



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**PÄIKESEPATAREI VALENTSTSOONIDIAGRAMMI  
MÄÄRAMINE UPS MEETODIGA**

**DETERMINATION OF SOLAR CELL VALENCE BAND  
DIAGRAM BY UPS METHOD**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Uku Luhari

Üliõpilaskood: 202132EANB

Juhendaja: Mati Danilson, teadur

Tallinn 2023

# 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.

5. juuni 2023

Autor: Uku Luhari

/digiallkiri/

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“05” juuni 2023

Juhendaja: Mati Danilson

/digiallkiri/

Kaitsmisele lubatud

“05” juuni 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees: Tiia Plamus

/ nimi ja allkiri /

# **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Uku Luhari (sünnikuupäev: 5. september 1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Päikesepatarei valentstsooni määramine UPS meetodiga“, mille juhendaja on Mati Danilson,

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.

---

<sup>1</sup>Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.

Uku Luhari (/digiallkiri/)

05. juuni 2023 (kuupäev)

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** .....Uku Luhari, 202132EANB

Õppekava, peeriala: .....EANB, Materjalitehnoloogia

Juhendaja: .....Teadur, Mati Danilson, +372 6203210

### Lõputöö teema

(eesti keeles) Päikesepatarei valentstsoonidiagrammi määramine UPS meetodiga

(inglise keeles) Determination of solar cell valence band diagram by UPS method

### Lõputöö põhieesmärk:

Urvida kesteriitse struktuuriga  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbermaterjalist monoterakihilise päikesepateri CdS puhverkihile tehtud järelkäsitluste mõju valentstsoonidiagrammile UPS analüüsi abil.

### Projekti etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Probleemi ning töö teoreetiliste aluste kirjeldus. Tööplaani koostamine ning oodatava tulemuse kirjeldus.	26.09.2022
2.	UPS mõõtmised absorbermaterjalidel, eksperimentaalsete osade kirjeldused. Tulemuste analüüs ning töö kirjandusega viimaste seletamiseks.	31.10.2022
3.	XPS ja UPS mõõtmised absorber- ning aknakihi materjalil, eksperimentaalsete osade kirjeldused. Tulemuste analüüs ning töö kirjandusega viimaste seletamiseks. Järelduste tegemine projektist ning kokkuvõte.	05.12.2022

**Töö keel:** Eesti      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 2. juuni 2023. a

Üliõpilane: Uku Luhari ..... 5. juuni 2023. a  
/digiallkiri/

Juhendaja: Mati Danilson ..... 5. juuni 2023. a  
/digiallkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus ..... 5. juuni 2023. a  
/digiallkiri/

# SISUKORD

AUTORIDEKLARATSIOON.....	2
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks <sup>1</sup> .....	3
LÕPUTÖÖ ÜLESANNE .....	4
SISUKORD.....	5
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU.....	6
SISSEJUHATUS .....	7
1.    TEOORIA .....	9
1.1. Päikeseplatari ja selle tööpõhimõte .....	9
1.2. UPS-i tööpõhimõte .....	11
1.3. UPS-i eelised ja puudused.....	13
1.4. Alternatiivsete meetodite võrdlus UPS-iga.....	15
2.    KASUTATUD MATERJALIDE, INSTRUMENTIDE JA MEETODITE LOETELU.....	17
2.1. Materjalid .....	17
2.1.1. Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> monoterapulber.....	17
2.1.2. CdS-ga kaetud Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> järeltöötused .....	17
2.1.3. Aknakihi materjalid .....	19
2.2. Instrumendid .....	21
2.2.1. Spektromeeter .....	21
2.3. Meetodid .....	21
3.    CdS PUHVERKIHI UPS MÕÕTMISED.....	25
3.1. Fermi nivoo korrigeerimine .....	25
3.2. Puhverkihi UPS mõõtmiste arutelu ja analüüs.....	26
3.3. Puhverkihi UPS mõõtmiste analüüsi järeldused .....	29
4.    VALENTSTSOONI XPS MÕÕTMISED .....	30
5.    AKNAKIHIMATERJALIDE UPS MÕÕTMISED .....	32
5.1. Aknakihi materjalide UPS mõõtmiste arutelu ja analüüs.....	32
5.2. Aknakihi materjali UPS mõõtmiste järeldused .....	34
KOKKUVÕTE .....	35
CONCLUSION.....	37
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	39

# LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

$\Delta E_F$  - reaalse Fermi nivoo asukoha ja spektromeetri osutatud Fermi nivoo asukoha vahe

$\phi$  - väljumistöö

AES - aatomiemissioonispektroskoopia (Atomic emission spectroscopy)

Al:ZnO - Alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid

ARPES - nurklahutusega fotoemissioonispektroskoopia (Angle-resolved photoemission spectroscopy)

CBM - juhtivustsooni miinimum (Conduction band minimum)

CZTS – vask-tsink-tinasulfiid

DFT - tihedusfunktsionaali teooria (Density functional theory)

$E_S$  – seosenergia

$E_F$  - Fermi nivoo

$E_K$  – kineetiline energia

$E_{vac}$  - vaakumnivoo

IPES - pöörd-fotoemissioonispektroskoopia (Inverse photoemission spectroscopy)

i-ZnO - omajuhtivusega tsinkoksiid (Intrinsic zinc oxide)

KPFM - kelvini sondijõu mikroskoopia (Kelvin probe force microscopy)

PLE – fotoluminestsents ergastamine (Photoluminescence excitation)

STM - skaneeriv teravikmikroskoopia (Scanning tunneling microscopy)

UPS – ultraviolettfotoelektronspektroskoopia (Ultraviolet photoelectron spectroscopy)

UPS I - UPS, mis kasutab He(I) ergastusallikat ehk neutraalse heeliumi aatomi resonantskiirguse joont energiaga 21,22 eV

UPS II - UPS, mis kasutab He(II) ergutusallikat ehk ioniseeritud heeliumi aatomi resonantskiirguse joont energiaga 40,8 eV

UV-Vis - ultraviolett-nähtav spektroskoopia (Ultraviolet-visible spectroscopy)

VBM - valentstsooni maksimum (Valence band maximum)

W – vaadeldava spektri laius

XPS – röntgenfotoelektronspektroskoopia (X-ray photoelectron spectroscopy)

# SISSEJUHATUS

Taastuenergia allikate, nagu päikese- ja tuuleenergia kasutamine on muutumas üha populaarsemaks ning seetõttu on suurenenud ka vajadus tõhusate, roheliste ja odavate energiaallikate järele. Üheks võimaluseks on kasutada päikeseplatereisid, mis töötavad, muundades päikeseenergiat elektrienergiaks.

Selleks, et mõista ja optimeerida päikeseplatereide käitumist erinevates olukordades, on vajalik teha kindlaks nende tööomadused ja -piirangud. Üheks antud eesmärgil kasutatavaks füüsikaliseks suuruseks on päikeseplaterei valentstsoonidiagramm, mis annab hea ülevaate päikeseplaterei võimekusest ning mis on üks paljudest väikestest, aga väga olulistest sammudest efektiivsemate päikesepaneelide ja sellega seoses ka rohelisema tuleviku poole.

Töö esimeses pooles antakse ülevaade teema teoreetilisest osast, tutvustatakse lähemalt uuritava päikeseplaterei tööpõhimõtet, kirjeldatakse detailsemalt ultraviolettfotoelektron-spektroskoopia (UPS) meetodit, aparatuuri ning seadme tööpõhimõtet. Seejärel kirjeldatakse UPS-i erinevaid eeliseid ja puudusi ning selgitatakse, miks antud töös just see meetod kasutusel on. Lisaks püstitatakse hüpotees, mis annab ülevaate oodatavast projekti tulemusest.

Töö teises, eksperimentaalses osas, loetletakse üles kõik kasutatud meetodid, abivahendid ning materjalid koos materjalide valmistamise kirjeldusega. Lisaks tuuakse välja ja selgitatakse seadme kalibratsiooniga seotud asjaolusid.

Eksperimentaalse osa teine pool koosneb mõõtetulemuste ülevaatest ning nende analüüsist. Mõõtetulemuste põhjal koostatakse valentstsoonidiagramm vaakumnivoo suhtes ning analüüsitakse seda eesmärgiga leida järeltöötluste mõju valentstsooni laele absorber- ja puhverkihis. Sellest nähtub, kas ja kuidas järeltöötlusted mõjunud on. Lisaks UPS mõõtmistele viiakse töö eksperimentaalses osas läbi ka röntgenfotoelektron-spektroskoopia (XPS) mõõtmisi, tegemaks kindlaks kas ja kui palju

võis UPS mõõtmistele eelnenud pindade puhastamine absorbermaterjalile sadestatud puhverkihti eemaldada ning kuidas valentstsooni lae asukoht puhverkihi järkjärgulisel eemaldamisel muutub. Lisaks annab võrdlus varasemalt elektronmikroskoopia abil määratud puhverkihi paksusega hinnangu  $Ar^+$  ioonidega pinna puhastamise kiiruse kohta (nm/min) – peale igat puhastamist uuritakse objekti pinda XPS-iga ning jälgitakse kui kiiresti ning millal absorbermaterjali elemendid spektris prominentsemaks muutuma hakkavad.

Töö lõppeb veel ühe ringi UPS mõõtmistega kahelt aknakihi materjalilt. Mõõdetakse omajuhtivusega tsinkoksiidi ning alumiiniumiga legeritud tsinkoksiidi. Antud mõõtmiste eesmärgiks on täieliku valentstsoonidiagrammi määramine p-tüüpi absorbermaterjalist kuni n-tüüpi aknakihini.

Antud bakalaureusetöö eesmärk on UPS meetodit kasutades uurida erinevate järeltöötluste mõju CdS puhverkihiga kaetud kesteriitse kristallstruktuuriga  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) mikrokristalse absorbermaterjali valentstsoonidiagrammile. Kuna ka varasemalt on sarnase eesmärgiga uuringud läbi viidud, siis on antud töö eesmärk leida täiendavat või toetavat informatsiooni juba tehtud järeldustele. Töö tulemused on abiks uuritud päikesepatareide valmistamise tehnoloogia täiustamisel ning nad näitavad kuidas üks või teine järeltöötlus karakteristikutele mõjus. See töö aitab tulevikus kesteriitse struktuuriga kolmanda generatsiooni päikesepatareide valmistamise tehnoloogiat veelgi paremaks lihvida ning on seega suureks abiks inimkonna püüdele rohelisema tuleviku poole.

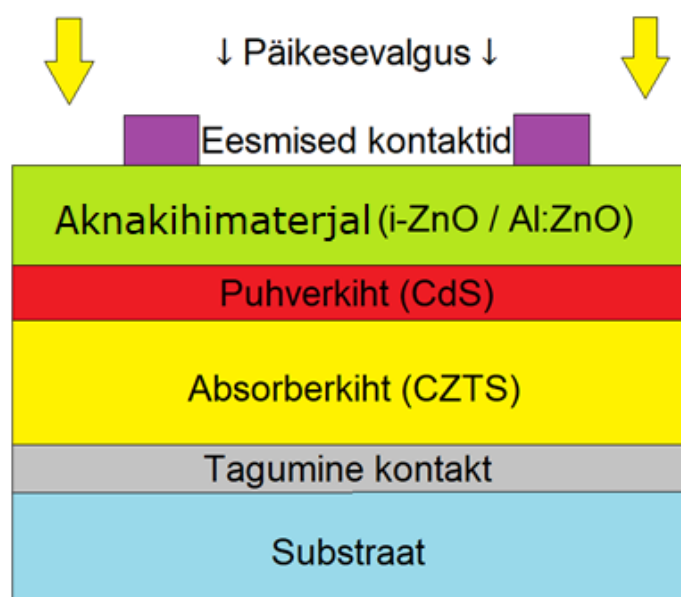


# 1. TEOORIA

## 1.1. Päikesepatarei ja selle tööpõhimõte

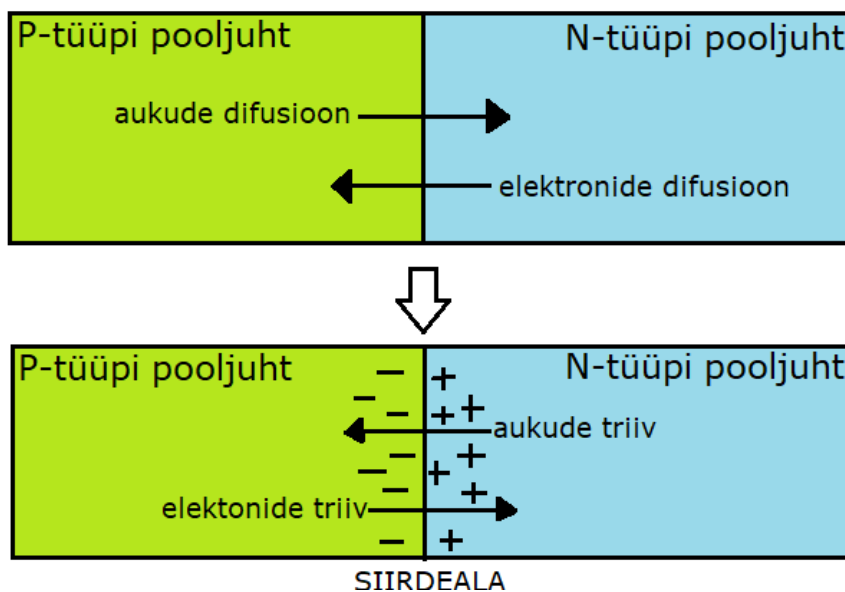
Antud töös vaatluse all olevaid päikesepatareid võib defineerida kui pooljuhtseadiseid, mis muundavad päikeseenergiat elektrienergiaks kasutades sisefotoefekti, mille puhul suurendab valgus elektronide energiataset aine sisemuses. Päikesepatarei elektrilised omadused (pinge ja voolutugevus) sõltuvad päikesepatareis kasutatavast valgust neelavast pooljuhtmaterjalist ehk absorbermaterjalist ning langeva valguse hulgast ja spektrist. [1]

Päikesepatarei ühed tähtsamad osad on pooljuhid, mis antud rakenduse puhul klassifitseeritakse kui aukjuhtivusega (p-tüüpi) või elektronjuhtivusega (n-tüüpi) materjalid. Antud pooljuhtide erinevus tuleb laengukandjate tüübist – aukjuhtivuse korral on enamuse laengukandjateks elektronide puuduse tõttu positiivselt laetud augud (vabad kohad, mis on põhjustatud valentselektronide puudumisest), elektronjuhtivuse korral aga elektronid. [2]



Joonis 1.1. CZTS Päikesepatarei ehitus [1]

Selle töö puhul on aukjuhtivusega pooljuhiks CZTS ning elektronjuhtivusega pooljuhiks CdS. [3] Nende vahel moodustub heterosiire, sest kumbki pooljuht on erineva keelutsooni ja juhtivustüübiga. Päikesepatarei põhimõtteline skeem on toodud joonisel 1.1. Kuna elektronid üritavad saavutada võimalikult madala energiaga olekut, siis hakkavad nad pooljuhtide piirpinna läheduses difusiooni tõttu liikuma kõrgema kontsentratsiooniga piirkonnast madalama kontsentratsiooniga piirkonda. N-tüüpi poolel olevad kõrgema kontsentratsiooniga enamusaengukandjad ehk elektronid (elektronjuhtivusega materjalist) liiguvad difusiooni tõttu üle piirpinna p-tüüpi poolele ja p-tüüpi poolel olevad kõrgema kontsentratsiooniga enamusaengukandjad ehk augud (aukjuhtivusega materjalist) liiguvad difusiooni tõttu n-tüüpi poolele. Vastas poole piirpinda difundeerunud elektronid ja augud on nüüd vähemusaengukandja rollis mille järel toimub suure tõenäosusega rekombinatsioon. Selle tulemusel saavad osad p-tüüpi piirpinna lähedal olevad aatomid negatiivselt laetud aktseptor ionideks ja n-tüüpi piirpinna lähedal olevad aatomid positiivselt laetud doonor ionideks. Kuna ionid oma kristallvõrest paigast liikuda ei saa, hakkab piirpinna ümbrusse moodustuma ruumlaengute piirkond. Negatiivselt laetud aktseptor ionide ja positiivselt laetud doonor ionide vahel moodustub elektriväli, mis on oma mõju suunaga vastupidine difusioonile ja põhjustab omakorda vabade vähemusaengukandjate triivi – elektronid p-tüüpi poolelt n-tüüpi poolele ja augud vastupidi suunal. Antud nähtuse tagajärjel, mil pidev laengukandjate difusioon ja triiv saavutab tasakaalu, moodustub p-n siire (joonis 1.2).



Joonis 1.2. Difusioon

See loob piirpinna läheduses ala, mida nimetatakse siirdealaks ning mida on võimalik päikesepatareides kasulikult elektrienergia tootmiseks ära kasutada. [2]Juhul kui nüüd päikesepatareile, seda väljast poolt valgustades, energiat juurde anda, haarab triiv rohkemaid vähemuslaengukandjaid ja muutub intensiivsemaks. Taoline laengukandjate liikumine p-n siirde sisemises elektriväljas viib elektronid tagasi n-tüüpi materjali ja augud p-tüüpi materjali. Kui need materjalid omavahel juhtmega ühendada, siis liiguvad elektronid n-tüüpi pooljuhist edasi läbi eesmist kontaktide pooljuhte ühendavasse vooluringi ning sealt läbi tagumise kontakti p-tüüpi pooljuhti, mille tulemusel läbib tekkinud vooluahelat päikesepatarei poolt genereeritud elektrivool. [2]

## 1.2. UPS-i tööpõhimõte

Ultraviolettfotoelektronspektroskoopia (UPS) on analüütiline meetod, mida kasutatakse informatsiooni saamiseks aatomite vaheliste sidemete ja valentselektronide tasemete kohta. Tööpõhimõte on suhteliselt lihtne – monokromaatne, ehk mingi kindla lainepikkusega ultraviolettkiirgus suunatakse uuritavale materjalile ja mõõdetakse materjalist kiirguse mõjul välja lendavate fotoelektronide kineetilist energiat (joonis 1.3). See energia järgib Einsteini fotoefekti põhimõtet

$$E_K = h\nu - (E_S + \varphi_S), \text{ kus:} \quad (1)$$

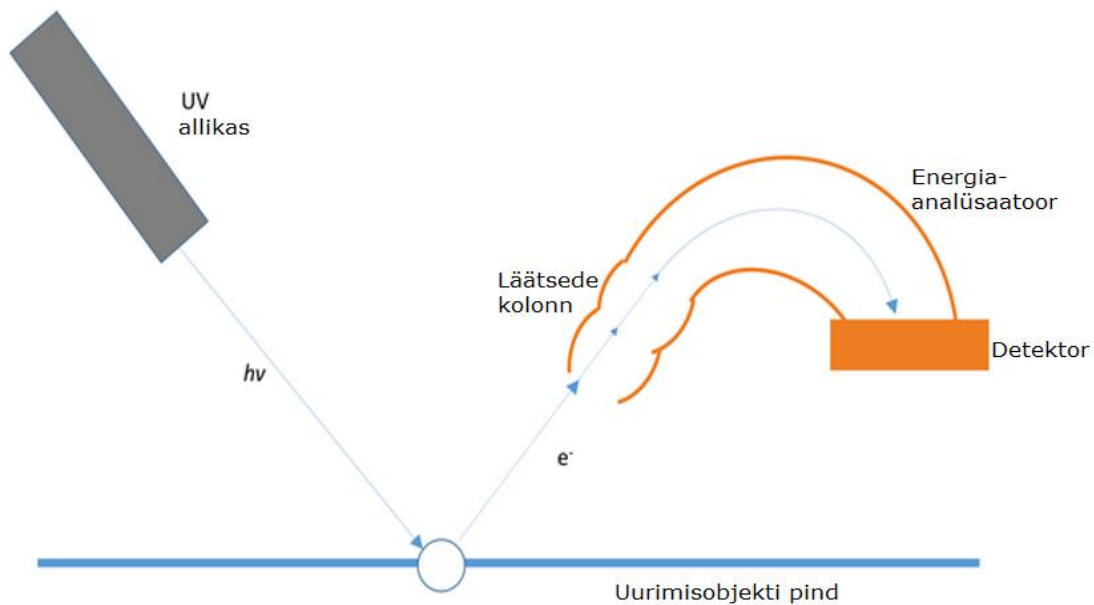
$E_K$  - uuritavalt materjalilt ära lennanud elektroni kineetiline energia,

$h$  - Plancki konstant,

$\nu$  - ioniseeriva kiire sagedus,

$E_S$  - seosenergia, mis on vajalik konkreetse elektroni eemaldamiseks aatomist,

$\varphi_S$  - spektromeetri väljumistöö.



Joonis 1.3. UPS-i tööpõhimõte. [4]

UPS-i mõõteriistad on väga sarnased teiste fotoelektronspektroskoopia mõõteriistadega. UPS kasutab tavaliselt kas Heelium(I) või Heelium(II) ergastusallikat. He(I) on neutraalse heeliumi aatomi resonantskiirguse joon energiaga 21,22 eV ning He(II) ioniseeritud heeliumi aatomi resonantskiirguse joon energiaga 40,8 eV. Neutraalse heeliumi aatomi ergastamise korral langeb heeliumi aatomis üks elektron 2p orbitaalilt 1s orbitaalile vabastades footoni energiaga 21,22 eV. Saadavat ultraviolettkiirgust tähistatakse traditsiooniliselt He(I) kiirgusena. Ioniseeritud heeliumi aatomi ergastamise korral saadakse 40,8 eV energiaga foton kui heeliumi aatomis elektron 3p orbitaalilt 1s orbitaalile langeb. Saadud ultraviolettkiirgust tähistatakse traditsiooniliselt He(II) kiirgusena. Mainitud energiasid kasutades lüüakse uuritava objekti valentstsooni tasemetelt välja fotoelektrone kasutades selleks fotoefekti. Elektronid väljuvad uurimisobjektist ning läbivad elektronläätsede kolonni ja energiaanalüsaatori, milleks on kahest kontsentrisest poolsfäärilist koosnev kamber. Peale analüsaatorit on detektor, mis loendab kokku kõik selekteeritud energiaga saabuvad elektronid. Saabuvald elektrone analüüsitakse nende kineetilise energia põhjal. Teades ergastava kiirguse footonite energiat  $h\nu$  ja spektromeetri väljumistööd  $\varphi_S$  on võimalik teisendada kineetiline energia  $E_k$  seosenergiaks  $E_S$ . Signaal kantakse edasiseks analüüsiks digitaalselt üle arvutisse, mis koostab saadud andmete põhjal UPS spektri, mille x-teljel on tavaliselt detekteeritud fotoelektronide seosenergia elektronvoltides ning y-teljel on saanud elektronide hulk väljendatuna loendit

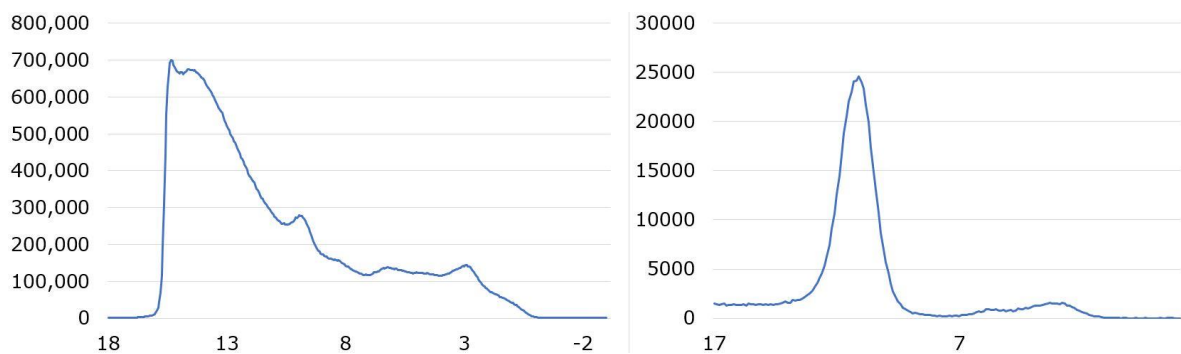
sekundis (CPS – *Counts per Second*), ehk siis mitu elektroni detektor ühe sekundi jooksul registreeris. [4]

Kuna UPS meetod on oma olemuselt erakordselt pinnatundlik analüüsimeetod, mille tuvastatavate fotoelektronide signaal pärineb 2 kuni 4 nm paksusest pinnakihist, siis tuleb mõõtetulemuste täpsuse huvides eelnevalt uurimisobjekti puhastada. Üheks võimaluseks uuritava objekti pinda puhastada on kasutada argooni ioonidega pommitamise seadet. Pommitamine toimub kõrgvaakumi tingimustes kasutades argooni katioone. Kuna pommitamisel kasutatavad ioonid on suhteliselt suure energiaga, suudavad need lüüa uuritavalt pinnalt välja õhukese kihi aatomeid. See võimaldab teha analüüsi keskkonnasaastest puhastatud pindadelt ning välistada spektrile tekkida võivaid moonutusi. [5]

### **1.3. UPS-i eelised ja puudused**

UPS spektroskoopias kasutatav ultraviolettkiirgus saadakse tavaliselt heeliumi gaaslahendus kiirgusallikast [4]. Mõningatel juhtudel on kiirguse allikana heeliumi asemel kasutuses ka argoon või neon või sünkrotronist lähtuv monokromaatne ultraviolettkiirgus [6]. He gaaslahenduse kiirgusallikal on võrreldes röntgenkiirgusega tunduvalt madalam footonite energia. Tänu madalale energiale ei pääse ultraviolettkiirgus ergastama sügavaid energiatasemeid ja põhjustab seetõttu vaid valentselektronide fotoionisatsiooni. See teeb UPS-ist hea meetodi teabe hankimiseks uuritava aine molekulide pindadelt keemiliste sidemete omaduste ja valentselektronide tasemete kohta. Antud rakenduses aitab UPS välja selgitada päikesepatarei pooljuhtstruktuuri valentstsoonidiagrammi, võimaldades määrata valentstsooni maksimumi kauguse Fermi nivoost ja väljumistöö. Sellegipoolest tuleb meeles pidada, et UV-kiirgus, nagu ka enamik teisi ioniseerivaid kiirgusi, võib proovi kahjustada isegi suhteliselt madala footoni energia juures. Eriti juhul kui uuritav aine on orgaaniline – sellisel puhul tuleb kasutusele võtta eraldi abinõud, vähendades intensiivsust või lühendades kiirgusega proovi ergastamise aega. [4]

UPS meetodis kasutatavad footonid on võrreldes XPS meetodil kasutatavate röntgenkiirguse footonitega tunduvalt madalama energiaga ning mõjutavad ainult valentselektrone (informatsioon 2-4 nm paksuselt pinnakihi). XPS spektroskoopias kasutatavad röntgen footonid suudavad ergastada tänu oma suuremale energiale aga sügavamaid tasemeid aatomi sees. Kuna UPS spektroskoopias kasutatavate footonite kogu „tähelepanu“ on koondunud niivõrd kitsasse vahemikku, siis on antud vahemikust saadav informatsioon võrdlemisi hea resolutsiooniga ning otsitavad andmed signaali tugevus/energia graafikul täpsemini leitavad. Võrreldes omavahel joonise 1.4 vasakut (UPS) ja paremat (XPS) spektrit selgub, et intensiivsuste tugevuste vahe on mõõdetav suurusjärgus  $10^2$ . [5]



Joonis 1.4. UPS ja XPS graafikute intensiivsuste võrdlus

Teine levinud fotoelektronspektroskoopia tehnika, röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS), kasutab palju suurema footonienergiaga röntgenkiirgust, mis suudab välja lüüa fotoelektrone ka uuritava materjali suurema seosenergiaga sisemistelt elektronkihtidelt. Igal elemendil on endale iseloomulikud sügavamate elektronivoode ionisatsioonienegiad, mis kuvatakse joontena XPS-spektril. UPS on UV-kiirguse suure lainepikkuse tõttu piiratud kuid sellega saadud tulemused on täpsemad kui XPS-i puhul. [4]

TTÜ Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris oleva XPS/UPS seade võimaldab uurida ainult tahkeid materjale. Lisaks sellele nõudele peavad objektid olema vaakumis stabiilsed ehk mitte lenduma ega aurustuma ka ülikõrgvaakumi tingimustes – vastasel juhul on vaakumit võimatu saavutada, kuna uuritavat materjali

ümbritsevasse ruumi tekib proovi küljest eraldunud osakesi kogu aeg juurde. Sellegipoolest on olemas erilahendused, mis ka vedelikke ja gaase uurida võimaldavad. [5] Juhul kui piisavat vaakumit saavutatud ei ole, on mõõtetulemused ebatäpsed. Fotoionisatsiooni käigus materjalist välja löödud elektronid peavad jõudma läbi analüsaatori detektorini ilma kineetilist energiat kaotamata kuid madala vaakumi puhul on uurimisseadme analüüsikambris veel küllalt palju gaasi osakesi ning nad võivad elektronide lennuteele ette jääda, mille tulemusel kaotavad fotoelektronid oma kineetilist energiat.

## 1.4. Alternatiivsete meetodite võrdlus UPS-iga

Tabel 1.1. Alternatiivsete meetodite võrdlus UPS-iga

Meetod	Plussid	Miinused
AES	Hea resolutsioon. [7]	Võimatu uurida elementaarset koostist. [8]
ARPES	Üks paremaid energiatsoonide uurimise meetodeid. [9]	Võimaldab uurida ainult hõivatud energiatsoone. [9]
DFT	Väga odav.	Tulemused on hinnangulised kuna põhinevad teoreetilistel arvutusel.
IPES	Võimalik otse juhtivustsooni mõõta. [10]	Ülikoolis antud seade puudub.
KPFM	Võimalik mõõta väljumistööd. [11]	Pooljuhtide puhul on tarvis teada täiendavaid andmeid valentstsooni ja Fermi nivoo vahe kohta. [11]
PL	Saab kasutada keelutsoonis olevate kiiruslike defektide ja eksitonkiirguse uurimiseks. [12]	Ei saa määrata valentstsooni lae energeetilist asukohta vaakumnivoo suhtes. [13]
STM	Annab väärtuslikku teavet materjali energiatsoonide kohta. [14]	Saab kasutada keelutsooni laiuse määramiseks isolaatoritel. [14]
UPS	Väga hea resolutsioon tänu ultraviolettkiirguse kitsale spektrile. [15]	Võimatu uurida elementaarset koostist. [8]
UV-Vis	Võimalik mõõta keelutsooni laiust. [16]	Ei saa määrata keelutsooni täpset asukohta vaakumnivoo suhtes. [16]
XPS	Võimalik mõõta elektronide energiatasemeid. [12]	Info valentselektronide kohta UPS-iga võrreldes vähem detailne. [15]

Nagu tabeli 1.1 põhjal järeldub, siis on antud juhul parim võimalik meetod UPS. Valik on tehtud suuresti põhjusel, et antud ülesande, leida päikeseplatari valentstsoonidiagramm, ainsaks praktilisel teel kasutatavaks ja TTÜ Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris olemas olevaks meetodiks on just UPS meetod.



## **2. KASUTATUD MATERJALIDE, INSTRUMENTIDE JA MEETODITE LOETELU**

### **2.1. Materjalid**

#### **2.1.1. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterapulber**

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mikrokristalne pulber sünteesiti suletud kvartsampullis binaarsetest ühenditest ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  ja  $\text{SnS}_2$ ) ja sulas kaaliumjodiidis kooskasvatamise meetodil. Kuna kasutatud sool on vees lahustuv, siis pärast sünteesi eraldati CZTS mikrokristallid vees lahustumise teel.

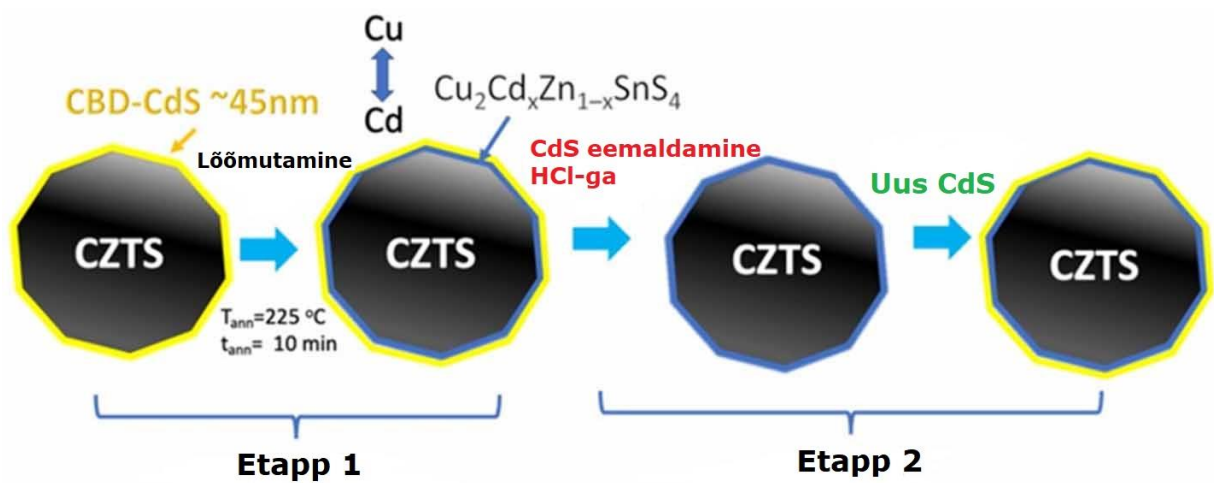
Saadud pulbriline materjal kuivatati ning sõeluti sobivateks fraktsioonideks. Seejärel tehti standardne järeltöötlus: pulbri pinna keemiline söövitamine 1% Br metanooli vesilahuses ja 10% kaaliumtsüaniidi (KCN) vesilahuses, kumbagi 5 minutit ja toatemperatuuril. Peale seda läbisid kristallid termotöötlusprotsessi kahetsoonilises ahjus, suletud kvartsampullis,  $840^\circ\text{C}$  ja väavli aururõhu juures 60 minutit. [17]

#### **2.1.2. CdS-ga kaetud $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ järeltöötused**

CZTS-i ja CdS vahelise heterosiirde loomiseks kaeti saadud monoterapulber CdS puhverkihiga. Selleks kanti CdS CZTS kristallidele keemilises vannis sadestamise teel, millele järgnes lõõmutamine õhu käes. Mainitud lõõmutamisega eeldatakse kaadmiumi difusiooni CZTS-i pinnale, kus see moodustab üliõhukese madalama keelutsooni laiusega  $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$  pinnakihi, mille tekke võimalust kinnitavad ka varasemad XPS mõõtmised. Senised mõõtmistulemused Tallinna Tehnikaülikooli laboris on antud päikesepatarei maksimaalseks efektiivsuseks saanud 11,7% ja seda just

päikesepatareilt, millelt on eemaldatud juba lõõmutatud CdS kiht ning asendatud uue ja värske CdS kihiga. [17]

Samal ajal on aga võimalik ka monokristallides leiduva vase difusioon kas CZTS-i pinnale ja/või puhverkihti ning see võib omakorda muuta puhverkihi omadusi. Võimalike muutuste vältimiseks eemaldati pärast lõõmutusetappi CdS kontsentreeritud soolhappega. Peale CdS eemaldamist kanti värske kiht CdS-i uuesti samal meetodil monokristallide pinnale, kuid seekord jäeti täiendav järel lõõmutus ära. [17]



Joonis 2.1. CdS kersteriidile sadestamise etapid [17]

Tegemaks kindlaks, kas erinevatel järeltötluse etappidel oli lõpptulemusele eeldatud mõju, valmistati ette 5 erinevat proovi järeltöödeldud puhverkihiga CZTS kristalle (ehk üks proov peale igat etappi joonisel 2.1). Lisaks annab see võimaluse võimalikke järeltötluste mõjusid ka omavahel võrrelda. Eelnevate uuringute põhjal, mis kolleegid on teinud ja avaldanud [17], on leitud optimaalne puhverkihi õhu käes lõõmutuse temperatuur ja aeg ning nendega on läbi proovitud mitmeid järeltötluste mustreid. Järgnevalt on välja toodud kõik töös kasutatud järeltötluste variandid:

I – pulberkristallid on kaetud keemilises vannis sadestatud CdS-ga.

II - pulberkristallid on kaetud keemilises vannis sadestatud CdS-ga, peale mida on materjali löömutatud õhu käes temperatuuril 225 °C 10 minutit.

III - pulberkristallid on kaetud keemilises vannis sadestatud CdS-ga, peale mida on materjali löömutatud õhu käes temperatuuril 225 °C 10 minutit. Sellele järgnevalt on CdS pulberkristallidelt eemaldatud kontsentreeritud soolhappega. Lõpetuseks on pulberkristallid kaetud uuesti CdS-ga keemilises vannis sadestamise teel.

IV - pulberkristallid on kaetud keemilises vannis sadestatud CdS-ga. Sellele järgnevalt on CdS pulberkristallidelt eemaldatud kontsentreeritud soolhappega. Lõpetuseks on pulberkristallid kaetud uuesti CdS-ga keemilises vannis sadestamise teel.

V - pulberkristallid on kaetud keemilises vannis sadestatud CdS-ga. Sellele järgnevalt on CdS pulberkristallidelt eemaldatud kontsentreeritud soolhappega. Peale seda on pulberkristallid kaetud uuesti CdS-ga keemilises vannis sadestamise teel. Lõpetuseks on CdS-ga kaetud kristalle löömutatud õhu käes temperatuuril 225 °C 10 minutit.

### **2.1.3. Aknakihi materjalid**

Aknakihi materjal on tähtis päikesepatarei osa, mille roll päikesepatareis on koguda kokku absorbermaterjalis genereeritud laengukandjad, juhtida need päikesepatarei pinna kontaktile ning olla samal ajal väga hea läbipaistvusega päikesekiirgusele. Sellest ka tuleneb termin aknakiht. Laialdaselt levinud on ka lühend TCO, mis tuleneb inglise keelsetest sõnadest *Transparent Conductive Oxide* ehk läbipaistev juhtiv oksiid. Erinevaid okside kasutatakse sageli optoelektronsetes seadistes, mis vajavad läbipaistvat kuid elektrit juhtivat elektroodi. Näitena võib tuua ITO (indiumiga legeeritud tinaoksiid), FTO (fluoriga legeeritud tinaoksiid), titaandioksiid, tsinkoksiid.

Uuritava päikesepatarei struktuuris kasutatakse aknakihi materjalina kahte erinevat tsinkoksiidi. Kohe CdS peal on omajuhtivusega tsinkoksiid ehk i-ZnO - n-tüüpi pooljuht, millel on madal elektrijuhtivus ja seega võime peita võimalikke lühiste kohti.

Omajuhtivusega i-ZnO peal on aga alumiiniumiga legeritud tsinkoksiid ehk Al:ZnO, mis on samuti n-tüüpi kuid juhib tunduvalt paremini elektrit. Kõikidel kihtidel on optimaalsed paksused (omajuhtivusega i-ZnO on legeritud Al:ZnO-st tunduvalt õhem), et tagada kompromiss hea juhtivuse ja optilise läbipaistvuse vahel.

Aknakihi materjalide katsekehad uuriti eraldi objektidena, mitte valmis päikesepatareis, et oleks võimalik määrata UPS meetodiga kogu päikesepatarei struktuuri valentstsoonidiagramm. Eelmises punktis CdS-ga kaetud CZTS absorbermaterjalile toodud järelkäsitlused ZnO-le ei mõju, sest selles etapis pole CdS/CZTS struktuur aknakihi veel kaetud ning võimalikud muutused keemilises koostises ning puhvri-absorberi omadustes saavad toimuda vaid nende vahel ja nendega.

Aknakihi materjalide sadestusmeetodid olid järgmised:

Omajuhtivusega tsinkoksiid (i-ZnO) – pihustatud puhtale klaasalusele kasutades raadiosagedusliku pihustamise (RF Sputtering) meetodit. Sadestatud toatemperatuuril Ar-keskkonnas, 5 minuti jooksul ning baasrõhul  $10^{-6}$  Torri.

Alumiiniumiga legeritud tsinkoksiid (Al:ZnO) - pihustatud samuti puhtale klaasi pinnale kasutades raadiosagedusliku pihustamise (RF Sputtering) meetodit, märklaud ehk ZnO allikas oli juba algselt alumiiniumiga (2 massiprotsenti) legeritud. Sadestatud toatemperatuuril Ar-keskkonnas, 180 minuti jooksul ning baasrõhul  $10^{-6}$  Torri.

## **2.2. Instrumendid**

### **2.2.1. Spektromeeter**

Kratos Axis Ultra UltraDLD röntgenfotoelektronspektromeeter koos selle juurde kuuluva tarkvaraga materjalide pinna (2 – 8 nm) keemilise koostise analüüsiks koos Ar<sup>+</sup>-ioonidega pommitamise, puhastamise ja/või materjali keemilise koostise sügavusprofiili ülesvõtteks, ning ultraviolettfotoelektronspektroskoopia meetod, aine valentstsooni elektronstruktuuri uurimiseks.

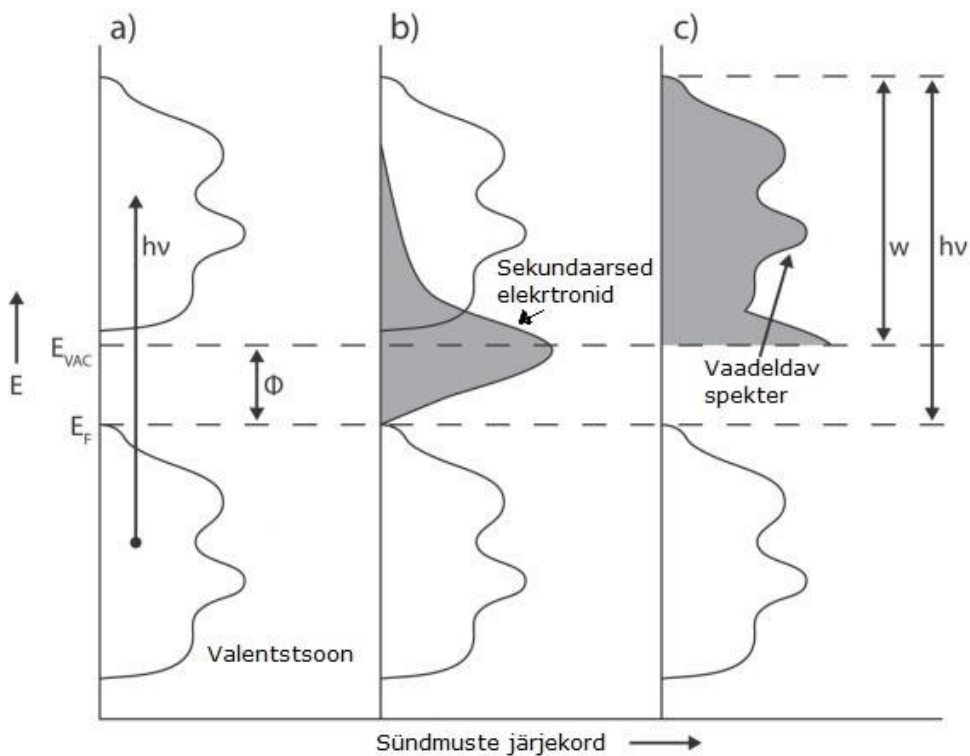
Fotoelektrone ergastava kiirgusallikatenä on kasutusel standardsed kahe anoodiga Mg K<sub>α</sub> (1253,6eV) / Al K<sub>α</sub> (1486,6eV) akromaatsed röntgenkiirgust andev ja monokromaatoriga varustatud ühe anoodiga Al K<sub>α</sub> (1486,6eV) röntgentorud. Ultraviolettspektroskoopia ergastusallikana on kasutusel heelium-gaaslahenduse lamp, millega saadavad kiirguseenergiad on vastavalt 21,2eV (He I) ja 40,8eV (He II).

Täielikult automatiseeritud ja arvutiga juhitud analüüsi on võimalik teha ühel kuni 130mm pikkusel ja 15mm laiusel objektihoidjal mitmele eelsalvestatud asukohaga proovile.

## **2.3. Meetodid**

Töös kasutatud meetoditeks olid ultraviolettfotoelektronspektroskoopia ja röntgenfotoelektronspektroskoopia. Järgnevalt kirjeldan lühidalt nende tööpõhimõtteid ning seletan, millistel alustel aparatuur erinevaid andmeid leiab.

Joonisel 2.2 on kujutatud UPS meetodi spektri moodustumise kolmeetapiline mudel koos tuntud parameetritega, mida uurimismeetodi kasutamisel silmas tuleb pidada. Esimeses etapis (a) ergastavad ultraviolettkiirguse fotonid valentselektrone, mis seejärel saadud energia ( $h\nu$ ) toimel valentstsoonist välja ja üle vaakumnivoo liiguvad. Kui valentselektronide ergastamise tõenäosus on võrdne ning pidev erinevates valentstsooni piirkondades, siis tekib ka vaakumnivoost kõrgemale valentstsooni „peegeldus“. [18]



Joonis 2.2. UPS-i spektri tekkimine [18]

Enne aga, kui elektronid valentstsoonist lahkuvad, tuleb nad kuidagi materjali pinna ja vaakumi piirpinnale transportida. Osa elektronidest väljub valentstsoonist „puhtalt“, säilitades kogu oma ergastamisel saadud kineetilise energia. Teine osa elektronidest kaotab aga valentstsoonist väljuda püüdes kas kogu või mingi osa oma kineetilisest energiast, kusjuures kaotatud energia hulk sõltub ergastatud elektronide teekonnast materjali pinnale ning viib ühtlasi ka sekundaarsete elektronide moodustumiseni. Sekundaarsed elektronid on elektronid, mille vastu on pörganud mõni footonite poolt ergastatud elektronidest andes üle osa oma kineetilisest energiast. Sekundaarsed

elektronid ulatuvad Fermi nivoost vaakumnivooni ning ka sellest kõrgemale (joonisel 2.2 etapp b). [18]

Antud Fermi nivoo on spektromeetri Fermi nivoo ning ühtlasi ka metallist proovihoidaja või proovihoidja kinnituse Fermi nivoo. See on üks olulisi fotoelektronspektroskoopia tingimusi, et analüüsitava proovi Fermi nivoo peab olema samaväärne spektromeetri nivoo. Fermi nivoo on sama vaid juhul, kui antud objektid on üksteisega heas elektrilises kontaktis. [18]

Kolmandas etapis (c) lahkuvad elektronid vaakumisse. Spektromeetri detektor tuvastab seejärel saadud kombinatsiooni sekundaarsetest ja primaarsetest elektronidest, kuid vaid juhul kui elektronid vaakumnivoost kõrgemale jõudsid. Tuvastatud elektronid paneb arvuti kokku vaadeldava UPS spektri, millesse kuulub nii primaarsete kui ka sekundaarsete elektronide tekitatud signaal kusjuures võib olla kindel, et vaakumnivoo poolse spektri serva moodustavad suures osas sekundaarsed elektronid. Vaadeldava spektri laiuse ja väljumistöö summa võrdub elektroni ergastanud footoni energiaga. [18]

Edaspidi on töös kasutaud väljendeid UPS I ja UPS II. Tegu on sama uurimismeetodi spektritega, millede ainus silmnähtav erinevus seisneb kasutatavate heeliumi aatomi resonantskiirguse joonte energiade erinevuses. Vastavalt siis UPS I puhul He(I) kiirgusjoon 21,22 eV ja UPS II puhul He(II) kiirgusjoon 40,8 eV. Sellest tulenevalt katavad UPS I ja UPS II mõõtmised kahte erinevat kineetilise energia vahemikku UPS spektris.

Heeliumi gaaslahendus-kiirgusallikas annab tegelikult samaaegselt välja mitut gaaslahenduse resonantsi joont korraga. Heeliumi osarõhku muutes on võimalik vähendada He(I) kiirguse intensiivsust piisavalt, et saavutada He(II) kiirgusega suhe kuni 5:1 (5 osa He(I) : 1 osa He(II)). 20% He(II) kiirguse osakaal on piisav, et suurema energiaga (40,8 eV) anda fotoelektronidele suurem kineetiline energia ja registreerida valentstsooni spekter piisava signaal-müra suhtega ilma sekundaarsete elektronide taustata. Sellisel viisil registreeritud spektrit nimetatakse UPS II spektriks, millelt on võimalik täpsemalt määrata valentstsoonilae VBM asukohta Fermi nivoo

suhtes. Kuid seda jällegi eeldusel, et uuritava objekti Fermi nivoo on elektrilises tasakaalus spektromeetri Fermi nivooga. UPS I spekter on aga väga hea signaal-müra suhtega tänu He(I) kiirguse tugevale intensiivsusele. UPS I spektrilt on väga hea määrata uuritava materjali väljumistööd ning puhaste metallide korral näha ka valentstsooni tasemete spektrit. Pooljuhtmaterjalide puhul ja monomolekulaarse saaste kihiga kaetud objektide puhul pole valentstsooni tasemete jaotus sekundaarsete elektronide mõjul enam nii selgelt määratletud ja nende analüüsimisel on kasuks UPS II spekter.

Kõik töös esitatud mõõtetulemused on saadud kasutades lineaarfunktsiooniga lähendamise meetodit. UPS I graafikud on kineetilise energia skaalas, millelt sealt saab lihtsasti määrata väljumistöö  $\phi$ . Väljumistöö väärtus on kujuteldav punkt graafiku väiksema kineetilise energiaga otsas, kus ristuksid tõusev spektrijoon ja x-teljega paralleelne joon, mis tähistab 0 intensiivsust (joont, mille kohal ning millest allpool detektor fotoelektrone ei tuvasta).

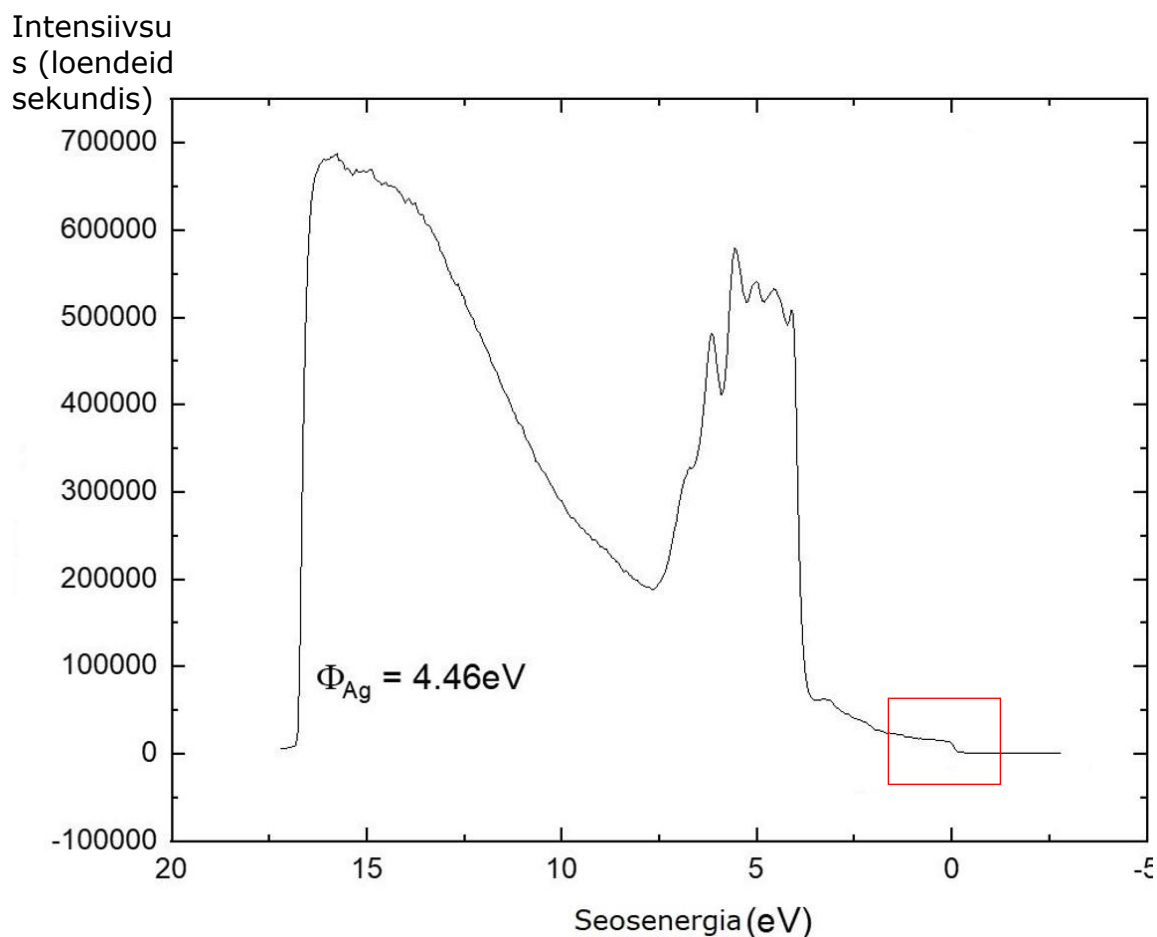
UPS II graafikud on esitatud seosenergia skaalas ning neilt saab määrata valentstsooni maksimumi ja Fermi nivoo vahe. See väärtus on kujuteldav punkt graafiku väiksema seosenergia otsas, kus ristuksid esimene tõusev spektrijoon ja x-teljega paralleelne joon, mis tähistab 0 intensiivsust (joont, mille kohal ning millest allpool detektor fotoelektrone ei tuvasta).

Kõikidel esitatud graafikutel on näha ka erinevaid piike, mis sõltuvalt energiaskaalast võivad tähendada erinevate ainete erinevaid orbitaale. Kuna on teada nii elektronide ergastamiseks kasutatud ioniseeriva kiire energia kui ka uuritava objekti erinevate spektri joonte kineetilised energiad, siis on lihtsasti välja arvutatav seosenergia ja määratav millisele elemendile konkreetne piik kuulub.



### 3. CdS PUHVERKIHI UPS MÕÕTMISED

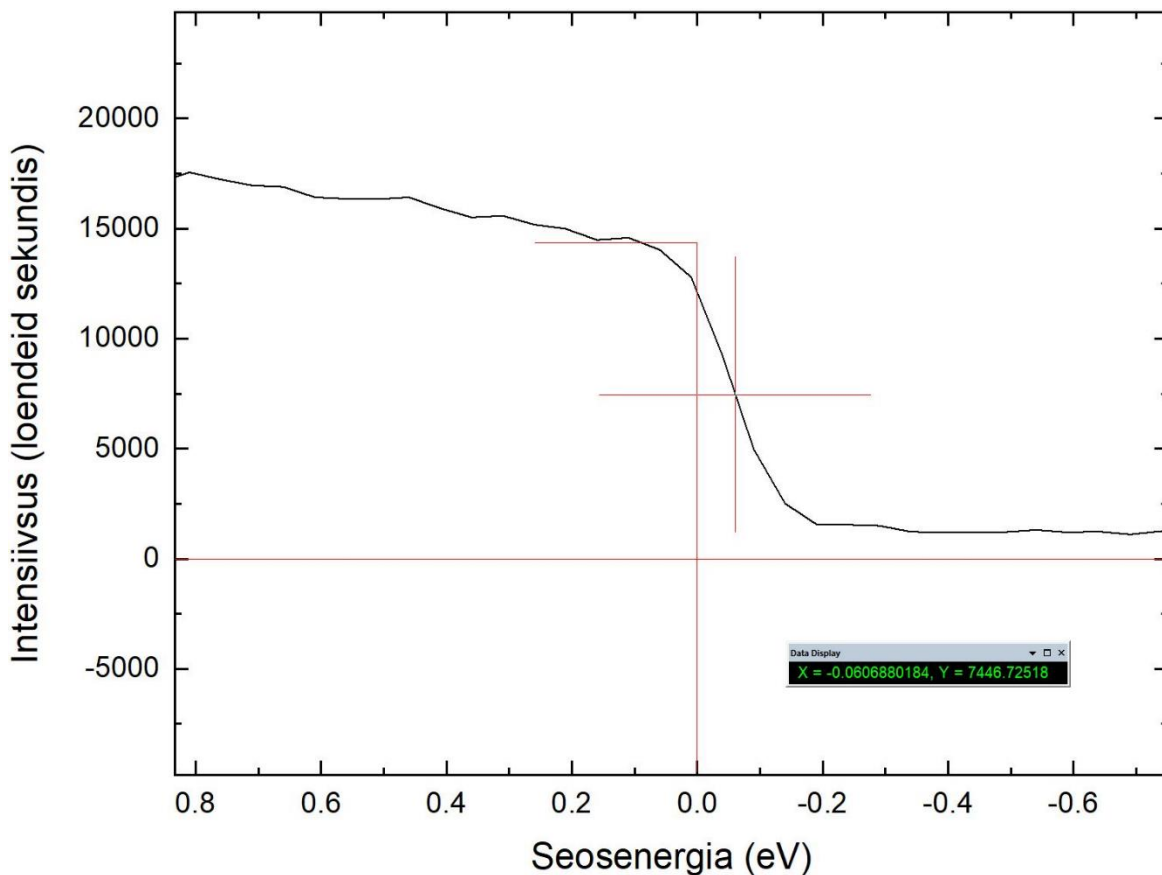
#### 3.1. Fermi nivoo korrigeerimine



Joonis 3.1. Puhastatud hõbeda UPS I graafik

Mõõtmistulemuste energia skaala täpsuse tagamiseks tuleb alati kalibreerimise eesmärgil mõõta referentsobjekti. Joonisel 3.1 on toodud  $\text{Ar}^+$  ioonidega puhastatud hõbeda UPS spekter millel punase kastiga ümbritsetud piirkonnas asub Fermi nivoo. Sama piirkond on suurendatult kujutatud joonisel 3.2. Energiaskaala kalibratsiooni korrigeerimiseks määrati hõbeda ja spektromeetri Fermi nivoode vahe  $\Delta E_F$ . Nagu jooniselt 3.2 näha, siis Fermi nivoo, mis peaks asetsema täpselt 0 eV juures, asub selle asemel hoopis -0,06 eV juures. Sellest lähtudes tuleb korrigeerida kõiki teisi mõõdetavaid tulemusi  $\Delta E_F$  võrra. Täpsemalt - väljumistööd väiksemaks ja Fermi nivoo

ning valentstsooni maksimumi vahe suuremaks. Kõigi edaspidi esitatud tulemuste puhul on sellega juba arvestatud ning mõõtmiste tulemused vastavalt korrigeeritud.

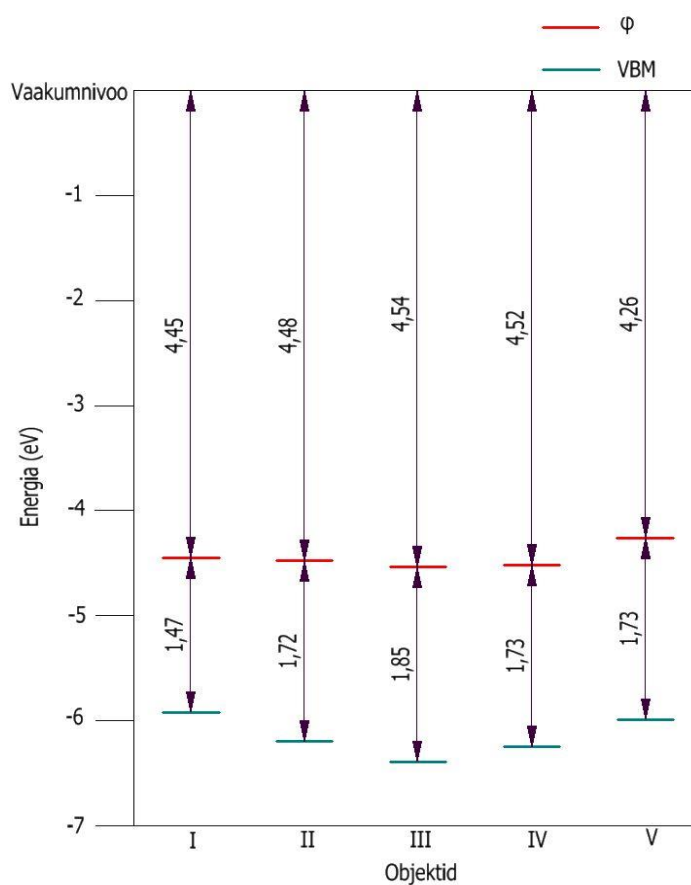


Joonis 3.2. Fermi nivoo nihe hõbeda UPS spektril

### 3.2. Puhverkihi UPS mõõtmiste arutelu ja analüüs

Andmed joonisel 3.3 on kokkuvõtte kümnest mõõdetud UPS I ja UPS II graafikust. Tulemusi on analüüsitud kasutades 2022 aasta versiooni graafiku- ja analüüsitarkvarast „Origin“. Graafiku väärtused on leitud lineaarfunktsiooniga lähendamise meetodil.

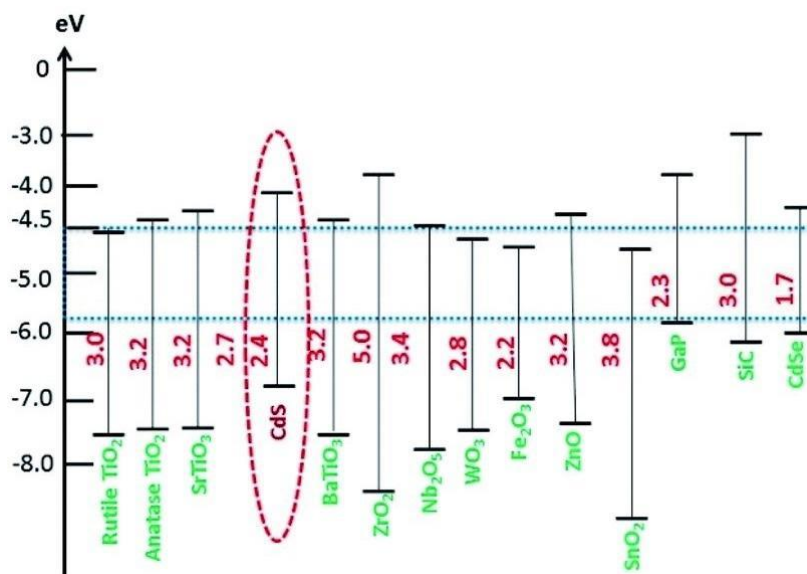
Algselt viidi läbi kahte sorti mõõtmisi - puhastamata ja puhastatud pindadelt. Objektide puhastamine käis uuritavate objektide nii-öelda pommitamise teel  $\text{Ar}^+$  ionidega, mis omavad suurt kineetilist energiat ning eemaldavad tänu sellele proovi pinnalt õhukese kihi, mis on peaaegu alati saastunud erinevate aatomite või molekulidega. Saasteained pärinesid antud juhul suure tõenäosusega kokkupuutest õhuga, kuid välistatud ei ole ka võimalik ristsaastumine materjali valmistamise või uurimisobjekti ettevalmistamise faasis.



Joonis 3.3. Puhastatud CdS kaetud objektide I – V valentstsooni maksimumi VBM ja väljumistöö  $\phi$  asukohad vaakumnivoo suhtes.

Joonisel 3.3 on välja toodud ainult puhastatud pindadelt määratud valentstsooni maksimumi VBM ja väljumistöö  $\phi$  andmed, kuna reaalses päikesepatarei valmistamise protsessis puhastub pind CdS-i sadestamisele järgnevas etapis (ZnO raadiosagedusliku pihustamise protsess) nii kui nii. Niisiis on antud uuringus vaja teada vaid puhastatud puhverkihi pinna omadusi ning tähelepanuta võib jätta omadused, mis ilmnevad kahe materjali valmistamise etapi vahel.

Mõõdetud andmetele tuginedes saab omavahel võrrelda leitud tulemusi (joonis 3.3) alternatiivsete tulemustega kirjandusest (joonis 3.4). Võrreldes kahte joonist on näha, et kõik suurusjärgud on õiged ning valentstsoon asub korrektsel positsioonil. Sellele tuginedes võib oletada, et mõõtmistes ühtegi põhimõttelist viga ei esinenud. UPS mõõtmistel leitud CdS väljumistöö võiks jääda vahemikku 4,38 – 4,45 eV ning Fermi nivoo ja VBM-i vahe  $\sim 1,78$  eV. Ka need mõõdetud andmed on vastavuses kirjandusest leituga. [19] [20] [21]



Joonis 3.4. Kirjanduse andmed CdS-i keelutsooni laiuse ja asukoha kohta [22]

Kui lähemalt uurida koostatud valentstsooni asukohtade joonist 3.3, siis on näha, et ükski võrreldud järelkäsitluste paar ei ole väljumistööle ega valentstsooni maksimumile samasugust mõju avaldanud ehk iga järelkäsitlus on mõõtetulemusi kuidagi omamoodi mõjutanud.

Kõige märgatavamaks efektiks on termotöötamise mõju VBM asukohale ehk võib näha, et termotöötlus tõstab märgatavalt VBM-i asukohta vaakumnivoo suhtes – joonisel 3.3 objekt V. Kirjanduse andmete põhjal võiks pakkuda, et paranenud omadused tulevad eelkõige suuremast CdS kristallilisusest, mis kuumutamisega kaasneb. Mingi panus erinevusele tuleb kindlasti ka kristalli suurusest, mis samuti kuumutamisel kasvab, kuid võrreldes allika uuringutega oli minu objektide termotöötamise kestus oluliselt lühem ning madalamal temperatuuril teostatud. [23]

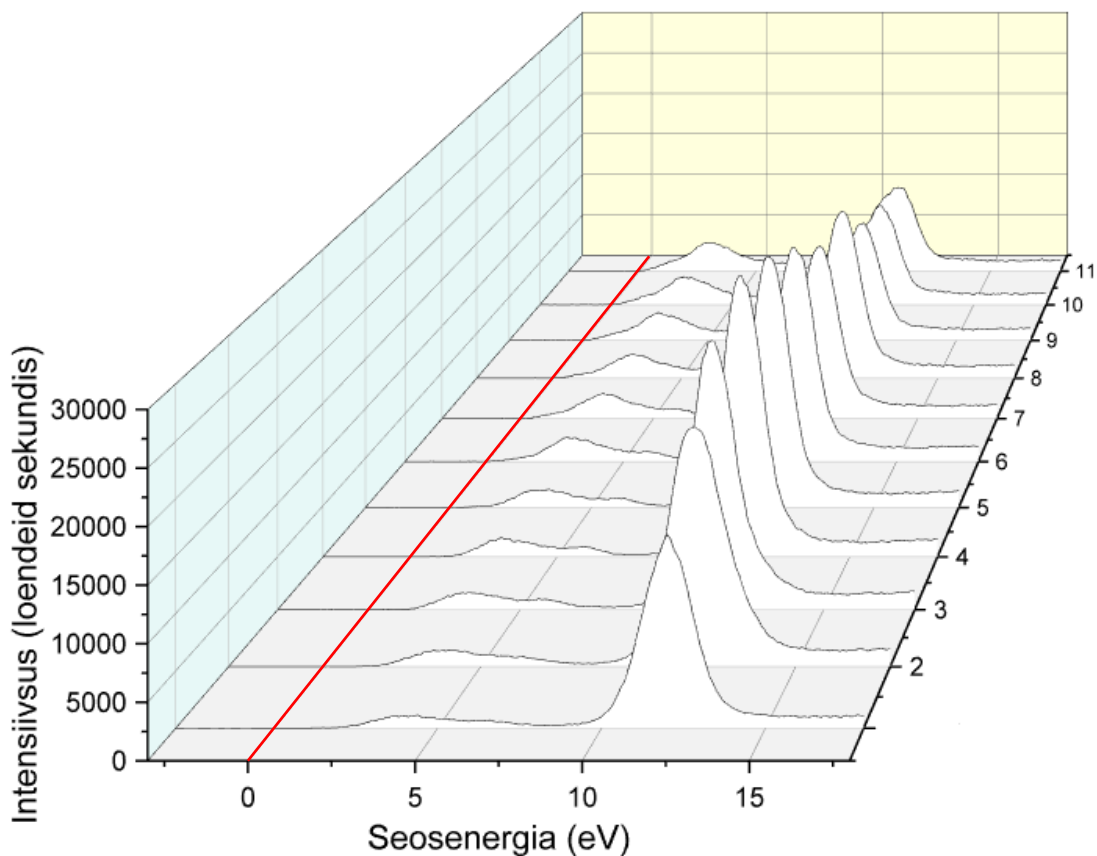
Ühe võimaliku põhjusena termotöötusele järgnenud muutustele võib seisneda ka tõsiasi, et termotöötuse käigus kipub osa absorbermaterjalis olnud vaske puhverkihti tungima ning viimase omadusi muutma. Vask legerib puhverkihina olevat CdS-i mille tulemusel suureneb viimase fotojuhtivus ning valmis päikesepatarei puhul ka jadaühenduse takistus. [17]

Järelkäsitlus III viis nii väljumistöö  $\phi$  kui ka valentstsooni maksimumi jälle madalamale tagasi. Sellest võib järeldada, et termotöötus on peale CdS-i absorberkihile sadestamist siiski vajalik olenemata sellest, kas terasid on enne CdS-i teistkordset sadestamist termotöödeldud või mitte.

### **3.3. Puhverkihi UPS mõõtmiste analüüsi järeldused**

CdS puhverkihi pinna UPS mõõtmiste analüüsi üks olulisemaid järeldusi on see, et suurimat mõju valentstsooni maksimumile vaakumnivoo suhtes avaldab CdS keemilise sadestamise järgne termotöötus, kuid selle juures on väga tähtis leida sobiv termotöötuse aeg ja temperatuur.

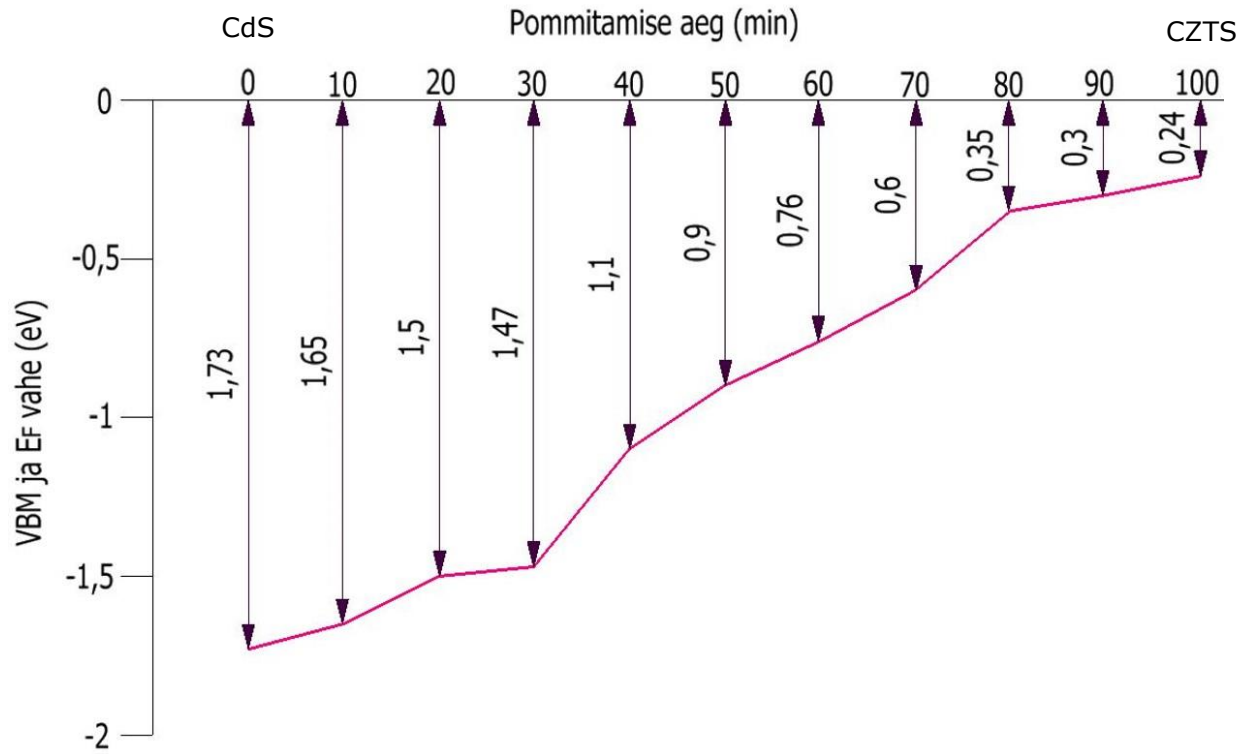
## 4. VALENTSTSOONI XPS MÕÕTMISED



Joonis 4.1. Objekti II XPS sügavusprofiilid

Jooniselt 4.1 võib näha, kuidas muutub seosenergia graafik uuritava objekti pommitamisel  $\text{Ar}^+$  ionidega. Eesplaanel on värske, puhastamata objekt ning enne igat järgnevat graafikut (graafiku järjekorranumbrite suurenemise suunas) on objekti pommitatud  $\text{Ar}^+$  ionidega kümne minuti jooksul õhendades pinda katvat CdS puhverkihti. Kirjandusest selgub, et puhverkihi paksus on ligikaudu 45 nm [19] ning tuginedes teadmisele, et puhverkiht hakkab kaduma peale ca 100 minutit pommitamist, võib järeldada, et 10 minutit pommitamist eemaldab CZTS teradelt umbes 4,5 nm CdS puhverkihti. Nagu näha, siis paistab spektril ka Cd 4d piigi ( $\sim 11$  eV juures) kahanemist, Zn 3d piigi ( $\sim 10$  eV juures) kasvumist ja VBM järjekindlat nihkumist Fermi nivoo suunas. On näha kuidas puhverkiht vaikselt absorberkihi teradelt maha kulub ning terade materjal, näiteks tsink, alt paistma hakkab. Joonisel 4.2 on täpsemalt kujutatud valentstsooni maksimumi ja Fermi nivoo vahelise vahemaa

kahanemist ning selle sõltuvust ajast. Leitud andmed on kasutatavad CdS/CZTS valentstsoonidiagrammi koostamisel.

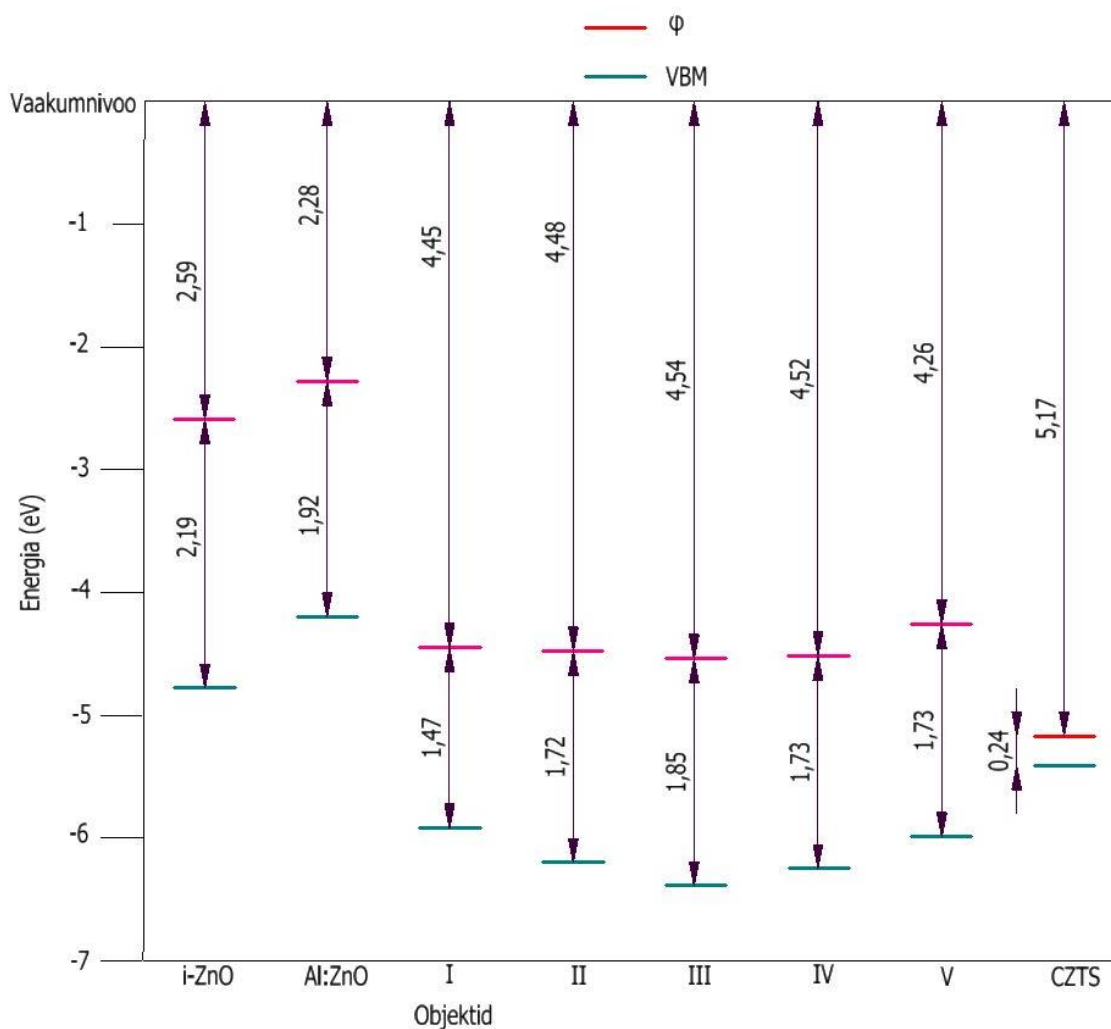


Joonis 4.2. VBM asukohad ajas, Fermi nivoo suhtes

## 5. AKNAKIHIMATERJALIDE UPS MÕÕTMISED

### 5.1. Aknahimaterjalide UPS mõõtmiste arutelu ja analüüs

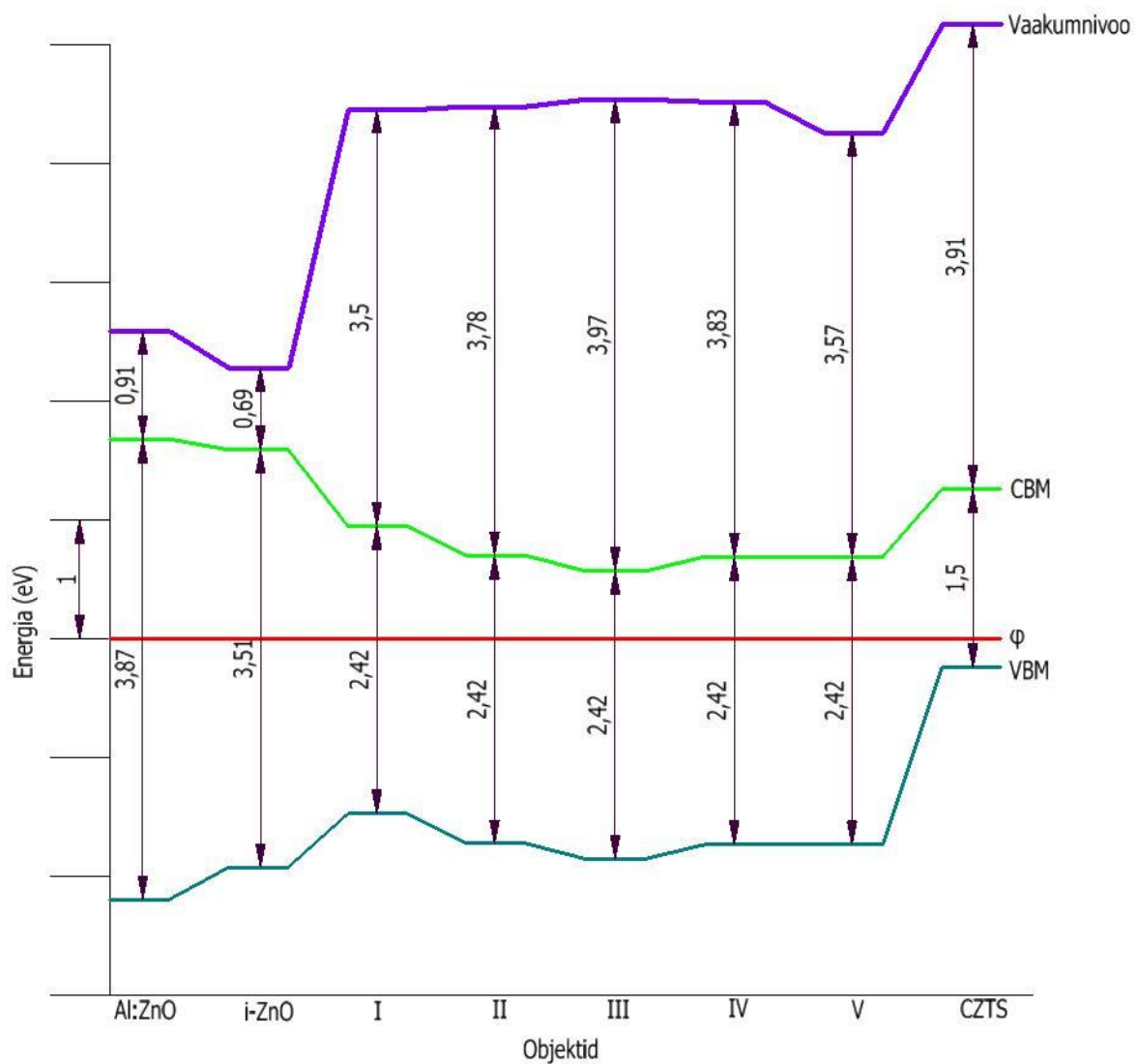
Andmed joonisel 5.1 on kokkuvõtte kõikidest teostatud UPS mõõtmistest vaakumnivoo suhtes. Joonisel olevad väärtused on leitud lineaarfunktsiooniga lähendamise meetodil.



Joonis 5.1. Valentstsooni maksimumi VBM ja väljumistöö  $\phi$  asukohad vaakumnivoo suhtes (vasakult) aknahtmaterjalidel i-ZnO, Al:ZnO, CdS kaetud ja järeltöötlushi saanud objektidel I – V ning CZTS absorbermaterjalil.



Joonisel 5.1 on koostatud valentstsooni maksimumi VBM ja väljumistöö  $\phi$  asukohtade diagramm, millel on kõrvutatud varem leitud puhverkihtide andmed aknakihi materjalide ning absorbermaterjali mõõtmiste tulemused. Võrreldes mõõdetud graafiku andmeid kirjanduse andmetega võib näha, et kõik suurusjärgud on õiged ning sellele tuginedes võib oletada, et viimastes mõõtmistes ühtegi põhimõttelist viga ei esinenud. Kirjanduses esindatud andmed aknakihi materjalide vaakumnivoo ja valentstsooni maksimumi vahe kohta (i-ZnO puhul 4,1 - 4,23 eV ja Al:ZnO puhul  $\sim 4,9$  eV) klappisid suurepäraselt mõõdetud tulemustega. [24] [25] [26] Kuna keelutsoonide mõõtmisega lõputöö käigus tegeleda ei jõutud, siis pärinevad kõik joonisel 5.2 nähtavad keelutsoonide laiused (CBM-i ja VBM-i vahe) kirjanduse allikatest. [27] [28] [29] [30] [31] [32]



Joonis 5.2. Energianivood enne p-n siirde moodustumist Fermi nivoo suhtes (vasakult) aknakihi materjalidel i-ZnO, Al:ZnO, CdS kaetud ja järeltöötlust saanud objektidel I - V ning

CZTS absorbermaterjalil. Kõikide diagrammil olevate materjalide keelutsooni laiused on kirjandusest leitud andmete põhjal.

Joonisel 5.2 võib näha nii keelutsooni laiust (juhtivustsooni miinimumi (CBM) ja VBM vahel) kui ka afiinsust (juhtivustsooni ja vaakunivoo omavahelist kaugust), kusjuures graafik on esitatud võrdluses ühtlustatud Fermi nivoodega. Tegu on p-n siirde moodustumise eelse seisundiga, kus tsoonid on juba paigas, aga pole veel oma lõplikkusse asendisse kõverdunud.

## **5.2. Aknahimaterjali UPS mõõtmiste järelused**

Kaht aknahimaterjali omavahel võrreldes, võib selgelt näha, et tsinkoksiidi alumiiniumiga legerimine suurendab materjali Fermi nivoo ja valentstsooni maksimumi vahelist energiat. Ühtlasi on mõõtetulemused kinnituseks, et legerimine on tõe poolest aset leidnud ja Al:ZnO n-tüüpi juhtivust veelgi kasvatanud – Al on materjali lisanud doonordefekte, tänu sellele on Fermi nivoo juhtivustsoonile lähemale nihkunud ning juhtivus paranenud. Sellest saab järeldada, et alumiiniumiga legerimine muudab oluliselt aknahimaterjali omadusi ning seda peab arvestama päikesepatarei ehituse planeerimisel.

## KOKKUVÕTE

Päikesepatareide tehnoloogia on pidevas arengus olev teadusharu, mis kätkeb endas veel palju avastamata saladusi. Sellegipoolest jõuti neist mõnele selle projekti käigus jälile.

Meetoditest kasutati põhiliselt ultraviolet- ja röntgenfotoelektronspektrokoopiat ning lugejale on lahti seletatud selle erinevad osad, funktsioonid ja teoreetiline tööpõhimõte.

Eksperimentaalne osa hõlmas CdS-ga kaetud kesteriitse kristallstruktuuriga CZTS-tüüpi mikrokristallidele tehtud keemilise ja termilise järelkäsitluse mõju uurimist struktuuris olevate pooljuhtmaterjalide tsoonidiagrammile. Valentstsoonidiagrammi uurimisel oli põhiliseks meetodiks ultraviolettfotoelektronspektroskoopia. Lisaks puhverkihtidele uurisin ka kahte erinevat aknakihimaterjali. Mõõtmistelt saadud väljumistöö ja valentstsoonimaksimumi andmete põhjal on koostatud tsooni skeemid vaakumnivoo ning Fermi nivoo suhtes.

Lõputöö arenes välja sügissemestril aset leidnud Materjalitehnoloogia Projektist ning kõik töö kirjutamiseks vajalikud mõõtmised teostati Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris 2022. aasta sügisel.

Käeolev töö leidis täiendavat ja toetavat informatsiooni varem Tallinna Tehnikaülikoolis läbi viidud uurimusele. Tehti kindlaks, et termotöötamise mõju puhverkihi materjali väljumistööle on märgatav ning see tingib väljumistöö kahanemise. Tõenäoliseks põhjuseks sellisele käitumisele on veidi suurenenud puhverkihi kristallilisus.

Lisaks mõõdeti vaheldumisi XPS meetodiga ja argooni ioonidega pommitamisel CdS-ga kaetud kesteriitse kristallstruktuuriga CZTS-tüüpi mikrokristallide Fermi nivoo ja

valentstsooni maksimumi vahet ning selgitati välja, et ligikaudu 45 nm paksuse puhverkihi eemaldamiseks kulus valitud tingimustel pommitades vähemalt 100 minutit. See töö etapp näitas eksperimentaalselt valentstsooni maksimumi järkjärgulist nihkumist Fermi nivoo poole – seda rohkem, mida enam puhverkihti argooni ioonidega pommitades eemaldati.

Koostati päikesepatarei Al:ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS struktuuri valentstsoonidiagramm ning võrreldi saadud tulemust kirjanduses leiduvate andmetega. Andmete klappimisest saab järeldada, et mõõtmised ja arvutused olid läbi viidud korrektselt.

## CONCLUSION

Photovoltaic technology is a new, exciting, and constantly evolving field of science that holds many undiscovered secrets. Nevertheless, some of them were tracked down during this project.

The main research methods used within this project were ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy whose components and working principles are thoroughly explained and described in the first, theoretical part, of the thesis.

The latter, experimental part, included an investigation of the effect (on valence band diagram of semiconductors included in given structure) of chemical and thermal post-treatment of deposited CdS buffer layer on top of CZTS-type kesterite microcrystals. The main method used to study the valence band diagram was ultraviolet photoelectron spectroscopy. In addition to CdS buffer layers, two ZnO window materials were studied. Based on the work function and valence band maximum data obtained from the measurements, band diagrams with respect to the vacuum level and the Fermi level were compiled.

The thesis was a further development from the Materials Technology Project that took place during the autumn semester, and all the measurements necessary for writing the thesis were carried out at the Laboratory of Photovoltaic Materials of Tallinn University of Technology during the fall of 2022.

The present work found additional and supporting information to the research previously conducted at Tallinn University of Technology. It was determined that the effect on work function caused by the heat treatment is noticeable. Heat treatment causes the work function to decrease. The likely reason for this behavior is the slightly enlarged crystallinity of CdS buffer layer material. The enlarged crystallinity was a result of the additional annealing that took place in the post-treatment phase of CdS-covered CZTS material.

The difference between the Fermi level and the valence band maximum of CZTS-type kesterite microcrystals was measured by using the XPS method. The measurements were alternated with Ar<sup>+</sup> ion sputtering, and it was found that it takes at least 100 minutes to remove the approximately 45 nm thick buffer layer at the selected conditions. At this part of the work, a gradual shift of the valence band maximum towards the Fermi level was shown - the more as more of the buffer layer was removed.

The valence band diagram of the Al:ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS structure was compiled and the results were compared to the data found in the literature. It can be concluded that the measurements and calculations were carried out correctly since the measured data matched the data from the literature.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. Electrical4U, 2020. "Solar Cell: Working Principle & Construction (Diagrams Included)" | Electrical4U. [Veebis] <https://www.electrical4u.com/>. Nähtav: <https://www.electrical4u.com/solar-cell/> [Vaadatud 2. aprill 2023].
2. American Chemical Society, 2013. "How a Solar Cell Works" | American Chemical Society. [Veebis] <https://www.acs.org/>. Nähtav: <https://www.acs.org/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2013-2014/how-a-solar-cell-works.html> [Vaadatud 2. aprill 2023]
3. Hossain, M.I., 2012. "Prospects of CZTS solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research challenges" | Chalcogenide Letters, 9, 231-242.
4. Lamminmäki, N., 2021. „Ultraviolet photoelectron spectroscopy - Solid State Chemistry" | Aalto University Wiki. [Veebis] [wiki.aalto.fi](http://wiki.aalto.fi). Nähtav: <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Ultraviolet+photoelectron+spectroscopy> [Vaadatud 26. september 2022].
5. Covalent Metrology, 2022. "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) - Material Testing Labs" | Covalent Metrology Analytical Labs. [Veebis] <https://covalentmetrology.com/>. Nähtav: <https://covalentmetrology.com/techniques/ultraviolet-photoelectron-spectroscopy-ups/> [Vaadatud 2. aprill 2023].
6. Leadly, D., 2009. "Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" | Warwick University Department of Physics. [Veebis] [warwick.ac.uk](http://warwick.ac.uk). Nähtav: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/electronic/ups/> [Vaadatud 2. aprill 2023].

7. R & D Editors, 2007. "*XPS or AES? (Part II)*" | Research & Development World. [Veebis] <https://www.rdworldonline.com/>. Nähtav: <https://www.rdworldonline.com/xps-or-aes-part-ii/> [Vaadatud 26. september 2022].
8. Woods, J., 2022. "*Applications of Photoelectron Spectroscopy*" | Physical and Theoretical Chemistry. [Veebis] <https://chem.libretexts.org/>. Nähtav: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Photoelectron\\_Spectroscopy/Applications\\_of\\_Photoelectron\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Photoelectron_Spectroscopy/Applications_of_Photoelectron_Spectroscopy) [Vaadatud 26. september 2022].
9. Specs-Group, "*Learn about Angle resolved Photoelectron Spectroscopy (ARPES)*" | Methods. [Veebis] <https://www.specs-group.com>. Nähtav: <https://www.specs-group.com/nc/specsgroup/knowledge/methods/detail/arpes/> [Vaadatud 2. aprill 2023].
10. Kratos, 2022. "*Inverse photoemission spectroscopy (IPES)*" | Techniques. [Veebis] <https://www.kratos.com/>. Nähtav: <https://www.kratos.com/applications/techniques/inverse-photoemission-spectroscopy-ipes> [Vaadatud 26. september 2022].
11. Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C., and Lee, S, 2011. "*Kelvin probe force microscopy and its application*" | Surface Science Reports, vol. 66, no. 1, pp. 1–27.
12. Horiba, 2022. "*What is Photoluminescence spectroscopy?*" | Technologies. [Veebis] <https://www.horiba.com/int/>. Nähtav: <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/photoluminescence-pl/photoluminescence-pl-electroluminescence-el/> [Vaadatud 26. september 2022].



13. Raja, P. M. V., Barron, A. R., 2022. "4.5: Photoluminescence, Phosphorescence, and Fluorescence Spectroscopy" | Physical Methods in Chemistry and Nano Science. [Veebis] <https://chem.libretexts.org/>. Nähtav: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/04%3A\\_Chemical\\_Speciation/4.05%3A\\_Photoluminescence\\_Phosphorescence\\_and\\_Fluorescence\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.05%3A_Photoluminescence_Phosphorescence_and_Fluorescence_Spectroscopy) [Vaadatud 2. aprill 2023].
14. Nanoscience Instruments, 2018. "Scanning Tunneling Microscopy" | Nanoscience Instruments. [Veebis] <https://www.nanoscience.com/>. Nähtav: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-tunneling-microscopy/> [Vaadatud 2. aprill 2023].
15. Critchley, L., 2018. "Surface Spectroscopy: UPS vs XPS" | Editorial feature. [Veebis] <https://www.azooptics.com/>. Nähtav: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=1316> [Vaadatud 26. september 2022].
16. UGPhysicsLab1, 2019. "UV – VIS spectrometer" | IISC Physics. [Veebis] <http://www.physics.iisc.ac.in/>. Nähtav: [http://www.physics.iisc.ernet.in/~phylab/PH211\\_2019\\_7\\_UVVIS\\_absorption.pdf](http://www.physics.iisc.ernet.in/~phylab/PH211_2019_7_UVVIS_absorption.pdf) [Vaadatud 26. september 2022].
17. Kauk-Kuusik, M., Timmo, K., Muska, K., Pilvet, M., Krustok, J., Danilson, M., Mikli, V., Josepson, R., Grossberg-Kuusik, M., 2022. „Reduced recombination through CZTS/CdS interface engineering in monograin layer solar cells" | Journal of Physics: Energy.
18. Whitten, J. E., 2023. „Ultraviolet photoelectron spectroscopy: Practical aspects and best practices" | Applied Surface Science Advances, vol. 13, 100384.

19. Francis, O., Aniagyei, A., Akoto, O., & Ee, K.-A., Asare-Donkor, N. K., Adimado, A. A, 2022. „Effect of van der Waals Stacking of CdS Monolayer on Enhancing the Hydrogen Production Efficiency of SiH Monolayer" | Mater. Adv., 2022, 3, 4629-4640.
20. Hanae, T., Khattak, Y., Baig, F., Marí Soucase, B., Touhami, M., 2019. „Back contact effect on electrodeposited CZTS kesterite thin films experimental and numerical investigation" | Solar Energy, 194, 932-938.
21. Tay, Y., Kaneko, H., Chiam, S. Y., Lie, S., Zheng, Q., Wu, B., Hadke, S., Su, Z., Bassi, P. S., Bishop, D., Sum, T. C., Minegishi, T., Barber, J., Domen, K., Wong, L. H., 2018. „Solution-Processed Cd-Substituted CZTS Photocathode for Efficient Solar Hydrogen Evolution from Neutral Water" | Joule, 2, 537-548.
22. Abdul Nasir, J., Rehman, Z., Ali Shah, S. N., Khan, A., Butler, I. S., and Catlow, C. R. A., 2020. „Recent developments and perspectives in CDS-based photocatalysts for water splitting" | Journal of Materials Chemistry, 8, 20752-20780.
23. Valenzuelao, R. G., Ponce, R. G., Trejo, D. and Valenzuela, C. G., 2017. „Effect of heat treatment on cds thin films by chemical bath deposition" | International Journal of Electronics and Device Physics.
24. Chen, C.-Y., Aprillia, B. S., Chen, W.-C., Teng, Y.-C., Chiu, C.-Y., Chen, R.-S., Hwang, J.-S., Chen, K.-H., Chen, L.-C., 2018. „Above 10% Efficiency Earth-abundant  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  Solar Cells by Introducing Alkali Metal Fluoride Nanolayers as Electron-selective Contacts" | Scientific Figure on ResearchGate.
25. Kim, J., Yun, J., Kim, C. H., Park, Y., Woo, J., Park, J., Lee, J.-H., Yi, J., Han, C.-S., 2010. „ZnO nanowire-embedded Schottky diode for effective UV detection by the barrier reduction effect" | Scientific Figure on ResearchGate.

26. Gordon, P. G., Bačić, G., Lopinski, G. P., 2020. „*Work function of doped zinc oxide films deposited by ALD*” | Journal of Materials Research.
27. Shimizu, S., 2013. „*ZnO bandgap engineering*” | Zno Bandgap. [Veebis] <https://mae.ucsd.edu/>. Nähtav: [http://maeresearch.ucsd.edu/mckittrick/index\\_files/Page945.htm](http://maeresearch.ucsd.edu/mckittrick/index_files/Page945.htm) [Vaadatud 9. detsember 2022].
28. Akhtar, M., Alhadlaq, H., Alshamsan, A., 2015. „*Aluminum doping tunes band gap energy level as well as oxidative stress-mediated cytotoxicity of ZnO nanoparticles in MCF-7 cells*” | Scientific Reports.
29. Swati, S. I., Matin, R., Bashar, S., Mahmood, Z. H., 2018. "Experimental study of the optical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film absorber layer for solar cell application" | Journal of Physics: Conference Series.
30. Pan, A., Zhu, X., 2015. "Optoelectronic properties of semiconductor nanowires" | Semiconductor nanowires, 327-363.
31. Dzade, N., 2021. „*First-principles insights into the electronic structure, optical and band alignment properties of earth-abundant  $Cu_2SrSnS_4$  solar absorber*” | Scientific Reports, 9.
32. Yan, C., Sun, K., Huang, J., Johnston, S., Liu, F., Puthen Veetil, B., Sun, K., Pu, A., Zhou, F., Stride, J., Green, M., Hao, X., 2017. „*Beyond 11% Efficient Sulfide Kesterite  $Cu_2Zn_xCd_{(1-x)}SnS_4$  Solar Cell: Effects of Cadmium Alloying*” | ACS Energy Letters, 2, 930-93