

Materjali – ja keskkonnatehnoloogia instituut

**HAPNIKU MÕJU MAGNETRONPIHUSTUSE
MEETODIL SADESTATUD *i*-ZnO KILEDE
OMADUSTELE PÄIKESEPATAREIDES**

**EFFECT OF OXYGEN ON THE MAGNETRON SPUTTERED
i-ZnO THIN FILMS PROPERTIES FOR PHOTOVOLTAIC
APPLICATIONS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Andrus Vaarik

Üliõpilaskood: 164682

Juhendajad: Marit Kauk-Kuusik, vanemteadur,
Maris Pilvet, teadur

Tallinn 2020

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.

“04” juuni 2020 a

Autor: Andrus Vaarik
/digiallkirjastatud/

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“04” juuni 2020 a

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik
/digiallkirjastatud/

Kaitsmisele lubatud

“.....” juuni 2020.

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus
/ nimi ja allkiri /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Andrus Vaarik, 164682

Õppekava, peeriala: Materjalitehnoloogia, EANB16/17

Juhendaja(d): Vanemteadur, Marit Kauk-Kuusik, tel. +372 620 3360;

Teadur, Maris Pilvet, tel +372 620 3362

Lõputöö teema:

(eesti keeles) HAPNIKU MÕJU MAGNETRONPIHUSTUSE MEETODIL SADESTATUD *i*-ZnO KILEDE OMADUSTELE PÄIKESEPATAREIDES

(inglise keeles) EFFECT OF OXYGEN ON THE MAGNETRON SPUTTERED *i*-ZnO THIN FILM PROPERTIES FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda teadusliku arendustööga
2. Rakendada materjalitehnoloogia alaseid teadmisi protsessi parendamiseks
3. Leida optimaalne O₂ sisaldus *i*-ZnO sadestuskeskkonnas monoterakiht päikeseplatadele

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda kirjandusega, <i>i</i> -ZnO rolliga päikeseplatades	31.10.2019
2.	Katseobjektide sadestamine ning karakteriseerimine	15.03.2020
3.	Andmete töötlus ning tulemuste analüüs	30.04.2020

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "04" juuni 2020 a

Üliõpilane: Andrus Vaarik "04" juuni 2020 a
/digiallkirjastatud/

Juhendajad: Marit Kauk-Kuusik "04" juuni 2020 a
/digiallkirjastatud/

Maris Pilvet "04" juuni 2020 a

Programmijuht: Tiia Plamus "....." juuni 2020 a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu.....	7
SISSEJUHATUS	8
1 Kirjanduse ülevaade.....	9
1.1 ZnO omadused	9
1.1.1 Elektrilised ja optilised omadused	9
1.1.2 ZnO elektrijuhtivus ja legeerimine	10
1.2 ZnO õhukeste kilede valmistamine.....	10
1.2.1 Vaakumpihustamine ehk atomisatsiooni sadestamine	10
1.2.2 Alalisvoolu (DC) vaakumpihustamine	11
1.2.3 Kõrgsageduslik pihustus.....	11
1.2.4 Magnetronpihustus	11
1.2.5 Tehnoloogiliste parameetrite mõju ZnO omadustele.....	11
1.3 Hapniku lisamise mõju kile elektrilistele omadustele.....	13
1.4 ZnO õhukese kile kasutusvaldkonnad	14
1.4.1 Transistorid	14
1.4.2 Läbipaistvad elektroodid.....	14
1.4.3 Roll päikesepatareis.....	15
1.5 Monoterakiht tehnoloogia.....	16
1.5.1 <i>i</i> -ZnO kile takistuse tõstmise olulisus monoterakiht tehnoloogia puhul.....	17
1.6 Kokkuvõte ja töö ülesanne	17
2 Eksperimentaalne osa	18
2.1 Sadestamisprotsess	18
2.2 Töös kasutatavad karakteriseerimismeetodid	21
2.2.1 Keemilise koostise/kristallstruktuuri/kasvusuuna määramine	21
2.2.2 XPS	22
2.2.3 Morfoloogia (SEM)	22
2.2.4 Optilised omadused	23
2.2.5 Omaduste uurimine läbi päikesepatareide väljund-parameetrite mõõtmise	23
2.3 Eksperimentide tehnoloogilised parameetrid ja kasutatud karakteriseerimismeetodid	26
3 Tulemused ja analüüs.....	29
3.1 SEM – kilede paksus/pinna morfoloogia	29
3.2 UV-Vis spektroskoopia tulemused	33
3.3 Raman spektroskoopia	34

3.4 XPS.....	35
3.5 XRD	36
3.6 Päikeseplatadeid mōōdetud väljundparameetrid	37
KOKKUVÕTE	41
SUMMARY.....	42
Kasutatud kirjandus.....	43

EESSÕNA

Päikeseenergia kui „roheline“ ja laialt saadaval oleva energia ressursi kasutamine on taastumatute maavarade otsa saamisel ning üha ilmsema globaalse soojenemise seisukohalt hädavajalik. Nagu iga tegevuse puhul on ka päikeseenergiast elektrienergia tootmine mõistlik kui seda teha võimalikult efektiivselt. Antud töös on autor proovinud anda oma panuse selle saavutamiseks.

Käesolev töö on minu materjalitehnoloogia bakalaureusekava läbimise kulminatsioon. Töö sai algatatud Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori juhataja Marit Kauk-Kuusik'u poolt. Töö valmis ka samas teaduslaboris.

Ühtlasi avaldan erilist tänu oma juhendajatele Marit Kauk-Kuusik'ule ja Maris Pilvet'ile, kelle abita töö valminud ei oleks. Lisaks tänan kõiki, kes on mind aidanud ja mulle toeks olnud nii kooli läbimisel kui ka töö kirjutamisel.

Bakalaureusetöö teostamist on toetatud institutsionaalse uurimistoetuse „Uued materjalid ja tehnoloogiad päikeseenergeetikale“ (IUT 19-28) ja tippkeskuse „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“ (TK141) vahenditest.

Võtmesõnad: ZnO, magnetronpihustus meetod, päikeseplatareid, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

AM –	(ingl. k. Air Mass) õhumassiindeks.
AZO/ZnO:Al	- alumiiniumiga legeritud ZnO.
Eff –	(ingl. k. efficiency) efektiivsus.
FF –	(ingl. k. fill-factor) täiteaste.
I _{sc} –	(ingl. k. shorted circuit current) lühisvool.
<i>i</i> -ZnO –	omajuhtivusega ZnO (ingl. k. intrinsic zinc oxide) legerimata(lisanditeta) ZnO.
ITO-	(ingl. k. indium tin oxide) indium-tina-oksiid.
PL –	(ingl. k. photoluminescence) fotoluminestsents.
RF –	(ingl. k. Radiofrequency) kõrgsageduslik.
R _s –	järjestiktakistus.
R _{sh} –	šunditakistus.
sccm –	(ingl. k. standard cubic centimetre per minute) standard kuupsentimeeter minutis.
SEM –	(ingl. k. Scanning electron microscopy) skaneeriv elektronmikroskoop.
Zn _i	(ingl. k. interstitial zinc) võrevaheline tsingi aatom - ZnO võredefekt
TCO -	(ingl. k. transparent conductive oxide) läbipaistev oksiidne kile
UV-Vis –	(ingl. k. Ultraviolet- visible spectroscopy) ultravioletne-nähtav spektroskoopia.
V _o	(ingl. k. oxygen vacancy) hapnikuvakants - ZnO võredefekt.
V _{oc} –	(ingl. k. open circuit voltage) avatud ahela pinge.
XPS –	(ingl. k. X-ray photoelectron spectroscopy) röntgenfotoelektron-spektroskoopia.
XRD-	(ingl. k. x-ray diffraction) röntgendifraktsioon.

SISSEJUHATUS

Läbipaistvad pooljuhtmaterjalid leiavad laialdaselt kasutust erinevates valdkondades. Levinumad läbipaistvad pooljuhtmaterjalid on In_2O_3 , SnO_2 , ZnO . Indium on aga haruldane element, mille kasutus kasvas LCD ekraanide tootmisega, mille tõttu on selle hind kõrgem võrreldes teiste läbipaistvate oksiidsete kiledega (TCO- ingl. k. transparent conductive oxide). SnO_2 juhtivaks muutmiseks on vaja seda, aga legeerida fluoriga. ZnO kujutab endast odavamat alternatiivi läbipaistvate pooljuhtide maailmas. [1]

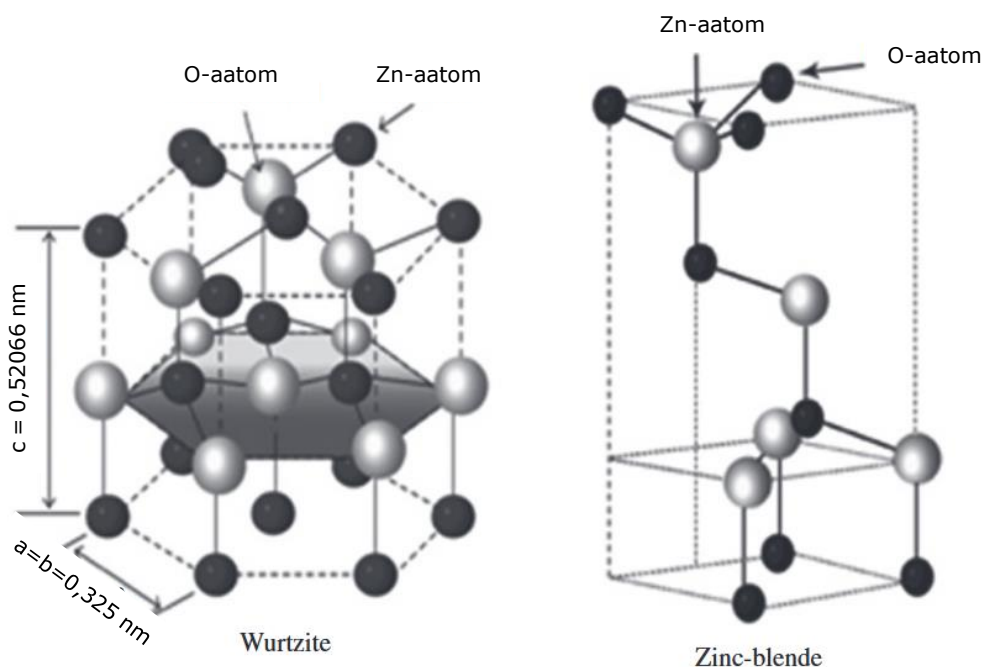
Praeguseks on ZnO õhukesed kiled juba laialdasemalt kasutuses päikeseplatereides juhtiva aknahina. Kusjuures on see seal kasutuses kahekihiliseks, millest pealne on juhtivuse parandamiseks legeeritud alumiiniumiga ja alumine kõrge takistusega legeerimata, omajuhtivusega ZnO (*i-ZnO*) (ingl. k – intrinsic zinc oxide). [1]

Lõputöö eesmärgiks oli välja selgitada Tallinna Tehnikaülikoolis uuritavate $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) baasil valmistatud päikeseplatereide struktuuri kuuluva *i-ZnO* kile sadestusparameetrid muutes hapniku kontsentratsiooni sadestuskeskkonnas, et parandada päikeseplaterei väljundparameetreid. Praeguste sadestusparameetrite juures ei ole tagatud piisav takistus *i-ZnO* kilel ja seega on suur tõenäosus šuntide tekkeks, mis vähendavad päikeseplaterei efektiivsust. Šuntide tekkimise põhjuseid võib olla rohkem kui üks. *i-ZnO* aitab vähendada šuntide tekkimist kätudes takistava vahekihina. Defektid materjalis aga suurendavad ZnO juhtivust. ZnO juhtivust tõstab märkimisväärselt just kristallstruktuuris esinev hapniku vakants V_O . [2] Hapniku lisamisega sadestuskeskkonda on võimalus vähendada materjalis esinevaid defekte ning seeläbi tõsta selle takistust.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 ZnO omadused

ZnO on looduslikult *n*-tüüpi juhtivusega II-VI rühma pooljuhtmaterjal. Looduses esineb ZnO põhiliselt tsinkiidina, mis on heksagonaalse vürtsiitse (ingl. k. wurtzite) kristallstruktuuriga. Leidub ka kuubilise sfaleriitse (ingl. k. zincblende) kristallstruktuuriga ZnO, mis ei ole nii stabiilne. Vürtsiitse kristallstruktuuri võreparameetrid on: $a = 0,325 \text{ nm}$, $c = 0,52066 \text{ nm}$ (Joonis 1.). Zn aatomid on O aatomite poolt ümbritsetud peaaegu tetraeedriliselt. *c*-telje suunas on Zn ja O vaheline distants natuke väiksem ($0,190 \text{ nm}$), kui ülejäänud kolme kõrval asuva O-aatomiga ($0,198 \text{ nm}$). [1]



Joonis 1 ZnO kristallstruktuurid - vasakul vürtsiit, paremal sfaleriit. [3]

1.1.1 Elektrilised ja optilised omadused

ZnO on laia keelutsooniga ($3,37 \text{ eV}$), tänu millele on sel hea läbipaistvus pikema lainepikkusega kui 360 nm valguse suhtes, kuhu jääb ka nähtav valgus. ZnO kasutataksegi tänapäeval paljudes optoelektronsetes rakendustes. ZnO keelutsoon on lähedane GaN keelutsoonile, mida kasutatakse paljudes ultraviolet optoelektronsetes seadmetes. [1], [4]

1.1.2 ZnO elektrijuhtivus ja legeerimine

ZnO on naturaalselt *n*-tüüpi pooljuhtmaterjal. ZnO *n*-tüüpi juhtivust saab veel suurusjärgude võrra tõsta legeerimisel alumiiniumi või galliumiga. Alumiiniumiga legeeritud ZnO (lühendid AZO ja ZnO:Al) kasutatakse õhukesekileliste päikesepatareide aknakihi pealmise kilena. ZnO-le omane *n*-tüüpi juhtivus pärineb selles esinevatest defektidest. Peamised defektid ZnO kristallis on hapnikuvakants V_o ja võrevaheline tsink Zn_i . Mõlemad defektid tekitavad materjalis *n*-tüüpi juhtivust, ehk on doonordefektid. On leitud, et V_o mõju ZnO *n*-tüüpi juhtivusele on suurem, kui Zn_i . Legeerimata *n*-tüüpi omajuhtivusega ZnO nimetatakse ka *i*-ZnO (ingl. k. intrinsic zinc oxide). [1], [2] ZnO *p*-tüüpi juhtivaks muutmine on keeruline. ZnO-s on saavutatud *p*-tüüpi juhtivus legeerides seda lämmastiku, fosfori või arseeniga. Probleem seisneb aga selles, et ZnO *p*-tüüpi juhtivus on tihti mitte püsiv, kadudes päevade või nädalate jooksul. [1]

1.2 ZnO õhukeste kilede valmistamine

ZnO õhukesti kilesid valmistatakse sõltuvalt kile kasutuseesmärgist ning -kohast erinevatel meetoditel. Meetoditest on enim kasutusel: magnetronpihustamine, pulseeriv lasersadestus (ingl. k. pulsed laser deposition, PLD), metallorgaaniline keemiline aursadestus (ingl. k. chemical vapor deposition, MOCVD), aatomkihtsadestus (ingl. k. atomic layer deposition, ALD), pihustussadestus (ingl. k. spray pyrolysis), sool-geel meetod. [1]

Antud töös on kilede valmistamiseks kasutatud magnetronpihustamist, mis on põhiline ZnO sadestusmeetod monoterakihtpäikesepatareide valmistamise tehnoloogias. Magnetronpihutamise eelis teiste meetodite ees, on võrdlemisi madal sadestustemperatuur (monoteramembraanid on temperatuuri tundlikud üle 200 °C). Samal ajal saavutatakse kontrollitud paksusega ZnO kiht (paksust saab kontrollitult reguleerida parameetrite nagu sadestusaeg, elektrivälja tugevus jms). Magnetronpihustamine on üks vaakumpihustamise alla kuuluv meetod. Vaakumpihustamise ja magnetronpihustamise põhimõtteid on järgnevalt kirjeldatud.

1.2.1 Vaakumpihustamine ehk atomisatsioonsadestamine

Vaakumpihustamine on protsess, kus toimub aatomite väljalöömine materjali pinnalt selle pommitamisel osakestega. Väljalöödud materjali osakesed omakorda sadestuvad alusele moodustades seal õhukese kile. Kui materjali lüüakse välja positiivsete ioonidega, siis nimetatakse protsessi ka katoodpihustamiseks. Ioonid, millega materjali

pommitatakse, saadakse sadestuskambrisse voolata lastud gaasi (Nt. argoon) ioniseerimisel kambrisse tekitatava elektrivälja toimet. [5]

1.2.2 Alalisvoolu (DC) vaakumpihustamine

Alalisvoolu abil pihustatakse tavaliselt metalle. Selle käigus rakendatakse pihustatavale materjalile negatiivne potentsiaal. Pärast aluse, millel hakkab kondenseeruma materjal ehk kile kasv, asetamist kambrisse, tekitatakse sinna kõrgvaakum. Piisavalt madala rõhu saavutamisel lastakse kambrisse voolata töögaasil, milleks tavaliselt on argoon. Argoon käitub protsessis plasma tekke keskkonnana. Elektroni kaotanud ja positiivse laengu saanud Ar^+ ioon pörkub katoodil kokku materjaliga, ja lööb sealt välja pihustatava aine neutraalseid osakesi. Need kondenseeruvad alusele, kus toimubki kile kasv. Tuleb mainida, et pihustatav aine ei pea tingimata sattuma alusele, mis tähendab, et ka vaakumkambri ülejäänud osadel kondenseerub samuti ainet. [5]

1.2.3 Kõrgsageduslikpihustus

Kõrgsageduslik pihustus (Ingl. k. Radio-frequency sputtering) lahendab alalisvoolu pihustamisel tekkiva probleemi, kui on vaja pihustada elektrit halvasti (nt ZnO) või üldse mitte juhtivat materjali. Kui alalisvoolu pihustamisel jõuavad Ar^+ ioonid katoodile, siis elektrijuhtide (metallide) pihustamisel kompenseeritakse läbi pihustatava materjali välise vooluringi abil Ar^+ laeng. Kui pihustatakse aga elektrit halvasti juhtivat või mittejuhtivat materjali, siis koguneb katoodile positiivne laeng ja sadestus katkeb. Et protsess jätkuks, on vaja see laeng eemaldada. Selle jaoks rakendataksegi katoodile kõrgsageduslik pinge. Vahelduva potentsiaali toimet toimub vaheldumisi materjali pihustamine ja seejärel katoodi neutraliseerimine. Sagedus, millega pinge muutumine katoodi ja anoodi vahel toimub, on vahemikus 5-30 MHz. [5]

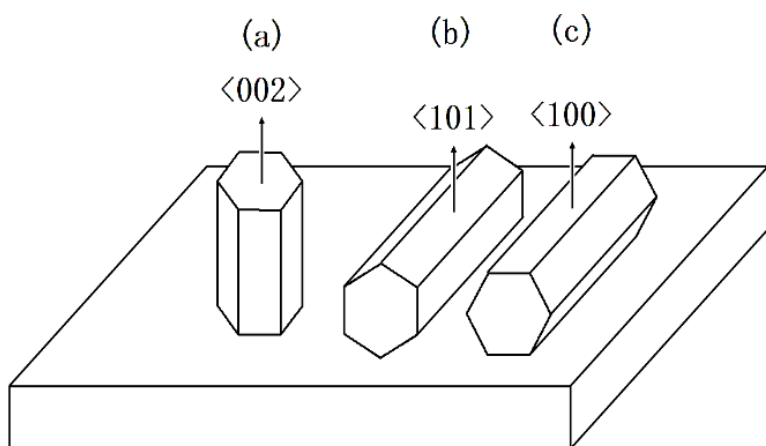
1.2.4 Magnetronpihustus

Magnetronpihustusel luuakse katoodi lähedases alas (pihustatava materjali poolne osa), elektriväljaga risti olev magnetväli. See hoiab plasmata säilitavaid elektrone katoodi läheduses, mis tähendab rohkem Ar^+ ionide tekkimist katoodi vahetus läheduses. Kiirem ionide tekkimise määr kiirendab omakorda ka pihustamise kiirust. [5], [6]

1.2.5 Tehnoloogiliste parameetrite mõju ZnO omadustele

ZnO kile omadusi saab mingites piirides muuta pihustamise parameetrite reguleerimisega.

Sadestamise ajaline kestvus: Näiteks on võimalik muuta pihustatud kile paksust pihustamise aja pikendamisega. On aga leitud, et pihustamise aeg muudab kile pinna omadusi – pinnakaredus tõuseb sadestusaja pikenedamisega. Samuti kasvab ZnO terade suurus. [7] Kile paksuse kasvamisel on röntgendifraktsioon analüüsil (XRD – ingl. k. x-ray diffraction) leitud et lisaks (002) piigile, mis on omane c-telje suunalisele kasvule (Joonis 2), lisanduvad ka (100) ja (201) vürtsiitse faasi piigid. [7], [8] Väga õhukeste kilede puhul (lühike sadestusaeg) on röntgendifraktsioon analüüsil piike keerulisem tuvastada. [7] Sadestusaja pikendamisel kasvab ka ZnO kile elektrijuhtivus. Selle põhjenduseks on toodud piirpindade vähenemine suuremate terade vahel. [9]



Joonis 2 ZnO vürtsiitse faasi kasvusuunad aluspinna suhtes. (a) - c-telje suunaline kasv, millele vastab XRD analüüsil piik (002). (b) - kasvusuund paralleelne alusega, kontakt alusega mööda võre serva, XRD analüüsil piigid (101) ja (201). (c) - kasvusuund paralleelne alusega, kontakt alusega mööda võre tahku, XRD analüüsil piigid (100) ja (200). [10]

Pihustusvõimsuse muutmine: Pihustusvõimsuse kasvamisel, on kile kasvamiskiirus suurem. Madala gaasivoolu hulga puhul (madal osarõhk kambris), aga on suhe terade suuruse ja kile paksuse vahel väiksem, mis viitab paremale kristallide kvaliteedile. Kõrgem pihustusvõimsus tõstab ka kilede elektrijuhtivust, kusjuures juhtivuse muutus 100W ja 150W võimsuse juures sadestatud kiledel on kohati kuni 10^5 korda. Juhtivuse kasvamist sadestamisvõimsuse tõstmisega põhjendatakse sellega, et kõrgemal võimsusel pihustatakse ZnO märklaualt rohkem Zn aatomeid kui O aatomeid. See omakorda suurendab hapnikuvakantside hulka kiles. [9]

Kambris oleva gaasi rõhk/gaasivoolu hulk kambris: Kambris oleva gaasi rõhu suurendamisega kasvab ZnO terade suurus. Suureneb ka kile pinnakaredus. Kile paksus aga väheneb, mis tegelikult tähendab konstantse aja puhul sadestuskiiruse vähenemist. [9], [11] Sadestuskiiruse vähenemist põhjendatakse rõhu kasvamisest tuleneva gaasimolekulide hulga kasvuga kambris. Suurem gaasimolekulide hulk suurendab kokkupõrkeid sadestatava materjali (Zn ja O aatomid) ja gaasimolekulide vahel. See

vähendab omakorda sadestatava kile kasvamise kiirust, aeglustades Zn ja O aatomite aluspinnale jõudmist. [9]

Hapniku lisamise mõju: Hapniku lisatakse peamiselt metalliliste märklaudade kasutamise puhul. Siiski on läbi viidud ka uuringuid hapniku gaasikeskkonda lisamise mõju ZnO keraamiliste märklaudade puhul. [12] Antud uuringus sadestati ZnO kiled erineva hapniku sisaldusega keskkondades (0, 20, 40, 60, 70, 85, 100% O₂) kuni saavutati 150 nm paksune kile. Sadestamine toimus suurel võimsusel (600W). Hapniku lisamine sadestusgaasi keskkonda vähenes märgatavalt ZnO sadestuskiirus. Ka ZnO terade suurus väheneb hapniku lisamisel. [13] (002) suunaliselt kasvanud terade suurus vähenes sõltuvalt hapniku sisaldusest rohkem, kui (100) suunaliselt kasvanud terade suurus. See on ka põhjuseks, miks hapniku sisalduse suurendamisel sadestuskeskkonnas kasvab (100) piik röntgendifraktsiooni analüüsis. Eri suunaliselt kasvavate terade suuruste erinevat sõltuvust hapnikusisaldusest põhjendatakse sellega, et sadestuskiiruse vähenemisel (hapniku sisalduse kasvul) on aatomite ümberpaigutumise tõenäosus (100) suunaliselt suurem, kui kõrge sadestuskiiruse puhul. Samuti täheldati optilise keelutsooni laienemist hapniku lisamise tulemusena (3,24 eV – 3,29 eV). [12]

Lisaks kirjeldatud parameetritele, on saadava kile omadusi võimalik muuta näiteks aluse ja märklauda vahe suurendamise või vähendamise, märklauda keemilise koostisega (legeerimisel alumiiniumiga sisaldab märklaud näiteks ca. 1% Al), jpm.

1.3 Hapniku lisamise mõju kile elektrilistele omadustele

Kirjanduses [1] on peamiselt kirjeldatud ZnO omaduste sõltuvust O₂ sisaldusest sadestuskeskkonnas, kui sadestamisel kasutatakse Zn märklauda. Seda selle tõttu, et Zn märklauda kasutades on võimalik mõjutada saadava ZnO kile defektstruktuuri palju suuremates vahemikes, sadestades ZnO kile hapnikurikkas või hapnikuvaeses keskkonnas. Samal ajal on Zn märklauda kasutades vaja palju täpsemat kontrolli protsessi parameetrite üle. ZnO märklauda kasutades on aga saadava kile koostise stöhhiomeetria peamiselt määratud märklauda stöhhiomeetriaga, st protsess on robustsem ning tulemused on lihtsamini korratavamad. Siiski on uuritud ka keraamiliste ZnO märklaudade kasutamisel hapniku sisaldavas keskkonnas ZnO kile sadestamist. [12]

Hapniku osarõhu mõju (kile kasvatamisel või hilisemal lõõmutamisel) ZnO kile juhtivusele on näidatud ka varem. [1] Esialgu aga arvati, et Zn iooni väiksema raadiuse

tõttu põhjustab ZnO juhtivust just Zn_i – see tähendab eeldati, et Zn_i esinemise tõenäosus kiles on suurem kui V_o . Hilisemad uuringud on siiski seostanud ZnO juhtivust hapnikuvakantsidega. Sellegipoolest tõestati, et legerimata ZnO juhtivus sõltub hapniku osarõhust eksponentsiaalselt:

$$\sigma \propto p_{O_2}^{-1/4} \quad (1.1)$$

Kus - σ on materjali juhtivus (S/cm).

p_{O_2} on hapniku osarõhk kasvu- või lõõmutuskeskkonnas (mbar).

Sarnast sõltuvust on täheldatud ka legeritud kilede puhul [1], kuid nagu mainitud, siis legerimine tõstab kile juhtivust ca. 10^2 kuni 10^3 korda. Lisaks on ka juhtivuse sõltuvus hapniku osarõhust väiksem – eksponent valemis (1.1) on ZnO:Al puhul $-1/4$ asemel $-1/10,5$ ja ZnO:Ga puhul $-1/13,9$.

Ka hilisemad uuringud on näidanud ZnO laengukandjate vähenemist 2 suurusjärgu võrra kile lõõmutamisel hapniku keskkonnas. [1]

1.4 ZnO õhukese kile kasutusvaldkonnad

1.4.1 Transistorid

Üks ZnO õhukese kile perspektiivikas kasutusvaldkond on läbipaistva väljatransistori (ingl. k. Field Effect Transistor) struktuuris. Üks näide on ainult metallide oksiididest koosnev transistor, kus legerimata ZnO moodustab kanali ning Al või Ga-ga legeritud ZnO on lätteks (ingl. k. Source) ja neeluks (ingl. k. Drain). [14] Antud uuringus kasutati samuti legerimata ZnO sadestamiseks kõrgsageduslikku magnetronpihutsamist. ZnO omaduste optimeerimiseks kasutati aga hapniku osarõhu muutmise asemel sadestamise võimsuse reguleerimist. Eeliseks teiste materjalide ees läbipaistvates transistorides on toodud ZnO madal sadestustemperatuur ning võimalus seda sadestada erinevatele aluspindadele. [14]

1.4.2 Läbipaistvad elektrodid

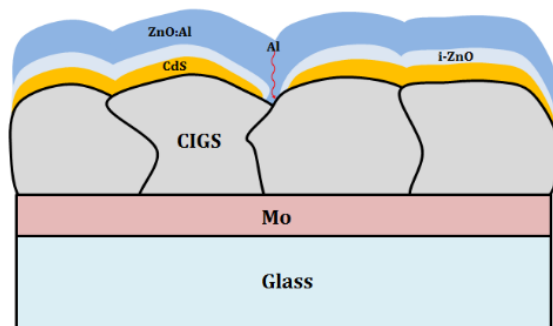
Tänapäeval juba levinum ZnO õhukese kile kasutusvaldkond on läbipaistvad elektrodid. Eriti leiab ZnO läbipaistva elektrodina (aknakihi) kasutust just õhukeseleliste päikesepatareide tehnoloogias. Levinumad päikesepatareid, kus kasutatakse ZnO aknakihi on amorfse räni baasil, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTS) ja $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGS) baasil töötavates päikesepatareides. CIGS ja CZTS

päikesepatareides osaleb ZnO mingil määral ka p - n ülemineku moodustamisel. [1] ZnO rakendusest päikesepatareides on lähemalt juttu ka järgmises alapeatükis.

Ka ekraanide tehnoloogiates on läbipaistvad pooljuhid kasutuses elektroodidena. Tänapäeval populaarsemates OLED ekraanides kasutatakse läbipaistvaid pooljuhte anoodina. Nüüd juba vanemates LCD ekraanides on läbipaistvad pooljuhid kasutusel ainult seetõttu, et on läbipaistvad ja juhivad elektrit. OLED ekraanides on läbipaistval anoodil aga lisaülesanne – anood käitub elektron-aukude allikana, mis on OLED ekraanis toimuva rekombinatsiooni jaoks vajalikud. ZnO on katsetatud nii OLED ekraanides kui ka LCD ekraanides indium-tina-oksiidi (ITO) asendajana. ZnO eelis ITO ees on selle madalam hind. ITO eelis aga teiste läbipaistvate pooljuhtide ees on selle kõrgem juhtivus. [1]

1.4.3 Roll päikesepatareis

Läbipaistva pooljuhina on ZnO-l päikesepatareis tähtis rakendus. Seda kasutatakse kahekihilise aknakihi, millest pealne kiht on legeeritud elektridoonoriga, näiteks alumiiniumiga (ZnO:Al). ZnO:Al ülesanne on juhtida sellele jõudnud laengukandjad edasi vooluringi. Alumine puhverkihiga kontaktis olev osa on legeerimata, omajuhtivusega, i -ZnO. Selle ülesanne on takistada šuntide (alternatiivsete vooluteede elektri ahelas) teket pealse ja tagumise kontakti vahel. Šunt võib tekkida aga ka liiga õhukese i -ZnO kile puhul, kui osa aluspinnast jääb i -ZnO-ga katmata. (Joonis 3). [15] Šunt vähendab päikesepatarei avatud ahela pinget (V_{oc}) ja efektiivsust. [15] Viidatud töös kasvas šunditakistus i -ZnO kihi paksuse kasvuga. Artiklis leiti, et kasutatud tehnoloogia puhul oli optimaalne i -ZnO kihi paksus 90 nm, kus päikesepatarei väljundparameetrid olid maksimaalsed. Seetõttu ongi oluline saavutada optimaalse takistusega i -ZnO kiht, mis takistaks šuntide tekkimist, kuid ei suurendaks jadaühenduses olevate päikesepatareide kogutakistust liiga palju. Lisaks takistusele on ka tähtis, et saadav i -ZnO kiht oleks võimalikult läbipaistev, et valguskao oleks minimaalsed.

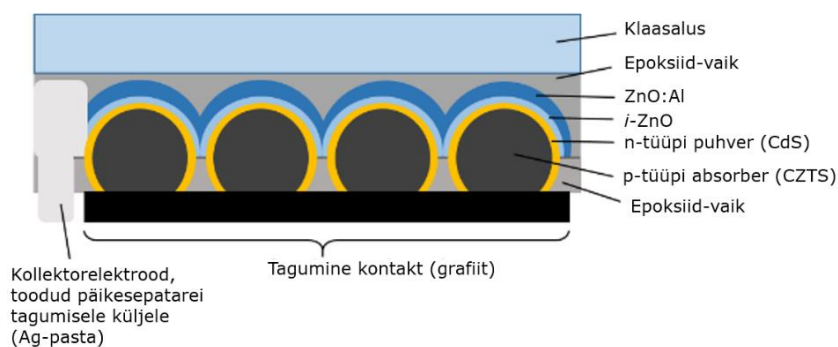


Joonis 3 Cu(In,Ga)Se₂ päikesepatarei tüüpiline struktuur šundi näitega. [15]

Laboratoorseste katsetuste puhul on varieeritud *i*-ZnO kile paksust kui ka selle sadestamise parameetreid, kuid märgatavat mõju avatud ahela pingele või päikesepatarei täiteastemele (*FF*) ei ole täheldatud. Sellest on järeldatud, et *i*-ZnO ei osale *p-n* siirde moodustumisel. Sellegipoolest arvatakse, et *i*-ZnO kaasamine päikesepatarei ehitusse aitab kaasa selle töökindlusele ja omaduste korratavusele. Näiteks on õhukesekileliste päikesepatareide puhul tihti probleemiks „nõelaukud“ (ingl. k. pin-holes), läbi mille võivad ühendusse sattuda alumine ja pealne kontakt, mis aga tekitab lühise ning läbi selle pärsib päikesepatarei tööd. „Nõelaukude“ mõju päikesepatareile saab vähendada *i*-ZnO kile kaasamisega, mis on kõrgema takistusega lisakihtiks pealmise ja tagumise kontakti vahel. On täheldatud ka, et *i*-ZnO kile aitab kaasa päikesepatareide vastupidavusele erinevates keskkonnatingimustes. [1] Hilisemad uuringud on aga ka leidnud, et *i*-ZnO soodustab elektronide liikumist puhverkihilt eesmisele kontaktile. [15]

1.5 Monoterakiht tehnoloogia

Tallinna Tehnikaülikoolis arendatav monoterapulbril põhinev päikesepatarei tehnoloogia on unikaalne. Arendatavad päikesepatareid on painduvad ja poolläbipaistvad ning neid on võimalik toota põhimõtteliselt igas suuruses. Lisaks on pulbertehnoloogia võrdlemisi odav, absorbermaterjali sünteesil on saagis on ca. 100%. Monoterapulber sünteesitakse sünteeskasvatuse meetodil segades omavahel algmaterjalid ja anorgaaniline halogeniidsool (sulandaja). Segu kuumutatakse evakueeritud kvartsampullides kõrgetel temperatuuridel. Tulemuseks on mikrokristalne pulber, mis koosneb nn. monoteradest. Kitsa fraktsiooniga monoterad (näit. \varnothing 56-63 μm) kaetakse puhverkihiga (paksus \sim 50 nm) keemilise vanni meetodil ja seejärel moodustatakse monotera-membraan, kus iga üksik tera on kui väike päikesepatarei. Membraanid kaetakse ZnO kihiga (\sim 700-800 nm) magnetronpihustuse meetodil.



Joonis 4 Monoterakiht tehnoloogia baasil valmistatud päikesepatarei ristlõike joonis, kus on näha kõik selle põhimõttelised osad. NB! Klaasalust kasutatakse katselaboris, et lihtsustada katseobjektide käsitlemist. [17]

Joonisel 4 on esitatud monoterakiht päikesepatarei struktuur. Monoterakiht tehnoloogia eeliseks on see, et puuduvad kristallide vahelised piirpinnad, mis on teiste tehnoloogiate puhul laengukandjate rekombineerumise alad. Pulbertehnoloogia ise ei vaja kalleid vaakumseadmeid, mis on tihti takistuseks just tehnoloogiate rakendamisel tööstuslikult. [16]

1.5.1 *i*-ZnO kile takistuse tõstmise olulisus monoterakiht tehnoloogia puhul

Monoterakiht tehnoloogia puhul asetatakse absorbermaterjal epoksiidvaigu sisse, mis annab võimaluse päikesepatareid võrdlemisi palju painutada ilma, et see katki läheks. Joonis 4 peal on näha, et üheltpoolt eelisena toodud kristallide vaheliste piirpindade puudumine annab võimaluse uueks probleemiks. Ala, mida muidu õhukesekileliste päikesepatareide puhul täidab absorbermaterjal peab nüüd olema täidetud epoksiidvaiguga. Kui seal peaks esinema auk, siis on šundi tekkimine väga lihtne. Kui auku aga katab või täidab *i*-ZnO, on šundi takistus kõrge ning šundi tekkimise tõenäosus on väiksem.

1.6 Kokkuvõte ja töö ülesanne

ZnO õhukesi kilesid kasutatakse tänapäeval paljudes elektroonilistes seadmetes. Läbipaistva pooljuhina leiab see palju kasutust just seadmetes, mis emiteerivad või neelavad valgust. Üks ZnO kasutusvaldkond on õhukesekilelistes päikesepatareides, kus ZnO kasutatakse aknakihina, mis laseb küll valgust läbi, kuid samal ajal juhib ka laengukandjad elektroodile. Päikesepatareides (ka üldiselt vooluringides) võib mõnikord esineda šunte, mis käituvad alternatiivse vooluteena vooluahelas. Selle jaoks on tähtis tõsta šuntide takistust – vool läbib elektri ahelas vähima vastupanu tee. Šunditakistuse tõstmiseks on näiteks kasutatud *i*-ZnO kihi paksuse suurendamist.

Tallinna Tehnikaülikoolis arendatava monoterakiht päikesepatareide tehnoloogias kasutatakse *i*-ZnO sadestamiseks kõrgsageduslikku magnetronpihustamist. Selle sadestustehnoloogia eelis on võrdlemisi madal sadestustemperatuur ning võimalus sadestada ka samas kambris teine ZnO kiht, mis peab olema kõrge juhtivusega – tavaliselt legeritud kas alumiiniumi, galliumi või booriga. Legeritud ZnO kile on aga hea magnetronpihustamise teel sadestada, sest sadestamisel saadav legerituse tase on peamiselt juba määratud märklaua keemilise koostisega.

Käesoleva töö eesmärgiks oli leida optimaalne hapniku ja argooni vahekord sadestuskeskkonnas *i*-ZnO sadestamisel, mis tagaks parimad monoterakiht päikesepatarei väljundparameetrid.

2 Eksperimentaalne osa

Katselises osas on kirjeldatud töös kasutatud sadestamisprotsesse ning läbi nende protsesside saadud katseobjektide karakteriseerimise meetodeid. Katselise osa eesmärgiks oli leida optimaalne hapniku sisaldus *i*-ZnO sadestamiskeskkonnas. Sadestatud kilesid võrreldi erinevate karakteriseerimismeetodite abil, sealhulgas ka päikesepatarei väljundparameetrite abil. Kilede pinnaomadusi uuriti ja ligikaudne paksus määrati skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) piltidelt. Kile koostist uuriti röntgen-fotoelektron spektroskoopia (XPS) meetodil ning kile struktuuri röntgendifraktsiooni (XRD) ning Raman spektroskoopia abil. Optiliste omaduste määramiseks kasutati UV-VIS-NIR spektrofotomeetriat. Lisaks sooritati ka päikesepatareide, milledele kiled sadestati, volt-amper karakteristika mõõtmised.

2.1 Sadestamisprotsess

Magnetronpihustamise põhimõtet on kirjeldatud kirjanduse ülevaates, seega siin osas on keskendunud konkreetsele protsessile ning parameetritele, mida kasutati selles töös. *i*-ZnO kile sadestati kolme liiki katseobjektidele:

1. Klaasalused
2. Monoterakiht membraanid, millega viidi protsess lõpuni ja valmistati päikesepatareid
3. Monoterakiht membraanid *i*-ZnO kile uurimiseks skaneeriva elektronmikroskoobi abil

Klaasalustele sadestamisel kasutati standardseid mikroskoobi alusklaase, mis asetati vaakumkambris oleva aluse keskele. Enne kambrisse asetamist puhastati klaasalus etanooliga. Membraanidele sadestamisel läbiti kõik standard protseduurid monoterakiht päikesepatareide loomisel. Toimivate päikesepatareide saamiseks olid terad ka kaetud CdS puhverkihiga. Membraanid, mida uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil ei olnud kaetud CdS kihiga. Kõik sadestamise füüsilised parameetrid (v.a gaasisegu vahekord) prooviti hoida igal sadestamisel samad. Muutumatute sadestusparameetrite määramisel lähtuti varasemalt laboris kasutatava standardse *i*-ZnO sadestusprotsessi parameetritest (Tabel 1).

Kõik sadestamiskatsed teostati Tallinna Tehnikaülikooli päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris oleva magnetronpihustusseadmega, AJA International ATC 1200, USA. (Joonis 5).



Joonis 5 Magnetronpihustusseade, AJA International ATC 1200, USA.

Tabel 1 Sadestusprotsessi konstantsed parameetrid

Parameeter	Väärtus
Sadestamise alustuseks saavutatav vaakumkambri rõhk	$\approx 1,8-1,9 \times 10^{-6}$ Torr
Sadestusvõimsus	100W
Gaasivoog kambrisse	30sccm
Kambri täitmine enne pihustamise algust	15 min @ 30sccm vastavat gaasisegu.
Sadestusaeg*	5 min
Märklaud	Keraamiline ZnO

*Sadestusaeg erines kahel esimesel katsel ning ka viimastel katsetel. Sadestusaja varieerimist on kirjeldatud hilisemates peatükkides.

Esiialgu sadestati mõlemas äärmuses (100% Ar keskkonnas ehk 0% O₂ keskkonnas ja 100% O₂ keskkonnas) *i*-ZnO kiled. Seda tehti, et näha kas ja kui palju O₂ lisamine võib kile omadusi mõjutada. Mõlema kile sadestamisel lasti enne sadestamise protsessi algust kambrisse voolata 15 min vastavat sadestusgaasi. Märklaua puhastamiseks pöörati alus märklaua alt ära ning käivitati protsess. Viie minuti möödudes pöörati alus märklaua alla ning algas sadestamine. Sadestamine toimus võimsusel 100W. Kirjeldatud protsessid on standardsed konkreetses kambris *i*-ZnO sadestamisel. Erinevatel seadmetel on tihti ka erinevad sadestamise parameetrid. Töös kasutatud muutumatud sadestamise parameetrid on välja kujunenud eelnevate laboratoorsete tööde käigus.

Esimesed kaks katset sooritati mõlemas äärmuses, et näha kui palju hapniku lisamine sadestuskeskkonda kile omadusi maksimaalselt mõjutab. Esimese kahe katse puhul toimus sadestamine pikemalt, et saada fotoluminestsentsi mõõtmisteks piisavalt paks kile. Fotoluminestsentsi mõõtmised jäid siiski ära, kuid muid uuringud tehti antud

kiledele siiski. Argooni keskkonnas sadestatud kile sadestusajaks valiti kogemuslikult 75 min, mis andis ca. 900 nm paksuse *i*-ZnO kile. Kirjandusest [12] on teada, et 100% hapniku keskkonnas magnetronpihustamine vähendab aga sadestuskiirust märgatavalt. Seega valiti hapniku keskkonnas sadestamise ajaks varuga 420 min. Saadud *i*-ZnO kile paksus oli samuti ca. 900 nm. Neile kiledele teostati nii SEM, XPS, Raman kui ka UV-Vis-NIR uuringud. Nende tulemuste põhjal, mis on näha kolmandas peatükis, valiti edasised argooni ja hapniku vahekorrad sadestuskeskkonnas. Need on näha Tabelis Tabel 2.

Tabel 2 Katsetatud sadestuskeskkonnad

Nimi	Ar%	O₂%	Ar voog (sccm)	O₂ voog (sccm)
0% O₂	100	0	30	0
25% O₂	75	25	22,5	7,5
50% O₂	50	50	15	15
75 %O₂	25	75	7,5	22,5
100% O₂	0	100	0	30

Töö raames mõõdeti iga *i*-ZnO sadestamise katse puhul saadud päikesepatareide väljundparameetreid. Siin kohal tuleb öelda, et enamus katsete puhul olid enne *i*-ZnO sadestamist saadud päikesepatareide katseobjektid valmistatud koos. 50% O₂ keskkonnas sadestatud *i*-ZnO sadestamise puhul kasutati aga juba uusi katseobjekte, millede materjal oli küll sama, kuid olid valmistatud eraldi. Lisaks sellele kanti katseobjektide terad epoksiidvaigu sisse eraldi, seega võis väljundparameetrite erinevusi tekkida ka tulenevalt terade teistsugusest asetusest võrreldes eelnevate membraanidega. Seda erinevust märgati, kui tehti võrdluskatset esimeste katseobjektide 25% O₂ keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilega päikesepatareide ja uute samas keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilega katseobjektide vahel.

2.2 Töös kasutatavad karakteriseerimismeetodid

Kuigi kile takistus on tähtis, siis ei saa arvestamata jätta sadestuskeskkonna hapniku sisalduse muutmise mõju ka teistele kile omadustele (kile paksus, kasvusuund, keemiline koostis jms.). Nende uurimiseks on aga vajalikud erinevad karakteriseerimismeetodid.

2.2.1 Keemilise koostise/kristallstruktuuri/kasvusuuna määramine

Raman

Raman spektroskoopia on levinud mittedestruktiivne uurimismeetod tahke keha füüsikas. Raman spektroskoopia põhimõte seisneb monokromaatse valguse mitte-elastsel hajumisel uuritavalt objektilt. Mitte-elastne valguse hajumine toimub selle interaktsioonil objekti molekulidega ning kristallide võnkemoodidega. [18] Seega on Raman spektroskoopia abil võimalik saada infomatsiooni objekti võre võnkumiste kohta ning läbi selle ka objekti struktuuri, keemilise koostise ja kristalliinsuse kohta.

Vürtsiitses ZnO-s lubatud optilised võnkemoodid ja nende Raman nihked A₁(LO), E₂(high), E₂(low) 574 cm⁻¹, 438 cm⁻¹, 99 cm⁻¹. [18]

Selles töös viidi läbi Raman analüüs kahele esimesele katseobjektile, mis olid sadestatud pikema aja seeriaga ning mõlemas äärmuses (100% Ar ja 100% O₂ keskkond). Kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat Horiba's LabRam HR 800 spectromeetrit.

XRD - Röntgendifraktsioon

Röntgendifraktsioon põhineb röntgenkiirguse elastsel hajumisel ning hajunud kiirguse interferentsil. Hajuvad kiired interfereeruvad peamiselt hävitavalt, aga teatud nurkade all langeva kiirguse puhul (vastavalt Braggi'i võrrandile) toimub interferents konstruktiivselt. Braggi'i võrrand:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Kus - d = difraktsiooni tasapindade vaheline vahemaa, (Å),

θ = röntgenkiirguse langemisnurk tasapindade suhtes, (°),

n = mistahes täisarv,

λ = röntgenkiirguse lainepikkus, Å.

Teades röntgenkiirguse langemisnurka tasapindade suhtes ning lainepikkust on võimalik välja arvutada difraktsiooni tasapindade vaheline vahemaa ning seejärel ka võreparameetrid.

Röntgendifraktsiooni tulemusi esitatakse enamasti kandes x-teljele röntgenkiirguse kahekordne langemisnurk ehk 2θ (kraadides) ning y-teljele difrakteerunud valguse intensiivsus. Materjalis esinevatest tasapindadest olenevalt esinevad saadaval graafikul piigid teatud röntgenkiirguse langemisnurkade juures. ZnO puhul esineb c-teljelise kasvusuuna puhul piik $2\theta = 34,3^\circ$ juures. See piik vastab tasapindadele, mille indeksid on (002), st. ZnO kristallid on orienteeritud selles suunas. Esineb ka teisi piike, näiteks (100) suunas orienteeritud kristallide puhul esineb piik röntgenkiirguse langemisnurga $2\theta = 31,7^\circ$ juures. [12]

XRD analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat Rigaku Ultima IV diffraktomeetrit.

2.2.2 XPS

Materjali stöhiomeetria määramiseks on vajalik teada selle keemilist koostist. Selle jaoks sobib hästi röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS – ingl. k. X-ray photoelectron spectroscopy). Selle abil saab mõõta uuritava materjali pinna elemendilist koostist. Uuritavat ainet kiiratakse röntgenkiirgusega ja samal ajal mõõdetakse ainst lahkuvate elektronide kineetilist energiat. Iga elemendi elektronid on aatomiga seotud ainult kindlate energiatasemetega. See tähendab, et elektroni välja löömisel aatomist peab alati mingi hulk energiat neelduma, et elektron aatomist vabastada (peab ületama elektroni seoseenergia aatomiga). Võrreldes välja löödud elektroni kineetilist energiat röntgenkiirguse energiaga saab hinnata neeldunud energiat ning läbi selle tuvastada, mis elementidega on uuritavas objektis tegemist. Tuvastamine käib enamasti võrdlusel andmebaasidega, kus on igale elemendile ja paljudele selle võimalikele sidemetele vastavad seoseenergiad kaardistatud. [19] Analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat Kratos Analytical Axis Ultra DLD spectromeetrit. Mõõtmised teostas Dr. Mati Danilson.

2.2.3 Morfoloogia (SEM)

SEM (Scanning electron microscope)

Skaneeriva elektronmikroskoobi abil on võimalik ligikaudselt määrata kile paksust, morfoloogiat ja kile moodustavate terade suurust. SEM -i tööpõhimõte seisneb nõrgalt seotud elektronide tajumises, mis lüüakse elektroniire suhtes risti olevalt objekti tasapinnalt, välja, kui seda elektroniirega pommitada. Välja löödud elektrone nimetatakse sekundaarseteteks elektronideks ja nende detekteerimine sõltub materjali pinna omadustest. Välja kiiratud elektronid detekteeritakse positiivselt laetud detektori abil, millele järgneb andmetöötlus. Kuna kiiratud elektronid väljuvad pinnalt, siis luuakse ka arvutis materjali pinna pilt. Kui preparaati ette valmistada nii, et elektroniir

pommitab selle ristlõiget, siis saab määrata ka kile paksust. [20] Analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Merlin mikroskoopi. Analüüs teostas Dr. Valdek Mikli.

2.2.4 Optilised omadused

UV-Vis–NIR spektroskoopia

Ultraviolet (UV) (lainepikkused 190-400nm), nähtava (Vis) (400-800 nm) ja infrapunalähedases (NIR) (780 nm – 2500 nm) piirkonnas materjali optiliste omaduste mõõtmine. Selle meetodi abil on võimalik otseselt mõõta, kui suur osa objektile peale langevast valgusest igal lainepikkusel objekti läbib (ingl. k. transmittance), palju peegeldub objektilt tagasi (ingl. k. reflectance) ning kui suur osa neeldub objektis (ingl. k. absorbance). Antud töös mõõdeti klaasalustele sadestatud kiledel nende valguse läbilaskvust peamiselt nähtavas ja ultraviolet kiirguse regioonides. Läbipaistvuse määramiseks võrreldakse objektile peale langeva kiirguse ja objekti läbinud kiirguse intensiivsuseid. Selle käigus saadakse materjali valguse läbilaskvusspekter, mille põhjal on võimalik hinnata materjali keelutsooni laiust. [21] Keelutsoonide laiuse saab leida objekti valguse läbilaskvuse abil, kui teisendada objekti läbipaistvus igas mõõdetud punktis, selle valguse neelduvuskoeffitsiendiks ning luues selle koeffitsiendiga footonite energia suhtes Tauc graafik. Sellel graafikul lineaarse osa pikendamisel saab leida pikenduse lõikumise kohal null-joonega keelutsoonile vastava footoni energia. [22] Koeffitsiendi leidmise valem [22]:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{100}{T}\right)}{t} \quad (2.3)$$

Kus - α – absorptsiooni koeffitsient.

T – kile läbilaskvus konkreetsel lainepikkusel (%).

t – kile paksus (nm).

Kile paksus on leitud selles töös SEM piltide abil, mis ei ole küll kõige täpsem, kuid annab piisavalt hea hinnangu. UV-Vis analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat Agilent Technologies Cary Series 5000 UV-Vis-NIR spektromeetrit.

2.2.5 Omaduste uurimine läbi päikesepatareide väljundparameetrite mõõtmise

i-ZnO sadestamine päikesepatareidele

Antud töö eesmärk on läbi *i*-ZnO kile omaduste parendamise päikesepatareide efektiivsust parandada. Mõõtes päikesepatareide, millede struktuuris on kasutatud

erinevate omadustega *i*-ZnO kihti, väljundparameetreid on võimalik luua vahetumaid seoseid kile omaduste muutmise ja väljundparameetrite vahel. Ühest küljest loob see terviklikuma pildi sadestuskeskkonna mõjust, kuid samal ajal lisandub veel suur hulk parameetreid, mis karakteriseerimise tulemusi mõjutada võivad. Lisandub ka töömahtu keerukamate objektide (päikesepatareide) valmistamise näol. Esialgu sadestatigi kiled klaasalustele just sellepärast, et hoida kokku teostatavate tööde mahukust. Kuna aga kiledel esialgsed karakteriseerimise tulemused ei olnud ootuspärased ja fotoluminestsents mõõtmised, mis oleks võimaldanud defektmuutusi detekteerida, jäid saamata, siis ei jäänud muud üle kui sadestada kiled ka päikesepatareidele.

Esialgu sadestati jällegi kiled kahes äärmuses, 100% Ar ja 100% O₂ keskkonnas *i*-ZnO kile. Tuleb tähele panna, et pärast *i*-ZnO kile sadestamist toimub samas kambris ka ZnO:Al sadestamine. Seda sadestatakse alati aga Ar keskkonnas, seega vajab kamber O₂ katsete puhul vahepeal ka uuesti vakumeerimist ning seejärel gaasivoo uuesti avamist.

O₂ ja Ar suhte arvutamisel kasutati järgmist valemit:

$$O_2 \% = \frac{O_2 (sccm) \cdot 100\%}{Ar (sccm) + O_2 (sccm)} \quad (2.4)$$

Sadestuskeskkonnas oleva O₂ sisaldust varieeriti 25% sammude kaupa 0-st kuni 100%. Kuna O₂ lisamine sadestuskeskkonda mõjutab kile sadestuskiirust, siis võib sadestatud kiht tulla ka liiga õhuke. Selletõttu uuriti ka parimaid tulemusi näidanud O₂ sisalduse juures sadestatud *i*-ZnO kile sadestusaega.

Päikesepatarei karakteriseerimine

Päikesepatareide karakteriseerimise peamine viis on selle väljundparameetrite mõõtmine kunstliku valgustuse all. Tavapärasteks mõõdetavateks väljundparameetriteks on V_{OC} – avatud ahela pinge, I_{SC} – lühisvool, efektiivsus – mitu % moodustab patarei poolt genereeritav maksimaalne võimsus päikesepatareile peale langeva valguse võimsusest, FF – täiteaste, näitab kui lähedane on päikesepatarei diodikõver ideaalse päikesepatarei diodikõverale. (Joonis 6)

Päikesepatarei täiteaste leidmiseks jagatakse päikesepatarei poolt genereeritav maksimaalne võimsus võimsusega, mida genereeriks päikesepatarei ideaalse diodikõvera puhul.

Täiteaste arvutamist kirjeldab valem [23]:

$$FF = \frac{P_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (2.5)$$

Kus - FF – täiteaste (%),

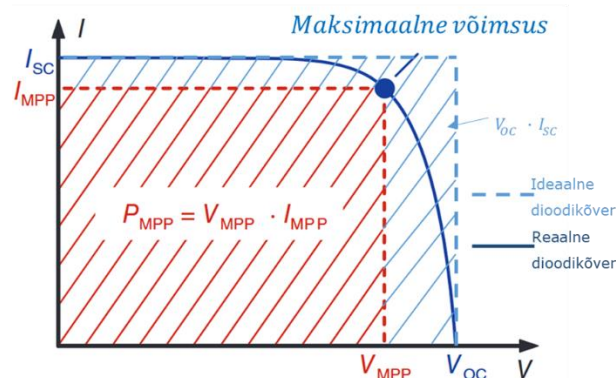
P_{MPP} – päikeseplatari poolt genereeritav maksimaalne võimsus (W),

V_{OC} – päikeseplatari avatud ahelapinge (V),

I_{SC} – päikeseplatari lühisvool (A).

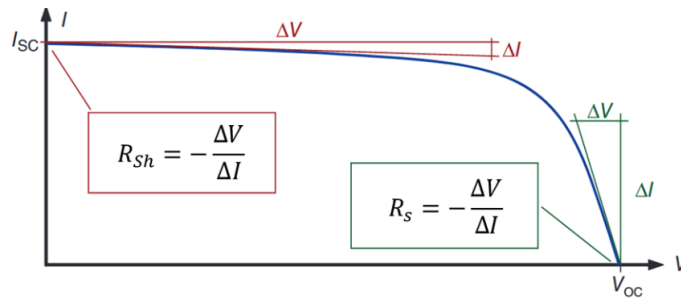
Nende mõõtmiseks kasutatakse kunstliku valguse tekitamiseks lampi võimsusega $100\text{mW}/\text{cm}^2$. Mõõtmiste standardtingimused ongi kiirguse võimsuse $1000\text{W}/\text{m}^2$ ja $25\text{ }^\circ\text{C}$ juures. $1000\text{W}/\text{m}^2$ vastab õhumassi indeksil 1,5 päikeselt maapinnale jõudva valguse võimsusele. AM1,5 on valitud, sest vastavad päikesekiirguse spektrile ja võimsusele Ameerika Ühendriikides kevade ja sügise haripunktis. Kontaktid ühendatakse volt-ampere-meetriga, millelt saadud mõõtetulemused vastava arvutiprogrammi abil graafikule kantakse. [23]

Päikeseplatari väljundparameetrid kirjeldatakse tüüpiliselt diodikõvera abil, mille põhjal on võimalik hinnata kõiki eelmainitud väljundparameetreid. Diodikõvera loomiseks on vaja mõõta erinevate pingete juures diodi läbivat vooluhulka ning saadud punktid kanda graafikule, kus x-teljeks on rakendatav pinge ning y-teljeks mõõdetav vooluhulk. Eeldatud on, et diod on päripingestatud (vastupidisel pingestamisel on graafik pikk sirge kuni läbilöögipinge saavutamiseni). Diodikõvera näidis, eeltoodud parameetritega on näidatud Joonisel 6.



Joonis 6 Päikeseplatari diodikõver maksimaalse võimsuse punkt. Joonisel on näha ka lühisvoolu määramise asukoht ning avatud ahela pinge määramise asukoht. [23]

Valgustamata päikeseplatari diodikõvera abil on võimalik määrata ka päikeseplatari šundi- ja järjestiktakistust (tähistes vastavalt R_{Sh} ja R_s). Neid takistusi hinnatakse diodikõvera sirge tõusu järgi alates lühisvoolu punktist šunditakistuse leidmisel ning alates avatud ahela pinge punktist järjestiktakistuse leidmisel (Joonis 7).



Joonis 7 Päikesepatarei šundi- ja järjestiktakistuse leidmine diodikõvera abil, kus R_{sh} on šunditakistus ning R_s on järjestiktakistus. [23]

2.3 Eksperimentide tehnoloogilised parameetrid ja kasutatud karakteriseerimismeetodid

- **Klaasalustel sooritatud katsed**

Tabel 3 on toodud klaasalustele sadestatud *i*-ZnO sadestustingimused ja vastava katseobjekti omaduste kirjeldamiseks kasutatud karakteriseerimismeetodid. Katseobjektide järjestus tulenes katsete sooritamise järjestusest.

Katseobjektid K1 ja K2 sadestati vastavalt 0% O₂ ja 100% O₂ keskkondades, kuid viimase puhul kasutati pikemat sadestusaega. Sadestamisaegade erinevus tulenes soovist saada võrreldava paksusega kiled.

Katseobjektidel K3-K7 on ainukeseks erinevuseks O₂ sisaldus *i*-ZnO sadestuskeskkondades. O₂ sisaldust muudeti sammuga 25% alates 0% K3 katseobjektile kuni 100%-i K7 katseobjektile. Sadestusaeg oli kõigil neil katsetel 5 min.

Katseobjektid K3, K8 ja K9 on sadestatud 25%-e O₂ sisaldusega sadestuskeskkonnas, kuid erinevate sadestusaegadega. 25% O₂ sisaldus sadestuskeskkonnas valiti ajaseeria sooritamiseks päikesepatareide katseseeria tulemuste põhjal.

Tabel 3 Klaasalustele sadestatud *i*-ZnO sadestustingimused ja vastavale katseobjektile kasutatud karakteriseerimismeetodid.

Katsekehade eristamine			Sooritatud karakteriseerimised märgitud (x)				
Katseobjekti nimetus	O ₂ sisaldus sadestuskeskkonnas	Sadestamise aeg (min)	SEM	XPS	XRD	Raman	UV-Vis
K1	0%	75	x	x		x	x
K2	100%	420	x	x		x	x
K3	0%	5	x		x		x
K4	25%	5	x				x
K5	50%	5	x				x
K6	75%	5	x				x
K7	100%	5	x		x		x
K8	25%	10	x				x
K9	25%	30	x				x

- **Päikesepatareidel sooritatud eksperimendid**

Tabel 4 toodud katseobjektidel mõõdeti kõik peamised päikesepatarei väljundparameetrid. Katseobjektide nimeline järjestus tuleneb nende sadestamise kuupäevalisest järjestusest.

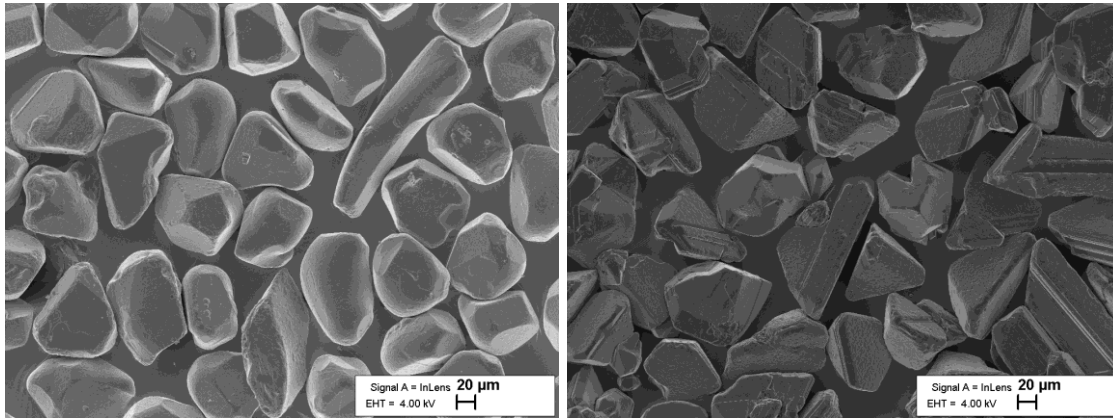
Nende katsete käigus sadestati *i*-ZnO varieerides samuti hapniku sisaldust sadestuskeskkonnas sammuga 25% alates 0% kuni 100%. Lisaks sellele muudeti 25% O₂ sisaldava sadestuskeskkonna katsel ka sadestamise kestvust, et saada paksem *i*-ZnO kile ning kontrollida selle mõju päikesepatarei väljundparameetritele. Kuna järgnevate sadestuskeskkondade puhul hakkasid päikesepatareide väljundparameetrid langema, siis nende sadestuskeskkondadega ajaseeria katseid ei sooritatud.

Tabel 4 Päikesepatareidel sooritatud katsed, kus varieeriti nii sadestuskeskkonna O₂ sisaldust, kui sadestusaega.

Katseobjektide eristamine		
Katseobjekti nimetus	O ₂ sisaldus sadestuskeskkonnas	Sadestamise aeg (min)
PV1	0%	5
PV2	100%	5
PV3	25%	5
PV4	25%	10
PV5	25%	10
PV6	75%	5
PV7	25%	30
PV8	25%	5
PV9	50%	5

- **Monoteramembraanidele sadestatud *i*-ZnO kilede paksuse ning pinna uuringud**

Tabel 5 on toodud kahte tüüpi monoteramembraanidele sadestatud *i*-ZnO sadestustingimused. Lähtuvalt eelnevas tabelis sooritatud katsetest, sadestati *i*-ZnO kile ka kahele erineva tera kujuga monoteramembraanile. Sadestuskeskkonnad ja -ajad valiti samad, eelneva tabeliga (Tabel 4). Katseobjektidel nimega PVRx oli tegemist ümarate absorbermaterjali teradega. Katseobjektidel nimega PVTx oli tegemist tahuliste absorbermaterjali teradega. (Joonis 8) Katsete eesmärgiks oli uurida monoteramembraani pinnamorfologia ja sadestuskeskkonna mõju *i*-ZnO kilede paksusele ja katvusele.



Joonis 8 SEM pildid a) ümaratest (PVR) ja b) tahulistest (PVT) teradest valmistatud monoteramembraanidest.

Tabel 5 Monoteramembraanidele sadestatud *i*-ZnO kilede paksuse ning pinna uuringu katseobjektid.

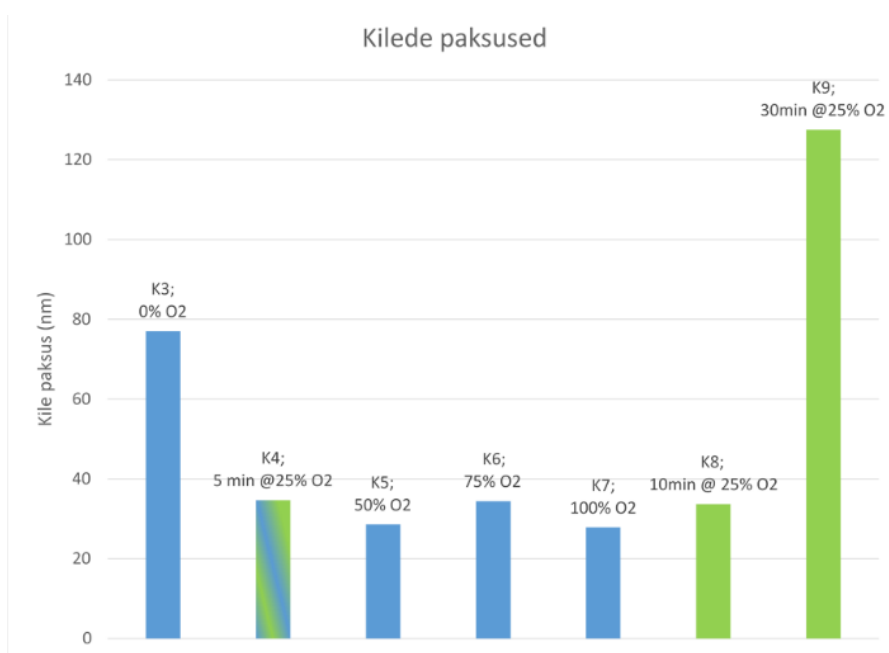
Katseobjektide eristamine			
Katseobjekti nimetus	O ₂ sisaldus sadestuskeskkonnas	Sadestamise aeg (min)	Katseobjekti nimetus
PVR1	0%	5	Ümarad absorbermaterjali terad
PVR2	25%	5	
PVR3	50%	5	
PVR4	75%	5	
PVR5	100%	5	
PVR6	25%	10	
PVR7	25%	30	
PVT1	0%	5	Tahulised absorbermaterjali terad
PVT2	25%	5	
PVT3	50%	5	
PVT4	75%	5	
PVT5	100%	5	
PVT6	25%	10	
PVT7	25%	30	

3 Tulemused ja analüüs

3.1 SEM – kilede paksus/pinna morfoloogia

Klaasidele sadestatud *i*-ZnO kiled

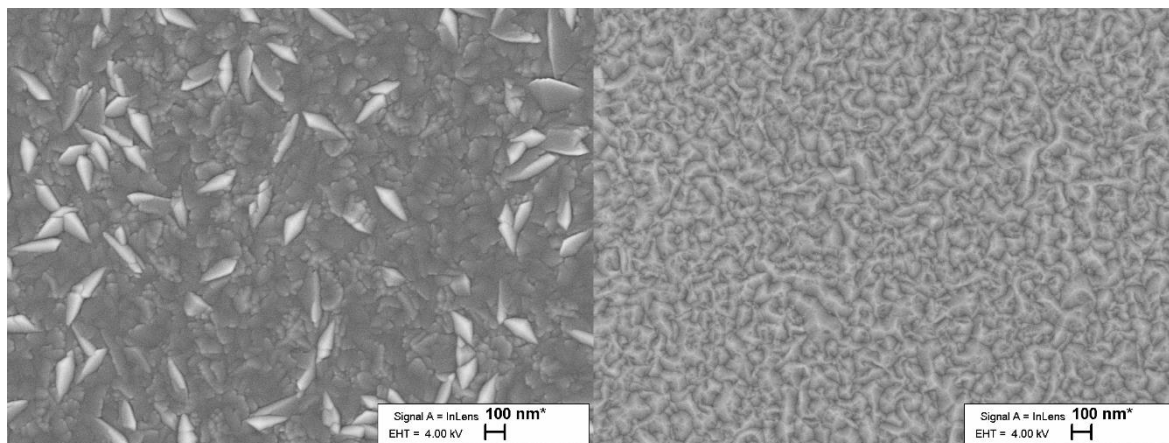
Skaneeriva elektronmikroskoobi abil on pildistatud kilede pinda ning mõõdetud ligikaudset *i*-ZnO kile paksust, mis sadestati klaasidele (objektid K3-K7). Kilede paksuse sõltuvus hapniku sisaldusest sadestuskeskkonnas näitas, et hapniku sisalduse kasvuga kilede paksus väheneb 77 nm-lt 28 nm-ni. Lisaks võrreldi 25% hapniku sisalduse juures sadestatud kilede paksuse muutumist sõltuvalt sadestusajast (objektid K8, K9). Kile paksuse (sadestuskiiruse) vähenemine hapniku sisalduse kasvuga sadestuskeskkonnas ning paksuse kasvamine sadestusaja pikendamisega on kooskõlas ka kirjanduse ülevaates toodud väidetega. [13], [9]. Kilede paksuse sõltuvus hapniku sisaldusest ning sadestusajast on näha Joonis 9.



Joonis 9 Klaasalustele sadestatud kilede paksus sõltuvalt sadestuskeskkonna hapniku sisaldusest ning 25% hapniku sisalduse juures sadestatud kilede sadestusajast sõltuv kilede paksus.

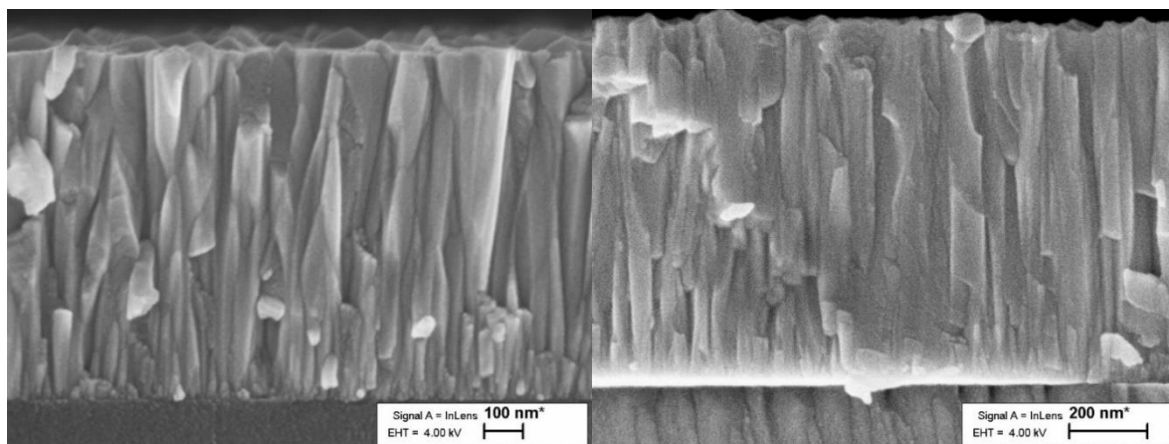
Joonis 9 on välja jäänud esialgse võrdluskatse kilede paksused (objektid K1, K2), sest antud kilede sadestamisel oli eesmärk saavutada sarnase paksusega kiled, sadestades need 0 ja 100% hapnikku sisaldavas sadestuskeskkonnades. Kirjandusest lähtuvate sadestuskiiruste põhjal valiti ka sadestusajad vastavad, et saavutada ca. 1 µm paksune kile. Paksema kile sadestamise eesmärk oli fotoluminestsentsi abil kile defektstruktuuri uurida, kuid seda siiski ei olnud võimalik teostada. Paksemate kilede uurimisel

skaneeriva elektronmikroskoobi abil oli aga paremini näha kilede pinna erinevusi (Joonis 10). Pildil on näha hapniku keskkonnas sadestatud kilel kohati suuremaid kristalle. Kristallid on küll kohati suuremad, aga suurused on võrreldes argooni keskkonnas sadestatud kilega ebaühtlasemad. Sadestusaja kasvamisel kasvavad ka kristallid. [7] Hapniku lisamine sadestuskeskkonda vähendab aga kristallide mõõtmeid [12], mis võib olla ebaühtlaste kristallide mõõtmete põhjuseks.



Joonis 10 SEM pildid 100% O₂ keskkonnas (vasakul) ja 0% O₂ keskkonnas (paremal) sadestatud kilede pinnast.

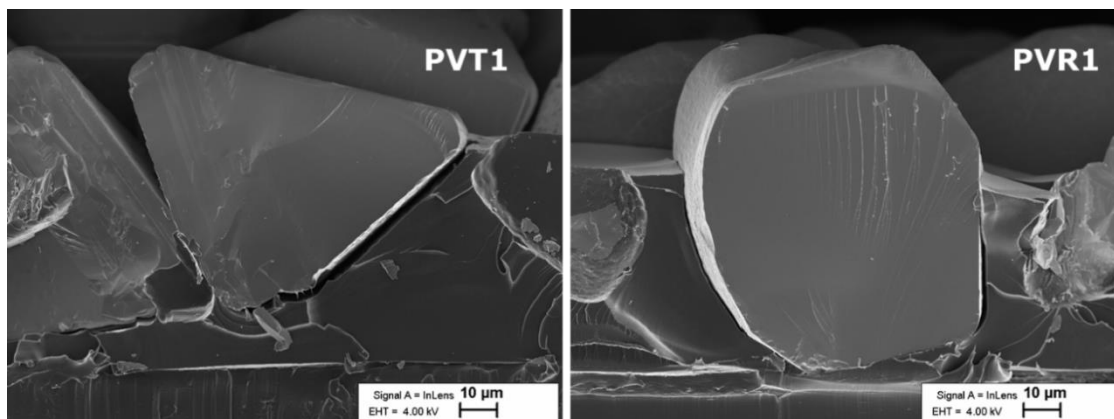
Kirjanduses on mainitud, et hapniku lisamine vähendab kristallide mõõtmeid ja kvaliteeti. [12] Kuna aga hapniku keskkonnas on sadestamiskiirus umbes 6 korda aeglasem, siis sarnaste mõõtmetega kile saamiseks toimus ka sadestamine kauem. Sadestamise ajalise kestvuse mõju ZnO kristallide omadustele on samuti uuritud, ning on leitud, et pikema sadestamise ajaga saavutatakse suuremate mõõtmetega kristallid. [7] Ristlõigete pildil (Joonis 11) on näha, kuidas hapniku keskkonnas sadestatud kilede kristallid on sadestamise ajal märgatavalt suuremaks kasvanud.



Joonis 11 SEM pildid 100% O₂ keskkonnas (vasakul) ja 0% O₂ keskkonnas (paremal) sadestatud kilede ristlõigetest.

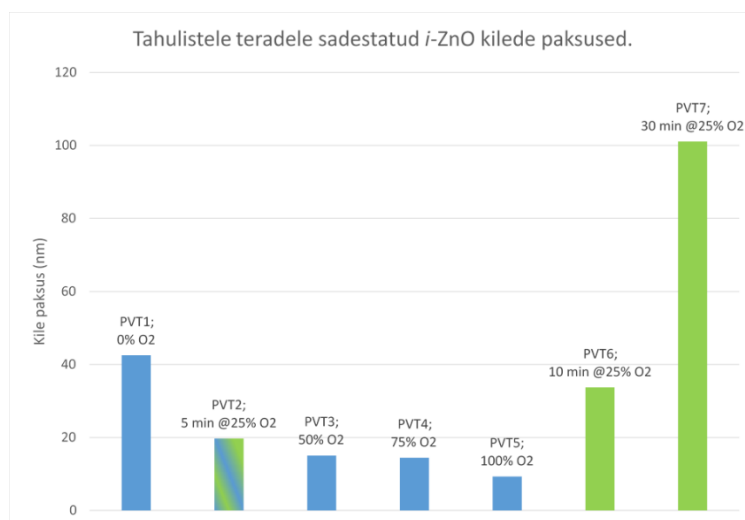
Monoteramembraanidele sadestatud *i*-ZnO kiled

Tavaprotsessis ei sadestata *i*-ZnO kilesid tasapinnalistele klaasalustele, vaid epoksiidvaigu sisse kantud absorbermaterjali kristallidele, mis on puhvermaterjaliga kaetud. Sellest tulenevalt tehti ka lisakatsed, kus uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil epoksiidvaigu sisse kinnitatud absorbermaterjalile sadestatud kilede paksust ja pinda. Vaadeldi nii ümaratele kui ka tahulistele absorbermaterjali teradele sadestatud *i*-ZnO kilesid. Näited *i*-ZnO-ga kaetud absorbermaterjalidest on toodud Joonis 12.



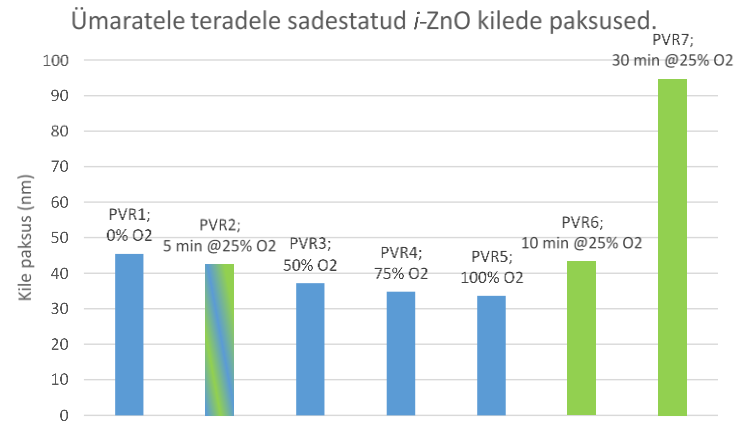
Joonis 12 SEM pildid erineva terakujuga monoteramembraanidest, millele on kantud *i*-ZnO kile. Mõlemad kiled on sadestatud 0% O₂ keskkonnas. PVR tähistab ümarate teradega objekte, PVT tahuliste teradega objekte.

Ka selle katse käigus võrreldi kilede paksust sõltuvalt O₂ sisaldusest sadestuskeskkonnas ning samuti 25% O₂ sisaldava keskkonna puhul kilede omaduste sõltuvust sadestusajast. Tulemused on toodud Joonis 13 ja Joonis 14.



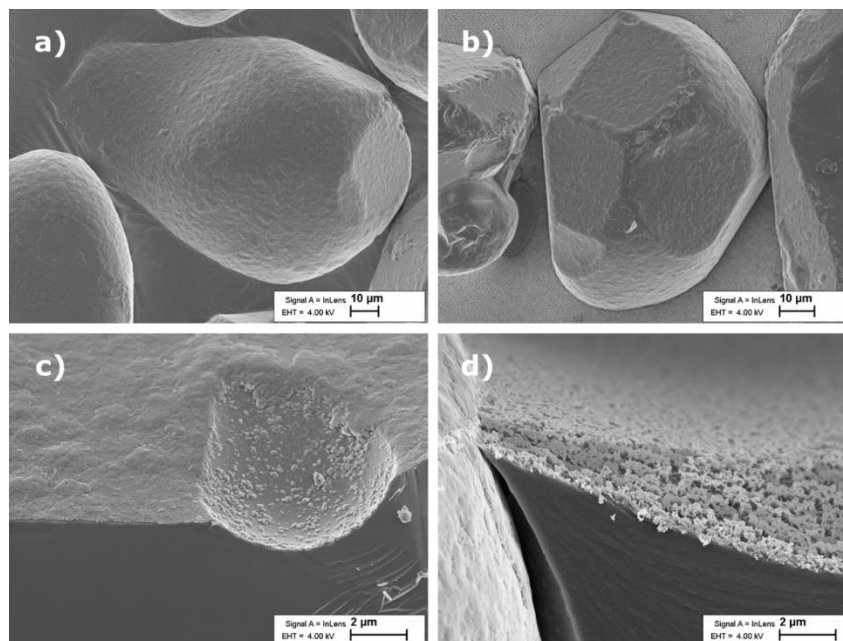
Joonis 13 Tahulistele teradele sadestatud *i*-ZnO kilede paksused sõltuvalt sadestuskeskkonna O₂ sisaldusest ning sadestusajast 25% O₂ sisaldusega sadestuskeskkonnas.

Graafikutel on näha, et sarnaselt klaasile sadestatud kiledega, väheneb *i*-ZnO kilede paksus. Tahuliste teradega membraanidel vähenes paksus ~45 nm-lt ~10 nm-ni ja ümarate teradega sadestuskeskkonnas. Kilede paksus kasvab konstantsel sadestuskeskkonna tingimusel (25% O₂) tahuliste teradega membraanidel ~20 nm-lt ~100 nm-ni ja ümarate teradega membraanidel ~43 nm-lt ~95 nm-ni sadestamisaja pikendamisega 5 minutilt 30 minutini.



Joonis 14 Ümaratele teradele sadestatud *i*-ZnO kilede paksused sõltuvalt sadestuskeskkonna O₂ sisaldusest ning sadestusajast 25% O₂ sisaldusega sadestuskeskkonnas.

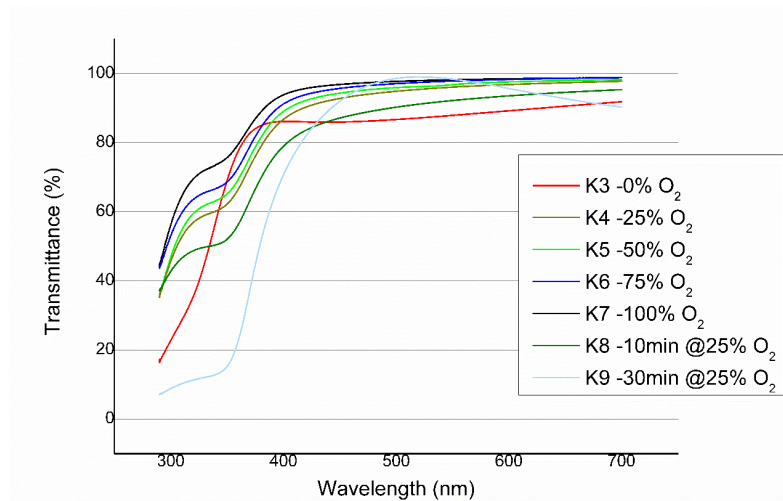
Joonisel 15 on esitatud *i*-ZnO kaetud ümarate teradega monoteramembraanide SEM pildid pealt vaatest ja ristlõikest sadestusel vastavalt a) ja c) 0% O₂ kk. ning b) ja d) 100% O₂ kk. Piltidel on näha, et O₂ sisalduse suurenemisega sadestuskeskkonnas sadeneb õhem ja ka hõredam ZnO kile. Sama nähtus esines ka tahuliste terade puhul.



Joonis 15 *i*-ZnO kaetud ümarate teradega monoteramembraanide SEM pildid pealt vaatest ja ristlõikest a, c) 0% O₂ kk. sadestatud ja b, d) 100% O₂ kk. sadestatud.

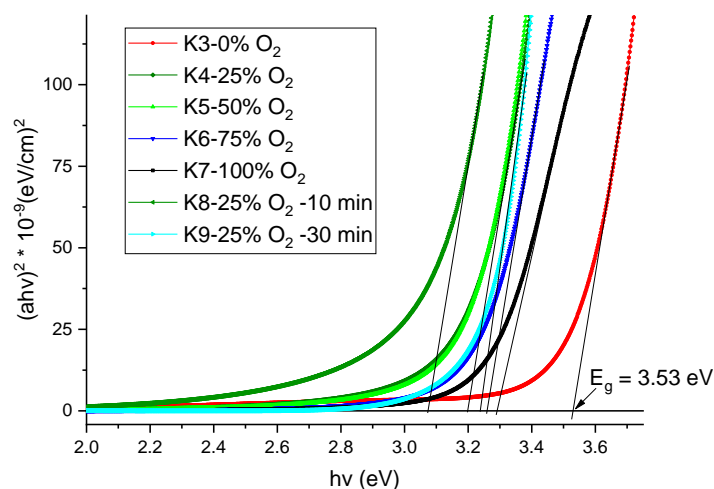
3.2 UV-Vis spektroskoopia tulemused

Valguse läbilaskvuse graafikult (Joonis 16) on näha, et nähtava valguse piirkonnas on kilede läbipaistvus olenemata kilede paksusest üsna võrdne. Graafikul on näha erinevust läbipaistvuses, kui kile paksus muutub väga suureks (K9 \approx 128 nm ja K3 \approx 77 nm (Joonis 9)). Suurem läbipaistvus sadestuskeskkonnas hapniku sisaldumisel tuleneb ilmselt kile väiksemast paksusest (Joonis 9) – hapniku lisamisega sadestuskeskkonda väheneb kile paksus. Seda seost kinnitab ka teiste kilede valguse läbilaskvuse kasv hapniku sisalduse kasvades.



Joonis 16 Klaasile sadestatud *i*-ZnO kilede läbipaistvus nähtavas ja UV-piirkonnas.

UV-piirkonnas on kõigil graafikul näha langust kõigil kiledel valguse läbilaskvuse langust. See viitab järsule neelduvuse tõusule – materjali keelutsoonile. Keelutsooni täpsemaks leidmiseks leiti kõikide kilede neeldumiskoeffitsient igal mõõdetud lainepikkusel valemi (2.3) abil ning kanti seejärel Tauc'i graafikule (Joonis 17).



Joonis 17 Tauc'i graafik *i*-ZnO kilede optilise keelutsooni määramiseks.

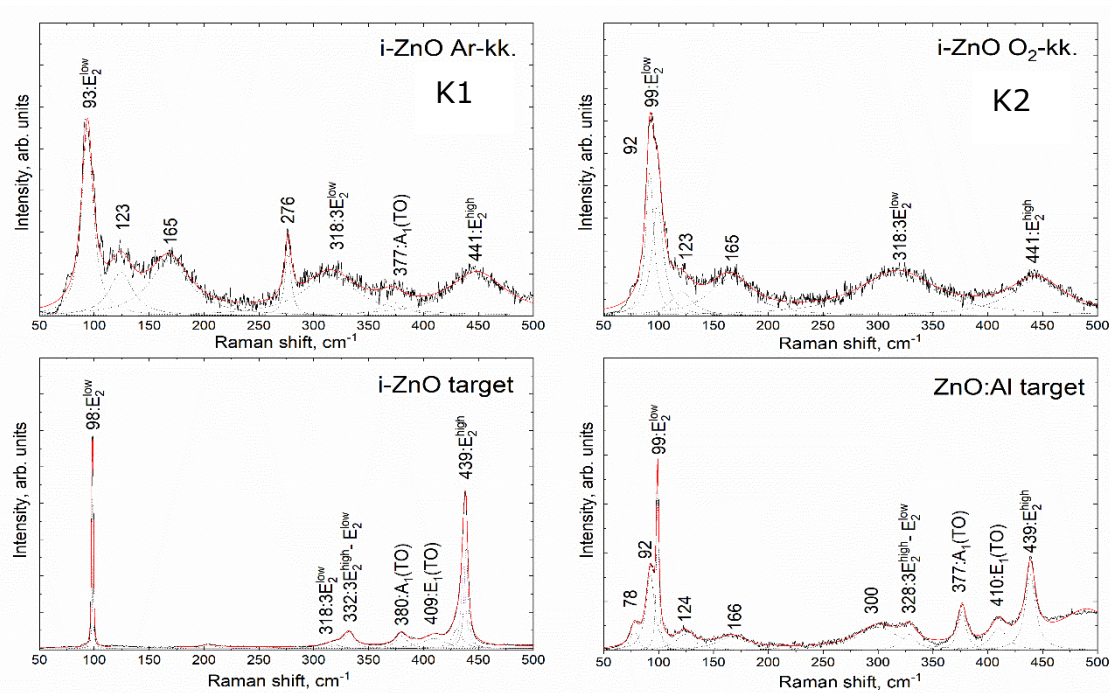
Joonis 17 leitud klaasalustele sadestatud *i*-ZnO kilede keelutsoonilaiused on kantud Tabelisse 6. Keelutsooni väärtused varieeruvad 3,07 kuni 3,53 eV-ni. Kõige laiem keelutsoon oli puhtas Ar keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilel.

Tabel 6 Klaasalustele sadestatud *i*-ZnO kilede keelutsoonilaiused sõltuvalt sadestustingimusest.

Katseobjekti märgistus	O ₂ sisaldus sadestuskeskkonnas	Keelutsooni laius (eV)
K3	0%	3,53
K4	25%	3,20
K5	50%	3,20
K6	75%	3,26
K7	100%	3,29
K8	25%	3,07
K9	25%	3,24

3.3 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia uuringud sooritati kahele kõige paksemale *i*-ZnO kilele (K1- ja K2), mis olid sadestatud 0%-lises ja 100%-lises O₂ keskkonnas ning võrdluseks ka sadestuskambris olevatele *i*-ZnO ja ZnO:Al märklaudadele.

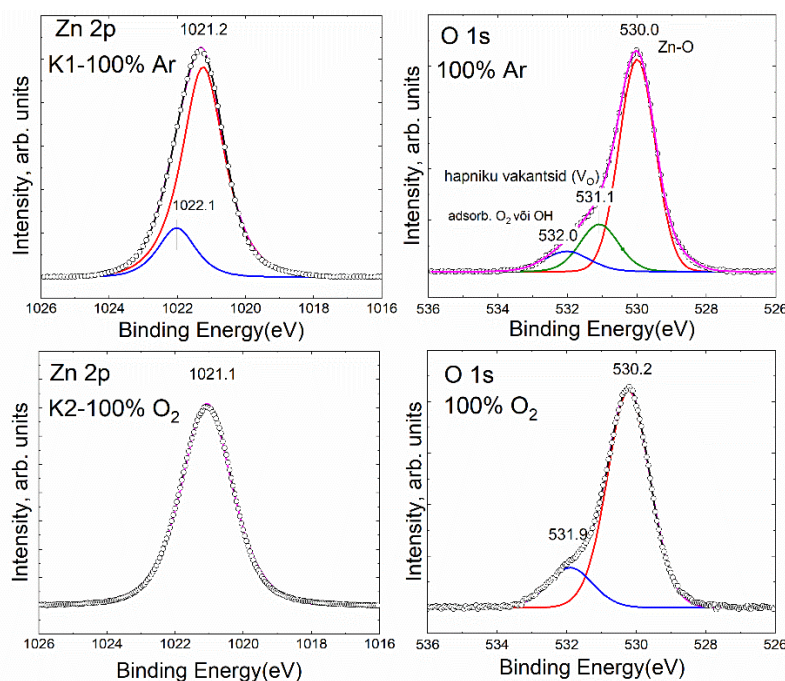


Joonis 18 Raman spekter 100% O₂ keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilele (K2) ja 0% O₂ keskkonnas sadestatud kilele (K1). Samuti Raman spekter sadestuskambris kasutatavatele sadestusmärklaudadele.

Ramani piigid E_2^{low} (99 cm^{-1}), E_2^{low} (318 cm^{-1}), E_2^{high} (439 cm^{-1}) on *ZnO* omased piigid ning esinesid mõlemas sadestatud kiles kui ka märklaudadel. Piigid asukohtadel 92 , 124 ja 166 cm^{-1} on näha mõlemas keskkonnas sadestatud kiles kui ka *ZnO:Al* märklaual, kuid mitte *i-ZnO* märklaual. $0\% \text{ O}_2$ keskkonnas sadestatud kilel ja mõlemal märklaual esines ka *ZnO*-le omane $A_1(\text{TO})$ ($377 - 380 \text{ cm}^{-1}$) piik. [18] $0\% \text{ O}_2$ keskkonnas sadestatud kiles esines ka 277 cm^{-1} piik, mida ei suudetud tuvastada. Hilisemal kordusmõõtmisel ei olnud seda samuti näha. Raman piiki asukohaga 277 cm^{-1} seostatakse mõne allika kohaselt lämmastikuga legeerimisega. [24]–[26] Samal ajal on nähtud 277 cm^{-1} piiki alumiiniumiga legeeritud *ZnO* kiledes. [27] Alumiiniumiga legeerimine on antud juhul tõenäoliselt seotud kambris kasutatava *ZnO:Al* märklauga. Kirjandusest leiab ka viiteid, et hapniku vakantside puhul väheneb $E_2(\text{high})$ piik (438 cm^{-1}). [18], [28] Joonis 18 on näha, et piikide intensiivsus on mõlemal juhul väga väike, seega on Raman spektri põhjal antud juhul keeruline V_{O} -de vähenemist hinnata. Al-ga legeeritud kile on palju madalama takistusega, kui *i-ZnO* kile. Hapniku lisamine sadestuskeskkonda aitab kompenseerida Al-ga legeeritusest tulenevat kile takistuse vähenemist. Samal ajal ei tohi aga kile takistus muutuda liiga kõrgeks, seega on vajalik leida optimaalne O_2 ja Ar vahekord sadestuskeskkonnas.

3.4 XPS

Röntgenfotoelektron-spektroskoopia uuringud teostati samuti kahele kõige paksemale *i-ZnO* kilele. Kiledel võrreldi just Zn-O sidemega ja hapnikuvakantsidega seostatud elektronide seoseenergiad. [29], [30]

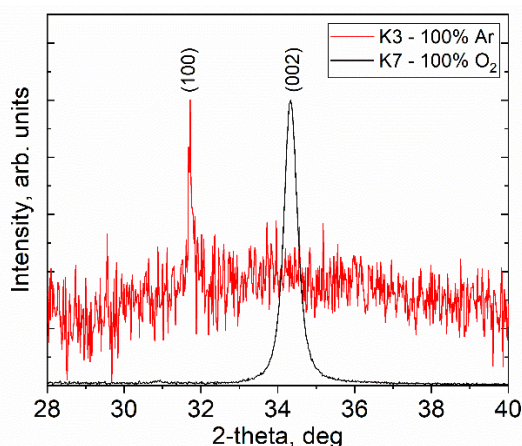


Joonis 19 *i-ZnO* kilede (K1 ja K2) Zn 2p ja O 1s seoseenergia XPS spektrid.

Joonis 19 on toodud Zn 2p ja O 1s spektrid mõlemale kilele. Puhta Ar keskkonnas sadestatud kile O 1s spektrit on fittitud 4 piigiga kasutades Gaussi funktsiooni. Piik seoseenergiaga 530,0 eV kuulub O^{2-} ionidele Zn–O sidemes, piiki asukohaga 532 eV on seostatud erinevate andmete põhjal -OH sidemega. [29], [30] Erinevust nähti just hapnikuvakantsidega seostatava 531,1 eV piigi juures (Joonis 19). Zn 2p spektrites muutusi ei täheldatud, spekter koosnes kahest piigist asukohtadega 1044 eV ja 1021 eV, mis kuuluvad vastavalt Zn $2p_{1/2}$ and Zn $2p_{3/2}$. Hapniku defektide olemasolule on viidatud seoseenergia piigiga 531,25 eV juures. [29] Ülejäänud välja toodud piigid on seotud Zn-O sidemega.

3.5 XRD

Röntgendifraktsioon analüüs teostati klaasile sadestatud kiledele, mis olid sadestatud standard sadestamisaegadel, kuid samuti ainult kahes äärmises keskkonnas. Kirjanduses on kirjeldatud, et hapniku lisamine sadestuskeskkonda väheneb (002) piigi intensiivsust – see tähendab, et juba madalatel O_2 kontsentratsioonidel sadestuskeskkonnas kaob (002) orientatsioon. (100) piigi intensiivsuse vähenemine on aeglasem ning seega ka kasvab (100) orientatsioonis kasvavate kristallide osakaal kiles. [12] Saadud XRD tulemused lähevad kokku kirjandusega ning võib eeldada, et ka põhjendus on sarnane.

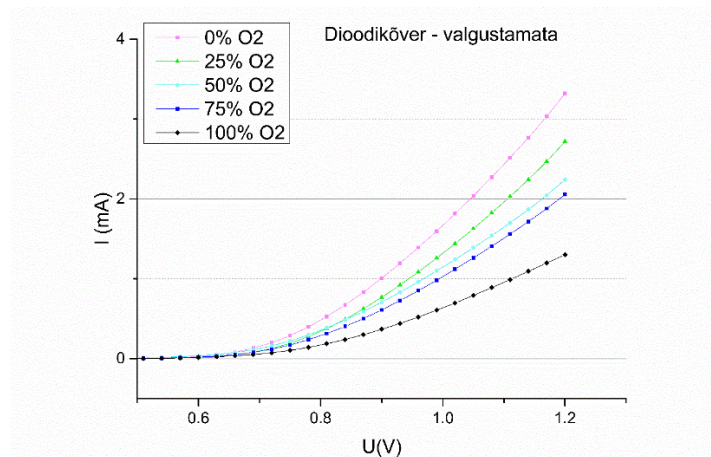


Joonis 20 ZnO kilede XRD difraktogramm, mis on sadestatud 100% Ar (K3) ja 100% O_2 (K7) keskkonnas.

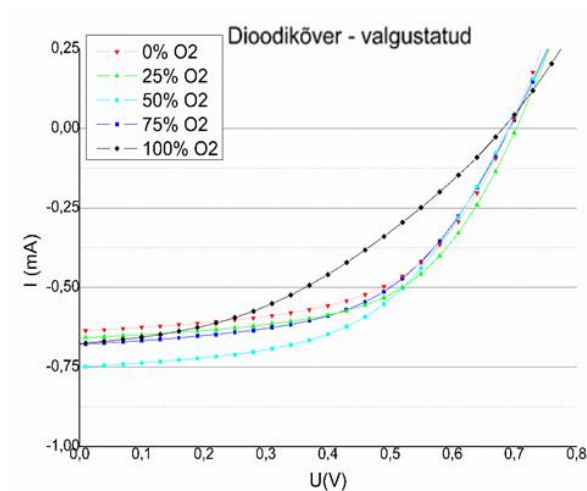
100% O_2 keskkonnas sadestatud kile (100) piik on võrreldes taustamüraga võrdlemisi väike. Ilmselt on see põhjustatud nii (100) piigi niigi madalast intensiivsusest eelmainitud põhjusel ning ka kile võrdlemisi väiksest paksusest – ca. 28 nm. (Joonis 9)

3.6 Päikesepatareidel mõõdetud väljundparameetrid

Päikesepatareidel mõõdetud parameetrid annavad kõige vahetuma seose i -ZnO omaduste muutumisest ning nende mõjust päikesepatarei koosseisus. Diodi pimekõveratelt on näha mõned silmnähtavad muutused just päikesepatarei järjestik (R_s)- ning šunditakistuses (R_{sh}). (Joonis 7 – šundi- ja järjestiktakistuse leidmine diodikõveralt) Järjestiktakistuse muutust on hea näha valgustamata diodikõvera graafikult. Mida suurem on diodikõveral vooluhulk maksimaalsel rakendatud pingel, seda madalam on järjestiktakistus. Erinevus on näha ka valgustatud diodikõvera graafikul, kuid lühisvoolude erinevuse paremaks näitamiseks on see osa graafikust välja jäetud. Lühisvoolude erinevused olid päikesepatareidel võrdlemisi väikesed, seega on vajalik graafiku ala lähemalt vaadelda. Joonistel Joonis 21 ja Joonis 22 on kujutatud erineva O_2 sisaldusega sadestuskeskkonnas i -ZnO kilega päikesepatareide diodikõverad. Diodikõveratest kanti graafikule iga keskkonna parimad tulemused.

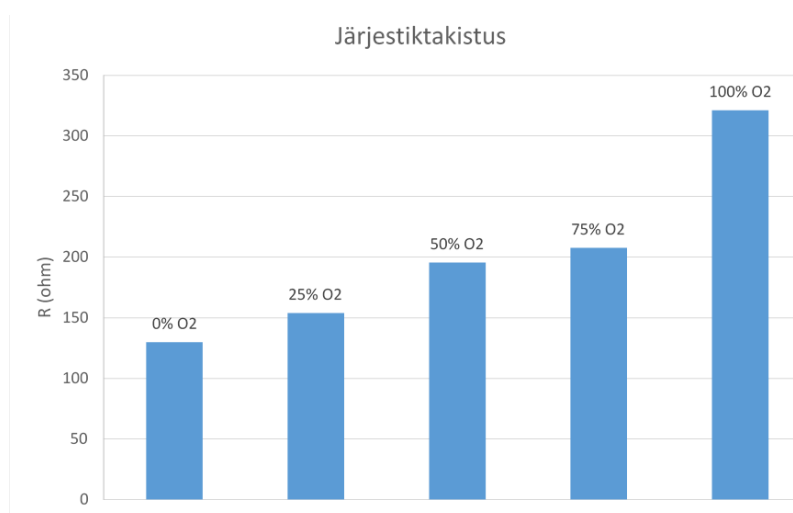


Joonis 21 Päikesepatareide valgustamata diodikõverad, mis sisaldasid erineva O_2 sisaldusega sadestatud i -ZnO kile.

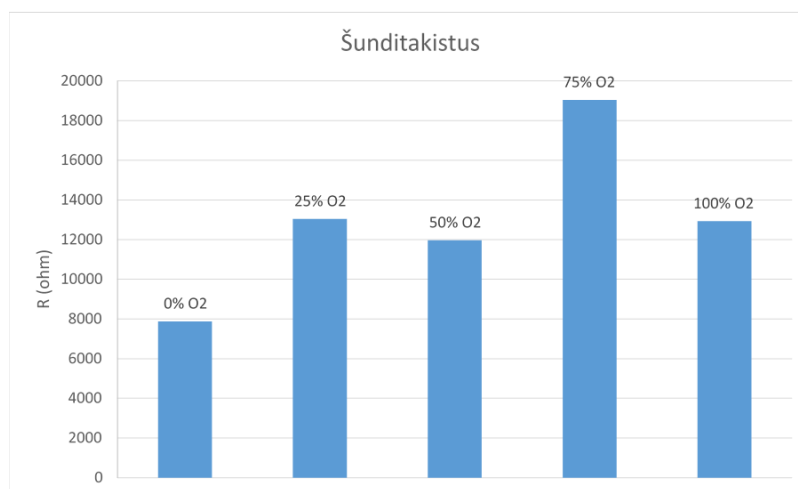


Joonis 22 Päikesepatareide valgustatud diodikõverad, mis sisaldasid erineva O_2 sadestuskeskkonnas sadestatud i -ZnO kilega.

Joonis 21 ja Joonis 23 põhjal on näha, et päikesepatareide järjestiktakistus kasvab hapniku sisalduse kasvuga *i*-ZnO sadestuskeskkonnas. Antud nähtus läheb kokku teooriaga, et hapniku vakantside arv *i*-ZnO kiles väheneb hapniku sisalduse tõstmisega sadestuskeskkonnas, mis omakorda tõstab saadava *i*-ZnO kile takistust. Lisaks aitab hapniku lisamine sadestuskeskkonda kompenseerida potentsiaalset Al-ga legeeritusest tulenevat madalat kile takistust. Šunditakistuse kasv peaks hapniku sisaldusest *i*-ZnO sadestuskeskkonnas sarnaselt sõltuma. Valgustatud diodigraafikul on hästi näha, et 100% hapniku keskkonnas sadestatud *i*-ZnO-ga päikesepatareis on suure järjestiktakistuse tõttu FF madalam. Õhuke *i*-ZnO kile ei kata ühtlaselt membraani (vt. Joonis 15, lk. 36). Ka šunditakistuse arvutamisel oli näha, et 100% hapnikukeskkonnas sadestatud kile šunditakistus oli väiksem kui 75% hapnikukeskkonnas sadestatud kilel. (Joonis 24)

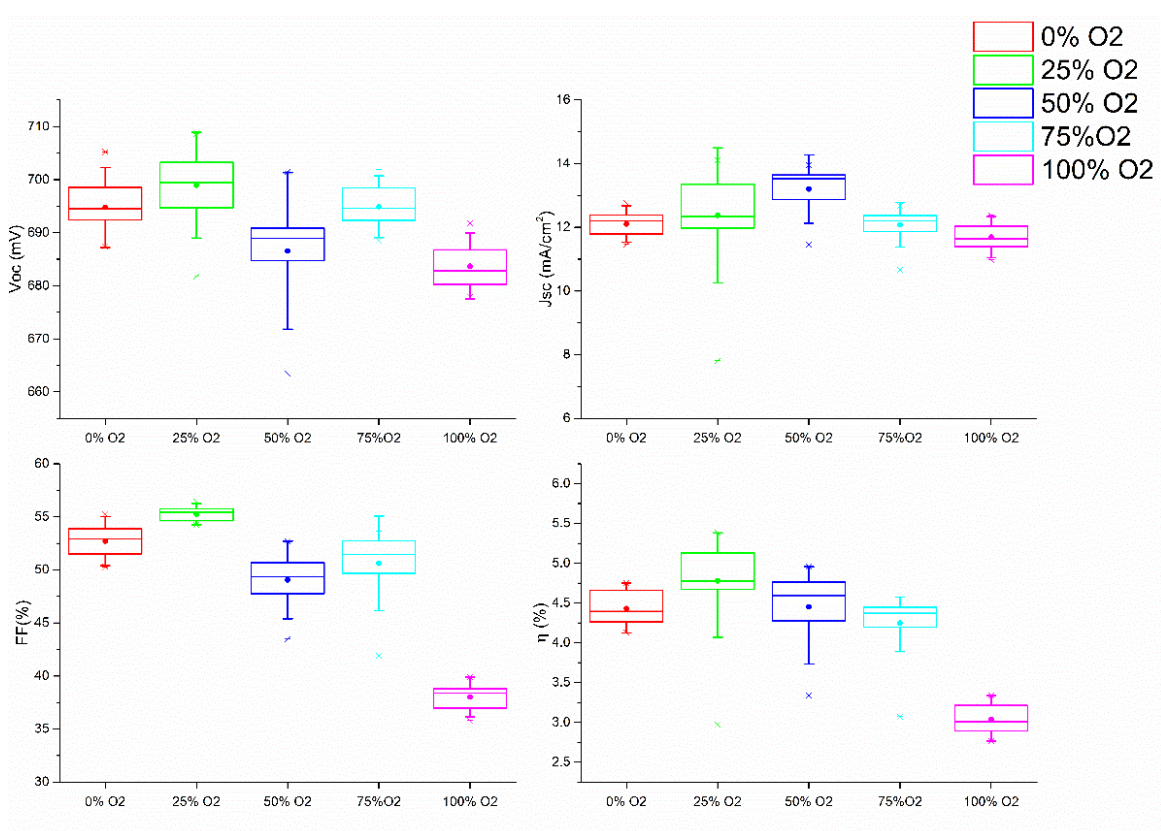


Joonis 23 Joonis 21 näidatud diodikõvera põhjal arvutatud päikesepatareide järjestiktakistused.

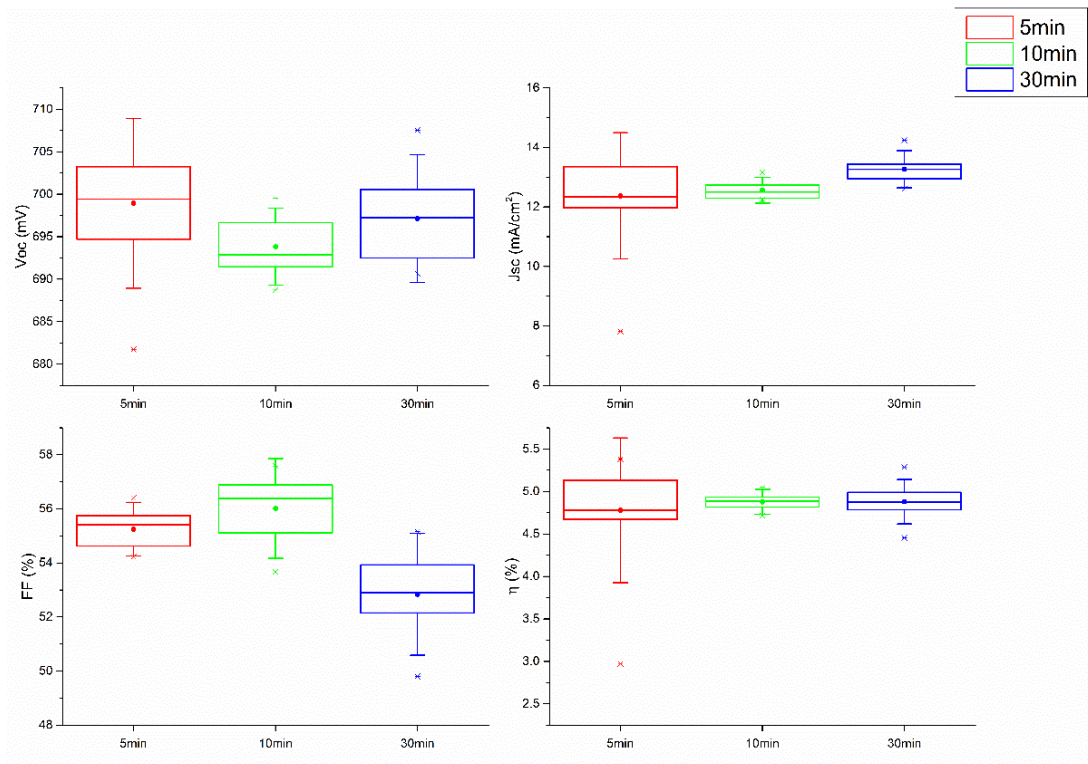


Joonis 24 Joonis 21 näidatud diodikõvera põhjal arvutatud päikesepatareide šunditakistused.

Joonis 25 esitatud karpdiagrammi põhjal on näha, et suurim täiteaste (FF=56%) on päikesepatareidel, mille struktuuris olev *i*-ZnO on sadestatud 25% O₂ keskkonnas. Neil päikesepatareidel on ka suurim efektiivsus ($\eta=5.4\%$). On näha ka, et suurema O₂ sisaldusega keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilega CZTS päikesepatareidel hakkavad kõik väljundparameetrid langema. Puhtas hapniku keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilega päikesepatarei väljundparameetrid on kõige madalamad ilmselt kõrge järjestiktakistuse ning liiga õhukese kile tõttu. Mõõtmistulemuste suured hajuvused võivad tuleneda tagumise kontakti peale kandmise tehnoloogiast. Kui mõõtmiseks kasutatakse kindla pindalaga tagumist kontakti, siis alati ei pruugi selle alla jäävate kristallide arv sama olla ning lisaks võib esineda ka ebatäpsusi tulenevalt kontaktide käsitsi peale kandmisest.



Joonis 25 Karpdiagrammid erinevas O₂ sisaldusega kk. sadestatud *i*-ZnO kiledega CZTS päikesepatareide väljundparameetritest.



Joonis 26 Karpdiagrammid päikesepatareide väljundparameetrite sõltuvusest *i*-ZnO kile sadestusajast 25% O₂ sadestuskeskkonnas.

Joonisel 26 esitatud karpdiagrammide põhjal on näha, et parim täiteaste oli 10 min *i*-ZnO sadestusajaga päikesepatareidel. Samuti oli 10 min *i*-ZnO sadestusajaga päikesepatareidel sarnaselt 30 min *i*-ZnO sadestusajaga päikesepatareidele küllaltki väike hajuvus lühisvoolu ning efektiivsuse osas. 5 min *i*-ZnO sadestusajaga päikesepatareide väljundparameetrite suur hajuvus võib tuleneda sellest, et 5 min sadestusajaga ei kaeta monoteramembraan piisavalt ühtlaselt (st. sadestusala äärtes asuvad alad kattuvad õhukesema kilega, kui sadestusala keskel asuvad alad). 10 min sadestusaja juures jõuavad ka kaugemates äärtes asuvad kiled *i*-ZnO kilega kattuda, st katvus on ühtlasem.

KOKKUVÕTE

Lõputöö eesmärgiks oli välja selgitada monoterakiht päikesepatareide struktuuri kuuluva *i*-ZnO kile sadestusparameetrid muutes hapniku kontsentratsiooni sadestuskeskkonnas, et parandada päikesepatarei väljundparameetreid. Projekti alguses oli plaanis kontrollida saadud kile omadusi rakendades otseseid mõõtmise meetodeid nagu UV-Vis spektroskoopia, fotoluminestsents spektroskoopia jm. Nende mõõtmiste sooritamine oli aga tihti aeganõudev ning ei andnud mõnikord ka tulemusi. Kuna kaudne eesmärk oli *i*-ZnO kilede omaduste muutmisega parendada Tallinna Tehnikaülikoolis arendatavate päikesepatareide efektiivsust, siis otsustasime analüüsida *i*-ZnO kile omaduste muutuste mõju kaudselt läbi päikesepatareide väljundparameetrite mõõtmise.

Kilede morfoloogiat ja paksust analüüsiti skaneeriva elektronmikroskoobiga nii klaasalustel kui ka monoteramembraanidel. Leiti, et *i*-ZnO kilede paksus vähenes sõltumata alusest ligikaudu 3 korda hapniku sisalduse kasvuga 0%- 100%-ni sadestuskeskkonnas.

Struktuuri uuringud XRD abil näitasid, et hapniku lisamine sadestuskeskkonda vähendas (002) orientatsioonis kasvavate kirstallide osakaalu ja tõstis (100) orientatsioonis kasvavate kristallide osakaalu kiles.

Optiliste omaduste analüüsiks kasutati UV-Vis spektroskoopiat. Leiti, et *i*-ZnO keelutsooni väärtused varieerusid 3,07 kuni 3,53 eV-ni sõltuvalt O₂/Ar suhtest sadestuskeskkonnas. Kõige laiem keelutsoon oli puhtas Ar keskkonnas sadestatud *i*-ZnO kilel.

Erinevates O₂/Ar suhtega keskkondades sadestatud *i*-ZnO rakendati ka monoterakiht-päikesepatareides. Päikesepatareide järjestiktakistus kasvas hapniku sisalduse kasvuga *i*-ZnO sadestuskeskkonnas. Reeglina kasvas ka päikesepatareide šunditakistus hapnikusisalduse kasvuga *i*-ZnO sadestuskeskkonnas.

Projekti lõpuks leiti, et *i*-ZnO kiled, mis sadestati 25% hapniku sisaldusega gaasikeskkonnas magnetronpihustuse meetodil tagasid parimad päikesepatarei väljundparameetrid ja seega on kõige sobivamate omadustega rakendamiseks monoterakiht päikesepatareis.

SUMMARY

The aim of this bachelor's thesis was to find the optimal sputtering parameters of the *i*-ZnO thin film in the monograin layer solar cell structure by altering the concentration of oxygen in the sputtering environment. The *i*-ZnO thin films were characterized by different direct measurements e.g. UV-Vis spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. These direct measurements were time consuming and did not give enough insight to the effect on the output parameters of the monograin layer solar cell. As the aim was to improve the efficiency of the monograin layer solar cells under development in Tallinn University of Technology, the effect of adding oxygen to the sputtering environment of *i*-ZnO layer was analyzed indirectly by measuring the output parameters of the solar cells.

The morphology and thickness of the different *i*-ZnO thin films were analyzed by scanning electron microscopy. It was found that, regardless of the substrate, the thickness of *i*-ZnO films decreased approximately 3 times with the increase of oxygen concentration from 0% to 100% in the sputtering environment.

The structural analysis by XRD showed that the addition of oxygen into the sputtering environment decreased the amount of crystals growing in (002) direction and increased the amount of crystals growing in (100) direction.

The optical properties were analyzed by UV-Vis spectroscopy. It was found that the band gap values varied between 3.07 and 3.53 eV depending on the oxygen concentration in the sputtering environment. The widest bandgap was seen on the *i*-ZnO thin film sputtered in pure Ar environment.

The *i*-ZnO thin films sputtered in the environments of different oxygen concentration were also used for the monograin layer solar cells. The series resistance of the solar cells increased with the increase of the oxygen concentration in the sputtering environment. The shunt resistance also mostly increased with the addition of oxygen into the sputtering environment.

At the end of the project it was found that the *i*-ZnO thin films deposited in 25% oxygen environment using magnetron sputtering were optimal for the structure of monograin layer solar cells.

Kasutatud kirjandus

- [1] K. Ellmer, A. Klein, ja B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide*, kd 5, nr 2, 2008.
- [2] L. Liu *et al.*, „Oxygen vacancies: The origin of *n*-type conductivity in ZnO“, *Phys. Rev. B*, kd 93, nr 23, lk 1–6, 2016.
- [3] A. Ali, A. R. Phull, ja M. Zia, „Elemental zinc to zinc nanoparticles: Is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns“, *Nanotechnol. Rev.*, kd 7, nr 5, lk 413–441, 2018.
- [4] S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, ja S. P. Singh, „Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review“, *Anal. Chim. Acta*, kd 737, nr November 2018, lk 1–21, 2012.
- [5] I. Hughes, Matt (Semicore Equipment, „What is sputtering?“, 2016. [Online]. Available at: <http://www.semicore.com/what-is-sputtering>.
- [6] P. J. Kelly ja R. D. Arnell, „Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications“, *Vacuum*, kd 56, nr 3, lk 159–172, 2000.
- [7] A. M. Rosa *et al.*, „Growth evolution of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering“, *J. Phys. Conf. Ser.*, kd 370, nr 1, 2012.
- [8] S. Talam, S. R. Karumuri, ja N. Gunnam, „Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles“, *ISRN Nanotechnol.*, kd 2012, lk 1–6, 2012.
- [9] E. Flores-García, P. González-García, J. González-Hernández, ja R. Ramírez-Bon, „Statistical Analysis of Sputter Parameters on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Sputtering“, *J. Electron. Mater.*, kd 47, nr 9, lk 5537–5547, 2018.
- [10] Y.-H. Hu *et al.*, „Texture ZnO Thin-Films and their Application as Front Electrode in Solar Cells“, *Engineering*, kd 02, nr 12, lk 973–978, 2010.
- [11] L. M. Li, A. Manie, F. L. Shain, A. Alias, ja S. Salleh, „Effect of sputtering pressure on the structural and optical properties of ZnO films deposited on flexible substrate“, *J. Teknol.*, kd 75, nr 7, lk 45–50, 2015.
- [12] B. Abdallah, A. Jazmati, ja R. Refaai, „Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering“, *Mater. Res.*,

kd 20, 2017.

- [13] B. Zhou, A. V. Rogachev, Z. Liu, D. G. Piliptsou, H. Ji, ja X. Jiang, „Effects of oxygen/argon ratio and annealing on structural and optical properties of ZnO thin films“, *Appl. Surf. Sci.*, kd 258, nr 15, lk 5759–5764, 2012.
- [14] E. M. C. Fortunato *et al.*, „Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature“, *Adv. Mater.*, kd 17, nr 5, lk 590–594, 2005.
- [15] S. Alhammadi, H. Park, ja W. K. Kim, „Optimization of intrinsic ZnO thickness in Cu(In,Ga)Se₂ -based thin film solar cells“, *Materials (Basel)*., kd 12, nr 9, 2019.
- [16] „Crystalsol - Technology“, 2019. [Online]. <https://www.crystalsol.com/>.
- [17] M. Kauk-Kuusik *et al.*, „Study of Cu₂CdGeSe₄ monograin powders synthesized by molten salt method for photovoltaic applications“, *Thin Solid Films*, kd 666, lk 15–19, 2018.
- [18] M. Schumm, „ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures, Doctoral dissertation, Julius–Maximilians University“, *Dr. Diss.*, lk 21–23, 2008.
- [19] H.-K. Rouette, „X-ray Photoelectron Spectroscopy“, *Encyclopedia of Textile Finishing*, Woodhead Publishing, 2001.
- [20] K. H. Buschow ja S. Jürgen Cahn, Robert W. Flemings, Merton C. Ilshner, Bernhard Kramer, Edward J. Mahajan, „Scanning Electron Microscopy“, *Encyclopedia of Materials - Science and Technology*, Elsevier, 2001.
- [21] S. N. Jha, „6.1 Ultraviolet and Visual Spectroscopy“, *Rapid Detection of Food Adulterants and Contaminants - Theory and Practice*, Elsevier, 2016.
- [22] J. H. Yu, S. H. Nam, J. W. Lee, ja J. H. Boo, „Enhanced visible transmittance of thermochromic VO₂ thin films by SiO₂ passivation layer and their optical characterization“, *Materials (Basel)*., kd 9, nr 7, 2016.
- [23] K. Mertens, *Photovoltaic: Fundamentals, Technology and Practice*, John Wiley & Sons Ltd. 2014.
- [24] F. Friedrich ja N. H. Nickel, „Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO“, *Appl. Phys. Lett.*, kd 91, nr 11, lk 1–4, 2007.
- [25] J. Sann *et al.*, „Zn interstitial related donors in ammonia-treated ZnO powders“,

Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., kd 76, nr 19, lk 1–6, 2007.

- [26] L. L. Kerr, X. Li, M. Canepa, ja A. J. Sommer, „Raman analysis of nitrogen doped ZnO“, *Thin Solid Films*, kd 515, nr 13, lk 5282–5286, 2007.
- [27] C. Bundesmann *et al.*, „Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li“, *Appl. Phys. Lett.*, kd 83, nr 10, lk 1974–1976, 2003.
- [28] H. Fukushima, H. Uchida, H. Funakubo, T. Katoda, ja K. Nishida, „Evaluation of oxygen vacancies in ZnO single crystals and powders by micro-Raman spectroscopy“, *J. Ceram. Soc. Japan*, kd 125, nr 6, lk 445–448, 2017.
- [29] H. B. Fan *et al.*, „Investigation of oxygen vacancy and interstitial oxygen defects in ZnO films by photoluminescence and x-ray photoelectron spectroscopy“, *Chinese Phys. Lett.*, kd 24, nr 7, lk 2108–2111, 2007.
- [30] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, ja Y. Al-Douri, „XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods“, *Ceram. Int.*, kd 39, nr 3, lk 2283–2292, 2013.