

Elina Anttola

HOPEAKONTAKTIEN VALMISTAMINEN RESISTIIVISESTI HÖYRYSTÄMÄLLÄ III-V PUOLIJOHDEAURINKOKENNOIHIN

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Heinäkuu 2019

TIIVISTELMÄ

Elina Anttola: Hopeakontaktien valmistaminen resistiivisesti höyrystämällä III-V puolijohdeaurinkokennoihin
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Heinäkuu 2019

Auringonvalon yhä tehokkaampi hyödyntäminen energiantuotannossa on mahdollista uusien aurinkokennoteknologioiden ansioista. III-V puolijohteisiin perustuvat moniliitosaurinkokennot omaavat huomattavasti paremman hyötysuhteen verrattaessa perinteiseen piiteknologiaan perustuviin aurinkokennoihin. III-V puolijohdemateriaalien kustannuksia voidaan kompensoida pienentämällä aurinkokennojen pinta-alaa ja moninkertaistamalla aurinkokennolle osuvan auringonvalon intensiteetti edullisten optisten komponenttien avulla. Auringonvalon keskittäminen asettaa vaatimuksia esimerkiksi aurinkokennojen metallikontakteille, joista tarvitsee valmistaa paksumpia, jotta kasvavan virrantuoton aiheuttamia häviöitä voidaan pienentää. Tässä kandidaatintyössä tutkittiin, kuinka hopean resistiivinen höyryttäminen sopii aurinkokennon metallikontaktien valmistamiseen elektronisuihkuhöyryttämisen sijaan. Merkittävä etu resistiivisessä höyryttämisessä on menetelmän nopeus.

Työn kokeellisessa osuudessa selvitettiin sopivia parametreja hopean resistiiviseen höyryttämiseen sekä valmistettiin aurinkokennoja, joihin resistiivisesti höyrytettiin paksut hopeakontaktit. Lisäksi hopean päälle höyrytettiin elektronisuihkuhöyryttimellä ohut kultakerros, joka osoittautui käytännölliseksi hopean reaktiivisuutta suojaavaksi rakenteeksi. Resistiivisesti höyrytettyä hopeaa karakterisoitiin optisella mikroskoopilla, SEM- ja AFM-kuvauksella sekä adheesiotesteillä. Hopeakontaktien toiminta aurinkokennoissa selvitettiin virta-jännite-mittauksella, joka osoitti kyseisten aurinkokennojen toimivan erinomaisesti verrattaessa referenssiaurinkokennoihin, joihin paksut kultakontaktit oli valmistettu elektronisuihkuhöyrytyksellä.

Avainsanat: resistiivinen höyryttäminen, aurinkokenno, moniliitosaurinkokenno, III-V puolijohde, metallikontakti

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TEORIA	3
2.1	Puolijohdeaurinkokennon toiminnan pääperiaatteet	3
2.1.1	Aurinkokennon IV-käyttäytyminen	4
2.1.2	III-V Moniliitosaurinkokenno	6
2.2	Metallikontaktien ominaisuuksia	8
2.3	Metallikontaktien valmistusmenetelmät	9
2.4	Hopea aurinkokennojen metallikontakteissa.....	11
3.	KOKEELLINEN OSA.....	12
3.1	Höyrystysparametrien vaikutus adheesioon ja pinnanlaatuun	12
3.2	Aurinkokennon etumetallikontaktien valmistus ja karakterisointi.....	18
3.2.1	Fotolitografia.....	18
3.2.2	Optinen mikroskopia ja SEM.....	20
3.2.3	IV-mittaus	21
4.	YHTEENVETO	24
	LÄHTEET.....	25

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AFM	Atomic Force Microscope, atomivoimamikroskooppi
IV	virta-jännite
Ni/Au	nikkeli-kulta-kontaktirakenne
Ni/Au/Ag	nikkeli-kulta-hopea-kontaktirakenne
Ni/Au/Ag/Au	nikkeli-kulta-hopea-kulta-kontaktirakenne
ORC	Optoelektroniikan tutkimuskeskus
PVD	Physical Vapor Deposition, fysikaalinen höyrystysprosessi
SEM	Scanning Electron Microscope, pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SiO ₂ /Si	piidioksidi-pii-rakenne
η	hyötysuhde
ρ	resistiivisyys
FF	fill factor
I_0	pn-liitoksen virtakomponentti ulkoisen jännitelähteen ollessa kytkettynä negatiiviseen suuntaan
I_{diff}	diffuusiovirta
I_{drift}	varaustenkuljettajien liikkeen sähkökentässä synnyttämä virta
I_{max}	maksimivirta
I_{SC}	oikosulkuvirta
J_{SC}	oikosulkuvirrantiheys
P_{in}	aurinkokennoon tuotu teho
P_{max}	maksimiteho
R_{avg}	pinnan karheuden keskiarvo
R_{max}	pinnan karheuden maksimiarvo
R_{rms}	pinnan karheuden neliöllinen keskiarvo
V	ulkoinen jännitelähde
V_0	potentiaaliero
V_{max}	maksimijännite
V_{OC}	avoimen piirin jännite
x	alkuaineen osuus puolijohdeyhdisteessä

1. JOHDANTO

Auringonvalo uusiutuvana energialähteenä on houkutteleva vaihtoehto sen saatavuuden ja saasteettomuuden kannalta. Tällä hetkellä kaupallisten piiteknologiaan perustuvien aurinkokennojen rakenteen vuoksi auringonspektristä on hyödynnettävissä vain osa. Tähän ratkaisuna ovat moniliitosaurinkokennot, jotka muodostuvat useasta eri puolijohdemateriaalikerroksesta, jotka absorboivat auringonvalon spektrin eri osia. [1]

Tampereen yliopiston Fysiikan yksikössä toimiva Optoelektroniikan tutkimuskeskuksen (ORC) yhtenä tutkimuskohteena on korkean hyötysuhteen III-V moniliitosaurinkokennot. Roomalaisilla numeroilla kuvataan jaksollisen järjestelmän ryhmien 3 ja 5 alkuaineita, joiden yhdisteitä hyödynnetään laajasti optoelektroniikan sovelluksissa. Esimerkkinä tällaisesta yhdisteestä on yleisesti käytetty galliumarsenidi (GaAs). Näistä materiaaleista valmistetut moniliitosaurinkokennot sopivat avaruussovellusten lisäksi myös auringonvalon keskittämisen sovelluksiin. Menetelmä perustuu auringonvalon keskittämiseen optisten komponenttien, kuten peilien ja linssien avulla. Kun aurinkokennolle saadaan keskitettyä moninkertainen auringonvalon intensiteetti, aurinkokennoista voidaan tehdä merkittävästi pienempiä pinta-alaltaan, mikä vähentää materiaalikustannuksia. Lisäksi auringonvalon keskittäminen lisää aurinkokennon hyötysuhdetta. [2] Esimerkiksi tällä hetkellä keskitettyä auringonvaloa hyödyntävän III-V moniliitosaurinkokennon hyötysuhteen maailmanennätys on $46,0 \pm 2,2 \%$, kun taas yhden auringon sovelluksien, kuten tavanomaisten piiaurinkokennojen hyötysuhteen maailmanennätys on $26,7 \pm 0,5 \%$ [3].

Auringonvalon keskittäminen asettaa tiettyjä vaatimuksia aurinkokennon rakenteelle kasvavan virrantuoton takia. Merkittävässä roolissa ovat virrankeräiminä ja -kuljettajina toimivat metallikontaktit. Metallikontaktit koostuvat yleisesti aurinkokennon etupinnalla olevasta ”sormikuvioinnista” sekä koko takapinnan peittävästä metallikerroksesta. Etupinnan metallikuvion vaatimuksena on, että puolijohdetta peittävän metallin pinta-ala minimoidaan ilman merkittäviä häviöitä. Häviöiden lähteitä ovat esimerkiksi metallisormien suuri keskinäinen välimatka, jolloin virrankuljettajat joutuvat kulkemaan pidemmän matkan puolijohteessa, tai metallisormien pieni poikki-pinta-ala, mikä lisää metallisormen vastusta. On siis tärkeää optimoida metallikuvion muoto, jotta häviöt minimoidaan ilman, että fotoneita absorboivasta puolijohdemateriaalista peittyi merkittävää osa. [4]

Metallikontaktien valmistamiseen on monia menetelmiä, joista ORC:llä käytetään vakiintuneesti elektronisuihkuhöyrystämistä. Keskitetyn auringonvalon sovelluksissa tällä menetelmällä on tiettyjä haittapuolia, kuten hitaus ja huoltotarve. Esimerkiksi jos halutaan valmistaa $2 \mu\text{m}$ paksu metallikontakti, höyrystämiseen kuluu aikaa useita tunteja. Lisäksi

laite vaatii huollon näin suuren metallimäärän höyrystämisen jälkeen. Vaihtoehtoinen tehokkaampi metallointimenetelmä on resistiivinen höyrystäminen. Menetelmä perustuu virtapiiriin, joka koostuu hyvin sähköä johtavista sekä virran kulkua vastustavista komponenteista. Virtaa vastustavia komponentteja kutsutaan veneiksi, joihin ladataan höyrystettävä metalli. Virtaa kasvatettaessa nämä komponentit kuumenevat, jolloin niissä oleva metalli saadaan sulamaan ja höyrystymään. [5]

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan, kuinka resistiivinen höyrystäminen soveltuu aurinkokennojen metallikontaktien valmistamiseen ja erityisesti hopean resistiiviseen höyrystämiseen. Työn toisessa luvussa tarkastellaan aurinkokennon toimintaa, moniliitosaurinkokennojen pääperiaatteita, tutustutaan metallikontaktien ominaisuuksiin sekä metallointiprosesseihin. Työn kolmas luku käsittelee kokeellista osuutta, jossa tutkittiin resistiiviseen höyrystämiseen liittyviä parametreja, yhdistettiin resistiivinen höyrystäminen osaksi aurinkokennojen valmistusprosessia ja karakterisoitiin valmistettuja aurinkokennoja eri menetelmin. Lopuksi esitetään yhteenveto tuloksista, niiden perusteella tehdyistä johtopäätöksistä sekä pohditaan resistiivisen höyrystämisen tutkimuksen tulevaisuuden näkymiä.

2. TEORIA

Tässä luvussa tutustutaan aurinkokennon toiminnan taustalla olevaan puolijohdefysiikkaan. Lisäksi perehdytään metallikontaktien ominaisuuksiin. Lopuksi tutustutaan metallikontaktien eri valmistusmenetelmiin sekä hopean käyttöön aurinkokennojen metallikontakteissa.

2.1 Puolijohdeaurinkokennon toiminnan pääperiaatteet

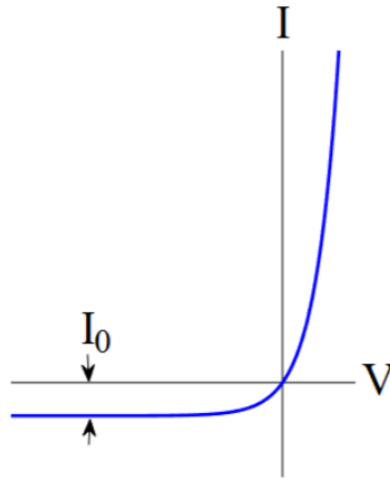
Aurinkokenno on pääperiaatteiltaan puolijohdediodi. Puolijohdeiden tärkeä ominaisuus on elektronien energiavyörakenteessa oleva energiavyön aukko, joka kuvaa johtavuus- ja valenssivyön välistä eroa, jossa ei ole elektronien energiatiloja. Elektronit voivat virittyä energiavyön aukon yli, jos ne absorboivat sopivan määrän energiaa esimerkiksi auringonvalon fotoneilta. Elektronin virittyessä syntyy elektroni-aukko-pari. [6]

Diodin ominaisuutena on, että se johtaa virtaa hyvin vain tiettyyn suuntaan. Aurinkokennossa diodi muodostuu, kun p- ja n-tyyppin puolijohdeet tuodaan yhteen, jolloin niiden välille muodostuu pn-liitos. P- ja n-tyyppin puolijohdeita voidaan valmistaa tuomalla hilarakenteeseen epäpuhtausatomeja, jotka lisäävät puolijohdeessä olevien elektronien (n-tyyppi) tai aukkojen (p-tyyppi) määrää. [6] Kun esimerkiksi piihin, joka on ryhmän IV alkuaine, lisätään epäpuhtausatomeja ryhmästä V, kuten arsenia, syntyy hilarakenteeseen ylimääräinen vapaa elektroni, jolloin saadaan n-tyyppin puolijohdetta. Jos taas piihin lisätään epäpuhtausatomeja ryhmästä III, kuten alumiinia, hilarakenteeseen syntyy ylimääräinen aukko, jolloin on kyseessä p-tyyppin puolijohde. Kun p- ja n-tyyppin puolijohdeet tuodaan yhteen, varauksenkuljettajien konsentraatioeron takia liitokseen syntyy potentiaaliero V_0 ja konsentraatiogradientti, joka saa varauksenkuljettajia diffundoitumaan liitoksen yli. Diffuusiosta syntyy sähkövirta I_{diff} , jonka suunta on p-puolelta n-puolelle. Diffundoituneet varauksenkuljettajat jättävät jälkeensä ionisoituneita hilarakenteeseen, mikä synnyttää sähkökentän liitoksen yli. Sähkökentän suunta on n-puolelta p-puolelle. Varauksenkuljettajien liike sähkökentässä synnyttää virran I_{drift} . [7] Tasapaino-olosuhteissa nettovirta on 0, mikä on esitetty kaavalla 1:

$$|I_{diff}| - |I_{drift}| = 0. \quad (1)$$

Kun ulkoinen jännitelähde V kytketään pn-liitokseen, virtakomponenttien suuruudet muuttuvat. Kun positiivinen napa kytketään p-puoleen (positiivinen suunta), virran diffuusiokomponentti kasvaa, sillä potentiaalivalli energiavyörakenteessa pienenee. Tästä seuraa, että virran diffuusiokomponentti kasvaa eksponentiaalisesti, jos jännitettä kasvatetaan. Toisaalta jännitelähteen positiivisen navan kytkeminen n-puoleen (negatiivinen suunta) pienentää varaustenkuljettajien diffundoitumistodennäköisyyttä potentiaalivallin

kasvaessa. Tällöin virran arvoon vaikuttaa käytännössä vain virtakomponentti I_{drift} . Näiden huomioiden myötä voidaan havainnollistaa pn-diodin virta-jännitesuhdetta (IV), joka on esitetty kuvassa 2.

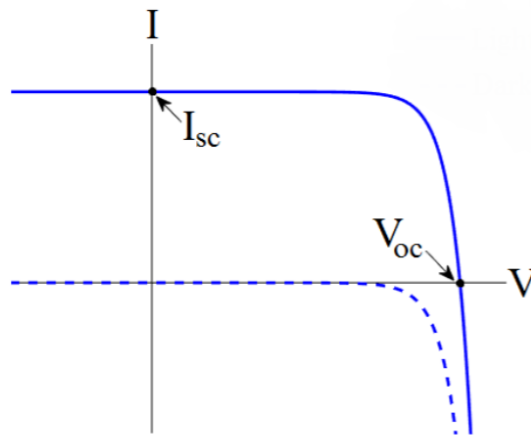


Kuva 1. Pn-diodin IV-käyttäytyminen. [8]

Kuvasta 2 nähdään, että virtakomponentti I_0 pysyy lähes vakiona, vaikka jännitteen arvo negatiiviseen suuntaan kasvatetaan. Tälle selityksenä on se, että p-puolella elektronien määrä on vähäinen, eikä siihen vaikuta jännitteen suuruus. Toisaalta taas positiivisen jännitteen suuntaan virta kasvaa eksponentiaalisesti, kun varaustenkuljettajien kulkua estävä potentiaalivalli pienenee. [7] Pn-diodin IV-ominaisuuksien vuoksi se johtaa virtaa hyvin vain toiseen suuntaan. Tätä ominaisuutta hyödynnetään aurinkokennoissa, jotta fotonin absorboitumisen seurauksena virittyneet elektronit voidaan johtaa selektiiviselle metallikontaktille.

2.1.1 Aurinkokennon IV-käyttäytyminen

Aurinkokennon toiminnan karakterisoinnissa yksi tärkeimmistä menetelmistä on IV-mittaus. Aurinkokennon virta ja jännite noudattavat samanlaista eksponentiaalista diodi-yhteyttä kuin kuvassa 2. Aurinkokennolle ominainen IV-yhteys on esitetty kuvassa 3.



Kuva 2. Aurinkokennon IV-käyttäytyminen. Muokattu lähteestä [8].

Käytännöllisyyden kannalta kuvassa 3 virran arvo esitetään nyt positiivisella y-akselilla. Kuvasta 3 nähdään, että fotonien absorboituminen kasvattaa virtaa, mikä on esitetty yhtenäisellä viivalla. Katkoviivalla esitetään vastaava käyrä kuin kuvassa 2 (IV-käyrä ilman valoa), mutta mittaskaalan takia tämä voidaan approksimoida nolllaksi. Kuvaan 3 on merkitty parametrit oikosulkuvirta (I_{SC}) ja avoimen piirin jännite (V_{OC}). Nämä parametrit ovat erityisen tarkastelun kohteina, kun aurinkokennoille tehdään IV-mittauksia. Parametrilla I_{SC} kuvataan aurinkokennon tuottamaa ideaalista maksimivirtaa ilman häviöitä ja jännitteen arvon ollessa 0. Parametri V_{OC} kuvaa ideaalista maksimijännitettä aurinkokennon yli, kun virran arvo on 0.

Seuraavien kaavojen johtamiseen on hyödynnetty lähdettä [9]. IV-käyrältä voidaan löytää piste, joka vastaa aurinkokennon tuottamaa maksimitehoa (P_{max}), joka on esitetty kaavalla 2:

$$P_{max} = I_{max}V_{max}, \quad (2)$$

missä I_{max} on maksimivirta ja V_{max} maksimijännite. Tämän pisteen voidaan kuvitella rajoittavan suorakaiteen muotoisen alueen käyrän alapuolelta. Toisaalta I_{SC} :n ja V_{OC} :n voidaan kuvitella rajaavan toisen suorakaiteen muotoisen alueen. Näiden kahden suorakaiteen alojen suhde määrittää parametrin *fill factor* (FF), joka voidaan tällöin määrittää kaavalla 3:

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{SC}V_{OC}}. \quad (3)$$

Toisin sanoen FF kuvaa, kuinka lähellä aurinkokennon tuottama teho on ideaalista maksimia. Aurinkokennossa tapahtuvat häviöt, kuten esimerkiksi kontaktiresistanssi metallikontaktien ja puolijohteen rajapinnalla, vaikuttavat IV-käyrän muotoon, jolloin myös FF saa pienemmän arvon. Aurinkokennon tuottama maksimiteho voidaan määrittää kaavalla 4, kun tunnetaan FF , V_{OC} ja I_{SC} :

$$P_{max} = I_{sc}V_{oc}FF. \quad (4)$$

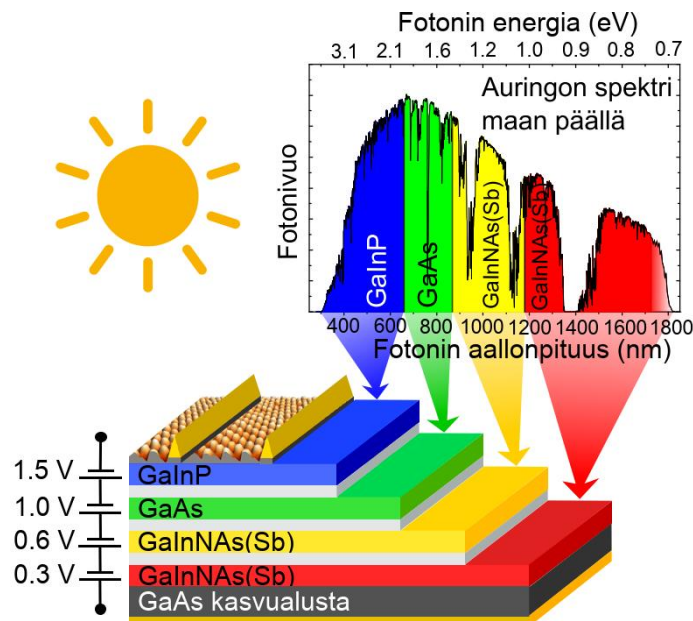
Edellä mainittujen parametrien avulla voidaan täten esittää aurinkokennon hyötysuhde (η) kaavalla 5:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}, \quad (5)$$

missä P_{in} on aurinkokennoon tuotu teho.

2.1.2 III-V Moniliitosaurinkokenno

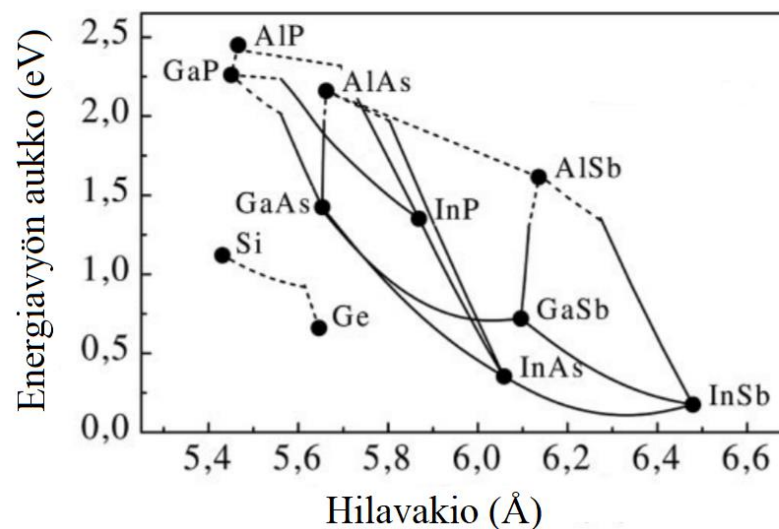
Moniliitosaurinkokennot tarjoavat mahdollisuuden huomattavasti tehokkaampaan auringonspektrin hyödyntämiseen ja täten korkeampien hyötysuhteiden saavuttamisen kuin yksiliitoskennoilla on mahdollista. Korkean hyötysuhteen III-V moniliitosaurinkokennon toiminta perustuu auringonspektrin jakamisen useampaan puolijohdekerrokseen, jossa erillisillä kerroksilla on eri suuruiset energiavyön aukot. Tällöin energeettisimmät fotonit saadaan absorboitumaan ensimmäisiin kerroksiin ja pienemmän energian fotonit läpäisevät päällimmäiset kerrokset ja absorboituvat alempiin kerroksiin. [10] Auringonvalon spektrin jakautuminen moniliitoskennon eri kerroksiin on havainnollistettu kuvassa 4.



Kuva 3. Havainnollistus auringonvalon energiaspektrin jakautumisesta moniliitosaurinkokennon eri kerroksiin. [11]

Yksiliitoskennossa haittapuolena on energian muuttuminen lämmöksi. Jos fotonin energia on suurempi kuin energiavyön aukko, virittynyt elektroni asettuu aluksi korkeammalle energiatasolle johtavuusvyöllä, josta se termalisoituu johtavuusvyön alimmalle energiatasolle menettäen energiaa lämpönä hilavärähtelyjä välittävälle fononeille [10].

Yleinen valmistusmenetelmä moniliitosrakenteelle on epitaksia, jossa puolijohdekerrokset kasvatetaan monoliittisesti toistensa päälle, jolloin ne ovat sarjaan kytketyt. Tällöin tärkeä rakenteellinen ominaisuus on eri puolijohdekerrosten hilavakioiden sovittaminen yhteen, jottei rakenteeseen syntyisi jännitteitä. [12] Esimerkiksi GaInP:sta, GaAs:sta ja Ge:sta rakentuvassa III-V kolmiliitosaurinkokennossa yhdisteiden hilavakiot voidaan sovittaa yhteen, kun $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$:ssa x :n arvo on noin 0,5 [13]. Alkuaineosuuksien muuttaminen vaikuttaa myös yhdisteiden energiavyön aukkojen suuruuksiin, mitä on havainnollistettu kuvassa 5.



Kuva 4. III-V puolijohdeiden energiavyön aukko hilavakion funktiona. Muokattu lähteestä [14].

Kuvassa 5 eri yhdisteet ovat yhdistetty viivoin, mikä kuvaa komposition muutosta. Yhdisteet, jotka asettuvat pystysuoralle viivalle voidaan sovittaa toisiinsa hilavakioiden suhteen. Toinen tärkeä huomio moniliitosrakenteessa on eri kerrosten virrantuotannon erot. Tällöin vähiten virtaa tuottava kerros rajoittaa muiden kerrosten tuotantoa. Tavoitteena on sovittaa eri kerrosten virrantuotot yhteen, joka on mahdollista säätämällä kerrosten energiavyön aukkoja sekä kerrosten paksuuksia. Virtasovitettu moniliitosrakenteen maksimoi myös aurinkokennon hyötysuhteen. [15]

III-V moniliitosaurinkokennot soveltuvat ominaisuuksiltaan keskitetyn auringonvalon sovelluksiin. Auringonvaloa keskittämällä intensiteetti aurinkokennossa voidaan jopa 1000-kertaistaa. Intensiteetin moninkertaistaminen kasvattaa virtaa lineaarisesti, kun taas jännite kasvaa eksponentiaalisesti, mikä kasvattaa hyötysuhdetta (kaava 5) [10]. Koska

aurinkonvalon keskittäminen kasvattaa virrantuottoa, asettaa se vaatimuksia aurinkokennon rakenteelle. Vaatimuksena ovat esimerkiksi huomattavasti paksummat metallikontaktit kuin yhden auringon sovelluksissa, jotta suuremmasta virrantuotosta aiheutuneet häviöt pystytään kompensoimaan.

2.2 Metallikontaktien ominaisuuksia

Aurinkokennon metallikontaktien suunnittelussa on erityisesti kiinnitettävä huomiota materiaalivalintoihin sekä metallikontaktien kuviointiin. Hyviä vaihtoehtoja metallikontakteihin käytetyille materiaaleille ovat esimerkiksi alumiini, kupari, hopea ja kulta. Näille metalleille yhteistä on matala resistiivisyys (ρ). Tämän takia metallikontakteja ei valmisteta pelkästään esimerkiksi nikkelistä, vaikka sitä muiden ominaisuuksiensa vuoksi hyödynnetään metallikontakteissa. Taulukossa 1 on esitetty eräiden metallikontakteissa hyödynnettävien metallien resistiivisyyksien arvoja.

Taulukko 1. Metallien resistiivisyyksien arvoja lämpötilassa 0 °C. [16]

Metalli	ρ (nΩm)
Alumiini	24,2
Kupari	15,4
Hopea	14,7
Kulta	20,5
Nikkeli	61,6

Materiaalivalinnoissa on tehtävä myös kompromisseja kustannussyistä. Erityisesti, jos tavoitteena on sarjatuotanto, on harkittava jalometallien käyttöä niiden korkean hinnan vuoksi. Toisaalta matalan resistiivisyyden omaavaa metallia tarvitaan vähemmän tehokkaamman virrankuljetuksen myötä. On myös huomioitava metallien käsittelyn käytännöllisyys. Esimerkiksi monet metallit muodostavat oksidikerroksen pinnalleen altistuesaan ilman hapelle. Lisäksi metallien reaktiivisuus on otettava huomioon, jotta metalli on yhteensopivaa esimerkiksi aurinkokennojen valmistusprosessien aikana käytettävien kemikaalien kanssa.

Hyvien johtavuusominaisuuksien lisäksi on huomioitava metallin ja puolijohteen rajapinta. On tärkeää, että virrankuljettajat voivat kulkea rajapinnan läpi ilman häviöitä. Tällöin on kyseessä ohminen kontakti, jossa puolijohteen ja metallin rajapinnalle ei muodostu virrankuljettajien etenemistä estävää potentiaalivallia. Mikrotasolla tämä tarkoittaa, että puolijohteen ja metallin fermienergiatasot kohtaavat rajapinnalla. Käytännössä tämä

tilanne voidaan saavuttaa kasvattamalla varaustenkuljettajien konsentraatiota lähellä rajapintaa [7]. Toinen vaatimus puolijohteen ja metallin rajapinnalla on hyvä adheesio, eli kahden pinnan välillä vallitseva attraktiivinen voima [17]. Hyvän adheesio-ominaisuutensa takia metallikontaktin alimmana kerroksena on yleensä ohut kerros spesifiä kontaktimetallia. Nikkelin on tutkittu [4, 18] sopivan sekä III-V- että piipohjaisten aurinkokennojen kontaktimetalliksi sen hyvien adheesio-ominaisuuksien ja sen puolijohteeseen muodostaman alhaisen kontaktiresistanssin vuoksi. Metallikontaktit ovat yleensä monikerrosrakenteita, joista esimerkkinä lähteessä [4] tutkittu nikkeli-kulta-kontaktirakenne (Ni/Au).

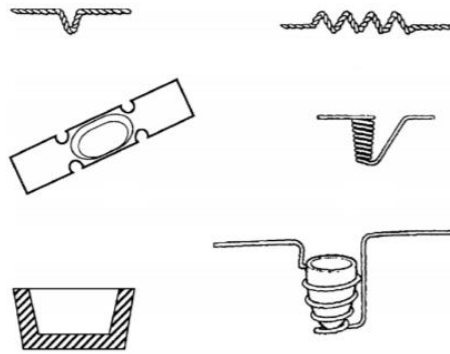
Materiaalivalintojen lisäksi on tärkeää huomioida metallikontaktien muoto erityisesti aurinkokennon etupinnalla. Etumetallikontaktien valmistuksessa pyritäänkin minimoimaan varjostettavan puolijohteen määrää, jotta aurinkokennon alalle osuvista fotoneista pääsisi mahdollisimman suuri osa puolijohteeseen. Toisin sanoen aurinkokennon aktiivinen ala halutaan maksimoida. Niinpä etumetallikontakti muodostuu tyypillisesti ohuista metallisormista, jotka yhdistyvät yhtenäisessä leveämmässä osassa, virtakiskossa. Sormien muotoilussa häviöiden minimoimiseksi on suositeltavampaa pyrkiä valmistamaan leveyttään korkeampia sormia, jolloin minimoidaan varjostus ja maksimoidaan virrankulku.

2.3 Metallikontaktien valmistusmenetelmät

Ohutkalvojen valmistukseen käytetään usein erilaisia fysikaalisia höyrystysprosesseja, eli PVD (engl. Physical Vapor Deposition) -menetelmiä. PVD-prosessit perustuvat kiinteän tai nestemäisen lähdemateriaalin höyrystämiseen ja lähdemateriaalin atomien tai molekyylien kulkeutumiseen ja kondensoitumiseen substraatille. Nämä menetelmät tapahtuvat usein alhaisissa paineissa tai tyhjiössä. Tyhjiön käyttöä perustellaan sillä, että kaasumaisessa faasissa olevien atomien tai molekyylien vapaamatka on keskimäärin pidempi kuin välimatka lähteestä substraatille. Vapaamatkalla tarkoitetaan kaasumaisessa faasissa olevien atomien keskimääräistä matkaa, jonka ne kulkevat törmäysten välillä. Hyvin korkealaatuisten ohutkalvojen valmistus tapahtuu vähintään 10^{-7} Torr paineessa, jotta epäpuhtauksien määrä kalvon rakenteessa saadaan minimoitua. Tyypillisesti PVD-menetelmällä valmistettujen ohutkalvojen paksuus on muutamasta atomikerroksesta korkeintaan 1 μm :iin. [5, 19]

Aurinkokennojen metallikontaktien valmistuksessa pyritään korkeaan laatuun ja vähäiseen epäpuhtauksien määrään, joten monet PVD-menetelmät sopivat myös niiden valmistamiseen. Käytettyjä menetelmiä ovat muun muassa elektronisuihkuhöyrystäminen ja resistiivinen höyrystäminen. Elektronisuihkuhöyrystäminen ja resistiivinen höyrystäminen perustuvat lähdemateriaalin kuumentamiseen ja höyrystymiseen. Höyrystämisen paine on lämpötilan funktio, jolloin kuumentamalla materiaalilähdettä saavutetaan haluttu höyrystymisnopeus. Materiaalin liian nopea tai hidaskuumentuminen johtaa epätoivottuihin reaktioihin ja törmäyksiin höyrystyneiden atomeiden välillä ja täten epätasalaatuisen lopputulokseen. Molemmat höyrystämismenetelmät vaativat tyhjiön käyttöä, jotta kaasumaisten atomien kulkeutuminen substraatille tapahtuisi mahdollisimman suoraviivaisesti

ilman atomien keskinäistä vuorovaikutusta (törmäyksiä). Elektronisuihkuhöyrystämisessä elektroneja kiihdytetään korkeassa jännitteessä (10-20 kV) ja elektronisuihku ohjataan ja kohdistetaan sähkökentän tai magneettikentän avulla höyrystettävään lähdemateriaaliin. Sitä vastoin resistiivisessä höyrystyksessä lähdemateriaali on kontaktissa komponenttiin, jota kuumennetaan virran avulla. Kuumentaminen tapahtuu yleensä matalan jännitteen ($< 10 \text{ V}$), mutta hyvin korkean virran ($> 100 \text{ A}$) avulla. [5, 20] Tyypillisesti käytettyjä resistiivisiä komponentteja on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Esimerkkejä resistiivisesti kuumennettavista komponenteista. Muokattu lähteestä [5].

Resistiivisesti kuumennettavat komponentit valmistetaan yleensä esimerkiksi volframista, tantaalista tai molybdeenista. Näille materiaaleille on yhteistä hyvin korkeat sulamispisteet, mikä vaaditaan, jottei komponentti vahingoitu sitä kuumennettaessa tai sekoitu lähdemateriaalin kanssa. [20]

Höyrystämisen prosessin aikana on tärkeää pystyä kontrolloimaan ja monitoroimaan prosessiin liittyviä parametreja, kuten höyrystysnopeutta, höyrystetyn kerroksen paksuutta sekä höyrystyskammion painetta. Edellä mainittujen parametrien vaihtelut höyrystyksen aikana voivat merkittävästi vaikuttaa valmistetun kerroksen laatuun. Höyrystysnopeuden ja kerroksen paksuuden monitorointi tapahtuu tyypillisesti erityisen kvartsikiteen avulla. Jännitteen kytkeminen kiteeseen saa sen värähtelemään tietyllä taajuudella (resonanssitaajuus), joka muuttuu, kun kiteen massa muuttuu. Kalibroinnilla resonanssitaajuuden muutoksesta voidaan tällöin mitata höyrystetyn materiaalin määrä. Lisäksi laitteessa voi olla fyysinen suljin, jolla voidaan estää materiaalin kulkeutuminen näytteelle esimerkiksi, kun halutaan valmistaa paksuudeltaan hyvin tarkkoja kerroksia. [5]

Vaihtoehtoisia menetelmiä höyrystämisen prosesseille ovat esimerkiksi sputterointi ja sähkökemiallinen saostaminen. Sputterointi perustuu lähdemateriaalin pommittamiseen energettisillä partikkeleilla, mikä irrottaa lähteen pinnalta atomeja, jotka kulkeutuvat substraatille. Energeettiset partikkelit ovat usein kaasumaisessa faasissa olevia ioneja, jolloin niitä voidaan kiihdyttää sähkökentässä. Toisin kuin höyrystämisen prosessit, sputterointi ei välttämättä vaadi yhtä alhaista painetta. Lisäksi sputterointi ei vaadi yhtä korkeita

lämpötiloja kuin resistiivinen tai elektronisuihkuhöyrystäminen. Sputteroinnin haittapuolena on kuitenkin huono hyötysuhde: energieettisten ionien kulutus suhteessa lähdemateriaalin pinnalta irtoavien atomien määrään. Lisäksi irronneiden atomien energiavuo ei ole isotrooppinen, mikä voi johtaa epätasalaatuihin lopputulokseen. [21] Sähkökemiallinen saostaminen perustuu metalli-ionien saostamiseen elektrolyyttiliuoksesta substraatille. Substraatti ja vastaelektrodi ovat kytketty ulkoiseen jännitelähteeseen, jolloin ne muodostavat anodin ja katodin. Elektrolyyttiliuoksen metalli-ionit pelkistyvät substraatille, kun ne vastaanottavat elektroneja. [22] Eräs menetelmän eduista on matalammat kustannukset verrattuna tyhjiötä vaativiin höyrystämisprosesseihin. Lisäksi materiaalin kulutus on huomattavasti tehokkaampaa: erään tutkimuksen [23] mukaan 2 µm paksujen kultakontaktien valmistamiseen tarvitaan vain 0,15 mg metallia, kun taas höyrystäminen vaatii jopa 36 mg.

2.4 Hopea aurinkokennojen metallikontakteissa

Kaupallisissa piikennoissa hopea on yleinen kontaktimetalli. Tyypillisesti kontaktien valmistamiseen käytetään tekniikkaa, jossa metallia sisältävä pasta painetaan ohuen verkon läpi aurinkokennon pintaan (engl. screen-printing) [24]. Esimerkiksi hopeapasta on seos, joka voi sisältää muun muassa lasipartikkeleja, orgaanisia yhdisteitä sekä metallien oksideja. Sähköinen kontakti puolijohteeseen saadaan kuumentamalla metallikontakteja. [25] Tekniikka sopii kaupalliseen tuotantoon sen kustannustehokkuuden ja yksinkertaisuuden vuoksi, mutta metallisormien korkeuden suhde leveyteen on pieni, jolloin kontaktien aiheuttama varjostus pienentää aurinkokennon hyötysuhdetta. Kontaktien valmistaminen esimerkiksi sähkökemiallisesti saostamalla tuottaa erinomaisen hyötysuhteen, mutta menetelmä on huomattavasti kalliimpi. [26]

3. KOKEELLINEN OSA

Tämän kandidaatintyön kokeellisen osuuden tavoitteena oli tutkia, kuinka hopean resistiivinen höyrystäminen sopii aurinkokennojen metallikontaktien valmistukseen. Ensin tutkittiin resistiiviseen höyrystämiseen liittyviä parametreja. Resistiiivisellä höyrystimellä (Instrumentti Mattila) höyrystetystä hopeasta tutkittiin pinnanmorphologia sekä adheesio puolijohteeseen. Testihöyrystysten perusteella menetelmä yhdistettiin ORC:n korkean hyötysuhteen III-V moniliitosaurinkokennojen valmistusprosessiin. Lopuksi aurinkokennojen sähköinen toiminta selvitettiin IV-mittauksella.

3.1 Höyrystysparametrien vaikutus adheesioon ja pinnanlaatuun

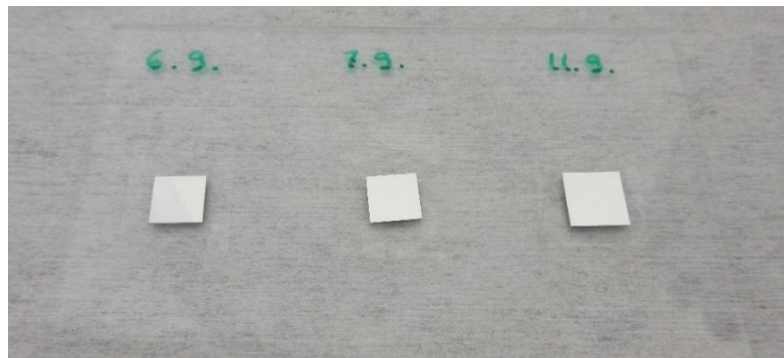
Hopean resistiivisen höyrystämisen höyrystysnopeuden vaikutusta adheesioon sekä pinnanlaatuun tutkittiin höyrystämällä hopeaa kolmella eri höyrystysvirran arvoilla. Testihöyrystykset tehtiin piinäyhteille. Näytteille höyrystettiin ennen hopeaa Ni/Au-rakenne (10/20 nm) elektronisuihkuhöyrystimellä (Instrumentti Mattila), jotta kontaktirakenne vastaisi myöhemmin valmistettavien aurinkokennojen kontaktirakennetta. Adheesio tutkittiin teippitestillä ja pinnanmorphologia pyyhkäisyelektroni- (engl. Scanning Electron Microscope, SEM, Carl Zeiss) ja atomivoimamikroskoopilla (engl. Atomic Force Microscope, AFM, Veeco Instruments Inc.). Höyrystämisen aikana pyrittiin pitämään höyrystysnopeus vakiona, jotta tuloksena olisi mahdollisimman tasalaatuinen kerros. Ongelmana oli kuitenkin, ettei höyrystyksen monitoroimiseen käytettävää kidettä saatu kalibroitua hopealle, joten todellista höyrystysnopeutta arvioitiin höyrystetyn kerroksen paksuuden mittaamisella ja kuluneen ajan perusteella. Höyrystetyn hopeakerroksen paksuus määritettiin optisella profiometrillä (Veeco Instruments Inc.). Taulukossa 2 on esitetty parametrit kolmesta eri testihöyrystyksestä: virta, hopeakerroksen paksuus ja höyrystysnopeus.

Taulukko 2. Hopean testihöyrystysten parametrit.

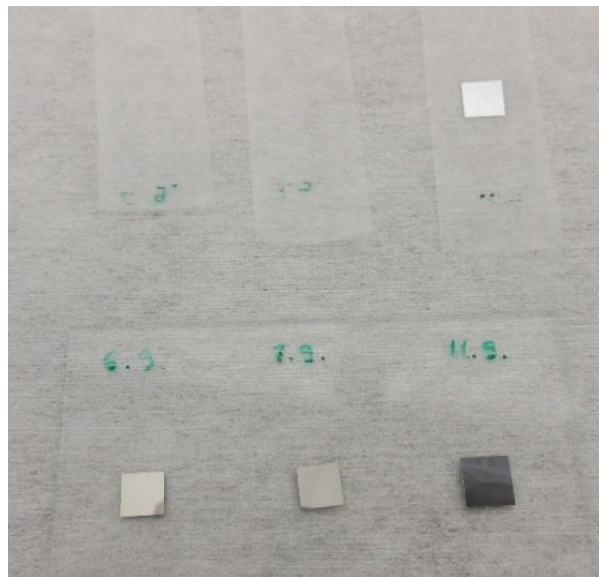
	Virta (A)	Paksuus (μm)	Höyrystysnopeus (nm/s)
Näyte 1	257	1,20	3,34
Näyte 2	239	1,12	2,33
Näyte 3	226	1,07	1,78

Höyrystysparametreista erityisenä huomiona on höyrystysnopeus, joka on merkittävästi korkeampi kuin elektronisuihkuhöyrystyksessä. Esimerkiksi ORC:lla elektronisuihkuhöyrystimen höyrystysnopeudet ovat tyypillisesti alle 0,2 nm/s. Tämä on resistiivisen höyrystämisen yksi tärkeimmistä eduista verrattuna elektronisuihkuhöyrystämiseen.

Höyrystysnopeuden vaikutusta hopean adheesioon tutkittiin Scotch-teippitestillä. Tähän ei käytetty testausstandardeja, sillä tarkoituksena oli saada karkea käsitys, millainen adheesio höyrystetyllä hopealla on puolijohteeseen ja vaikuttaako siihen höyrystysnopeus. Kuvassa 6 on esitetty adheesiotesteihin käytetty testijärjestely, jossa testinäytteet kiinnitettiin kaksipuoleisella teipillä lasialustaan. Näytteiden päivämäärät vastaavat taulukon 2 näytteitä 1–3 vasemmalta oikealle. Kuvassa 7 on esitetty näytteet adheesiotestien jälkeen.



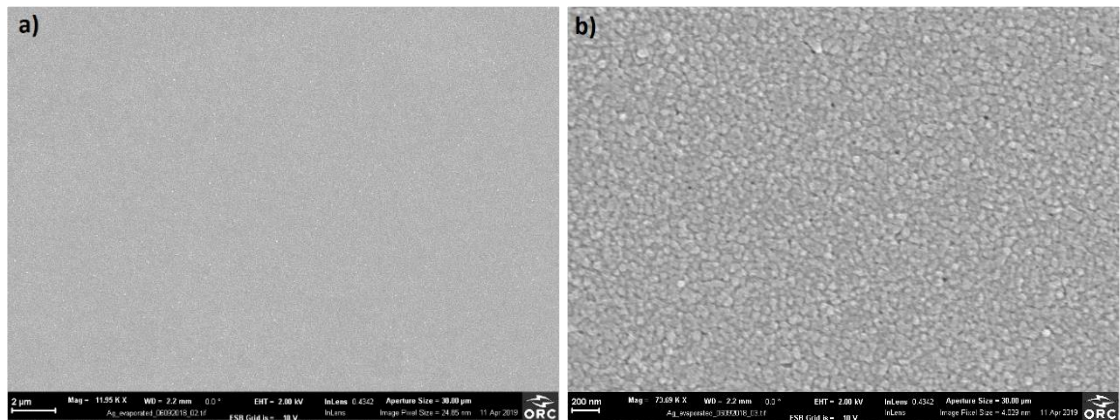
Kuva 6. Adheesiotestien testijärjestely.



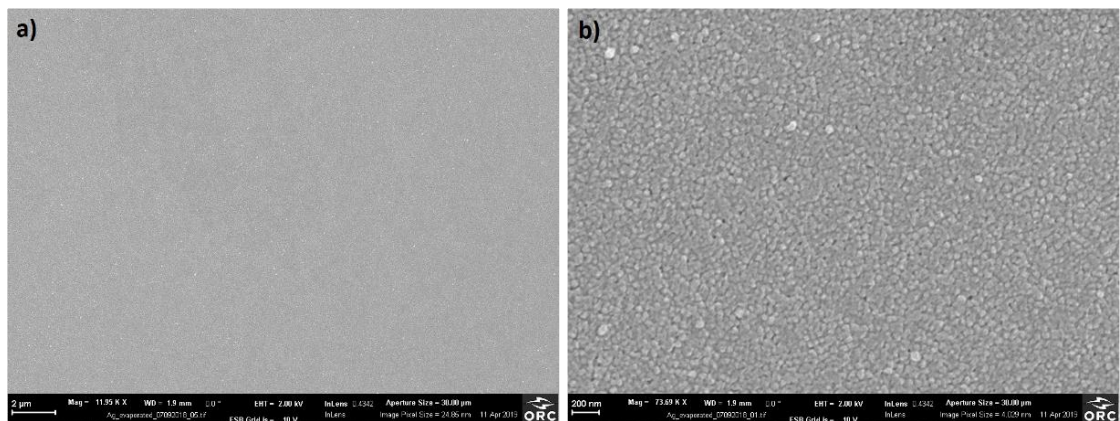
Kuva 7. Adheesiotestien tulokset.

Adheesiotestien perusteella kaksi suurinta höyrystysnopeutta tuottivat hyvän adheesioon. Sen sijaan matalimman höyrystysnopeuden näytteellä hopeakerros irtosi lähes kokonaan. Tämä oli tärkeä testitulos aurinkokennojen metallikontaktien valmistamisen kannalta,

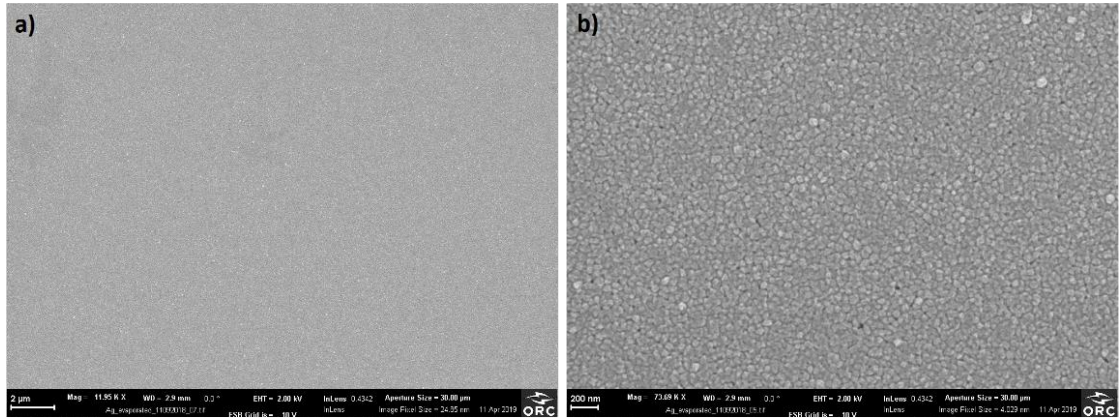
jotta höyrystysparametrit osattaisiin valita oikein. Höyrystettyjen hopeakerrosten pinnanmorfologiaa tutkittiin SEM- ja AFM-kuvauksella. Kuvissa 8-10 on esitetty SEM-kuvat taulukon 2 näytteistä 1–3.



Kuva 8. SEM-kuvat suurimmalla nopeudella höyrystetystä hopeanäytteestä kahdella eri suurennoksella a) ja b).



Kuva 9. SEM-kuvat keskimmaisella nopeudella höyrystetystä hopeanäytteestä kahdella eri suurennoksella a) ja b).



Kuva 10. SEM-kuvat alhaisimmalla nopeudella höyrystetystä hopeanäytteestä kahdella eri suurennoksella a) ja b).

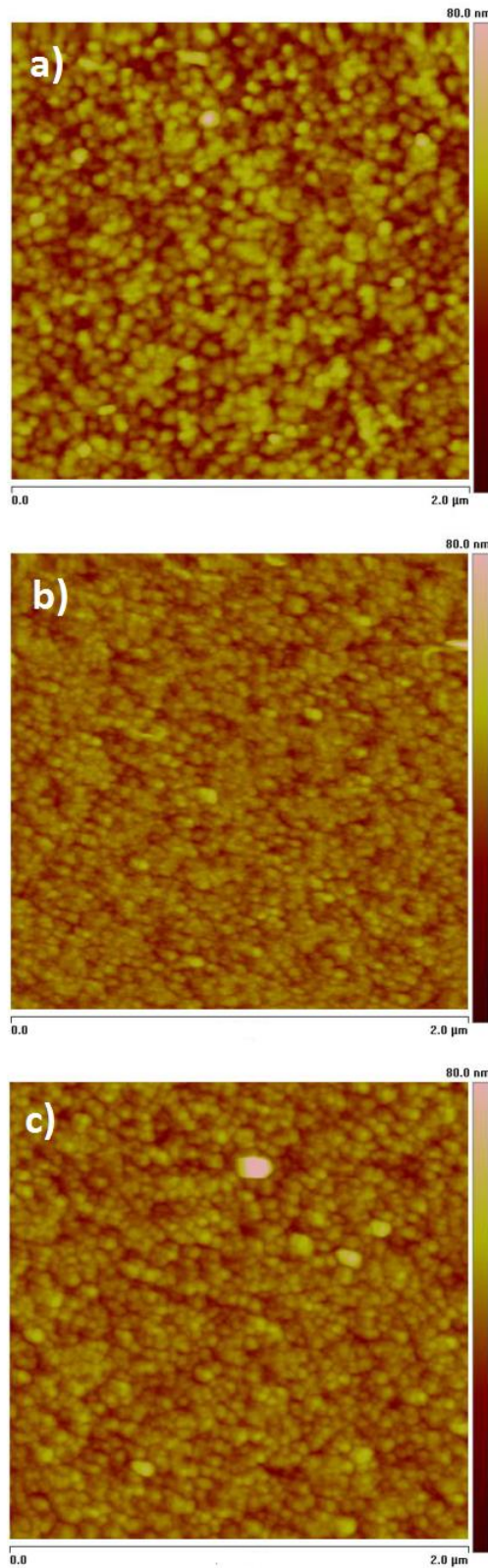
Vertailemalla kuvia 8-10 voidaan todeta resistiivisen höyrystyksen tuottavan hyvin tasa-laatuisen pinnan. Kuvissa 8b), 9b) ja 10b) pinnankarheus voidaan havaita, mutta toisaalta kuvien mittasuhte huomioiden pinta näyttäisi muodostuvan pienistä ja tasalaatuisten kokoisista rakeista. SEM-kuvauksella esimerkiksi näytteen 2 raekooksi määriteltiin noin 36-51 nm.

AFM-mittauksella voidaan tutkia vielä tarkemmin näytteiden pinnankarheus. Menetelmällä on mahdollista selvittää näytteen pinnalla esiintyviä korkeuseroja ja luoda niistä korkeusprofiili. Esimerkiksi tässä työssä höyrystetyistä hopeanäytteistä tutkittiin kooltaan $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ pinta-alaa sekä rajattua pinta-alaa, jossa ei esiintynyt poikkeuksellisia epätasaisuuksia. Taulukossa 3 on esitetty AFM-mittausten tulokset taulukon 2 parametreilla höyrystetyistä hopeanäytteistä. Parametri R_{rms} kuvaa korkeuserojen neliöllistä keskiarvoa (engl. root mean square, rms), R_{avg} kuvaa korkeuserojen keskiarvoa ja R_{max} suurinta korkeuseroa mitatulta pinta-alalta.

Taulukko 3. Tulokset AFM-mittauksista.

	Mittausala (μm^2)	R_{rms} (nm)	R_{avg} (nm)	R_{max} (nm)
Näyte 1	2x2	7,1	5,7	95,8
	rajattu	6,9	5,7	50,2
Näyte 2	2x2	4,3	3,4	65,2
	rajattu	4,0	3,3	30,7
Näyte 3	2x2	5,2	3,9	81,2
	rajattu	4,4	3,6	29,0

Taulukon 3 tuloksista nähdään, että tasalaatuisin pinta vaikuttaisi olevan näytteellä 2, jonka höyrystysnopeus on kahden muun näytteen väliltä. Korkeimmalla nopeudella höyrystetyn näytteen 1 pinnanlaatu poikkeaa alhaisemmilla nopeuksilla höyrystetyistä näytteistä. Lähteessä [27] on tutkittu höyrystetyn hopea-ohutkalvon pinnankarheutta AFM-kuvauksella. Tutkimuksessa kasvatettiin noin 10 nm paksu hopeakerros SiO_2/Si -rakenteen päälle. Pinnankarheuden neliölliseksi keskiarvoksi mitattiin noin 6-8 nm, mikä on samaa kokoluokkaa kuin tässä työssä mitatut arvot. Kuvassa 11 on esitetty AFM-mittauksista saadut korkeusprofiilit näytteille 1–3. Värin muutoksella havainnollistetaan korkeuseroja välillä 0–80 nm.



Kuva 11. Hopeapinnan korkeusprofiilit AFM-mittauksista a) näytteelle 1, b) näytteelle 2 ja c) näytteelle 3.

Vertailemalla kuvan 11 korkeusprofiileja, nähdään, että näytteen 2 pinta vaikuttaisi tasa-
laatuisimmalta. Sen sijaan suurin höyrystysnopeus tuottaa suurimman pinnankarheuden.

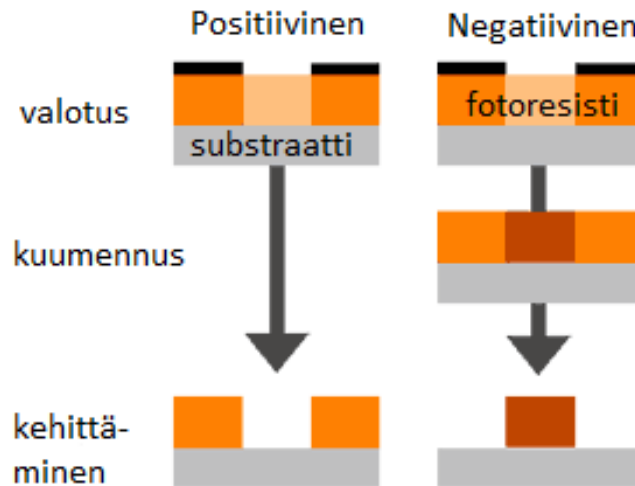
Kun verrataan SEM- ja AFM-kuvausten tuloksia, huomataan, että SEM-kuvissa pinnanlaaduissa ei havaita merkittäviä eroja näytteiden välillä, mutta AFM-kuvauksen tuloksista erot ovat havaittavissa. Täten AFM-tulokset ovat merkittäviä aurinkokennoproessin kannalta, sillä tavoitteena on mahdollisimman korkealaatuiset metallikontaktit.

3.2 Aurinkokennon etumetallikontaktien valmistus ja karakterisointi

Etumetallikontaktien valmistuksessa on kolme päävaihetta: metallikontaktien kuviointi näytteen pintaan fotolitografia–menetelmällä, kontaktirakenteen höyrystäminen sekä kontaktien viimeistely lift-off–menetelmällä. Tässä työssä tutkittiin etumetallikontakteja, joiden rakenteet olivat Ni/Au/Ag ja Ni/Au/Ag/Au. Ohut kerros nikkeliä (10 nm) höyrystettiin elektronisuihkuhöyrystimellä kontaktimetalliksi ja sen päälle ohut kerros kultaa (100 nm) estämään nikkelin oksidoituminen, sillä metallit altistuivat huoneilmalle ennen hopean resistiivistä höyrystämistä. Toiseen kontaktirakenteeseen höyrystettiin lisäksi ohut kerros kultaa (50 nm) hopean päälle estämään oksidikerroksen muodostuminen sekä vähentämään hopeapinnan reaktiivisuutta myöhempien prosessointivaiheiden aikana. Resisttiivisesti höyrystetyn hopeakerroksen paksuudeksi määritettiin noin 1,7 μm .

3.2.1 Fotolitografia

ORC:lla III-V moniliitosaurinkokennojen prosessointi perustuu fotolitografia–menetelmään. Fotolitografian periaatteena on näytteen pinnan kuviointi tai esimerkiksi suojaaminen ultraviolettisäteilylle herkän polymeerin, eli fotoresistin avulla. Fotoresistin valottaminen muuttaa sen kemiallisia ominaisuuksia. Riippuen onko fotoresisti positiivista tai negatiivista, se joko muuttuu valottuessaan liukoiseksi kehitteeseen tai polymerisoituu muuttuen liukenemattomaksi kehitteeseen. [28] Kuvassa 12 on esitetty fotolitografian periaate.



Kuva 12. Positiivisen ja negatiivisen fotoresistin fotolitografia. Muokattu lähteestä [28].

Kuva 12 sisältää fotolitografian pääperiaatteet: fotoresistin valottaminen maskin läpi, tarvittaessa valotetun näytteen kuumennus sekä fotoresistin kehittäminen, eli liukoiseksi muuttuneen osuuden poistaminen. Kun tarkoituksena on valmistaa tietty metallointikuvio näytteen pintaan, valmistetaan sitä varten erityinen maski. Maskilla määritetään, mikä osuus fotoresististä valottuu. Metallikontaktien valmistuksessa fotoresistillä kuvioidun näytteen päälle höyrystetään haluttu kerros metallia, jolloin osa höyrystyy fotoresistissä oleviin avauksiin ja osa fotoresistin päälle. Lopuksi fotoresisti liuotetaan kemiallisesti, jolloin sen päälle höyrystynyt metalli irtoaa, mitä kutsutaan lift-off –menetelmäksi. Lift-off-vaiheen jälkeen näytteen pinnassa on valmis metallikuvio. Kuvassa 13 on esitetty tässä työssä valmistettu etumetallikontakti.

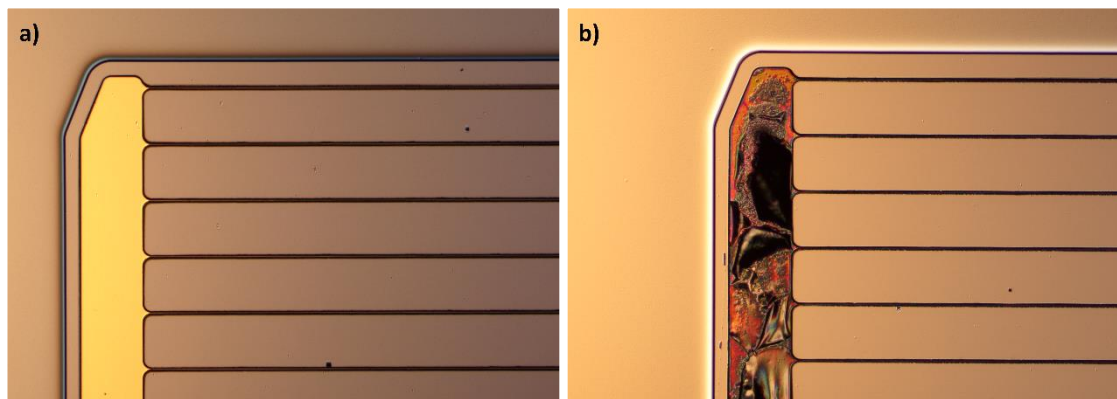


Kuva 13. Aurinkokennon Ni/Au/Ag-etumetallikontakti lift-off-vaiheen jälkeen.

Kuvasta 13 nähdään hyvin metallikontaktien muotoilun päätavoite: hyvin ohuet, säännöllisin välein sijaitsevat metallisormet keräävät tasaisesti aurinkokennossa syntyneen virran ja kuljettavat sen virrankeräimelle.

3.2.2 Optinen mikroskopia ja SEM

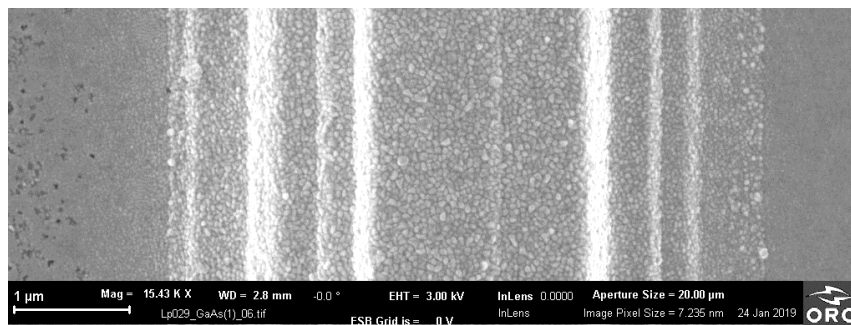
Aurinkokennojen valmistuksen aikana on tärkeä tehdä havaintoja eri prosessivaiheiden aikana. Useimmiten käytetään optista mikroskooppia (Nikon) sekä SEM-kuvausta. Aurinkokennojen prosessoinnin aikana haasteita tuotti hopean reaktiivisuus kontaktirakenteessa Ni/Au/Ag. Monien tyypillisesti käytettyjen liuottimien havaittiin vahingoittavan hopearakennetta, joten näytteiden puhdistamiseen sopivan kemikaalin löytäminen oli haastavaa. Tämän takia Ni/Au/Ag/Au-kontaktirakenne osoittautui käytännöllisemmäksi suojaavan kultakerroksen ansiosta. Kemiallisen puhdistuksen jälkeen näytteille kokeiltiin happiplasmapuhdistamista, sillä fotoresistin poisto liuottimilla jätti näytteen pinnalle fotoresistijäämiä. Kuvassa 14 on esitetty optisella mikroskoopilla otetut kuvat molemmista metallikontaktirakenteista happiplasmapuhdistamisen jälkeen.



Kuva 14. Aurinkokennonäytteet happiplasmapuhdistamisen jälkeen etumetallikontaktirakenteella a) Ni/Au/Ag/Au ja b) Ni/Au/Ag.

Kuvasta 14 nähdään, kuinka ohuen kultakerroksen lisääminen kontaktirakenteen päälle vaikuttaa merkittävästi metallikontaktin reaktiivisuuteen: happiplasma aiheuttaa selkeästi näkyviä vaurioita kontaktirakenteeseen ilman kultakerrosta. Aurinkokennojen, joissa oli Ni/Au/Ag-kontaktirakenne, prosessointia ei jatkettu happiplasmapuhdistamisen jälkeen.

Adheesiota tutkittiin myös aurinkokennojen valmistuksen aikana testihöyrystyksen näytteille tehtyjen testien lisäksi. Adheesiota tutkittiin Scotch-teippitestillä. Adheesiotesti osoitti kontaktirakenteen ja puolijohteen adheesion erinomaiseksi, sillä metallisormia ei irronnut. Lopuksi metallikontaktien rakenne ja mitat tutkittiin tarkemmin SEM-kuvauksella. Kuvassa 15 on esitetty SEM-kuva metallisormesta.



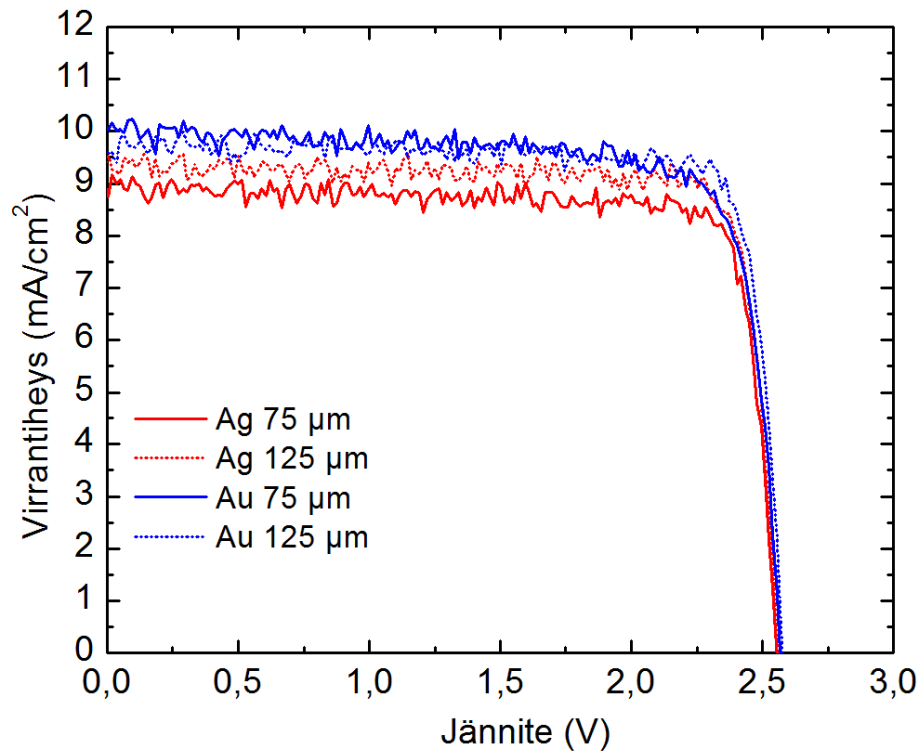
Kuva 15. SEM-kuva etumetallikontaktin sormesta.

Kuvasta 15 nähdään, että metallisormi on hyvin tasalaatuinen siitä huolimatta, että sen höyrystämiseen on käytetty sekä elektronisuihkuhöyrystämistä että resistiivistä höyrystämistä. Lisäksi havaitaan, että metallisormi on kokonaisleveydeltään noin $7\ \mu\text{m}$, kun käytetyssä metallointimaskissa sormen leveydeksi on määriteltä $2\ \mu\text{m}$. Tämä etumetallikontaktin leviäminen aiheuttaa suuremman varjostuksen aurinkokennon pinnalle. Leviämisen todennäköisenä syynä pidettiin fotoresistin altistumista liialliselle kuumuudelle resistiivisessä höyrystimessä.

Aurinkokennonäytteet viimeisteltiin eristämällä aurinkokennojen sähköiset navat toisistaan, mikä tehtiin induktiivisella plasmaetsauksella. Lisäksi näytteiden päälle höyrystettiin heijastuksenestopinnoite. Lopuksi samalla näytepalalla olevat aurinkokennot pilkottiin erilleen ja liitettiin alustoille. Aurinkokennoja valmistettiin eri metallisormien tiheyksillä, jotta metallisormien tiheyden vaikutusta virrantuottoon voitiin tutkia. Sormien tiheydet, eli etäisyydet toisistaan olivat $75\ \mu\text{m}$, $80\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$ ja $125\ \mu\text{m}$.

3.2.3 IV-mittaus

Valmiit aurinkokennot IV-mitattiin OAI:n valmistamalla TriSOL aurinkosimulaattorilla yhden auringon olosuhteissa. Mittauksen periaatteena on simuloida maanpäällisiä valaistusolosuhteita (AM1.5D , $1000\ \text{W/m}^2$). Simulaattorilla valaistetaan aurinkokennoa samalla, kun sen tuottama virta mitataan tietyllä jännitevälillä. Hopeakontaktien vertailukohtaksi valittiin kultakontaktit sisältävät aurinkokennot, jotka oli valmistettu samanlaisella prosessilla. Kuvassa 16 on esitetty IV-kuvaajat sekä tässä työssä valmistetuista hopeakontaktisista aurinkokennoista että kultakontaktisista aurinkokennoista. Kuvassa 16 esitetyt kuvaajat ovat kolmen rinnakkaisen mittauksen tuloksista lasketut keskiarvokuvaajat.



Kuva 16. Virrantiheys jännitteen funktiona aurinkokennojen IV-mittauksesta.

Kuvassa 16 on esitetty virrantiheys virran sijaan, joka saadaan jakamalla aurinkokennon tuottama virta sen pinta-alalla. Kuvaajista nähdään, sormien tiheys vaikuttaa aurinkokennon virrantuottoon: tiheimmät sormet laskevat hopeakontaktisten aurinkokennojen virrantuottoa. Lisäksi hopeakontaktisilla aurinkokennoilla oikosulkuvirrantiheys (J_{sc}), eli piste, jossa käyrä leikkaa y-akselin, on hieman alempi kuin kultakontaktisilla aurinkokennoilla. Tämän voidaan päätellä johtuvan hopeakontaktien valmistusprosessin aikana havaitusta kontaktien leviämisestä (kuva 15), mikä lisää niiden varjostusta. Tätä levenemistä ei kultakontakteilla havaittu. IV-riippuvuuden lisäksi mittauksesta tarkasteltiin parametreja FF ja η . Mittaustulokset hopea- ja kultakontaktisille aurinkokennoille kaikilla sormien tiheyksillä on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Tulokset aurinkokennojen IV-mittauksesta.

Sormien etäisyys (μm)	J_{SC} (mA/cm^2)		V_{OC} (V)		FF (%)		η (%)	
	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
75 μm	8.9	10.0	2.553	2.567	83.9	78.4	19.1	20.2
80 μm (1)	9.0	9.8	2.558	2.577	84.5	84.3	19.5	21.2
80 μm (2)	9.1	9.7	2.551	2.572	83.6	83.8	19.5	20.9
100 μm	9.2	9.5	2.552	2.573	84.3	81.9	19.7	20.0
125 μm	9.3	9.8	2.557	2.576	84.4	84.8	20.2	21.3

Taulukossa 4 esitetyt tulokset ovat keskiarvoja kolmesta rinnakkaisesta mittauksesta yksittäiselle aurinkokennolle. Tuloksista havaitaan, että hopeakontaktiset aurinkokennot ovat hyvin tasalaatuisia eikä merkittäviä poikkeamia tuloksissa ole. Kun niitä verrataan kultakontakteihin, havaitaan arvojen olevan yleisesti hieman alhaisempia parametrien J_{SC} , V_{OC} ja η osalta, mikä todennäköisesti johtuu suuremmasta sormien peittoalasta, jonka seurauksena valon intensiteetti aurinkokennossa on pienempi. Sen sijaan parametrin FF arvot ovat hyvin tasalaatuisia ja osassa komponentteja korkeampia kuin kultakontakteilla. Kuvan 16 ja taulukon 4 tulokset vahvistavat johtopäätöksen siitä, että hopeakontaktien resistiivinen höyrystäminen osana aurinkokennojen valmistusprosessia on onnistunut erinomaisesti.

4. YHTEENVETO

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin aurinkokennojen resistiivisesti höyrytettyjä hopeakontakteja. Työ toteutettiin osana ORC:n korkean hyötysuhteen III-V moniliitosaurinkokennojen tutkimusta. Kokeellisessa osuudessa testattiin hopean resistiivistä höyrytämistä ensin piinäynteille, minkä jälkeen menetelmä yhdistettiin osaksi aurinkokennojen valmistusprosessia. Testihöyrytysten näytteistä tutkittiin höyrytysparametrien, erityisesti höyrytysnopeuden, vaikutusta adheesioon ja pinnanmorfologiaan. Hyvän adheesion tuotti kaksi suurinta höyrytysnopeutta. Toisaalta korkein höyrytysnopeus tuotti alhaisempia nopeuksia hieman karheamman pinnanlaadun. Näiden havaintojen perusteella pystyttiin arvioimaan sopivat parametrit hopeakontaktien höyrytämiseen aurinkokennojen valmistusprosessissa.

Tässä työssä tutkittiin kahta eri metallikontaktirakennetta: Ni/Au/Ag ja Ni/Au/Ag/Au. Tärkeä havainto oli päällimmäisen ohuen kultakerroksen tarpeellisuus. Kontaktirakenne ilman kultaa oli altis reagoimaan valmistusprosessissa käytettyjen kemikaalien kanssa. Hopeakontakteilla valmistetut aurinkokennot tuottivat IV-mittauksissa lähes yhtä paljon virtaa kuin kultakontakteilla. Alhaisemmat tulokset johtuivat todennäköisesti hopeakontaktien aiheuttamasta suuremmasta varjostuksesta, joka havaittiin SEM-kuvista. Mittaus tulosten perusteella voitiin kuitenkin todeta hopeakontaktien valmistuksen onnistuneen erinomaisesti. Lisäksi menetelmä oli suoraviivaista yhdistää osaksi aurinkokennojen valmistusprosessia.

Resistiivistä höyrytämistä osana aurinkokennojen valmistusta on mahdollista jatkaa eri metallien, kuten kullin ja alumiinin osalta. Lisäksi menetelmällä valmistettuja metallikontakteja voidaan karakterisoida tarkemmin esimerkiksi höyrytettyjen metallien johtavuuksien tutkimisella sekä puolijohteen ja metallikontaktin rajapinnan kontaktiresistanssin mittauksella.

LÄHTEET

- [1] I. Rey-Stolle, J.M. Olson and C. Algora, Concentrator Multijunction Solar Cells, Handbook of Concentrator Photovoltaic Technology, C. Algora, I. Rey-Stolle, John Wiley & Sons, 2016, pp. 59–136.
- [2] D.J. Friedman, Progress and challenges for next-generation high-efficiency multijunction solar cells, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 14, 2010, pp. 131–138.
- [3] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita and A. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 53), Prog Photovolt Res Appl, vol. 27, 2019, pp. 3–12, Saatavilla: <https://doi.org/10.1002/pip.3102>.
- [4] J.S. Ward, A. Duda, D.J. Friedman, J. Geisz, W. McMahon and M. Young, High aspect ratio electrodeposited Ni/Au contacts for GaAs-based III–V concentrator solar cells, Prog. Photovolt: Res. Appl., vol. 23, 2015, pp. 646–653, Saatavilla: <https://doi.org/10.1002/pip.2490>.
- [5] D.M. Mattox, Chapter 6 - Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition), D.M. Mattox, William Andrew Publishing, 2010, pp. 195–235.
- [6] J.L. Gray, The Physics of the Solar Cell, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, A. Luque and S. Hegedus, John Wiley & Sons, 2010, pp. 82–129.
- [7] B.G. Streetman, Solid-State Electronic Devices, Prentice-Hall, 1995, pp. 168–193.
- [8] R. Isoaho, Spectral and temperature dynamics of high-efficiency dilute nitride multijunction solar cells, Master's thesis, Tampere University of Technology, 2016, pp 21–24.
- [9] Solar Cell Parameters, PVEducation, [Viitattu 5.3.2019], Saatavilla: <https://www.pveducation.org/>.
- [10] D.J. Friedman, J.M. Olson and S. Kurtz, High-Efficiency III–V Multijunction Solar Cells, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, A. Luque and S. Hegedus, John Wiley & Sons, 2010, pp. 314–334.
- [11] Ville Polojärvi, Suomessa kehitetään maailmanlaajuisesti huippuluokan moniliitosaurinkokennoja, Sähköala, 2017.

- [12] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon and N. Karam, III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, 2009, pp. 174–192, Saatavilla: <http://dx.doi.org/10.1039/B809257E>.
- [13] A. Aho, *Dilute Nitride Multijunction Solar Cells Grown by Molecular Beam Epitaxy*, Tampere University of Technology, Vol. 1343, 2015, pp. 12–14.
- [14] A.W. Bett, F. Dimroth, G. Stollwerck and O.V. Sulima, III-V compounds for solar cell applications, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 69, 1999, pp. 119–129, Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s003390050983>.
- [15] O.Z. Sharaf and M.F. Orhan, Concentrated photovoltaic thermal (CPVT) solar collector systems: Part I – Fundamentals, design considerations and current technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, 2015, pp. 1500–1565, Saatavilla: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115004955>.
- [16] S. Kasap and P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Cham: Springer Verlag, 2017, pp. 24.
- [17] T. Atkins and M. Escudier, *Adhesion, A Dictionary of Mechanical Engineering*, Oxford University Press, 2013, [Viitattu 2.4.2019], Saatavilla: <http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780199587438.001.0001/acref-9780199587438-e-72>.
- [18] A. ur Rehman, S.H. Lee, M.F. Bhopal and S.H. Lee, Ni/Cu/Ag plated contacts: A study of resistivity and contact adhesion for crystalline-Si solar cells, *Electronic Materials Letters*, vol. 12, 2016, pp. 439–444, Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s13391-016-4003-2>.
- [19] D.M. Mattox, Chapter 1 - Introduction, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, D.M. Mattox, William Andrew Publishing, 2010, pp. 1–24.
- [20] H. Frey and H.R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer, 2015, pp. 13–71.
- [21] D.M. Mattox, Chapter 7 - Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering), *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, D.M. Mattox, William Andrew Publishing, 2010, pp. 237–286.
- [22] N. Kanani, Chapter 5 - Electrodeposition Considered at the Atomistic Level, *Electroplating*, N. Kanani, Elsevier, 2004, pp. 141–177.
- [23] M. Harris, S. M. Hubbard, M. Kassis, S. Polly, C. G. Bailey and P. Jarosz, Electroplating as an economical means to lower series resistance in GaAs concentrator solar cells, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009.

- [24] A. Stevenson, Screen-print, Oxford Dictionary of English, 3rd Edition, 2010, [Viitattu 17.4.2019], Saatavilla: https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780199571123.001.0001/m_en_gb0743670.
- [25] Z.G. Li, L. Liang, A.S. Ionkin, B.M. Fish, M.E. Lewittes, L.K. Cheng and K.R. Mikeska, Microstructural comparison of silicon solar cells' front-side Ag contact and the evolution of current conduction mechanisms, *J.Appl.Phys.*, vol. 110, 2011, Saatavilla: <https://doi.org/10.1063/1.3642956>.
- [26] Z. Peng, Z. Liu, J. Chen, L. Liao, J. Chen, C. Li and W. Li, Reduce on the Cost of Photovoltaic Power Generation for Polycrystalline Silicon Solar Cells by Double Printing of Ag/Cu Front Contact Layer, *Electronic Materials Letters*, vol. 14, 2018, pp. 718–724, Saatavilla: <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0076-4>.
- [27] V.J. Logeeswaran, N.P. Kobayashi, M.S. Islam, W. Wu, P. Chaturvedi, N.X. Fang, S.Y. Wang and R.S. Williams, Ultrasooth Silver Thin Films Deposited with a Germanium Nucleation Layer, *Nano Lett.*, vol. 9, 2009, pp. 178–182, Saatavilla: <https://doi.org/10.1021/nl8027476>.
- [28] Photoresists, MicroChemicals, [Viitattu 18.4.2019], Saatavilla: <https://www.microchemicals.com/products/photoresists.html>.