavateks TCO kihi materjalideks CZTS päikesepatarei puhul on indium-tina-oksiid (ITO) ja alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid (ZnO:Al / AZO). [15], [18], [19]

Tallinna Tehnikaülikooli päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris on võimalik sadestada nii AZO kui ka ITO kilet. Antud töös valmistatud katseobjektidele sadestati ITO kile, kuna see tagab ühtlasema oksiidikihi juhtivuse lühema pihustusaja jooksul.

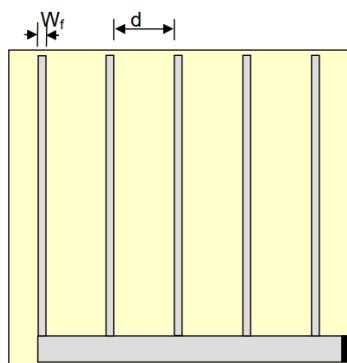
Aknakihi peamiseks valmistamismeetodiks on vaakumpihustamine. See on õhukese kile sadestamisprotsess, mille käigus lüüakse aatomid materjali pinnalt välja seda energeetiliste gaasiosakestega pommitades. Pihustusprotsessi ajaks asetatakse pinnatav alus vaakumkambrisse, kus väljalöödud osakesed sadestuvad õhukese materjalikihina aluse pinnale. Täpsete katsete jaoks on vajalik puhas keskkond ning seetõttu tuleb kambrist eemaldada kõik molekulid enne selle täitmist protsessigaasiga, milleks on enamasti inertgaas argoon. [20]

1.4.2 Kollektorribad

Kollektorribade lisamine aknakihi ei ole esmatähtis, kuid selle eeliseks on see, et kollektorelektrood hõlbustab laengukandjate kogumist aknakihis, vähendades seeläbi laengute liikumise vahemaad enne, kui need kokku korjatakse ja välisesse vooluringi suunatakse. Seega, mida suurem on päikeseplatari pind, seda suurem on vajadus kollektori järgi. [21] Lisaks on kollektormetall juhtivam kui aknakiht. [22]

Metallkollektorribad valmistatakse peamiselt metalli vaakumaurustamise teel. See on õhukese kile sadestamisprotsess, mis kujutab endast vaakumtehnoloogiat puhaste materjalikatete kandmiseks objektidele. Vaakumaurustamine hõlmab tahke materjali kuumutamist kõrgvaakumkambris, viies selle temperatuurini, mis tekitab aururõhu. Vaakumis piisab suhteliselt madalast aururõhust aurupilve tekkimiseks kambrisse. Seejärel moodustab aurustatud materjal auruvoo, mis läbib kambri sisemust ja põrkab vastu aluspinda, kondenseerudes selle peale kihina. [23]

Erinevad metallvõrgumustrid mõjutavad päikeseplatariide elektrilist jõudlust. Varjutuskaod tekivad metallkollektori olemasolu tõttu päikeseplatari ülemisel pinnal, kus kollektor takistab valguse sisenemist päikeseplatariisse. Varjutuskaod määratakse ülemise kontakti pinnakihi läbipaistvuse järgi. Läbipaistvus sõltub metallribade laiuusest (W_i) ja vahekaugusest (d) päikeseelemendi pealispinnal (vt joonis 1.3). [24] Ideaalis võiksid kollektorribad olla väga kitsad ning üksteisega küllaltki lähedastikku, kuid väga peened kontaktid on päikeseenergia rakenduste jaoks liiga kallid. Seega tuleb kollektorribade kujundamisel leida kompromiss päikeseelemendi varjutamise ja metallkontakti takistuse vahel. [22]



Joonis 1.3 Kollektorribade skemaatiline joonis [13]

Kuigi kollektor varjutab ala, mida see katab, siis suurema pindalaga päikeseplatariide puhul on juhtivuse ja laengu kogumise võit palju suurem kui varjutusest põhjustatud voolukadu. [21]

1.5 Erinevad näited kollektoritest ja kollektormetallidest

Päikesepatareide ülemisele poolele sadestatud aknakihi peale on võimalik kanda erinevaid metallkollektoreid ning järgnevalt käsitletakse lähemalt tüüpilisemaid variante.

Üheks enamlevinud variandiks on päikesepatarei ülemisele pinnale vaakumaurustatud kollektori lisamine. Sobiva metalli valikul tuleb jälgida selle omadusi (suuresti juhtivust) ning samuti ka hinda. Lisaks võib iga metall sõltuvalt päikesepatarei tüübist erinevalt mõju avaldada. Mõned põhilised metallid, mida kollektorina kasutatakse, on nt Ag, Al, Ni ja In. [13], [18] Hõbe on juhtivusega $6,2 \cdot 10^7$ S/m, alumiinium $3,8 \cdot 10^7$ S/m, nikkel $1,4 \cdot 10^7$ S/m ja indium $1,2 \cdot 10^7$ S/m. [25] Hõbe on väga hea elektrijuht, kuna sisaldab palju vabu elektrone. Samas on hõbeda hind mitmetest teistest materjalidest kallim. [26]

Lihtsama, kiirema ja odavama variandina on võimalik labori tingimustes kasutada metallpastasid. Nende peamisteks komponentideks olevad orgaaniline sideaine ja lahusti määravad metallpasta viskoossuse, mis on oluline parameeter peenejoonelise trükkimise puhul. Lisaks kuuluvad koostisesse väikesed metalliosakesed, mis tagavad kõrge juhtivuse ning määravad seeläbi metallpasta elektrilised omadused. Tänu hõbeda heale juhtivusele on küllaltki levinud Ag-pastad. Hõbepastad koosnevad 70-80% ulatuses hõbedaosakestest, ülejäänud osa kuulub erinevatele orgaanilistele lisanditele Ag-pasta parema adhesiooni tekitamiseks. [13] Tallinna Tehnikaülikoolis hetkel kasutusel oleva Ag-pasta lisandkoostisesse kuuluvad 1-etoksüpropan-2-ool, atsetoon ja etüülatsetaat.

Päikesepatarei ülemisele poolele on võimalik kanda ka metallist nanovardad. Ag-nanovardad (Ag-NR) on leidnud laialt kasutust tänu nende heale elektrijuhtivusele, painduvusele ning plasmoonsetele omadustele. [27], [28] Ag-nanovardad on aga tüüpilistes töötingimustes ebastabiilsed [29] ning oksüdeeruvad ja korrodeeruvad õhu käes paari kuu jooksul. [30]

1.5 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus

Päikesepatarei ülemisele poolele kantakse laengukandjate kokku kogumise hõlbustamiseks juhtiv metallkollektor. Tallinna Tehnikaülikooli praegune tehnoloogia hõlmab $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikesepatarei TCO kihi pinnale Ag-nanovarraste kandmist, mis lihtsustavad genereeritud laengukandjate liikumist Ag-pasta kollektorribale. Nanovarraste kogust ja asetust ei ole aga võimalik membraani pinnal täpselt määratleda, mistõttu võivad need mõnes kohas olla rohkem kokku koondunud või hajusamalt. Lisaks ei ole Ag-nanovarrad ajas stabiilsed.

Sellest tulenevalt on käesoleva töö eesmärgiks leida alternatiivmeetod Ag-nanovarraste pealekandmisele membraanile sadestatud aknakihi pinnale parandamiseks voolukogumist $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ baasil valmistatud monoterakiht päikesepatarei ülemisel poolel.

Võrdlemaks erinevalt rakendatud metallkollektorite mõju päikesepatarei väljundparameetritele, otsustati antud bakalaureusetöös katsetada järgnevaid meetodeid/tehnoloogiaid:

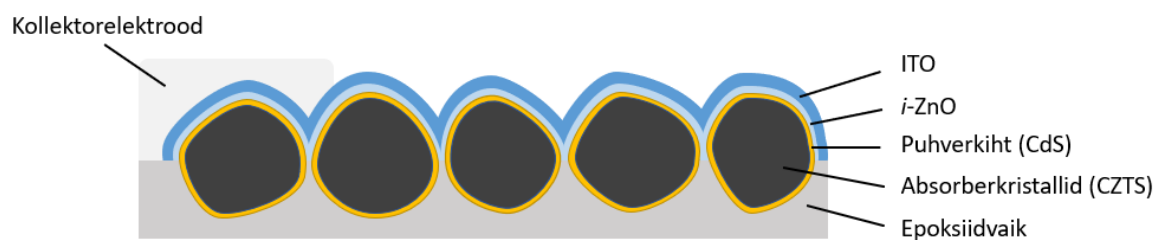
1. Ag-pasta triipude (kollektorribade) juurde lisamine membraanile;
2. Ag-pasta kollektori asendamine vaakumaurustatud metallkollektorriba ning kammelektroodiga.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Kõigepealt antakse lühikene ülevaade monoterakiht päikesepatarei valmistamise tehnoloogiast, et paremini mõista ülemise kontakti formeerimisega seotud protsesside üldist olemust. Seejärel keskendutakse kollektorribade (Ag-pasta ja vaakumaurustatud metalli) pealekandmise tehnoloogiatele, loobudes Ag-nanovarraste kasutamisest ja uurides alternatiivmeetodeid.

2.1 Monoterakiht päikesepatarei valmistamine

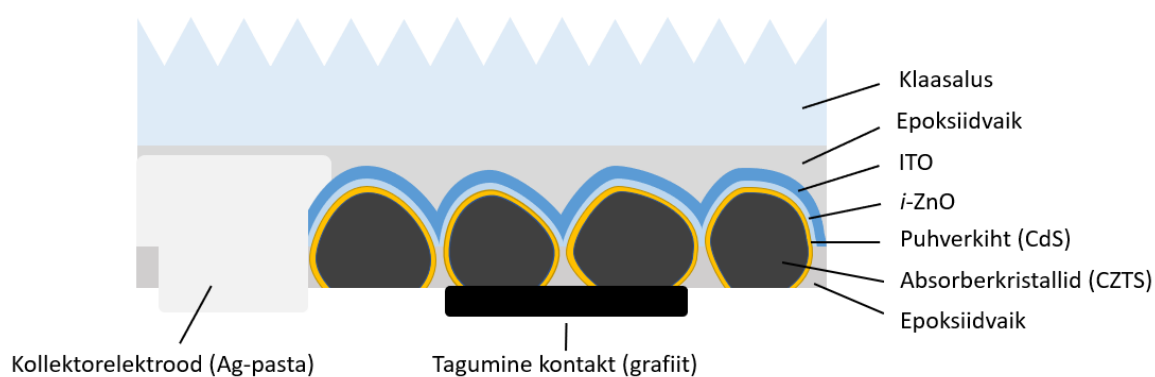
Selleks, et ülemist kontakti oleks võimalik formeerida, tuleb esmalt alustada membraani loomisega. Alustuseks on vaja kilele spetsiaalse aplikaatorseadmega epoksiidvaigukiht tõmmata. Epoksikihile puistatakse monoterad ehk absorberkristallid, mis on kaetud puhverkihiga. Monoterad peavad jääma pooleldi vaigukihist välja, mida saab kontrollida mikroskoobiga, ning membraanid asetatakse seejärel külmkappi. Pärast epoksiidvaigu polümerisatsiooni paigutatakse valmistatud membraanid (standardsuuruses 0,8-1,0 x 2,2-2,4 cm) objektihoidjale, mis asetatakse vaakumpihustuskambrisse. Vaakumkambris kaetakse membraanid aknakihi ehk toimub *i*-ZnO ja ITO kihtide sadestamine. Peale vaakumpihustust saab membraanidele kanda kollektorelektroodid. Lisaks tehakse membraani ülemises ääres asuva kollektorriba keskele Ag-pasta täpp, kuna hiljem luuakse tagumise kontakti poolelt sealtkaudu ühendus ülemise poolega. Nendele protsessidele vastavad päikesepatarei kihid ja osad on kujutatud joonisel 2.1.



Joonis 2.1 Ristlõige monoteramembraanist, mis on kaetud aknakihi ja kollektorelektroodiga

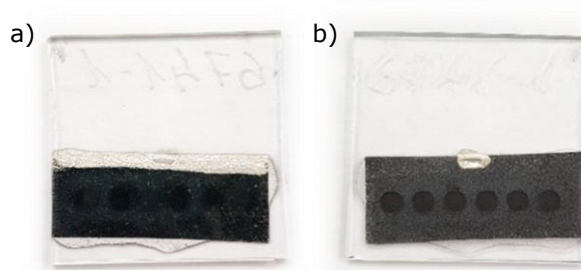
Kui ülemine kontakt on loodud, tuleb membraanid kleepida klaasalustele, mis on suuruses $\sim 2,5 \times 2,5$ cm. Seeläbi on laboris hiljem katseobjekte lihtsam käsitleda. Väljalõigatud klaasitükile graveeritakse kõigepealt vastava objekti number. Seejärel kantakse epoksiidvaik väikese klaaspulgaga membraani ülemise kontakti poolele, mis kleebitakse graveeritud klaasalusele. Klaasalused koos membraaniga jäetakse

klamberhoidikutega kinnitatud suuremate klaasplaatide vahele epoksiidvaigu lõpliku polümeriseerumiseni. Edasi järgneb päikesepatarei tagumise kontakti formeerimine. Pärast aluskile eemaldamist membraani alumiselt poolelt tuleb monoterade pinnad epoksiidvaigust kontsentreeritud väävelhappega vabastada. Vaigust väljasöövitatud terad poleeritakse liivapaberi ning destilleeritud veega. Seejärel kantakse peale tagumine kontaktmaterjal (antud töö puhul grafiitpasta) ning luuakse ühendus ülemise kontakti poolega, mille järel on võimalik mõõta monoterakiht päikesepatarei väljundparameetrid. Valmis päikesepatarei ristlõike skeem on kujutatud joonisel 2.2.



Joonis 2.2 Monoterakiht päikesepatarei ristlõike skeem

Järgneval joonisel 2.3 on näidatud teaduslaboris valmistatud päikesepatarei vaade ülemiselt ja tagumiselt poolelt.



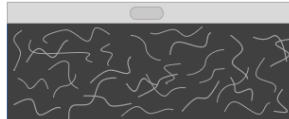
Joonis 2.3 Monoterakiht päikesepatarei a) ülemise ja b) tagumise kontakti poolne vaade

2.2 Ag-pasta kollektorelektroodi pealekandmine

Võrdlemaks Ag-nanovarraste ja Ag-pasta kollektorribade mõju päikeseelemendi väljundparameetritele, valmistati päikesepatareide ülemised kontaktid nelja erinevat moodi (joonis 2.4 ja 2.6):

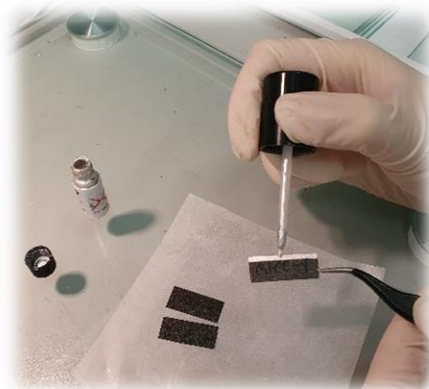
1. Ag-nanovarrastega ja ühte äärde lisatud Ag-pasta kollektorelektrood;
2. Ilma Ag-nanovarrasteta ning membraanile tõmmatud üks Ag-pasta triip;
3. Ilma Ag-nanovarrasteta ning Ag-pasta triibud lisatud kolme äärde;
4. Ilma Ag-nanovarrasteta ning Ag-pasta triibud kõikides äärtes.

Kõigepealt valmistati ülemine kontakt Tallinna Tehnikaülikooli päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris hetkel kasutusel oleva standardprotsessi järgi. Seega kanti membraanile sadestatud TCO kihi pinnale esmalt Ag-nanovardad. Selleks valmistati Ag-NR ja lahusti segu suhtele 1:1. Seejärel lisati pipetiga üks tilk membraanile ning tõmmati kilega ühtlaselt üle membraani pinna. Ag-nanovarrastega membraan tuli lahusti ära auramiseks ja objekti kuivamiseks pooleks tunniks seisma jätta ning peale seda sai membraani ülemisse äärde Ag-pasta triibu väikese pintsliga käsitsi peale tõmmata (joonis 2.4).



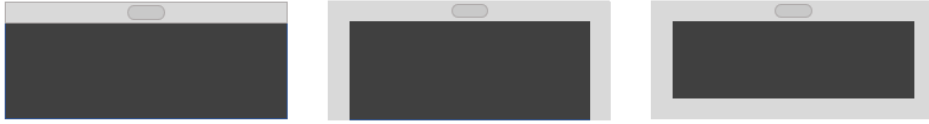
Joonis 2.4 Ag-pasta kollektori ja Ag-nanovarrastega membraani illustratsioon

Järgnevalt jäeti Ag-nanovarraste pealekandmine ära. Nanovarraste kogust ja asetust ei ole võimalik membraani pinnal täpselt määrata ja seetõttu võivad need mõnes kohas hajusamalt või rohkem kokku koondunud olla. Kollektorelektroodina kanti nüüd peale üksnes Ag-pasta (joonis 2.5).



Joonis 2.5 Ag-pasta kollektorriba membraani pinnale pealekandmise protsess

Esmalt tõmmati Ag-pasta triip ainult membraani ülemisse äärde. Järgmisena kanti Ag-pasta lisaks ülemisele äärele ka külgmistele äärtele. Viimaks lisati Ag-pasta triibud kõikidesse äärtesse. Ag-pasta triipudega membraanid on näitlikustatud joonisel 2.6. Igaks katseks valmistati paralleelobjektid.

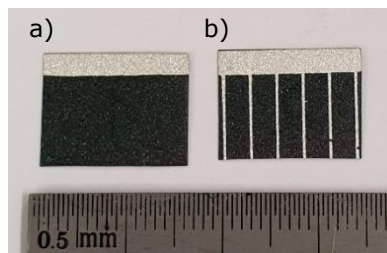


Joonis 2.6 Ag-pasta kollektorribadega membraanide illustratsioonid

2.3 Metallkollektorriba ja kammelektroodi vaakumaurustamine

Võrdlemaks vaakumaurustatud metallkollektori mõju päikesepatarei volukogumisele, aurustati kahte erinevat tüüpi kollektorid (joonis 2.7):

- a) üks kollektorriba;
- b) kammelektrood.



Joonis 2.7 Membraanidele vaakumaurustatud a) kollektorriba b) kammelektrood

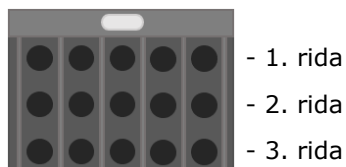
Metalli vaakumaurustamiseks päikesepatarei ülemisele poolele katsetati nii hõbedat kui ka indiumit. Mõlemad metallid on head elektrijuhid, eriti hõbe.

Antud protsessi läbiviimiseks kasutati termilist vaakumaurustit (joonis 2.8). Metallide aurustamiseks lisati väike tükike metalltraati (\varnothing 1-1,5 mm) vaakumaurustuseadme termiliselt kuumutatavasse objektihoidjasse ehk laevukesse, mille kohale lisatud metallvõrele ehk -maskile asetati membraanid. Seejärel tekitati kambrisse kõrgvaakum ja kuumutati objektihoidjat kuni metalli aurustumiseni, misjärel aurustunud metalli pinna aatomid liikusid läbi maski membraanil olevale TCO kihi pinnale.



Joonis 2.8 Vaakum-aurustusseade

Hindamaks kammelektroodi mõju päikesepatarei voolukogumisele üle membraani pinna, kanti grafiitkontaktid tagumisele poolele kolme ritta (joonis 2.9). Samamoodi tehti ka objektiga, millel oli ainult ülemine kollektorriba. Tagakontaktid kanti peale käsitsi ehk ei kasutatud vastavat maski, et kontaktide pind ei langeks kokku kammelektroodiga. Sedasi ei teki varjutuskadusid ning saadakse kätte parim võimalik tulemus. Katsetingimuste võimalikult sarnasena hoidmiseks tehti ilma kammelektroodita objektidele samuti käsitsi kontaktid. Enne voolu-pinge (I - V) kõverate mõõtmist määrati kontaktide pindalad vastava programmiga.



Joonis 2.9 Näitlikustav joonis grafiitkontaktide paiknemisest kammelektroodiga katseobjekti tagumisel poolel (kammelektrood kumab ülemiselt poolelt läbi)

2.4 Töös kasutatud karakteriseerimismeetodid

2.4.1 Multimeetriga mõõtmine

Käesolevas töös kasutati digitaalset multimeetrit kollektorribade takistuse mõõtmiseks. Multimeeter on multifunktsionaalne mõõtevahend, millega saab määrata nii pinget, voolu kui ka takistust. Antud seadmel on kaks mõõtejuhet (punast ja musta värvi), mis

on painuvad ja isoleeritud. Mõlema juhtme otsikut kasutatakse vooluahelate testmõõtmisteks, kus need toimivad juhina testitavast objektist kuni multimeetrini. [31]

Membranidele peale kantud kuivanud Ag-pasta triipudele teostati multimeetriga lihtsad kontrollmõõtmised (joonis 2.10). Seeläbi sai üle kontrollitud, et kollektorribade juhtivus oleks ühtlane ehk mõõdetud takistus jääks enam-vähem samasse suurusvahemikku ($< 4 \Omega$). Samuti mõõdeti ka vaakumaurustatud kollektorelektroodribade takistused.

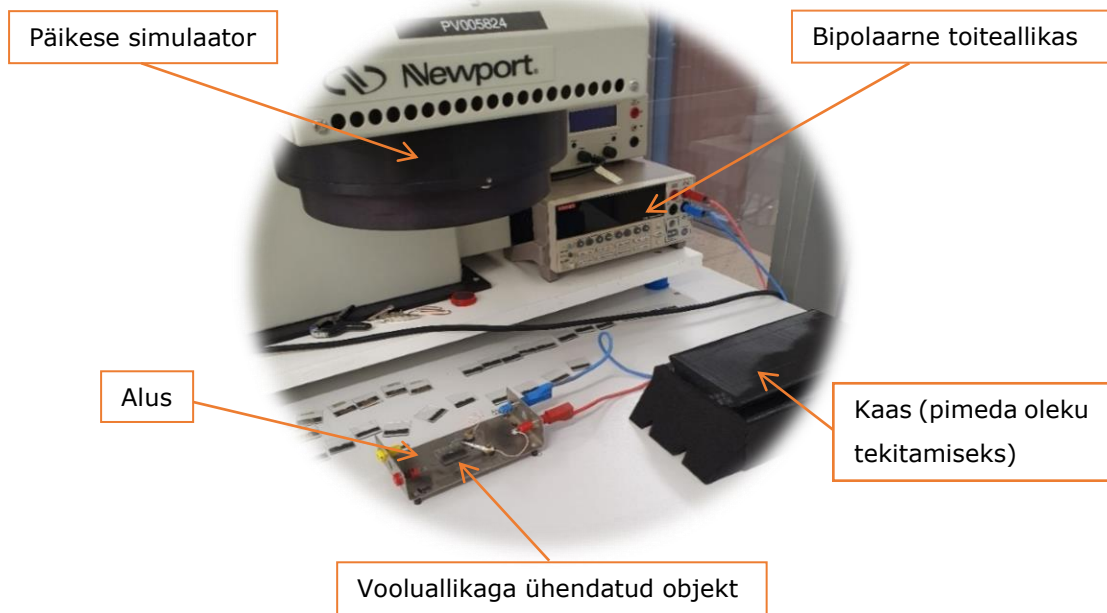


Joonis 2.10 Kollektorriba takistuse mõõtmine

2.4.2 Voolu-pinge kõverate mõõtmine

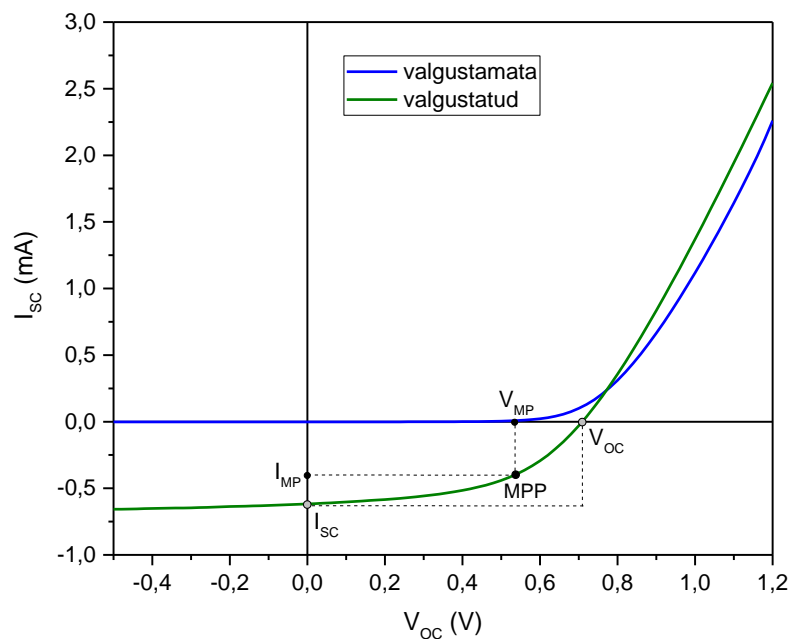
Voolu-pinge (I - V) kõveraid mõõdetakse voolukogumise ja takistuse analüüsimiseks, et teada saada, kuidas on päikeseelemendi parameetrid mõjutatud. Päikeseplatade väljundparameetrid I - V kõverates on olulised päikesepaneelide jõudluse ja halvenemise ehk kvaliteedi määramisel. [32]

Hindamaks erinevalt rakendatud juhtiva Ag-pasta ja vaakumaurustatud kollektormetalli mõju päikeseplatade väljundparameetritele, teostati valmis formeeritud terviklikele päikeseplatadele I - V mõõtmised. I - V kõverate mõõtmiseks kasutati TalTechi päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris olevat arvutiga ühendatud bipolaarset toiteallikat Keithley 2400. Mõõtmiseks on vajalik ühendada päikeseplatade ülemine kontakt vooluallika miinusega ning tagumine kontakt plussiga. Seejärel pööratakse alus teistpidi, kuna objekti valgustamine toimub klaasaluse poolt. Igat mõõtmist alustatakse pimedas ehk valgustamata olekus ja seejärel lülitatakse sisse standardvalgus, mille jaoks kasutatakse päikest simuleerivat aparati, valgusvõimsusega 100 mW/cm^2 (joonis 2.11). Kirjeldatud mõõtmismetoodika põhineb Tallinna Tehnikaülikooli Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudi poolt välja antud praktikumi juhendil. [33]



Joonis 2.11 Päikeseplatari I - V kõvera mõõtmise protsess ja aparatuur

Vastava programmiga kuvatakse arvuti ekraanil I - V kõverad (joonis 2.12) ning nendest saadavad päikeseplatari väljundparameetrid.



Joonis 2.12 Näide mõõdetud I - V kõveratest pimedas ja valgustatud olekus

Punkti, kus I - V kõver lõikab x-telge ehk pinge telge, nimetatakse avatud vooluahela pingeks (V_{oc}). Punktist, kus graafik lõikab y-telge ehk voolutugevuse telge, saadakse lühisvool (I_{sc}). Lühisvool jagatuna kontakti pindalaga annab lühisvoolutiheduse (J_{sc}), mis on peamiseks parameetrigs kollektorelektroodi mõju analüüsimisel. Valgustatud oleku kõveralt avaldub MPP (*Maximum Power Point*), mis on päikeseplatari

maksimaalsele võimsusele vastav punkt. Olulised väljundparameetrid on veel päikesepatarei täituvusaste (FF) ja efektiivsus (η). Täituvusaste kirjeldab päikesepatareil tekkivat võimsuse kadu (näitab kui lähedane on päikesepatarei I - V kõver ideaalse päikesepatarei I - V kõverale), mis arvutatakse vastavalt valemile [34]:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}, \quad (2.1)$$

kus FF – täituvusaste, %,

V_{mp} – maksimaalsele võimsusele vastav pinge, V,

I_{mp} – maksimaalsele võimsusele vastav voolutugevus, mA,

V_{OC} – avatud vooluahela pinge, V,

I_{SC} – lühisvool, mA.

Päikesepatarei efektiivsus näitab seadme poolt genereeritava maksimaalse võimsuse ja peale langeva valguse võimsuse suhet, mis arvutatakse vastavalt valemile [34]:

$$\eta = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{P_{valgus}}, \quad (2.2)$$

kus η – efektiivsus, %,

J_{mp} – maksimaalsele võimsusele vastav voolutihedus, mA/cm²,

P_{valgus} – peale langeva valguse võimsus, mW/cm².

Katseobjekti valgustamata olekus mõõdetud diodidkõvera põhjal on võimalik määrata päikesepatarei järjestik- ja šunditakistust. Järjestiktakistus R_s on kogu päikeseelemendi takistus, mida mõjutavad suuresti päikesepatarei ülemise kontakti oomilised kaod ning seetõttu tuleb kujundada metallkollektor võimalikult optimaalselt. R_s väärtuse kasvades muutub diodidkõvera tõus lamedamaks ja täituvusaste väheneb märkimisväärselt. [34], [35]

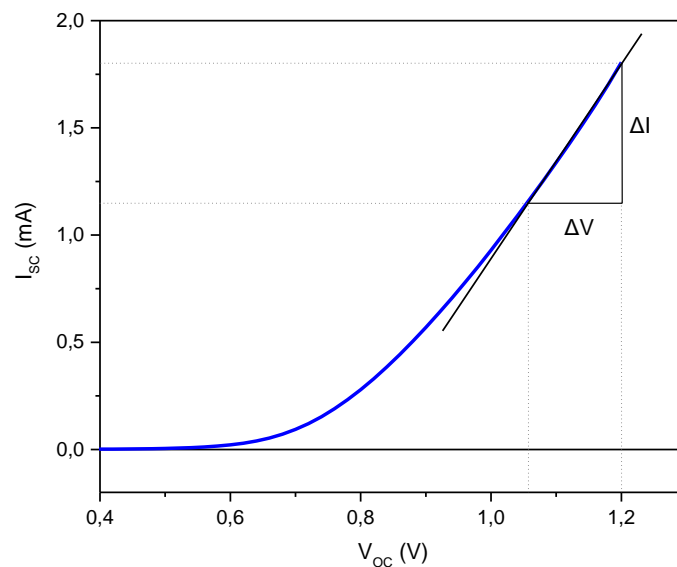
Järjestiktakistus on võimalik välja arvutada valgustamata olekus mõõdetud diodidkõvera tõusu järgi (joonis 2.13), mida kirjeldab järgnev valem [34]:

$$R_s = \frac{\Delta V}{\Delta I}, \quad (2.3)$$

kus R_s – järjestiktakistus, Ω ,

ΔV – kahe pinge väärtuse vahe, V,

ΔI – kahe voolutugevuse väärtuse vahe, A.



Joonis 2.13 Järjestiktakistuse leidmine valgustamata olekus mõõdetud diodikävera tõusu abil

2.5 Riski- ja ohutusanalüüs

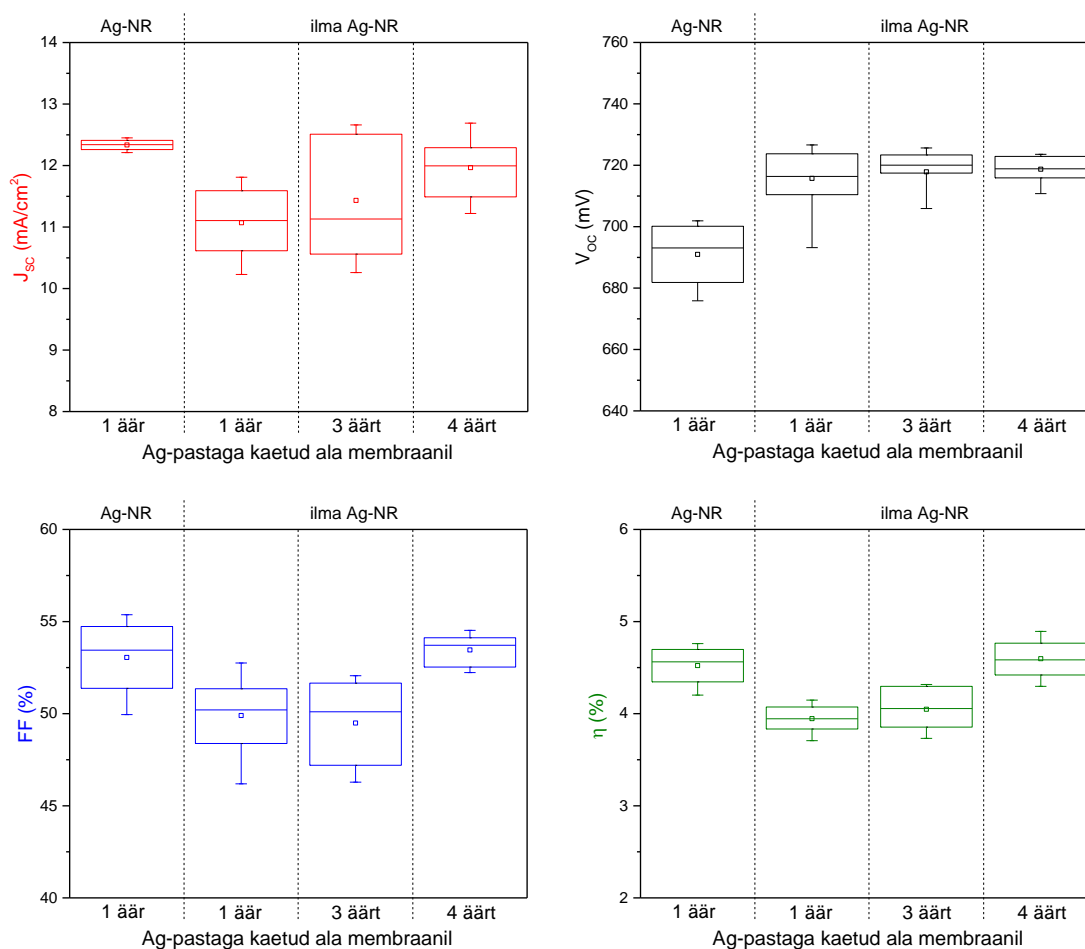
Tööprotsessi käigus tuleb jälgida ohutusnõudeid. Esiteks on laboris vaja kanda isikukaitsevahendeid, näiteks kitlit ja kummikindaid. Klaasalustele graveerimisel lendub klaasipuru, samuti võib ootamatult väikeseid klaasitükikesi välja lennata, mille tõttu tuleb vastavat aparati kasutades kanda kaitseprille. Vaakumaurusti ja vaakumpihustusseade tekitavad nende töötamise ajal müra ning seega on selles ruumis pikema aja jooksul viibides soovituslik helisummutavaid kõrvaklappe kanda. Katseobjekte kontsentreeritud väävelhappega söövitanes on rangelt kohustuslik kanda kummikindaid ja kaitseprille. Samuti viiakse antud protsess läbi tõmbekapi all ning hapet sisaldav loputusvesi kogutakse eraldi kanistrisse.

3. KATSETULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS

Lisaks sellele, et Ag-nanovarraste kogust ja asetust ei ole võimalik membraani pinnal täpselt määratleda, tekitavad Ag-nanovardad kogu membraani ulatuses varjutuskadusid. Samuti ei ole Ag-nanovardad ajas stabiilsed. Seetõttu uuritakse ja analüüsitakse, kuidas on ülemise kontakti poolel võimalik alternatiivmeetoditega voolu kogumist efektiivsemaks ja jätkusuutlikumaks muuta.

3.1 Ag-pasta kollektorelektroodi mõju päikesepatarei väljundparameetritele

Erinevalt rakendatud juhtiva Ag-pasta kollektoriga päikesepatareide I - V kõverate mõõtmistel saadud peamiste väljundparameetrite väärtused on kujutatud joonisel 3.1.

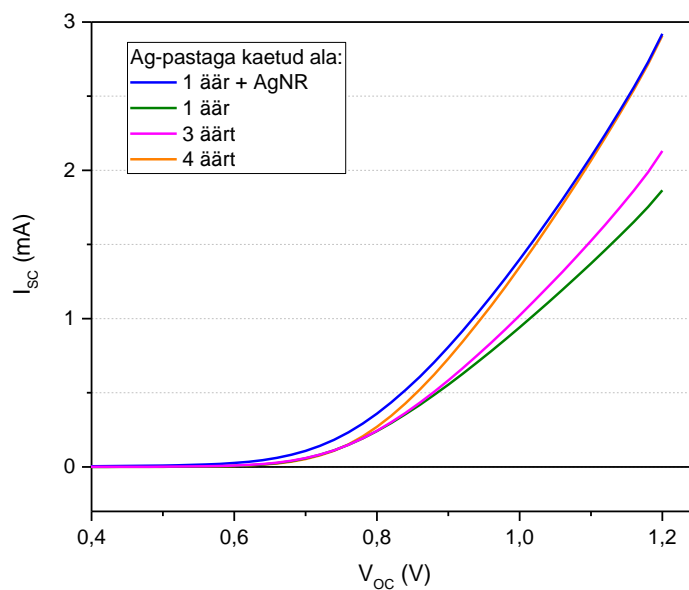


Joonis 3.1 Ag-pasta kollektoriga päikesepatareide põhiliste väljundparameetrite karpdiagrammid. Punase värviga on graafikul tähistatud lühisvoolutihedus (J_{sc}), mustaga avatud vooluahela pinge (V_{oc}), sinisega täituvusaste (FF) ning rohelisega efektiivsus (η).

Võrreldes omavahel katseobjekte, millele on lisatud membraani ülemisesse äärde Ag-pasta triip (vt joonis 3.1), on Ag-nanovarrastega objektil kõrgemad väljundparameetrite väärtused, kuna nanovardad aitavad laengukandjaid kergemini kollektorisse kokku koguda. Samas on näha, et Ag-pasta lisamisega membraani äärtesse tulemused paranevad. Voolukogumise aspektist lähtuvalt on J_{SC} karpdiagrammide põhjal näha, et mida rohkem päikesepatarei ääri on Ag-pastaga kaetud, seda kõrgemat voolutihedust on võimalik saavutada, sest seda lihtsam ja lühem teekond on elektronidel kollektorini jõuda ning voolul koguneda. Samuti on näha, et Ag-pasta triipude lisamisega nii kolme kui ka nelja äärde on võimalik lühisvoolutihedust võrreldes standardprotsessi järgi valmistatud objektiga (Ag-nanovarrastega ja ühes ääres asuva Ag-pasta kollektoriga) natukene suurendada. Tõmmates Ag-pasta triibud membraani kolme äärde, aitab see elektronidel ka külgedelt paremini koguneda. Lisades Ag-pasta kollektorriba ka membraani alumisesse äärde, on välisahelaga kontakteerimise alast kaugenedes laengukandjatel membraani alumisest osast lihtsam koguneda.

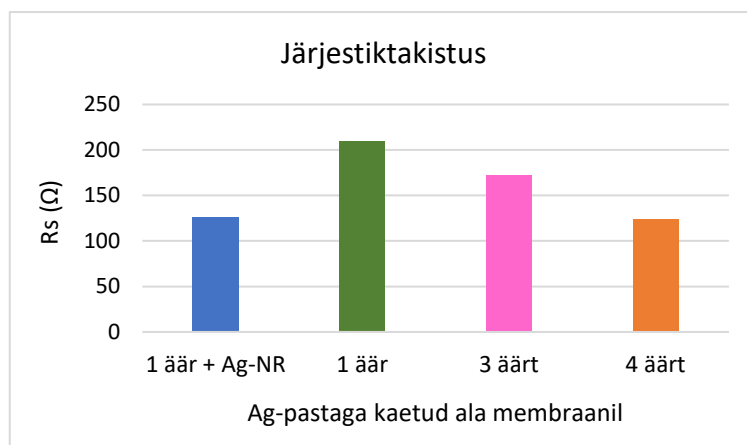
Standardprotsessi järgi valmistatud katseobjektide maksimaalne mõõdetud J_{SC} on 12,45 mA/cm². Jättes Ag-nanovardad membraanile peale kandmata, saadi parimaks tulemuseks 11,81 mA/cm², kuid kolme Ag-pasta kollektorribaga objektidel saavutati J_{SC} väärtuseks 12,66 mA/cm² ning neljaga 12,69 mA/cm². Seega Ag-pasta triipude lisamisega membraanile on võimalik saavutada samaväärseid voolutiheduse väärtusi kui Ag-nanovarraste pealekandmisega ning ideaalsematel juhtudel ka paremaid tulemusi. See tõestab, et jättes Ag-nanovarraste pealekandmise protsessi ära, kuid lisades Ag-pasta triipe juurde, on võimalik ülemise kontakti poolel voolukogumist parandada. Analoogselt voolutihedusele on täheldada sarnast tendentsi ka η ja FF väärtustes. Nelja Ag-pasta kollektorribaga objektil saavutati efektiivsuseks 4,9%, mis on kõrgem kui Ag-nanovarrastega objektil (4,8%). Efektiivsus kasvab voolutiheduse väärtuste suurenemise tõttu. FF väärtuste muutustes on näha järjestiktakistuse (R_s) mõjutusi.

Antud katseobjektide järjestiktakistuse muutuse nägemiseks on joonisel 3.2 kujutatud I - V kõverad valgustamata olekus. Saavutamaks madalaima järjestiktakistuse, peab maksimaalselt rakendatud pinge juures voolutugevus võimalikult kõrge olema. Jooniselt on näha, et ilma Ag-nanovarrasteta objekt, millele on lisatud Ag-pasta ainult ühte äärde, omab kõige suuremat järjestiktakistust (I - V kõver algab kõige madalamalt). Kõigis äärtes asuvate Ag-pasta kollektorribadega objekti ning standardobjekti diodikõverad on küllaltki kohakuti, omades antud katsetest kõige väiksemat R_s väärtust. I - V kõverad valiti parimate tulemuste põhjal.



Joonis 3.2 Ag-pasta kollektoriga päikesepatareide I - V kõverad valgustamata olekus

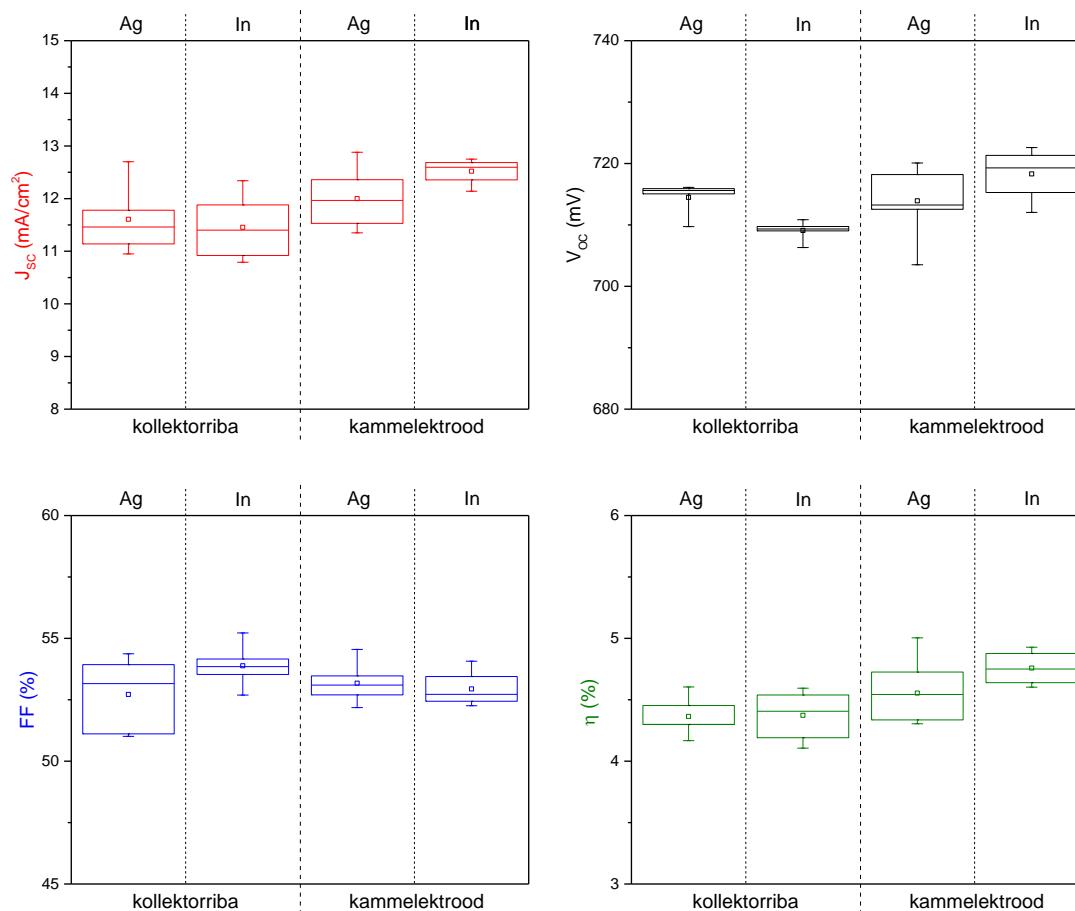
Ülaltoodud I - V kõverate põhjal arvatud järjestiktakistused on kujutatud joonisel 3.3 asuval tulpdiaagrammil. Madalaima järjestiktakistusega on standardprotsessi alusel valmistatud objekt ning kõikidesse äärtesse lisatud Ag-pasta kollektorribadega objekt, R_s väärtusega vastavalt 125,5 ja 123,2 Ω .



Joonis 3.3 Ag-pasta kollektoriga päikesepatareide valgustamata olekus mõõdetud I - V kõverate põhjal arvatud järjestiktakistused

3.2 Vaakumaurustatud kollektori mõju päikesepatarei väljundparameetritele

Vaakumaurustatud metallkollektoriga päikesepatareide I - V kõverate mõõtmistel saadud peamiste väljundparameetrite väärtused on esitatud joonisel 3.4. Graafikule kantud tulemused on mõõdetud kollektorelektroodi lähedasest grafiitkontaktide reast (joonis 2.9, 1. rida, lk 21), võrdlemaks hõbe- ja indiumkollektori mõju.

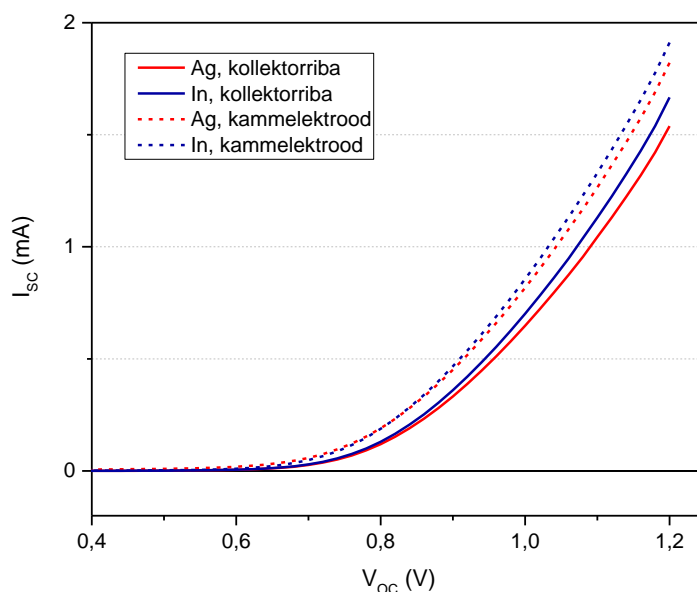


Joonis 3.4 Vaakumaurustatud metallkollektoriga päikesepatareide põhiliste väljundparameetrite karpdiagrammid. Punase värviga on graafikul tähistatud lühisvoolutihedus (J_{sc}), mustaga avatud vooluahela pinge (V_{oc}), sinisega täituvusaste (FF) ning rohelisega efektiivsus (η).

Võrreldes omavahel hõbe- ja indiumkollektorit, annavad need küllaltki sarnaseid tulemusi. Hõbekollektoriga objektidel on natukene paremad maksimum J_{sc} väärtused, mis võivad olla tingitud hõbeda paremast juhtivusest ja kollektorriba väiksemast takistusest (multimeetriga mõõdeti kollektorriba takistuseks hõbekollektori puhul kuni 3Ω , kuid indiumkollektorriba takistuseks kuni 8Ω). Aurustatud hõbeda ja indiumi ühe kollektorribaga objektide maksimaalsed J_{sc} väärtused on vastavalt 12,7 ja 12,34

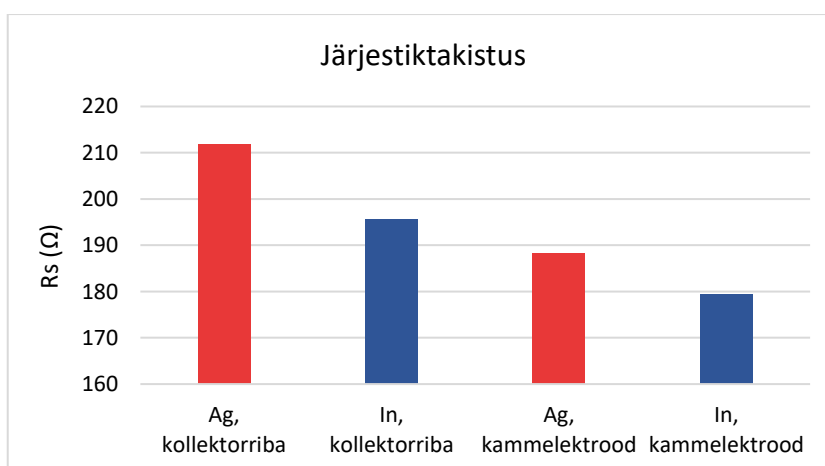
mA/cm² ning kammelektroodiga objektidel 12,88 ja 12,75 mA/cm². Üldiselt ei ole aga väärtuste vahe väga suur.

Joonise 3.5 valgustama olekus mõõdetud I - V kõverate põhjal saab võrrelda vaakumaurustatud metallkolektoriga katseobjektide järjestiktakistusi. Jooniselt on näha, et kammelektroodiga objektide diodikõverad saavad alguse kõrgemalt ja omavad seetõttu väiksemat järjestiktakistust. Indiumkolektoril on võrreldes hõbedaga madalamad R_s väärtused.



Joonis 3.5 Vaakumaurustatud metallkolektoriga päikesepatareide valgustamata olekus mõõdetud I - V kõverad

Konkreetsed R_s arväärtused on kujutatud joonisel 3.6 asuval tulpdiaagrammil. Järjestiktakistus kahaneb väärtusest 211,8 kuni 179,4 Ω .

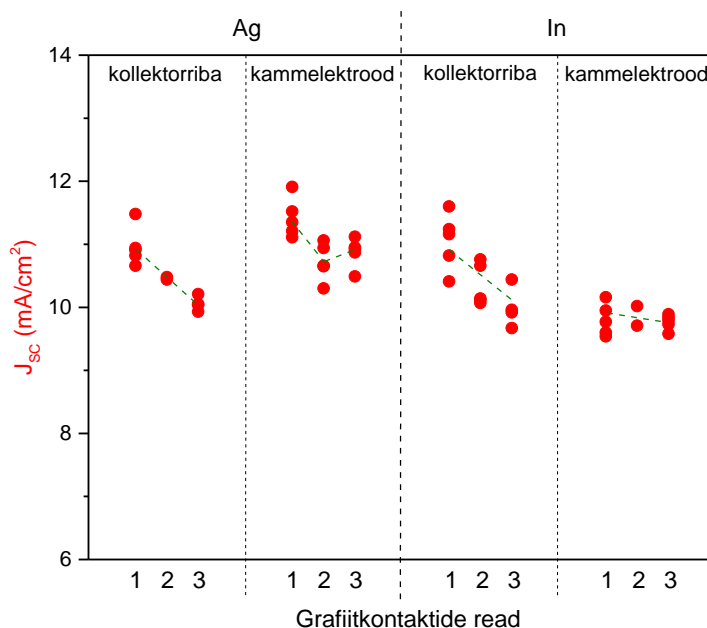


Joonis 3.6 Vaakumaurustatud metallkolektoriga päikesepatareide valgustamata olekus mõõdetud I - V kõverate põhjal arvatud järjestiktakistused

Joonisel 3.5 ja 3.6 kajastuvate tulemuste põhjal on indiumkolektoriga objektidel väiksemad R_s väärtused. Voolukogumise aspektist lähtuvalt olid aga hõbekolektoriga objektidel natukene suuremad maksimaalsed tulemused. Järjestiktakistus mõjutab peamiselt täituvusastet ning seda võib vaakumaurustatud indiumkolektoriga objektide kõrgemas FF väärtustes täheldada.

Kokkuvõttes on hõbe- ja indiumkolektori mõju vahe siiski minimaalne ning tulemusi tuleks võrrelda ka aja möödudes hindamaks kolektormetallide stabiilust ajas. Seeläbi saaks näha, kuidas ja kas kolektoriks vaakumaurustatud hõbeda ning indiumi voolukogumise võime pikemas perspektiivis muutub. Õhu käes seisnud katseobjektide poole aasta jooksul tehtud kordusmõõtmiste tulemustes suurt muutust ei tuvastatud.

Antud katseseerias asusid tagumised kontaktid kolektorelektroodi läheduses, kus kammelektroodi mõju ei ole väga suur. Selgitamaks välja, kuidas mõjutab aurustatud metall-kammelektrood laengukandjate kogumist elektroodriba kaugemast alast, kanti grafiitkontakti read objekti välisahelaga kontakteerimise alast ja kolektorribast kaugemale (joonis 2.9, lk 21). Järgnevalt on võrreldud kolmest tagumisest kontaktireast teostatud mõõtmistest saadud lühisvoolutiheduse väärtusi (joonis 3.7).



Joonis 3.7 Vaakumaurustatud kolektoriga objektide kolmest tagumisest kontaktireast teostatud mõõtmistest saadud lühisvoolutiheduse väärtused

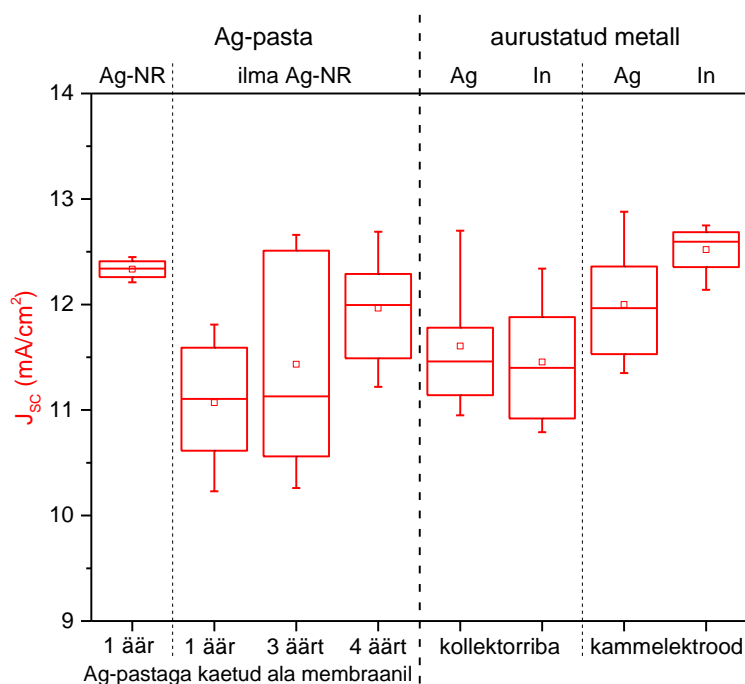
Jooniselt 3.7 on näha, et kammelektroodiga katseobjektide lühisvoolutiheduse väärtused langevad välisahelaga kontakteerimise alast kaugenedes vähem kui ainult ühe kolektorribaga objektidel, millel on näha J_{sc} väärtuste ühtlast langust. See tõestab,

et kammelektrood aitab kogu membraani pinnalt laengukandjaid kokku koguda ning ka kaugemast äärest on voolul lihtsam koguneda.

Antud katse puhul on indiumist kammelektroodiga objektil madalamad tulemused, mis on põhjustatud muudest asjaoludest. Kammelektroodi mõju on aga ilusasti näha, sest voolutiheduse väärtused püsivad välisahelaga kontakteerimise alast kaugenedes küllaltki samaväärsed.

3.3 Ag-pasta ja vaakumaurustatud kollektori mõju võrdlus

Ag-pasta ja vaakumaurustatud kollektori mõju võrdluseks on joonisel 3.8 kujutatud mõlema katse I - V kõverate mõõtmistest saadud voolutiheduse väärtused.

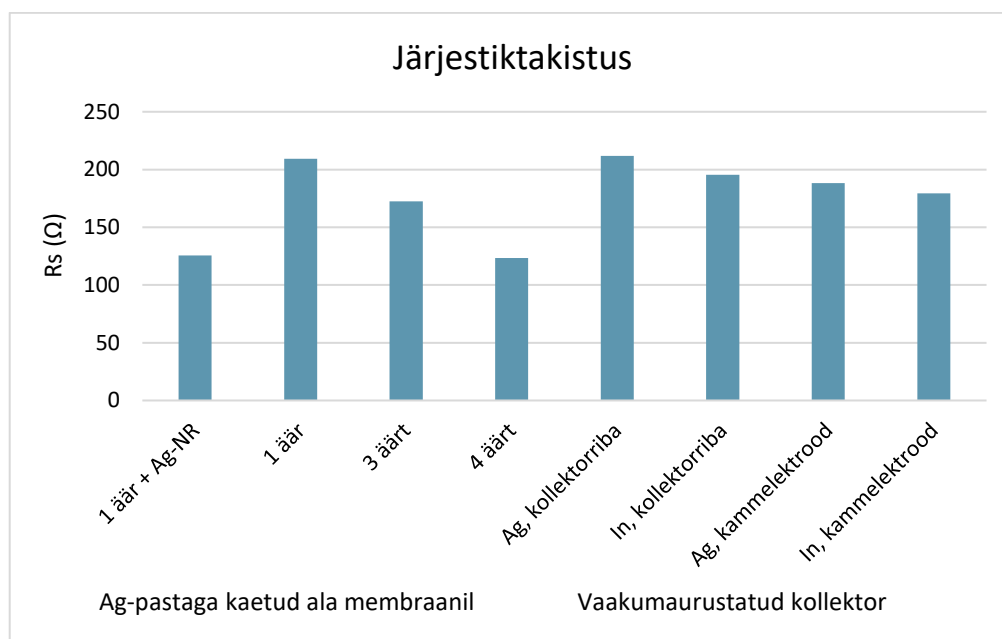


Joonis 3.8 Ag-pasta mõju lühisvoolutihedusele võrdluses vaakumaurustatud kollektoriga

Antud tulemuste põhjal võib öelda, et nelja Ag-pasta triibuga katseobjekt ning vaakumaurustatud kammelektroodiga objekt annavad voolukogumisel võrdväärseid tulemusi. Kammelektroodiga katseobjektide parimad tulemused on kohati natukene kõrgemad, kuid see vahe on minimaalne. Membraanile Ag-pasta triipude juurde lisamine ning kammelektroodi vaakumaurustamine võimaldavad saavutada Ag-nanovarrastega

objektiga samaväärseid kui ka parimatel juhtudel kõrgemaid lühisvoolutiheduse väärtusi.

Joonisel 3.9 on kujutatud erinevalt rakendatud Ag-pasta ja metallkollektoriga objektide järjestiktakistused. Ühes ääres asuva Ag-pasta triibuga objekt ning vaakumaurustatud hõbekollektorribaga objekt omavad võrdväärset järjestiktakistust. Ag-pasta lisatuna kõikidesse äärtesse annab võimaluse saavutada madalam R_s kui vaakumaurustatud kollektormetalliga.



Joonis 3.9 Ag-pasta ja vaakumaurustatud metallkollektoriga objektide järjestiktakistuste võrdlus

3.4 Majanduslike aspektide ülevaade ja mõjutus

Hetkel kasutusel olnud Ag-nanovarraste hind oli 645 € + km (500 mg) ning ühe kasutuskorra hinnaks tuleb seega ~ 10 €. Lisaks on Ag-NR membraani pinnale kandmine eraldi lisaprotsess ning peale kantuna tuleb natukene aega oodata.

Võrreldes omavahel ülemise kontaktina kasutatud Ag-pastat ja vaakumaurustamisel kasutatud metalltraati, jäävad need erinevasse hinnaklassi. Samuti on vaakumaurustamine ajakulukam protsess, omades kallist seadmeaparatuuri.

Metalli vaakumaurustamiseks on kasutusel 1 mm paksune hõbetaat ning 1,5 mm paksune indiumtraat. Võttes aurustamiseks 1 cm metalli, tuleb ühe hõbedaurustuse

korra hinnaks $\sim 0,69$ € [36] ning indiumi aurustamise hinnaks $\sim 1,3$ € [37]. Ag-pastat ostetakse sisse suuremas hulgas väikestes purgikestes. Ühe sees on 3 g Ag-pastat, mille hinnaks on $\sim 0,68$ €/purk [38]. Sellest purgikogusest jätkub aga paljudele membraanidele.

Arvestades seda, et Ag-pasta ja vaakumaurustatud metalli kasutamine kollektorina annab küllaltki võrdväärseid tulemusi, on hetkel mõttekam kasutada Ag-pastat.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli leida alternatiivmeetod Ag-nanovarrastele parandamiseks volukogumist päikesepatarei ülemisel poolel. Katseobjekti läbipaistvale juhtivale oksiidikihi kantud kollektor aitab volul paremini kokku koguneda.

Antud bakalaureusetöös uuriti lähemalt juhtiva Ag-pasta ning vaakumaurustatud kollektori mõju päikesepatarei volukogumisele. Katsetati Ag-pasta kollektorelektroodi lisamist membraani ühte, kolme kui ka nelja äärde. Lisaks hõbeda ja indiumi vaakumaurustamist ainult ülemise kollektorribana kui ka kammelektroodina.

Katseid läbi viies leiti, et Ag-pasta triipude lisamine membraani kõikidesse äärtesse kui ka kammelektroodi vaakumaurustamine annavad valmis päikesepatarei väljundparameetreid mõõtes samaväärsed lühisvolulitiheduse väärtused. Vaakumaurustatud hõbedal ning indiumil suurt vahet ei tuvastatud, küll aga tuleks uurida nende stabiilsust ajas ning seda, kui palju on vähenenud päikesepatarei volukogumise võime näiteks aasta pärast.

Katsetatud meetoditega ei kaasnenud suurt volukogumise efektiivistumist, küll aga on antud meetoditega võimalik saavutada samu kui ka veidi kõrgemaid J_{sc} väärtusi kui Ag-nanovarraste pealekandmisega. Seega töö eesmärgist lähtuvalt on võimalik asendusmeetod kasutusele võtta. Kuna aga vaakumaurustamine on tunduvalt kallim ja aeganõudvam protsess ning Ag-pasta kollektorribade lisamine kui ka metallkollektori vaakumaurustamine annavad võrdväärseid tulemusi, on hetkel mõistlikum kasutada Ag-pastat.

Kordades suuremate objektide korral ei piisaks Ag-pasta triipude tõmbamisest ainult membraani äärtesse ning sellisel juhul annaks kammelektrood rohkem kasu. Laborisituatsioonis tehakse katseid väiksemate objektidega ning seetõttu on kiirema ja odavama variandina otstarbekas kasutada Ag-pastat. Seega otsustati Tallinna Tehnikaülikooli päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris Cu_2ZnSnS_4 monoterakiht päikesepatarei ülemise kontakti asendusmeetodiks võtta kasutusele Ag-pasta kollektorribade lisamine membraani kõikidesse äärtesse.

SUMMARY

The aim of this study was to find out an alternative method for Ag-nanorods to improve current collection on the top of the solar cell. A collector applied to the transparent conductive oxide layer of the solar cell helps to collect the charge carriers.

This bachelor's thesis was focused on the effect of the conductive Ag-paste and the vacuum-evaporated collector on the current collection of a solar cell. Ag-paste collector was applied to one, three or four sides of the membrane. In addition, silver and indium were vacuum evaporated as the upper collector strip as well as the comb electrode.

It was found that the addition of strips of Ag paste to all edges of the membrane and the vacuum evaporation of the comb electrode give equivalent short circuit current values when measuring the output parameters of the solar cell. No significant difference was found between vacuum-evaporated silver and indium. Only, their stability over time and the extent to which the solar cell's current collection capacity has decreased, for example, in a year's time should be examined.

The tested methods did not lead to a more efficient current collection but these methods can achieve the same or even slightly higher J_{SC} values than with the application of Ag nanorods. Thus, based on the purpose of the work, it is possible to take in use a substitution method. However, because vacuum evaporation is a much more expensive and time-consuming process and the addition of Ag-paste collector strips as well as vacuum evaporation of a metal collector give equivalent results, it is currently more reasonable to use Ag-paste.

For larger objects, it would not be sufficient to apply the strips of Ag paste only to the edges of the membrane, in which case the comb electrode would be more useful. In the laboratory situation, experiments are performed on smaller objects, and therefore it is practical to use Ag-paste as a faster and cheaper option. Thus, in the research laboratory of photovoltaic materials of Tallinn University of Technology, it was decided to use the addition of Ag-pasta collector strips to all edges of the membrane as a replacement method for the front contact of the Cu_2ZnSnS_4 monograin layer solar cell.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] M. B. Hayat, D. Ali, K. C. Monyake, L. Alagha, „Solar energy—A look into power generation, challenges, and a solar-powered future,” *International Journal of Energy Research*, 10.03.2019. [Online]. <https://doi.org/10.1002/er.4252> (10.05.2022)
- [2] G. Crabtree ja N. Lewis, „Solar energy conversion,” *American Institute of Physics*, 2007. [Online]. <https://authors.library.caltech.edu/7721/1/CRApt07.pdf> (10.05.2022)
- [3] L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini ja L. Redorici, „Silicon solar cells: toward the efficiency limits,” *Advances in Physics: X*, 2019. [Online]. <https://doi.org/10.1080/23746149.2018.1548305> (20.05.2022)
- [4] M. F. Islam, N. M. Yatim ja M. A. Hashim, „A Review of CZTS Thin Film Solar Cell Technology,” *Journal of Advanced Research in Fluid*. [Online]. <https://doi.org/10.37934/arfmts.81.1.7387> (20.05.2022)
- [5] H. Min *et al.*, „Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes,” 20.10.2021. [Online]. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03964-8> (27.05.2022)
- [6] M. Grossberg, „Milleks meile uued päikesepaneelitehnoloogiad?,” *Sirp*, September 2020. [WWW]. <https://sirp.ee/s1-artiklid/c21-teadus/milleks-meile-uued-paikesepaneelitehnoloogiad/> (18.03.2022)
- [7] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi ja S. Guha, „Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells,” 2010. [Online]. <https://doi.org/10.1063/1.3499284> (12.05.2022)
- [8] E. Mellikov, M. Altosaar, M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, D. Meissner, M. Grossberg, J. Krustok ja O. Volobujeva, „Growth of CZTS-Based Monograins and Their Application to Membrane Solar Cells,” *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, Wiley-VCH, 2015, p. 289–309.
- [9] K. Timmo, M. Altosaar, M. Pilvet, V. Mikli, M. Grossberg, M. Danilson, T. Raadik, R. Josepson, J. Krustok ja M. Kauk-Kuusik, „The effect of Ag alloying of Cu₂(Zn,Cd)SnS₄ on the monograin powder properties and solar cell performance,” *Journal of Materials Chemistry A*, kd. 42, 2019. [Online]. <https://doi.org/10.1039/C9TA07768E> (20.09.2021)
- [10] S. Edinger, N. Bansal, A. R. Wibowo, N. Winkler, P. Illich, A. Zechmeister, L. Plessing, D. Meissner ja T. Dimopoulos, „All-solution-processed transparent front

contact for monograin layer kesterite solar cells," *Progress in Photovoltaics*, John Wiley & Sons Ltd, 2019, pp. 547-555.

- [11] A. Nagaoka ja K. Yoshino, „Growth of CZTS Single Crystals," *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, 2015.
- [12] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam ja K.-H. Kim, „Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Elsevier, 2003, pp. 155-156.
- [13] M. Marinkovic, „Contact resistance effects in thin film solar cells and thin film transistors," *doctoral thesis at Jacobs University*, Bremen, 2013.
- [14] J. J. Scragg, J. T. Watjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart ja C. Platzer-Björkman, „A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Thin-Film Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, 2012. [Online]. <https://doi.org/10.1021/ja308862n> (24.09.2021)
- [15] C. Platzer-Björkman *et al.*, „Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions," *J. Phys Energy*, 2019. [Online]. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab3708> (25.09.2021)
- [16] G. Altamura, L. Grenet, C. Roger, F. Roux, V. Reita, R. Fillon, H. Fournier, S. Perraud ja H. Mariette, „Alternative back contacts in kesterite Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ thin film solar cells," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2014. [Online]. <https://doi.org/10.1063/1.4831781> (25.09.2021)
- [17] K. Ito, „An Overview of CZTS-Based Thin-Film Solar Cells," *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, 2015.
- [18] S. Zhang, N. D. Pham, T. Tesfamichael, J. Bell ja H. Wang, „Thermal effect on CZTS solar cells in different process of ZnO/ITO window layer fabrication," *Sustainable Materials and Technologies*, kd. 18, 2018. [Online]. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00078> (25.09.2021)
- [19] PV Education, „Contact Resistance" [WWW]. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/design-of-silicon-cells/contact-resistance>. (26.09.2021).
- [20] M. Hughes, „Semicore Equipment, Inc.," 24.11.2014. [WWW]. <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>. (26.09.2021).
- [21] S. Englund, Alternative back contacts for CZTS thin film solar cells, Uppsala Universitet, 2020.
- [22] PV Education, „Top Contact Design," [WWW]. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/top-contact-design>. (04.03.2022)

- [23] N. Hardy, „Semicore Equipment, Inc.,” 30.09.2013. [WWW]. <http://www.semicore.com/news/71-thin-film-deposition-thermal-evaporation>. (26.09.2021).
- [24] „Sino Voltaics,” [WWW]. <https://sinovoltaics.com/learning-center/solar-cells/metal-grid-pattern/>. (26.09.2021).
- [25] „Compare Elements - Periodic Table Element Comparison,” [WWW]. <https://www.schoolmykids.com/learn/compare-elements-periodic-table>. (16.05.2022)
- [26] T. Steel, „Which Metal is the Best Conductor of Electricity?,” [WWW]. <https://tampasteel.com/best-metals-conduct-electricity/>. (26.05.2022)
- [27] J. Jiu *et al.*, „The effect of light and humidity on the stability of silver nanowire transparent electrodes,” *RSC Advances*, 2015. [Online]. <https://doi.org/10.1039/C5RA02722E> (29.04.2022)
- [28] X.-D. Tian, Y. Lin, J.-C. Dong, Y.-J. Zhang, S.-R. Wu, S.-Y. Liu, Y. Zhang, J.-F. Li ja Z.-Q. Tian, „Synthesis of Ag Nanorods with Highly Tunable Plasmonics toward Optimal Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates Self-Assembled at Interfaces,” *Advanced Optical Materials*, 2017. <https://doi.org/10.1002/adom.201700581> (06.05.2022)
- [29] C. P. Muzzillo, „Metal nano-grids for transparent conduction in solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, pp. 68-77. [Online]. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.048> (16.05.2022)
- [30] H. H. Khaligh ja I. A. Goldthorpe, „Nanoscale Research Letters,” 2013. [Online]. <https://nanoscaleslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-8-235>. (06.05.2022)
- [31] „What is a digital multimeter?,” Fluke Corporation, 09.05.2021. [WWW]. <https://www.fluke.com/en-us/learn/blog/electrical/what-is-a-digital-multimeter>. (26.09.2021).
- [32] X. Ma ja W.-H. Huang, 14.04.2021. [Online]. <https://cran.r-project.org/web/packages/ddiv/vignettes/IVcurve.html>. (26.09.2021).
- [33] Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, „Päikesepatarei volt-amper karakteristiku mõõtmine - Praktikumi juhend,” Tallinna Tehnikaülikool, 2019.
- [34] K. Mertens, *Photovoltaics : Fundamentals, Technology and Practice*, John Wiley & Sons, 2014.
- [35] PV Education, „Series Resistance” [WWW]. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/design-of-silicon-cells/series-resistance>. (28.03.2022)

- [36] Sigma-Aldrich, „Silver wire, diam. 1.0 mm, 99.9% trace metals basis,” [WWW]. <https://www.sigmaaldrich.com/EE/en/product/aldrich/265608>. (06.12.2021).
- [37] Alfa Aesar, „38517 Indium wire, 1.5mm (0.06in) dia, 99.99% (metals basis),” [WWW]. <https://www.alfa.com/en/catalog/038517/>. (06.12.2021).
- [38] Farnell. [WWW]. <https://ee.farnell.com/electrolube/scp03b/paint-conductive-scp-silver-3g/dp/725614>. (06.12.2021).