

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Edgaras
MARKAUSKAS

Lazeriniai procesai monolitinių jungčių plonasluoksniuose saulės elementuose formavimui

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija T008

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014– 2018 metais valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre, Lazerinių technologijų skyriuje.

Mokslinis vadovas:

dr. Gediminas Račiukaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008).

Gynimo taryba:

Pirmininkas:

prof. dr. Arūnas Krotkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008).

Nariai:

prof. dr. Giedrius Laukaitis (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008).

dr. Miguel Morales (Madrido technikos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008).

dr. Domas Paipulas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008).

prof. dr. Vincas Tamošiūnas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008).

Disertacija ginama viešame posėdyje 2019 m. gegužės mėn. 30 d. 14 val., Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos instituto posėdžių salėje. Adresas: Savanorių pr. 231, Vilnius, Lietuva, LT-02300.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose bei VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendarius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Edgaras
MARKAUSKAS

Laser processes for monolithic interconnection formation in thin- film solar cells

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Technological Sciences, Material Engineering T008

VILNIUS 2019

This dissertation was written between 2014 and 2018 in the Department of Laser Technologies of the Center for Physical Sciences and Technology.

Scientific supervisor:

Dr. Gediminas Račiukaitis (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – T008).

Defence Board:

Chairman:

Prof. Dr. Arūnas Krotkus (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – T008).

Members:

Prof. Dr. Giedrius Laukaitis (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Material Engineering – T008).

Dr. Miguel Morales (Technical University of Madrid, Technological Sciences, Material Engineering – T008).

Dr. Domas Paipulas (Vilnius University, Technological sciences, Materials engineering – T008).

Prof. Dr. Vincas Tamošiūnas (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Material Engineering – T008).

The dissertation will be defended under open consideration on the 30th of May, 2019, 2 p.m. at a hall of Center for Physical Sciences and Technology Institute of Physics, Savanoriu Ave. 231, Vilnius, LT-02300, Lithuania.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and the Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

TURINYS

1.	ĮVADAS	7
1.1.	Disertacijos darbo tikslas	9
1.2.	Darbo naujumas ir praktinė svarba	9
1.3.	Ginamieji teiginiai	9
1.4.	Aprobacija	10
1.4.1.	Publikacijų sąrašas.....	10
1.4.2.	Pranešimų konferencijose sąrašas.....	11
1.5.	Autoriaus ir bendraautorių indėlis	14
1.5.1.	Autoriaus asmeninis indėlis.....	14
1.5.2.	Bendraautorių indėlis.....	14
1.6.	Disertacijos sandara.....	15
2.	LITERATŪROS APŽVALGA	15
2.1.	CIGS, CZTSe plonasluoksnių saulės elementų sandara ir monolitinių nuosekliųjų jungčių formavimas	15
2.2.	P1, P2 ir P3 režijų formavimas lazeriu	17
3.	TYRIMO METODAI.....	19
3.1.	NCLST metodika lazeriu suformuotų režijų savitajam laidžiui nustatyti	21
3.2.	LLST metodika lazeriu suformuotų režijų savitajam laidžiui nustatyti	22
4.	METODIKŲ, SKIRTŲ LAZERIU SUFORMUOTŲ RĖŽIŲ SAVITAJAM LAIDŽIUI NUSTATYTI, TYRIMAS	24
5.	P3 RĖŽIŲ FORMAVIMAS: LAZERINĖS SPINDULIUOTĖS BANGOS ILGIO ĮTAKA RĖŽIO SAVITAJAM LAIDŽIUI.....	29

6. P3 RĖŽIŲ FORMAVIMAS DIDELIU GREIČIU IR DIDELIO IMPULSŲ PASIKARTOJIMO DAŽNIO SPINDULIUOTE	34
7. IMPULSŲ TRUKMĖS ĮTAKA CZTSe CELIŲ APDIRBIMUI VISIŠKO TERMOMECHANINIO ATPLĖŠIMO BŪDU	38
8. P2 ELEKTRINĖS JUNGTIES FORMAVIMAS PIKOSEKUNDINIAIS LAZERIO IMPULSAIS LOKALIAI TRANSFORMUOJANT CIGS PUSLAIDININKĮ Į DIDELIO SAVITOJO LAIDŽIO JUNGINĮ	43
PAGRINDINIŲ IŠVADŲ SĄRAŠAS.....	47
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	48
SANTRAUKA ANGLŲ KALBA (SUMMARY)	50
TRUMPOS ŽINIOS APIE DOKTORANTĄ	51

1. ĮVADAS

Didžioji dalis energijos pasaulyje yra išgaunama deginant iškastinį kurą – anglį, naftą ir gamtines dujas. Iškastinio kuro deginimas išskiria šiltnamio dujas, kurios prisideda prie visuotinio atšilimo. Aplinkosaugos problemos lėmė spartų atsinaujinančių šaltinių elektrinių augimą [1]. Yra numatyta, kad 2050 metais atsinaujinanti energetika pagamins apie 85 % visos reikalingos elektros energijos pasaulyje, o fotovoltiniai (PV – *photovoltaic*) saulės elementai bus vieni pagrindinių atsinaujinančių energijos šaltinių, generuojančių 7,1 TW galią [2].

Plonasluoksniai saulės elementai yra viena perspektyviausių PV technologijų, galinčių patenkinti didelius ateities elektros energijos poreikius. Plonasluoksniai saulės elementai pasižymi ypatingai mažomis žaliavų sąnaudomis, turi didelį potencialą mažinti modulių gamybos kaštus (pradėjus masinę modulių gamybą ruloninės gamybos principu). Viena perspektyviausių plonasluoksnių technologijų yra vario indžio galio (di)selenido (CIGS) ir vario cinko alavo sulfido (CZTS) technologijos, kurios gali būti gaminamos ant didelio ploto lengvų ir lanksčių padėklų.

Didelio ploto (apie 1 m²) masiniu būdu gaminami PV moduliai pasižymi mažesniu efektyvumu, lyginant su laboratorijoje pagamintomis celėmis. Viena iš mažesnio efektyvumo priežasčių yra ominiai nuostoliai skaidriuose plonasluoksniuose kontaktuose [3]. Siekiant sumažinti šiuos nuostolius, didelio ploto saulės elementas turi būti padalintas į mažesnio ploto celes, sujungtas nuosekliai. Maksimali generuojama fotosrovė sumažėja, o įtampa proporcingai padidėja, išsaugant tą pačią prietaiso galią. Monolitiniams nuoseklioms jungtims formuoti, yra atliekami P1, P2 ir P3 tipo režiai skirtingais saulės elemento sluoksnių dengimo etapais.

Deja, ominiai nuostoliai yra kompensuojami sumažėjusiu aktyviu saulės elemento plotu. Atstumas tarp P1 ir P3 režių tampa neaktyvus ir negeneruoja fotosrovės. Masinėje gamyboje P1 režis yra formuojamas lazeriu. Tuo tarpu, P2 ir P3 režiai yra atliekami

mechaniniais rėžtukais, kurie formuoja netolygius ir plačius rėžius. Dėl plačių monolitinių jungčių aktyvaus celės ploto nuostoliai, priklausomai nuo proceso optimizacijos lygio, gali siekti net 5 %. Visų rėžių formavimas lazeriu leistų sumažinti aktyvaus celės ploto nuostolius iki 1 % ir tokiu būdu padidintų modulio efektyvumą [4].

Nepaisant sumažintų aktyvaus ploto nuostolių, pilnai lazeriu apdirbtų modulių efektyvumas dažniausiai yra žemesnis, lyginant su moduliais, kurių rėžiai buvo suformuoti mechanškai [4, 5].

Nuostolius lemia lazeriu sukelti pažeidimai celėje. Siekiant jų išvengti, būtina tiksliai optimizuoti lazerinius apdirbimo parametrus. Tokia užduotis reikalauja išsamių eksperimentų, kurie gali ilgai užtrukti, ypač statistinės analizės atveju. Dauguma elektrinių savybių matavimo metodų yra sudėtingi bei dažnai reikalauja specifinio saulės elementų paruošimo arba yra nepatikimi. Todėl ypatingai svarbu remtis metodika, kuri leistų greitai ir patikimai įvertinti lazerio sukeltus pažeidimus plonasluoksniuose saulės elementuose.

Pirmame disertacijos skyriuje yra aprašoma disertacijos darbo motyvacija, antrame – literatūros apžvalga, o trečiame – tyrimo metodai, naudoti disertacijos darbe. Ketvirtame skyriuje buvo iširta koncentrinų žiedų raižymo metodika (NCLST – *nested circular laser scribing technique*), skirta įvertinti lazeriu suformuotų rėžių savitąjį laidį, matuojant saulės elemento elektrines savybes. Naudojant šią metodiką buvo gauti nepatikimi rezultatai. Todėl NCLST pagrindu buvo išvystyta ir išbandyta tiesių rėžių raižymo metodika (LLST – *linear laser scribing technique*), kuri pasiteisino. Penktame disertacijos skyriuje buvo įvertinta lazerinės spinduliuotės bangos ilgio įtaka P3 rėžių laidžiui. Šeštame skyriuje buvo iširta P3 rėžio savitojo laidžio priklausomybė nuo lazerinės spinduliuotės dažnio. Septintame skyriuje buvo tiriamas visiškas termomechaninis sluoksnių atplėšimas, naudojant 300 fs – 60 ps trukmės impulsus. Aštuntame skyriuje parodyta, kad didelio impulsų pasikartojimo dažnio ir 10 ps trukmės impulsais galima formuoti didelio savitojo laidžio kanalus CIGS saulės elementuose, kurie gali būti naudojami kaip P2 kontaktai.

1.1. Disertacijos darbo tikslas

Disertacijos darbo tikslas buvo ištirti lazerinius P2 ir P3 režijų formavimo plonasluoksniuose saulės elementuose procesus, optimizuojant tokius lazerinius parametrus kaip lazerinių impulsų trukmė, bangos ilgis, impulsų pasikartojimo dažnis, remiantis FTMC sukurtą lazerinių režijų savitojo laidžio matavimo metodiką.

1.2. Darbo naujumas ir praktinė svarba

1. Sukurta ir ištirta LLST metodika, skirta plonasluoksniuose saulės elementuose suformuotų lazerinių režijų savitajam laidžiui nustatyti.
2. Ištirtos plonasluoksniuose CIGS ir CZTSe saulės elementuose suformuotų režijų savitųjų laidžių priklausomybės nuo lazerinės spinduliuotės bangos ilgio, impulsų pasikartojimo dažnio ir impulsų trukmės.
3. Pikosekundžių trukmės impulsai gali būti panaudoti lokaliai transformuojant CIGS puslaidininkį į didelio laidžio junginį, tinkamą formuoti P2 tipo jungtims.
4. Visiškas termomechaninis sluoksnių atplėšimo metodas, skirtas plonasluoksniuose saulės elementuose lazeriu formuoti režius, sulaukė didelio mokslinių grupių susidomėjimo dėl sumažinto apdirbamos struktūros apsilydymo. Disertacijoje atlikti eksperimentai parodė, kad šiuo metodu suformuoti režiai yra didesnio savitojo laidžio, lyginant su pirmo ir antro tipo P3 režiais.

1.3. Ginamieji teiginiai

1. NCLST metodu išmatuotas didelės saulės elemento elektrinių parametrų paklaidas lėmė didelė celių savitoji ploto laidžio vertė, siekianti 194 S/m^2 . LLST metodikos atveju, paklaidų įtakos matuojamiems elektriniams celės parametrams galima išvengti formuojant trumpesnius lazeriu suformuotus režius ir juos išdėstant mažesniame celės paviršiaus plote.

2. Tinkamai parinkus lazerinės spinduliuotės bangos ilgį yra įmanoma kontroliuoti lazerinės spinduliuotės energijos sugertį tam tikruose CIGS plonasluoksnio saulės elemento sluoksniuose ir taip minimizuoti P3 režių savitąjį laidį, išlaikant aukštą sluoksnių abliacijos selektyvumą.
3. Šiluminė akumuliacija plonasluoksniuose saulės elementuose tiesiogiai priklauso nuo naudojamos lazerinės spinduliuotės impulsų pasikartojimo dažnio, dėl kurio CIGS puslaidininkis yra transformuojamas į aukšto elektrinio laidžio junginį, galintį lemti CIGS celės efektyvumo sumažėjimą.
4. Režių formavimas 10 ps trukmės impulsais lemia mažesnę CZTSe struktūros degradaciją bei mažesnę P3 režio savitąjį laidį, lyginant su 1 ps ir 300 fs trukmės impulsais, kai P3 režiai yra formuojami visiško termomechaninio atplėšimo būdu.
5. Režių formavimas CIGS plonasluoksniuose saulės elementuose pikosekundžių trukmės impulsais ir 1 MHz impulsų pasikartojimo dažniu gali lokaliai transformuoti CIGS puslaidininkį į aukšto laidžio junginį CGSe, kuris gali būti naudojamas kaip P2 kontaktas, elektriškai sujungiantis gretimas celės.

1.4. Aprobacija

Šioje disertacijoje pateikti rezultatai buvo publikuoti 5 moksliniuose straipsniuose ir kartu su bendraautoriais pristatyti 16 tarptautinių konferencijų.

1.4.1. Publikacijų sąrašas

Publikacijos disertacijos tema žurnaluose, referuojamuose CA WoS duomenų bazėje:

[A1] E. Markauskas, P. Gečys, A. Žemaitis, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, Validation of monolithic interconnection conductivity in laser scribed CIGS thin-film solar cells, *Solar Energy*, **120**, 35-43 (2015).

[A2] P. Gečys, **E. Markauskas**, A. Zemaitis, G. Raciukaitis, Picosecond Laser Modification of CIGS Active Layer, *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, **11(2)**, 257-260 (2016).

[A3] P. Gečys, **E. Markauskas**, A. Žemaitis, G. Račiukaitis, Variation of P2 series interconnects electrical conductivity in the CIGS solar cells by picosecond laser-induced modification, *Solar Energy*, **132**, 493-502 (2016).

[A4] P. Gečys, **E. Markauskas**, S. Nishiwaki, S. Buecheler, R. De Loor, A. Burn, V. Romano, G. Račiukaitis, CIGS thin-film solar module processing: case of high-speed laser scribing, *Scientific Reports*, **7**, 40502 (2017).

[A5] **E. Markauskas**, P. Gečys, I. Repins, C. Beall, G. Račiukaitis, Laser lift-off scribing of the CZTSe thin-film solar cells at different pulse durations, *Solar Energy*, **150**, 246-254 (2017).

Kitos publikacijos periodiniuose leidiniuose:

[A6] **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, Evaluation of electrical shunt resistance in laser scribed thin-films for CIGS solar cells on flexible substrates, *Proc. SPIE*, **9350**, 93500S-1-6 (2015).

[A7] **E. Markauskas**, P. Gečys, Thin water film assisted glass ablation with a picosecond laser, *Procedia CIRP*, **74**, 328-332 (2018).

1.4.2. Pranešimų konferencijose sąrašas

Pranešimai disertacijos tema mokslinėse konferencijose:

[C1] **E. Markauskas**, P. Gečys, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, I. Repins, C. Beall, *CZTSe thin-film solar cell patterning with ultrashort pulsed lasers*, The 15th Laser Precision Microfabrication Symposium, Vilnius, Lietuva, 2014.

[C2] **E. Markauskas**, P. Gečys, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, I. Repins, C. Beall, *Laser lift-off patterning of kesterite thin-film solar cells with picosecond and femtosecond pulses*, 29th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdamas, Nyderlandai, 2014.

[C3] P. Gečys, **E. Markauskas**, G. Račiukaitis, *Investigations of laser-induced layer lift-off processes for thin-film solar cell processing*, Laser Processing in Photovoltaics, Leipcigas, Vokietija, 2014.

[C4] P. Gecys, **E. Markauskas**, G. Raciukaitis, I. Repins, C. Beall, *Investigation of Ultrashort Pulsed Laser Induced Ablation Process in CZTS Thin-Films*, The International High Power Laser Ablation Conference (HPLA), Santa Fè, JAV, 2014.

[C5] **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, *Evaluation of electrical shunt resistance in laser scribed thin-films for CIGS solar cell on flexible substrates*, SPIE. Photonics West 2015, San Franciskas, JAV, 2015.

[C6] **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, *Evaluation of Picosecond Laser-Induced Shunt Resistance in CIGS Thin-Film Solar Cells*, Lasers in Manufacturing, Miunchenas, Vokietija, 2015.

[C7] **E. Markauskas**, P. Gečys, M. Gedvilas, G. Račiukaitis, I. Repins, C. Beall, *Ultrashort laser patterning and electrical shunt evaluation of CIGS and CZTSe thin film solar cells*, 30th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburgas, Vokietija, 2015.

[C8] P. Gečys, **E. Markauskas**, A. Žemaitis, G. Račiukaitis, *Picosecond Laser Modification of GIGS Active Layer*, The 16th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Kitakiūšiū, Japonija, 2015.

[C9] A. Žemaitis, **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, *Pikosekundiniu lazeriu suformuotų režijų laidžio tyrimas plonasluoksniuose CIGS saulės elementuose*, 41-oji Lietuvos Nacionalinė Fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2015.

[C10] P. Gečys, **E. Markauskas**, S. Nishiwaki, S. Buecheler, R.D. Loor, G. Račiukaitis, *High-speed processing of CIGS thin-film solar cells*, 10th International Conference on Photoexcited Processes and Applications, Brašovas, Rumunija, 2016.

[C11] P. Gečys, **E. Markauskas**, G. Račiukaitis, *High-Speed Laser Scribing of CIGS Thin-Film Solar Cells*, The 17th International

Symposium on Laser Precision Microfabrication, Sianas, Kinija, 2016.

[C12] **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, *High Laser Pulse Repetition Rate Ablation of the CIGS Thin-Film Solar Cells*, The International High Power Laser Ablation Conference, Santa Fè, JAV, 2016.

[C13] **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, I. Repins, C. Beall, *Investigation of P3 patterning approaches in CZTSe thin-film solar cells*, 31st European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Miunchenas, Vokietija, 2016.

[C14] **E. Markauskas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, *Optimization of P3 Laser Scribing Process in Thin-Film Solar Cells*, The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Tojama, Japonija, 2017.

[C15] P. Gečys, **E. Markauskas**, G. Račiukaitis, *CIGS thin-film solar cell patterning at different wavelengths*, International Conference on Advanced Laser Technologies, Busanas, Pietų Korėja, 2017.

[C16] **E. Markauskas**, P. Gečys, *Optimization of P3 laser process in CIGS thin-film solar cells*, 11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Vilnius, Lietuva, 2018.

Pranešimai mokslinėse konferencijose su disertacija nesusijusia tema:

[C17] P. Gečys, **E. Markauskas**, J. Dudutis, G. Račiukaitis, *Modern laser micro-fabrication: case of industrial implementation*, The 6th International Conference on Power Beam Processing Technologies, Sianas, Kinija, 2016.

[C18] **E. Markauskas**, P. Gečys, *Thin Water Film Assisted Glass Ablation with a Picosecond Laser*, 10th CIRP Conference on Photonic Technologies, Fiurtas, Vokietija, 2018.

1.5. Autoriaus ir bendraautorių indėlis

1.5.1. Autoriaus asmeninis indėlis

Disertacijos autorius atliko pagrindinius eksperimentinius, matavimų ir teorinius darbus:

- Eksperimentinio stendo, skirto lazerinių režimų savitajam laidžiui matuoti, projektavimas ir surinkimas.
- Dr. P. Gečys ir disertacijos autorius kartu išvystė Tiesių režimų raižymo metodiką, skirtą lazeriu suformuotų režimų savitajam laidžiui išmatuoti.
- CIGS ir CZTSe plonasluoksnių saulės elementų lazerinio apdirbimo eksperimentai.
- Lazeriu apdirbtų saulės elementų charakterizavimas, naudojant optinę, struktūrinę (EDS) ir elementinę (Ramano spektrometrija) analizę.
- Lazeriu suformuotų režimų savitojo laidžio matavimai, naudojant LLST ir NCLST metodikas.
- Mini modulių efektyvumo modeliavimai. Elektromagnetinio lauko ir temperatūros pasiskirstymo CIGS celėje modeliavimai.
- Rezultatų analizė ir interpretavimas. Mokslinių publikacijų rengimas ir rezultatų pristatymas mokslinėse konferencijose.

1.5.2. Bendraautorių indėlis

Dr. Gediminas Račiukaitis ir dr. Paulius Gečys prižiūrėjo disertacijoje pristatytų darbų įgyvendinimą. Tyrimai buvo atlikti remiantis idėjomis, sugeneruotomis kartu su dr. Pauliumi Gečiu. Dr. P. Gečys ir disertacijos autorius kartu išvystė Tiesių režimų raižymo metodiką. Papildomai, dr. Paulius Gečys atliko CIGS struktūros lygiagretaus laidžio modeliavimus, pristatytus 4 skyriuje, atliko dalį CIGS raižymo eksperimentų ir SEM analizės, aprašytos 6 skyriuje bei atliko raižymo eksperimentus, aprašytus 8 skyriuje. Dr. Andreas Burn ir dr. Valerio Romano lazeriu suformavo monolitines nuoseklias jungtis CIGS mini

modulyje ir išmatavo elektrines modulio charakteristikas Berno universitete, Šveicarijoje.

1.6. Disertacijos sandara

Daktaro disertacija, kurios apimtis 106 puslapiai, 18 lentelių, 79 paveikslai ir 147 literatūros šaltiniai, yra parašyta anglų kalba. Disertaciją sudaro 8 skyriai, padėka, sutrumpinimų, pagrindinių išvadų ir literatūros šaltinių sąrašai, santrauka. Kiekvieno skyriaus, pradedant nuo ketvirto, pabaigoje pateiktos išvados, suformuluotos remiantis gautais rezultatais.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

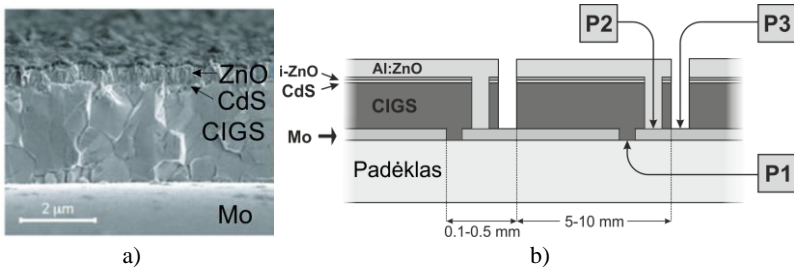
Šiame skyriuje, remiantis moksline literatūra, trumpai apžvelgiama pasaulinė energetikos rinka ir saulės energetikos indėlis į elektros energijos gamybą, aprašomas saulės elemento veikimo principas, palyginami plonasluoksniai ir tradiciniai kristalinio bei polikristalinio silicio saulės elementai, supažindinama su CIGS ir CZTSe plonasluoksnių saulės elementų technologijomis. Aprašoma vidinių monolitinių jungčių formavimo svarba plonasluoksniams saulės moduliams ir šių jungčių formavimo lazeriu privalumai. Trumpai aprašoma lazerio spinduliūtės sąveika su medžiaga. Skyriaus pabaigoje apžvelgti mokslinėje literatūroje publikuoti lazerinio raižymo tyrimai, skirti formuoti monolitines nuoseklias jungtis plonasluoksniuose saulės elementuose.

Toliau, šiame skyriuje bus trumpai apžvelgta plonasluoksnių saulės elemento (CIGS, CZTSe) sandara, P1, P2 ir P3 režimų formavimo eiga bei lazeriniai procesai, skirti juos suformuoti.

2.1. CIGS, CZTSe plonasluoksnių saulės elementų sandara ir monolitinių nuoseklių jungčių formavimas

Plonasluoksniai saulės elementai, tokie kaip CIGS ir CZTSe, yra daugiasluoksnės struktūros, gaminamos ant standžių arba lanksčių padėklų. CIGS ir CZTSe technologijos pasižymi vienoda elemento

struktūra, panašiu gamybos procesu bei sluoksnių dengimo eiliškumu. Todėl, toliau bus aptarta tik CIGS saulės elemento struktūra.



1 pav. Tipinė plonasluoksnių CIGS saulės elemento skerspjūvio nuotrauka (a) [6]. CIGS modulio, sudaryto iš nuosekliai sujungtų celių, schema (b).

Tipinio CIGS saulės elemento skerspjūvio nuotrauka yra pavaizduota 1a pav. Ant padėklo (stiklo, aukštatemperatūrio poliamido arba metalo folijos) yra padengiamas plonas, 0,5 – 1 μm storio, molibdeno apatinis kontaktas ir apie 2 μm storio p-tipo CIGS puslaidininkis. Vėliau yra formuojama p-n hetero sandūra, padengiant CIGS apie 50 nm CdS ir 100 nm i-ZnO storio sluoksniais. Viršutinis kontaktas yra dengiamas paskutinis. Dažniausiai tai Al:ZnO sluoksnis, kurio storis nesiekia 1 μm . Papildomai ant struktūros gali būti dengiami antireflekciniai sluoksniai, skirti šviesos atspindžiams sumažinti.

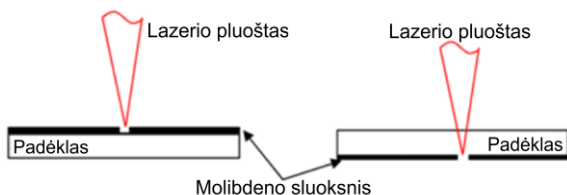
Būtinybė formuoti monolitines nuosekliai jungtis atsirado perkėlus plonasluoksnių saulės elementų gamybą iš laboratorijos į pramonę. Išaugus modulio aktyviam plotui, kartu išaugo ir generuojama fotosrovė. Ploni saulės elementų kontaktai lemia didelius fotosrovės nuostolius. Siekiant sumažinti šiuos nuostolius, didelis ir vientisas celės plotas yra dalijamas į mažesnes celes, kurios yra sujungiamos nuosekliai. Generuojama fotosrovė sumažėja, o įtampa proporcingai padidėja ir, idealiu atveju, išlaiko tą pačią prietaiso galią.

Vienai nuosekliai jungčiai suformuoti, būtina atlikti tris režius. Šie režiai yra saulės modulio gamybos dalis ir yra atliekami skirtingais saulės elemento sluoksnių dengimo etapais. Pirmasis režis (P1) yra formuojamas po apatinio kontakto padengimo. P1 režio tikslas –

padalinti vientisą apatinio kontakto sluoksnį į mažas celes. Tokiu būdu yra apribojama maksimali vienos celės generuojama fotosrovė. Antrasis režis (P2) yra atliekamas po sugėriklio ir buferinio sluoksnių padengimo. Rėžio metu šie sluoksniai yra pašalinami, atidengiant apatinį kontaktą. Atidengus apatinį kontaktą ir padengus viršutinį – elektriškai sujungiami gretimų celių viršutiniai ir apatiniai kontaktai. Paskutiniojo (P3) rėžio metu gretimų celių kontaktai yra elektriškai izoliuojami. Celės yra formuojamos per visą modulio plotį, o atskirų celių plotis siekia nuo 5 iki 10 mm [7].

2.2. P1, P2 ir P3 rėžių formavimas lazeriu

P1 rėžis yra paprasčiausias iš trijų. Jis atliekamas po apatinio kontakto padengimo ir yra skirtas suformuoti elektriškai izoliuotų celių grandyną. Aukštos kokybės P1 rėžiai pasižymi švariai, be pažeidimų atidengtu padėklo paviršiumi, ne mažesne nei $20 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$ savitąja varža, aštriais rėžių kraštais ir kuo mažesnėmis molibdeno sluoksnio užvartomis. Priklausomai nuo padėklo, P1 rėžiai gali būti formuojami iš apatinio kontakto arba iš padėklo pusės (2 pav.). Formuojant P1 rėžius iš apatinio kontakto pusės, medžiaga yra pašalinama tiesioginės abliacijos būdu, sluoksnis po sluoksnio. Formuojant P1 rėžius iš padėklo pusės, molibdeno sluoksnis yra pašalinamas termomechaninio atplėšimo būdu, tačiau padėklas turi būti skaidrus lazerinei spinduliutei. Plačiau P1 rėžiai yra aprašyti disertacijoje.

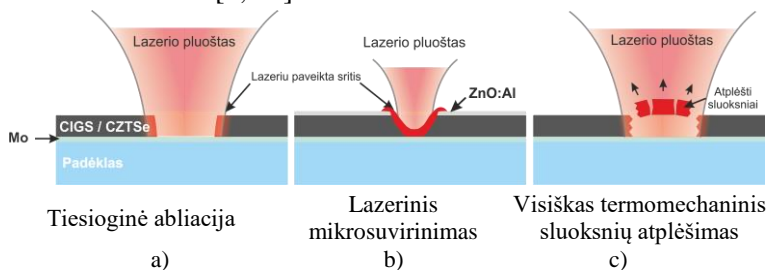


2 pav. P1 rėžis gali būti atliekamas iš apatinio kontakto (kairėje) arba iš padėklo pusės (dešinėje) [8].

P2 rėžio metu būtina užtikrinti patikimą ir didelio laidžio jungtį tarp gretimų celių viršutinio ir apatinio kontaktų. Pramonėje lazeriniai

P2 režiai yra formuojami tiesioginės abliacijos būdu, sluoksnis po sluoksnio pašalinant medžiagą. Suformavus režį – atidengiamas apatinis molibdeno kontaktas (3a pav.). Pagrindinis iššūkis yra surasti tinkamą lazerio impulsų energijos ir persiklojimo derinį, kurio metu yra pilnai pašalinamas CIGS, tačiau atidengtas Mo sluoksnis lieka švarus, be terminių pažeidimų.

Alternatyvus metodas yra formuoti lazerinio mikrosuvirinimo kanalus plonasluoksniame saulės elemente (3b pav.). Kanalas yra formuojamas po viršutinio kontakto padengimo. Šio proceso metu CIGS puslaidininkis yra perlydomas, paverčiant jį didelio savitojo laidžio junginiu, tinkamu suformuoti elektrinę jungtį tarp gretimų celių. Yra pademonstruota, kad formuojant kanalus spinduliuote (nanosekundinės trukmės impulsais), kurios dozė viršija $20 \text{ N} \times \text{J}/\text{cm}^2$, galima pasiekti tipinius pramoniniu būdu suformuotų P2 kontaktų savituosius laidžius [9, 10].

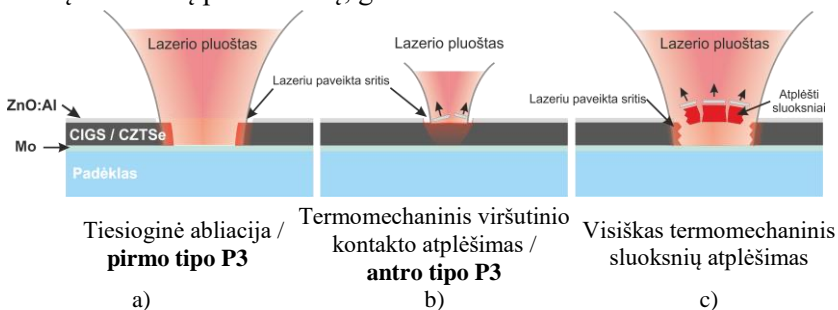


3 pav. Skirtingi metodai lazeriu suformuoti P2 režį.

Trečiasis metodas yra visiškai termomechaninis sluoksnių atplėšimo metodas (angl. *complete lift-off*), pavaizduotas 3c pav. Vienu lazerio impulsu yra atidengiamas apatinis molibdeno kontaktas. Sugėriklis, CdS ir i-ZnO sluoksniai yra pašalinami ne tiesioginės abliacijos būdu, o lazeriu sukeltą įtempį, viršijančius ribines tų sluoksnių įtempį vertes. Plačiau P2 režiai yra aprašyti disertacijoje.

P3 režis yra formuojamas paskutinis, po viršutinio kontakto padengimo. Pirmo tipo P3 režio metu yra atidengiamas molibdeno sluoksnis tiesioginės abliacijos būdu, pašalinant viršutinį celės kontaktą, buferinį bei CIGS puslaidininkio sluoksnius (4a pav.). Formuojant režius reikalingas pakankamai didelis, apie 90 %, impulsų

persiklojimas. Dėl šios priežasties lazeriui veikiant 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniu, yra pasiekiamas santykinai nedidelis, kelių šimtų milimetrų per sekundę, greitis.



4 pav. Skirtingi metodai lazeriu suformuoti P3 režį.

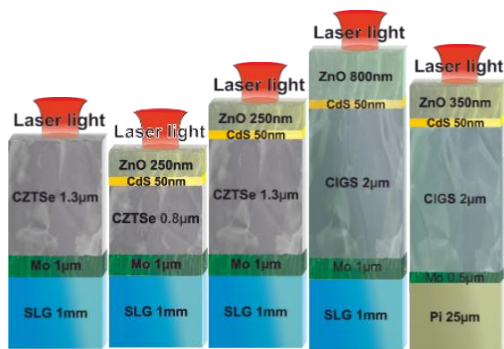
Antro tipo P3 režis yra suformuojamas pašalinant tik viršutinį celės kontaktą (4b pav.). Tai yra tapatus metodas visiškam termomechaniniam sluoksnių atplėšimo metodui, tik šiuo atveju yra parenkamas toks lazerinių parametrų rinkinys, kad būtų pašalinamas tik viršutinis saulės elemento kontaktas. Šio metodo privalumas yra mažas impulsų persiklojimas (tarp 20 ir 40 %) bei pakankamai maža impulsų energijos tankio vertė.

Trečiasis P3 režių formavimo metodas yra paremtas visišku termomechaniniu sluoksnių atplėšimu. Kaip ir P2 atveju, vienu lazerio impulso šūviu yra atidengiamas molibdeno apatinis kontaktas. Šiuo atveju reikia pašalinti Al:ZnO, i-ZnO, CdS ir CIGS sluoksnius. Šis metodas sulaukė didelio susidomėjimo mokslinėje bendruomenėje dėl galimybės formuoti P3 režius plonasluoksniuose saulės elementuose su minimaliu arba be jokio režių kraštų apsilydymo.

3. TYRIMO METODAI

P2 ir P3 tipo lazerinio raižymo tyrimai buvo atlikti dviejų tipų plonasluoksniuose saulės elementuose – CIGS ir CZTSe, kurių principinės schemas, sudarantys sluoksniai ir jų storiai yra pavaizduoti 5 pav. Celės (Nr. 2 – 5) buvo sudarytos iš lankstaus poliamido (Pi) arba standaus stiklo (SLG) padėklo, 0,5 – 1 μm storio molibdeno apatinio kontakto, 0,8 – 2 μm CIGS arba CZTSe sugėriklio, 50 nm

kadmio sulfido (CdS) buferinio sluoksnio. Viršutinį kontaktą (ZnO) sudarė savitojo (i-ZnO) ir laidaus cinko oksido legiruoto aliuminiu (Al:ZnO) sluoksniai, kurių bendras storis siekė nuo 250 iki 800 nm. Celė Nr. 1 buvo be Al:ZnO, i-ZnO ir CdS sluoksnių.



Celės Nr.

1

2

3

4

5

5 pav. CIGS ir CZTSe plonasluoksnių saulės elementų struktūros.

Eksperimentuose buvo naudojami keturi pikosekundiniai ir vienas nanosekundinis Nd:YVO₄ lazeris iš Eksplos bei femtosekundinis derinamos impulsų trukmės Yb:KGW lazeris iš Šviesos Konversijos.

Pikosekundinių lazerių atveju, buvo naudojami Atlantic 15 W (1064, 532 ir 355 nm spinduliuotės bangos ilgiai, 13 ps impulsų trukmė), Atlantic HE (1064 nm, 60 ps), Atlantic 60 W (1064 ir 532 nm, 13 ps) ir Atlantic 1342 (1342 nm, 13ps) lazeriai. Femtosekundinio Pharos lazerio spinduliuotės bangos ilgis buvo 1030 nm, o saulės elementai apdirbti 0,3, 1 ir 10 ps trukmės impulsais. Nanosekundinio Eksplos NT277 lazerio spinduliuotės bangos ilgis buvo 2,5 μm, impulso trukmė – 6 ns, o impulsų pasikartojimo dažnis – 1 kHz.

Lazerinio apdirbimo sistemą sudarė lazeris, atenuatorius, harmonikų moduliai bei pluoštų skenavimo sistemos. Priklausomai nuo sistemos, lazerio pluoštas buvo pozicionuojamas galvanometriniais skeneriais iš Scanlab AG, poligoniniu skeneriu iš Next Scan Technology arba pats bandinys buvo pozicionuojamas lazerio pluošto atžvilgiu, naudojant trijų krypčių pozicionavimo stalus

iš Aerotech. Detalesnė informacija apie naudotą lazerinę įrangą yra pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Lazerinės įrangos charakteristikos.

Lazeris	Atlantic 15 W	Atlantic 60 W	Atlantic HE	Atlantic 1342	Pharos	NT277
Bangos ilgis, nm	1064, 532, 355	1064, 532	1064	1342	1030	2500
Impulsų trukmė, ps	13	13	60	13	0.3-20	6000
Pasikartojimo dažnis, kHz	500	1024	1	300	500	1
Pluošto/bandinio pozicionavimas	Galvonometrinis ir poligoninis skeneriai*		3-ijų ašių bandinio pozicionavimo stalai			
Lęšio židinio nuotolis, mm	80	80	50	50	50	50

*Poligoninis skeneris buvo naudojamas tik su Atlantic 60 W lazeriu.

Vaizdinė apdirbtų bandinių analizė buvo atlikta optiniu mikroskopu BX51 iš Olympus bei skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM) JSM-6490LV iš JEOL. Elementinė bandinių analizė buvo atlikta energijos dispersijos spektrometru (EDS) iš Oxford Instruments, o Ramano spektrometrinė analizė buvo atlikta inVia raman microscope spektrometru iš Renishaw. Elektrinės saulės elementų charakteristikos buvo išmatuotos Keithley 2602A įtampos šaltiniu.

3.1. NCLST metodika lazeriu suformuotų režių savitajam laidžiui nustatyti

Lazeriu suformuotų režių savitasis laidis buvo įvertintas naudojant dvi metodikas: žiedinių koncentrinų režių raižymo (NCLST) ir tiesių režių raižymo (LLST) metodikas [11, 12]. Abi metodikos susideda iš režių formavimo plonasluoksniame saulės elemente, laidžio tarp viršutinio ir apatinio celės kontaktų matavimo, bei tinkinimo funkcijos taikymo, skirtos lazerinio režio savitajam laidžiui apskaičiuoti.

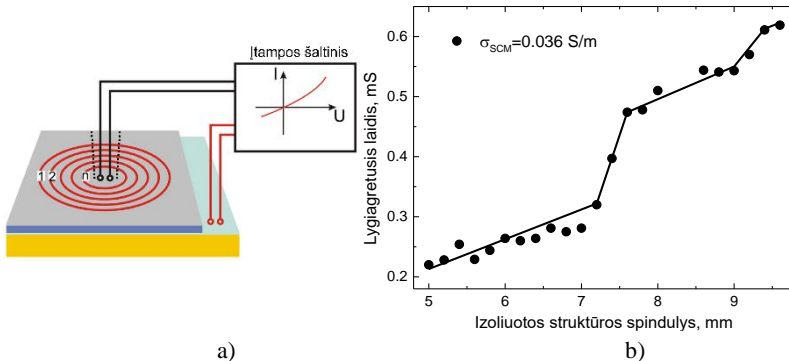
Celės lygiagrečiajam laidžiui išmatuoti, prie saulės elemento viršutinio ir apatinio kontaktų buvo prijungti įtampos šaltinio matavimo kontaktai. NCLST metodikos atveju, buvo atliekami žiedo formos koncentriniai režiai, kurių centre – įtampos šaltinio viršutinis matavimo kontaktas. Visi režiai buvo atliekami naudojant vieną

lazerinių parametų rinkinį. Pirmiausia, buvo suformuojamas didžiausio spindulio žiedas, o kiekvienas kitas rėžis buvo raižomas vis mažesniu spinduliu. Po kiekvieno rėžio buvo matuojamas izoliuotos celės lygiagretusis laidis.

Iš gautos celės lygiagrečiojo laidžio priklausomybės nuo struktūros spindulio galima apskaičiuoti celės savitąjį ploto laidį σ_{SCA} , lazerinio rėžio savitąjį laidį σ_{SCM} , bei lokalizuotų defektų laidį σ_{ID} , duomenis tinkinant šia funkcija:

$$G_p = \pi\sigma_{SCA} \cdot r^2 + \sigma_{SCM} \cdot r + \sum_i \left[\iint_r \sigma_{ID} \frac{1}{w_d^{ID}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{r-r^{ID}}{w_d^{ID}}\right)^2\right) dA_{SC} \right], \quad (1)$$

kur G_p yra išmatuotas lygiagretusis celės laidis, esant tam tikram izoliuotos struktūros spinduliui r , w_d^{ID} defekto plotis, r^{ID} defekto atstumas iki rėžių centro, A_{SC} lazeriniu rėžiu izoliuotos struktūros plotas, o i yra izoliuoto defekto skaičius. NCLST eksperimento schema ir tipinė izoliuotos struktūros išmatuoto laidžio priklausomybė yra pavaizduotos 6 pav.



6 pav. NCLST eksperimento schema (a) ir išmatuota tipinė saulės elemento lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo izoliuotos struktūros spindulio (b) [11].

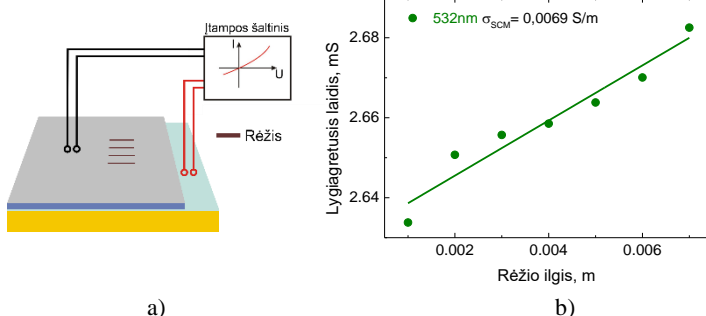
3.2. LLST metodika lazeriu suformuotų rėžių savitajam laidžiui nustatyti

Disertacijos metu buvo išvystyta NCLST metodu paremta, supaprastinta rėžių savitojo laidžio įvertinimo metodika – tiesių rėžių

raižymo metodika (LLST). Įtampos šaltinio matavimo kontaktai buvo prijungiami prie viršutinio ir apatinio saulės elemento kontaktų. Buvo atliekami tiesūs rėžiai struktūroje, naudojant vieną lazerinio apdirbimo parametrų rinkinį. Po kiekvieno rėžio buvo matuojamas struktūros lygiagretusis laidis. Eksperimentiškai gauta celės lygiagretaus laidžio priklausomybė nuo lazerinių rėžių ilgio buvo tinkinama šia funkcija:

$$\Delta G_p = \sigma_{SCM} \cdot l, \quad (2)$$

kur ΔG_p yra išmatuotas celės lygiagrečiojo laidžio pokytis, lygus lazerinio rėžio savitojo laidžio σ_{SCM} ir rėžio ilgio l sandaugai. LLST eksperimento metu celės lygiagretusis laidis keitėsi tik dėl formuojamų rėžių savitojo laidžio. Taigi tinkinimo funkcijoje liko vienas nežinomas parametras σ_{SCM} . LLST metodas leido apskaičiuoti rėžio savitąjį laidį didelio savitojo ploto laidžio (iki 200 S/m^2) celėse, rėžių savitajam laidžiui apskaičiuoti reikėjo mažesnio eksperimentinių taškų skaičiaus, o eksperimento plotas buvo kelis kartus mažesnis, lyginant su NCLST. LLST metodo schema ir tipinė išmatuota saulės elemento laidžio priklausomybė nuo rėžio ilgio pavaizduotos 7 pav.



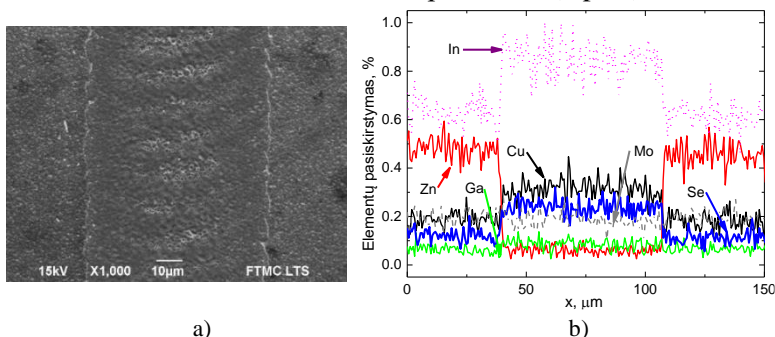
7 pav. LLST eksperimento schema (a) ir išmatuota tipinė saulės elemento lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo lazeriu suformuotų rėžių ilgio (b).

4. METODIKŲ, SKIRTŲ LAZERIU SUFORMUOTŲ RĖŽIŲ SAVITAJAM LAIDŽIUI NUSTATYTI, TYRIMAS

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota [A1] ir [C5-7].

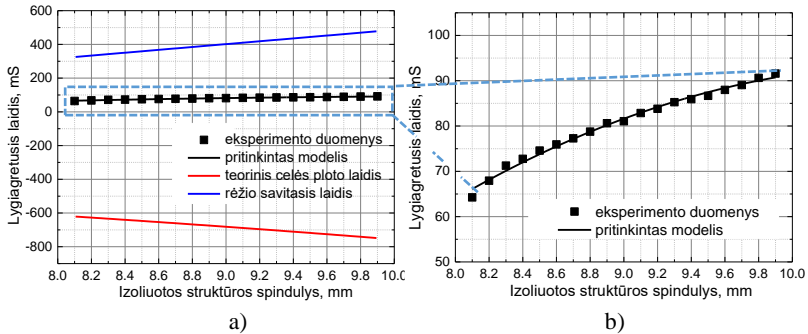
NCLST metodika yra skirta greitai ir esant minimaliam plonasluoksnio saulės elemento paruošimui įvertinti lazeriu suformuotų rėžių savitąjį laidį [11]. Izoliaciniai pirmo ir antro tipo P3 rėžiai buvo formuojami CIGS bandinyje Nr. 5 Atlantic 15 W lazeriu (13 ps, 500 kHz, 532 nm). Eksperimentai buvo skirti iširti šio metodo patikimumą. Santraukoje yra pateikti tik antro tipo P3 rėžių rezultatai.

Atrinkus optimalų abliacijos režimą, buvo suformuoti antro tipo P3 rėžiai CIGS celėje. Rėžio SEM nuotrauka pavaizduota 8 pav. Matyti selektyviai pašalintas viršutinis kontaktas, CIGS sluoksnis buvo atidengtas esant minimaliems terminiams pažeidimams. EDS analizė patvirtino, kad Al:ZnO sluoksnis buvo pašalintas (8 pav.).



8 pav. CIGS celėje suformuoto antro tipo P3 kanalo SEM nuotrauka (a) ir EDS analizė (b): 15 µJ impulsų energija, 60 kHz pasikartojimo dažnis, 800 mm/s skenavimo greitis ir 70 µm skersmens pluoštas.

Naudojant NCLST metodiką, buvo išmatuota lygiagrečioji celės laidžio priklausomybė nuo izoliuotos struktūros spindulio (9 pav.) ir apskaičiuoti CIGS celės ploto ir P3 rėžio savitieji laidžiai atitinkamai -282 S/m^2 ir 85 S/m . Eksperimentai buvo pakartoti septyniuose skirtinguose CIGS bandiniuose. Apskaičiuotos vidutinės celės ploto ir rėžio savitųjų laidžių vertės buvo atitinkamai $-20,3 \pm 164 \text{ S/m}^2$ ir $18,2 \pm 29,6 \text{ S/m}$.

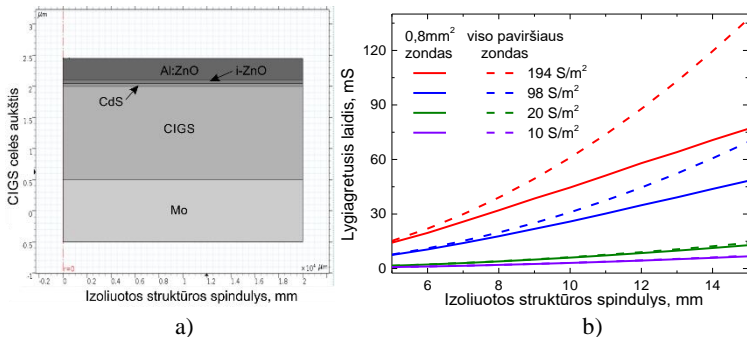


9 pav. NCLST matavimo rezultatai: CIGS celės lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo izoliuotos struktūros spindulio (a). Kartu su eksperimentiniais rezultatais, yra pavaizduoti apskaičiuoti celės ploto ir P3 rėžio savitieji laidžiai. Padidinta sritis (b) rodo, kad išmatuota celės laidžio kreivė sotinasi, didėjant struktūros spinduliui.

Didėjant izoliuotos struktūros plotui, jos lygiagretusis laidis turėtų didėti proporcingai. Taigi, celės ploto savitojo laidžio vertė turi būti teigiama. Tačiau eksperimentų metu buvo apskaičiuota neigiama vidutinė celės ploto savitojo laidžio vertė. Tai yra, didėjant struktūros spinduliui (plotui), išmatuota lygiagrečiojo laidžio vertė sotinasi. Tai buvo susieta su dideliu celės lygiagrečiuoju laidžiu, kuriam tapus palyginam su viršutinio kontakto laidžiu, galėjo atsirasti viršutinio kontakto varžos įtaka matuojamoms laidžio vertėms.

NCLST modelis neįskaitė viršutinio kontakto varžos įtakos, dėl to šis metodas netiko tirti eksperimentuose naudotų didelio savitojo ploto laidžio (apie 200 S/m^2) CIGS celių.

Šiai prielaidai patvirtinti, cilindrinėje koordinatinių sistemoje buvo sumodeliuotas NCLST eksperimentas. Modelio schema yra pavaizduota 10 pav. CIGS celės sluoksnių storiai ir sluoksnių elektrinės savybės buvo paimtos iš [12]. Modeliuotos CIGS struktūros spindulys buvo keičiamas nuo 5 iki 15 mm. Modeliavimas detalčiau aprašytas disertacijos ketvirtame skyriuje.



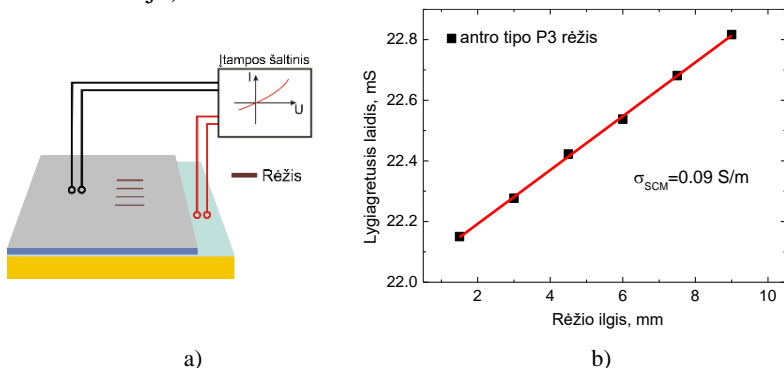
10 pav. Modeliuotos CIGS celės schema (a). Suskaičiuota CIGS celės lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo izoliuotos struktūros spindulio tarp viršutinio ir apatinio matavimo zondų (b).

Modelyje apatinis įtampos šaltinio zondas dengė visą apatinį molibdeno sluoksnio paviršių, o viršutinio kontakto zondai buvo du. Pirmu atveju, zondas dengė visą CIGS celės viršutinio kontakto paviršių. Tokiu būdu modelyje buvo neįskaityta viršutinio kontakto įtaka. Antru atveju, $0,8 \text{ mm}^2$ ploto zondas buvo patalpintas ant viršutinio celės kontakto, CIGS struktūros centre. Tokio kontaktinio ploto zondai buvo naudoti realaus NCLST eksperimento metu.

Suskaičiuota NCLST eksperimento metu išmatuota CIGS celės lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo izoliuotos struktūros spindulio yra pavaizduota 10 pav. Priklausomybės atidėtos esant $10 - 194 \text{ S/m}^2$ struktūros savitiesiems ploto laidžiams. Modeliavime, viršutinio ir apatinio kontaktų savitieji laidžiai buvo fiksuoti.

Modeliavimo rezultatai parodė, kad matuojant lygiagretųjų laidį $0,8 \text{ mm}^2$ ploto zondų, buvo išmatuotos mažesnės vertės, lyginant kai buvo modeliuojamas visą Al:ZnO paviršiaus plotą padengiantis zondas. Išmatuotas laidžių skirtumas priklausė nuo izoliuotos struktūros ploto ir nuo celės savitojo ploto laidžio. NCLST eksperimente naudotų CIGS celių atveju, išmatuotasis ir tikrasis struktūros lygiagretusis laidžiai galėjo skirtis iki 37 %. Tikėtina, kad realaus eksperimento metu paklaidos buvo pakankamai didelės, kad paveiktų NCLST matavimų rezultatus.

Siekiant sumažinti su dideliu eksperimento plotu susijusias paklaidas, buvo išvystyta tiesių režijų raižymo metodika (LLST), skirta įvertinti lazerinio režio savitąjį laidį. Vietoje koncentrinų režijų buvo formuojami trumpi, apie 1,5 mm ilgio tiesūs režiai. Rėžiai buvo išdėstomi arti vienas kito taip, kad atstumas tarp suformuotų režijų ir įtampos šaltinio zondų būtų apribotas iki 6 mm (11 pav.). Tai leido ženkliai sumažinti bendrą eksperimento plotą nuo 50 – 80 mm² (NCLST atveju) iki 3 mm².



11 pav. LLST eksperimento geometrija (kairėje) ir matavimų rezultatas (dešinėje). Išmatuota CIGS celės lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo antro tipo P3 režio ilgio.

LLST eksperimento metu celės plotas nekinta. Dėl to, formuojant rėžius, CIGS struktūros lygiagretusis laidis priklauso tik nuo lazeriu suformuotų režijų savitojo laidžio ir rėžių ilgio. Taigi iš sudėtingos tinkinimo funkcijos, naudotos NCLST metode, liko tiesinė funkcija (2) su vienu nežinomu parametru σ_{SCM} – režio savituoju laidžiu.

LLST metodu išmatuota CIGS struktūros lygiagrečiojo laidžio priklausomybė nuo režio ilgio yra pavaizduota 11 pav. Matyti, kad priklausomybė yra tiesinė. Iš to galima daryti išvadą, kad viršutinio kontakto varžos įtaka celės lygiagretaus laidžio matavimams buvo labai maža ir dėl to jos buvo galima neįskaičiuoti.

Pritaikius LLST tinkinimo funkciją (2), buvo apskaičiuotas lazerinio režio savitasis laidis lygus 0,09 S/m. LLST eksperimentą pakartojus skirtinguose CIGS bandiniuose buvo gauta vidutinė P3

antro tipo režio savitojo laidžio vertė ($0,073 \pm 0,007$ S/m). Naudojant šią metodiką, buvo gautos atsikartojančios lazerinių režių savitojo laidžio vertės su mažomis paklaidomis. LLST metodika buvo naudojama tolesniuose šios disertacijos skyriuose, režių savitiesiems laidžiams matuoti.

Išvados

1. Naudojant NCLST metodiką, buvo gautos nepatikimos lazerinių režių savitojo laidžio vertės su didelėmis paklaidomis. Tai buvo susieta su dideliu celių lygiagrečiuoju laidžiu, o modeliavimo rezultatai tą patvirtino.

2. Skirtumas, tarp išmatuoto CIGS celės lygiagrečiojo laidžio, naudojant mažo ploto zondą ir zondą, padengiantį visą CIGS struktūros viršutinį kontaktą, priklausė nuo struktūros spindulio ir celės savitojo ploto laidžio. Paklaidos gali būti sumažintos iki 5 %, jeigu NCLST eksperimento metu raižomų režių spindulį apriboti iki 6 mm struktūroms, kurių savitasis ploto laidis yra 200 S/m^2 .

3. Tiesių režių raižymo metodika (LLST) sumažino eksperimento plotą, atliekant trumpus ir greta išdėstytus režius. Tai leido išvengti matuojamo parametro – saulės elemento lygiagrečiojo laidžio sotinimosi.

5. P3 RĖŽIŲ FORMAVIMAS: LAZERINĖS SPINDULIUOTĖS BANGOS ILGIO ĮTAKA RĖŽIO SAVITAJAM LAIDŽIUI

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota [C6-7, C14-15].

Aukštos kokybės P3 režis turi pasižymėti kuo mažesniu savituoju laidžiu. Tokiu atveju galima tikėtis minimalių plonasluoksnio saulės modulio efektyvumo nuostolių formuojant P3 tipo režius. Šiame skyriuje buvo iširta lazerinės spinduliuotės bangos ilgio įtaka lazeriu suformuotų P3 režių kokybei ir savitajam laidžiui.

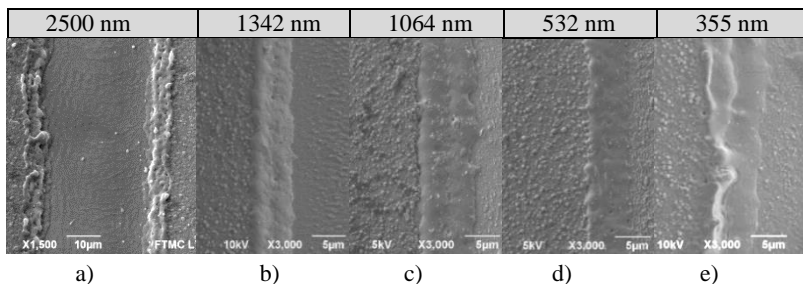
Eksperimentuose buvo atlikti pirmo ir antro tipo P3 režiai CIGS celėje Nr. 5 (5 pav.). P3 režiai buvo formuojami 355, 532, 1064 ir 1342 nm (13 ps trukmės impulsai) bei 2,5 μm (6 ns trukmės impulsai) spinduliuotės bangos ilgiais. Parametrai, kuriais buvo suformuoti P3 režiai, yra pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. P3 režių formavimo parametrai.

P3 režio tipas	Bangos ilgis, nm	Impulsų trukmė, ps	Imp. pasikart. dažnis, kHz	Skenavimo greitis, mm/s	Energijos tankis, J/cm ²	Impulsų persiklojimas, %
pirmas	355	13	100	200	5	89
pirmas	532	13	100	200	4,2	89
pirmas	1064	13	100	200	2	90
pirmas	1342	13	100	200	3,8	90
pirmas	2500	6000	1	5	3	90
antras	355	13	22	200	1	20
antras	532	13	30	200	0,5	17
antras	1064	13	30	200	0,3	26
antras	1342	13	14	200	0,75	7
antras	2500	6000	1	30	3	37

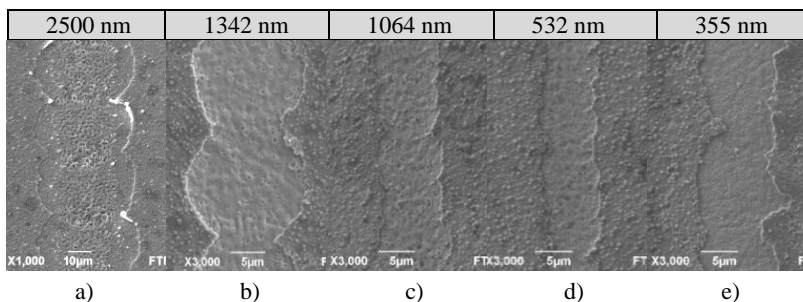
Suformuotų pirmo tipo P3 kanalų SEM nuotraukos yra pavaizduotos 12 pav. Rėžiai buvo formuojami, naudojant optimizuotus lazerinius parametrų rinkinius – kiekvienam bangos ilgiui buvo parinktas mažiausias lazerinės spinduliuotės energijos tankis, kada dar buvo formuojami stabilūs, aukštos kokybės P3 kanalai, be pažeidimų atidengiantys apatinį celės kontaktą. Impulsų

persiklojimas buvo išlaikytas vienodas visiems bangos ilgiams (90 %.)



12 pav. P3 pirmo tipo rėžių suformuotų CIGS plonasluoksniame saulės elemente SEM nuotraukos.

Formuojant kanalą 2,5 μm bangos ilgio spinduliuote ir 6 ns trukmės impulsais, apatinis molibdeno kontaktas buvo atidengtas be pažeidimų, tačiau rėžio kraštuose buvo stebimi ženklūs terminiai pažeidimai. CIGS sluoksnis buvo perlydytas, susiformavo didelės užvartos (12 pav.).



13 pav. P3 antro tipo rėžių suformuotų CIGS plonasluoksniame saulės elemente SEM nuotraukos.

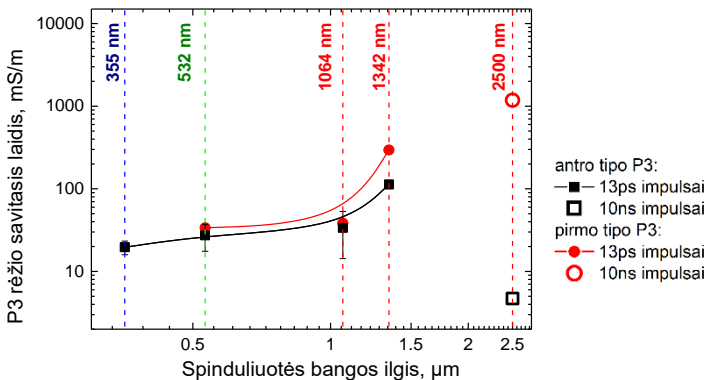
Suformuoti rėžiai, naudojant 1342 – 532 nm spinduliuotės bangos ilgus ir 13 ps trukmės impulsus, yra pavaizduoti 12b,c ir d pav. Dėl mažesnės impulsų trukmės susiformavo mažesnės užvartos, molibdeno sluoksnis buvo atidengtas švariai, be pažeidimų.

Naudojant 355 nm bangos ilgio spinduliuotę, nepavyko suformuoti aukštos kokybės rėžio (12 pav.). Dėl didelės spinduliuotės sugerties sluoksniuose, nepavyko pilnai pašalinti CIGS sugėriklio,

nepažeidžiant molibdeno sluoksnio. Vietomis perlydytas CIGS sluoksnis beveik jungė abi kanalo puses.

Suformuotų antro tipo P3 režių SEM nuotraukos yra pavaizduotos 13 pav. Naudojant 532 nm ir 1064 nm bangos ilgių spinduliuotes, buvo suformuoti aukščiausios kokybės kanalai. Kanalų plotis ir forma buvo stabiliausi, o atidengtas CIGS sluoksnis apsilėdė minimaliai. Naudojant 355 nm bangos ilgio spinduliuotę, buvo suformuoti nestabiliaus pločio kanalai.

Išmatuotos pirmo ir antro tipo P3 režių savitųjų laidžių priklausomybės nuo lazerinės spinduliuotės bangos ilgio yra pavaizduotos 14 pav. Naudojant 13 ps trukmės impulsus, mažiausios vertės buvo fiksuotos formuojant režius trumpiausiu bangos ilgiu. Pirmo tipo P3 atveju tai buvo 532 nm bangos ilgis (34 mS/m), o antro tipo režio atveju – 355 nm (20 mS/m). Didėjant lazerinės spinduliuotės bangos ilgiui – režių savitasis laidis didėjo. Maksimalios vertės formuojant režius 13 ps trukmės impulsais buvo gautos naudojant 1342 nm bangos ilgio spinduliuotę (0,3 S/m pirmo ir 0,11 S/m antro tipo P3 režių atvejais).



14 pav. Išmatuotos pirmo ir antro tipo P3 režių savitųjų laidžių priklausomybės nuo lazerinės spinduliuotės bangos ilgio.

Formuojant režius 2,5 μm bangos ilgio ir 6 ns trukmės impulsais, pirmo tipo P3 atveju buvo gautas didžiausias savitasis laidis, lygus 1,2 S/m. Tai buvo 35 kartus laidesnis režis, lyginant su mažiausio

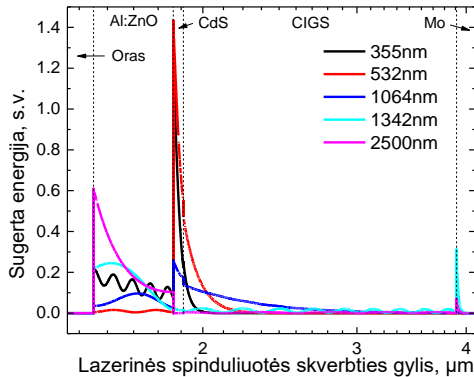
savitą laidžio režimą, suformuotais naudojant 532 nm spinduliuotę. Antro tipo P3 atveju buvo gautas priešingas rezultatas: režimų, suformuotų 2,5 μm bangos ilgio spinduliuote, savitasis laidis buvo mažiausias – vos 4,7 mS/m.

Gautoms P3 režimų savitųjų laidžių vertėms interpretuoti, buvo sumodeliuotas elektromagnetinės spinduliuotės energijos sugerties pasiskirstymas CIGS celėje (15 pav.). Modeliavimas detalčiau aprašytas disertacijos trečiame skyriuje.

Modeliavimas parodė, kad formuojant režimus 355 nm bangos ilgio spinduliuote, beveik visa energija buvo sugerta Al:ZnO ir CdS sluoksniuose. Spinduliuotė įsiskverbė į paviršinį CIGS sluoksnį (mažiausiai, lyginant su kitais bangos ilgiais) ir tai lėmė mažiausią režimo savitąjį laidį. Didėjant bangos ilgiui, didėjo spinduliuotės įsiskverbimo į CIGS gylis ir sutapo su didėjančiu režimų laidžiu.

Pirmo tipo P3 atveju, maksimalus režimo savitasis laidis buvo išmatuotas režimuose, kurie buvo suformuoti 2,5 μm bangos ilgio spinduliuote. Tą lėmė ilgesnė spinduliuotės su medžiaga sąveika, lyginant su pikosekundiniais impulsais bei CIGS skaidrumas spinduliuotei, dėl ko spinduliuotė galėjo modifikuoti gilesnius CIGS struktūros sluoksnius.

Antro tipo P3 režimų atveju buvo gautas priešingas rezultatas. Šiuo atveju tereikia vienu impulsu pašalinti viršutinį saulės elemento kontaktą. Remiantis modeliavimais, beveik visa 2,5 μm bangos ilgio lazerinės spinduliuotės energija buvo sugerta viršutiniame ZnO:Al kontakte, dėl ko į CIGS prasiskverbęs energijos kiekis buvo minimalus ir nesukėlė ženklių pažeidimų. Tai lėmė minimalius pažeidimus CIGS celėje ir kartu mažiausią režimo savitąjį laidį (4,7 mS/m).



15 pav. Sugertos elektromagnetinės spinduliuotės energijos pasiskirstymas CIGS celėje.

Išvados

1. Išmatuoti režių savitieji laidžiai ženkliai priklausė nuo lazerinės spinduliuotės bangos ilgio. Keičiant spinduliuotės bangos ilgį, galima kontroliuoti spinduliuotės energijos sugertį saulės celę sudarančiuose sluoksniuose. Mažiausio savitojo laidžio režiai buvo gauti tada, kai lazerinė spinduliuotė neprasisverbė iki molibdeno apatinio kontakto, o buvo pilnai sugerta viršutiniame celės kontakte arba CIGS sluoksnyje .

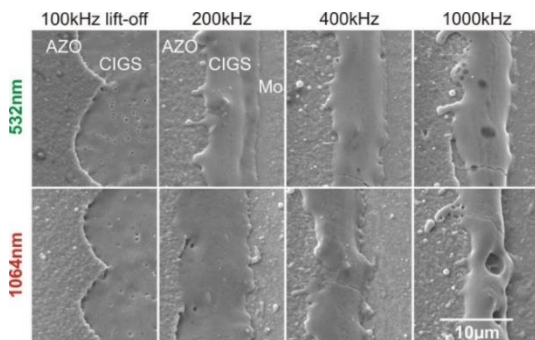
2. Formuojant antro tipo P3 režius plonasluoksniame CIGS saulės elemente 2,5 μm bangos ilgio spinduliuote ir 6 ns trukmės impulsais, buvo gauti mažiausio savitojo laidžio režiai (4,7 mS/m).

3. Formuojant antro tipo P3 režius yra naudojamas mažesnis energijos tankis ir mažesnis impulsų persiklojimas. Tokiu būdu sumažinti lazerinės spinduliuotės sukelti pažeidimai CIGS celėje lėmė mažesnę režio savitąjį laidį, lyginant su pirmo tipo P3 režiais.

6. P3 RĖŽIŲ FORMAVIMAS DIDELIU GREIČIU IR DIDELIO IMPULSŲ PASIKARTOJIMO DAŽNIO SPINDULIUOTE

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota [A4, A6] ir [C5-7].

Plonasluoksnių saulės elementų gamybos našumo didinimas yra vienas iš svarbiausių tikslų šios technologijos sėkmingai plėtrai užtikrinti. Dėl šios priežasties lazeriniai procesai, skirti formuoti monolitines nuoseklias jungtis, turi užtikrinti aukštą, apie 1 – 2 m/s, apdribimo spartą, esant didelės apimties plonasluoksnių saulės modulių gamybai.



16 pav. Pirmo ir antro tipo P3 rėžiai, suformuoti CIGS struktūroje. Suformuotų rėžių plotis buvo apie 30 µm.

Šiame skyriuje buvo ištirta, kokią įtaką lazerinio P3 rėžio savitajam laidžiui turi rėžių formavimas didelio impulsų pasikartojimo dažnio spinduliuote, siekiant rėžius formuoti dideliu greičiu, viršijančiu 1 m/s. Šiam tikslui įgyvendinti buvo naudojamas Atlantic 60 W lazeris, kurio impulsų trukmė buvo 13 ps. Impulsų pasikartojimo dažnis buvo keičiamas nuo 100 kHz iki 1 MHz. Pirmo ir antro tipo P3 rėžiai buvo formuojami 532 nm ir 1064 nm bangos ilgio spinduliuotėmis. Suformuotų P3 rėžių kraštų nuotraukos yra pavaizduotos 16 pav. Lazeriniai parametrai, kuriais buvo suformuoti rėžiai yra pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Lazeriniai parametrai pirmo ir antro tipo P3 režiams formuoti.

Rėžio tipas	Imp. pas. dažnis, kHz	Energijos tankis, J/cm ²		Greitis, m/s	Impulsų persiklojimas, %
		1064nm	532nm		
2 tipo P3	100	1.7	1.6	1.7	23
1 tipo P3	200	3.8	2.9	0.4	91
1 tipo P3	400	3.8	2.9	0.8	91
1 tipo P3	1000	3.8	2.9	1.7	92

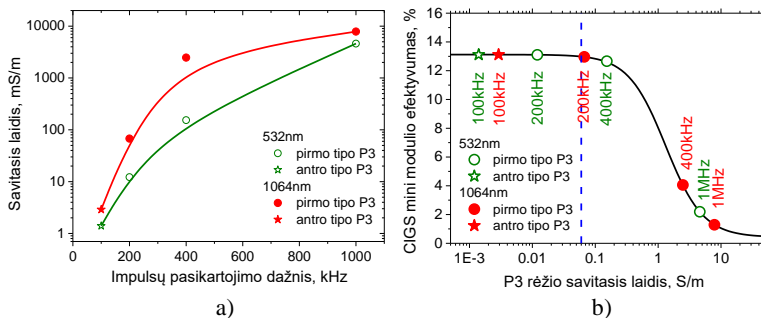
Pirmo tipo P3 režiai buvo formuojami 200, 400 ir 1000 kHz impulsų pasikartojimo dažniais. Tam, kad išlaikyti 91 – 92 % persiklojimą, rėžio formavimo greitis buvo proporcingai didinamas nuo 0,4 iki 1,7 m/s. Nuotraukose matyti, kad visais atvejais apatinis molibdeno sluoksnis buvo švariai atidengiamas. Suformuotų kanalų kraštuose buvo stebimi didėjantys šiluminės akumuliacijos efektai, didėjant lazerinės spinduliuotės dažniui. Rėžių krašte atidengtas CIGS sluoksnis ėmė skeldėti, formotis tuštumos. Didžiausi šiluminiai pažeidimai buvo stebėti 1 MHz (1,7 m/s) dažniu suformuotuose rėžiuose. Tuo tarpu antro tipo P3 rėžio atveju, 1,7 m/s greitis buvo pasiektas naudojant vos 100 kHz impulsų pasikartojimo dažnį dėl ženkliai mažesnio impulsų persiklojimo (23 %). Iš 16 pav. matyti, kad vizualinė rėžių kokybė nepriklausė nuo naudotos spinduliuotės bangos ilgio.

Pirmo ir antro tipo P3 rėžių savitųjų laidžių priklausomybės nuo lazerinės spinduliuotės dažnio pavaizduotos 17 pav. Antro tipo P3 rėžiai (1,7 m/s, 100 kHz) lėmė mažiausius pažeidimus CIGS celėje. Rėžio, suformuoto 1064 nm bangos ilgio spinduliuote savitasis laidis buvo 2,9 mS/m, o 532 nm spinduliuote – vos 1,4 mS/m.

Tuo tarpu pirmo tipo P3 rėžių savitasis laidis buvo ženkliai didesnis ir proporcingas lazerinės spinduliuotės dažniui. Rėžių, suformuotų naudojant 200 kHz impulsų pasikartojimo dažnį, išmatuoti savitieji laidžiai buvo 0,012 S/m (532 nm atveju) ir 0,07 S/m (1064 nm atveju). Padidinus spinduliuotės dažnį iki 1 MHz ir išlaikant tą patį impulsų persiklojimą bei spinduliuotės energijos tankį, rėžių savitieji laidžiai padidėjo iki 4,6 S/m ir 7,9 S/m atitinkamai 532 nm ir 1064 nm atvejais. Tokį ženklų savitosios varžos padidėjimą lėmė šiluminė

akumuliacija CIGS bandinyje, formuojant režius didelio impulsų pasikartojimo dažnio spinduliuote.

Papildomai, antro tipo P3 režiai buvo suformuoti 25 m/s greičiu, naudojant 1 MHz impulsų pasikartojimo dažnį ir 1064 nm bangos ilgio spinduliuotę. Nepaisant didelio dažnio, šiluminės akumuliacijos efektų nebuvo pastebėta, o išmatuotas režio savitasis laidis padidėjo nežymiai – iki 3,3 mS/m.



17 pav. Pirmo ir antro tipo P3 režijų savitųjų laidžių priklausomybės nuo naudotos lazerinės spinduliuotės impulsų pasikartojimo dažnio (a). Suskaičiuota 8 celių CIGS modulio efektyvumo priklausomybė nuo P3 režio savitojo laidžio (b).

Remiantis modeliu, aprašytu disertacijos trečiame skyriuje, buvo suskaičiuota 8 celių CIGS modulio efektyvumo priklausomybė nuo P3 režio savitojo laidžio (17b pav., juoda kreivė). Mėlyna punktyrinė linija (ties 0,06 S/m) atskiria aukšto efektyvumo sritį, kurioje P3 režio savitojo laidžio sukelti efektyvumo nuostoliai yra mažesni nei 1 % (kairėje) ir žemo efektyvumo sritį (dešinėje), kurioje nuostoliai yra didesni nei 1 %. Iš grafiko matyti, kad antro tipo P3 režiai sukėlė mažiausius efektyvumo nuostolius CIGS modulyje. Lyginant su pirmo tipo P3 režiais, tik vienas režimas, naudojantis 200 kHz dažnį ir 532 nm bangos ilgio spinduliuotę, lėmė mažesnius už 1 % nuostolius.

Išvados

1. Pirmo tipo P3 režių atveju, didėjant lazerinės spinduliuotės dažniui nuo 100 kHz iki 1 MHz, didėjo šiluminė akumuliacija CIGS plonasluoksnyje saulės elemente: režio kraštuose atidengtame CIGS sluoksnyje ėmė formotis trūkiajai bei tuštumos.

2. Atliekant pirmo tipo P3 režius 1 MHz impulsų pasikartojimo dažniu, išmatuotas didžiausias režių savitasis laidis buvo 7,9 S/m ir 4,6 S/m atitinkamai 1064 nm ir 532 nm bangos ilgiams. Modeliavimai parodė, kad tokio savitojo laidžio P3 režiai lemia ypač didelius modulio efektyvumo nuostolius.

3. Antro tipo P3 režiai yra pranašiausias metodas formuoti izoliuojančius P3 režius. Formuojant šio tipo režius 1 MHz impulsų pasikartojimo dažniu ir 25 m/s greičiu, režio savitasis laidis išlieka ypatingai žemas – vos 3,3 mS/m.

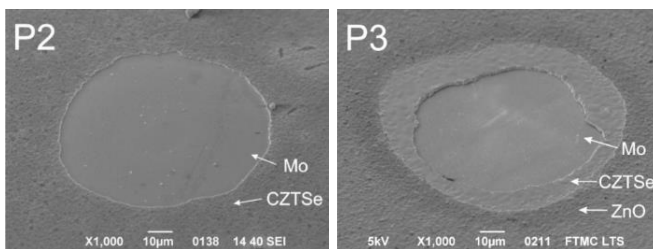
4. Modulio, kurio monolitinės jungtys buvo suformuotos antro tipo P3 režiais, buvo 0,4 % efektyvesnis, lyginant su moduliu, kuriame buvo formuoti pirmo tipo P3 režiai.

7. IMPULSŲ TRUKMĖS ĮTAKA CZTSe CELIŲ APDIRBIMUI VISIŠKO TERMOMECHANINIO ATPLĚŠIMO BŪDU

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota [A5] ir [C1-4, C13-14].

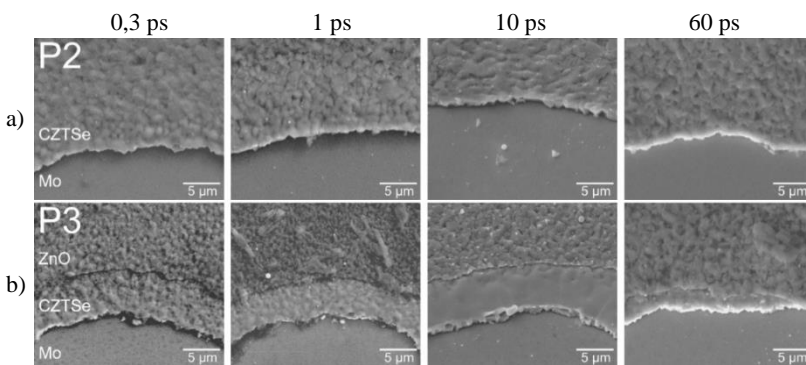
Šiame skyriuje buvo tiriama lazerinės spinduliuotės impulsų trukmės įtaka lazeriu sukulto visiško sluoksnių termomechaninio atplėšimo reiškiniui plonasluoksniuose CZTSe saulės elementuose.

Tyrimai buvo atlikti dalinėje (SLG/Mo/CZTSe) ir pilnoje (SLG/Mo/CZTSe/CdS/i-ZnO/ZnO:Al) CZTSe struktūrose (5 pav.). Eksperimentuose buvo naudotas Pharos (1030 nm), Atlantic 15 W (1064 nm) ir Atlantic HE (1064 nm) lazeriai. Iširtos keturios impulsų trukmės: 0,3, 1, 10 ir 60 ps. Lazero pluoštas buvo sufokusuotas į 23 μm skersmens dėmę 80 mm židinio nuotolio lęšiu. Pluošto skersmens dydis ant bandinio paviršiaus buvo reguliuojamas pakeičiant bandinio padėtį (toliau – postūmis) pluošto sąsmaukos atžvilgiu, išilgai lazero pluošto sklaidimo krypties.



18 pav. Tipinių kraterių suformuotų dalinėje (P2, kairėje) ir pilnoje (P3, dešinėje) CZTSe struktūrose SEM nuotraukos. Krateriai suformuoti 10 ps trukmės impulsais, 3,1 J/cm² energijos tankiu, postūmis 1 mm.

Tipiniai aukštos kokybės P2 ir P3 krateriai suformuoti visiško termomechaninio sluoksnių atplėšimo būdu yra pavaizduoti 18 pav. Apatinis molibdeno sluoksnis buvo atidengtas švariai, be pažeidimų. Kraterio kraštai aštrūs, neapsilydę. Pilnos (P3) struktūros atveju, aplink molibdeno kraterį buvo atidengtas CZTSe sugėriklio žiedas.

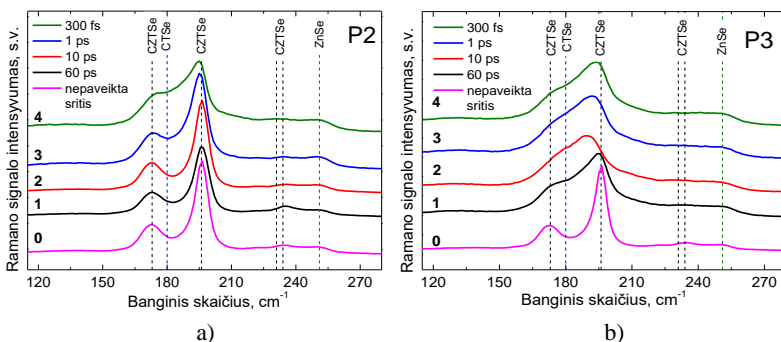


19 pav. Suformuotų kraterių kraštų nuotraukos dalinėje (a) ir pilnoje (b) CZTSe saulės celės struktūrose. Kraterių, suformuotų 0,3, 1, 10 ps impulsų trukmėmis, energijos tankis buvo $2,2 \text{ J/cm}^2$, o postūmis 1,2 mm. 60 ps atveju, energijos tankis buvo $0,83 \text{ J/cm}^2$, o postūmis 2 mm.

Atplėšti P2 krateriai dalinėje CZTSe struktūroje 0,3 – 60 ps trukmės impulsais yra pavaizduoti 19a paveiksle. Visais atvejais kraterių kokybė buvo aukšta, nepastebėta susiformavusio lydalo aplink atplėštą sritį ar pažeidimų atidengtame molibdeno sluoksnyje. Lazerio impulsų trukmė neturėjo įtakos vizualinei kraterių kokybei.

P3 kraterių atveju buvo pastebėta, kad atidengto CZTSe žiedo paviršiaus apsilydymas priklausė nuo impulsų trukmės (19b pav). Naudojant 0,3 ir 1 ps trukmės impulsus, atidengto CZTSe žiedo paviršius apsilydė mažiausiai, o paviršiaus morfologija išliko panaši į sritį, kuri nebuvo paveikta lazeriu. Naudojant ilgesnės trukmės impulsus, buvo stebimas ženklėnis atidengto CZTSe žiedo paviršiaus apsilydymas.

Ramano spektrometrija buvo panaudota iširti struktūrinius CZTSe puslaidininkio pokyčius dalinėje ir pilnoje CZTSe struktūrose (20 pav.).



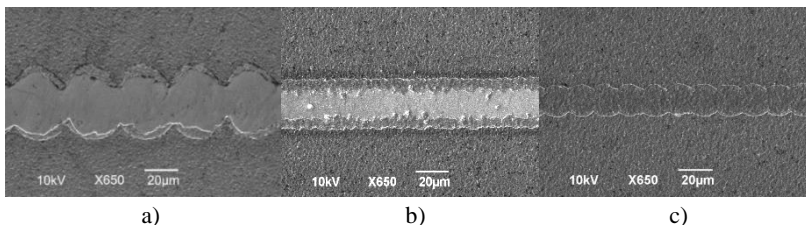
20 pav. Išmatuoti Ramano poslinkiai dalinėje (a) ir pilnoje (b) CZTSe struktūroje nepaveiktoje lazeriu ir $5 \mu\text{m}$ nuo 0,3, 1, 10, 60 ps trukmės impulsais termomechanškai suformuotų kraterių.

Pirmiausia buvo išmatuoti Ramano spektrai srityse, nepaveiktose lazeriu. Šie spektrai 20 paveiksle yra pažymėti skaičiais 0. Abejose struktūrose užfiksuotos CZTSe junginiui būdingos smailės ties 172 ir 196 cm^{-1} bangos skaičiais. Ramano spektre esančios mažo intensyvumo smailės ties 233 ir $251 - 252 \text{ cm}^{-1}$ buvo priskirtos atitinkamai CZTSe ir ZnSe fazėms [13].

Spektrai, pažymėti skaičiais nuo 1 iki 4, buvo išmatuoti greta kraterių, kurie buvo suformuoti atitinkamai 0,3, 1, 10 ir 60 ps trukmės impulsais. Dalinėje P2 struktūroje išmatuotuose spektruose, trumpėjant lazerio impulso trukmei, buvo stebimas įdubos tarp 172 ir 196 cm^{-1} smailių kilimas. Naudojant trumpiausios trukmės impulsus, šios dvi smailės susiliejo ir jų išskirti nebuvo įmanoma. Įdubos kilimas buvo susietas su CTSe (Cu_2SnSe_3) fazės formavimusi ties 180 cm^{-1} bangos skaičiumi. Tai yra antrinė CZTSe fazė, turinti žemą draustinės juostos plotį ($0,8 \text{ eV}$). Formuojantis šiai fazei, mažėja atviros grandinės įtampa, o tai gali lemti prietaiso efektyvumo sumažėjimą. CTSe fazės formavimąsi galėjo lemti didėjantis spinduliuotės smailinis intensyvumas, trumpėjant impulso trukmei.

Ramano spektrai išmatuoti pilnoje P3 struktūroje, greta lazeriu suformuotų kraterių, yra pavaizduoti 20b paveiksle. Nepriklausomai nuo lazerio impulso trukmės, buvo stebimi ženklūs Ramano spektrų

pokyčiai: CZTSe būdingos smailės išplito bei susiformavo antrinė CTSe fazė.



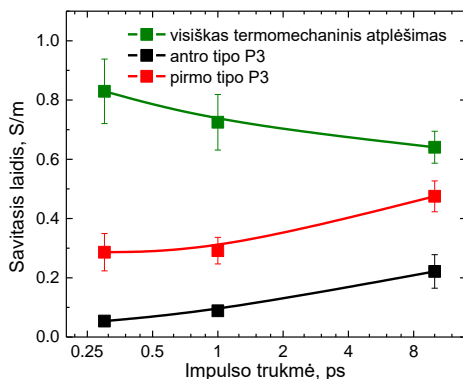
21 pav. P3 režiai suformuoti pilnoje P3 CZTSe struktūroje naudojant 300 fs trukmės impulsus. Pavaizduoti režiai suformuoti, naudojant visišką termomechaninį atplėšimą (a), tiesioginę sluoksnių abliaciją (pirmo tipo P3) (b) bei viršutinių sluoksnių termomechaninį atplėšimą (antro tipo P3) (c).

Toliau, pilnoje P3 CZTSe struktūroje buvo suformuoti P3 režiai, naudojant visišką termomechaninį atplėšimą ($2,34 \text{ J/cm}^2$, 10 mm/s, 310 Hz) bei pirmo ($1,35 \text{ J/cm}^2$, 10 mm/s, 5 kHz) ir antro tipo ($0,4 \text{ J/cm}^2$, 10 mm/s, 700 Hz) P3 režiai. Režiai buvo suformuoti 0,3, 1 ir 10 ps trukmės impulsais bei išmatuoti jų savitieji laidžiai (22 pav.)

Pilnutinio termomechaninio atplėšimo atveju buvo stebėta atvirkštinė priklausomybė tarp režių savitojo laidžio ir impulsų trukmės. Mažiausias P3 režio laidis buvo išmatuotas 10 ps atveju ($0,64 \text{ S/m}$). Trumpėjant impulsų trukmei, savitasis laidis didėjo, o maksimali vertė ($0,94 \text{ S/m}$) buvo išmatuota 0,3 ps trukmės impulsų atveju. LLST matavimai sutapo su Ramano matavimais: trumpėjant lazerio impulsų trukmei, didėjo lazeriu sukelti pažeidimai CZTSe celėje (sluoksnius pašalinant visiško termomechaninio atplėšimo būdu).

Pirmo ir antro tipo P3 režių savitojo laidžio vertės buvo tiesiogiai proporcingos impulsų trukmei (22 pav.). Mažiausio savitojo laidžio vertės išmatuotos 0,3 ps trukmės impulsų atveju. Pirmo ir antro tipo P3 režių savitieji laidžiai buvo atitinkamai $0,29 \pm 0,06 \text{ S/m}$ ir $0,05 \pm 0,01 \text{ S/m}$.

Nepaisant mažesnio CZTSe sluoksniu apsilidimo, režiai suformuoti visiško termomechaninio atplėšimo būdu buvo ženkliai laidesni už pirmo ir antro tipo P3 režius.



22 pav. Išmatuota P3 režijų savitųjų laidžių priklausomybės nuo lazerio impulsų trukmės CZTSe saulės elemente.

Išvados

1. Visiško termomechaninio sluoksnių atplėšimo būdu buvo suformuoti aukštos kokybės P3 kanalai: CZTSe sluoksniu apsilydymas buvo minimalus arba pilnai išvengtas, lyginant su kitais lazerinio apdirbimo metodais.

2. Ramano matavimai parodė, kad mažesnės trukmės lazerio impulsai lėmė didesnę CZTSe struktūros degradaciją bei ženklesnę laidžiosios CTSe fazės formavimąsi.

3. Rėžiai, suformuoti visišku termomechaniniu atplėšimo būdu ir 10 ps trukmės impulsais, buvo mažiausio savitojo laidžio, lyginant su rėžiais, suformuotais trumpesnės trukmės impulsais.

4. Visišku termomechaniniu sluoksnių atplėšimo būdu suformuotų P3 kanalų savitasis laidis buvo 2 ir 13 kartų didesnis už atitinkamai pirmo ir antro tipo P3 rėžius.

8. P2 ELEKTRINĖS JUNGTIOS FORMAVIMAS PIKOSEKUNDINIAIS LAZERIO IMPULSAIS LOKALIAI TRANSFORMUOJANT CIGS PUSLAIDININKĮ Į DIDELIO SAVITOJO LAIDŽIO JUNGINĮ

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota [A2, A3] ir [C8, C9].

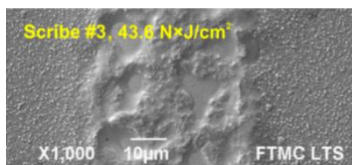
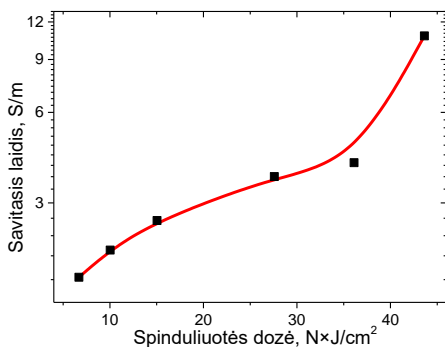
Plonasluoksnių saulės modulių gamyboje režiai, skirti monolitinėms jungtims formuoti, yra atliekami ne vienu metu, bet skirtingais modulių sudarančių sluoksnių dengimo etapais. Yra pademonstruota, kad nanosekundiniu lazeriu galima transformuoti CIGS puslaidininkį į didelio savitojo laidžio mikrosuvirinimo kanalą (apie 1 S/m), tinkantį elektriškai sujungti vienos celės viršutinį kontaktą su gretimos celės apatiniu [9, 14].

P2 jungties formavimas po viršutinio kontakto padengimo leistų vienu lazeriu vienu metu atlikti P2 ir P3 režius. Tai supaprastintų modulių gamybos liniją, sumažėtų gamybos kaštai. Tačiau P3 režiams formuoti reikia pikosekundinio lazerio dėl mažesnių terminių pažeidimų CIGS celėje. Mūsų žiniomis, nėra atlikta tyrimų, parodančių, kad pikosekundiniais impulsais galima formuoti didelio savitojo laidžio mikrosuvirinimo kanalus.

Taigi šiame skyriuje yra pademonstruota, kad 13 ps trukmės lazerio impulsais ir 1 MHz impulsų pasikartojimo dažniu galima formuoti didelio savitojo laidžio mikrosuvirinimo kanalus CIGS plonasluoksniuose saulės elementuose, tinkamus naudoti kaip P2 jungtį.

Eksperimentuose buvo naudojamas Atlantic 60 W lazeris (13 ps, 1 MHz, 532 nm). Mikrosuvirinimo kanalai buvo formuojami CIGS plonasluoksniame saulės bandinyje Nr. 5 (5 pav.), keičiant spinduliuotės dozę nuo 6,8 iki $43,6 \text{ N} \times \text{J}/\text{cm}^2$. Mikrosuvirintų kanalų savitojo laidžio priklausomybė nuo spinduliuotės dozės yra pavaizduota 23 pav. Matavimai parodė, kad didinant spinduliuotės dozę, didėjo režio savitasis laidis. Didžiausia savitojo laidžio vertė buvo gauta kanalus formuojant $43,6 \text{ N} \times \text{J}/\text{cm}^2$ doze. Šio kanalo SEM nuotrauka ir lazerinio apdirbimo parametrai yra pavaizduoti 23 pav.

Naudojant šį apdirbimo parametrų rinkinį, buvo suformuoti mikrosuvirinimo kanalai septyniose CIGS celėse ir išmatuoti jų savitieji laidžiai. Didžiausias apskaičiuotas savitasis laidis siekė 28,3 S/m, o vidutinė vertė buvo $17,9 \pm 2,2$ S/m.



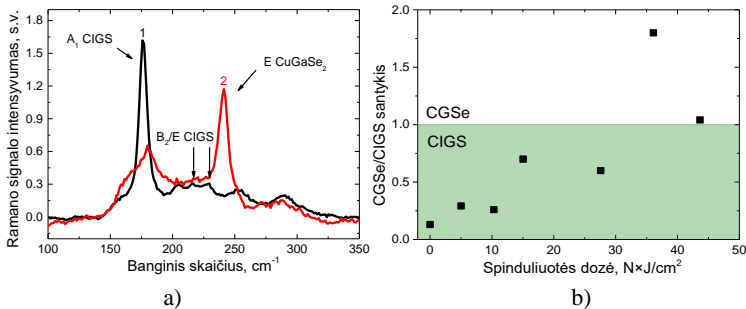
a)

b)

23 pav. Mikrosuvirinimo kanalo savitojo laidžio priklausomybė nuo spinduliuotės dozės (a). Mikrosuvirinimo kanalo, suformuoto $43,6 N \times J/cm^2$ doze, SEM nuotrauka (100 mm/s, 1 MHz, 532 nm ir $0,09 J/cm^2$) (b).

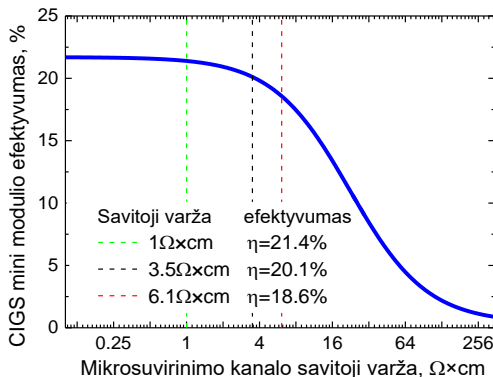
Toliau buvo atlikta Ramano spektrometrijos analizė puslaidininkio struktūrinėms modifikacijoms aptikti. Pirmiausia buvo išmatuotas Ramano spektras lazeriu nepaveiktoje CIGS saulės elemento srityje (24 pav., spektras pažymėtas skaičiumi 1). Spektre matyti viena didelio intensyvumo CIGS A_1 moda ties $174 cm^{-1}$ ir žemo intensyvumo B_2/E CIGS modos tarp 210 ir $230 cm^{-1}$.

Spektras pažymėtas numeriu 2, buvo išmatuotas mikrosuvirinimo kanalo centre, suformuotame naudojant $43,6 N \times J/cm^2$ spinduliuotės dozę. Matyti, kad susiformavo didelio intensyvumo CGSe ($CuGaSe_2$) fazė ties $240 cm^{-1}$, o A_1 CIGS moda degradavo. CGSe yra 50 kartų laidesnis junginys nei CIGS. Šios fazės formavimasis gali būti siejamas su lazeriu paveiktos srities savitojo laidžio didėjimu. Parodyta, kad didėjant spinduliuotės dozei, didėjo CGSe/CIGS smailių intensyvumų santykis (24 pav.).



24 pav. Išmatuoti Ramano poslinkiai CIGS celėje (a). Skaičiais nurodytos matavimų vietos. CGSe ir CIGS Ramano smailių aukščių santykio priklausomybė nuo spinduliuotės dozės.

Galiausiai buvo įvertinta mikrosuvirinimo kanalo savitosios varžos įtaka 3 celių CIGS mini modulio efektyvumui (25 pav.). Čia, mikrosuvirinimo kanalų savitasis laidis buvo perskaičiuotas į savitąją varžą ($1 \Omega \times \text{cm} = 1 \text{ S}^{-1}/\text{cm}^{-1}$). Modeliavimai detaliau aprašyti disertacijos trečiame skyriuje.



25 pav. Trijų celių CIGS mini modulio efektyvumo priklausomybė nuo mikrosuvirinimo kanalo savitosios varžos.

Maksimali suskaičiuota CIGS mini modulio efektyvumo vertė buvo 21,75 %, laikant, kad P2 kanalai buvo idealiai laidūs ($0 \Omega \times \text{cm}$). Tačiau tipinė pramoniniu būdu pagaminto mini modulio P2 jungties savitoji varža siekia apie $1 \Omega \times \text{cm}$. Remiantis skaičiavimais, tokio mini modulio efektyvumas turėtų sumažėti iki 21,4 % (1,8 % nuostoliai).

Mūsų atveju, mažiausia gauta mikrosuvirinimo kanalo savitosios varžos vertė buvo $3,5 \Omega \times \text{cm}$. Pagal skaičiavimus, mini modulio efektyvumas sumažėjo iki 20,1 % (8 % nuostoliai). Vidutinė mikrosuvirinimo kanalų savitoji varža buvo $6,1 \Omega \times \text{cm}$. Tokiu atveju, mini modulio efektyvumas sumažėtų iki 18,6 %. Tolesnis savitosios varžos didėjimas jau lemtų ženklus efektyvumo nuostolius.

Išvados

1. 1 MHz impulsų pasikartojimo dažnio spinduliuotė, kurios impulsų trukmė yra 13 ps gali transformuoti CIGS sugėrikį į didelio laidžio junginį, kurio savitasis laidis siekia $3,5 \Omega \times \text{cm}$. Gauta savitosios varžos vertė yra neįžymiai didesnė už $1 \Omega \times \text{cm}$, kuri yra pasiekama tradiciniu pramoniniu būdu formuojant P2 jungtis.

2. Mikrosuvirinimo kanalo savitąjį laidį galima kontroliuoti keičiant lazerinės spinduliuotės dozę. Didėjant dozei – didėjo mikrosuvirinimo kanalo savitasis laidis. Tą lėmė CGSe fazės formavimasis ir CGI santykio padidėjimas.

3. Didžiausio savitojo laidžio mikrosuvirinimo kanalai buvo gauti formuojant kanalus energijos tankiu, mažesniu nei CIGS puslaidininkio abliacijos slenkstis. Tokiu būdu galima CIGS puslaidininkį paveikti pakankamai didele energijos doze tam, kad transformuoti CIGS į laidų junginį, jo pilnai nepašalinant ar nepažeidžiant molibdeno apatinį kontaktą.

4. CIGS mini modulio efektyvumo skaičiavimai parodė, kad P2 mikrosuvirinimo kanalai, kurių savitoji varža yra $3,5 \Omega \times \text{cm}$, lėmė 8 % efektyvumo nuostolius. Modulio efektyvumas sumažėjo nuo 21,75 % iki 20,1 %.

PAGRINDINIŲ IŠVADŲ SĄRAŠAS

1. Skirtumas, tarp išmatuoto CIGS celės lygiagrečiojo laidžio naudojant mažo ploto zondą ir zondą, padengiantį visą CIGS struktūros viršutinį kontaktą, priklausė nuo struktūros spindulio ir celės savitojo ploto laidžio. Paklaidos gali būti sumažintos iki 5 %, jeigu NCLST eksperimento metu raižomų rėžių spindulį apriboti iki 6 mm struktūroms, kurių savitasis ploto laidis yra 200 S/m^2 .
2. Tiesių rėžių raižymo metodika (LLST) sumažino eksperimento plotą atliekant trumpus ir greta išdėstytus rėžius. Tai leido išvengti matuojamo parametro – saulės elemento lygiagrečiojo laidžio sotinimosi.
3. Išmatuoti rėžių savitieji laidžiai ženkliai priklausė nuo lazerinės spinduliuotės bangos ilgio. Keičiant spinduliuotės bangos ilgį, galima kontroliuoti spinduliuotės energijos sugertį saulės celę sudarančiuose sluoksniuose. Mažiausio savitojo laidžio rėžiai buvo gauti tada, kai lazerinė spinduliuotė neprasisverbė iki molibdeno apatinio kontakto, o buvo pilnai sugerta viršutiniame celės kontakte arba CIGS sluoksnyje.
4. Pirmo tipo P3 rėžių atveju, didėjant lazerinės spinduliuotės dažniui nuo 100 kHz iki 1 MHz, didėjo šiluminė akumuliacija CIGS saulės elemente: rėžio kraštuose atidengtame CIGS sluoksnyje ėmė formuotis trūkiai bei tuštumos.
5. Modulio, kurio monolitinės jungtys buvo suformuotos antro tipo P3 rėžiais, buvo 0,4 % efektyvesnis, lyginant su moduliu, kuriame buvo formuoti pirmo tipo P3 rėžiai.
6. Visišku termomechaniniu sluoksnių atplėšimo būdu suformuotų P3 kanalų savitasis laidis buvo 2 ir 13 kartų didesnis už atitinkamai pirmo ir antro tipo P3 rėžius.
7. 1 MHz impulsų pasikartojimo dažnio spinduliuotė, kurios impulsų trukmė yra 13 ps gali transformuoti CIGS sugėriklį į didelio laidžio junginį, kurio savitasis laidis siekia $3,5 \Omega \times \text{cm}$. Gauta savitosios varžos vertė yra neįžymiai didesnė už $1 \Omega \times \text{cm}$, kurį yra pasiekama tradiciniu pramoniniu būdu formuojant P2 jungtis.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] M. Sharafi and T.Y. Elmekkawy, Multi-objective optimal design of hybrid renewable energy systems using PSO-simulation based approach, *Renewable Energy*, **68**, 67-79 (2014).
- [2] Global Energy Transformation A Roadmap to 2050, retrieved from International Renewable Energy Agency (IRENA), website https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Apr/IRENA_Report_GET_2018.pdf.
- [3] S. Dongaonkar and M.A. Alam, In-Line Post-Process Scribing for Reducing Cell to Module Efficiency Gap in Monolithic Thin-Film Photovoltaics, *IEEE Journal of Photovoltaics*, **4**(1), 324-332 (2014).
- [4] S. Nishiwaki, A. Burn, S. Buecheler, M. Muralt, S. Pilz, V. Romano, R. Witte, L. Krainer, G.J. Spühler, and A.N. Tiwari, A monolithically integrated high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ mini-module structured solely by laser, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **23**(12), 1908-1915 (2015).
- [5] M. Rekow, R. Murison, C. Dunskey, C. Dinkel, J. Pern, L. Mansfield, T. Panarello, and S. Nikumb, P3 scribing processes using a pulse programmable industrial fiber laser, *Proceedings of 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, (2010).
- [6] A. Chirilă, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A.R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y.E. Romanyuk, G. Bilger, and A.N. Tiwari, Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films, *Nature Materials*, **10**(11), 857-861 (2011).
- [7] C. Dunskey and F. Colville, Solid state laser applications in photovoltaics manufacturing, *Proc. SPIE 6871*, 687129-10 (2008).
- [8] T.-W. Kim, J.-Y. Lee, D.-H. Kim, and H.-J. Pahk, Ultra-short laser patterning of thin-film CIGS solar cells through glass substrate, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **14**(8), 1287-1292 (2013).

- [9] P.O. Westin, U. Zimmermann, and M. Edoff, Laser patterning of P2 interconnect via in thin-film CIGS PV modules, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**(10), 1230-1235 (2008).
- [10] P. Gečys, E. Markauskas, A. Žemaitis, and G. Račiukaitis, Variation of P2 series interconnects electrical conductivity in the CIGS solar cells by picosecond laser-induced modification, *Solar Energy*, **132**, 493-502 (2016).
- [11] X. Wang, M. Ehrhardt, P. Lorenz, C. Scheit, S. Ragnow, X.W. Ni, and K. Zimmer, In-process measuring of the electrical shunt resistance of laser-scribed thin-film stacks by nested circular scribes, *Review of Scientific Instruments*, **84**(10), 104704 (2013).
- [12] E. Markauskas, P. Gečys, A. Žemaitis, M. Gedvilas, and G. Račiukaitis, Validation of monolithic interconnection conductivity in laser scribed CIGS thin-film solar cells, *Solar Energy*, **120**, 35-43 (2015).
- [13] E. Markauskas, P. Gečys, I. Repins, C. Beall, and G. Račiukaitis, Laser lift-off scribing of the CZTSe thin-film solar cells at different pulse durations, *Solar Energy*, **150**, 246-254 (2017).
- [14] P.O. Westin, U. Zimmermann, M. Ruth, and M. Edoff, Next generation interconnective laser patterning of CIGS thin film modules, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**(4), 1062-1068 (2011).

SANTRAUKA ANGLŲ KALBA (SUMMARY)

In this thesis, research results on LLST technique development and application of laser radiation to perform P2 and P3 scribes in CIGS and CZTSe thin-film solar cells are presented.

LLST technique was applied to extract the conductivity of P3 scribes. Laser scribing was performed at different laser wavelengths (ranging from 355 nm to 2.5 μm) and pulse durations (300 fs, 1 ps, 10ps, 60 ps, and 6 ns).

Laser-scribed areas were investigated with optical and SEM microscopes, Raman and EDS spectrometers. CIGS and CZTSe mini-module simulations were conducted to evaluate the possible device efficiency losses caused by the laser process. Simulation of coupled laser energy distribution in the CIGS cell was also presented.

Results showed that the LLST technique could be used to evaluate the parallel conductivity of P3 scribes reliably. Changing laser radiation wavelength had a notable impact on the conductivity of the P3 scribes. Scribing at a high pulse repetition rate (in the range of 1 MHz), resulted in significant shunting of the CIGS device caused by the heat accumulation. The damage to the CZTSe solar cell patterned using a complete lift-off approach showed inverse dependence to the pulse duration. Finally, picosecond laser pulses at 1 MHz pulse repetition rate locally transformed CIGS solar cell into a highly conductive compound suitable for P2 interconnects.

TRUMPOS ŽINIOS APIE DOKTORANTĄ

Vardas: Edgaras
Pavardė: Markauskas
Gimimo data: 1989 10 01
Gimimo vieta: Vilnius
El. paštas: edgaras.markauskas@ftmc.lt
Išsilavinimas:
1996 – 1998 Vilniaus Minties vidurinė mokykla
1998 – 2002 Vilniaus Ažuolyno vidurinė mokykla
2002 – 2008 Vilniaus Karaliaus Mindaugo vidurinė mokykla
2008 – 2012 Energetikos fizikos bakalauro diplomą (Branduolinės energetikos fizika), Vilniaus universitetas
2012 – 2014 Fizikos magistro diplomą (Lazerinė technologija), Vilniaus universitetas
2014 – 2018 Doktorantūros studijos, Fizinių ir technologijos mokslų centras ir Vilniaus universitetas
Darbo patirtis: Nuo 2011 Fizinių ir technologijos mokslų centre

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 35 egz.