



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**ALD MEETODIGA KASVATATUD TiO₂ KILEDE
OPTILISED JA STRUKTUURSED OMADUSED**

**THE OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF TiO₂
THIN-FILMS GROWN WITH THE ALD METHOD**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Liisa Kumar

Üliõpilaskood 214899EANB

Juhendaja: Merike Kriisa, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"05" juuni 2023

Autor: Liisa Kumar

/digiallkirjastatud/

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"05" juuni 2023

Juhendaja: Merike Kriisa

/digiallkirjastatud/

Kaitsmisele lubatud

"....." juuni 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees: Tiia Plamus

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Liisa Kumar

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „ALD meetodiga kasvatatud TiO₂ kilede optilised ja struktuursed omadused“ ,

mille juhendaja on Merike Kriisa ,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

/digiallkirjastatud/

05.06.2023

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

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Liisa Kumar, 214899EANB

Õppekava, peeriala: EANB16/17, Materjalitehnoloogia

Juhendaja(d): Merike Kriisa, tel +372 620 3369

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *ALD MEETODIGA KASVATATUD TiO₂ KILEDE OPTILISED JA STRUKTUURSED OMADUSED*

(inglise keeles) *THE OPTICAL AND STRUCURAL PROPERTIES OF TiO₂ THIN-FILMS GROWN WITH THE ALD METHOD*

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda ALD meetodiga ning rakendada seda TiO₂ kilede kasvatamisel
2. Karakteriseerida ALD-ga sadestatud TiO₂ kilede optilisi ja struktuurilisi omadusi ning neid analüüsida
3. Katsetada ALD-ga sadestatud TiO₂ kilesi päikesepatareides

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine	01.12.2022
2.	Objektide sadestamine, karakteriseerimine ja päikesepatarei valmistamine	15.12.2022
3.	Tulemuste töötlemine, analüüsimine	20.05.2023

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "05" juuni 2023a

Üliõpilane: Liisa Kumar "05" juuni 2023 a
/digiallkirjastatud/

Juhendaja: Merike Kriisa "05" juuni 2023 a
/digiallkirjastatud/

Programmijuht: Tiia Plamus "... " juuni 2023 a
/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÖNA	7
Lühendite ja tähiste loetelu	8
SISSEJUHATUS	9
1 KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE	11
1.1 Eksperimendis kasutatavad materjalid	11
1.1.1 Titaandioksiid (TiO ₂).....	11
1.1.2 Fluoriid tinaoksiid (FTO).....	11
1.1.3 Titaantetrakloriid (TiCl ₄).....	12
1.1.4 Antimonsulfiid (Sb ₂ S ₃)	12
1.1.5 Polütiofeen (P3HT)	12
1.2 Sadestusmeetodid.....	12
1.2.1 Aatomkihtsadestamine (ALD).....	13
1.2.2 Ultraheli pihustuspürolüüs	14
1.2.3 Vurrkatmine	15
1.3 Karakteriseerimismeetodid ja andmete analüüs	16
1.3.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).....	16
1.3.2 Ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria analüüs (UV-Vis).....	16
1.3.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)	16
1.3.4 Optiline mikroskoop	17
1.3.5 Päikesekiirguse simulaator	17
1.4 Kokkuvõte ja ülesande püstitus.....	17
2 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	19
2.1 TiO ₂ kilede sadestamine ALD meetodiga.....	19
2.1.1 FTO klaaside ettevalmistus	19
2.1.2 Aatomkihtsadestamine	20
2.1.3 Kilede kuumutamine.....	21
2.2 TiO ₂ kilede karakteriseerimine	21
2.2.1 Röntgendifraktsioon	21
2.2.2 Ultravioletne – nähtav spektrofotomeetria.....	22
2.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia	22
2.3 TiO ₂ rakendamine Sb ₂ S ₃ tüüpi päikesepatareis.....	23
2.3.1 Ultraheli pihustuspürolüüs	23
2.3.2 Vurrkatmine	24
2.3.3 Vaakumevapuraator	25
2.3.4 Jootekolviga tina kontakti valmistamine.....	26

2.3.5 Optiline mikroskoopia	26
2.3.6 Päikesekiirguse simulaator	26
2.4 Riski- ja ohutusanalüüs	27
3 KATSETULEMUSTE ANALÜÜS.....	28
3.1 XRD analüüs	28
3.2 UV-Vis analüüs	29
3.3 SEM analüüs	30
3.4 Optiline mikroskoopia	33
3.5 Päikesesimulaator	35
KOKKUVÕTE	36
SUMMARY	37
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	39

EESSÕNA

Antud lõputöö teema on sõnastatud Tallinna Tehnikaülikooli õhukesekileliste energiamaterjalide teaduslabori teaduri Merike Kriisa poolt. Selles laboris viidi läbi kõik vajalikud katsed ja koguti andmed TiO₂ sadestamisel ALD meetodiga ning hiljem karakteriseeriti saadud tulemusi. Samuti valmis kaks töötavat päikesepatarei.

Autor avaldab erilist tänu oma juhendajale Merike Kriisale, kes oli lõputöö vältel abivalmis, korrektne ja suunav. Samuti soovib autor tänada teisi teaduslabori töötajaid, kes lõputöö eksperimentaalses osas abiks olid. Päikesepatarei valmistamist ning selle efektiivsuse mõõtmist aitas läbi viia vanemteadur Atanas Katerski ning SEM analüüsi läbiviimist abistas vanemteadur Valdek Mikli.

Võtmesõnad: aatomkihtsadestamine, titaandioksiidi kiled, päikesepatarei, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

ALD – aatomkihtsadestamine

a-Si – amorfne räni

BaSO₄ – baariumsulfaat

CdTe – kaadmiumtelluriid

CIGS – vask-indium-gallium-seleniid

C₆H₅Cl – klorobenseen

CH₃OH – metanool

CH₄N₂S – tiouurea

eV – elektronvolt

FTO – fluoriidiga rikastatud tinaoksiid

HCl – vesinikkloriidhape

H₂O – vesi

HNO₃ - lämmastikhape

P3HT – polütiofeen

SbCl₃ – antimonkloriid

Sb₂S₃ – antimonsulfiid

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

TiCl₄ – titaantetrakloriid

TiO₂ – titaandioksiid

UV-Vis – ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria

XRD – röntgendifraktomeeter

SISSEJUHATUS

Populatsiooni arv on pidevas kasvutrendis. Alles hiljuti ületas inimeste arv 8 miljardit, seega inimkonna energiavajadus on suurem kui kunagi varem. Taastumatud energiaallikad on keskkonda reostavad ning nende varud on vähenemas. Seetõttu on tekkinud vajadus leida alternatiivseid energiaallikaid, millest üks potentsiaalikamaid variante on päikeseenergia. Päike, kui ammendamatu energiaallikas, toodab ühes minutis piisavalt energiat, et rahuldada sellega elanikkonna ühe aasta energiavajadus. Päikeseplatade rakendamisel on võrreldes teiste roheliste energiatehnoloogiatega mitmeid eeliseid. Esimese põlvkonna päikeseelementidel on pikk eluiga, need ei vaja pidevat hooldust ega järelevalvet ning lisaks puuduvad nendel liikuvad osad, mis võiksid ajajooksul kuluda. [1] Ränipõhiste päikeseplatade suurimaks puuduseks on kallis ja loodust säästev tootmisprotsess. [2]

Tänapäeval on päikeseplatadeid jagatud kolme erinevasse põlvkonda. [1] Esimeses põlvkonnas on ränipõhised päikeseplatadeid, mis on enimlevinud ning moodustavad 95% turul olevatest platadest. [3] Teise põlvkonda kuuluvad kiletehnoloogial põhinevad päikeseplatadeid, mis on valmistatud vask indiumgallium seleniidist (CIGS), kaadiumtelluuriidist (CdTe) ja amorfsest ränist (a-Si). [4] Kolmanda põlvkonna päikeseplatadeid põhinevad samuti, mis on valmistatud kesteriididest ja perovskiididest. Need päikeseplatadeid on veel arendusfaasis ning neid ei kasutata kaubanduslikult, kuna nende efektiivsus on üsna madal [1], võrreldes räni baasil valmistatud päikeseplatadega, mille efektiivsus jääb vahemikku 18-22%. [5]

Enamik kaubanduslikult saadaolevaid päikeseplatadeid on valmistatud räni baasil ning neil on mitmeid tootmisetappe. Tavaliselt valmistatakse igas tootmisetapis eraldi paneeli osad ja lõpuks pannakse kokku päikesepaneel. Kiletehnoloogial põhinevad päikesepaneelid valmistatakse tavaliselt ühele alusele, kuhu peale lisatakse erinevaid materjale juurde. Aluseks kasutatakse läbipaistvat juhtiva kihiga klaasi, millele sadestatakse fotogalvaaniline absorbeeriv materjal. [6] Kiletehnoloogial põhineva päikesepaneeli üks sadestamismeetodeid võib olla aatomkihtsadestamine. Selle meetodi üks olulisemaid omadusi on see, et sadestatud materjal on substraadi pinnaga vastavuses, mis tähendab, et selle meetodiga on võimalik sadestada erinevatele pinna kontuuridele ning sadestunud aine jaotub ühtlase paksusega substraadile. [7]

Antud lõputöö eesmärgiks on Tallinna Tehnikaülikooli õhukesekileliste energiamaterjalide teaduslaboris rakendada aatomkihtsadestamise meetodit titaandioksiidi kilede kasvatamiseks fluoriidiga rikastatud tinaoksiid klaasidele ning karakteriseerida saadud kilede optilisi ja struktuurilisi omadusi. Seejärel neid teadmisi

rakendades valmistada vähemalt üks töötav päikesepatarei. Kõigepealt sadestatakse neli objekti erinevate tsüklite arvuga titaandioksiidi kile fluoriidiga rikastatud tinaoksiid klaasile aatomkihtsadestamise meetodiga ja karakteriseeritakse antud tulemusi. Seejärel valitakse sobivaima tsüklite arvuga sadestatunud titaandioksiidi kiled ning valmistatakse päikesepatareid. Päikesepatareile on vaja sadestada p-tüüpi pooljuht, polütiofeeni kiht, mis eraldab pooljuhid ja kontaktid ning viimaks aurustatakse ja sulatatakse vastavalt positiivsed ja negatiivne kontaktid. Nende etappide tulemusena valmib päikesepatarei.

1 KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

Antud peatükk annab ülevaate lõputöö eksperimentaalses osas kasutatavatest materjalidest ning sadestus- ja analüüsimeetoditest, kuidas valmistatakse aatomkihtsadestus meetodil (ALD) valmistatakse titaandioksiidi (TiO_2) kile ning kuidas seda analüüsitakse.

1.1 Eksperimendis kasutatavad materjalid

Antud alapeatükis antakse ülevaade eksperimendis kasutatavatest materjalidest, mida kasutatakse kilede sadestamiseks ning samuti ühenditest, mis olid vajalikud päikesepatarei valmistamiseks.

1.1.1 Titaandioksiid (TiO_2)

Titaandioksiid ehk TiO_2 leidub looduses kolme kristalli polümorfina, milleks on rutiil (tetragonaalne), anataas (tetragonaalne) ja brukiiit (ortorombiline). [8] Anataas (keelutsoon 3,2 eV) ja rutiil (keelutsoon 3,0 eV) on kaks peamist TiO_2 kristallilist faasi fotokatalüütilistes reaktsioonides. [9]

TiO_2 on valget värvi amorfne pulber, mis on keemiliselt stabiilne ning mittetoksiline aine. [10] Titaandioksiidi kasutatakse laialdaselt mitmetes valdkondades, näiteks värvipigmentidena, päikesepatareides, UV-kiirguse kaitsematerjalina ja katalüütiliste kattematerjalidena. [11] Titaandioksiid on oma mehaanilise kõvaduse, hea optilise läbilaskvuse, kõrge murdumisnäitaja, kõrge dielektrilise konstandi, keemilise stabiilsuse ja katalüütiliste omaduste tõttu väga hea pooljuhtfotokatalüsaator, mida kasutatakse optiliste- ja kaitsekatetena, katalüütiliste rakenduste ja elektrooniliste komponentide jaoks. [12]

1.1.2 Fluoriid tinaoksiid (FTO)

Fluoriidiga rikastatud tinaoksiidi klaas ehk FTO klaas on läbipaistev juhtiv metalloksiid, mida kasutatakse elektrodide valmistamiseks õhukeste fotogalvaaniliste elementide jaoks. [13]

1.1.3 Titaantetrakloriid (TiCl₄)

Titaantetrakloriid ehk TiCl₄ on värvitu anorgaaniline vedelik. Antud töös kasutatakse seda gaasilises olekus ning reageerides veega (H₂O) tekib reaktsioonivõrrand:



Vee ja titaantetrakloriidi reageerimisel tekivad saadusteks titaandioksiid (TiO₂) ja vesinikkloriidhape (HCl). [14]

1.1.4 Antimonsulfiid (Sb₂S₃)

Antimonsulfiid ehk Sb₂S₃ on pooljuht materjal, millel on kõrge termoelektriline võimsus ja valgustundlikus. [15] Antimonsulfiid on paljutöötav materjal absorbermaterjalina selle sobiva keelutsooni, mittetoksilisuse, lihtsa koostise ja stabiilsuse tõttu. [16]

Sb₂S₃ on pälvinud laialdaselt tähelepanu olles kasutuses päikesepatareide absorbermaterjalina. Antimonsulfiid on sobiva keelutsooni, mittetoksilisuse, lihtsa koostise ja stabiilsuse tõttu sobilik absorbermaterjaliks päikesepatareisse. [15]

1.1.5 Polütiofeen (P3HT)

Polütiofeen ehk polü(3-heksüültiofeen-2,5-diüül) ehk lühidalt P3HT on enim uuritud orgaaniline pooljuht elektroonikaseadmetes, nagu päikesepatareid. [17]

1.2 Sadestusmeetodid

Antud alapeatükis antakse ülevaade projektis kasutatavatest sadestusmeetoditest. Räägitakse aatomkihtsadestamise meetodist, mis võimaldab keeruliste profiilidega pindadel tagada ühtlase aatomkihi materjali, ultraheli pihustuspürolüüsist, mis võimaldab sadestada objektile õhukese kilekihi ning vurrkatmisest, mis katab objektid õhukese prekursorlahuse kihiga.

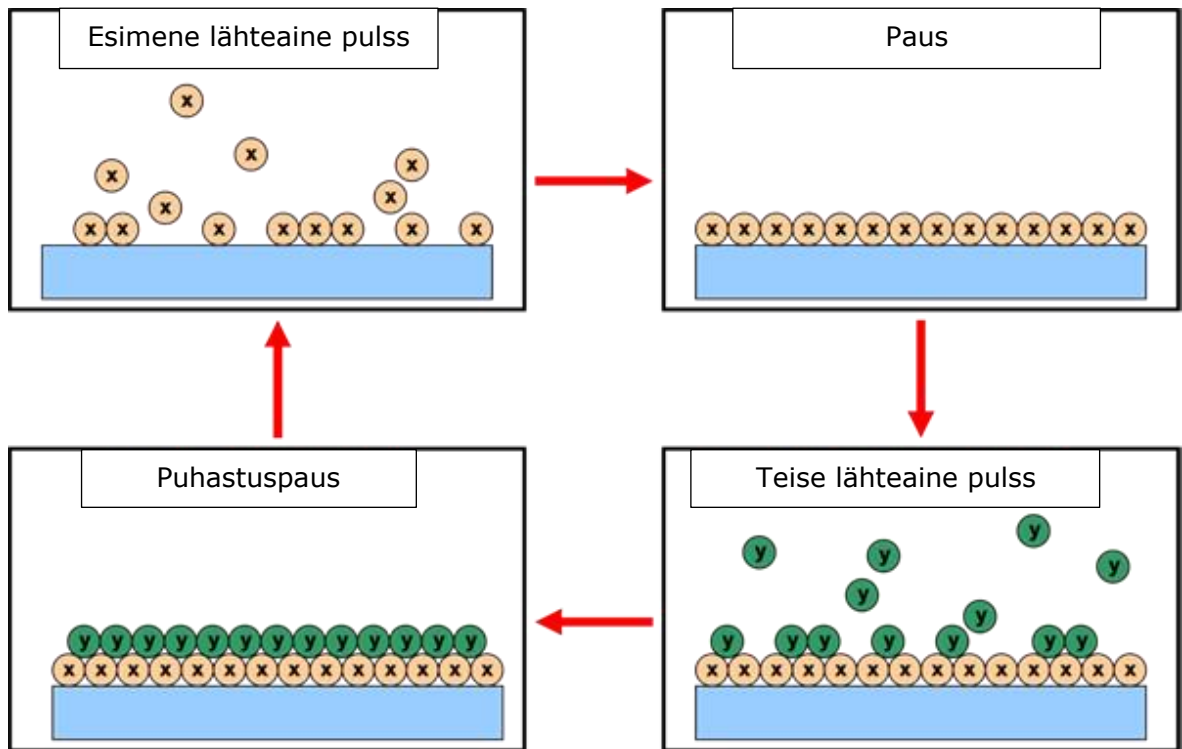
1.2.1 Aatomkihtsadestamine (ALD)

Aatomkihtsadestamine (ALD) on sadestamise meetod, milles gaasifaasis lähteained moodustavad keemilise reaktsiooni käigus tahkisekile. Sadestustsükli suunatakse lähteained ehk prekursorid ükshaaval alusele, kus teatud tingimustel on gaasifaasis olevate ühendite keemiline reaktsioon iseküllastuv. [18]

Metalloksiidi tahkisekile kasvatamisel on metalli prekursoriteks näiteks haliidid, alküülamiidid ja alkoksiidid ning oksüdeerijaks on tavaliselt veeaur. [18] Mõlemad ained suunatakse gaasifaasis pulssidena alusele üks haaval, kus peale iseküllastus protsessi iga lähteaine moodustab aluspinnale ühe monokihi paksuse materjali. Oluline on jätta iga pulsi vahele paus, et vältida lähteainete segunemist gaasifaasis. Pauside ajal puhastatakse kogu ALD süsteem ja seal hulgas reaktsioonikamber intergaasiga, milleks tavaliselt kasutatakse lämmastiku N_2 . Selline inertgaasiga läbipuhumine eemaldab soovimatud reageerimata lähteained või reaktsiooni kõrvalsaadused. [19]

Üks sadestusprotsess koosneb neljast etapist, milleks on (v.t Joonis 1.1) [7] [20]:

- Esimene etapp on lähteaine pulss, kus lähteaine juhitakse kandegaasi abil reaktsioonikambrisse. Selles etapis adsorbeerub tavaliselt metallioksiid.
- Teine etapp on paus, kus reaktsioonikamber puhastatakse inertgaasi abil lähteainest ja reaktsiooni kõrvalsaadustest.
- Kolmandas etapis suunatakse oksüdeerija reaktsioonikambrisse, kus toimub mõlema lähteaine keemiline reaktsioon aluse pinnal.
- Ning viimaseks etapiks on puhastuspaus, kus puhastatakse reaktsioonikamber lähteaine molekulidest.

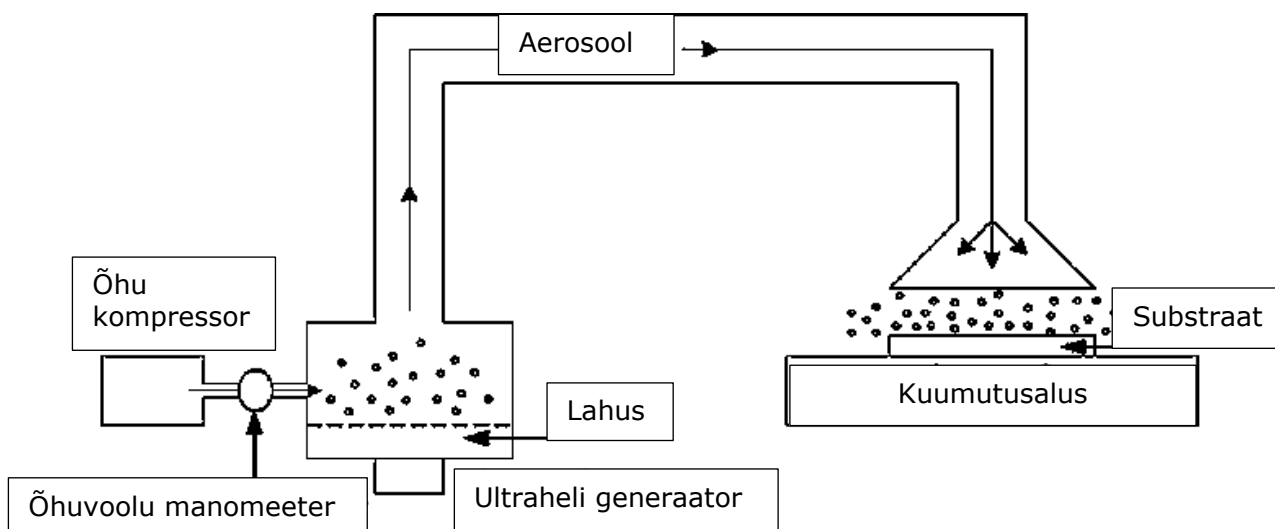


Joonis 1.1 Aatomkihtsadestamise tööpõhimõte [21]

Aatomkihtsadestamise meetodil on mitmeid eeliseid teiste meetodite ees, näiteks korratavus, kõrge kvaliteediga kiled ja võimalik kasutada seadet tööstuses. Aatomkihtsadestamise suurimateks puudusteks peetakse kile aeglast kasvu ja energiakulukat süsteemi. [22]

1.2.2 Ultraheli pihustuspürolüüs

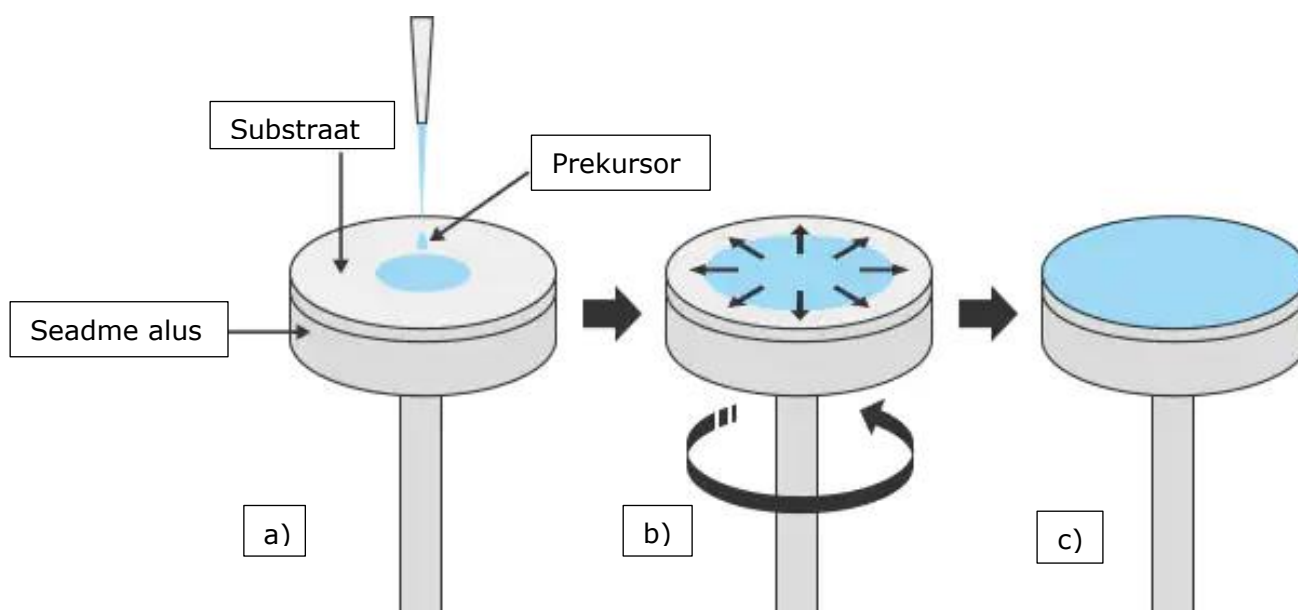
Ultraheli pihustuspürolüüs on aerosool-sünteesiline meetod, mille abil on võimalik katta õhukese kilekattega pindasid. [23] See on üks lihtsamaid õhukese kile sadestamise meetodeid, mis koosneb ultraheligeneraatorist, õhukompressorist, pihustist, kuumutusosalusest ja temperatuuri regulaatorist. Sadestatav lahus valatakse ultraheligeneraatorisse, kus temperatuuri tõusmisel muutub lahus aerosooliks. Aerosool suunatakse õhuvoolu kaudu läbi toru, kus läbi pihusti suunatakse see substraadile kuumutusosalusel. Substraadile lähenedes lahus pürolüüsib ning substraadile moodustub õhuke tihe kiht. Joonisel 1.2 on toodud ultraheli pihustuspürolüüsi seade, kus näidatakse, kuidas lahus sadestatakse substraadile. [24]



Joonis 1.2 Ultraheli pihustuspürolüüsi seade [24]

1.2.3 Vurrkatmine

Vurrkatmine ehk *spin coating* on lihtne ja efektiivne meetod pinna ühtlaseks katmiseks prekursoriga. Vurrkatmise seadme alusele kinnitatakse substraat, lisatakse paar tilka prekursorit (v.t Joonis 1.3 a)) ning seade suletakse. Seadme sisselülitamisel hakkab alus pöörlema (v.t Joonis 1.3 b)) ning tsentrifugaaljõudu rakendades katab prekursorlahus substraadi pinna ühtlaselt (v.t Joonis 1.3 c)). Selle meetodi eeliseks on selle lihtsus ja efektiivsus. Meetodi puuduseks on prekursori raiskamine, kuna pöörlemisega pritsitakse ebavajalik ja liigne kogus prekursorit substraadi pealt ära. [25]



Joonis 1.3 Vurrkatmise tööpõhimõtte [26]: a) prekursori lisamine substraadile, b) aluse pöörlemine, c) prekursorlahus on katnud substraadi pinna ühtlaselt

1.3 Karakteriseerimismeetodid ja andmete analüüs

Antud alapeatükis antakse ülevaade eksperimendis kasutatavate karakteriseerimismeetodite kohta, millega uuritakse kilede läbilaskvust, faaside kristalltasandeid ning antakse hinnang kilede paksuse kohta. Samuti antakse ülevaade päikesepatarei analüüsimeetoditest, millega uuritakse valminud päikesepatarei sadestunud aineid ja päikesepatarei efektiivsust.

1.3.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgendifraktsioonanalüüs ehk XRD on kristalliliste ainete uurimismeetod, kus röntgenkiirgus mõõdab proovis olevaid faaside kristalltasandeid, mis kuvatakse difraktsioonimustrina. Igal faasil ja mineraalil on ainulaadne difraktsioonimuster, mis sõltub aine kristallstruktuurist ja kristalliidi suurusel. Difraktsioonimustrid kuvatakse arvutisse graafikuna, millelt näeb muutuva intensiivsusega piike konkreetsete difraktsiooninurkade juures. [27]

1.3.2 Ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria analüüs (UV-Vis)

Ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria ehk UV-Vis spektrofotomeetria on uurimismeetod, mis võimaldab mõõta aine valguse läbilaskvust ultravioletses ja nähtavas spektrialas. UV-Vis spektrofotomeetri seade koosneb ultravioletne-nähtavast valgusallikast, kahest objektist, mida valgus läbib ning detektorist, mis mõõdab läbivat valgust. On olemas erinevaid UV-Vis seadmeid, ühed mõõdavad valguse neeldumist kasutaja poolt määratud kindlatel lainepikkustel, kuid teised võimaldavad mõõta tervet ultravioletset-nähtavat spektriala. [28]

1.3.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

Skaneeriv elektronmikroskoopia ehk SEM on uurimismeetod, mis võimaldab uurida objekti pinda väga suurte suurendustega. SEM loob kujutise uuritavast objektist suure energiaga elektronkiirte abil skaneerides. [29] Skaneeriv elektron mikroskoobis kasutatakse sekundaarseid elektrone (SE) ja tagasipeegeldunud elektrone (BSE), mis loovad uuritavast objektist kujutise. [30] Kiirt moodustavad elektronid interakteeruvad objekti aatomitega, tekitades signaale, mis sisaldavad teavet pinna topograafia ja

iseloomulike tunnuste kohta. Samuti on võimalik skaneeriv elektron mikroskoobiga uurida rakusiseseid struktuure. Selleks lõhutakse objekti korrapärased pinnakihid, et visualiseerida sisemisi pinnastruktuure, mille kaudu võimaldab SEM uurida sisemiste pinnastruktuuride kohta tulevat teadet. [31]

1.3.4 Optiline mikroskoop

Optiline mikroskoop on läbipaistva väljaga mikroskoop, millele on lisatud valgust modifitseerivad filtrid. Selle mikroskoobiga on võimalik kasutada nii läbivat kui ka langevat valgust. Polariseeritud valguse kasutamine on kaksikmurduvate materjalide uurimiseks kõige tõhusam viis, kuna see tõstab pildi kvaliteeti. Polarisaator on seade, mis laseb valguse läbi vaid teatud tasapinna ehk polarisatsioonitelje. Optiline mikroskoop hõlbustab uurida ja pildistada objektide optilisi omadusi, mis on nähtavad tänu anisotroopiale. Seega kasutatakse optilist mikroskoopi kristallograafias, samuti ka bioloogias, keemias, meditsiinis ning teistes teadusharudes. [32]

1.3.5 Päikesekiirguse simulaator

Päikesekiirguse simulaator on seade, millega simuleeritakse loomulikku päikesevalgust. Seda kasutatakse teadusuuringutes nähtava või peaaegu nähtava valguse poolt aktiveeritavate ja katalüüsivate protsesside uurimiseks. Päikesekiirguse simulaatorid on kalibreeritud nii, et need oleksid võimalikult täpsed päikese kiirgustiheduse jaotuse ja intensiivsusega. [33]

1.4 Kokkuvõte ja ülesande püstitus

Titaandioksiid sadestatakse aatomkihtsadestamise meetodil kahe gaasi abil, milleks on titaantetrakloriid ja veeaur. Aatomkihtsadestamise meetodit kasutatakse sellepärast, et see võimaldab sadestada ühtlase kihi titaandioksiidi erinevatele pinnaprofiilidele. Selle tulemusel on kile kvaliteet oluliselt parem. Nimetatud meetodi miinuseks on selle sadestamise aeg, mis on üsna pikk võrreldes teiste sadestamise meetoditega. Karakteriseerimiseks kasutatakse kolme analüüsimeetodit, et uurida kile optilisi ja

struktuurseid omadusi ning mõõta kile paksust. Seejärel valmistatakse päikesepatarei, millele sadestatakse kahe sadestusmeetodiga päikesepatarei toimimiseks vajalikud kihid, antimonkloriidi ja polütiofeeni kiht. Valminud päikesepatareid karakteriseeritakse kahe analüüsimeetodiga, millega uuritakse sadestunud lõpp-produkte ning päikesepatarei efektiivsust.

Käesoleva töö eesmärgiks oli sadestada Tallinna Tehnikaülikooli õhukesekileliste energiamaterjalide teaduslaboris aatomkihtsadestamise meetodil titaandioksiidi kiled fluoriidiga rikastatud tinaoksiid klaasile ning seejärel karakteriseeritakse sadestunud kile optilisi ja struktuurseid omadusi. Tulemusi analüüsides rakendatakse saadud teadmisi antimonsulfiidi tüüpi päikesepatareis.

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

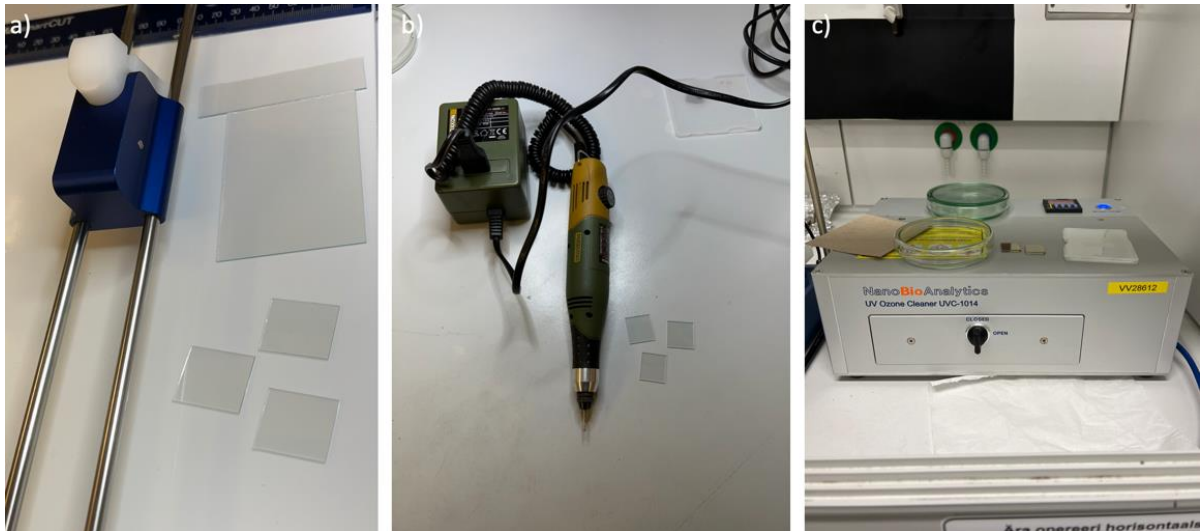
Antud peatükis on toodud välja eksperimendi töökäik alates fluoriidiga rikastatud tinaoksiid (FTO) klaaside ettevalmistusest kuni päikesepatarei valmistamiseni ning seejärel nende analüüsimisest. Eksperimentaalne osa jaguneb kolmeks alapeatükiks, kus esimeses alapeatükis räägitakse titaandioksiidi (TiO_2) kilede sadestamisest aatomkihtsadestamise (ALD) meetodiga, teises TiO_2 kilede karakteriseerimisest ning kolmandas päikesepatarei valmistamisest ja karakteriseerimisest.

2.1 TiO_2 kilede sadestamine ALD meetodiga

2.1.1 FTO klaaside ettevalmistus

Esimene etapp on objektide ettevalmistus, milleks on fluoriidiga rikastatud tinaoksiidi ehk FTO klaaside aktiveerimine aatomkihtsadestamiseks. FTO klaasi on oluline aktiveerida, et aatomkihtsadestamisel (ALD) TiO_2 sadestamiseks kasutatavad lähteained adsorbeeruksid klaasile paremini.

Selleks on vaja lõigata klaasid teemantlõikuri abil sobivateks suurusteks, milleks antud eksperimendis oli 2 x 2 cm (v.t Joonis 2.1 a)). Kokku lõigati neli objekti. Oluline on graveerida (v.t Joonis 2.1 b)) klaasi tagumisele pinnale objekti nimed, kuna neljale objektile sadestati erinev tsüklite arv titaandioksiidi kihte. Eksperimendis nimetati klaasid järgmiselt: LK2-1, LK2-2, LK2-3 ja LK2-4. Objektid tuleb puhastada etanooliga ning seejärel asetada need *UV Ozone Cleaner*'isse (v.t Joonis 2.1 c)), kus objektid on 10 min. *UV Ozone Cleaner*'iga töötlemisega aktiveeritakse FTO pind, mis on vajalik TiCl_4 ja H_2O adsorbeerimiseks, mille tulemusel tõhustatakse kile kasvamist alusele sadestamise algaasis.



Joonis 2.1 a) teemantlõikuriga lõigatud FTO klaasid, b) graveerimisseade, c) UV Ozone Cleaner

2.1.2 Aatomkihtsadestamine

Teine etapp on titaandioksiidi (TiO_2) kilede sadestamine fluoriidiga rikastatud tinaoksiid (FTO) klaasidele aatomkihtsadestamise (ALD) meetodiga.

Enne objektide reaktsioonikambri asetamist on vaja katta objektide üks külg, umbes 5 mm ulatuses, kapton teibiga, et vältida sellele alale TiO_2 sadestumist. TiO_2 vaba ala on vajalik hiljem päikesepatarei negatiivse kontakti valmistamiseks. Reaktsioonikambri temperatuur on eelnevalt seatud 150°C juurde. Sadestatakse kokku neli objekti, mille tsüklite arvud on järgmised:

- LK2-1 – 350 tsüklit
- LK2-2 – 450 tsüklit
- LK2-3 – 550 tsüklit
- LK2-4 – 650 tsüklit

Objektidele sadestatakse kaks lähteainet, milleks on titaantetrakloriid (TiCl_4) ja veeaur (H_2O) (Täpsem sadestusprotsess on kirjeldatud punktis 1.2.1). Objektide tsüklite arvu, reaktsioonikambri temperatuuri ning sadestamist jälgitakse reaktsioonikambriga ühendatud arvutist. Objektid asetati korruga reaktsioonikambri ning tsüklite täitumisel eemaldati need kambrist ükshaaval. Kui objektid on reaktsioonikambrist eemaldatud tuleb need alusele jahtuma panna ja ettevaatlikult eemaldada küljelt kapton teip. Jahtunud objektid asetatakse eelnevalt etanooliga puhastatud karpi.

2.1.3 Kilede kuumutamine

Kolmandaks etapiks on kilede kuumutamine. See on oluline, kuna aatomkihtsadestamisel tekib objektidele amorfne titaandioksiidi kile, kuid objektide optilisteks ja struktuurilisteks analüüsideks on vaja kristallilist titaandioksiidi. Selleks kuumutatakse objektid 450 kraadisel kuumutamisel 30 minutit ning objektidele tekib lõpp-produktiks kristalliline struktuur.

2.2 TiO₂ kilede karakteriseerimine

Antud alapeatükis antakse ülevaade aatomkihtsadestamise meetodil kasvatatud titaandioksiidi kilede karakteriseerimisest. Kilesid karakteriseeritakse kolme erineva analüüsimeetodiga, et uurida sadestatud kilede optilisi ja struktuurseid omadusi. Samuti mõõdetakse sadestunud kilede umbkaudsed kilepaksused.

2.2.1 Röntgendifraktsioon

Aatomkihtsadestamise meetodiga kasvatatud TiO₂ kilesid karakteriseeritakse kõigepealt röntgendifraktomeetri (XRD) abil. Selle seadmega on võimalik uurida sadestunud ja seejärel kuumutatud TiO₂ kristallstruktuuri.

Kasutatud XRD seade on Rigaku Ultima IV monokromaatilise vase (Cu) kiirgusega difraktomeeter ($\lambda \frac{1}{4} 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV at 40 mA). Andmeid koguti 2θ vahemikus 20-60°, mille skaneerimise kiirus on 4°/min ja skaneerimise etapp 0,02° kasutades silikoonribadetektorit D/teX Ultra.

Objektid asetatakse üks haaval alusele, kus enne lisatakse alusele väike kogus etanooli, et tekiks adhesioon erinevate aluste vahel. Seejärel asetatakse objekt koos alusega XRD seadmesse ning suletakse uks. Antud eksperimendis mõõdetakse objektide kristallstruktuuri röntgenkiirguse peale langevust 20-60° juures. Andmed kuvatakse arvutisse graafikuna, tekib difraktogramm, mida hiljem analüüsitakse tarkvaraga Rigaku System (PDXL1.4.0.3.).

2.2.2 Ultravioletne – nähtav spektrofotomeetria

Järgmisena tehti titaandioksiidi (TiO_2) kiledele ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria (UV-Vis) analüüs, et uurida kilede valguse läbilaskvust ja peegeldust ultravioletses, nähtavas ja infrapunases spektrialas.

Kasutatud ultravioletne-nähtav spektrofotomeetria (UV-Vis) seade on Jasco V-670 *Spectrophotometer* sisemise sfääriga. Esmalt mõõdetakse seadmega taust, milleks kasutati antud lõputöös baariumsulfaati (BaSO_4). Baariumsulfaati kasutatakse taustana selle väga valge värvuse tõttu. Enne selle seadmesse asetamist on vaja BaSO_4 peamine pind kraapida puhtaks, et saada maksimaalselt valge taust mõõtmisel. Seejärel lõigatakse üks FTO klaas mõõtmetega 2 x 2 cm, see puhastatakse etanooliga ning asetatakse seadmesse võrdlusobjektiks. Kui võrdlusobjekt puuduks, mõõdaks seade FTO ja TiO_2 kile valguseläbilaskvust, seega võrdlusobjekt on oluline selleks, et seade mõõdaks vaid ALD meetodiga sadestatud TiO_2 kile läbilaskvust. Objektid asetatakse seadmesse üks haaval ning mõõdetud tulemused kuvatakse seadmega ühendatud arvutist programmi abil graafikuna. Antud eksperimendis mõõdeti valguse läbilaskvust lainepikkuse vahemikus 2000 – 300 nm.

2.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Kolmandaks kilede analüüsimeetodiks oli skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM), mis võimaldab uurida sadestatud TiO_2 kile umbkaudset kilepaksust. Kilepaksust mõõdeti kolmel objektil, mille nimed ja tsüklite arvud on järgmised:

- LK2-1 – 350 tsüklit
- LK2-3 – 550 tsüklit
- LK2-4 – 650 tsüklit

Kõigepealt tuli objektid lõhkuda väiksemateks tükkideks, et mõõta kilepaksust objekti keskelt. See annab parema tulemuse objektide kilepaksuse mõõtmisel, kui mõõdetakse objekti äärest. Seejärel tuli objektide pind katta õhukese kulla kihiga, milleks oli 1,5 nm. Seda on vaja teha selleks, et TiO_2 kilele tekiks juhtiv pind, mida SEM seade mõõta saab. Objektid asetati seadmesse üks haaval ning siis oli võimalik uurida objekte seadmega ühendatud arvutist. Antud seadmega pole võimalik määrata täpset kilepaksust, seega tulemused on umbkaudsed. Selleks uuriti objekte erinevate suurendustega, et määrata võimalikult täpne kilepaksus.

2.3 TiO₂ rakendamine Sb₂S₃ tüüpi päikesepatareis

Antud alapeatükk räägib päikesepatarei valmistamisest. Pärast TiO₂ kilede karakteriseerimist ja nende analüüsi, otsustati kasutada päikesepatarei n-tüüpi pooljuhina suurima TiO₂ sadestatud tsüklite arvuga objekte. Enne järgnevate etappide teostust, sadestati aatomkihtsadestamise (ALD) meetodil fluoriidiga rikastatud tinaoksiidi (FTO) klaasidele kolm objekti, mõõtmetega 2 x 2 cm, milleks olid LK3-1, LK3-2 ja LK3-3. kõigile kolmele objektile sadestati sama arv tsükleid titaandioksiidi (TiO₂), milleks oli 650 tsükli. Pärast TiO₂ kilede sadestamist ALD meetodil tuli objekte kuumutada 450 kraadisel kuumutusel 30 minutit, et TiO₂ struktuur oleks kristalliline.

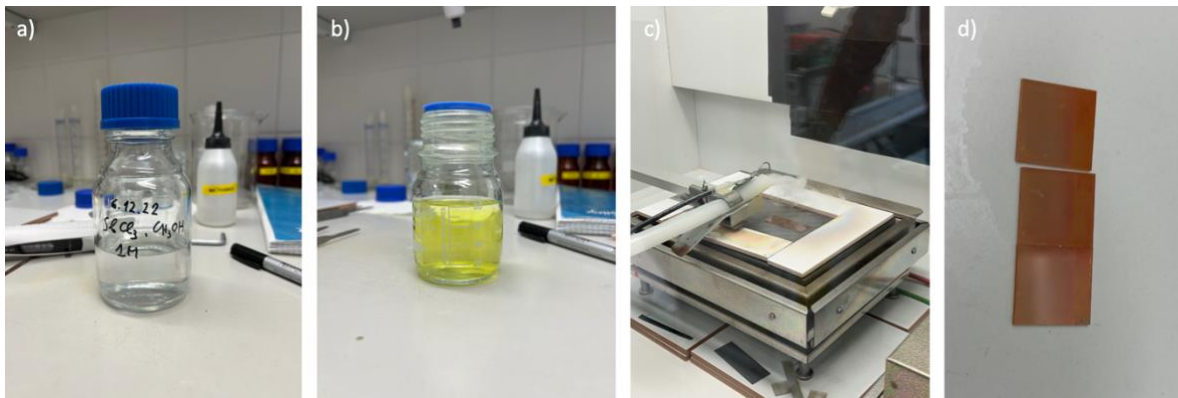
2.3.1 Ultraheli pihustuspürolüüs

Aatomkihtsadestamis meetodiga sadestatud TiO₂ kiledele järgnevalt sadestatakse ultraheli pihustuspürolüüsi meetodil päikesepatarei p-tüüpi pooljuht, milleks kasutatakse antud eksperimendis antimonisulfiidi ehk Sb₂S₃.

Antimonisulfiidi lahus valmistatakse antimonkloriidist (SbCl₃), metanoolist (CH₃OH) ja tiouureast (CH₄N₂S). Antimonkloriid on hügrofiilne aine, seega esmalt peab seda metanooliga kokku segama *Glovebox*'is, kus puudub õhuniiskus. Antimonkloriid ja metanool valatakse kokku ühte purki ning siis õrnalt keerutatakse purki, et lahus ühtlaselt seguneks (v.t Joonis 2.2 a)). Seejärel lisatakse lahusele tiouurea, mille tulemusel tekib antimonisulfiidi lahus, mille värv on õrnalt kollakas (v.t Joonis 2.2 b)). Kokku segati 100 ml lahust.

Ultraheli pihustuspürolüüsi teostatakse tõmbekapis, kus objektid asetatakse kuumutuselusele, valatakse valminud lahus seadmesse ning läbi toru aurustub lahus kuumutuselusele olevatele objektidele (v.t Joonis 2.2 c)) (Täpsem sadestusprotsess on kirjeldatud punktis 1.2.2). Objektidele sadestati 40 tsükli antimonisulfiidi lahust. Sadestamisel tekkis objektidele oranži värvi kiht (v.t Joonis 2.2 d)).

Sadestamisel tekib objektidele amorfne antimonisulfiid, kuid seda on vaja kuumutada, et tekiks kristalne Sb₂S₃. Enne kuumutamist puhastatakse üks serv (sama serv, kuhu pole TiO₂ sadestatud) sadestunud antimonisulfiidist puhtaks lämmastikhappega ehk HNO₃. Objekte kuumutatakse kuumutusplaadil lämmastiku keskkonnas 280°C juures 6,5 minutit. Pärast kuumutamist on objektid värvunud hallikaks.



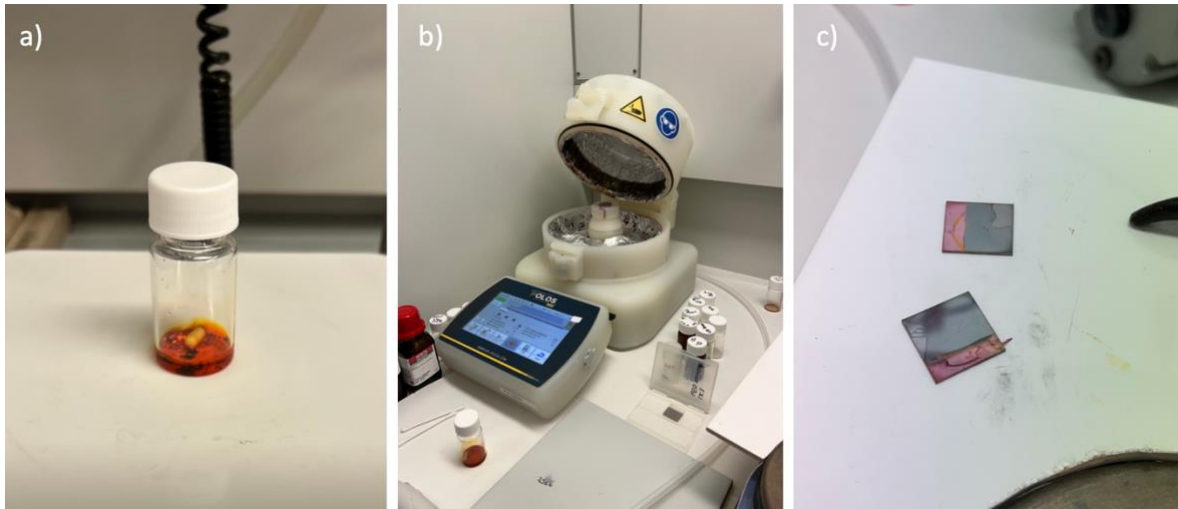
Joonis 2.2 a) antimonkloriidi lahus, b) antimonsulfiidi lahus, c) ultraheli pihustuspürolüüs, d) sadestunud amorfne antimonsulfiidi lahus objektidel

2.3.2 Vurrkatmine

Vurrkatmisega tekitatakse päikesepatarei pooljuhtide ja kontaktide vahele nii-öelda barjäär. Selleks valmistatakse lahus polütiofeenist (P3HT) ja klorobenseenist (C_6H_5Cl) (v.t Joonis 2.3 a)), kus P3HT lahustatakse C_6H_5Cl ning tekib P3HT lahus kontsentratsiooniga 1 wt%. Lahuse ühtlustamiseks kasutati magnetsegajat, kus lahus segunes 10 minutit.

P3HT sadestamiseks avatakse vurrkatmise seadme (v.t Joonis 2.3 b)) kaas, asetatakse objektid alusele ning suletakse kaas. Läbi ava lisatakse objektile 80 μ l P3HT lahust ning seade pannakse tööle. Seadme tööpõhimõtte seisneb objekti pinnale ühtlase lahuse kihi tekkes, mis on võimalik tänu objektide pöörlemisel tekkivate tsentrifugaaljõududele (kirjeldatud punktis 1.2.3).

Viimaks puhastatakse üks serv (serv, kuhu pole sadestatud TiO_2 ja Sb_3S_2) lahusest puhtaks ning kuumutatakse objekte kuumutusplaadil lämmastiku keskkonnas $170^\circ C$ juures 6,5 minutit selleks, et aktiveerida P3HT pind, mille tulemusel võimendatakse pn-siirde teket. Pärast kuumutamist on objektidele sadestatud P3HT lahus värv muutunud lillaks (v.t Joonis 2.3 c)).



Joonis 2.3 a) P3HT lahus, b) vurrkatmise seade, c) kuumutatud P3HT lahus objektidel

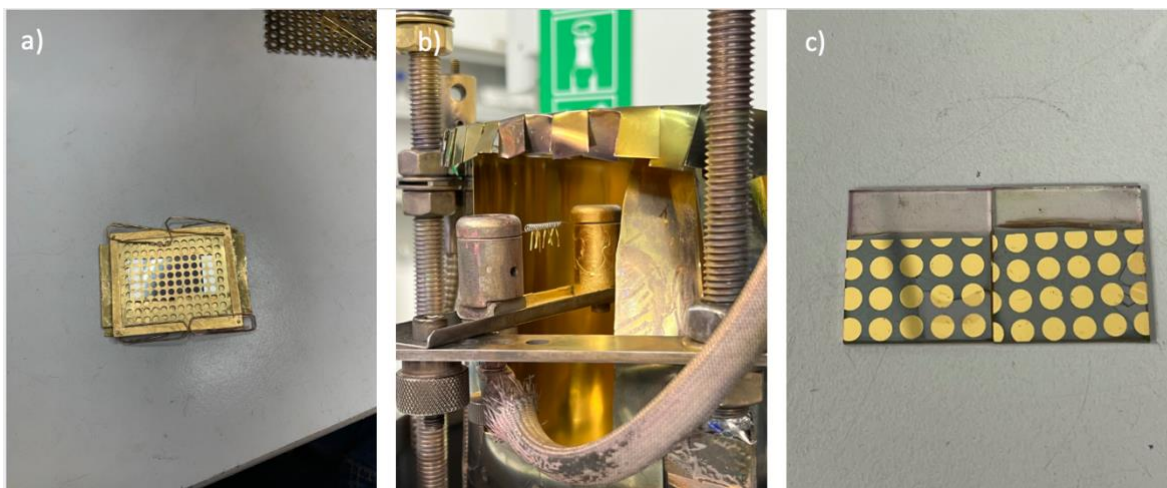
2.3.3 Vaakumevaporaator

Vaakumevaporaator ehk vaakum aurustit kasutatakse antud eksperimendis päikesepatarei positiivsete kontaktide ehk kuld kontaktide tegemiseks. Selle seadme tööpõhimõte seisneb kulla kuumutamises pinge abil, mille tulemusel kuld aurustub objektidele ühtlase kihina, tekitades päikesepatareile positiivsed kontaktid.

Objektide üks serv (serv, kuhu pole sadestatud TiO_2 , Sb_3S_2 ja P3HT) kaetakse fooliumiga, et kuld ei aurustuks servale, kuhu sulatatakse hiljem päikesepatarei negatiivne kontakt. Seejärel asetatakse objektidele võrest raamplaat (v.t Joonis 2.4 a)) ja kinnitatakse tugevalt, et päikesepatareile tekiks ringi kujulised kuld kontaktid. Objektid fikseeritakse alushoidjale, mis hiljem asetatakse vaakumaurustisse määratud kohale.

Kuldtraadist lõigatakse neli võrdse pikkusega tükki, mis kaalusid kokku 0,212 g. Seejärel murtakse need veidi kaardesse, et need asetada rippuma pingetraadile (v.t Joonis 2.4 b)), mis on valmistatud volframist (W).

Vaakum aurustilt eemaldatakse kaas, asetatakse plaat objektidega tagurpidi seadmesse, suletakse kaas ja pannakse seade tööle. Esmalt tekitab seade vaakumi ning seejärel kuumutab pingetraadi pinge abil kuumaks, mille tulemusel kuld hakkab sulama ja aurustub objektidele (v.t Joonis 2.4 c)).



Joonis 2.4 a) objektid võrest raamplaadile kinnitatud, b) kulla tükid vaakumaurustis, c) objektidele aurustatud kuld kontaktid

2.3.4 Jootekolviga tina kontakti valmistamine

Jootekolb on seade, millega on võimalik sulatada metalli. Antud eksperimendis oli vaja sulatada päikesepatareile negatiivne kontakt, milleks kasutati tina. Lõpuks valmisid kaks päikesepatareid, seega mõlemale patareile, LK3-2 ja LK3-3, sulatati tina kontakt serva, mis ei sisaldanud sadestatud aineid.

2.3.5 Optiline mikroskoopia

Optilist mikroskoopiat kasutati valminud päikesepatarei uurimiseks. Eksperimendi lõpuks valmis kaks päikesepatareid, seega mikroskoobi abil oli võimalik uurida erinevaid sadestunud aineid. Objektide uurimiseks kasutatakse optilist mikroskoopi, kus kasutatakse valgusallikat, et päikesepatareid paremini analüüsida. Päikesepatareid asetatakse üks haaval mikroskoobi alla ning mikroskoobiga ühendatud arvutist kuvatakse pilt. Optilise mikroskoobiga on võimalik uurida päikesepatareid erinevate suurendustega.

2.3.6 Päikesekiirguse simulaator

Päikesekiirguse simulaatorit kasutati kahe valminud päikesepatarei päikese efektiivsuse mõõtmiseks. Päikesepatareid karakteriseeriti *WaveLabs* LED päikesesimulaator

seadmega LS-2. Seade on kõrgtasemeline instrument, millele on omastatud kõrgeim A klass nii valguse ühtlusele seadmes kui ka spektraalvastele.

Päikesepatareid kinnitati seadme alusele üks haaval ning asetatakse päikese simulaatorisse, kus mõõdetakse päikesepatarei iga kontakti efektiivsust. Selleks asetatakse negatiivsele ja positiivsetele kontaktidele mõõtmiskontaktid ning alus asetatakse seadmesse. Kuna valminud päikesepatareil on üks negatiivne kontakt ning mitu positiivset kontakti, siis tuleb kõik päikesepatarei positiivsed kontaktid eraldi mõõta, et teada saada valminud päikesepatarei iga kontakti efektiivsus. Kui ühe päikesepatarei efektiivsused on mõõdetud, tehakse sama protsess läbi ka teise päikesepatareiga.

2.4 Riski- ja ohutusanalüüs

Antud lõputöö käigus puututakse kokku mitmete ohtlike ainetega, mis võivad tervist kahjustada. Kõige hullemaks on antud töös kasutatud lämmastikhape, mis on nahale sattudes väga söövitav. Samuti on oluline hapete kasutamisel viia katsed läbi tõmbekapis, et hape ei satuks hingamisteedesse või silma. Seega on oluline kanda kaitserõivaid, prille ja kindaid, kui töötada hapetega.

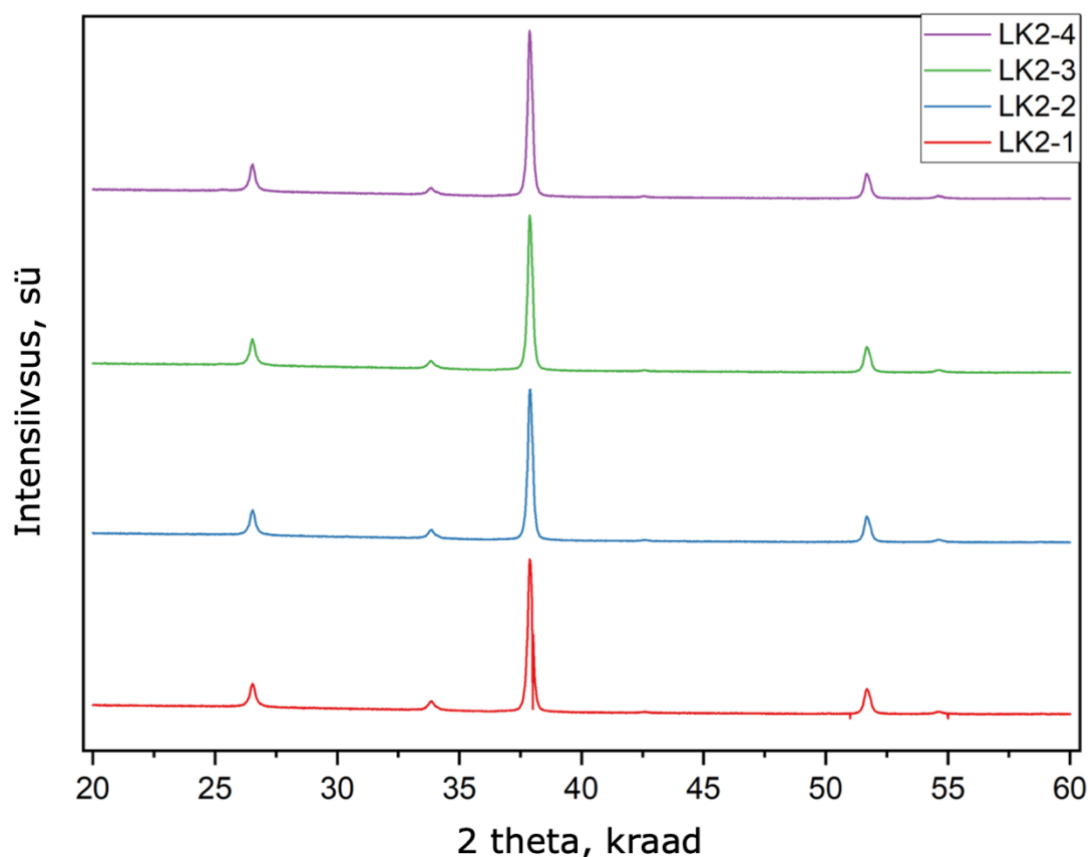
Laboris puututakse kokku ka mitmete teravate ja habraste esemetega, nagu teemantlõikur, graveerimismasin ja klaasist laborinõud. Eriti vajalik on kanda kaitseprille, kui teemantlõikuri või graveerimismasinaga lõigatakse FTO klaasi, kuna klaasipuru võib silma sattuda. Laboris töötades tuleb alati kanda kaitserõivaid, kindaid ja prille, et ennast kaitsta erinevate kemikaalide ja teravate esemete eest.

3 KATSETULEMUSTE ANALÜÜS

3.1 XRD analüüs

XRD võimaldab uurida objektide kristallstruktuuri, seega antud töös uuriti TiO₂ kristallstruktuuri neljal objektid, milleks on LK2-1, 350 tsüklit; LK2-2, 450 tsüklit; LK2-3, 550 tsüklit ning LK2-4, 650 tsüklit, et saada teada sadestunud TiO₂ faas. Kõigile neljale objektile sadestati sama aine, kuid need erinesid tsüklite arvu poolest.

Antud joonisel 3.1 on kujutatud graafik nelja uuritud objekti difraktogrammide. Joonisel on näha, et kõigil neljal kilel on difraktsiooni piigid samadel kraadidel. Difraktsiooni piigid on nähtavad kraadidel 26.54, 33.84, 37.88 ja 51.67 ning kõik antud piigid kuuluvad TiO₂ anataasi faasile (ICDD 01-075-2546). Sellest tulenevalt saab väita, et sadestatud TiO₂ kristallstruktuur on kõigil neljal objektil sama.

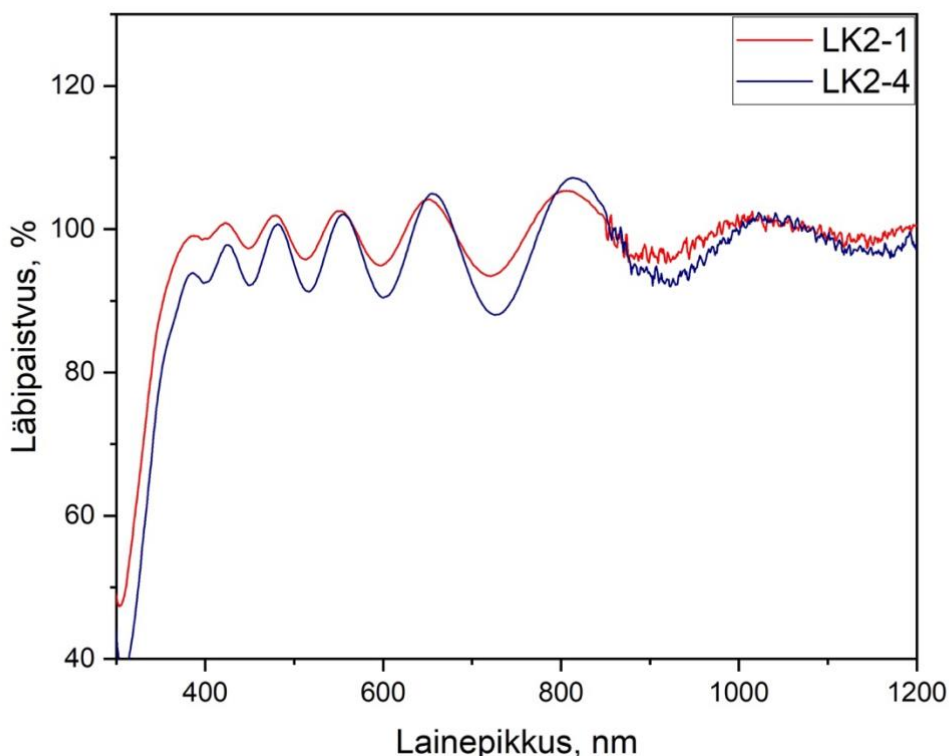


Joonis 3.1 Difraktogramm objektidele LK2-1, LK2-2, LK2-3 ja LK2-4

3.2 UV-Vis analüüs

UV-Vis võimaldab mõõta kilede valguse läbilaskvust. Antud töös uuriti nelja objekti valguse läbilaskvust. Objektidele on sadestatud sama aine, kuid sadestatud TiO₂ tsüklite arv on erinev. Antud analüüsimeetodiga mõõdeti objektide valguse läbilaskvust lainepikkuse vahemikus 2000 – 300 nm.

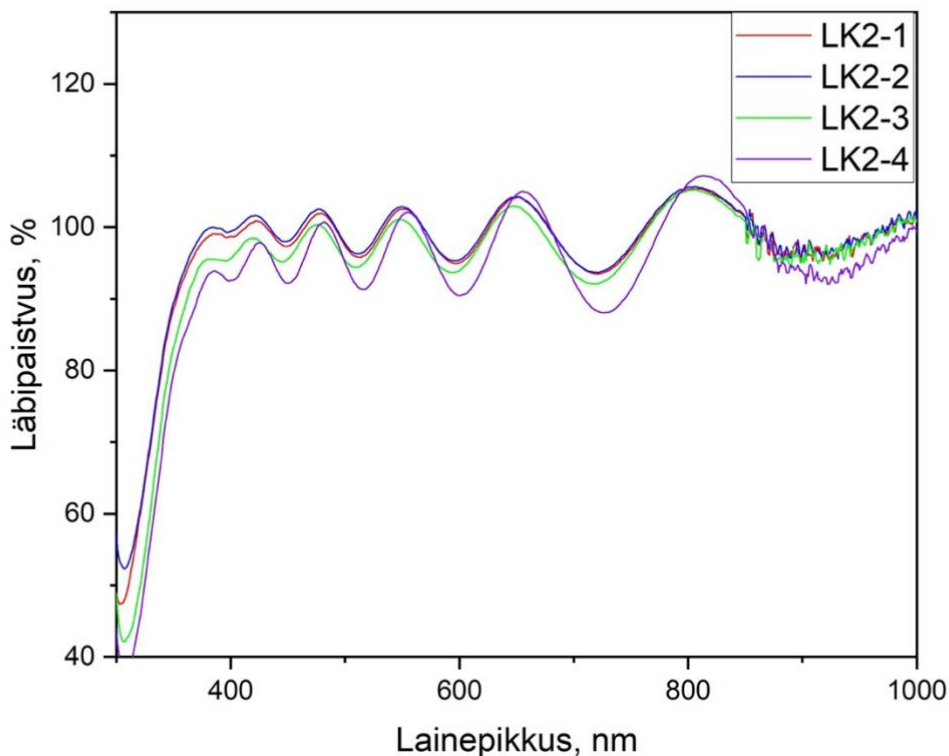
Joonisel 3.2 on toodud objektid LK2-1, mis on vähima tsüklite arvuga (350 tsüklit) sadestatud kile ja LK2-4, mis on suurima tsüklite arvuga (650 tsüklit) sadestatud kilede valguse läbilaskvused lainepikkuse vahemikus 1200 – 300 nm. Need äärmustega objektid on esitatud, et ilmetada tsüklite arvu suurenemise mõjust kile läbilaskvusele. LK2-1 keskmine valguse läbipaistvus valguse nähtavas osas (380 nm - 700 nm) on keskmiselt ligikaudu 99% ning LK2-4 valguse läbipaistvus nähtavas osas (380 nm – 700 nm) umbes 95%.



Joonis 3.2 Spektrofotomeetria analüüs objektidele LK2-1 ja LK2-4

Joonisel 3.3 on näha kõigi nelja kile UV-Vis graafikuid ühes graafikus. Sealt on näha, et LK2-2 ja LK2-3 on vastavalt 450 ja 550 tsüklit ning nende valguse läbilaskvused nähtavas osas jäävad kahe äärmuse ehk LK2-1 (350 tsüklit) ja LK2-4 (650 tsüklit)

vahele, mis on umbes 95-99%. Antud graafikuga on võimalik ilmestada loogikat, et kile paksuse kasvades väheneb kile läbilaskvus.

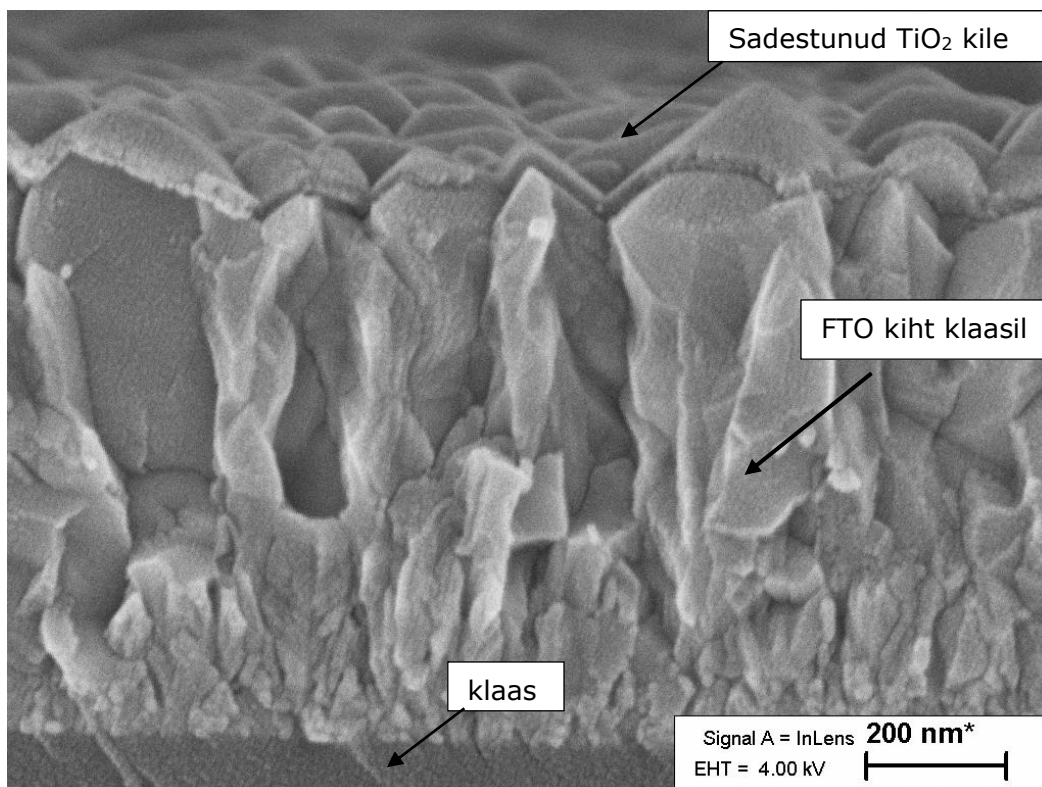


Joonis 3.3 Spektrofotomeetria analüüs kõikidele objektidele LK2-1 (350 tsüklit), LK2-2 (450 tsüklit), LK2-3 (550 tsüklit), LK2-4 (650 tsüklit)

3.3 SEM analüüs

SEM võimaldab mõõta kilede umbkaudset kilepaksust. Selle mikroskoobiga oli võimalik väga lähedalt näha objektile sadestunud TiO_2 kile, kuid samuti on näha fluoriidiga rikastatud tinaoksiidi (FTO) klaasi.

Jooniselt 3.4 on näha, kuidas aatomkihtsadestamise meetodiga sadestatud TiO_2 kile on ühtlaselt sadestunud FTO pinnale. Joonise alt on näha ka klaasi, millele on fluoriidiga rikastatud tinaoksiid sadestatud.



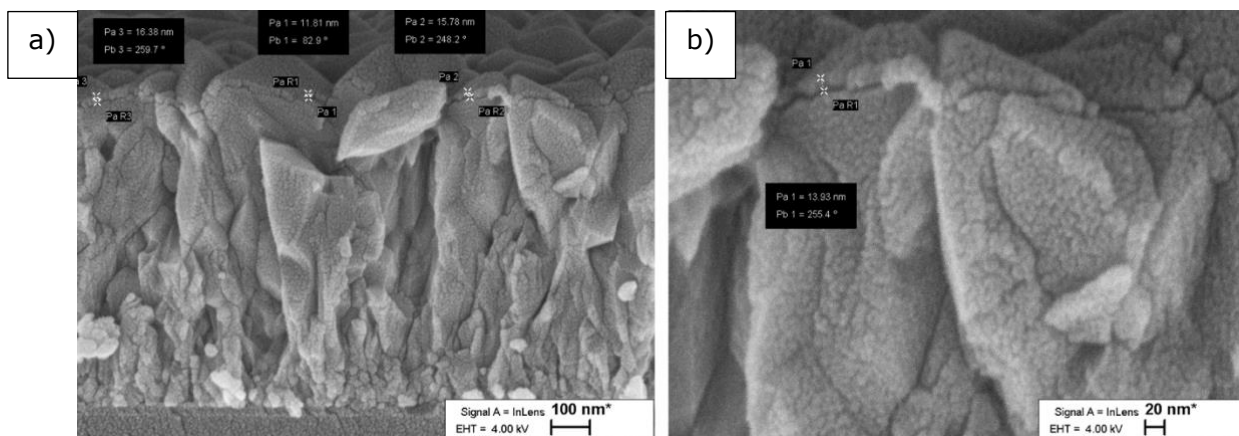
Joonis 3.4 SEM pilt objektid LK2-4 klaasist, FTO kihist ja sadestunud TiO₂, suurendus 200 000x

Antud töös mõõdeti kolme objekti kilepaksust, mille erinesid sadestatud TiO₂ tsüklite arvu poolest. SEM analüüs tehti vaid kolmele objektile, kuna UV-Vis analüüsi käigus selgus, et LK2-1 (350 tsüklit) ja LK2-2 (450 tsüklit) on oma valguse läbilaskvusega üsna sarnased, seega otsustati teha SEM analüüs vaid kolmele objektile. Skaneeriv elektronmikroskoobiga polnud võimalik mõõta täpset kilepaksust, seega saadud tulemused on ligikaudsed.

Tabel 3.1 Objektide nimetused, tsüklite arvud ning ligikaudne kilepaksus

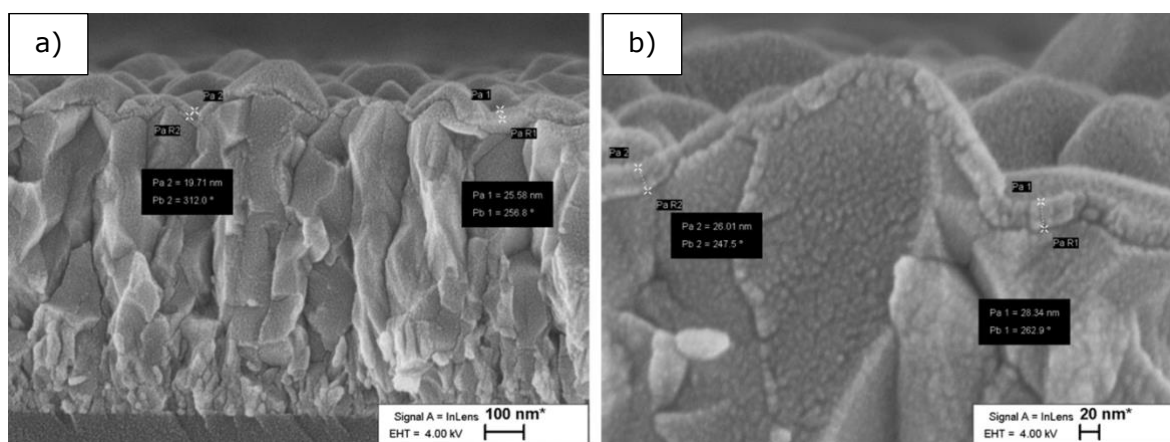
Jrk nr	Objekti nimi	Tsüklite arv	Kilepaksus (nm)
1	LK2-1	350	~14
2	LK2-3	550	~25
3	LK2-4	650	~28

Esimesena uuriti SEM analüüsiga vähima sadestatud tsüklite arvuga objekti, milleks on LK2-1 350 tsükliga. Suurendusega 200000 korda on kilepaksus ligikaudu 11,81 – 15,78 nm (v.t Joonis 3.5 a)) ning suurendusega 500000 korda on kilepaksus umbes 13,93 nm (v.t Joonis 3.5 b)). Seega LK2-1 ligikaudseks kilepaksuseks määrati 14 nm (v.t Tabel 3.1).



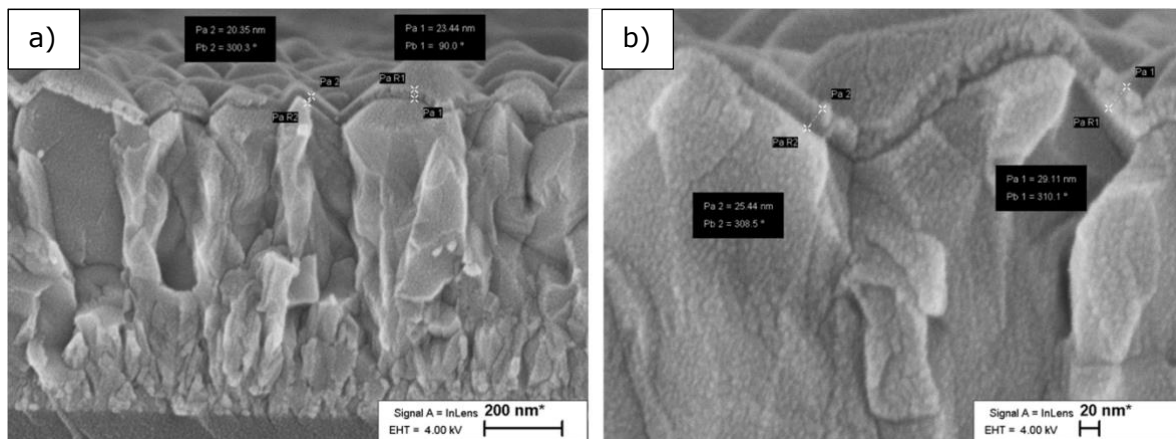
Joonis 3.5 SEM pildid objektist LK3-1 (tsüklite arv 350): a) suurendus 200 000x, b) suurendus 500 000x

Teisena uuriti objekti LK2-3, millele sadestati 550 tsüklit TiO₂. Suurendusega 200000 korda on kile umbkaudne paksus 19,65 – 25,62 nm (v.t Joonis 3.6 a)) ning suurendusega 500000 korda on umbkaudselt 26,01 – 28,34 nm (v.t Joonis 3.6 b)). SEM analüüsiga oli näha, et TiO₂ on sadestunud klaasile ühtlaselt ning LK2-3 ligikaudseks paksuseks võeti 25 nm (v.t Tabel 3.1).



Joonis 3.6 SEM pildid objektis 2-3 (tsüklite arv 550): a) suurendus 200 000x, b) suurendus 500 000x

Viimasena mõõdeti objekti LK2-4, millel on suurim sadestatud tsüklite arv ehk 650 tsüklit sadestatud TiO_2 . SEM arvuti programmi abil oli võimalik näha, et TiO_2 kile on ühtlaselt sadestunud objektile. Antud uurimismeetodiga pole võimalik määrata täpselt kilepaksust seega tulemused on umbkaudsed. 200000 kordse suurendusega tuli kilepaksuseks umbes 20,35 – 23,44 nm (v.t Joonis 3.7 a)), kuid suurendusega 500000 korda tuleb kilepaksuseks 25,44 – 29,11 nm (v.t Joonis 3.7 b)). Suurema suurendusega oli võimalik ligemalt kilepaksust määrata, seega võtsime LK2-4 650 tsükliga kile ligikaudseks kilepaksuseks 28 nm (v.t Tabel 3.1).

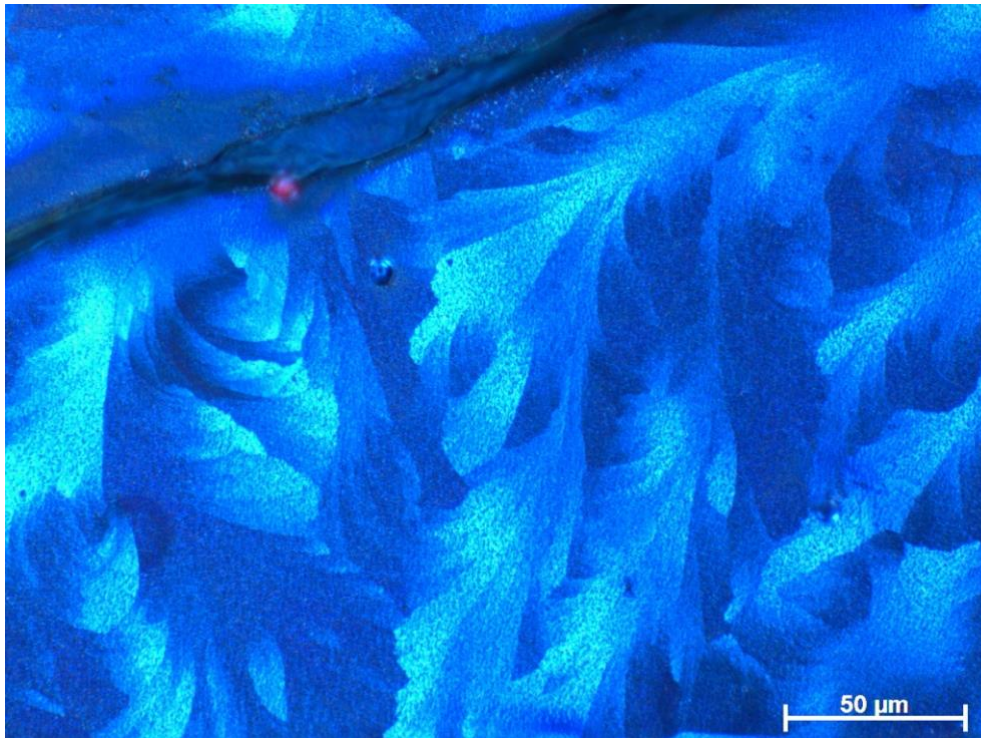


Joonis 3.7 SEM pildid objektist LK2-4 (tsüklite arv 650): a) suurendus 200 000x, b) suurendus 500 000x

SEM analüüs kinnitas eelnevat eeldust UV-Vis põhjal, et sadestustsüklite arvu suurenemisega kasvab TiO_2 kilede paksus.

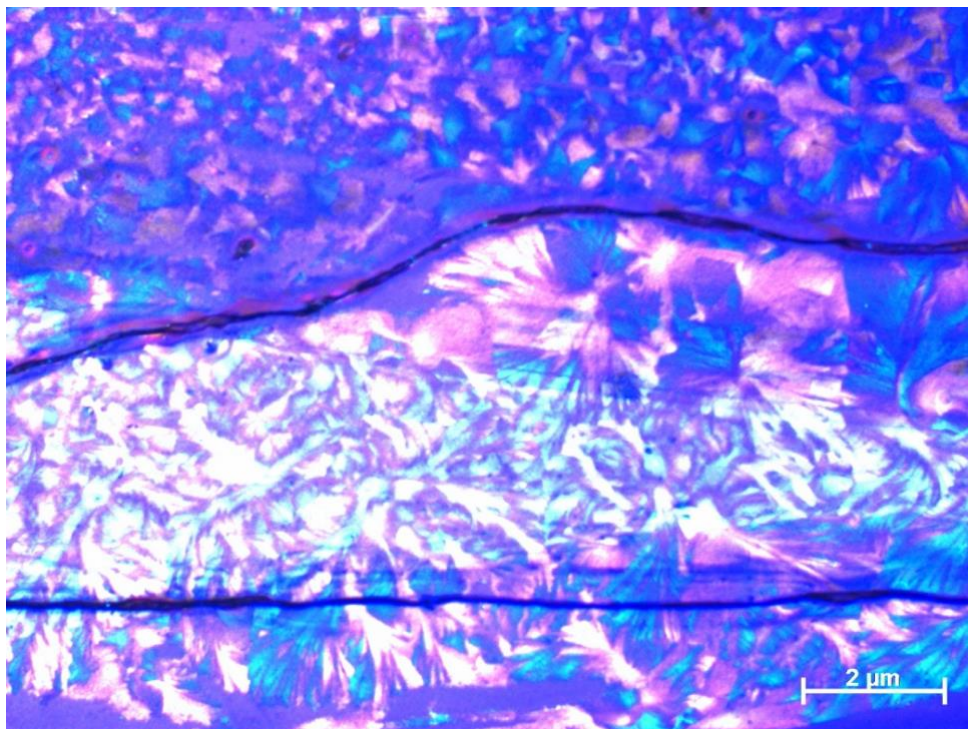
3.4 Optiline mikroskoopia

Optiline mikroskoop võimaldab vaadata valmis objektide pinda suurte suurendustega. Antud eksperimendis kasutati optilist mikroskoopi, et näha sadestatud lõpp-produktide ehk valmis kilesid. Joonisel 3.8 on võimalik näha 50 kordse suurendusega ultraheli pihustuspürolüüsiga sadestatud antimonsulfiidi kile. On näha, et antimonsulfiidi kile on ühelaselt sadestunud ning kuumutatud. Kiles on tekkinud on ühtlase kujuga terad (ing k. *grains*). Samuti on joonise vasakus ülemises nurgas pragu, mis on ilmet tekkinud kile juhuslikust kraapimisest. Sadestatud kile on üsna habras, seega kui pintsettidega juhuslikult pihta minna võib tekkida vaid mikroskoobi alt nähtav pragu.



Joonis 3.8 Sadestatud antimonsulfiidi kile

Joonisel 3.9 on näha 10 kordse suurendusega pilti, kus on näha antimonsulfiidi kilele sadestatud P3HT kiht ja Sb_2S_3 kile. Sellel joonisel on samuti näha juhuslikult tekkinud pragusid.



Joonis 3.9 Sadestatud P3HT kiht ja Sb_2S_3 kile

3.5 Päikesesimulaator

Seda seadet kasutati antud eksperimendis, et määrata valminud päikesepatarei efektiivsust. Antud eksperimendis valmis kaks päikesepatareid, seega määrati mõlema päikesepatarei kõikide kontaktide efektiivsused. Suurim efektiivsus määrati LK3-2, mille sadestatud TiO₂ tsüklite arv oli 650, päikesepatarei kuuendal kontaktil, milleks oli 3,56%. Antud tulemus näitab, et 3,56% päikesevalgusest muundatakse elektriks.

KOKKUVÕTE

Antud lõputöö eesmärgiks oli Tallinna Tehnikaülikooli Õhukesekileliste energiamaterjalide teaduslaboris kasvatada TiO₂ kiled kasutades ALD meetodit ning seejärel karakteriseerida saadud tulemusi. Neid teadmisi rakendades valmis kaks töötavat päikesepatareid.

1. ALD meetodiga kasvatatud TiO₂ kiled tuli karakteriseerida kolme erineva analüüsi meetodiga. Sadestati neli objekti FTO klaasile, kus igale objektile sadestati erinev arv tsükleid TiO₂.
 - XRD analüüsi käigus selgus, et ALD meetodiga sadestatud TiO₂ kristallstruktuuri faasiks on anatasi kõigil neljal kilel. Selle tulemusel selgus, et kõigile neljale objektile sadestati sama aine.
 - UV-Vis analüüsiga mõõdeti objektide kile valguse läbilaskvust. Väikseima tsüklite arvuga (350) sadestatud kile valguse läbilaskvus oli suurim, mis jäi umbes 99% juurde. Suurima tsüklite arvuga (650) sadestatud kile valguse läbilaskvus oli umbes 95%. Nende vahele jäänud kahe kile valguse läbilaskvused jäid 95-99% vahele. Selle analüüsi tulemusel selgus, et kile paksuse kasvades väheneb kile läbilaskvus.
 - SEM analüüsiga mõõdeti objektide kilepaksused. Antud uurimismeetodiga ei ole võimalik määrata täpset kilepaksust, seega antud tulemused on umbkaudsed. Suurima sadestatud TiO₂ tsüklite arvuga (650) kilepaksus jäi ligikaudu 25-30 nm ning väikseima tsüklite arvuga (350) kilepaksus jäi ligikaudu 12-16 nm vahele. Nende vahele jäänud kahe objekti kilepaksused jäid nende parameetrite vahele. Seega tsüklite arvu suurenedes kasvab kilepaksus.
2. Antud teadmisi rakendades, valiti päikesepatarei valmistamiseks TiO₂ sadestamiseks 650 tsüklit kolmele objektile. Valminud päikesepatareid karakteriseeriti kahe erineva analüüsi meetodiga
 - Optilise mikroskoobiga analüüsiti erinevate sadestus meetoditega sadestatud ainete kristalle erinevate suurendustega.
 - Päikesekiirguse simulaatoriga mõõdeti valminud päikesepatareide efektiivsust. Suurimaks mõõdetud efektiivsuseks sai objekti LK3-2, 650 tsüklit, kuues kontakt, milleks on 3,56%.

Lõputöö tulemusena võib järeldada, et ALD meetodiga kasvatatud TiO₂ kilesid rakendades päikesepatareides on paljulubav ning nende efektiivsust on võimalik veel tõsta, kui esimeste katsetega saadi päikesepatarei efektiivsuseks 3,56%.

SUMMARY

The aim of this thesis was to grow Titanium Dioxide (TiO₂) films using the Atomic Layer Deposition (ALD) method in the Thin Film Energy Materials Research Laboratory of Tallinn University of Technology and then describe the obtained results. Applying this knowledge, two working solar cells were completed.

1. The TiO₂ films grown by the ALD method had to be characterised by three different analysis methods. Four objects were deposited on Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) glass, with a different number of TiO₂ cycles deposited on each object.
 - During the X-Ray Diffraction (XRD) analysis, it was apparent that the phase of the TiO₂ crystal structure deposited by the ALD method is anatase on all four films. As a result, it was clear that the same substance was deposited on all four objects.
 - Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) analysis was used to measure the light transmittance of the film of the objects. The light transmission of the film deposited with the lowest number of cycles (350) was the highest, remaining around 99%. The light transmission of the film deposited with the highest number of cycles (650) was about 95%. The light transmissions of the other two films were between 95-99%. As a result of this analysis, it was determined that as the thickness of the film increases, the permeability of the film decreases.
 - The film thicknesses of the objects were measured by Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis. With this research method, it is not possible to determine the exact film thickness, so the given results are approximate. The film thickness with the highest number of deposited TiO₂ cycles (650) was approximately 25-30 nm, and the film thickness with the lowest number of cycles (350) was approximately 12-16 nm. The film thicknesses of the other two objects were between these parameters. Thus, as the number of cycles increases, the film thickness increases.
2. Applying the given knowledge, 650 cycles TiO₂ deposition was chosen to produce a solar cell on three objects. The finished solar cells were characterised by two different analysis methods
 - Crystals of substances deposited by different deposition methods were analysed with an optical microscope at different magnifications.

- The solar radiation simulator was used to measure the efficiency of the finished solar cells. The highest measured efficiency was obtained for object LK3-2, 650 cycles, sixth contact, which is 3.56%.

As a result of the thesis, it can be concluded that TiO₂ films grown by the ALD method are promising when applied in solar cells, and their efficiency can be further increased, as the efficiency of the solar cell was 3.56% in the first tests.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid, and M. Mohsen, "Types of Solar Cells and Applications," *American Journal of Optics and Photonics*, vol. 3, no. 5, lk 94–113, oktoober 2015, [Online]. Available: <https://article.sciencepublishinggroup.com/html/10.11648.j.ajop.20150305.17.html> (19.09.2022)
- [2] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Whyrsch, and H. Keppner, "Photovoltaic Tehnology: The Case for Thin-Film Solar Cells," *Science (1979)*, vol. 285, no. 5428, lk 692–698, juuli 1999, [Online]. Available: <https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.285.5428.692> (19.09.2022)
- [3] Solar Energy Technologies Office, "Solar Photovoltaic Cell Basics ," *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy* . <https://www.energy.gov/eere/solar/solar-photovoltaic-cell-basics> (21.09.2022)
- [4] E. Spooner, "Organic Photovoltaic vs 2nd-Generation Solar Cell Technologies," *Ossila Enabling Materials Science*. <https://www.ossila.com/en-eu/pages/organic-photovoltaics-vs-2nd-gen-solar-cell-tech#:~:text=Second%2Dgeneration%20cells%20are%20thin,%2Dadvanced%20%27emerging%27%20technologies.> (26.09.2022)
- [5] Solar Energy Technologies Office, "Crystalline Silicon Photovoltaics Research," *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy*. <https://www.energy.gov/eere/solar/crystalline-silicon-photovoltaics-research> (02.10.2022)
- [6] Solar Energy Technologies Office, "Solar Photovoltaic Manufacturing Basics ," *The Office of Energy Efficiency and Renewable Energy* . <https://www.energy.gov/eere/solar/solar-photovoltaic-manufacturing-basics#:~:text=The%20manufacturing%20typically%20starts%20with,interconnect%20pathway%20between%20adjacent%20cells.> (05.02.2023)
- [7] C. Bishop, "Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils," *Elsevier Science* , 2015, 3, lk 361–367. (03.03.2023)
- [8] J. Sydorenko, "Development of Spray-Pyrolysis-Synthesised TiO₂ Thin Films for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds in Air," Tallinn University of Technology, Tallinn, 2023. (30.05.2023)

- [9] Y.-D. Zhou and Z.-Y. Zhao, "Interfacial structure and properties of TiO₂ phase junction studied by DFT calculations," *Appl Surf Sci*, vol. 485, pp. 8–21, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.193>.
- [10] TDMA, "What is Titanium Dioxide?," *TDMA*. <https://www.tdma.info/about-tio2/what-is-titanium-dioxide/> (10.10.2022)
- [11] X. Wu, "Applications of Titanium Dioxide Materials," in *Titanium Dioxide*, H. M. Ali, Ed., Rijeka: IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.99255. (10.10.2022)
- [12] D. Siegfried, B. Buchholtz, and T. Barker, "TiO₂: Ion-beam sputtering of TiO₂," in *Handbook of Thin Film Process Technology: 98/2 Recipes for Optical Materials*, 2018, lk 29. (14.04.2023)
- [13] Ossila Enabling Materials Science, "FTO Glass Substrates (Unpatterned)," *Ossila Enabling Materials Science*. <https://www.ossila.com/en-eu/products/fto-glass-unpatterned> (18.10.2022)
- [14] M.-A. Armour, "Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide," CRC Press , 1991, 3, lk 520. (22.02.2023)
- [15] M. Trivedi, G. Nayak, S. Patil, R. M. Tallapragada, and O. Latiyal, "Impact of Biofield Treatment on Physical, Structural and Spectral Properties of Antimony Sulfide," *Industrial Engineering and MANAGEMENT*, vol. 4, no. 3, lk 1000165, juuli 2015, [Online]. Available: <https://hal.science/hal-01372971/> (15.11.2022)
- [16] R. Almalki, E. M. Mkawi, and Y. Al-Hadeethi, "Fabricating antimony sulfide Sb₂S₃ microbars using solvothermal synthesis: effect of the solvents used on the optical, structural, and morphological properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 12, lk 9203–9211, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03450-3.
- [17] X. Fang, H. Peng, W. Weng, and X. Sun, "Polymer Materials for Energy and Electronic Applications ," Academic Press, 2016, lk 69. (13.03.2023)
- [18] A. Rosental, K. Kukli, and J. Aarik, "Aatomkihtsadestamine - arenguvõimalus tehnoloogiale, väljakutse füüsikale," in *Teadusmõte Eestis. Täppisteadused*, I. Koppel and P. Saari, Eds., Eesti Teaduste Akadeemia, 2006, lk 81–87. (26.09.2023)

- [19] P. M. Martin, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings ," Elsevier Science, 2009, 3, lk 364–388. (06.03.2023)
- [20] M. Vazquez, "Magnetic Nano- and Microwires," Elsevier Science , 2015, 2, lk 21–27. (12.12.2022)
- [21] KJLC Innovate, "Challenges for Non-Ideal Atomic Layer Deposition Processes and Systems," *Kurt J. Lesker Company*, mai 09, 2016. <https://www.lesker.com/blog/challenges-for-non-ideal-atomic-layer-deposition-processes-systems> (15.05.2023)
- [22] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T.-C. Jen, "New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications," *Sci Technol Adv Mater*, vol. 20, no. 1, lk 465–496, 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [23] Hielscher Ultrasound Technology, "Ultraheli pihustuspürolüüs," *Hielscher Ultrasound Technology*. <https://www.hielscher.com/et/ultrasonic-spray-pyrolysis.htm> (02.12.2022)
- [24] A. Nakaruk, D. Ragazzon, and C. Sorrell, "Anatase thin films by ultrasonic spray pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis - J ANAL APPL PYROL*, vol. 88, lk 98–101, mai 2010, doi: 10.1016/j.jaap.2010.03.001.
- [25] S. L. Tripathi and S. Padmanaban, "Green Energy: Solar Energy, Photovoltaics, and Smart Cities," 1st ed. John Wiley & Sons, 2021, lk 80–81. (07.04.2023)
- [26] Shaping the Future of Automation: Coating and Dispensing Technology, "Spin Coating ," *Shaping the Future of Automation: Coating and Dispensing Technology*. <https://www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp> (15.05.2023)
- [27] L. Lu, "Quantitative XRD analysis and evaluation of iron ore, sinter and pellets," in *Iron Ore*, Elsevier Science, 2021, 2, lk 110–111. (01.03.2023)
- [28] R. J. Anderson, D. J. Bendell, and P. W. Groundwater, "Organic Spectroscopic Analysis," Royal Society of Chemistry, 2004, lk 7–8. (13.03.2023)
- [29] TWI, "Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis and Imaging ," *TWI Ltd*. <https://www.twi-global.com/what-we-do/services-and-support/failure-analysis-and-repair/microscopy/scanning-electron-microscopy-sem-analysis-and-imaging> (25.04.2023)

- [30] A. Yoshida, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, "Scanning Electron Microscopy," in *Materials Science and Engineering of Carbon - Characterization*, Butterworth-Heinemann, 2016, 2, lk 71–72. (19.04.2023)
- [31] H. Schatten, "The role of scanning electron microscopy in cell and molecular biology:: SEM basics, past accomplishments, and new frontiers," in *Scanning Electron Microscopy for the Life Sciences*, H. Schatten, Ed., in *Advances in Microscopy and Microanalysis*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012, lk 1–15. doi: DOI: 10.1017/CBO9781139018173.002.
- [32] D. Malacara-Doblado, A. Tellez-Quinones, D. Malacara-Hernandez, and B. J. Thompson, "Microscopes," in *Fundamentals and Basic Optical Instruments*, CRC Press, 2018, lk 375–404. (29.04.2023)
- [33] Ossila Enabling Materials Science, "What is Solar Simulator?," *Ossila Enabling Materials Science*. <https://www.ossila.com/en-eu/pages/what-is-a-solar-simulator> (06.03.2023)