



TALLINNA TEHNICAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**POOLLÄBIPAISTVA MONOTERAKIHT
PÄIKESEPATAREI TAGUMISE KONTAKTALA
ARENDAMINE**

**DEVELOPMENT OF BACK CONTACT AREA IN
SEMI-TRANSPARENT MONOGRAIN LAYER SOLAR CELL**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Meeli-Mari Napp

Üliõpilaskood: 193531EANB

Juhendaja: Maris Pilvet, teadur

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

Autor: Meeli-Mari Napp

/ digiallkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

"02" juuni 2022

Juhendaja: Maris Pilvet

/ digiallkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

"..." juuni 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Meeli-Mari Napp

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Poolläbipaistva monoterakiht päikesepatarei tagumise kontaktala 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.

/ digiallkirjastatud /

02.06.2022

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

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Meeli-Mari Napp, 193531EANB

Õppekava, peeriala: EANB16/17, Materjalitehnoloogia

Juhendaja(d): Teadur, Dr. Maris Pilvet, tel +372 620 3362

Lõputöö teema:

(eesti keeles) POOLLÄBIPAISTVA MONOTERAKIHT PÄIKESEPATAREI TAGUMISE KONTAKTALA ARENDAMINE

(inglise keeles) DEVELOPMENT OF BACK CONTACT AREA IN SEMI-TRANSPARENT MONOGRAIN LAYER SOLAR CELL

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tallinna Tehnikaülikoolis valmistatud $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikeseplatari struktuuri kuuluva absorber- ja tagumise kontaktmaterjali kontaktala arendamine.
2. Võrrelda omavahel mehaaniliselt ja keemiliselt formeeritud tagumiste kontaktaladega päikeseplatariide mõõdetavaid karakteristikuid ning termilist stabiilsust ajas.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine.	01.12.2021
2.	Katseobjektide valmistamine, katsete läbiviimine ning karakteriseerimine.	01.03.2022
3.	Katsetulemuste töötlemine, analüüsimine ja järelduste tegemine.	10.05.2022

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "02" juuni 2022 a

Üliõpilane: Meeli-Mari Napp "02" juuni 2022 a
/ digiallkirjastatud /

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

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

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÕNA	7
Lühendite ja tähiste loetelu	8
SISSEJUHATUS	9
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	11
1.1 Cu ₂ ZnSnS ₄ monoterakiht päikesepatarei	11
1.1.1 Cu ₂ ZnSnS ₄ ühend	11
1.1.2 Cu ₂ ZnSnS ₄ monoterakiht päikesepatareid	12
1.1.3 Monoterakiht päikesepatarei struktuur	12
1.2 Cu ₂ ZnSnS ₄ päikesepatarei tagumine kontakt	13
1.2.1 Tagumise kontaktmaterjali ülesanne ja omadused	13
1.2.2 Metalli ja pooljuhi kontakti omadused	14
1.2.3 Maailmas kasutatavad tagumised kontaktmaterjalid Cu ₂ ZnSnS ₄ päikesepatareides	15
1.3 Kulla vaakumaurustamine absorbermaterjalile	16
1.4 Päikesepatarei stabiilsus ajas	16
1.5 Kokkuvõte ja ülesande püstitus	17
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	18
2.1 Objektide valmistamine	18
2.2 Ülevaade CZTS absorbermaterjali ja tagumise kontaktmaterjali Au ülemineku formeerimisest	20
2.2.1 Cu ₂ ZnSnS ₄ päikesepatarei tagumise kontaktala keemiline formeerimismeetod	20
2.2.2 Cu ₂ ZnSnS ₄ päikesepatarei tagumise kontaktala mehaaniline formeerimismeetod	21
2.3 Stabiilsuskatsed	23
2.4 Töös kasutatavad karakteriseerimismeetodid	23
2.4.1 Keemilise koostise määramine (XPS)	23
2.4.2 Morfoloogia (SEM)	24
2.4.3 Fotoluminestsents spektroskoopia (PL)	24
2.4.4 Voolu-pinge kõverad	24
2.5 Riski- ja ohutusanalüüs	27
2.6 Majanduslike aspektide ülevaade	28
3. KATSETULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS	29
3.1 Keemiliselt söövitatud monoterapulbrite XPS analüüs	29
3.2 Keemiliselt söövitatud monoteramembraani RT-PL analüüs	33
3.3 Päikesepatareide <i>I-V</i> karakteristikud	36
3.4 Stabiilsuskatsed	37

KOKKUVÕTE	41
SUMMARY	42
KASUTATUD KIRJANDUS	43

EESSÕNA

Antud lõputöö teema sõnastati Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori teaduri Maris Pilveti algatusel. Samas laboris koguti ka vajalikud andmed ning viidi läbi katsed. Autor avaldab erilist tänu oma juhendajale Dr. Maris Pilvetile ning kõikidele teistele teaduslabori töötajatele, kes abistasid nõuga ning katsete läbiviimisega.

Lõputöö käigus võrreldakse omavahel mehaaniliselt ja keemiliselt formeeritud kontaktaladega päikeseplatade karakteristikuid ning termilist stabiilsust ajas.

Käesoleva lõputöö läbiviimist toetasid rahaliselt:

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

Võtmesõnad: CZTS, tagumine kontaktala, monoterakiht päikeseplaat, stabiilsus, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

CdS - kaadmiumsulfiid

CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

FF – täituvusaste (ingl k *fill factor*)

H_2SO_4 – väävelhape

HCl – vesinikkloriidhape

i-ZnO – omajuhtivusega ZnO (ingl k *intrinsic zinc oxide*)

ITO - indium tina oksiid (ingl k *indium tin oxide*)

I-*V* kõver – voolu-pinge kõver

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

R_s – järjestiktakistus (ingl k *series resistance*)

RT-PL – toatemperatuuril fotoluminestsents spektroskoopia (ingl k *room temperature photoluminescence spectroscopy*)

S - pindala

SEM - skanneeriv elektronmikroskoop (ingl k *scanning electron microscopy*)

TCO - läbipaistev juhtiv oksiid (ingl k *transparent conducting oxide*)

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

XPS - röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl k *x-ray photoelectron spectroscopy*)

η – efektiivsus (ingl k *efficiency*)

Φ_M – metalli väljumistöö (ingl k *metal workfunction*)

Φ_{PJ} – pooljuhi väljumistöö (ingl k *semiconductor workfunction*)

SISSEJUHATUS

Populatsiooni pideva kasvamise ning taastumatute loodusvarade vähenemise tõttu on vaja järjest rohkem kasutusele võtta alternatiivseid energiaallikaid, et rahuldada maailma energiavajadus. Päike, kui ammendamatu energiaallikas, mis toodab ühes minutis energiakoguse, millest piisaks tervele inimkonnale üheks aastaks, võiks olla antud probleemi lahendus. [1] Päikeselt tulenevat valgust saab kasutada elektri genereerimiseks [2], mille jaoks kasutatakse päikesepatareid. Päikesepatarei üheks suurimaks eeliseks, võrreldes muude võimalustega, näiteks tuulegeneraatoritega, on selle pikk eluiga (20 - 30 aastat), mille vältel on hoolduskulud väikesed, kuna paneelidel pole liikuvaid osi, mis vajaksid pidevat hooldust. Lisaks on päikeseenergia keskkonnasõbralik. [1]

Esimene rüni baasil päikesepatarei, mille pindala oli $S = 2 \text{ cm}^2$ ning efektiivsus kuni 6%, valmistati aastal 1954. Uudse tehnoloogia kalli hinna tõttu kasutati päikesepatareid sel ajal ainult erilistel eesmärkidel, näiteks satelliitidel. Tänapäeval tehakse rüni erineva struktuuriga päikesepaneelid, näiteks rüni kristallide plaatide baasil kui ka õhukesekilelisi. Just viimased, õhukesekilelised päikesepatareid, on arendamises kogunud populaarsust ning neid on valmistatud erinevatest materjalidest, näiteks CdTe, CuInS₂ (CIS), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). [3] Kuid antud materjalidele otsitakse alternatiive, mis ei sisaldaks toksilisi (Cd, Te [4]) ning haruldasi elemente (In, Ga ja Te [4]). Üheks potentsiaalseks asendusmaterjalide grupiks, mis omaduste poolest sarnaneb CIGS-le [5] on kujunenud kesteriidid. Kesteriidid on ühendpooljuhtmaterjalid, mis koosnevad laialt levinud odavatest elementidest nagu vask, tsink, tina ja väävel (ja/või seleen), moodustades ühendi Cu₂ZnSn(S,Se)₄. Sünteesides kesteriiti kõrge kvaliteediga mikrokristalse pulbri kujul, on võimalik valmistada erinevas suuruses kergeid ja painduvaid, soovi korral poolläbipaistvaid, päikesepatareid. Kuid vaatamata CZTS,Se sarnasetele omadustele CIGS-ga, on nende materjalide baasil valmistatud päikesepatareide efektiivsused siiski siiani teistest madalamad. [6] Päikesepatarei töö sõltub struktuuri kuuluvate kihtide ja kontaktide omadustest ning nende omavahelistest kontaktaladest. Samuti on oluline struktuuri pikaajaline töökindlus ja stabiilsus.

Tallinna Tehnikaülikoolis Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris tegeletakse omalaadse monoterapulber-tehnoloogial põhinevate päikesepatareide arendamisega. Antud meetod on teistega võrreldes unikaalne ning loodussõbralikum, kuna enamik kasutatavatest materjalidest on looduses laialt levinud ning mittetoksilised. Seetõttu on monoterakiht päikesepatareid jätkusuutlikuks lahenduseks päikeseenergia kasutamisel.

Antud lõputöö eesmärgiks on Tallinna Tehnikaülikoolis valmistatavate $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikesepatareide struktuuri kuuluva tagumise kontaktala arendamine. Praegune tehnoloogia eeldab monoteramembraanide tagumiselt poolelt isoleeriva epoksiidvaigukihi eemaldamist kontsentreeritud väävelhappega ning mehaaniliselt liivapaberiga poleerides. Poleerimisega tekitatakse kesteriitse absorbermaterjali poolele doonordefektid, tagades sellega oomiline kontakt tagumise kontaktmaterjaliga, näiteks grafiidi või kullaga. Poleeritud pind pole aga ajas püsiv, monotera kristallstruktuur hakkab end ajapikku korrastama, mistõttu elektriline kontakt tagumise kontaktmaterjaliga halveneb. Lõputöö käigus võrreldakse omavahel mehaaniliselt ja keemiliselt formeeritud kontaktaladega päikesepatareide karakteristikuid ning termilist stabiilsust ajas, eesmärgiga asendada mehaaniline meetod keemilisega, ilma, et päikesepatarei karakteristikud oleksid sellest mõjutatud.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

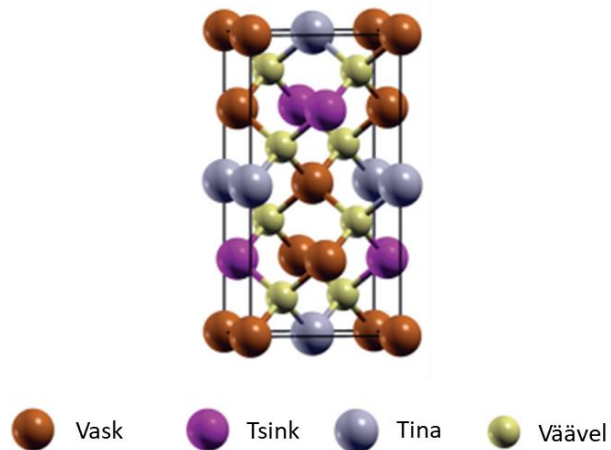
Päikesepatareid koosnevad erinevatest kihitdest, kusjuures üheks tähtsamaiks neist on absorbermaterjal, mis osaleb laengukandjate genereerimises. Antud peatükk hõlmab ülevaadet Tallinna Tehnikaülikoolis arendandatava päikesepatarei absorbermaterjaliks olevast sulfiidsest kesteriidist ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), sellest valmistatavate monoterakiht päikesepatareide olemusest ja struktuurist. Samuti antakse ülevaade päikesepatarei tagumisest kontaktalast absorber- ja kontaktmaterjali vahel, tuues välja selle ülesanne, omadused ning saamisviis. Lisaks tuuakse näiteid teistest tagumiste kontaktide materjalidest, mis on mujal maailmas kasutusel, ning antakse ülevaade päikesepatarei stabiilsusest.

1.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikesepatarei

1.1.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ühend

Nelikühend $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ehk CZTS on tume kristall, mis koosneb vasest, tsingist, tinast ja väävlist, millest viimase saab asendada ka seleeniga. Antud ühendi eeliseks, võrreldes teiste päikesepatareide materjalidega (näiteks indiumit sisaldavatega), on selle mittetoksilisus, loodussõbralikkus, elementide looduses küllaldaselt leiduvus ja odavus. [7]

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ühendit peetakse paljulubavaks alternatiiviks muudele absorbermaterjalidele. Päikeseenergeetika valdkonnas teeb CZTS atraktiivseks selle väga head optoelektronilised omadused, mis sarnanevad CIGS omadele – keelutsoon vahemikus $E_g = 1-1,5$ eV, mille laius on muudetav Se/S osakaalu kaudu [5], mis on ideaalne fotogalvaanilise seadme moodustamiseks, ning kõrge absorptsioonikoefitsient $\alpha > 10^4$ cm^{-1} . Lisaks on materjalil kõrge sulamistemperatuur $T = 1260$ K, mis tagab selle vastupidavuse töötlemisprotsessidel. Joonisel 1.1 on toodud p-tüüpi pooljuhi kristalli tetragonaalne struktuur. [7]



Joonis 1.1 Ühendi $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kristallstruktuur [8]

1.1.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikesepatareid

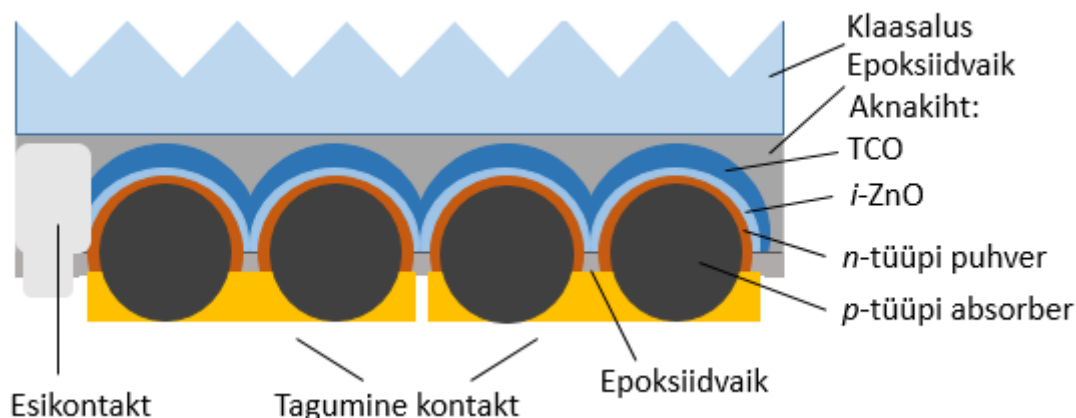
Tallinna Tehnikaülikoolis kasutatakse päikesepatareide absorberkihiks kohapeal sünteesitud monoterapulbrit, mille valmistamiseks on kasutusel maailmas ainulaadne monoterapulber-tehnoloogia. Monoterade kasvatamiseks kasutatakse sünteeskasvatusemeetodit sula soola (sulandaja) keskkonnas. CZTS pulbri valmistamiseks uhmerdatakse vask(sulfiid), tsinksulfiid, tina(sulfiid) ja väävel koos KI soolaga ning lähteainete segu kuumutatakse degaseeritud kinnises kvartsampullis $T = 740^\circ\text{C}$ juures neli päeva. [9]

Sünteesitav $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pulber on pooljuhtühend, millest valmistatud päikeseelemendi teeb eriliseks see, et absorbermaterjali moodustavad monoterad on igaüks omaette väike päikesepatarei, mis on omavahel paralleelühenduses. Unikaalse valmistamistehnoloogia tõttu on võimalik toota erineva suuruse ning kujuga päikesepaneele, mis on kerged, painduvad ning poolläbipaistvad. [6] Poolläbipaistvuse annab paneelile monoteradid paigalhoidev epoksiidvaik, mis on tavaliselt optiliselt läbipaistev. Samas saab antud vaiku ka värvida, muutes seeläbi paneeli värvi.

1.1.3 Monoterakiht päikesepatarei struktuur

Tallinna Tehnikaülikoolis uuritav päikesepatarei on superstraat konfiguratsiooniga ehk valgus läbib aluse, mis on tavaliselt klaasist, mis asub pealmisel (esikontakti) poolel. Monoterapäikesepatarei koosneb paljudest materjalide kihtidest, millest igaühel on oma ülesanne. Esikontakti poolt vaadatuna on järjekord järgmine: klaasalus, epoksiidvaik,

esikontakt, kaksikaknakiht, puhverkiht, absorberkiht ning tagumine kontakt (vt Joonis 1.2).



Joonis 1.2 Monoterakiht päikesepatarei struktuuri skeem

Antud päikeseelemendis asuvad absorberkihis, mille ülesandeks on valguse neeldumine, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterad, mis on p-tüüpi pooljuhid. Monoterad on omakorda kaetud CdS puhverkihiga (kihi paksus ≈ 40 nm), mis on n-tüüpi pooljuhiks. Tiheda tasapinnalise absorberkihi saamiseks asetatakse sarnase fraktsiooniga (näiteks 45 - 56 μm) puhverkihiga kaetud monoterad pooleldi epoksiidvaigu sisse. Puhverkihi peale vaakumpihustatakse aknakiht, mis kujutab endast kaksikkihti, koosnedes isoleerivast legeerimata ehk omajuhtivusega tsinkoksiidist (*i*-ZnO) ja läbipaistvast juhtivast oksiidist (TCO), näiteks alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiidist (AZO) või indium-tina-oksiidist (ITO). Kihtide paksused on vastavalt ≈ 800 nm ja ≈ 900 nm. Esikontaktiks kasutatakse hõbepastat, mis kantakse aknakihile. Seejärel fikseeritakse kõige peale epoksiidvaiguga klaasalus, mis annab päikesepatareile mehaanilise tugevuse. Monoterade pinnal tagumise kontaktmaterjalina TalTech päikeseenergeetika materjalide laboris valmistatavatel päikesepatareidel kasutatakse tavaliselt grafiidipastat või vaakumaaurustamise teel aurustatud kulda.

1.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ päikesepatarei tagumine kontakt

1.2.1 Tagumise kontaktmaterjali ülesanne ja omadused

Päikeseelemendi tagumise kontakti peamiseks ülesandeks on tagada elektriline (oomiline) ühendus absorberkihiga [10], antud juhul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterapulbriga. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterad on p-tüüpi pooljuhid [11], see tähendab, et kandes neile peale tagumine kontaktmaterjal, antud juhul kuld, tekitatakse metalli-pooljuhi vaheline

kontakt. [12] Tagumise kontaktina kasutataval materjalil peab olema madal takistus ning see ei tohi raskendada laengukandjate liikumist. [13]

Igat materjali iseloomustab selle väljumistöö väärtus. [13] Sellest oleneb, kas metalli ja pooljuhi vahel tekib oomiline kontakt või barjäär, mida nimetatakse Schottky barjääriks. [12] Lähemalt räägitakse mainitud barjääri tekkest ja seosest metalli väljumistööga järgmises peatükis.

1.2.2 Metalli ja pooljuhi kontakti omadused

Metalli ja pooljuhi kontaktil (ingl k *metal-semiconductor contact*) on tähtis roll igas pooljuhtseadises. Ideaalne kontakt kahe materjali vahel eeldab kolme parameetri täitmist. Esiteks, ei tohi metalli ja pooljuhi vahel olla mingit muud kihti, näiteks oksiidi. Teiseks, materjalidel puudub sisemine difusioon või nende omavaheline segunemine. Kolmandaks, üleminekuosal puuduvad pinnalaengud ning lisandid. [12]

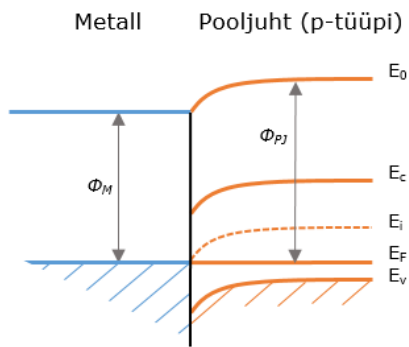
Viies kokku metalli ning pooljuhti, saab tekkida kas Schottky barjäär või oomiline kontakt. Schottky barjääri puhul on laengukandjate liikumine võimalik ainult ühes suunas, oomilise kontakti korral aga mõlemas suunas. [14] Kumb neist tekib, sõltub järgmisest parameetritest: pooljuhi tüübist (p-tüüpi või n-tüüpi) ning pooljuhi ja metalli väljumistööde väärtustest (vt Tabel 1.1). [12] Väljumistööks (Φ) nimetatakse energiat, mida elektronil on minimaalselt vaja aineksest väljumiseks.

Tabel 1.1 Kontakti tüübi sõltuvus metalli ja pooljuhi väljumistööst ja pooljuhi tüübist: Φ_M – metalli väljumistöö, Φ_{PJ} – pooljuhi väljumistöö [12]

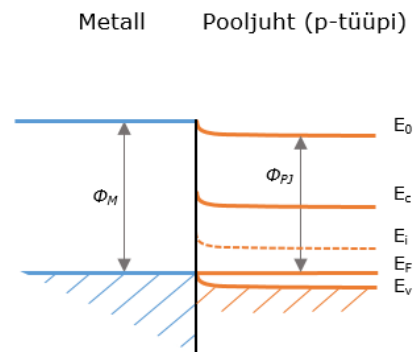
	n-tüüpi pooljuht	p-tüüpi pooljuht
$\Phi_M > \Phi_{PJ}$	Schottky barjäär	Oomiline kontakt
$\Phi_M < \Phi_{PJ}$	Oomiline kontakt	Schottky barjäär

Tallinna Tehnikaülikoolis kasutatavad monoterad on p-tüüpi pooljuhid, seetõttu tuleb antud juhul arvestada metalli ja p-tüüpi pooljuhi kontakti sõltuvustest. Oomiline kontakt on tagatud, kui $\Phi_M > \Phi_{PJ}$ ehk laengukandjad (augud) saavad vabalt liikuda pooljuhist metalli (vt Joonis 1.3). [12]

a) Schottky barjäär: $\Phi_M < \Phi_{PJ}$



b) Oomiline kontakt: $\Phi_M > \Phi_{PJ}$



Joonis 1.3 Kontakti tüübi sõltuvus metalli ja p-tüüpi pooljuhi väljumistööst: a) Schottky barjäär, b) oomiline kontakt, Φ_M – metalli väljumistöö, Φ_{PJ} – pooljuhi väljumistöö, E_0 – vaakumi tase, E_c – juhtivustsoon, E_i – omajuhtivus, E_F – Fermi nivoo, E_v – valentstsoon

Kuld sobib õhukesekilelise CZTS päikesepatarei tagumiseks kontaktmaterjaliks, kuna selle väljumistöö väärtus ($\Phi_M = 5,3-5,45$ eV) [15] on suurem, kui CZTS absorbermaterjali oma ($\Phi_S = \approx 5,15$ eV) [16]. See tähendab, et metalli ja pooljuhi vahel on võimalik tekitada oomiline kontakt.

1.2.3 Maailmas kasutatavad tagumised kontaktmaterjalid

Cu₂ZnSnS₄ päikesepatareides

Üheks levinumaks tagumiseks kontaktmaterjaliks õhukesekilelistel kesteriitsetel päikesepatareidel on molübdeen (Mo). [10, 17] Seda kasutatakse laialdaselt ka muudes päikeseelementides, näiteks CIGS-s ja CdTe õhukesekilelistes päikesepatareides. [11]

Molübdeen ei ole aga ideaalne materjal CZTS päikesepatareide tagumiste kontaktide valmistamiseks. [18] Molübdeeni väljumistöö on madalam, kui p-tüüpi CZTS-il, ning seetõttu tekib nende vahel Schottky barjäär. [19] Lisaks on molübdeeni ja Cu₂ZnSnS₄ kontakt, võrreldes molübdeeni ja CIGS kihiga, keemiliselt ebastabiilne [20] ning nende vahele tekib MoS₂ kiht. [11, 17]

Molübdeenile otsitakse alternatiivne, mis moodustaksid Cu₂ZnSnS₄ absorbermaterjaliga oomilise kontakti. On uuritud erinevaid metalle, näiteks alumiinium, hõbe, kuld [17], nikkel [11]. Antud uuringute põhjal järeldati, et kuld ning nikkel on võimalised looma CZTS-iga oomilist kontakti ehk neid saaks kasutada molübdeeni asemel. [11, 17]

1.3 Kulla vaakumaurustamine absorbermaterjalile

Vaakumaurustamiseks nimetatakse protsessi, mille käigus kuumutatakse tahket ainet kõrgvaakumkeskkonnas, et kondenseeruks soovitud objektile kuumutatavast materjalist kile. Nagu meetodi nimetus vihjab, toimub protsess vaakumis, seetõttu asetatakse aurustatav materjal ning objekt, millele materjali soovitakse, vaakumkambrisse. Protsessi toimumiseks tekitatakse kõrgvaakumkeskkond ($P < 10^{-5}$ Torr), millega tagatakse puhas ehk lisandaatomite (näiteks õhu koostisesse kuuluvate elementide) vaba keskkond. Materjali aurustamiseks kasutatakse termilist kuumutust. [21] Protsessi läbiviimiseks asetatakse aurustatav materjal v-kujulisse kõrge sulamistemperatuuriga materjalist, näiteks volframist või molübdeenist, laevukesse, mida hakatakse tugeva voolu mõjul kuumutama. Kuumutamisel laevukeses olev materjal sulab ja selle pind aurustub. Aurustunud osakesed liiguvad sirgjooneliselt aurustamiskambris, millest osa satuvad soovitud alusele, millel need kondenseerudes tekitavad kile kasvu. [22]

1.4 Päikeseplatari stabiilsus ajas

Päikesepaneelid asuvad välitingimustes ning koosnevad mitmetest materjalidest, millest kõik peavad vastu pidama keskkonnast pärinevatele mõjutustele. Olles päikesevalguse käes, soojeneb paneel $\sim 85^{\circ}\text{C}$ juurde, kuid päikese loojudes jahtub see maha ning päikeseplatari temperatuur ühtlustub ümbritseva keskkonnaga. Talve tulekul aga peab päikeseplatari taluma ka miinuskraade. Lisaks ei tohi päikeseplatariid kahjustada erinevad niiskuse allikad (nt õhuniiskus, vihm, härmatis) ning mehaanilised koormused (nt tuul, lumi, rahe). [23]

Päikeseplatariid testitakse paljude erinevate standardite alusel, millest põhilisemad on Rahvusvahelise Elektrotehnika Komisjoni (ingl k *International Electrotechnical Commission* ehk IEC) poolt välja antud IEC 61215 ja IEC 61646. Standardite põhjal tehtavate katsete eesmärgiks on määrata päikeseplatari elektrilised ning termilised karakteristikud ehk väljundparameetrid ja tõestada, et päikeseplatari on võimeline taluma ümbritseva keskkonna muutlikust. Läbi viiakse vastupidavuskatseid näiteks pidevale päikesekiirgusele (ka tehisvalgusele), niiskusele, temperatuuride kõikumistele ja mehaanilistele koormustele. Katsed on edukad, kui puuduvad visuaalsed vigastused ning efektiivsuse vähenemine on $< 5\%$. [23] Antud lõputöö käigus testiti päikeseplatariid termilist vastupidavust pimeduses termostaadis 85°C juures õhu käes.

1.5 Kokkuvõte ja ülesande püstitus

Päikesepatarei funktsioneerimiseks on vajalik, et oleks tagatud kõikide kihtide omavaheline sobivus. Absorber- ja tagumise kontaktmaterjali puhul on päikesepatarei töökindluse tagamise eelduseks oomiline kontakt, mille loomine oleneb kasutatavate materjalide väljumistööde väärtustest. P-tüüpi absorberi puhul on vajalik, et metalli väljumistöö oleks suurem, kui pooljuhi oma. Kuigi CZTS ja kulla väljumistööde väärtused on lähedased, on oomilise kontakti loomine võimalik. Lisaks peab päikesepatarei töökindluse tagamiseks olema loodav kontakt ajas stabiilne.

Tallinna Tehnikaülikoolis formeeritakse tagumine kontaktala mehaaniliselt ehk tekitatakse poleerides tagumise kontaktala pinnale defektid. Loodav kontakt pole aga ajas püsiv, kuna monotera kristallstruktuur hakkab end parandama. Antud lõputöö eesmärgiks on võrrelda mehaaniliselt ja keemiliselt formeeritud kontaktaladega päikesepatareide karakteristikuid ning termilist stabiilsust ajas, eesmärgiga asendada mehaaniline meetod keemilisega, ilma, et päikesepatarei karakteristikud oleksid sellest mõjutatud.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

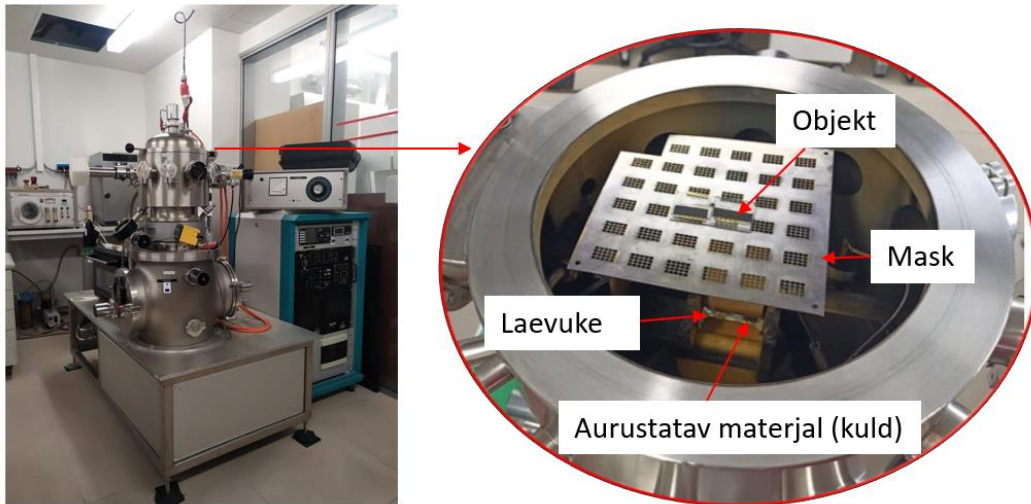
Antud peatükk hõlmab ülevaadet päikesepatareide ehk objektide valmistamisest, absorbermaterjali ja tagumise kontaktmaterjali ülemineku formeerimismeetoditest, stabiilsuskatsetest ning karakteriseerimismeetoditest. Lisaks on peatükis antud lõputööga seotud riski- ja ohutusanalüüs ning ülevaade majanduslikest aspektidest.

2.1 Objektide valmistamine

Tallinna Tehnikaülikoolis uuritavate päikesepatareide valmistamise standardprotsess algab absorbermaterjaliks oleva monoterapulbri sünteesist, pulbri keemilise söövituse ja termilise lõõmutuse järeltötlusest ning puhverkihi sadestamisest pulbri terade pinnale. Seejärel järgneb monoteramembraanide valmistamine ehk monoterade fikseerimine epoksiidvaiku, membraanide lõikamine klaasaluse jaoks sobilikku mõõtu ($S = 1,0 \times 2,3 \pm 0,2 \text{ cm}^2$) ning aknakihtide vaakumpihustamine membraanidele. Töö autor antud protsessidega ei tegelenud, vaid kasutas käesoleva töö uurimiseks juba aknakihtiga formeeritud monoteramembraane.

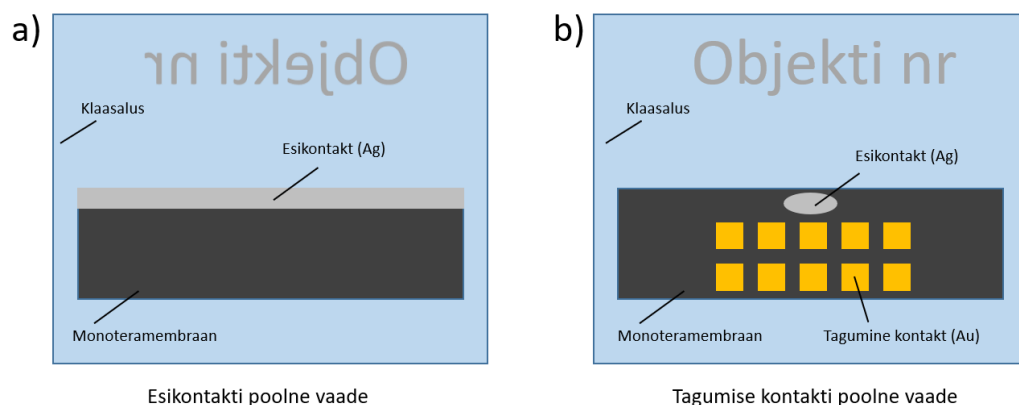
Autori esimeseks sammuks päikesepatarei valmistamisel oli aknakihtile esikontakti ehk hõbepasta triibu peale kandmine, mille kihi paksuse sobivuse kontrollimiseks mõõdeti selle triibu takistust. Kui hõbepasta kontakt oli kuivanud ning selle takistus $R < 5 \Omega$, järgnes membraanide fikseerimine eelnevalt valmis lõigatud klaasalustele ($S = 2,5 \times 2,5 \pm 0,2 \text{ cm}^2$), millele oli peale graveeritud antud objekti number. Membraanide fikseerimiseks valmistati epoksiidvaik, millega kaeti membraani esikontakti poolne pind, misjärel asetati membraan klaasalusele. Ühtlase surve tagamiseks paigutati objektid suuremate klaasplaatide vahele, mis suruti omavahel kokku klambrite abil. Peale epoksiidvaigu lõplikku polümeriseerumist võeti objektid surve alt välja, millele järgnes päikesepatarei tagumise kontakti poole formeerimine. Selleks vabastati päikesepatarei tagumisel poolel monoterade pinnad osaliselt epoksiidvaigust ning absorberi pinnale kanti peale tagumine kontaktmaterjal. Täpsem kirjeldus tagumise kontaktala formeerimisest on toodud peatükis 2.2. Antud töö käigus tehti katsetusi nii grafiit kui kuld kontaktidega. Igapäeva katsetuste puhul kasutatakse laboris tagumise kontaktmaterjalina grafiidipastat, kuna see on kiiresti pealekantav ning odav. Grafiidist kontaktid kanti peale šablooni abil, mis määras ka kontakti pindala, tavalisemad suurused olid $S = 0,046 \text{ cm}^2$ ja $S = 0,052 \text{ cm}^2$.

Kullast kontaktide rakendamiseks kasutati termilist vaakumaurustit. Tagumiste kontaktide formeerimiseks kasutati aurustatava kullatüki ning objekti vahel maski ehk šabloonit (vt Joonis 2.1), mille abil saadi suurusega $S = 0,045 \text{ cm}^2$ kontaktid



Joonis 2.1 Vaakumaurusti (vasakul) ja aurustuskamber (paremal)

Viimaseks etapiks päikesepatarei valmistamisel oli esikontakti, mis asus vastu klaasalust (vt Joonis 2.2 a)), toomine tagumise kontakti poolele (vt Joonis 2.2 b)). Luues ühenduse esikontaktiga tagumisel poolel, tekitati päikesepatarei karakteristikute mõõtmise võimalus, vastasel juhul ei saaks mõõtemasina sonde esikontaktile paigutada, kuna ligipääs sellele puuduks. Selle jaoks puuriti eelnevalt tehtud hõbepasta triibu, mis asus klaasaluse vastas teiste kihtide all, kohale auk ning täideti see uuesti hõbepastaga (vt Joonis 2.2 b)).



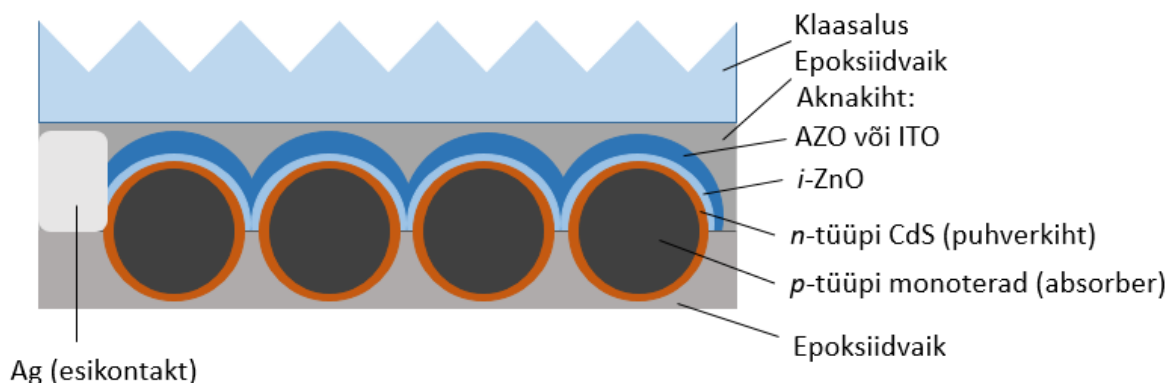
Joonis 2.2 Klaasalusele fikseeritud CZTS monoteramembraan kullast tagumiste kontaktidega: a) esikontakti poolne vaade, b) tagumise kontakti poolne vaade

2.2 Ülevaade CZTS absorbermaterjali ja tagumise kontaktmaterjali Au ülemineku formeerimisest

Absorbermaterjali ning tagumise kontaktmaterjali vahelise oomilise ühenduse loomiseks tuli eelnevalt eemaldada monoteradel olev epoksiidvaik. Epoksiidi eemaldamiseks on mitmeid meetodeid, nii mehaanilisi kui ka keemilisi. Erinevus seisneb selles, milliseks jääb monoteramebraani pind – sile, kuid defektne või konarlik ehk epoksiidvaigust osaliselt välja söövitatud monoteradega.

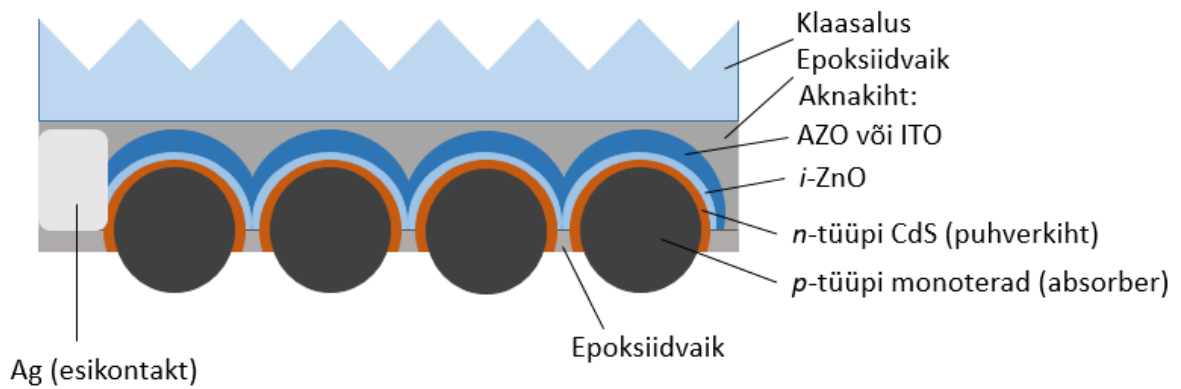
2.2.1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ päikesepatarei tagumise kontaktala keemiline formeerimismeetod

Päikesepatarei tagumise kontaktmaterjalina kasutatava kulla vaakumaurustamiseks tuli kõigepealt absorberkihiks olevad monoterad vabastada epoksiidvaigu kihi seest, tagades seeläbi kahe materjali (CZTS/Au) vahel kokkupuutepind (vt Joonis 2.3).



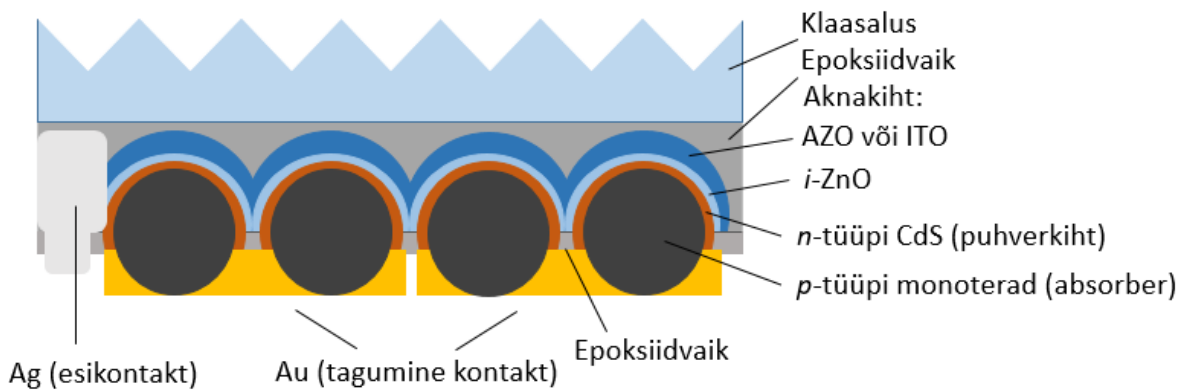
Joonis 2.3 Epoksiidvaigu sees olevate monoteradega membraani skeem

Epoksiidvaigu eemaldamiseks kasutati kontsentreeritud väävelhapet, mis söövitab epoksiidvaiku. Söövitamine viidi läbi etappidena, et vältida liigset söövitamist ehk aknakihi jõudmist, kuid samaaegselt sooviti välja söövitada võimalikult palju monoterad, et kontaktala absorber- ja kontaktmaterjali vahel oleks võimalikult suur. Edaspidi nimetatakse antud formeerimismeetodiga päikesepatareid ka poleerimata objektiks. Peale söövitamist puhastati membraani pind happejääkide eemaldamiseks etanooliga. Joonisel 2.4 on näidatud, milline oli tulemus peale antud protsessi.



Joonis 2.4 Väävelhappega söövitatud monoteramembraani skeem

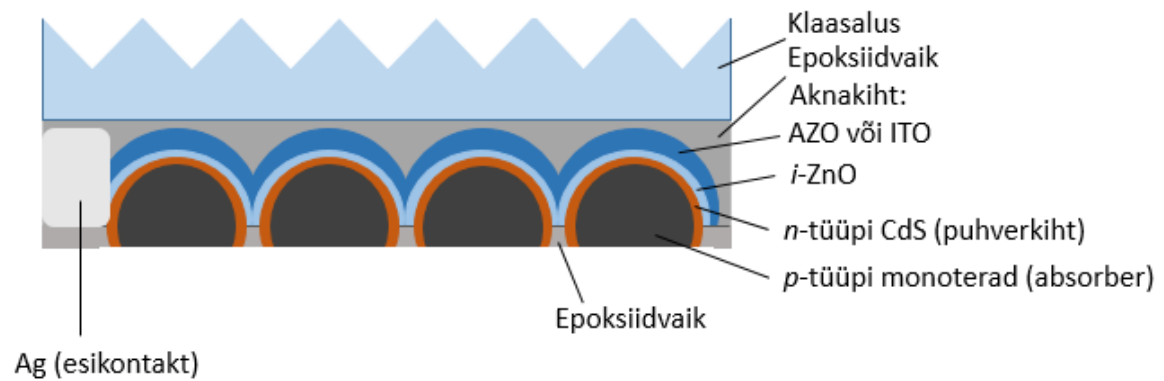
Viimaseks sammuks oli tagumiseks kontaktmaterjaliks oleva kulla vaakumaurustamine monoteramembraanile. Joonisel 2.5 on näidatud, kuidas antud formeerimismeetodi puhul kuld aurustus monoterade välja söövitunud osade ümber.



Joonis 2.5 Tagumise kontaktmaterjaliga membraani skeem

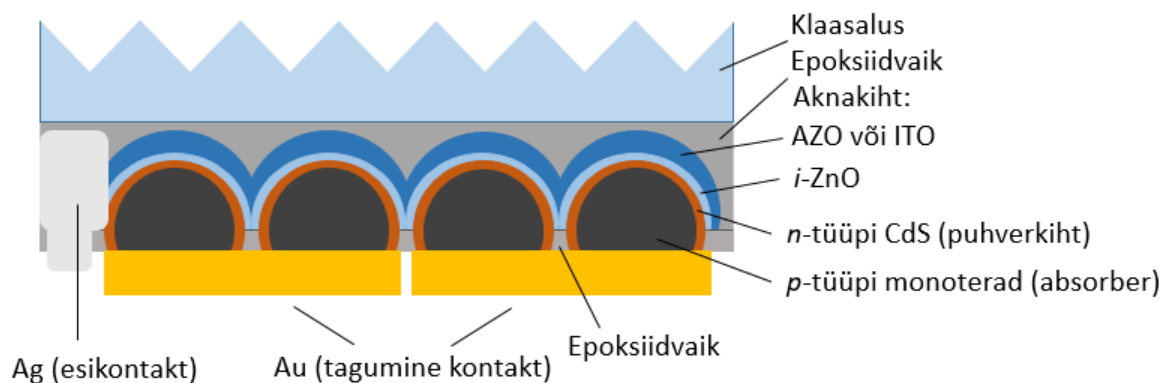
2.2.2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ päiksepatarei tagumise kontaktala mehaaniline formeerimismeetod

Mehaanilise formeerimismeetodi puhul oli esimene etapp sama nagu keemilisel formeerimismeetodil ehk kõigepealt tuli eemaldada epoksiidvaigu kiht, et pääseda ligi monoteradele (vt Joonis 2.3). Monoterade vabastamiseks epoksiidvaigukihi alt söövitati pinda konts. väävelhappega. Seejärel poleeriti membraani P2500 peensuse liivapaberiga, loputades aeg-ajalt destilleeritud veega tekkinud puru membraanilt maha. Edaspidi nimetatakse antud formeerimismeetodiga päiksepatareid ka poleeritud objektiks. Tulemuseks saadi defektne monoterade pind (vt Joonis 2.6). Pinda puhastati omakorda etanooliga, et eemaldada kõik poleerimis- ja happejääd.



Joonis 2.6 Väävelhappega söövitatud ja liivapaberiga poleeritud monoteradega membraani skeem

Järgmiseks sammuks oli tagumise kontaktmaterjali vaakumaurustamine, mis toimus samamoodi nagu eelmise formeerimismeetodi puhul. Ainsaks erinevuseks oli absorberikihi ehk monoterade pinna töötlus. Peale väävelhappe söövitust ning liivapaberiga poleerimist oli pind valmis tagumise kontaktmaterjali ehk kulla vaakumaurustamiseks. Kuna pind oli sile, aurustus kuld selle peale ühtlase kihina (vt Joonis 2.7).



Joonis 2.7 Tagumise kontaktiga membraani skeem

Mehaaniline formeerimismeetod on hetkel Tallinna Tehnikaülikooli laboris standardprotsessiks. Sellega tekitatakse absorberi pinnale doonordefektid, näiteks vakantsid või surutakse aatomid võre vahele. Sel viisil tekitakse *p*-tüüpi materjali pinnale õhukene p^+ ehk suurenenud aukude kontsentratsiooniga kiht, mis on teoreetiliselt laengukandjatele barjääriks. Kuna defektne kiht on õhuke, siis suudavad laengukandjad sellest läbi tunnelleeruda ning tagumise kontaktmaterjaliga oomilise kontakti moodustada.

2.3 Stabiilsuskatsed

Lõõmutamiskatsed viidi läbi, et kontrollida päikesepatarei termilist stabiilsust ajas. Objekte kuumutati, kuna see kiirendab nn vananemisprotsesse, näiteks defektse pinna paranemist või vahekihtide teket.

Välja selgitamiseks, millised muutused lõõmutamise käigus toimuvad, viidi läbi kahte sorti katseid - tagumised kontaktid kanti absorberkihi peale kas enne lõõmutamist või järkjärgult lõõmutusintervallide vahepeal ehk lõõmutatud monoterapinnale. Objektide absorberkihi pinda töödeldi vastavalt eelnevates alapeatükkides väljatoodud formeerimismeetodite kohaselt. Lõõmutusintervallideks valiti 4, 24 ja 24 tundi ehk kokku sai iga uuritav objekt järkjärgulist kuumutamist 52 tundi. Temperatuuriks oli $T = 85^{\circ}\text{C}$, mis tulenes standardkatsetest.

Kontaktidega objekti puhul mõõdeti enne ülessoojenenud termostaati panekut selle I - V kõverad. Olnud lõõmutuses 4 tundi, võeti objekt välja, jahutati toatemperatuurini ning mõõdeti uuesti I - V kõverad. Seejärel pandi objekt tagasi termostaati 24 tunniks, mille möödudes mõõdeti jällegi I - V kõverad, misjärel pandi objekt omakorda tagasi termostaati, et seda veel 24 tundi kuumutada. Ka peale viimast kuumutust mõõdeti objekti I - V karakteristikud. Kokku sai objekt lõõmutamist 52 tundi. Objektid, millele ei kantud lõõmutamise ajaks peale kontakte, kuumutati samasuguse intervalli kohaselt. Ainus erinevus seisnes selles, et võtnud objekti termostaadist välja ja lasknud sellel maha jahtuda, kanti absorberkihi peale kaks kontakti. Kontaktid peale kantud, mõõdeti objekti karakteristikud ning asetati objekt tagasi termostaati. Sel viisil jätkati lõõmutusintervalli täituvuseni.

2.4 Töös kasutatavad karakteriseerimismeetodid

2.4.1 Keemilise koostise määramine (XPS)

Röntgenfotoelektron-spektroskoopiat ehk XPS-i (ingl k *x-ray photoelectron spectroscopy*) kasutatakse materjalide pinna keemilise koostise määramiseks. Selle jaoks ergastatakse röntgenkiirgusega uuritava proovi pinda. Röntgenkiirguse energia on piisav, et tekitada fotoelektrone uuritava materjali pinnakihi elementidest. Ilma energiat kaotamata suudavad materjali pinnalt väljuda vaid materjali pinnalähedastes kihtides tekitatud fotoelektronid. Aatomitest röntgenkiirguse poolt välja löödud fotoelektronide kineetiline energia on määratud proovi tabava röntgenkiirguse

teadaoleva energia, igale elemendile omase seoseenergia (energia, mis oli elektronidel enne aatomist lahkumist) ja väljumistööga. Kineetilise energia põhjal moodustatakse spekter, kus iga energiapiik vastab kindlale elemendile. Lisaks proovis olevate elementide tuvastamisele, saab piigi seoseenergia põhjal kindlaks teha, milline sidemetüüp esineb (näiteks üksik- või kaksiksida). Piigi nihke järgi saab tuvastada, milline on elemendi valentsolek. [24] Antud lõputöö raames viis XPS mõõtmisi läbi Dr. Mati Danilson.

2.4.2 Morfoloogia (SEM)

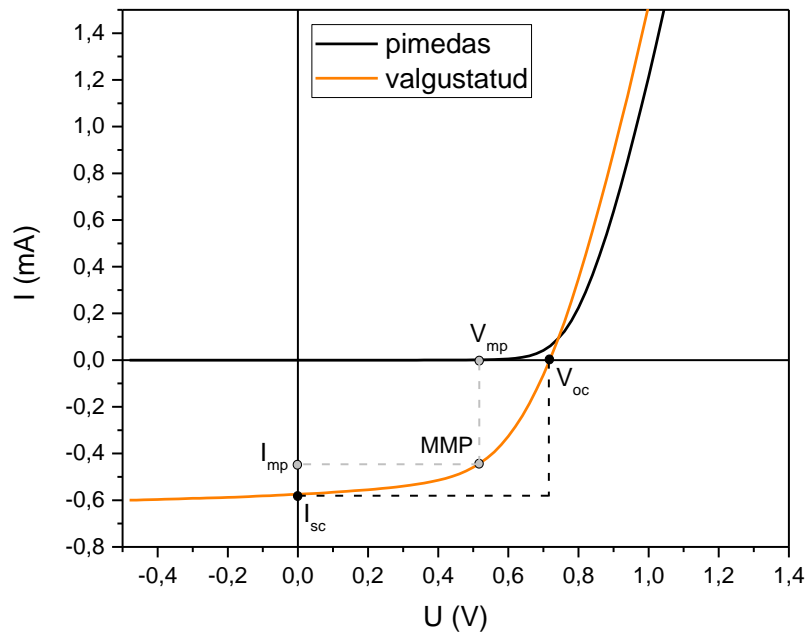
Skanneeriv elektronmikroskoop ehk SEM (ingl k *scanning electron microscopy*) võimaldab uurida materjali pinda väga suure suurendusega. Sellega saab lisaks topograafiale uurida ka näiteks materjali pinna koostist, elektrijuhtivust ning kristallstruktuuri. [25] SEM kasutab kujutise loomiseks fokuseeritud elektronkiiri, millega skanneeritakse pinda. Kiire ning pinna interaktsiooni tulemusel väljuvad proovist signaalid, mis tuvastatakse detektori abil ning kuvatakse kujutis. [26] Antud lõputöö käigus viis SEM katsed läbi Dr. Valdek Mikli.

2.4.3 Fotoluminestsents spektroskoopia (PL)

Fotoluminestsents spektroskoopia (ingl k *photoluminescence*) on optilise spektroskoopia meetod, millega on võimalik uurida materjalide defekte. [27] Antud töös teostati mikroskoobi abil fotoluminestsents mõõtmisi toatemperatuuril (RT-PL). Mõõtmistulemustest saadud emissioonipiikide abil selgitati välja erinevate materjalide olemasolu. RT-PL mõõtmisi juhendas Dr. Reelika Kaupmees.

2.4.4 Voolu-pinge kõverad

Päikeseelemendi karakteristikute (väljundparameetrite) analüüsimiseks kasutatakse voolu-pinge ehk I - V kõveraid. Mõõtmistulemused esitatakse graafilisel kujul, lähtudes seadmele rakendatud pingest ning seda läbivast voolust. Antud meetod on üks levinumaid viise, millega määratakse, kuidas elektriseade vooluringis toimib - graafiku kuju järgi saab kindlaks teha, kas seadme puhul on tegu näiteks takisti või diodiga. [28] Joonisel 2.8 on toodud päikesepatarei I - V kõverad pimedas ja valgustatud olekus, juurde on märgitud kõige tähtsamad punktid.



Joonis 2.8 Päikesepatarei I - V kõverad pimedas (must joon) ja valgustatud olekus (oranž joon)

Järgmised neli parameetrit on päikesepatarei iseloomustamisel kõige tähtsamad: avatud voluuhela pinge (V_{oc}), lühisvool (I_{sc}), täituvusaste (FF) ning efektiivsus (η). Avatud voluuhela pinget iseloomustab punkt, kus graafik lõikab pinge telge ehk abstsissitelge. Lühisvool leitakse kohast, kus I - V kõver lõikab volutugevuse telge ehk ordinaattelge. Antud punktid (V_{oc} ja I_{sc}) näitavad päikesepatarei võimalikku maksimaalset pinget ja volutugevust, mida suuremad need on, seda efektiivsem on päikesepatarei. [3]

Päikesepatarei võimsus ehk pinge ja volutugevuse korrutis on maksimaalne punktis MPP (ingl k Maximum Power Point), millele vastavad pinge V_{mp} ja volutugevus I_{mp} . Võimsuse kadu iseloomustab täituvusaste FF , mis leitakse valemiga 2.1 [3]:

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

kus FF – täituvusaste, %,

V_{mp} – MPP-le vastav pinge, V,

I_{mp} – MPP-le vastav volutugevus, mA,

V_{oc} – avatud ahela pinge, V,

I_{sc} – lühisvool, mA.

Päikesepatarei kõige tähtsamaks parameetriks on selle efektiivsus (η), mis arvutatakse valemite 2.2 ja 2.3 põhjal [3]:

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

kus η - efektiivsus, %,

P_{light} - päikesesimulaatori võimsus, mW/cm²,

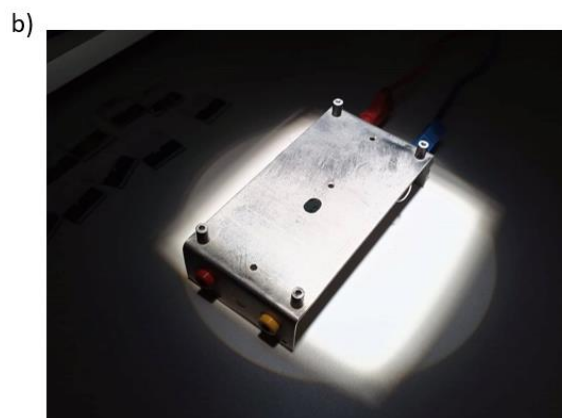
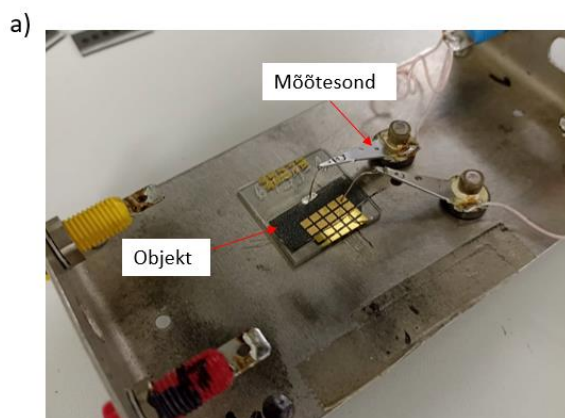
J_{mp} - MPP-le vastav voolutihedus, mA/cm²

ja

$$J_{mp} = \frac{I_{mp}}{S}, \quad (2.3)$$

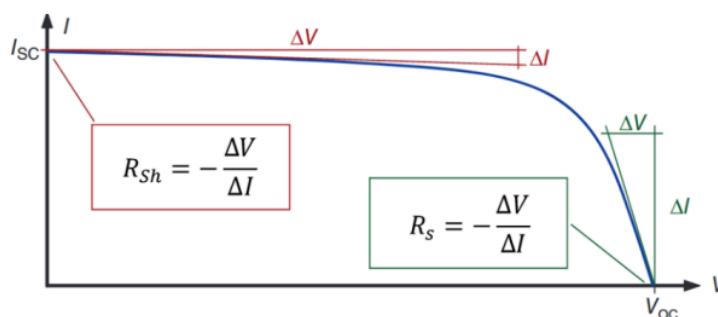
kus S - kontakti pindala, cm².

Antud lõputöö käigus viidi päikesepatarei karakteristikute mõõtmised läbi standardsetel katsetingimustel - kunstlik valgus võimsusega $P = 1000 \text{ W/m}^2$ ja temperatuur $T = 25^\circ\text{C}$. Mõõtmise teostamiseks paigutati mõõtesondid objekti esi- ja tagumisele kontaktile (vt Joonis 2.9 a)), misjärel paigutati objektiga alus tagurpidi keeratuna valguvihu allika alla (vt Joonis 2.9 b)). Esiteks mõõdeti väljundparameetrid pimedas olekus, seejärel valgustati objekti ning mõõdeti parameetrid valgustatud olekus. Mõõtetulemuste põhjal genereeris vastav I - V kõverate analüüsimise arvutiprogramm graafiku, kus olid näidatud päikesepatarei I - V kõverad nii pimedas olekus kui ka valgustatud, ning arvutas tähtsamad parameetrid (FF ja η).



Joonis 2.9 Päikesepatarei karakteristikute mõõtmine: a) mõõtesondide paigutus esi- ja tagumisele kontaktile, b) objekti valgustamine kunstliku valgusega

Päikesepatarei pimedas mõõdetud I - V kõvera abil saab määrata šundi- (R_{Sh}) ja järjestiktakistuse (R_S). Antud takistusi määratakse kõvera sirge tõusu järgi, vastavalt šunditakistust lühisvoolu (I_{sc}) punktist ning järjestiktakistust avatud vooluahela pinge (V_{oc}) punktist (vt Joonis 2.10). Mida suurem on tõusunurk pimedakõveral V_{oc} telje suhtes, seda väiksem on järjestiktakistus. Šunditakistus kirjeldab lekkevoolu päikesepatarei servades, järjestiktakistus seevastu aga kogu päikesepatarei takistust, sealäbi ka oomilisi kadusid esikontaktis ja metall-pooljuht kontaktalas. [3] Kuna antud töös formeeritakse tagumist kontaktala, uuritakse just järjestiktakistuse muutuseid.



Joonis 2.10 Järjestik- ja šunditakistuse arutamismeetod I - V pimedas olekus mõõdetud kõvera põhjal [3]

2.5 Riski- ja ohutusanalüüs

Antud lõputöö käigus puututakse kokku paljude tervisele kahjulike allikatega. Suurimaks neist on kontsentreeritud happed – väävelhape ja vesinikkloriidhape. Need on vägagi söövitavad, eriti kui peaksid sattuma nahale. Kindlasti tuleb happeid kasutades tööd teha tõmbekapis, kuna happeaurud võivad kahjustada hingamisteid ning nägemist. Enese kaitsmiseks kantakse kummikindaid, kitlit ning vajadusel kaitseprille.

Tööd tehes tuleb tihti kasutada teravaid või kergesti purunevaid esemeid, näiteks žilette, pintsette, erinevaid klaasnõusid ja -aluseid. Eriti tähelepanelik selliseid esemeid kasutades peab olema, kui kantakse kummikindaid ning söövitatakse kontsentreeritud hapetega. Lõhkudes kinda, võib hape sattuda nahale ning seda kahjustada. Protsessides, mis eeldavad klaasaluse graveerimist, tuleb kindlasti kanda kaitseprille, et vältida klaasipuru sattumist silma.

Laboris on pidevalt ka üpriski vali müra, mida tekitavad erinevad seadmed, mis asuvad kõik ühes ruumis. Müraallikateks on näiteks vaakumaurusti, vaakumpihusti, graveerimismasin ja päikesekiirguse simulaator. Kuulmise kaitsemiseks tuleks kanda kas summutavaid kõrvaklappe või -trophe.

2.6 Majanduslike aspektide ülevaade

Laboratoorsete katsete jaoks kasutatakse enamjaolt tagumise kontakti materjaliks firma *Alfa Aesar* grafiidipastat, mille 30 grammine pudel maksab 30,64 eurot. Antud pastat kasutatakse seetõttu, et tihti ei ole valminud päikesepatari efektiivsus rahuldav ehk pole mõtet selle *I-V* kõverate mõõtmiste teostamiseks kulda kasutada.

Kulda tellitakse traadi kujul, mis on 50 cm pikk, diameetriga 1 mm ning kaalub 7,575 grammi. Sellise rulli maksumuseks koos käibemaksuga on 1012,8 eurot. Ühel vaakumaurustamise protsessil kulub keskmiselt 5 mm suurune tükk traati ehk ligikaudu 0,076 grammi kulda. See tähendab, et ühe vaakumaurustamise protsessi käigus kasutatakse umbes 10 euro väärtuses kulda.

3. KATSETULEMUSED JA NENDE ANALÜÜS

3.1 Keemiliselt söövitatud monoterapulbrite XPS analüüs

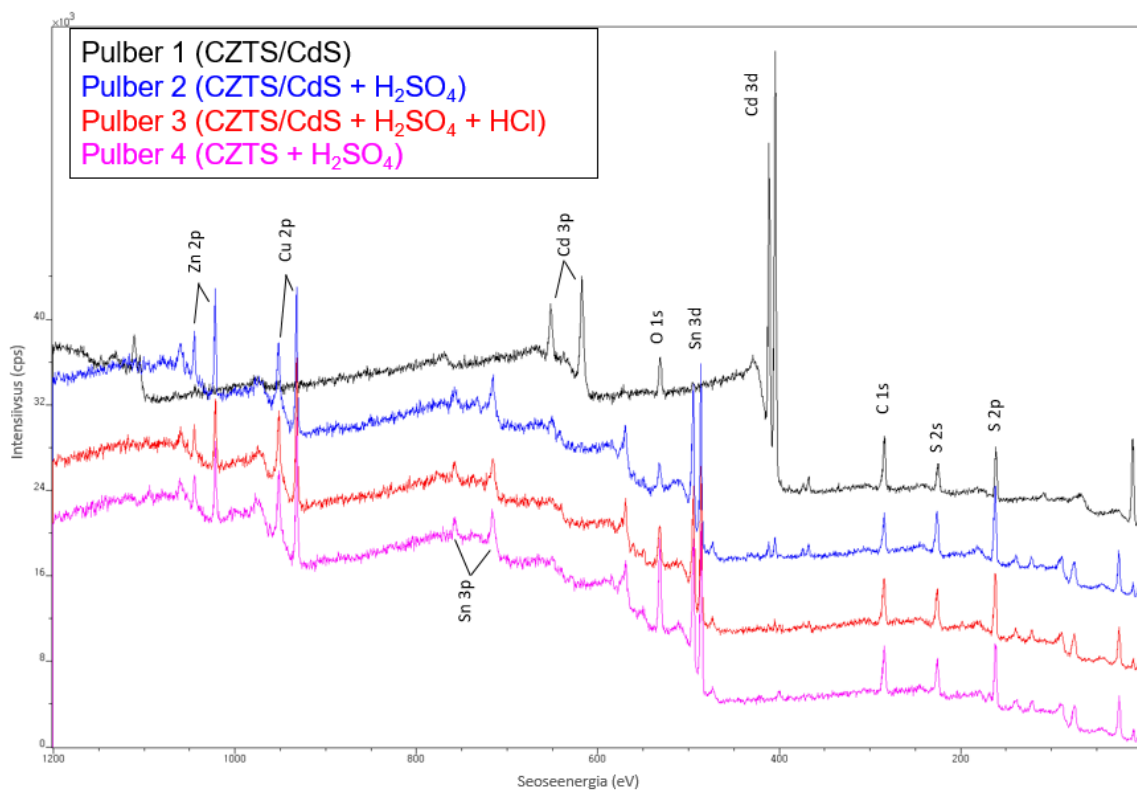
Epoksiidvaigu ja puhverkihi keemiline söövitamine võib olla üks lahendus, millega asendada mehaaniline formeerimismeetod. Selle sobivuse kindlakstegemiseks tuli esmalt uurida, kuidas mõjuvad kontsenteeritud väävelhape ja kontsenteeritud vesinikkloriidhappe monoterade pinnale. Selle jaoks viidi koos Dr. Mati Danilsoniga läbi röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) analüüs, et uurida erinevalt töödeldud monoterade pinna keemilist koostist. Uurimisse võeti neli järgmiselt töödeldud pulbrit:

1. CdS puhverkihiga kaetud termotöödeldud monoterapulber (CZTS/CdS - pulber 1);
2. 30 s konts. väävelhappega söövitatud CdS puhverkihiga kaetud termotöödeldud monoterapulber (CZTS/CdS + H₂SO₄ - pulber 2);
3. 30 s konts. väävelhappega ja 25 s vesinikkloriidhappega söövitatud CdS puhverkihiga kaetud termotöödeldud monoterapulber (CZTS/CdS + H₂SO₄ + HCl - pulber 3);
4. 30 s konts. väävelhappega söövitatud termotöödeldud monoterapulber (CZTS + H₂SO₄ - pulber 4).

Monoterapulbrite katseobjektide valimisel võeti arvesse kahte erinevat puhverkihi sadestamise võimalust absorberi pinnale – sadestamine monoterapulbrile, mis on Tallinna Tehnikaülikooli laboris standardprotsessiks, ja sadestamine monoteramembraanile. Sellest võib oleneda, millised elemendid võivad peale väävelhappega epoksiidvaigu eemaldamist monotera pinnale jääda. Esimest meetodit ehk CdS kihiga kaetud monoterapulbrite happelist töötlust kirjeldavad pulbrid 2 ja 3. Pulber 4 iseloomustab meetodit, kus CdS puhverkiht sadestatakse valmis membraani peale ehk epoksiidvaigust konts. väävelhappega väljasöövitatud monoterade keemiline koostis sisaldab 0% CdS-i. Pulber 1 võeti võrdlusesse, kuna antud juhul on CdS puhverkiht söövitamata kujul ehk see on teiste pulbrite tulemuste pidepunktiks.

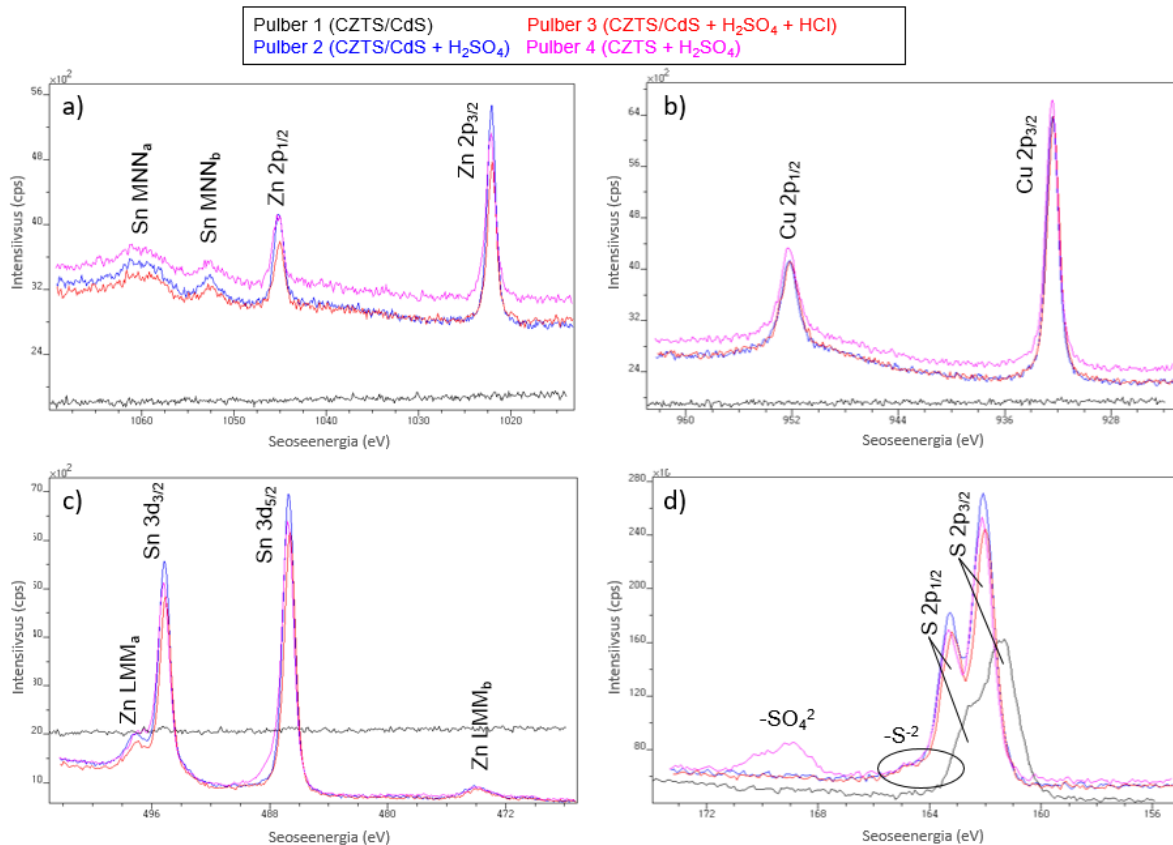
XPS analüüs viidi läbi monoterapulbritel, mitte membraanidel, kuna XPS analüüsitava ala on suurem, kui üks monotera. Seetõttu analüüsides epoksiidvaigust osaliselt välja söövitatud membraani pinnalt orgaanikat, ei teaks määrata, kas see on pärit membraanist välja söövitatud monoterade pinnalt või nende vaheliselt epoksiidvaigult. XPS spektrid on esitatud joonistel 3.1, 3.2 ja 3.3. Joonisel 3.1 esitatud nelja CZTS monoterapulbri pinna XPS üldspektritel on näha kõik pinnal detekteeritud elemendid.

Lisaks Cu, Zn, Sn, Cd ja S piikidele on näha ka O ja C piike. Kuna membraani epoksiidvaik on välistatud, pärinevad hapnik ja süsinik tõenäoliselt orgaanilisest atmosfääri saastest, mis on tingitud uuritavate monoterapulbrite kokkupuutest väliskeskkonnaga.



Joonis 3.1 Nelja CZTS monoterapulbri pinna XPS analüüsi üldspektrid

Joonisel 3.2 on toodud kesteriitse struktuuriga CZTS monoterapulbri koostisse kuuluvate elementide, Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d ja S 2p, kõrge resolutsiooniga mõõdetud kitsamate piirkondade XPS spektrid. Sinise, punase ja lilla joonega tähistatud spektrid on mõõdetud vastavalt monoterapulbritelt 2, 3, ja 4. Musta joonega spektrid kuuluvad CdS-ga kaetud söövitamata CZTS monoterapulbrile 1. Nagu joonistel 3.2 a), b) ja c) musta joonega tähistatud spektritelt näha võib, pole vase, tsingi ja tina spektrijooni CdS puhverkihi alt paistmas. Samas võib näha, et peale erinevaid keemilisi söövitusi nii puhverkihiga katmata materjalile (pulber 4) kui ka CdS-ga kaetud materjalidele (pulbrid 2 ja 3) asuvad CZTS materjali koostisse kuuluvate elementide, vase, tsingi, tina ja väävli, spektrijooned samadel energia väärtustel.

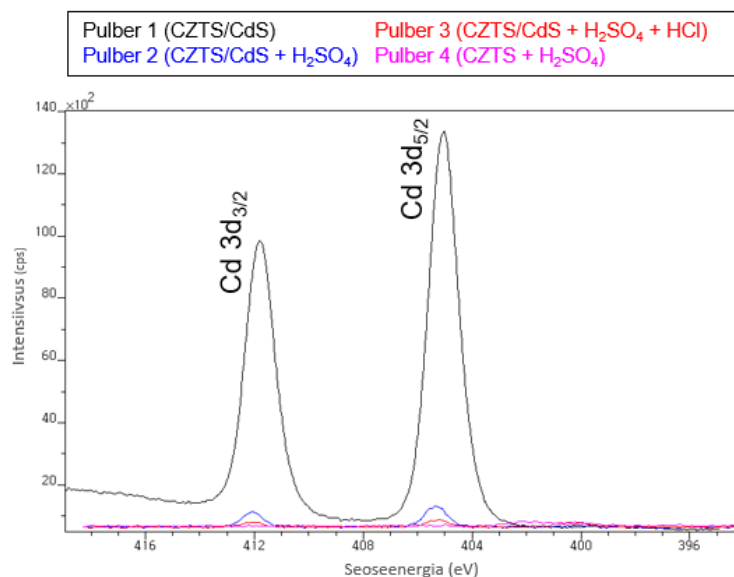


Joonis 3.2 Kõrge resolutsiooniga elektronkihtide XPS spektrid: a) Zn 2p, b) Cu 2p, c) Sn 3d, d) S 2p

XPS analüüsi põhjal on pulbritel 2, 3 ja 4 mõõdetud $2p_{3/2}$ ja $2p_{1/2}$ orbitaalide seoseenergiateks vastavalt vasel 932,4 eV ja 952,2 eV (vt Joonis 3.2 b)) ning tsingil 1022,1 eV ja 1045,1 eV (vt Joonis 3.2 a)), spinn-lõhestunud spektrijoonte energiatega vahekaugused vastavalt vasel 19,8 eV ja tsingil 23,0 eV. Kõigi kolme pulbri puhul (2-4) võib Cu 2p XPS spektris (vt Joonis 3.2 b)) näha kaheväärsele vasele iseloomulike *shake-up* satelliitide puudumist, mis kinnitab, et Cu on kindlalt oksüdatsiooniastmega +1. Kirjanduse andmetele tuginedes viitab Zn $2p_{3/2}$ piigi asukoht 1022,1 eV oksüdatsiooniastmele +2. Sn 3d orbitaali XPS piikide asukohad on vastavalt $3d_{5/2}$ = 486,7 eV ja $3d_{3/2}$ = 495,1 eV (vt Joonis 3.2 c)) spinn-lõhestunud spektrijoonte energiatega vahekaugusega 8,4 eV, kuuludes mõõtemääramatuse piirides ($\pm 0,1$ eV) oksüdatsiooniastmega +4 tinale [29, 30]. Joonisel 3.2 c) on aga näha pulbri 2 pinnal Sn $3d_{5/2}$ piigi kõrgema energia poolel väikest ebasümmeetriat. Selle saab täita väiksema intensiivsusega Sn 3d piikide komplektiga, mille $3d_{5/2}$ piigi asukoht on 488,2 eV. Tõenäoliselt kuulub see piik SnSO₄, mida tõendab ka vastava pulbri väevli spektris olev piikide dublett S $2p_{3/2}$ = 168,9 eV juures (vt Joonis 3.2 d)) [31]. Üks võimalikke põhjuseid võib olla SnS₂ faasi teke CZTS monoterale [32, 33], mis pärast väävelhappega söövitamist on jätnud pinnale tinasulfaadi jäägi. CdS puhverkihiga kaetud

monoterapulbril ilmselt puudub selline tina faas ja seetõttu pole ka pulbritel 3 ja 4 Sn 3d spektris lisa piiki. Väavli spekter koosneb mitmest fikseeritud vahekaugusega seotud (1,18 eV) spinn-lõhestunud spektrijoonte S 2p dubletist. Pulbri 4 väavli spekter koosneb kolmest dubletist, millest kõrgema seosenergia poolne on seotud -SO₄ rühmaga. Ülejäänud kahel pulbril 2 ja 3 leiti kaks dubletti, mis on kõigil kolmel pulbril 2, 3 ja 4 ligikaudu samadel seosenergiatel. Kõige intensiivsem piikide dublett S 2p_{3/2} = 162,1 eV juures ja nõrgem dublett S 2p_{3/2} = 163,6 eV juures. Piikide energia vahemikus 160-164 eV viitab, et tegu on sulfiidi faasiga ehk selle oksüdatsiooniaste on -2. Antud vahemikku kuuluvad väiksemast seosenergiast kuni suurema seosenergiani erinevad monosulfiidid, disulfiidid ja polüsulfiidid [34]. Lisaks eelnevatele piikidele esinevad analüüsitud pulbrite Sn 3d ja Zn 2p spektrites ka vastavalt Zn LMM (~ 497 eV ja ~ 474 eV) (vt Joonis 3.2 (c)) ning Sn MNN (~ 1050-1065 eV) (joon. 3.2 (a)) Auger' piigid. Pärast keemilisi söövitamisi nii väävel- kui soolhappega ei täheldatud Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d ja S 2p elektronkihtide kõrge resolutsiooniga XPS spektrites piikide nihkumist. Seega, seoseenergiate järgi määratud elementide oksüdatsiooniastmete põhjal võib kinnitada, et kõikide pulbrite pinna koostises olevad Cu, Zn, Sn ja S kuuluvad CZTS nelikühendi koostisesse. Saadud tulemused on kooskõlas ka kirjandusandmetega. [29, 30]

XPS üldspektrilt on näha, et pulbrite 1, 2 ja 3 pinnakoostisesse kuulub ka Cd. Joonisel 3.3 on toodud Cd 3d elektronikihi kõrge resolutsiooniga XPS spekter. Cd 3d orbitaali seoseenergiate väärtused on vastavalt 3d_{3/2} = 412,1 eV ja 3d_{5/2} = 405,3 eV, mis viitab Cd +2 oksüdatsiooni astmele ja kuuluvust CdS puhverkihi koostisesse. Samuti on joonisel 3.2 d) näha pulbri 2 väavli piikide paiknemine väiksema seosenergia (S 2p_{3/2} = 161,4 eV) juures (must joon), mis viitab, et antud juhul on väävel seotud kaadmiumiga ega kuulu nelikühendisse. Joonisel 3.3 näidatud Cd piikide intensiivsuste põhjal võib täheldada Cd vähenemist hapetega söövitamiste korral. Monoterapulbri söövitamine kontsentreeritud väävelhappega eemaldab monotera pinnalt 98% CdS kihist. Tehes lisaks ka vesinikkloriidhappe söövituse, eemaldatakse CdS kiht 99,2% ulatuses. Nelja monoterapulbri pinna keemilise koostise analüüsi tulemused on esitatud tabelis 3.1, kus on välja toodud nelikühendi Cu₂ZnSnS₄ ja puhverkihi CdS esinemisprotsendid.



Joonis 3.3 Cd 3d elektronikihi kõrge resolutsiooniga XPS spektrid

Tabel 3.1 Monoterapulbrite pinna keemilisekoostise analüüsi tulemused

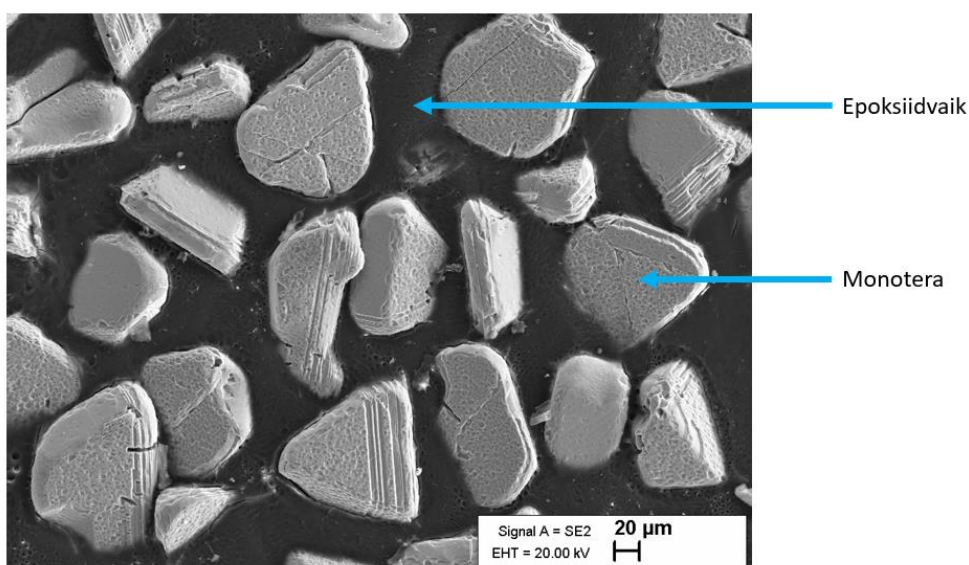
Pulbri nr	Monoterapulber	CZTS	CdS
1	CdS kattega termotöödeldud pulber	0%	100%
2	Konts. väävelhappega söövitatud CdS kattega termotöödeldud pulber	98%	2%
3	Konts. väävelhappega ja vesinikkloriidhappega söövitatud CdS kattega termotöödeldud pulber	99,2%	0,8%
4	Konts. väävelhappega söövitatud termotöödeldud pulber	100%	0%

3.2 Keemiliselt söövitatud monoteramembraani RT-PL analüüs

Monoterapulbrite XPS analüüsiga saadi teada, milline on absorbermaterjali pinnakoostis peale hapetega söövitamist, kuid antud katses puudus epoksiidvaik. Seetõttu tehti monoteramembraanile toatemperatuuril fotoluminestsents mõõtmised ehk RT-PL analüüs, et uurida, kas peale monoteramembraani hapetega söövitamist esineb monoterade pinnal epoksiidvaigu ehk orgaanika jääke. Antud jäägid takistaksid absorber- ja tagumise kontaktmaterjali vahelise ülemineku loomist, moodustades laengukandjatele barjääri. Kuna nii epoksiidvaik kui ka CZTS absorber on luminesseeruvad materjalid, siis RT-PL on sobiv meetod mõlema aine olemasolu kindlakstegemisel.

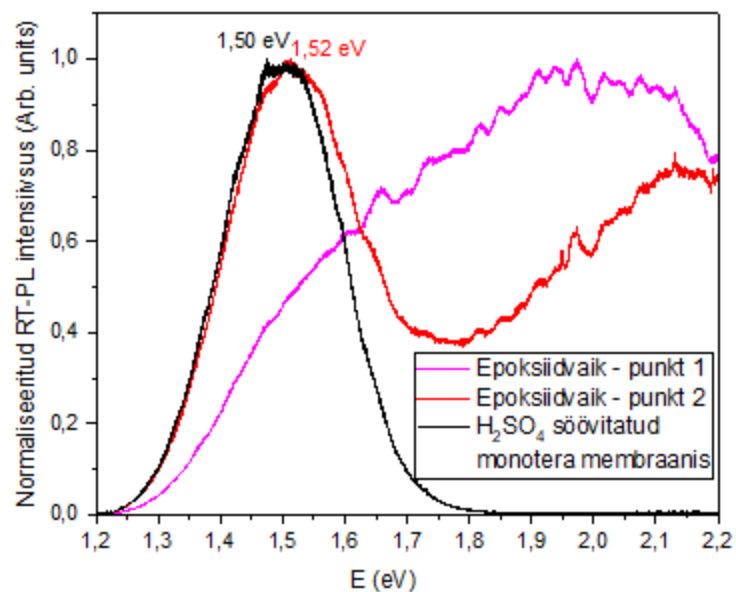
Mõõtmiste läbiviimiseks valmistati objekt, mida söövitati konts. väävelhappega. Söövitamine viidi läbi etappidena. Esmalt hoiti membraani kontsentreeritud H_2SO_4 sees 20 sekundit, loputati destilleeritud veega ning puhastati etanooliga. Järgmised kaks korda korrati samu etappe, hoides membraani happes 15 sekundit. Viimane kord asetati membraan happesse 3 sekundiks. Kokku söövitati 53 sekundit. Söövitatud membraani pinnale teostati RT-PL mõõtmised dr. Reelika Kaupmees juhendamisel. Antud meetod võimaldab analüüsida väga väikest ala, saab keskenduda eraldi nii monoterale kui ka terade vahelisele epoksiidvaigule.

Mõõtmised teostati nii monoterade vaheliselt epoksiidvaigult kui ka monoterade pinnalt (vt Joonis 3.4), et teada saada nendele vastavad spektrijooned, läbi mille saab analüüsida, kas vaigust välja söövitatud monoterale pinnal esineb epoksiidvaigu jääke.



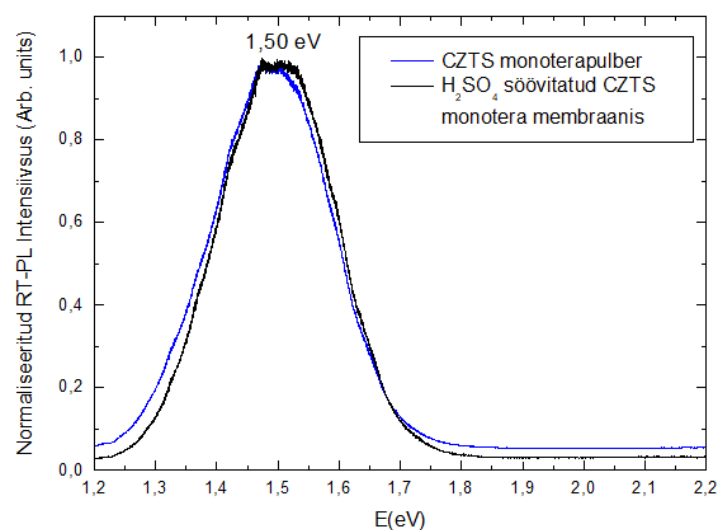
Joonis 3.4 SEM foto konts. väävelhappega söövitatud monoteramembraani pinnast

Joonisel 3.5 on toodud monoteramembraani pinnalt mõõdetud epoksiidvaigu ja vaigust väljasöövitatud monoterapindade RT-PL spektrid. Kõige pealt määrati epoksiidvaigu fotoluminestsents kiirgus, millele vastab roosa spektrijoon. Must spektrijoon piigi maksimumiga 1,50 eV tähistab epoksiidvaigust välja söövitatud monoterale pinda. Punane spektrijoon iseloomustab monoterale, mis on õhukese epoksiidvaigu kihi all, seetõttu on näha ka piigi maksimumi nihet suurema energiaga väärtuse suunas ning suurematel energiatel epoksiidvaigule iseloomulikku PL signaali.



Joonis 3.5 Monoteramembraani pinnalt mõõdetud epoksiidvaigu ja vaigust väljasöövitatud monoterade RT-PL spektrid

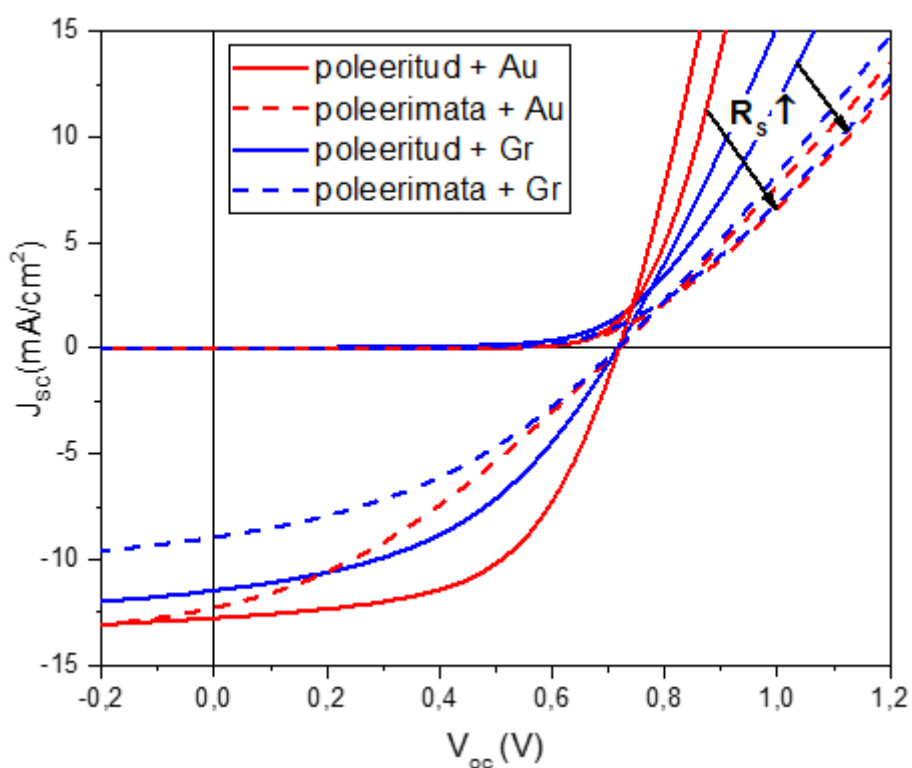
Selleks, et kontrollida, kas membraanis asuva epoksiidvaigust välja söövitatud monoter pinnal puuduvad epoksiidvaigu jäägid, viidi võrdluseks RT-PL analüüs läbi ka monoterapulbril. Joonisel 3.6 on toodud CZTS monoterapulbri ning membraanis asuva H_2SO_4 söövitusega monoter RT-PL tulemused. Jooniselt on näha, et nii monoterapulbri kui membraanis välja söövitatud tera RT-PL piigi maksimumid asuvad ühe kohapeal ehk 1,50 eV juures. Seega saab mõõtmiste tulemustest järeldada, et kontsentreeritud väävelhappega söövitatud membraanis asuvate monoterade pindadel ei esine orgaanikat ehk epoksiidvaiku.



Joonis 3.6 CZTS monoterapulbri ja membraanis oleva H_2SO_4 söövitatud monoter pinnalt mõõdetud normaliseeritud RT-PL spektrid

3.3 Päikesepatareide I - V karakteristikud

Päikesepatareidel teostati I - V karakteristikute mõõtmised ning arvutati järjestiktakistused, et näha, kuidas mõjutavad erinevad absorber- ja tagumise kontaktmaterjali ülemineku formeerimisviisid I - V kõvera kuju ning karakteristikute väärtuseid. Selleks valmistati kaks erinevalt töödeldud tagumise kontaktalaga objekti – poleeritud ja poleerimata. Päikesepatareide tagumise kontakti poolel olevate epoksiidvaigukihist vabastatud monoterapindadele tehti peale kas grafiidi või kulla kontaktid. Kontaktide peale kandmisele järgnes objektide karakteriseerivate I - V kõverate mõõtmine, kus voolutugevus arvutati ümber voolutiheduseks, kuna grafiidi ja kulla kontaktide pindalad olid erinevad (vt Joonis 3.7).



Joonis 3.7 Poleeritud (pidevjoon) ja poleerimata (katkendjoon) kontaktaladega kullast (punane joon) ja grafiidist (sinine joon) tagumiste kontaktidega objektide J - V kõverate võrdlus, R_s - järjestiktakistus

Võrreldes omavahel joonisel 3.7 olevate poleeritud ja poleerimata objektide mõõdetud diodikõverate kujusid vastavalt tagumise kontaktmaterjalile, võib täheldada, et poleeritud objektide kõverad on rohkem diodikõvera sarnased ehk kontakt on oomilisem. Väljundparameetrite väärtused sõltuvadki osaliselt tagumise kontaktala kontaktiliigist – oomiline kontakt või Schottky barjäär. Oomilise kontakti puhul on täituvusastme ja voolutiheduse väärtused kõrgemad, mis antud juhul on täheldatav poleeritud objektidel, mida kinnitavad ka tabelis 3.2 toodud mõõdetud FF ja J_{sc}

tulemused. FF ja J_{sc} tulemustest on näha, et nende kahanemine on seotud järjestiktakistuse kasvuga. Joonisel 3.7 toodud J - V pimedas olekus mõõdetud kõverate tõusude põhjal saab järeldada, et poleeritud objektide järjestiktakistused on väiksemad ehk stardivoolud suuremad, kui poleerimata kontaktidega objektidel. R_s tulemusi mõjutab lisaks kontaktala oomilisusele ka tagumiste kontaktmaterjalide eritakistused (ρ), mis grafiidil on $\rho = 1,0 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ ja kullal $\rho = 2,4 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ [35].

Võrreldes omavahel teisi karakteristikuid (vt Tabel 3.2), võib täheldada suuri erinevusi objektide efektiivsustes, kusjuures kõige kõrgemad tulemused saadi poleeritud objektide puhul, vastavalt grafiitkontaktiga 3,6% ja kullast kontaktiga 5,2%. Objektide avatud vooluahela pinge (V_{oc}) on kõigil neljal objektil vahemikus 715-719 mV, kusjuures madalamad tulemused kuulusid grafiidist kontaktidega objektidele.

Tabel 3.2 Nelja objekti mõõdetud väljundparameetrid

Objekt	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (k Ω)
Poleeritud+grafiit	715	11,5	44	3,6	0,32
Poleerimata+grafiit	715	8,95	38	2,5	0,61
Poleeritud+kuld	718	12,8	56	5,1	0,13
Poleerimata+kuld	719	12,3	34	3,0	0,76

Võrdlusest on näha, et tagumise kontaktala formeerimisviis mõjutab päikesepatarei karakteristikute väärtuseid, tulemuslikumaks viisiks oli poleeritud kontaktalaga objektid. Lisaks mõjutab ka tagumine kontaktmaterjal, kullast tagumiste kontaktidega objektide karakteristikud olid kõrgemad ja järjestiktakistused madalamad, mistõttu jäetakse edaspidi grafiidist kontaktidega objektid võrdlusest välja.

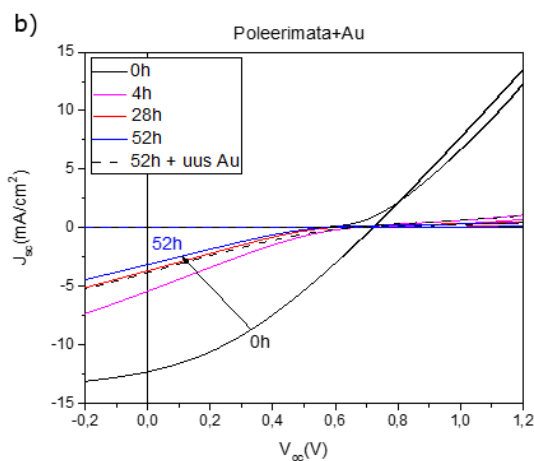
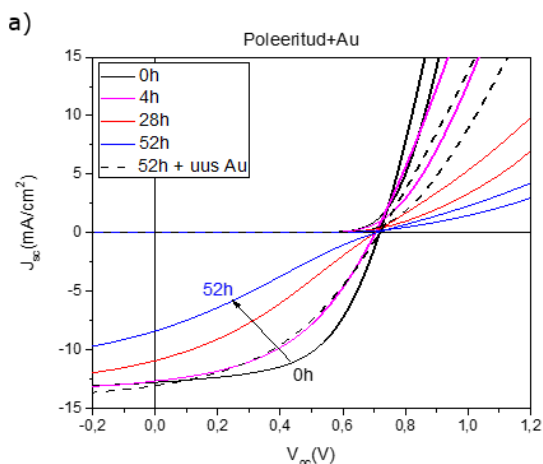
3.4 Stabiilsuskatsed

Stabiilsuse testimiseks viidi pimedas termostaadis õhu käes läbi löömutuskatsed 85°C juures objektidel, millel oli kaks erinevat monoterapinna töötlusviisi (poleeritud ja poleerimata) ning tagumiseks kontaktmaterjaliks kuld. Lisaks viidi katsed läbi ka lisades kontaktid objektidele peale löömutusintervalle, et uurida, kas muutused toimuvad monoterade pinnal või tagumise kontaktiga. Enne I - V mõõtmiste teostamist lasti päikesepatareidel pärast igat löömutamisetappi jahtuda toatemperatuurini.

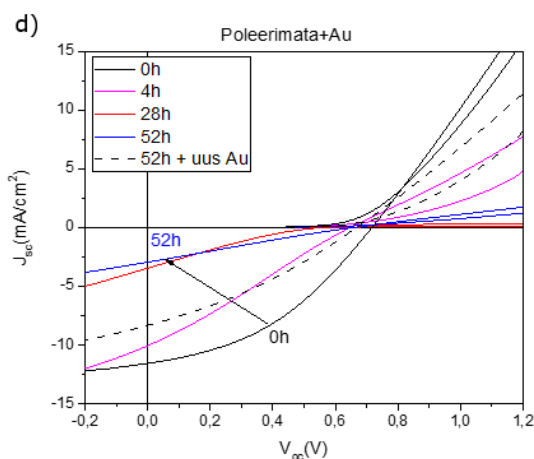
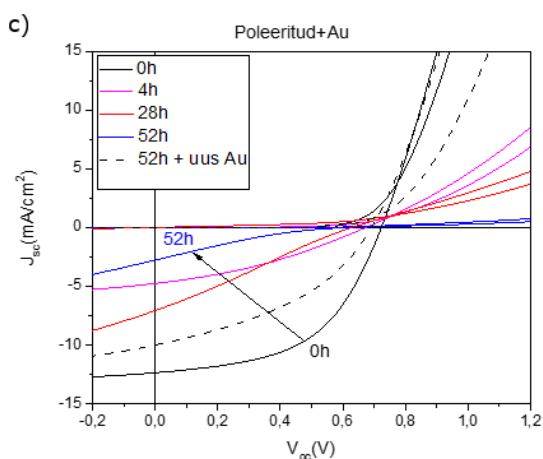
Joonisel 3.8 on toodud kullast tagumiste kontaktidega poleeritud ja poleerimata kontaktalaga termostaadis 85°C juures olnud objektide J - V kõverate tulemused peale

lõõmutusintervalle ning taastamist. Objektidele a ja b kanti kõik kontaktid peale enne lõõmutamiskatsete algust. Objektidele c ja d lisati kontaktid järk-järgult lõõmutusintervallide vahepeal, eesmärgiga lõõmutada eelnevalt ainult monoterapinda. Võrreldes omavahel poleeritud (vt Joonis 3.8 a) ja c)) ning poleerimata (vt Joonis 3.8 b) ja d)) monoterapinnaga objekte, võib täheldada graafikut vaadates viimaste madalamat pimedas olekus mõõdetud kõvera tõusu, mis viitab suuremale järjestiktakistusele (vt Tabel 3.3). Samuti võib täheldada lõõmutusaja jooksul tekkivatest graafikute kuju muutusest, et poleerimata objektide oomilisus muutub kiiremini, mis on arvatavasti põhjustatud enamuslaengukandjate liikumist takistavast Schottky barjäärist.

Kontaktidega termostaadis



Kontaktideta termostaadis



Joonis 3.8 Kontaktidega ja kontaktideta pimedas termostaadis õhu käes 85°C juures lõõmutatud objektide J - V kõverad: poleeritud – a) ja c), poleerimata – b) ja d)

Tabelis 3.3 on toodud joonisel 3.8 kajastatud objektide lõõmutuskatsete intervallide järgselt ning hiljem peale kontaktide taastamist mõõdetud karakteristikud.

Tabel 3.3 Kontaktidega ja kontaktideta pimedas termostaadis õhu käes 85°C juures lõõmutatud objektide mõõdetud karakteristikud ja arvatud järjestiktakistus: poleeritud – a) ja c), poleerimata – b) ja d)

Objekt/lõõmutusaeg	Kontaktideg a/ kontaktideta termostaadis	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (k Ω)
a) poleeritud+Au						
0h	kontaktidega	718	12,8	56	5,1	0,1
4h		703	12,7	45	4,0	0,3
28h		703	10,9	32	2,4	1,1
52h		708	8,4	26	1,6	2,7
taastatud		718	13,0	41	3,9	0,4
b) poleerimata+Au						
0h	kontaktidega	719	12,3	34	3,0	0,8
4h		653	5,4	21	0,7	10,9
28h		579	3,7	22	0,5	57,4
52h		554	3,1	22	0,4	84,7
taastatud		642	3,8	21	0,5	25,1
c) poleeritud+Au						
0h	kontaktideta	723	12,4	52	4,6	0,2
4h		674	4,8	34	1,1	0,6
28h		629	7,1	25	1,1	1,3
52h		615	2,8	18	0,3	8,3
taastatud		692	10,0	40	2,8	0,3
d) poleerimata+Au						
0h	kontaktideta	717	11,6	40	3,3	0,6
4h		648	10,1	26	1,7	1,6
28h		559	3,5	20	0,4	117,7
52h		661	3,0	24	0,5	9,3
taastatud		668	8,4	32	1,8	1,0

Nii kontaktidega kui ka kontaktideta termostaadis olnud objektide puhul osutusid efektiivseimateks poleeritud pinnaga objektid a ja c, efektiivsused vastavalt 5,1% ja 4,6%, mis peale 52 tundi lõõmutamist langesid 1,6% ja 0,3% peale. Kõige suuremad muutused toimusid poleeritud pinnaga objektidel FF väärtustes, vähenedes objektil a 56% -lt 26% -le ja objektil c 52% -lt 18% -le lõõmutusaja pikenedes. Samuti vähenesid J_{sc} väärtused vastavalt 12,8 mA/cm² -lt 8,4 mA/cm² -le ja 12,4 mA/cm² -lt 2,8 mA/cm² -le. Avatud vooluahela pingete esmased mõõtmised jäid mõlemal poleeritud objektil vahemikku 718-723 mV, kuid langesid 52 tunni jooksul vastavalt 708 mV-le ja 615 mV-le.

Poleerimata pinnaga objektide puhul oli kontaktidega objekti esialgne efektiivsus 3,0% ning kontaktideta oma 3,3%, mis langesid lõõmutusintervallide lõpuks vastavalt 0,4% ja 0,5% juurde. Langustendents on nähtav ka teiste karakteristikute puhul, FF muutus objekt b puhul 34%-lt 22%-le ning objekt d-l 40%-lt 24%-le. Voolutiheduste esmane

mõõtmine oli kontaktidega objektil $12,3 \text{ mA/cm}^2$, kuid langes $3,1 \text{ mA/cm}^2$ peale. Kontaktideta objekti puhul muutus J_{sc} $11,6 \text{ mA/cm}^2$ -lt $3,0 \text{ mA/cm}^2$ -le. Objekt b puhul oli V_{oc} langus 52 tunni jooksul suurem, kui objekt d-l, vahemikud vastavalt 719-554 mV ja 717-661 mV.

Võrreldes omavahel kontaktidega kui ka kontaktideta termostaadis olnud objektide, olid poleeritud objektide a ja c mõõdetavate karakteristikute tulemused kõrgemad, kui vastavalt poleerimata objektide b ja d omad. Lisaks võib kontaktideta termostaadis olnud objektide karakteristikutes täheldada kõikumisi, mida kontaktidega objektidel ei esinenud, näiteks objekt c voolutihedus tõusis peale 28 tundi lõõmutamist $4,8 \text{ mA/cm}^2$ pealt $7,1 \text{ mA/cm}^2$ juurde. Objektide c ja d tulemustes esinevad kõikumised, mis tulenevad sellest, et mõõtmisi ei saadud iga lõõmutuse järgselt teostada ühelt ja samalt kontaktilt, kuna kontakte kanti objektile peale järk-järgult lõõmutusintervallide vahel.

Lõõmutuskatsete käigus selgus, et nii poleeritud kui ka poleerimata objektid on ajas termiliselt ebastabiilsed. Karakteristikute langustendentsi põhjustavate muutuste määramiseks viidi objektidel läbi taastusprotsess. Selleks poleeriti poleeritud monoterapinnaga objekt uuesti üle, et eemaldada aurustatud kuld ning taastada defektne pind. Poleerimata objektide tagumist kontaktala ei saadud uuesti väävelhappega söövitada, seetõttu aurustati neile eelnevalt kasutamata pinnale uued kontaktid. Peale uute kullast tagumiste kontaktide objektidele peale aurustamist, mõõdeti kõikide objektide I - V kõverad ning arvutati järjestiktakistused. Kõikide objektide karakteristikutes võis täheldada tõusu, kuid mitte ükski neist ei taastunud nn algseisu tagasi. See on arvatavasti tingitud muutustest, mis võivad esineda nii tagumisel kontaktalal, materjalides endas kui ka mujal päikesepatarei struktuuris, näiteks p-n siirde alal. Poleeritud pinnaga objektide puhul võivad muutused olla põhjustatud poleeritud pinna nn paranemisest - monotera kristallstruktuur hakkab end ajapikku korrastama, näiteks liiguvad võre vahele surutud aatomid oma esialgsetele kohale tagasi, põhjustades seeläbi muutusi barjääris absorber- ja tagumise kontaktmaterjali vahel ning vähendades kontaktala oomilisust. Kontaktideta termostaadis olnud objektide puhul on välistatud muutused tagumise kontaktmaterjaliga, kuna kontaktid aurustati objektidele peale lõõmutusintervalle, ehk probleemseks kohaks on arvatavasti absorbermaterjali pind. Kuna kontaktid aurustati pinnale, mida ei söövitatud kontaktide taastamisel uuesti üle, siis võivad barjääri tekitada ka absorbermaterjali pinna oksüdeerimisest tekkinud vahekihid, näiteks oksiidid.

KOKKUVÕTE

Antud lõputöö eesmärgiks oli Tallinna Tehnikaülikoolis valmistatud $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikesepatarei struktuuri kuuluva tagumise kontaktala arendamine. Omavahel võrreldi kullast tagumiste kontaktidega mehaaniliselt ning keemiliselt formeeritud kontaktalaga päikesepatareid.

1. Enne päikesepatareide lõplikku formeerimist uuriti keemilise söövituse mõju päikesepatarei tagumise kontaktala poolsete monoterade pindadele ning epoksiidvaigu eemaldamise tõhusust.

- XPS analüüs näitas, et söövitades CdS kihiga kaetud monoterad konts. H_2SO_4 , eemaldub CdS monoteralt efektiivselt. Lisaks ei teki monoterapinnale lisafaasi, mis takistaks metalli-pooljuhi kontakti loomist.
- RT-PL uuringuga leiti, et konts. H_2SO_4 söövitatud membraanis asuvate monoterade pindadel ei esine orgaanikat ehk epoksiidvaigu jääke.

2. Formeeritud päikesepatareidel võrreldi mõõdetavaid karakteristikuid ning termilist stabiilsust ajas, eesmärgiga saada teada, kas mehaanilise formeerimismeetodi saaks asendada keemilisega, ilma, et päikesepatarei karakteristikud oleksid sellest mõjutatud.

- Selgus, et kontaktala mehaaniline poleerimine on oomilise kontakti loomiseks vajalik. Mehaaniliselt formeeritud objektide mõõdetavad karakteristikud olid nii lõõmutuskatsete algselt kui ka järgselt kõrgemad, kui keemiliselt formeeritud objektidel.
- Poleeritud kui ka poleerimata objektide karakteristikutes täheldati peale kontaktide taastamist tõusu, kuid ükski neist ei taastunud tagasi nn algseisu. Leiti, et seda võivad põhjustada näiteks muutused tagumisel kontaktalal, materjalides endas kui ka mujal päikesepatarei struktuuris, kuid lõplikke järeldusi muutuste osas hetkel teha ei saa.

Lõputöö tulemusena võib järeldada, et kontaktala mehaaniline poleerimine on vajalik ning keemiline söövitamine kontsentreeritud väävelhappega ei ole sobivaks asenduseks poleeritud pinnaga päikesepatareile, kuna antud viisil ei ole stabiilne oomiline kontakt tagatud. Keemiline formeerimine võib osutada sobilikuks, kui näiteks sadestada absorberi ja tagumise kontaktmaterjali vahele õhuke lisakiht, mis tagaks ajas püsiva kontakti, kuid see vajab edasisi uuringuid.

SUMMARY

The aim of this bachelor's thesis was to develop the back contact area in semi-transparent $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monograin layer solar cell made at Tallinn University of Technology. Solar cells with mechanically and chemically formed monograin membrane and gold as back contact were compared

1. Prior to the final formation of the solar cell, the effect of chemical etching on the surface of the back contact area monograins and its removal efficiency of epoxy resin were studied.

- XPS analysis showed that by etching CdS coated monograins with c. H_2SO_4 , CdS is efficiently removed from the monograin surface. In addition, there are no additional phases on the monograin surface that could prevent metal-semiconductor contact.
- The RT-PL study found that monograin surfaces in etched membrane do not have epoxy resin residue on them.

2. The measurable characteristics and thermal stability of solar cells were compared. The aim was to see if the mechanical formation of the back contact area could be replaced with chemical formation without affecting the solar cell characteristics.

- It was found that mechanical polishing of the monograin membrane is necessary to establish an ohmic contact. The measurable characteristics of mechanically formed objects were higher than chemically formed objects', both initially and after annealing.
- An increase in the characteristics of polished as well as unpolished objects was observed after the restoration of the contacts, but none of them returned to the so-called initial state. It has been found that this can be caused, for example, by changes in the back contact area or the materials, but no definitive conclusions can be made without further tests.

As a result of the thesis, it can be concluded that mechanical polishing of the back contact area is necessary and chemical etching of the monograin membrane with concentrated sulfuric acid is not a suitable replacement for mechanical polishing, as stable ohmic contact is not established this way. Chemical formation could be suitable if a thin additional layer is sputtered between the absorber and the back contact material to ensure permanent contact, but this requires further tests.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Bagher, A. M., Vahid, M. M. A, Mohsen, M. Types of Solar Cells and Application. – *American Journal of Optics and Photonics*, 2015, 3, 94-113. [Online] <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajop.20150305.17> (15.09.2021)
- [2] 7 uses of solar energy. [WWW] <https://freedomsolarpower.com/blog/7-uses-of-solar-energy> (17.04.2022)
- [3] Mertens, K. Photovoltaics : Fundamentals, Technology and Practice. UK : Wiley, 2014.
- [4] Goldfarb, R. J. Tellurium: providing a bright future for solar energy. - *USGS*, 2015. [Online] <https://doi.org/10.3133/fs20143077> (10.03.2022)
- [5] Nazligul, A. S., Wang, M., Choy, K. L. Recent Development in Earth-Abundant Kesterite Materials and Their Applications. – *Sustainability*, 2020, 12 (12), 5138. [Online] <https://doi.org/10.3390/su12125138> (10.03.2022)
- [6] Grossberg, M. Milleks meie uued päikesepaneelitehnoloogiad? [WWW] <https://www.sirp.ee/s1-artiklid/c21-teadus/milleks-meie-ued-paikesepaneelitehnoloogiad/> (15.09.2021)
- [7] Ravindiran, M., Praveenkumar, C. Status review and the future prospects of CZTS based solar cell – A novel approach on the device structure and material modeling for CZTS based photovoltaic device. – *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 94, 317-329. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.008> (17.04.2022)
- [8] Khare, A., Himmetoglu, B., Johnson, M., Norris, D. J., Cococcioni, M., Aydil, E. S. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. – *Journal of Applied Physics* 111, 2012. [Online] <https://doi.org/10.1063/1.4704191> (17.04.2022)
- [9] Himma, M. TTÜ uuenduslik tehnoloogia muudab terve katuse päikeseplatadeks. [WWW] <https://novaator.err.ee/260339/ttu-uuenduslik-tehnoloogia-muudab-terve-katuse-paikeseplatadeks> (17.04.2022)
- [10] Platzer-Björkman, C., Barreau, N., Bär, M., Choubrac, L., Grenet, L., Heo, J., Kubart, T., Mittiga, A., Sanchez, Y., Scragg, J., Sinha, S., Valentini, M. Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions. – *Journal of Physics: Energy*. 2019, 1. [Online] <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab3708> (17.09.2021)

- [11] Kumar, A., Singh, N. P., Sundaramoorthy, A. Comparative device performance of CZTS solar cell with alternative back contact. – *Materials Letters: X*, 2021, 12. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100092> (19.09.2021)
- [12] Pierret, R. F. Semiconductor Device Fundamentals. USA : Addison-Wesley Publishing Company, 1996.
- [13] Bhuiyan, M. A. M., Islam, M. S., Datta, A. J. Modeling, Simulation and Optimization of High Performance CIGS Solar Cell. – *International Journal of Computer Applications*, 2012, 57, 26-30. [Online] https://www.researchgate.net/publication/235981834_Modeling_Simulation_of_Optimization_of_High_Performance_CIGS_Solar_cell (19.09.2021)
- [14] Metal–Semiconductor Junction – Rectifying Contact. [WWW] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/junction_rectifying.php (19.04.2022)
- [15] Sachtler, W. M. H., Dorgelo, G. J. H., Holscher, A. A. The work function of gold. – *Surface Science*, 1966, 5, 221-229. [Online] [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90083-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90083-5) (19.04.2022)
- [16] Saha, U., Alam, K. Boosting the efficiency of single junction kesterite solar cell using Ag mixed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ active layer. – *RSC Advances*, 2018, 9, 4905. [Online] <https://doi.org/10.1039/c7ra12352c> (21.04.2022)
- [17] Boutebakh, F. Z., Zeggar, M. L., Attaf, N., Aida, M. S. Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction. – *Optik*, 2017, 144, 180-190. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.06.080> (19.09.2021)
- [18] Scragg, J. J., Kubart, T., Wätjen, J. T., Ericson, T., Linnarsson, M. K., Platzer-Björkman, C. Effects of Back Contact Instability on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Devices and Processes. – *Chemistry of Materials*, 2013, 25, 3162-3171. [Online] <https://doi.org/10.1021/cm4015223> (21.09.2021)
- [19] Wang, D., Wu, J., Guo, H., Wu, M., Wu, L., Zhang, S., Ao, J., Wang, H., Zhang, Y. Tuning the Work Function of the Metal Back Contact toward Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Solar Cells. – *Solar RRL*, 2021, 5, 2000391 (1-5). [Online] <https://doi.org/10.1002/solr.202000391> (20.09.2021)
- [20] Scragg, J. J., Wätjen, J. T., Edoff, M., Ericson, T., Kubart, J. T., Platzer-Björkman, C. A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ Thin-

Film Solar Cells. – *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 134, 19330-19333. [Online] <https://doi.org/10.1021/ja308862n> (20.09.2021)

[21] Green, J. An Overview of Vacuum Evaporation. [WWW] <https://www.sputtertargets.net/an-overview-of-vacuum-evaporation.html> (17.09.2021)

[22] Ohring, M. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. II trükk. USA : Academic Press, 2002.

[23] Herrmann, W. Product Certification of PV Modules – Quality Requirements and Standards. - *2nd International Conference on Solar Photovoltaic Investments*, 2008. [WWW] <http://www.solar-academy.com/menus/ProductCertificationforPV040021.pdf> (10.03.2022)

[24] XPS. [WWW] <http://www.lasurface.com/xps/index.php> (18.03.2022)

[25] Vernon-Parry, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. – *III-Vs Review*, 2000, 13, 40-44. [Online] [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X) (21.09.2021)

[26] Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, S. *Encyclopedia of Materials Characterization : Surfaces, Interfaces, Thin Films*. USA : Butterworth-Heinemann, 1992.

[27] Abraham, J., Jose, B., Jose, A., Thomas, S. *Phytonanotechnology : Challenges and Prospects*. Elsevier, 2020.

[28] I-V Curves: A Guide to Measurement. [WWW] <https://www.ossila.com/pages/iv-curves-measurement> (18.03.2022)

[29] Wang, J., Zhang, P., Song, X., Gao, L. Surfactant-free hydrothermal synthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) nanocrystals with photocatalytic properties. – *RSC Advances*, 2014, 53. [Online] <https://doi.org/10.1039/c4ra03444a> (28.03.2022)

[30] Riha, S. C., Parkinson, B. A., Prieto, A. L. Solution-Based Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystals. – *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, 34, 12054-12055. [Online] <https://doi.org/10.1021/ja9044168> (28.03.2022)

[31] Chang, X., Wu, X., Guo, Y., Zhao, Y., Zheng, J., Li, X. SnSO₄ modified ZnO nanostructure for highly sensitive and selective formaldehyde detection. – *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255 (2), 2018, 1153-1159. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.023> (28.03.2022)

- [32] Timmo, K., Altosaar, M., Raudoja, J., Grossberg, M., Danilson, M., Volobujeva, O., Mellikov, E. Chemical etching of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ monograin powder. – *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2010, 001982-001985. [Online] <https://doi.org/10.1109/PVSC.2010.5616411> (02.04.2022)
- [33] Mellikov, E., Altosaar, M., Kauk-Kuusik, M., Timmo, K., Meissner, D., Grossberg, M., Krustok, J., Volobujeva, O. Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells – chapter 13. I trükk. John Wiley & Sons, Ltd, 2015.
- [34] Acres, R. G., Harmer, S. L., Beattie, D. A. Synchrotron XPS studies of solution exposed chalcopyrite, bornite, and heterogeneous chalcopyrite with bornite. – *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 94 (1-2), 43-51. [Online] <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.11.006> (28.03.2022)
- [35] Electrical Resistivity Table for Common Materials. [WWW] https://www.electronics-notes.com/articles/basic_concepts/resistance/electrical-resistivity-table-materials.php (02.05.2022)