



Impulss-laseriga sadestatud nikkel(II)oksiid-kilede omaduste uurimine

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Kevin Lember

Üliõpilaskood: 205856YAFB

Juhendaja: Taavi Raadik, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Mare Altosaar, Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, juhtivspetsialist

Õppekava: Rakendusfüüsika

Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kevin Lember

_____ /Kuupäev digiallkirjastaja digitaalalkirjas/
/Alalkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Taavi Raadik

_____ /Kuupäev digiallkirjastaja digitaalalkirjas/
/Alalkirjastatud digitaalselt/

SISUKORD

SISUKORD	3
SISSEJUHATUS	5
1 KIRJANDUSÜLEVAADE	6
1.1 Pooljuhtide olemus	6
1.2 Päikesepatarei alused	7
1.2.1 P-N siire	8
1.2.2 Päikesepatarei tüübid ja tehnoloogiad	8
1.2.3 Õhukese kile tehnoloogia	9
1.3 Nikkel(II)oksiid	10
1.4 Nikkel(II)oksiidi kasutamine puhverkihina püriit absorberiga monoterakiht-päikesepatareis	11
1.5 Varasemad uuringud	12
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	13
2.1 Kilede sadestamine PLD meetodil	13
2.2 Termotöötlus	15
2.3 Analüüsimeetodid	15
2.3.1 UV-Vis spektroskoopia	16
2.3.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia	16
2.3.3 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia	17
2.3.4 Hall'i mõõtmine	17
3. TULEMUSED	19
3.1 Morfoloogia ja kilede paksus	19
3.1.1 Vaakumis ning lämmastiku rõhu all sadestatud NiO kilede SEM tulemused	19
3.1.2 Seeria 2 SEM tulemused	21
3.1.3 Kile paksused	21
3.1.4 Arutelu ja järeldused	22
3.2 Elementkoostis	23
3.2.1 Klaasile sadestatud NiO kilede elementkoostis	23
3.2.2 Ränialusele sadestatud NiO kilede elementkoostis	23
3.2.3 Ni:O aatomsuhe	24
3.3 Optilised omadused (UV-Vis tulemused)	25
3.3.1 Vaakumis ning lämmastiku rõhul sadestatud NiO kilede UV-Vis tulemused	25
3.3.2 Hapniku rõhul sadestatud NiO kilede UV-Vis tulemused	27
3.3.3 Keelutsoonid	29
3.3.4 Arutelu ja järeldused	29
3.4 Elektrilised omadused	30

3.4.1 Kilede takistused	30
3.4.2 Hall'i mõõtmine	30
3.4.3 Arutelu ja järeldused.....	30
TÄNUAVALDUSED	31
TEHISINTELLIGENTSI KASUTUS	31
KASUTATUD KIRJANDUS.....	32
KOKKUVÕTE	35
ABSTRACT	36
LISAD	37
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	37

SISSEJUHATUS

Kliima soojenemise ning maavarade vähenemise tagajärjel on päikeseenergeetikas kasutatavate materjalide uurimine üha enam keskendunud jätkusuutlike ning kuluefektiivsete alternatiivide otsimisele. Hetkel leiavad enim kasutust monokristalsel ränil baseeruvad päikesepatareid. Üheks alternatiivseks lahenduseks on monoterakihiline päikesepatarei tehnoloogia, seda eriti kui kasutada materjale, mida maapõues leidub rikkalikult nagu näiteks püriit (FeS_2) ning tema paarilisena päikesepatareis nikkel(II)oksiid (NiO). Püriit on tänu sobivale keelutsooni laiusele, kõrgele valguse neelduvusele ning kuni 25%-lisele teoreetilisele kasutegurile potentsiaalselt väga atraktiivseks kandidaadiks monoterakihilise päikesepatarei absorbermaterjalina [1]. Probleemiks on püriitelementide madal fotopinge, mis viib püriidil põhinevate päikesepatareide kasutegurid alla. Madal pinge on põhjustatud püriidi pinnadefektidest [2]. Kuna püriidi mikrokristallid on n-tüüpi juhtivusega, siis heterosiirde moodustamiseks tuleb kasutada p-tüüpi pooljuhti, valikuvõimalused p-tüüpi laia keelutsooniga materjalide on üsna ahtakesed ning üks potentsiaalikam on NiO .

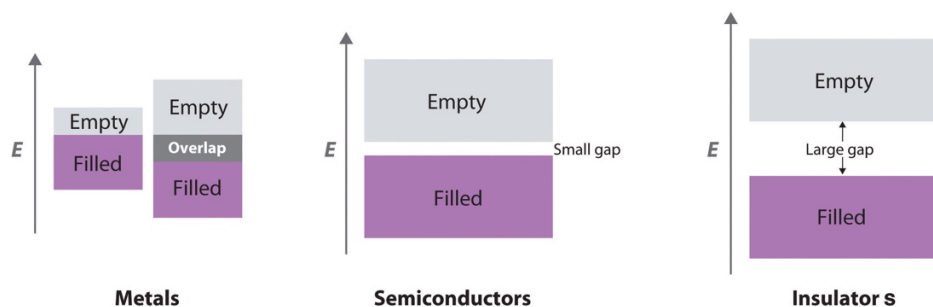
Antud töö eesmärgiks on sünteesida ning karakteriseerida NiO õhukesi kilesid, et hinnata nende sobivust kasutamisel püriidil baseerivas monoterakiht päikesepatareis. NiO kihid sadestati impulss-lasersadestuse (PLD) meetodil, kasutades erinevaid sadestuskeskkondasid (vaakum, lämmastik ja hapnik). Karakteriseerimiseks kasutati erinevaid meetmeid: UV-Vis spektroskoopiat optiliste omaduste uurimiseks, skaneerivat elektronmikroskoopiat ja energiadiispersiivset röntgenspektroskoopiat pinna morfoloogia ja koostise uurimiseks ning Hall'i mõõtmist juhtivustüübi määramiseks. Üldiseks eesmärgiks on leida sadestustingimused, mis annaksid sobivate struktuuriliste, optiliste ning elektriliste omadustega NiO kiled kasutamiseks, püriidil põhinevas monoterakiht päikesepatareis.

1 KIRJANDUSÜLEVAADE

1.1 Pooljuhtide olemus

Pooljuhid on materjalide grupp, mille juhtivus jääb metallide ja dielektrikute vahele [3]. Nad võivad olla elementaarsed nagu näiteks räni ja germaanium või ühendpooljuhid nagu galliarseniid ja kaadmiumseleniid [4]. Oluline pooljuhtide omadus on keelutsooni laius ehk juhtivustsooni miinimumi ja valentstsooni maksimumi energiatega vahe (E_g). Päikesepatareides kasutatavate pooljuht-materjalide keelutsooni laius võib varieeruda suurtes piirides nt. püriit 0.95 eV, Si - 1 eV kuni laiade keelutsoonidega pooljuhtideni, mille väärtused on 3-4 eV [5].

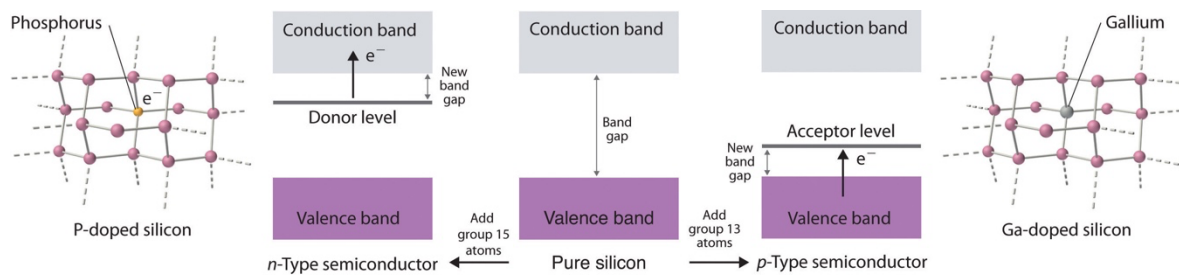
Joonis 1 illustreerib metallide, pooljuhtide ja isolaatorite keelutsoonide erinevusi. Metallides kattuvad valentstsoon ja juhtivustsoon, võimaldades vabade elektronide liikumist. Pooljuhtides on keelutsoon mõõduka laiusega, mistõttu elektronid saavad ületada selle soojusliku ergastuse või valguse abil. Isolaatorites on keelutsoon nii lai, et elektronid ei pääse juhtivustsooni tavalistes tingimustes, mistõttu need ei juhi elektrit. [6]



Joonis 1: Metallide, pooljuhtide ja isolaatorite keelutsooni-struktuuride võrdlus[6]

Tsooniteooria kirjeldab, kuidas elektronid hõivavad energiatasemeid pooljuhtides. Elektronide lubatud energia-tsoonid on eraldatud keelutsooniga ehk energiavahemikuga, mida elektronid ei saa okupeerida. Juhtivustsoon on energiatasemete vahemik, kus elektronid saavad vabalt liikuda ning juhtida elektrit, kuid valentstsoonis on elektronid tugevalt seotud aatomitega. Pooljuhtide omadused sõltuvad suuresti pooljuhi aatomstruktuurist ja legeerimisest, mis mõjutab vabade laengukandjate olemasolu. Legeerimine on protsess, mille käigus lisatakse puhtale pooljuhile lisandaatomeid, et muuta selle elektrilisi omadusi. [7]

Legeerimist on kahte tüüpi (Joonis 2), mida antud näites selgitatakse räni kui neljanda rühma elemendi legeerimise kaudu: n-tüüpi legeerimisel lisatakse V rühma elemente, näiteks fosforit, mis annab ühe vaba elektroni, muutes elektronid peamisteks laengukandjateks, parandades pooljuhi elektrijuhtivust. P-tüüpi legeerimisel lisatakse III rühma elemente, näiteks galliumit, mis tekitab Si valentstsooni auke, muutes augud peamisteks laengukandjateks. [6]



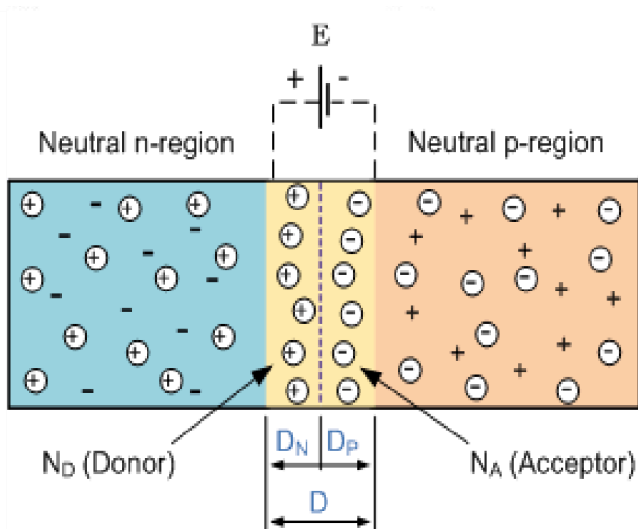
Joonis 2: Pooljuhtide energia tsoonide diagramm[6]

Pooljuhtide mitmekülgsus on neile andnud laialdase kasutuse paljudes eri valdkondades. Neid kasutatakse transistorites ja integraallülitustes, mis moodustavad mikroprotsessorite ja arvutikiipide põhilise arhitektuuri. Valgusdiodid ja laserid põhinevad pooljuhtide võimel kiirguslikult rekombineeruda, muundades elektrienergia valguseks. Päikesepatareides mängivad pooljuhid võtmerolli valgusenergia elektrienergiaks muundamisel, kasutades fotoelektrilist efekti.[7]

1.2 Päikesepatarei alused

Fotoelektriline efekt on valguse energia elektriks muundamise alustalaks päikesepatareides. Selle avastas prantsuse füüsik Edmond Becquerel uurides metallelektroodide käitumist elektrolüütides.[8] Kui valgus puutub kokku pooljuhiga saab valguskvant kas neelduda, läbi liikuda või peegelduda. Pooljuhtide jaoks olulisim on valguse neeldumine, mille toimel muutuvad pooljuhi elektrilised omadused. Madala energiaga valguse neeldudes tekitatakse soojust, kuna kristallvõre pannakse tugevamalt vibreerima ja elektronid tõstetakse ajutiselt kõrgemale energia tasemele. See energia ei ole aga piisav, et vabastada elektrone juhtivustsooni ehk materjali elektrilised omadused jäävad samaks.

Kui footoni energia ületab pooljuhi keelutsooni laiuse (E_g), saab see ergastada elektroni valentstsoonist juhtivustsooni jättes maha augu valentstsoonis. See tekitab elektron-auk paari, kus vabad elektronid saavad liikuda läbi kristalli, muutes elektrilist juhtivust suuremaks, kusjuures auk on positiivse laengu kandjaks. Aukude liikumine toimub kui lähedal olevad elektronid ennast sidemest lahti rebivad ja vaba auguga seovad jättes maha järjekordse vaba augu võres. Selle protsessi kiirus tõuseb temperatuuri kasvades, kuna soojusenergia soodustab laengukandjate liikumist. Ainuüksi sellest aga ei piisa elektrivoolu tekitamiseks. Et toota kasutatavat elektrit on meil vaja elektrivälja, mida tekitab p-n siire. See väli eraldab laengukandjad juhtides elektronid ja augud eraldi suundadesse ning seetõttu tehes võimalikuks valguse elektriks muundamise. [9]



Joonis 3: P-N siiret iseloomustav skeem [4]

See tekitab elektrivälja E , mis hoiab elektronid n-piirkonnas ja augud p-piirkonnas, moodustades potentsiaalibarjääri, mis takistab laengukandjate segunemist ja võimaldab elektrienergia muundamist. Kui p-n siire puutub kokku valgusega, mille footonite energia ületab keelutsooni laiuse, tekivad elektron-auk paarid. Elektriväli käitub dioodina, eraldades laengukandjad, lükates elektronid negatiivse regiooni poole ning augud positiivse regiooni poole. Tekitades potentsiaalide erinevuse ehk pinget, mis võimaldab alalisvoolu liikumist läbi sellesse ühendatud elektriskeemi. [3], [9]

1.2.1 P-N siire

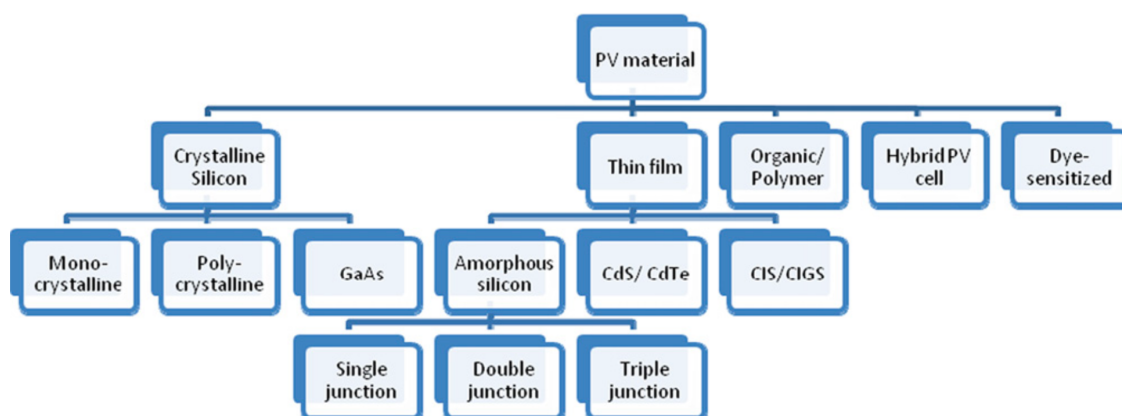
Pooljuht-seadmetes, kaasarvatud päikesepatareides on oluline p-n siire, kuna ilma selleta ei saaks eraldada erinevaid (+/-) laenguid ning tekitada elektrivoolu. Joonis 3 iseloomustab antud siirde teket ning laengute eraldumist. N-tüüpi pooljuht (vasakul) sisaldab doonori aatomeid N_D , mis annavad vabu elektrone ning p-tüüpi pooljuht (paremal) sisaldab aktseptoriaatomeid N_A , mis loovad auke. Nende kokkupuutel moodustub tõkkekiht (kollane ala), kus laengukandjad on rekombineerunud, jättes maha fikseeritud laetud ioonid.

1.2.2 Päikesepatarei tüübid ja tehnoloogiad

Räni on enim kasutatud päikesepatarei material ning seda leidub looduses ränioksiidina liivas ja kvartsis. Kõige levinumad on seadised, mis kasutavad monokristallilist või polükristallilist räni. Mono-kristallilisest ränist päikesepatareide tootmine moodustab 84% kogu kristallilise räni päikesepatarei toodangust. [10] Seda tüüpi räni on väga laialt kasutuses päikesepatareides, kuna omab kõrgemat efektiivsust võrreldes polükristallilise räniga. Kõrge efektiivsuse annab ühtlane kristallstruktuur. Polükristalse räni eeliseks on tema madalamad tootmiskulud. Polükristalset räni toodetakse räni sulatamise ja tahkestamise teel, suunates kristallid kindlas suunas, moodustades riskülikukujulise maagi, mis lõigatakse plokkideks ja lõpuks õhukesteks plaatideks. Räni on küll juhtiv tehnoloogia päikesepatarei tööstuses, kuid kõrge hinna tõttu otsitakse aktiivselt uusi lahendusi, et vähendada materjalide hinda nende tootmisel. [11] Potentsiaali nähakse õhekile lahendustes.

Õhukesekilelised päikesepatareid nagu vask-indium-gallium seleniid (CIGS), perovskiit ja püriit pakuvad paljulubavaid alternatiive traditsionaalsetele ränist valmistatud seadistele vähendades kulusid, kaalu ja parandades painduvust. CIGS päikesepatarei absorberkihiks on pooljuht, mis koosneb vasest, indiumist, galliumist ja seleenist. Sellel on kõrge valguse neeldumise koefitsient ning lihtsasti muudetav keelutsoon, mis tõstavad päikesepatarei efektiivsust. Laboratoorsed CIGS

päikesepatareid on ületanud juba 20% efektiivsuse märklauda (rekordefektiivsus 23,64%, saadud Uppsala Ülikoolis [12]), kuid kaubanduslikud jäävad hetkel veel 14% kasuteguri juurde. [8] Perovskiit-päikesepatareid on üks kiiremini arenevaid tehnoloogiaid, mis suudab saavutada kõrgeid kasutegureid kuni 29,15%. Perovskiit-materjalid on mitmekülgsed, kuna nende elektrilisi, optilisi ja mehaanilisi omadusi saab reguleerida. Nende kiire efektiivsuse kasv ja võimalus toota neid madalate kuludega teevad perovskiit-päikesepatareidest revolutsioonilise tehnoloogia puhaste ja odavate päikeseenergia lahenduste arendamisel. [13] Püriit (FeS_2) on perspektiivikas kandidaat päikesepatarei absorber-kihina, kuna sellel on sobiv keelutsooni laius ning kõrge valguse neeldumiskoeffitsient. Püriit on üks kõige väiksemate tootmiskuludega päikesepatarei materjal võrreldes teistega.[1]



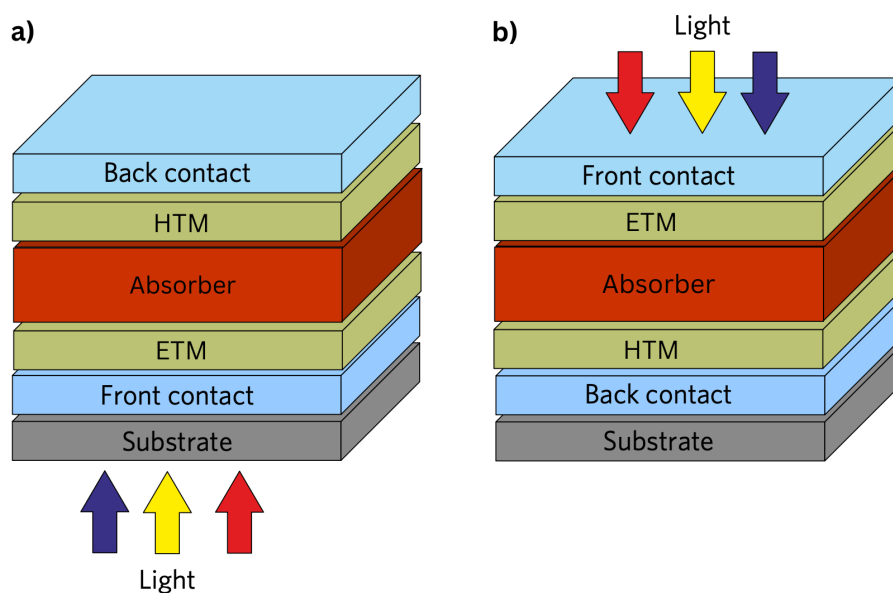
Joonis 4: Päikesevalguse absorbermaterjalide diagramm

1.2.3 Õhukese kile tehnoloogia

Õhukese kile päikesepatareid saavad esineda kahes konfiguratsioonis: superstraadina ja substraadina. Superstraadi konfiguratsioonis on kihid sadestatud ülevalt alla, alustades läbipaistva juhtiva oksiidi kihi sadestamise läbipaistvale substraadile, lastes läbi valgust mis siseneb absorber kihti. Sellele järgnevad veel mõned kihid ning lõppeb metallkontaktidega. Substraadi konfiguratsioonis kasutatakse aga alt üles lähenemist alustades tagakontaktiga ning lõpetades läbipaistva juhtiva oksiidi kihiga, mis jääb kõige pealmiseks. Selle eeliseks on läbipaistva substraadi vajaduse puudumine. Üldiselt koosneb õhukese kile päikesepatarei substraadist, läbipaistvast juhtivast oksiidi kihist, aukude transpordi kihist, absorber kihist, elektron transport kihist ning metall kontaktidest. Elektronide transpordi kiht peaks omama laia keelutsooni, et see laseks valgust läbi ning üldiselt on see n-tüüpi material. Aukude transpordi kiht transpordib auke ning hoiab ära elektronide *driftimise*. Substraadi valik oleneb päikesepatarei rakendusest. Antud töös kasutatakse substraadina klaasi. [14]

Õhukese kileliste katete valmistamiseks kasutatakse mitmesuguseid sadestusmeetodeid, mida saab jaotada füüsikalisteks, keemilisteks ja lahusel põhinevateks tehnikateks. Füüsikalise sadestamise meetodid (PVD) hõlmavad näiteks magnetronpihustust, termilise aurustamise sadestust, elektronkiirega aurustamise sadestust, *molecular-beam epitaxy* (MBE) ja impulss-laser sadestust (PLD). Keemilise sadestuse tehnikate hulka kuuluvad näiteks plasma abil täiustatud keemilise auru

sadestus (PECVD) ning aatomkihi sadestus (ALD). Lisaks kasutatakse ka mitmeid lahusemeetodeid, nagu tsentrifugaalsadestus (*spin-coating*), pihustussadestus (*spray-coating*) ja lahuse-geel (*sol-gel*) meetod. [15]



Joonis 5: Õhukese kile päikesepatarei konfiguratsioonid (a) superstraat (b) substraat [16]

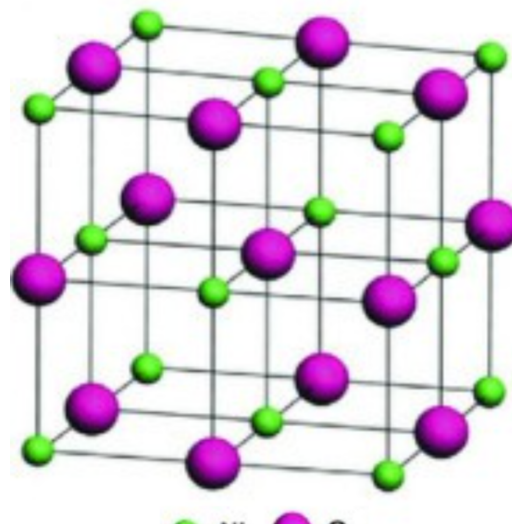
1.3 Nikkel(II)oksiid

Nikkel(II)oksiidil on kuupjas kivisoola kristallstruktuur ning lai keelutsoon 3.5 kuni 4 eV pooljuht. P-tüüpi juhtivus tekib defektide tekitamisel, näiteks nikli vakantside (V_{Ni}) tekitamisel või hapniku aatomite lisamise tõttu NiO kristallidesse, mis täidavad hapniku vakantsid (V_O) (n-tüüpi juhtivuse põhjustajad). Ilma nendeta on toatemperatuuril NiO isolaator. Tegemist on väga atraktiivse materjaliga, kuna sellel on hea keemiline stabiilsus ning suurepärased optilised, elektrilised ning magnetilised omadused. Seda on kasutatud anti-ferromagneetilise materjalina, keemilistes andurites, elektrokroomsetes seadmetes, katalüsaatorina, kütuseelementide elektrodides[5], päikese soojuse neelajana, liitiumioon akudes ning päikesepatareides. [17]

Kile omadused sõltuvad nende keemilisest koostisest ja struktuurist, mida mõjutavad tugevalt sadestusmeetodid. NiO õhukesi kilesid saab valmistada erinevate füüsikaliste ja keemiliste meetoditega, nagu impulss-laser-sadestus, reaktiivne pihustussadestus, elektronkiirega aurustamis-sadestus, pihustuspürolüüs ja sool-geel (*sol-gel*) meetodil. [5]

Antud töös on kilede valmistamiseks kasutatud impulss-laser sadestuse meetodit, eesmärgiga kasutada neid kilesid monoterakiht päikese-elementi valmistamise juures. Impulss-laser sadestuse eeliseks on hea kontroll kihi paksuse üle, muutes laseri parameetreid nagu impulsside arv, energia jms [5].

NiO üheks peamiseks väljakutseks on selle loomupäraselt madal elektrijuhtivus, mis tuleneb laia keelutsooniga p-tüüpi oksiidmaterjali omadustest. Stõhhiomeetriline NiO käitub sisuliselt isolaatorina, kusjuures p-tüüpi juhtivus on tingitud nikli vakantsidest. Kuid legeerimata õhukestes kiledes on aukude kontsentratsioon suhteliselt madal, mis piirab materjali efektiivsust elektroonilistes rakendustes. Seetõttu kasutatakse NiO-põhiste seadmete jõudluse parandamiseks aktseptordopeeringut või defektide tekitamist, et suurendada laengukandjate kontsentratsiooni. [18] Näiteks NiO legeerimine elementidega, nagu Li, Cu või Ag, võib oluliselt suurendada laengukandjate kontsentratsiooni ja parandada materjali elektrijuhtivust [19].



Joonis 6: NiO kristallstruktuur [33]

1.4 Nikkel(II)oksiidi kasutamine puhverkihina püriit absorberiga monoterakiht-päikesepatareis

Püriit (FeS_2) on pooljuhtmaterjal, mille omadused nagu sobiv keelutsoon (0,95 eV), pikk vähemuslaengukandjate difusioonipikkus, kõrge elektronide liikuvus ning kõrge neeldumistegur (kõrgem kui ränil) muudavad selle potentsiaalselt väga sobivaks neeldumiskihiks suure kasuteguriga päikesepatareides. Teoreetiliselt võiks püriidil põhinev seade saavutada kuni 25% energia muundamise kasuteguri. Hoolimata paljudest uuringutest viimase kolme kümnendi jooksul ei ole püriidil põhinevad päikesepatareid praktikas siiski ületanud 3% kasutegurit [20]. Peamiseks piiravaks teguriks peetakse madalat fotopinge väärtust (alla 0,3 V), mida põhjustavad pinnadefektid.[2]

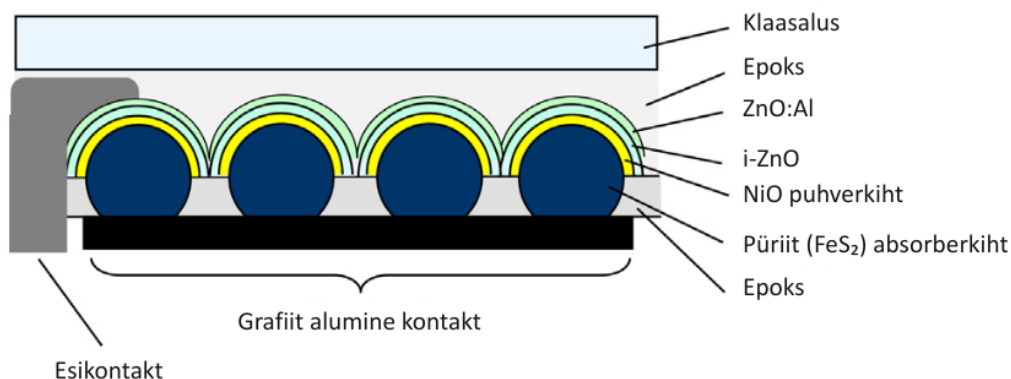
Püriidi madal fotopinge on seotud pindefektidega, eriti väevli puudujääkidega (S-vakantsid), mis loovad pinnale juhtiva kihi ja muudavad selle p-tüüpi, samas kui mahtosa on n-tüüpi. Uuringud on näidanud, et need defektid esinevad valdavalt pinna lähedal (kuni 3 aatomikihti). Pinnadefektide eemaldamine on osutunud oluliseks, et taastada p-n siirde kvaliteet ja tõsta seadme kasutegurit. Meetoditeks on kasutatud pinnale keemiliselt siduvaid passiivkihte (nt ZnS, ZnO, SiO_2), keemilist söövitust ning väevlis aurutamist, mille eesmärk on taastada stõhhiomeetriline koostis ja vähendada defektitihedust. Need meetodid on näidanud tõhusust pindjuhtivuse vähendamisel ja seadme omaduste parandamisel. [1]

NiO-d on uuritud p-tüüpi puhverkihina monoterakiht päikesepatareides kasutades n-tüüpi püriiti (FeS_2) absorber kihina teadusartiklis[2]. NiO valiti puhverkihiks eesmärgil, et see moodustaks püriidi n-tüüpi juhtivusega mikroterakestega p-n heterosiirde, mis võimaldab laengukandjate eraldamist. Tulemused näitasid siirde olemasolu, kuid fotovoolu ei genereeritud materjalide kvaliteedi probleemide tõttu. Puhverkiht peab olema õhuke ja ühtlaselt kattev, et tagada seadme

hea jõudlus ja töökindlus. Kui NiO kihid on liiga paksud või sadestatakse liiga kiiresti, tekivad neisse sageli praod, mis võivad viia lühisteni. [2]

1.5 Varasemad uuringud

Tallinna Tehnikaülikoolis arendatav püriidil (FeS_2) ja nikkeloksiidil (NiO) põhinev monoterakihiline päikesepatarei tehnoloogia on lähenemine, mis ühendab kõrge saagisega ning keskkonnasõbraliku materjalide kasutusega pulbertehnoloogia ja impulss-lasersadestus meetodid. Arendatavad päikesepatareid on potentsiaalselt painduvad ja sobivad erinevatesse seadmetesse tänu oma modulaarsele ülesehitusele. Absorbermaterjal ehk püriitse struktuuriga raud-disulfiid (püriit, FeS_2) sünteesitakse monoteraulbri kristallide kujul, kasutades lähteainetena raud-monosulfiidi (FeS) ja väävlit (S). Kristallide kasvatamine toimub kaaliumjodiidi (KI) vedelfaasi keskkonnas, kus protsessi algfaasis väävel ja raud-monosulfiid reageerivad ja moodustuvad raud-disulfiidi tahked algosakesed, mis pärast KI sulamist ($T_s = 686^\circ\text{C}$) rekristalliseeruvad ja kasvavad suuremaks. Süntees-kasvuprotsessi tulemusel saadakse püriidi monoteriline pulber, millest sõelumise teel eraldatakse kitsad suurusfraktsioonid absorber-membraanide valmistamiseks. Pulbri morfoloogiat, suurust, element- ja faasikoostist iseloomustatakse vastavate analüütiliste meetodite abil.[1] Sobivate omadustega püriiditerasid kasutatakse monoteramembraanide valmistamiseks. Membraani iga tera toimib kui iseseisev mikropäikesepatarei. Elektrilisi omadusi hinnatakse erinevate Schottky diodide valmistamise ja karakteriseerimise kaudu. Lõppseadme valmistamisel kaetakse absorberkiht puhverkihiga, milleks kasutatakse p-tüüpi nikkeloksiidi. NiO sadestatakse impulss-lasersadestuse meetodiga. Et leida sadestusrežiimid sobivate omadustega kihtide saamiseks sadestatakse kihid esmalt klaasalustele, millele järgnevad SEM-, EDX- ja optilised mõõtmised kilede morfoloogia, koostise ja optiliste omaduste hindamiseks.[1] Pärast puhverkihi saamiseks vajalike režiimide leidmist sadestatakse NiO kiht absorbermembraanile. Absorbermembraani valmistamiseks surutakse püriiditerad poolenisti pooltahke epoksikihi sisse ja lastakse epoksikiht täielikult kõveneda. Selliselt saadaksegi absorbermembran, millest väljaulatuvad kristallid jäävad epoksiga katmatuks. Need väljaulatuvad kristalliosad kaetaksegi NiO kihiga. Saadud struktuur kaetakse niinimetatud aknakihi, milleks on ZnO (vaata Joonis 7). ZnO tagab valguse läbipääsu ja kontakti elektronide kogumiseks ülemise elektroodi kaudu. [21]

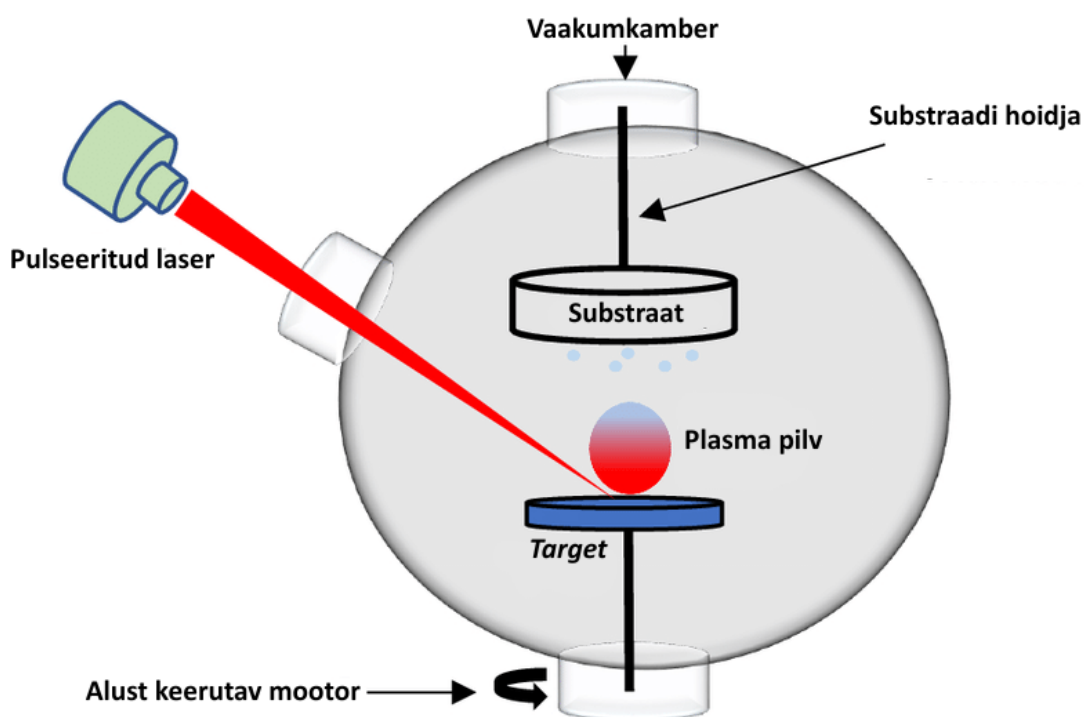


Joonis 7: Monotera-päikesepatarei skeem. [22]

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kilede sadestamine PLD meetodil

Impulsslaser-sadestus (PLD) on laialdaselt kasutatav füüsikalise sadestamise meetod, mida kasutatakse õhukeste kilede kasvatamiseks. Sadestamisel suunates kõrge intensiivsusega impulsslaseri kiir sihtmaterjali (target'i) pinnale. Kui sihtmärk neelab laserimpulsi, muundatakse energia esmalt elektrooniliseks ergastuseks ja seejärel termiliseks, keemiliseks ja mehaaniliseks energiaks, mille tulemuseks on aurustumine, ablatsioon ja plasma moodustumine. Väljapaisatud materjal paisub ümbritsevasse vaakumisse plasmaudu kujul. Plasmaudu koosneb aatomitest, molekulidest ja ioonidest. Tekkinud plasmaudu levib kiiresti vaakumis või gaasikeskkonnas ning kondenseerub alusele (substraadile), moodustades õhukese kile. Target'i aurumise käivitamiseks vajalik lävivõimsus sõltub sihtmaterjali füüsikalistest omadustest ning laseri parameetritest (lainepikkus, impulsi kestus) ja jääb tüüpiliselt vahemikku 10–500 MW/cm². PLD võimaldab säilitada sihtmaterjali keemilist koostist sadestatud kiles, mis on oluline mitme komponendiga ja keeruka koostisega materjalide, näiteks komplekssete oksiidide sünteesil. Meetodi impulssne iseloom võimaldab äärmiselt täpset kihipaksuse kontrolli, ulatudes üksikute aatomkihtideni.[23]



Joonis 8: Impulss-lasersadestuse kambri ülesehituse skeem [32]

Käeolevas töös kasutati sadestamisel kahte tüüpi aluseid: standartseid mikroskoobi alusklaase ning ränialuseid. Alused lõigati klaasilõikuriga 20x20 mm suurusesse. Enne kambriasse asetamist läbisid alused plasmapuustuse kasutades argooni, et eemaldada õhu käes tekkinud oksiidi kiht. Muutumatute sadestusparameetrite määramisel lähtuti varasemalt laboris kasutatava standardse NiO sadestusprotsessi parameetritest (Tabel 1).

Tabel 1: Sadestusprotsessi konstantsed parameetrid

Parameeter	Väärtus
Pulsside arv	20000
Pulsside sagedus	7 Hz
Sadestuse aeg	48 min
Pulsi energia	209 mJ

Iga tehtud sadestus tähistatati kaheosalise numbrikoodiga, kus esimene number viitab sadestussarjale (atmosfäärile ja rõhule) ning teine number näitab, kas ja millise temperatuuriga on proovi pärast sadestamist kuumutatud ning teise seeria puhul, mis substraadile see on sadestatud. Näiteks proov 2.1 on sadestatud lämmastiku atmosfääris rõhul 10 mTorr ning sellele järgnes kuumutamine temperatuuril 150 °C. Tabel 2 koondab kõik proovid koos vastavate sadestustingimuste ja järeltöötlustega.

Tabel 2: NiO kilede tähistus ja sadestustingimused

Tähis	Seeria	Sadestus-atmosfäär	Rõhk	Substraat	Järeltöötlus / kuumutamine
1.0	1	Kõrgvaakum	10 ⁻⁵ Torr	Klaas	-
1.1	1	Kõrgvaakum	10 ⁻⁵ Torr	Klaas	Kuumutatud 150 °C
1.2	1	Kõrgvaakum	10 ⁻⁵ Torr	Klaas	Kuumutatud 250 °C
1.3	1	Kõrgvaakum	10 ⁻⁵ Torr	Klaas	Kuumutatud 400 °C
2.0	1	Lämmastik (N ₂)	10 mTorr	Klaas	-
2.1	1	Lämmastik (N ₂)	10 mTorr	Klaas	Kuumutatud 150 °C
2.2	1	Lämmastik (N ₂)	10 mTorr	Klaas	Kuumutatud 250 °C
2.3	1	Lämmastik (N ₂)	10 mTorr	Klaas	Kuumutatud 400 °C
3.0	1	Lämmastik (N ₂)	50 mTorr	Klaas	-
3.1	1	Lämmastik (N ₂)	50 mTorr	Klaas	Kuumutatud 150 °C
3.2	1	Lämmastik (N ₂)	50 mTorr	Klaas	Kuumutatud 250 °C
3.3	1	Lämmastik (N ₂)	50 mTorr	Klaas	Kuumutatud 400 °C
4.0	2	Hapnik (O ₂)	20 mTorr	Klaas	-
4.1	2	Hapnik (O ₂)	20 mTorr	Ränialus	-
5.0	2	Hapnik (O ₂)	50 mTorr	Klaas	-

5.1	2	Hapnik (O ₂)	50 mTorr	Ränialus	-
6.0	2	Hapnik (O ₂)	100 mTorr	Klaas	-
6.1	2	Hapnik (O ₂)	100 mTorr	Ränialus	-

2.2 Termotöötlus

Termotöötlus on kasulik etapp NiO kilede töötlemisel pärast sadestamist, mõjutades nende struktuurilisi, optilisi ja elektrilisi omadusi. Kuumutamine parandab kristallilisust, vähendab defekte ning võib soodustada üleminekut n-tüübilt p-tüüpi juhtivusele, suurendades nikli vakantside ja hapniku interstitsiaalide kontsentratsiooni. On näidatud, et 300 °C juures kuumutatud NiO kiledel paraneb elektrijuhtivus ja optiline läbipaistvus. [24]

Antud töös läbisid termotöötluste nii vaakumis kui ka lämmastiku keskkonnas sadestatud kiled 150 °C, 250 °C ja 400 °C juures (Tabel 2). Prooviti suurt temperatuuri vahemikku, kuna sooviti näha üldist termotöötluste mõju kiledele. Kõikide lõõmutuste kestvuseks oli 45 minutit. Hapniku keskkonnas sadestatud kiled ei läbinud termotöötlust.

2.3 Analüüsimeetodid

Sadestatud NiO õhukeste kilede morfoloogiat ning koostist uuriti järgmiste füüsikaliste karakteriseerimismeetodite abil, mis on ka loetletud tabelis 3: skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) ja energiadiispersiooniline röntgenspektroskoopia (EDX). Optiliste omaduste hindamiseks viidi läbi UV-Vis spektroskoopia mõõtmised. Kilede elektriliste omaduste, sealhulgas juhtivustüübi ja laengukandjate kontsentratsiooni määramiseks kasutati Halli mõõtmisi. Lisaks mõõdeti kilede takistust, et hinnata nende sobivust rakendamiseks puhverkihina päikesepatareides.

Tabel 3: Kasutatud karakteriseerimismeetodid vastavalt katseobjektidele märgituna x-iga

Tähis	UV-Vis	SEM	EDX	Hall
1.0	x	x	x	
1.1	x	x	x	
1.2	x	x	x	
1.3	x	x	x	
2.0	x	x	x	
2.1	x	x	x	
2.2	x	x	x	
2.3	x	x	x	
3.0	x	x	x	
3.1	x	x	x	
3.2	x	x	x	
3.3	x	x	x	
4.0	x			x
4.1		x	x	x
5.0	x			x

5.1		x	x	x
6.0	x			x
6.1		x	x	x

2.3.1 UV-Vis spektroskoopia

Ultraviolettkiirguse (UV, 190–400 nm), nähtava valguse (Vis, 400–800 nm) ja lähisinfrapuna (NIR, 780–2500 nm) spektraalpiirkondade kasutamine võimaldab hinnata materjalide optilisi omadusi, sealhulgas valguse neeldumist, peegeldumist ja läbilaskvust. UV-Vis spektroskoopia põhineb valguskiirguse intensiivsuse mõõtmisel enne ja pärast proovi läbimist, võimaldades seeläbi määrata, kui suur osa spektraalsest kiirgusest materjalis neeldub või läbib selle erinevatel lainepikkustel. Käesolevas töös mõõdeti klaasalustele sadestatud NiO kilede optilist läbilaskvust eelkõige UV ja nähtava valguse vahemikus. Läbipaistvusspektri alusel on võimalik hinnata kile optilisi omadusi, sealhulgas keelutsooni laiust, kasutades Tauc'i meetodit.[21]

Keelutsooni laiust on võimalik hinnata materjali valguse läbilaskvuse andmete põhjal, teisendades mõõdetud läbipaistvuse väärtused vastavateks neelduvuskoefitsientideks. Saadud andmete alusel koostatakse Tauc'i graafik, kus neelduvuskoefitsiendi sobiv potentsast sõltuvus kujutatakse footoni energia suhtes. Graafikul lineaarse osa ekstrapoleerimine nulljooneni võimaldab määrata energiat, mille juures valguse neeldumine algab, mis vastab keelutsooni laiusele E_g . [25]

Neelduvuskoefitsiendi arvutamisel kasutatakse alljärgnevat valemit [25]:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{100}{T}\right)}{t} \quad (2.1)$$

Kus α on absorptsiooni koefitsient, T on kile läbilaskvus lainepikkusel (%) ja t on kile paksus (nm). Kile paksus on mõõdetud SEM pildidelt. UV-Vis analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat Agilent Technologies Cary Series 5000 UV-Vis-NIR spektromeetrit. Mõõdetud andmete puhastamine, arvutused ning graafikute koostamine teostati programmeerimis keelega Python. UV-Vis mõõtmised viidi läbi ainult klaasalusele sadestatud kiledele, kuna räni alused ei ole valgusläbipaistvad ega võimalda läbilaskvuse määramist.

2.3.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on laialdaselt kasutatav meetod tahkete materjalide pinna morfoloogia ja mikrostruktuuri uurimiseks. SEM pakub kõrge eraldusvõimega pilti, mis annab detailset teavet materjali topograafia, paksuse, jaotuse, pragude, pooride ning muude pinnastruktuuride kohta. Meetod põhineb kitsalt fokuseeritud elektronkiire skaneerimisel üle uuritava materjali pinna, mille käigus tekivad vastastikmõjus proovi aatomitega erinevat tüüpi elektronid, sealhulgas sekundaar- ja tagasipeegeldunud elektronid. Need signaalid registreeritakse detektorite abil ning töödeldakse vastava pinna kujutise loomiseks. Sekundaar-elektronide kujutised võimaldavad uurida pinnastruktuuri detailset reljeefi, samas kui tagasipeegeldunud elektronide abil saadakse kontrastsemaid kujutisi, mis on tundlikud erinevate elementide ja

aatomnumbrite suhtes. Mittejuhtivate proovide puhul on levinud nende katmine õhukese juhtiva metallikihiga, et vähendada laengukogunemist ja parandada kujutise kvaliteeti.[26] Kui preparaat ette valmistada nii, et elektronkiir pommitab selle ristlõiget, siis saab määrata ka kile paksust [21].

Käesolevas töös kasutati SEM-meetodit NiO kilede pinna morfoloogia uurimiseks. Analüüsi eesmärgiks oli hinnata erinevate sadestamistingimuste ja järeltöötluste mõju kilede pinnastruktuurile ning tuvastada defekte, pinna ebaühtlusi ja määrata kile paksust. Need morfoloogilised omadused on otseselt seotud kilede elektriliste ja optiliste omadustega ning seega kriitilise tähtsusega NiO rakendamisel puhverkihina MGL-tüüpi päikesepatareides. Kilede 4.0, 5.0 ja 6.0 puhul SEM analüüsi ei teostatud, kuna nende struktuur eeldatavalt vastab ränialusele sadestatud analoogide omale ning täiendavad mõõtmised ei oleks andnud uut teavet erinedes vaid aluse materjali suhtes. Analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Merlin mikroskoopi. Ettevalmistatud preparaatidele teostas skaneeringu Dr. Valdek Mikli.

2.3.3 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

Energiadispersiooniline röntgenspektroskoopia (EDX) on meetod, mida kasutatakse koos skaneeriva elektronmikroskoopiaga, et määrata uuritava materjali elementkoostis. Meetodi aluseks elektronkiirtega aatomite ergastamine, mille tagajärjel kiiratakse sellele iseloomuliku energiaga röntgenkiir. Röntgenfootoni neeldumine anduris tekitab elektron-auk paare, millest moodustub elektrilaengu pulsatsioon. See signaal muudetakse intensiivsusspektriks, mille põhjal saab määrata elementide olemasolu ja suhtelise kontsentratsiooni. [26]

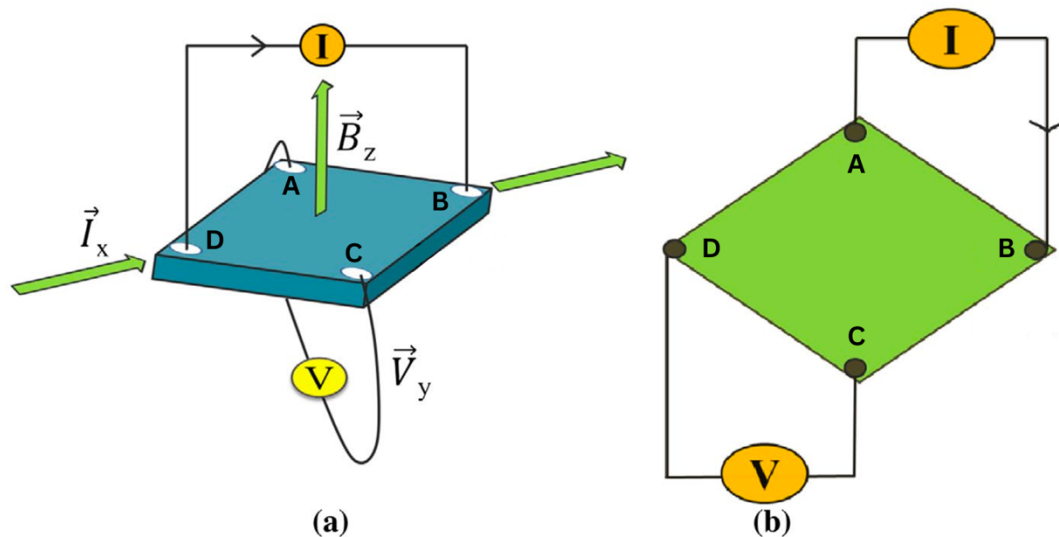
Antud töös kasutati EDX analüüsi NiO kilede elementkoostise hindamiseks, eesmärgiga kinnitada kile koostis ja tuvastada võimalikud kõrvalelemendid, mis võivad mõjutada kilede elektrilisi ja optilisi omadusi. Mõõtmised viidi läbi eelnevalt mainitud SEM-seadmes koos integreeritud EDX-detektoriga.

2.3.4 Hall'i mõõtmine

Hall'i efekti mõõtmist kasutati NiO kilede juhtivuse mõõtmiseks ning juhtivustüübi määramiseks. Mõõtmine põhineb *van der Pauw* meetodil (vaata joonisel 9.b), kus ruudu kujuline proov kinnitatakse nelja juhtiva kontaktiga kõikidest nurkadest. Elektri juhtivus saadakse konstantse voolu läbilaskmisel kõrvuti olevate kontaktide vahel ning voolu languse mõõtmisel vastas asuvate kontaktide vahel ning arvutatakse valemist 2.3[27]:

$$e^{-(\pi d R_{AB,CD})} + e^{-(\pi d R_{AD,BC})} = 1, \text{ kus } R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \text{ ja } R_{AD,BC} = \frac{V_{BC}}{I_{AD}}, \quad (2.2)$$

kus $R_{AB,CD}$ ja $R_{AD,BC}$ on takistused kui vool liigub läbi kontaktide AB ja AD ning vastavad voolu langused mõõdetakse kontaktide vahel CD ja BC [27].



Joonis 9: Halli efekti mõõtmise põhimõtteline joonis (a) ja van der Pauw meetod (b) [28]

Hall'i koefitsienti mõõtmiseks, tekitatakse ferromagneetikuga ristuv magnetväli samal ajal kui vool läbib materjali (kujutatud joonisel 9.a). See tekitab ristsuunalise pinge (Hall'i pinge), mida mõõdetakse läbi kontaktide. Hall'i koefitsienti (valem 2.1) arvutatakse Hall'i pinge ja magnetvälja vahelise graafiku tõuse abil ning seda kasutatakse laengukandjate kontsentratsiooni ja domineerivate laengukandjate leidmiseks.[27]

$$R_h = \frac{V_H d}{IB}, \quad (2.3)$$

kus d on proovi paksus, I on voolutugevus, mis läbib materjali ja $\frac{V_H}{B}$ on tõus V_H vs B graafikult [27].

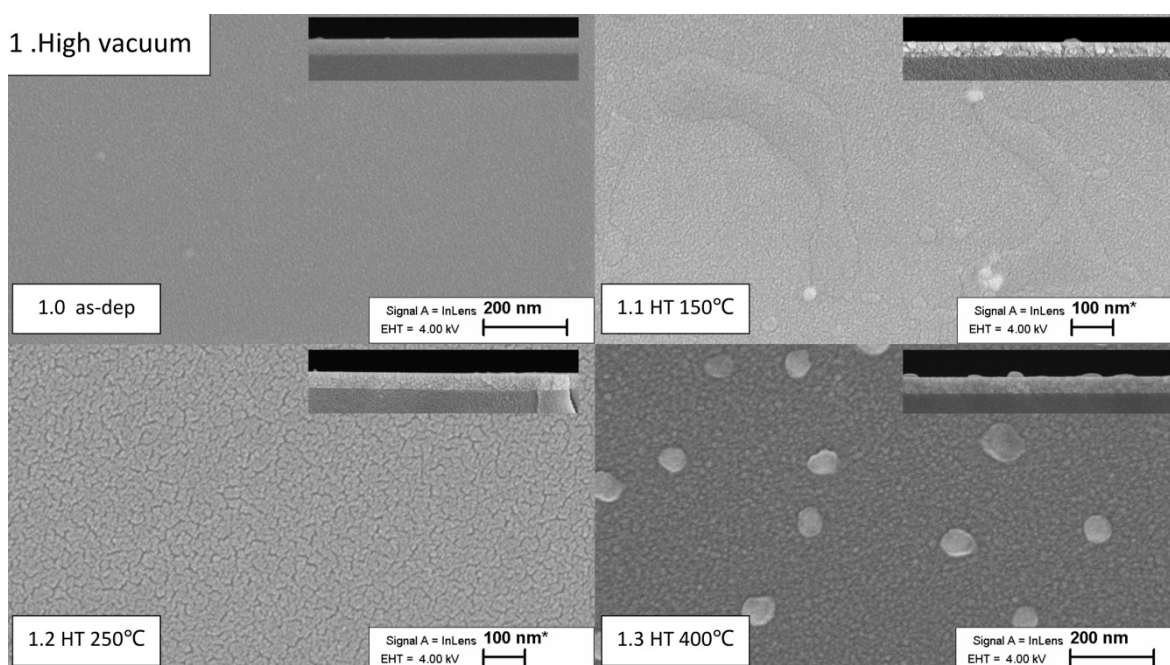
3. TULEMUSED

3.1 Morfoloogia ja kilede paksus

3.1.1 Vaakumis ning lämmastiku rõhu all sadestatud NiO kilede SEM tulemused

Vaakumis sadestatud NiO kiled

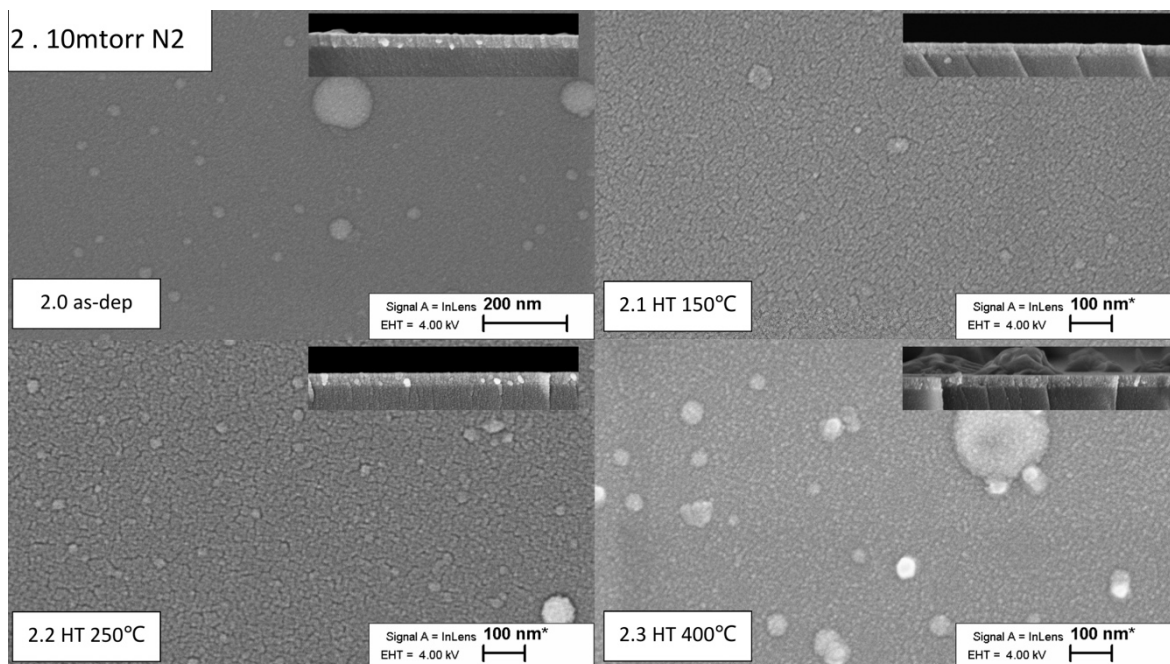
Kõrgvaakumis ehk 10^{-5} Torrise rõhu all sadestatud NiO kiled, millele kuumtöötlust tehtud ei ole (joonisel 10, 1.0 *as-dep*), on võrdlemisi ühtlased ning tihedad, viidates amorfsele või madalakristallilisusega kihile. Kuumutustemperatuuri tõustes muutusid kiled granulaarsemaks ning 400°C lõõmutatud kilele tekkisid pinnale kuhjad, mis viitavad pinna difusioonile ja rekristalliseerumisele hapnikuvaeses keskkonnas. Vaakumkeskkond võib piirata oksüdatsiooni, mis on vajalik NiO p-tüüpi juhtivuse saavutamiseks.



Joonis 10: NiO kilede pinna- ja ristlõike SEM-kujutised, mis on sadestatud impulsslasersadestuse meetodil kõrgvaakumis. Kujutatud on kiled 1.0, 1.1, 1.2 ja 1.3.

10 mTorrise lämmastiku rõhu all sadestatud NiO kiled

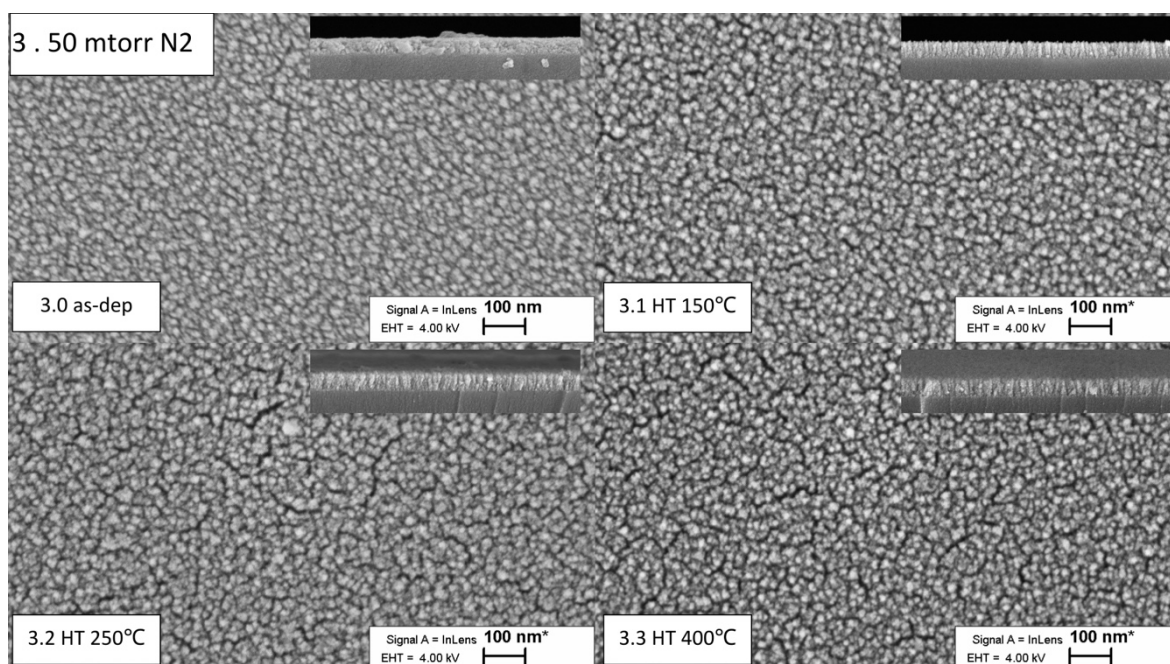
Joonisel 11 kujutatud 10 mTorrise lämmastiku rõhu all sadestatud kiled näitavad üleminekut amorfsest struktuurist polükristallilisele morfoloogiale, kui kuumutustemperatuur tõuseb. 250 °C juures kuumutatud kile (2.2) paistab silma kõige kompaktsema ja struktuurselt ühtlasemana. Seevastu 400 °C juures (2.3) ilmnevad mullilaadsed pinnadefektid ja stressi tunnused, mis võivad põhjustada katkemisi kiles ja halvendada heterosiirde kvaliteeti.



Joonis 11: NiO kilede pinna- ja ristlõike SEM-kujutised, mis on sadestatud impulsslasersadestuse meetodil 10 mTorr lämmastiku (N_2) rõhu all. Kujutatud on kiled 2.0, 2.1, 2.2 ja 2.3.

50 mTorrise lämmastiku rõhu all sadestatud NiO kiled

Kogu lämmastikuseeria parim struktuurne ühtlus saavutatakse 50 mTorrise lämmastiku rõhu all sadestades. Isegi *as-deposited* kile (3.0) näitab hästi formeerunud terasid, mis viitab sellele, et kõrgem lämmastikurõhk suurendab pinna liikuvust. Kõik kiled säilitavad hea terade sidususe isegi 400 °C juures, mis teeb sellest seeriast kõige stabiilsema lahenduse lämmastikutingimustes.

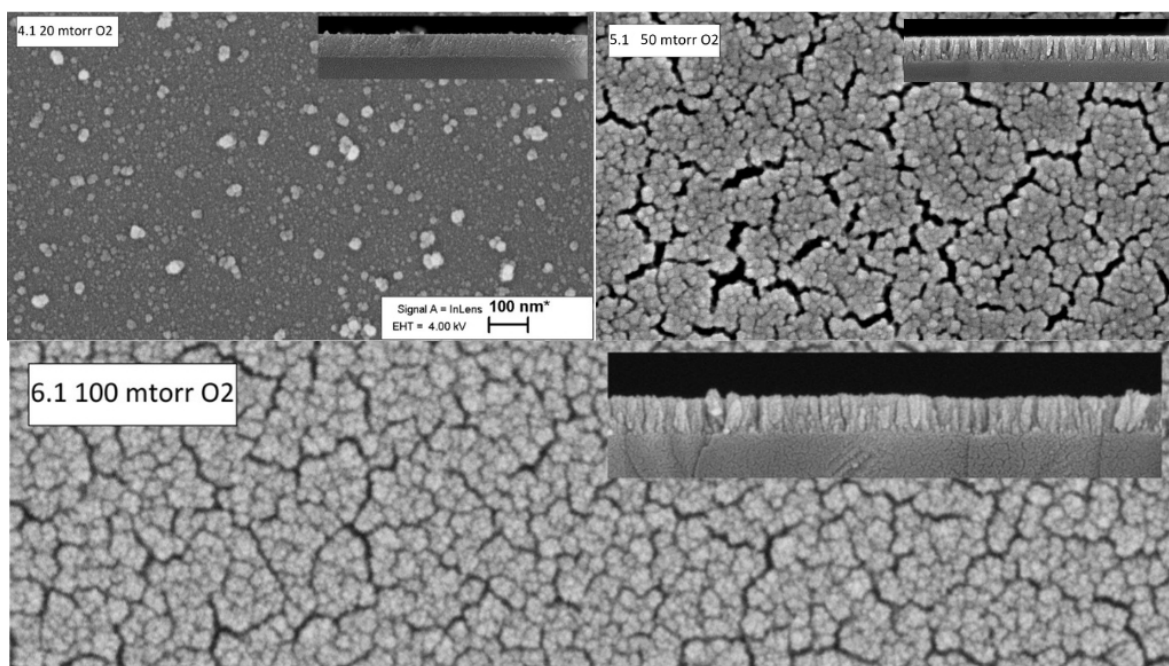


Joonis 12: NiO kilede pinna- ja ristlõike SEM-kujutised, mis on sadestatud impulsslasersadestuse meetodil 50 mTorr lämmastiku (N_2) rõhu all. Kujutatud on kiled 3.0, 3.1, 3.2 ja 3.3

3.1.2 Seeria 2 SEM tulemused

Hapniku rõhu all sadestatud NiO kiled

Joonisel 13 on välja toodud SEM pildid nikkel(II)oksiidi kilede kohta, mis on sadestatud 20, 50 ja 100 mTorr hapnikurõhu all (vastavalt 4.1, 5.1 ja 6.1). Kujutised illustreerivad selgelt pinnamorfoloogia arengut kasvava hapnikusisaldusega. 20 mTorr juures (4.1) on kilel hajusalt paiknevad, isoleeritud kristallid. 50 mTorr juures (5.1) on kristalliseerumine märgatavalt paranenud, kuid pinnale on tekkinud selged praod, mis viitavad sisepingetele ja võivad põhjustada lühiseid. Seevastu 100 mTorr rõhul (6.1) sadestatud kile on ühtlasem, tihedam, koos peenemate kristalliliste struktuuridega. Ristlõikes on näha vertikaalset kolonnstruktuuri. Selline morfoloogia võiks sobida p-tüüpi NiO puhverkihiks, pakkudes head pinnakatvust, mehaanilist stabiilsust ning usaldusväärset kontakti püriidi absorberkihiga.

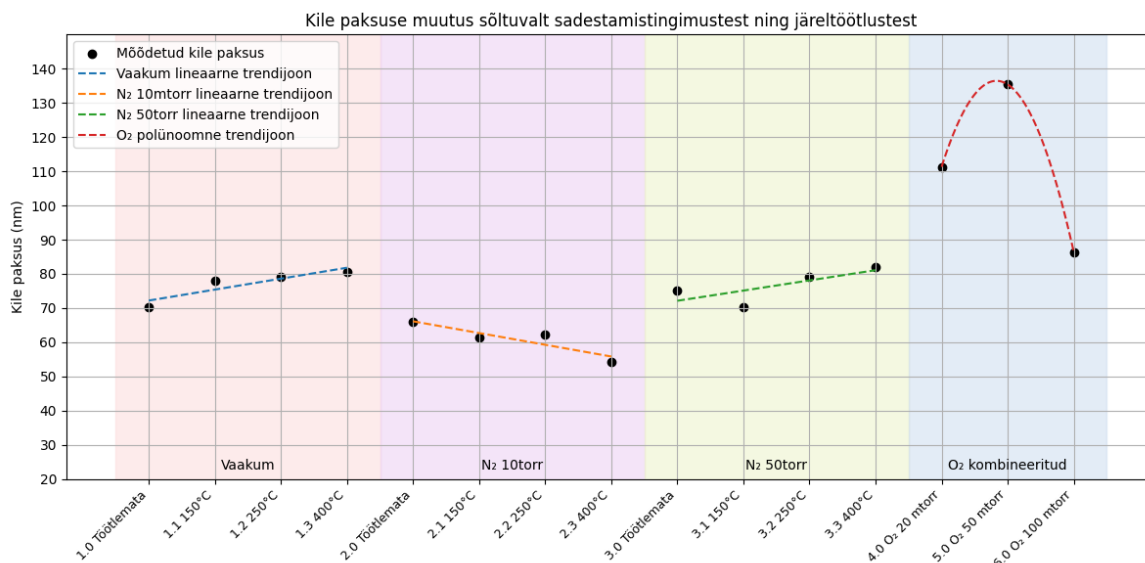


Joonis 13: NiO kile pinna- ja ristlõike SEM-kujutised, mis on sadestatud impulsslasersadestuse meetodil 4.1 20 mTorr hapniku (O₂) rõhu all, 5.1 50 mTorr hapniku (O₂) rõhu all ja 6.1 100 mTorr hapniku (O₂) rõhu all

3.1.3 Kile paksused

Joonis 14 illustreerib muutuseid NiO õhukeste kilede paksustes vastavalt sadestustingimustele ning järeltöötlustele, tuues esile sadestuskeskkonna ning temperatuuri muutuse mõju. Vaakumis sadestatud kiledel võib märgata kerget kile paksuse kasvu temperatuuri tõustes. Kihid, mis sadestati 10 mTorrise lämmastiku rõhu all näitavad vastupidist reaktsiooni ning kihi paksused kahanevad lineaarselt kuumutustemperatuuri tõustes, mis on ilmselt põhjustatud kõrgete kuhjade tekkest kile pinnale (joonis 10, kile 2.3). NiO kilede 3.0-3.3 paksused kasvasid stabiilselt temperatuuri tõustes viidates paranenud aatomite liikuvusele ning kristalliseerumisele. Hapnikuseeria näitab kõige dünaamilisemat käitumist: kile paksus saavutab maksimumi 50 mTorr

juures (135.4 nm), kuid väheneb seejärel 100 mTorr juures (86.4 nm), mis viitab optimaalsele oksüdeerumisevahemikule, millele järgneb terade peenestumine kõrgematel rõhkudel.



Joonis 14: NiO kilede paksuse muutus sõltuvalt sadestamistingimustest ja järeltöötluste temperatuurist. Andmed on jaotatud nelja gruppi vastavalt sadestuskeskkonnale: vaakum, lämmastik 10 mTorr ja 50 mTorr ning hapnik 20–100 mTorr. Trendijooned iseloomustavad vastavaid arengusuundasid

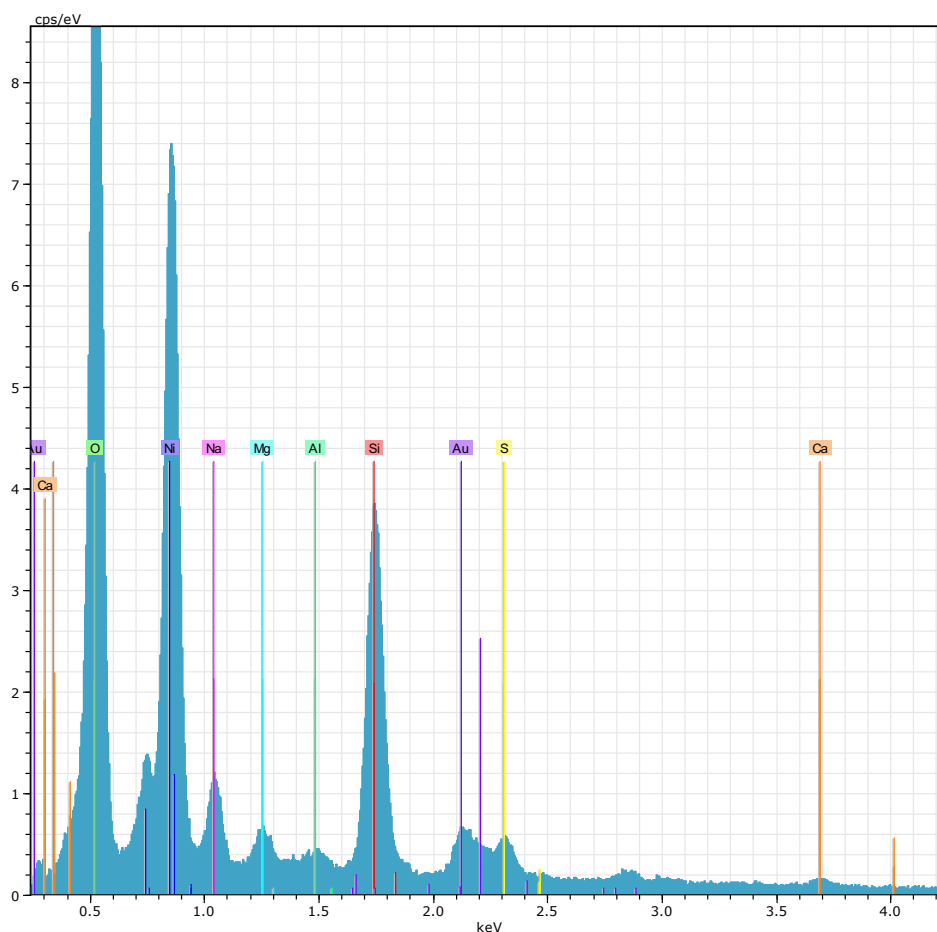
3.1.4 Arutelu ja järeldused

Varasemad uuringud näitavad, et PLD meetodil valmistatud õhukeste NiO kihtide mikrostruktuur sõltub oluliselt sadestusaegsetest hapniku rõhust ning järelkuumutusest. Näiteks leidsid Fasaki jt (2008), et madalatel hapniku rõhkudel moodustuvad NiO kihtides eraldatud saarelaadsed struktuurid, kuid rõhu tõustes 75 – 150 mTorrini tekivad tihedad kolonnstruktuurid, mille horisontaalne terade suurus võib ulatuda kümnetesse nanomeetritesse[29]. Antud töö SEM pildid näitavad, et kõrgvaakumis (10^{-6} Torr) sadestatud kihid (1.0-1.1) on amorfseid ja madala kristallilisusega ning teralisus muutub ilmsiks alles 250–400 °C lõõmutusel (proovid 1.2–1.3). 10 mTorr N₂ keskkonnas sadestatud kiled omandavad polükristallilise struktuuri alles pärast 250 °C lõõmutust (2.2), ent 400 °C juures tekivad kilele kuhjad (proov 2.3), mis viitavad piiratud oksüdatsioonile. Kõige ühtlasemad kihid saavutatakse 50 mTorr N₂ rõhul olenemata lõõmutustasemest. Hapniku keskkonnas ilmneb kolonnstruktuur, mis ei oleks liialt praguline 100 mTorr O₂ juures (proov 6.1). Tulemused kinnitavad kirjanduse järeldusi, et kõrgem hapniku rõhk ning termiline töötlus soodustavad pindmist aatomite liikuvust ja parandavad kristallilist kvaliteeti. Edaspidistes uuringutes soovitatakse katsetada väiksemaid temperatuuri vahemike, näiteks 200 – 300 °C.

3.2 Elementkoostis

3.2.1 Klaasile sadestatud NiO kilede elementkoostis

Klaasile sadestatud NiO kilede elementkoostise näitamiseks on välja toodud 10 mTorri lämmastiku rõhu all sadestatud kihi graafik (joonis 15), mis kinnitab nikli ning hapniku olemasolu vastavate piikidega. Lisaks on näha ka naatriumi (Na), magneesiumi (Mg), alumiiniumi (Al), räni (Si) ning kaltsiumi (Ca) piike, mille signaalid pärinevad mikroskoobi klaasilt, millele kihid sadestati. Madalamat tippu on näha ka kulla (Au) puhul, kuna SEM-i mõõtmiste läbi viimiseks kaeti proovid kulla kihiga.

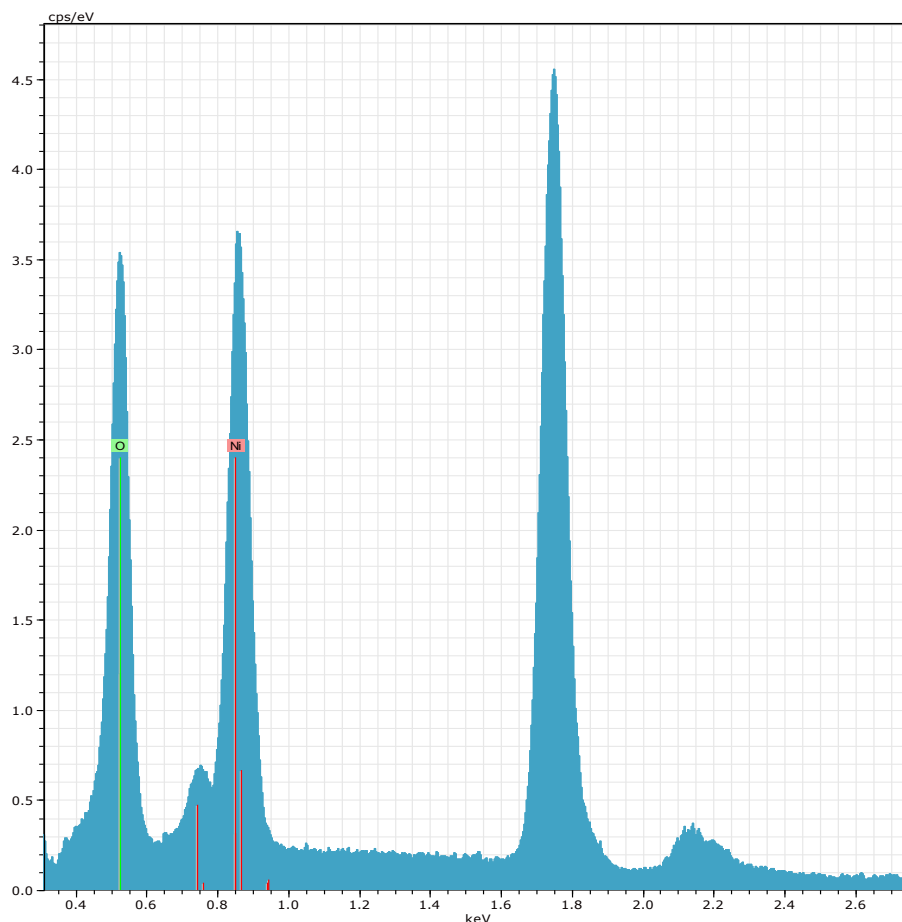


Joonis 15: Klaas alusele sadestatud NiO elementkoostise spekter (proov 2.1)

3.2.2 Ränialusele sadestatud NiO kilede elementkoostis

NiO kilede elementkoostise hindamiseks ränialusel on joonisel 16 esitatud EDX-spektri graafik kile kohta, mis sadestati 100 mTorr hapnikurõhul. Spekter näitab selgelt nikli ja hapniku piike, kinnitades nende olemasolu. Samuti on nähtav tugev räni (Si) signaal 1,75 eV kohal, mis pärineb

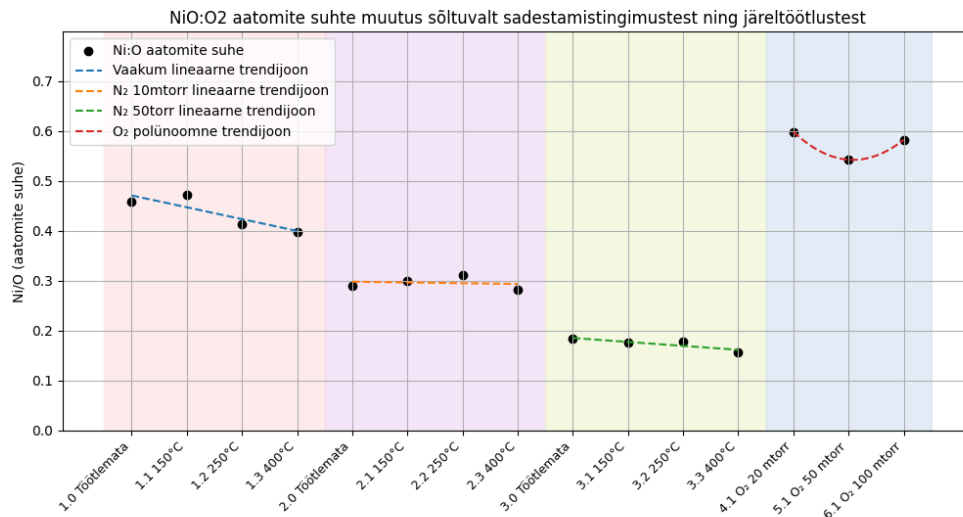
ränialusest. Lisaks on 2,15 keV juures tuvastatav nõrk kulla piik (Au), mis on seotud mõõtmiseks eelnevalt proovile kantud õhukese kuldkattega, mida kasutati juhtivuse tagamiseks SEM-analüüsil.



Joonis 16: Räni alusele sadestatud NiO elementkoostise spekter (proov 6.1)

3.2.3 Ni:O aatomsuhe

Joonis 17 kajastab kilede Ni:O aatomite suhte muutust sõltuvalt sadestustingimustest ja järeltöötlustest. Kuigi EDX-analüüs ei võimalda määrata aatomite absoluutseid sisaldusi täpse usaldusväärsusega on see siiski sobiv meetod suhteliste muutuste jälgimiseks erinevate proovide vahel. Vaakumis sadestatud kilede puhul on Ni:O suhe kõrgem ning väheneb kuumutamisel, viidates hapnikupuudusele. Lämmastikukeskkonnas sadestatud kilede puhul on suhe madalam ja püsib üsna stabiilsena, mis viitab samuti piiratud oksüdatsioonile. Vaakumis ning lämmastikus sadestatud kihtide puhul on näha üldist trendi, et kuumutamine toob kaasa suhte languse. Hapnikukeskkonnas (20–100 mTorr) sadestatud kilede puhul ilmneb polünoomne trend, millest 5.1 kile suhe on kõige madalam. Ni:O suhte suurus on oluline puhverkihi funktsionaalsuse seisukohalt, kuna p-tüüpi juhtivus ning stabiilsed elektrilised omadused eeldavad hapnikurikka ja tasakaalustatud kristallvõre olemasolu. Seega sobivad just 20 mTorr ja 100 mTorr O₂ rõhul sadestatud kiled kõige paremini kasutamiseks.



Joonis 17: Ni:O aatomite suhte muutus sõltuvalt sadestamistingimustest ja järeltöötlustest, määratud EDX-analüüsi põhjal.

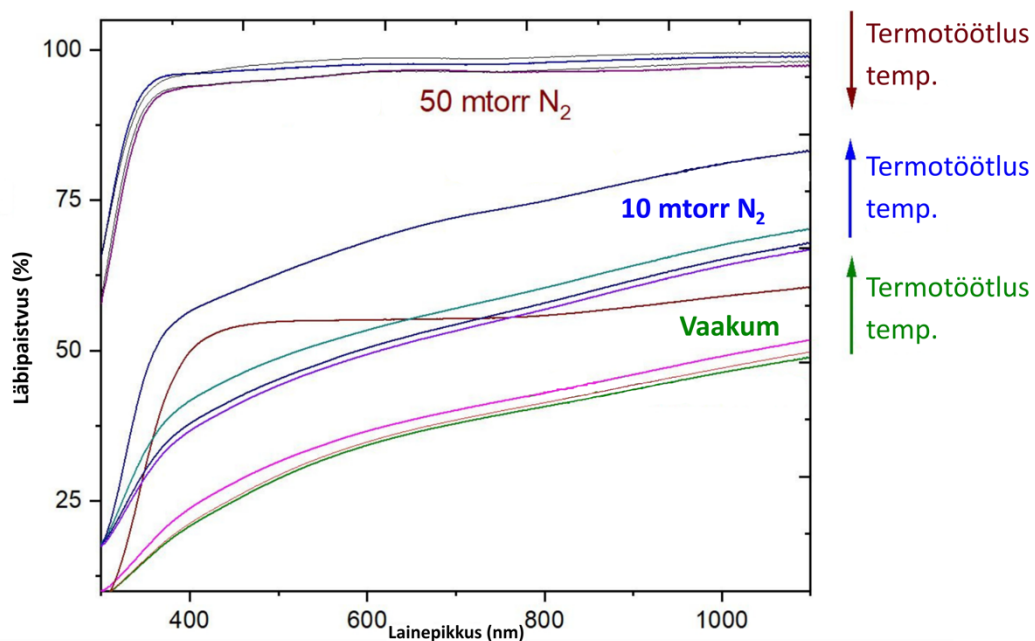
3.3 Optilised omadused (UV-Vis tulemused)

3.3.1 Vaakumis ning lämmastiku rõhul sadestatud NiO kilede UV-Vis tulemused

UV-Vis spektroskoopia abil uuriti sadestatud NiO kilede optilisi omadusi, keskendudes neeldumisspektritele, keelutsoonile ja valguse läbilaskvusele. Alljärgnevad joonised esindavad erinevates tingimustes (vaakum, 10 mTorr N₂, 50 mTorr N₂) sadestatud kilede neeldumise ja läbilaskvuse käitumist ning saadud keelutsooni väärtusi.

Valguse läbilaskvuse spektrid

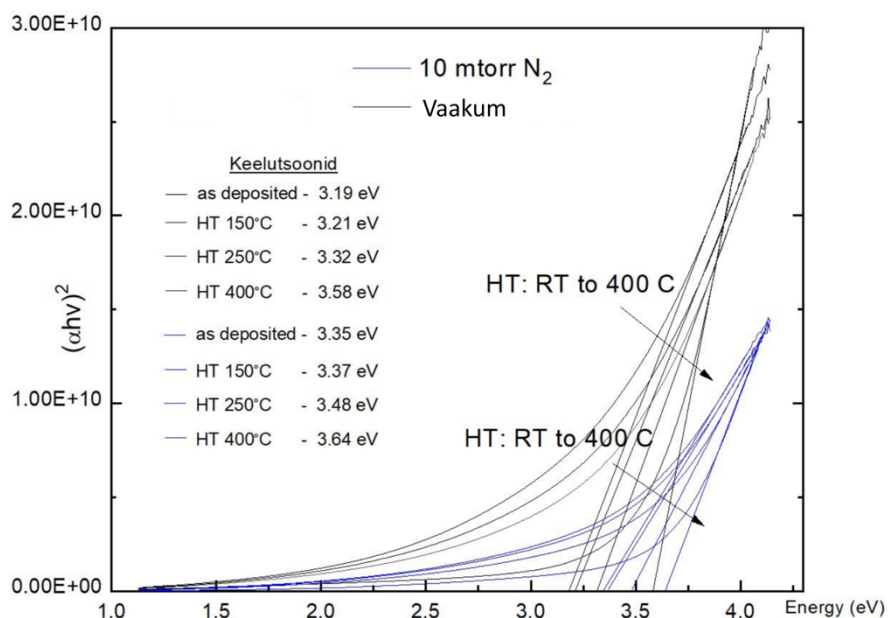
Jooniselt 18 on näha, et 50 mTorr N₂ rõhu all valmistatud kihid on kõige läbipaistvamad, samas kui vaakumis sadestatud kihid näitavad madalaimat läbilaskvust kogu spektri ulatuses. Samuti mõjutab kuumutamine tugevalt kilede optilist käitumist. Esimese ja teise sadestussarja kiledele mõjub kuumutamine positiivselt, parandades läbipaistvust, kuid kolmanda sadestussarja jaoks oli efekt vastupidine. Samuti on näha, et vaakumis ja 10 mTorr N₂ rõhu all sadestatud kiledel nähtavas valguse spektris läbipaistvus suureneb lainepikkuse kasvades, kuid sadestussarja kolm kilede valguse läbipaistvuse kasvamine platoob juba UV-kiirguse lainepikkustel.



Joonis 18: Läbilaskvuse spektrid erinevates rõhu- ja temperatuuritingimustes sadestatud kiledele.

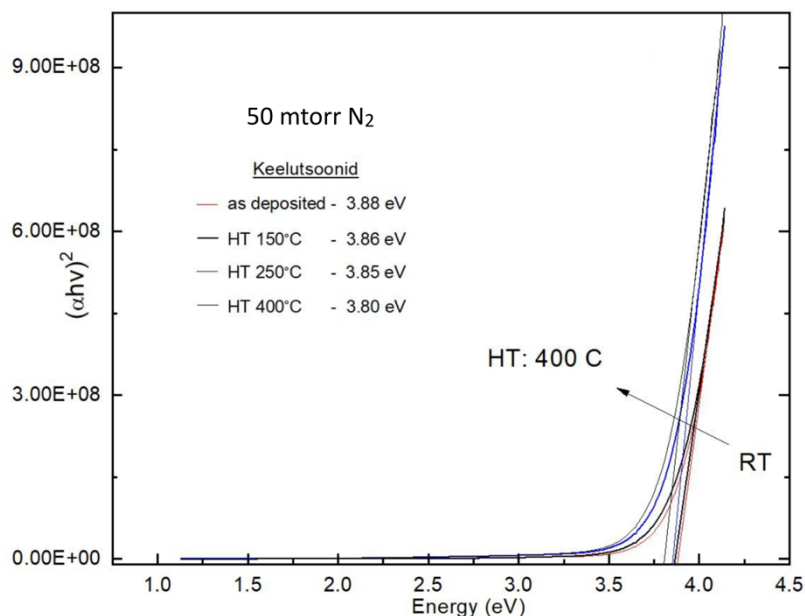
Tauc'i graafikud

Joonisel 19 on näha, et keelutsooni väärtus suureneb kuumutustemperatuuri tõustes nii esimese kui ka teise sadestussarja jaoks, viidates paranenud kristallilisusele ja võimalikele muutustele stöhiomeetrias. Keelutsoonid laienesid vastavalt 0.39 eV ning 0.29 eV.



Joonis 19: Tauc'i graafik vaakumis(1.0-1.3) ja 10mtorr N2 rõhul (2.0-2.3) sadestatud NiO kiledele.

Võrreldes madalama rõhu sadestustega mis on esitatud joonisel 20, on keelutsoon laiem ja kuumutamise mõju väiksem, viidates erinevale oksüdatsiooniastmele või defektstruktuurile. Kuumutustemperatuuri tõustes on märgata väikest keelutsooni kitsenemist 3.88 eV-st 3.8 eV-ni.

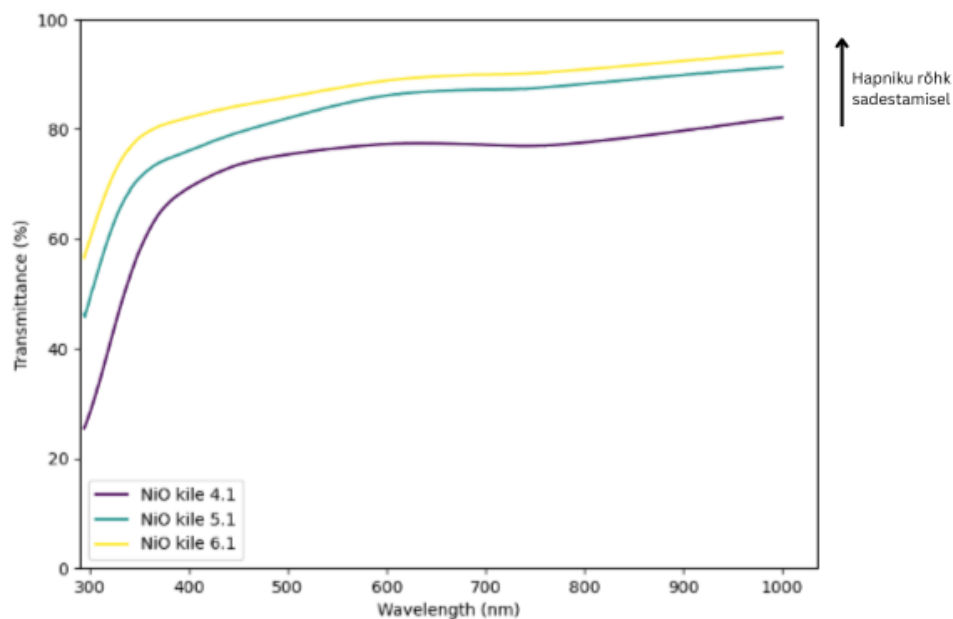


Joonis 20: Tauc'i graafik 50mtorr N₂ rõhul sadestatud NiO kiledele(3.0-3.3).

3.3.2 Hapniku rõhul sadestatud NiO kilede UV-Vis tulemused

Valguse läbilaskvuse spektrid

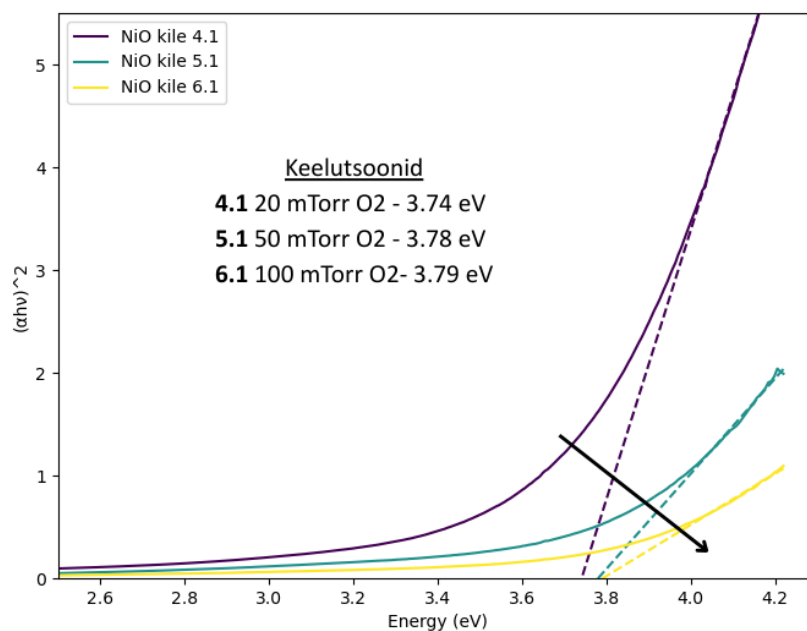
Jooniselt 21 on näha, et 100 mTorr O₂ rõhu all valmistatud kihid on kõige läbipaistvamad, samas kui 20 mTorr hapniku rõhuga sadestatud kihid näitavad kõige madalamat läbilaskvust kogu spektri ulatuses. Antud katsel läbipaistvus suurenes hapniku rõhu kasvades. Suuremat kasvu nähti neljanda ja viienda sadestussarja vahel. Suurendades rõhku üle 50 mtorr muutub valguse läbilaskvus jätkuvalt suuremaks, kuid märgatavalt aeglasemalt. Teise seeria (4.- 6.) kilede läbipaistvuse muutumine eri lainepikkustel on sarnane, erandiks on kile 4.1 väike nõgusus lainepikkuse vahemikus 700-800 nm.



Joonis 21: Läbilaskvuse spektrid erinevates hapniku rõhu tingimustes sadestatud kiledele.

Tauc'i graafikud

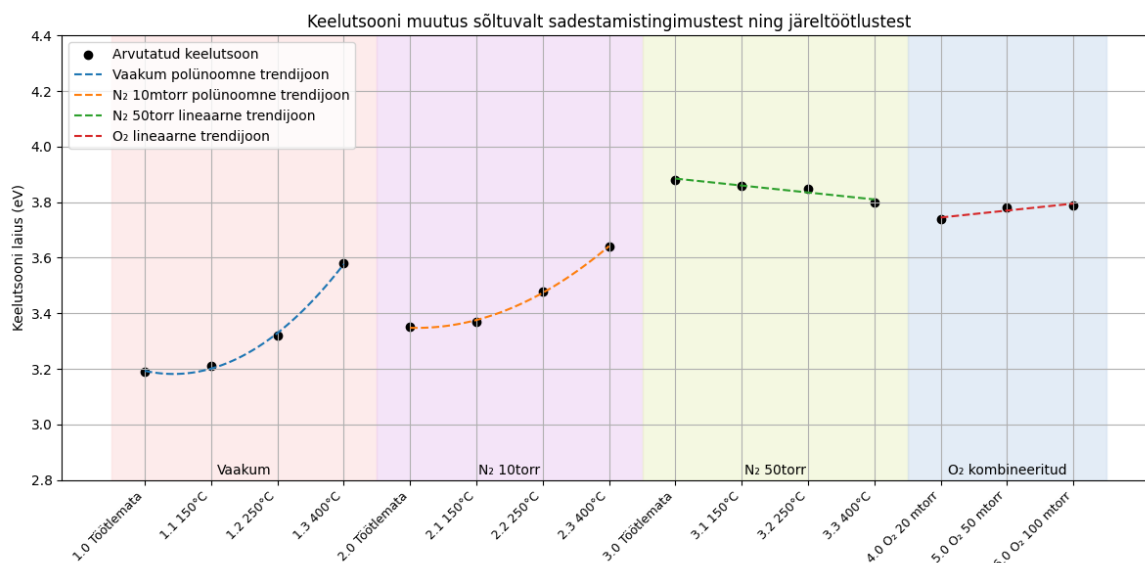
Jooniselt 22 on näha, et keelutsoon laieneb, kui hapniku rõhku tõsta sadestamisel, kuid seda minimaalselt. Kilede 4.1 ning 6.1 keelutsoonide laiuste vahe on vaid 0.05 eV ehk hapniku rõhu tõstmise mõju keelutsooni laiusele on minimaalne.



Joonis 22: Tauc'i graafik O₂ rõhul sadestatud NiO kiledele.

3.3.3 Keelutsoonid

Vaakumis ja 10 mTorr N_2 rõhul sadestatud kilede puhul suureneb keelutsoon eksponentsiaalselt koos kuumutamistemperatuuriga nagu on näidatud joonisel 23, mis viitab defektide vähenemisele ja paranevale kristallilisusele. 50 mTorr N_2 tingimustes keelutsoon stabiilselt kahaneb vahemikus 3,88–3,80 eV, samas kui hapnikukeskkonnas sadestatud kilede puhul täheldatakse stabiilset, kuid minimaalset kasvu ligikaudu 3,8 eV juures. Kõrge keelutsooni väärtus viitab sellele, et moodustunud kiled on optiliselt läbipaistvad ja väheste defektidega.



Joonis 23: Keelutsooni laius (eV) sõltuvalt NiO kilede sadestamistingimustest ja järeltötlust temperatuurist. Keelutsoon on arvutatud UV-Vis spektroskoopia andmete põhjal Tauc'i meetodil.

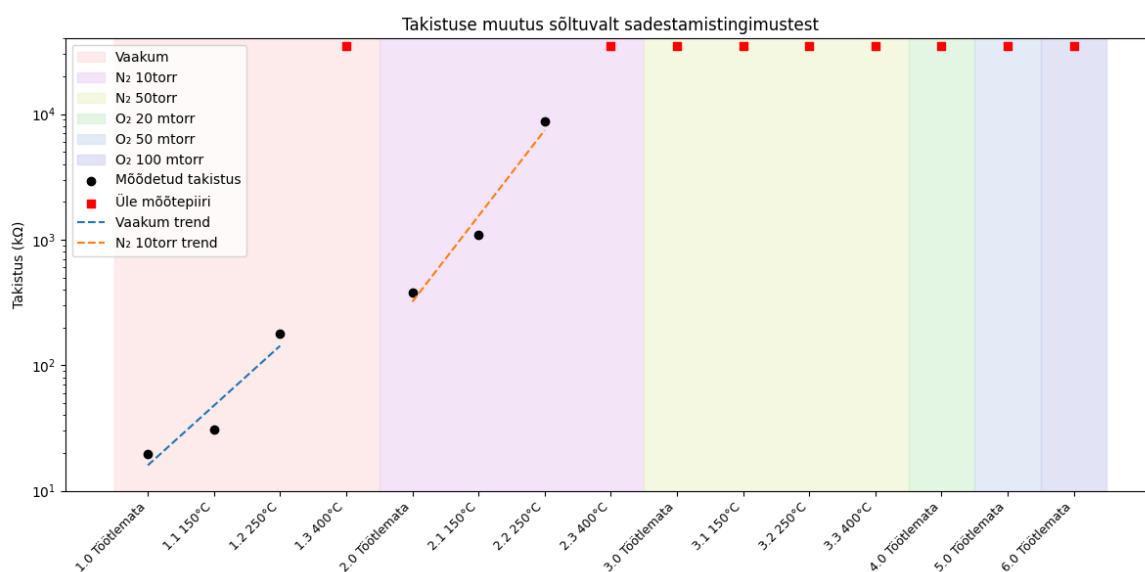
3.3.4 Arutelu ja järeldused

Hassan jt raporteerisid aastal 2015, et PLD sadestusel saadud NiO kihid on > 85 % läbipaistvad nähtavas spektris ja nende optiline keelutsoon väheneb 3,9 eV pealt 3,6 eV-ni lõõmutuse temperatuuri kasvades, mis on seletatav terade kasvu ja defektide vähenemisega[5]. Antud töö UV-Vis tulemused näitavad, et 50 mTorri juures sadestatud kihid on kõige läbipaistvamad (~ 90 %), vaakumi korral läbipaistvus jääb madalamaks (< 50 %) ning hapniku rõhu tõustes paranevad läbipaistvusnäitajad 70 %-st kuni 90%-ni 100 mTorr O_2 juures. Tauc'i analüüsiga määratud keelutsoonid proovidel 3.0-3.3 ja 4.0-6.0 jäävad vahemikku 3,7–3,9 eV ja kitsenevad lõõmutusega kiledel 3.0-3.3 umbes 0,1 eV, mis on kooskõlas paranenud kristallilisuse ja defektide vähendamisega, mida väidab kirjandus [5].

3.4 Elektrilised omadused

3.4.1 Kilede takistused

Andmed jooniselt 24 näitavad, et vaakumis ja 10 mTorr N_2 keskkonnas sadestatud kilede takistus kasvab termotöötamise mõjul oluliselt ning vahe võib ulatuda lause mitme kümneastmeni. Ühelgi 400°C juures kuumtöödeldud ning ka 50 mTorr N_2 ja kõigis O_2 tingimustes sadestatud kilede takistused olid mõõtepiirkonnast väljaspool viidates takistusele, mis on suurem kui 20M Ω . Seda käitumist kinnitab ka kirjandusest teadaolev, et kuumutamisel väheneb Ni-defektsus ning materjal läheneb stöhhiomeetrilisele koostisele, mille tulemusel väheneb aukude kontsentratsioon ja takistus kasvab märkimisväärselt [30].



Joonis 24: NiO kilede takistuse muutus sõltuvalt sadestamistingimustest ja järeltöötlustest. Takistus on esitatud logaritmilisel skaalal ning mõõtmistulemused on tähistatud mustade punktidega, samas kui punased ruudud tähistavad proove, mille takistus ületas mõõteseadme ülemise piirväärtuse (20M Ω)

3.4.2 Hall'i mõõtmine

Hall'i koefitsienti prooviti määrata hapnikukeskkonnas sadestatud NiO kilede puhul, kuid mõõtetulemused osutusid ebausaldusväärseks, kuna kilede takistus oli liiga suur, et võimaldada täpseid mõõtmisi. Edukaid mõõtmisi teostati ainult ränialusele sadestatud kilede puhul, kuid saadud tulemused kajastasid valdavalt ränialuse omadusi, mitte NiO kihi elektrilisi parameetreid.

3.4.3 Arutelu ja järeldused

NiO on loomupäraselt p-tüüpi pooljuht, kuid ilma legeerimiseta on selle augukandjate kontsentratsioon nii madal, et takistus ületab 10^6 – 10^7 Ω , mis teeb Halli-koefitsiendi usaldusväärse mõõtmise raskeks [29]. Antud töös tehtud mõõtmised näitavad, et nii vaakum- kui ka lämmastiku

rõhul sadestatud kihtidel tõstab lõõmutamine takistust mitu korda ja hapniku seeriad ületavad 20 MΩ mõõtepiiri. Hall-mõõtmised ei andnud tulemusi, mis kinnitavad NiO kihtide väga kõrget takistust ja madalat augukandjate kontsentratsiooni [29]. Edaspidistes uuringutes tuleks kaaluda legerimist, et antud probleemi lahendada.

TÄNUAVALDUSED

Antud töö valmimist on toetanud Eesti Haridus- ja Teadusministeerium läbi ETAG-i grantide PRG1815, RVTT7 ja Euroopa Kosmoseagentuuri Discovery programmi leping 4000134676.

Alljärgnevas tabelis on esitatud katsed, analüüsid ja muud toimingud, mille läbiviimisel aitasid kaasa juhendajad, pakkudes tehnilist tuge, mõõteseadmete käsitlust või metoodilist juhendamist.

Tabel 4: Juhendajate panused eksperimentaaltöösse

Meetod	Juhendaja panus	Juhendaja
PLD-sadestamine	Mõõteseadme käsitlus	Dotsent Sergei Bereznev
UV-Vis spektroskoopia	Tehniline tugi	
SEM/EDX mõõtmised	Mõõteseadme käsitlus	Vanemteadur Valdek Mikli
Hall'i mõõtmine	Mõõteseadme käsitlus	Sajeesh Vadakkedath Gopi
Takistuse mõõtmine	Metoodiline juhendamine	Nooremteadur Katriin Kristmann
Plasmapuhastus	Metoodiline juhendamine	Vanemteadur Taavi Raadik
Keelekorrekatuur	Nõustamine erialase terminoloogiaga	Juhtivspetsialist Mare Altosaar

TEHISINTELLIGENTSI KASUTUS

Antud töö õigekirjakontrollil ja keeleteoimetamisel kasutati abivahendina ChatGPT keelemudelit GPT-4o . ChatGPT on OpenAI poolt välja töötatud keeletöötlusmodel, mis on treenitud suurel hulgal veebitekstidel. See suudab mõista kasutaja sisendeid ja genereerida vasteid, abistades nii erialase terminoloogiaga kui ka õigekeelsuse kontrolliga.[31]

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Katriin Kristmann, „SYNTHESIS-GROWTH AND CHARACTERIZATION OF FeS₂ PYRITE POWDERS FOR MONOGRAN LAYER SOLAR CELL“, TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Tallinn, 2021.
- [2] K. Kristmann et al., „Pyrite as promising monograin layer solar cell absorber material for in-situ solar cell fabrication on the Moon“, Acta Astronaut, kd 199, lk 420–424, okt 2022, doi: 10.1016/j.actaastro.2022.07.043.
- [3] D. A. . Neamen, Semiconductor Physics and Devices : Basic Principles, 4. tr. New York: McGraw-Hill Inc., 2012.
- [4] K. E. Aldawoudi, M. J. Dakhil, ja E. M. S. Salih, „Semiconductors: principles and processing: A review“, INNOVATIVE: INTERNATIONAL MULTI-DISCIPLINARY JOURNAL OF APPLIED TECHNOLOGY, jaan 2025, [Online]. Available at: www.multijournals.org
- [5] A. I. Hassan, K. S. Khashan, ja J. A. Saimon, „Preparation and Characterization of NiO Thin Films by PLD“, Engineering and Technology Journal, kd 33, nr 1, lk 52–60, jaan 2015, doi: 10.30684/etj.33.1B.6.
- [6] Anonymous, „Bonding in Metals and Semiconductors“, Principles of General Chemistry, kd v. 1.0, Creative Commons, 12.6.
- [7] D. Tolasa, „The Physics of Semiconductor Devices: Principles, Applications, and Innovations“, American Journal of Physics and Applications, kd 13, nr 1, lk 6–16, veebr 2025, doi: 10.11648/j.ajpa.20251301.13.
- [8] L. Lin ja N. M. Ravindra, „CIGS and Perovskite Solar Cells - An Overview“, Emerging Materials Research, kd 9, nr 3, lk 812–824, aug 2020, doi: 10.1680/jemmr.20.00124.
- [9] P. Hersch ja K. Zweibel, Basic Photovoltaic Principles and Methods, kd 1. Wahington DC, 1982.
- [10] A. M. Oni, A. S. M. Mohsin, M. M. Rahman, ja M. B. Hossain Bhuian, „A comprehensive evaluation of solar cell technologies, associated loss mechanisms, and efficiency enhancement strategies for photovoltaic cells“, Energy Reports, kd 11, lk 3345–3366, juuni 2024, doi: 10.1016/j.egyr.2024.03.007.
- [11] V. V. Tyagi, N. A. A. Rahim, N. A. Rahim, ja J. A. L. Selvaraj, „Progress in solar PV technology: Research and achievement“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, kd 20, lk 443–461, jaan 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.09.028.

- [12] J. Keller et al., „High-concentration silver alloying and steep back-contact gallium grading enabling copper indium gallium selenide solar cell with 23.6% efficiency“, *Nat Energy*, kd 9, nr 4, lk 467–478, apr 2024, doi: 10.1038/s41560-024-01472-3.
- [13] A. U. I. Shah ja E. L. Meyer, „Perovskite-based solar cells in photovoltaics for commercial scalability: Current progress, challenges, mitigations and future prospectus“, *Solar Energy*, kd 286, jaan 2025, doi: 10.1016/j.solener.2024.113172.
- [14] A. Abdulahi Bakare, „DEVELOPMENT OF NiO X THIN FILMS FOR SEMI-TRANSPARENT SOLAR CELLS“, TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Tallinn, 2023.
- [15] M. A. Butt, „Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration“, *Coatings*, kd 12, nr 8, aug 2022, doi: 10.3390/coatings12081115.
- [16] F. Fu, T. Feurer, ja T. P. Weiss, „High-efficiency inverted semi-transparent planar perovskite solar cells in substrate configuration“, *Nat Energy*, kd 2, dets 2016, [Online]. Available at: www.nature.com/natureenergy
- [17] M. Vignesh Kumar, S. Muthulakshmi, A. A. Paulfrit, J. Pandiarajan, N. Jeyakumaran, ja N. Prithvikumaran, „Structural and Optical Behaviour of Thermally Evaporated p-Type Nickel Oxide Thin Film for Solar Cell Applications“, *Int J Chemtech Res*, kd 6, nr 13, lk 5174–5177, nov 2014, Vaadatud: 14. aprill 2025. [Online]. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/287481336>
- [18] C. E. E. C. P. L. and K. M. Y. Kingsley O. Egbo, „Efficient *p*-type doping of sputter-deposited NiO thin films with Li, Ag, and Cu acceptors“, *Phys. Rev. Materials*, kd 4, okt 2020, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.104603>.
- [19] S. K. Y. S. A. and S. D. Bhabani Prasad Sahu, „Study of lithium incorporation in (111) NiO epitaxial layers grown on c-sapphire substrates using the pulsed laser deposition technique“, *J Phys D Appl Phys*, kd 56, mai 2023, doi: 10.1088/1361-6463/accc41.
- [20] O. Kraan, G. J. Kramer, M. Haigh, ja C. Laurens, „What Is Limiting Pyrite Solar Cell Performance?“, *Joule*, kd 3, nr 10, lk 2286–2290, okt 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.07.029.
- [21] A. Vaarik, „HAPNIKU MÕJU MAGNETRONPIHUSTUSE MEETODIL SADESTATUD i-ZnO KILEDE OMADUSTELE PÄIKESEPATAREIDES“, TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL, Tallinn, 2020.
- [22] 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, nov 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.09.025.

- [23] P. R. Willmott ja J. R. Huber, „Pulsed laser vaporization and deposition“, *Rev Mod Phys*, kd 72, jaan 2000.
- [24] K. K. Angitha Sathyan, „Thermal Annealing Effect on Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films for Photovoltaic Applications“, Wiley, jaan 2025.
- [25] 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*, kd 9, nr 7, 2016, doi: 10.3390/MA9070556.
- [26] J. I. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3. tr. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [27] B. Agrawal, S. Choudhary, P. K. Sahu, ja T. Dasgupta, „High temperature setup for measurement of Hall coefficient and electrical conductivity of thermoelectric materials“, *Rev Sci Instrum*, kd 95, nr 9, sept 2024, doi: 10.1063/5.0214582.
- [28] N. Kamalanathan, H. Shamima, R. Gopalakrishnan, ja K. Vishista, „Influence of solvents on solvothermal synthesis of Cu₂SnS₃ nanoparticles with enhanced optical, photoconductive and electrical properties“, *Materials Technology*, kd 33, nr 2, lk 72–78, jaan 2018, doi: 10.1080/10667857.2017.1376788.
- [29] I. Fasaki et al., „Nickel oxide thin films synthesized by reactive pulsed laser deposition: Characterization and application to hydrogen sensing“, *Appl Phys A Mater Sci Process*, kd 91, nr 3, lk 487–492, 2008, doi: 10.1007/s00339-008-4435-0.
- [30] O. Kohmoto, H. Nakagawa, Y. Isagawa, ja A. Chayahara, „Effect of heat treatment on the oxygen content and resistivity in sputtered NiO films“, *J Magn Magn Mater*, lk 226–230, 2001.
- [31] „ChatGPT“, 15. mai 2025, OpenAI: GPT-4o.
- [32] A. J. Haider, T. Alawsi, M. J. Haider, B. A. Taha, ja H. A. Marhoon, „A comprehensive review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: trends and challenges“, *Opt Quantum Electron*, kd 54, nr 8, aug 2022, doi: 10.1007/s11082-022-03786-6.
- [33] S. Dey ja N. S. Mehta, „Oxidation of carbon monoxide over various nickel oxide catalysts in different conditions: A review“, *Chemical Engineering Journal Advances*, kd 1, sept 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.100008.

KOKKUVÕTE

Jätkusuutlike ja kulutõhusate alternatiivide otsingul tavapärastele räni-põhistele päikeseenergia tehnoloogiatele uuritakse käesolevas töös impulss-lasersadestuse (PLD) meetodil valmistatud nikkel(II)oksiidi (NiO) õhukesi kilesid, et hinnata nende sobivust p-tüüpi puhverkihina püriidil (FeS_2) põhinevates monoterakiht-päikeseplatadeides. Kiled sadestati erinevates tingimustes: vaakumis, lämmastiku (N_2) ja hapniku (O_2) rõhu all. Järgnes termotöötlus temperatuuridel 150 °C, 250 °C ja 400 °C kestvusega 45 minutit. Kilede omadusi uuriti põhjalikult skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM), energiadiispersiivse röntgenspektroskoopia (EDX), UV-Vis spektroskoopia ja Hall'i mõõtmistega, et määrata nende morfoloogilisi, optilisi ja elektrilisi omadusi.

Mikrostruktuuri analüüs SEM piltide abil kinnitas, et kõrgem hapniku rõhk ja termotöötlus parandavad oluliselt pindmist aatomite liikuvust ja kristallilisust, nagu kirjanduses eelnevalt raporteeritud [31]. Kõige ühtlasemad ja optimaalse pinnakatvusega kiled saavutati 50 mTorr N_2 ning 100 mTorr O_2 rõhu juures, kus viimane näitas selgelt eristuvat kolonnilist struktuuri ning minimaalset defektsust. UV-Vis spektroskoopia analüüs näitas, et kilede optiline läbipaistvus sõltus oluliselt sadestusrõhust ja järelkuumutuse temperatuurist, ulatudes kuni ~90%-ni 50 mTorr N_2 ja 100 mTorr O_2 rõhul, samas kui vaakumis sadestatud kilede läbipaistvus oli oluliselt madalam (< 50%).

Tauc'i meetodiga määratud optilised keelutsoonid muutusid erinevalt sõltuvalt sadestuskeskkonnast. Vaakumis ja 10 mTorr N_2 rõhul sadestatud kilede keelutsoon laienes lõõmutamise mõjul. 50 mTorr N_2 tingimustes see kitsenes ning hapniku keskkonnas sadestatud kilede keelutsoon jäi praktiliselt muutumatuks. Keelutsoonide laiused jäid üldjuhul vahemikku 3,4–3,9 eV, olles kooskõlas kirjanduses toodud väärtustega [19]. Erandiks olid vaid vaakumis sadestatud kihid, mille keelutsoonid jäid alla nimetatud vahemiku alumise piiri. Elektriliste omaduste uurimine näitas, et NiO kilede takistus suurenes märkimisväärselt termotöötamise tulemusena, ületades 20 M Ω mõõtepiiri hapniku ja kõrgemate lämmastiku rõhkude korral, mis viitab aukude kontsentratsiooni olulisele vähenemisele.

Käesoleva töö tulemused võimaldasid määratleda kindlad optimaalsed sadestustingimused kvaliteetsete NiO kihtide valmistamiseks. Edasised uuringud võiksid keskenduda täpsustavatele termilistele tööstustele kitsamas temperatuurivahemikus (200–300 °C) vähendada defektide hulka ning parandada kristallilist kvaliteeti ilma kiledele pragusid tekitamata. Lisaks on soovitatav kaaluda NiO kihtide legerimist Li-, Cu- või Ag-lisanditega, et suurendada augukandjate kontsentratsiooni ja vähendada materjali takistust [20], [21]. Eelnimetatud lähenemised võimaldavad tulevikus saavutada paremat elektrilist juhtivust, säilitades samal ajal optimaalse läbipaistvuse, mis teevad NiO kiled perspektiivikaks puhverkihiks püriidil põhinevates monoterakiht-päikeseplatadeides.

ABSTRACT

In the pursuit of sustainable and cost-effective alternatives to conventional silicon-based solar energy technologies, this study investigates thin films of nickel(II) oxide (NiO) prepared by the pulsed laser deposition (PLD) method, evaluating their suitability as a p-type buffer layer in pyrite (FeS₂)-based monograin-layer solar cells. Films were deposited under varying conditions: in vacuum, nitrogen (N₂), and oxygen (O₂) atmospheres. Subsequent thermal treatments were performed at temperatures of 150 °C, 250 °C, and 400 °C for 45 minutes. The films were extensively characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), UV-Vis spectroscopy, and Hall measurements to evaluate their morphological, optical, and electrical properties.

SEM analysis of the microstructure confirmed that higher oxygen pressure and thermal treatment significantly enhanced surface atomic mobility and crystallinity, consistent with previous literature [31]. The most uniform films with optimal surface coverage were achieved at 50 mTorr N₂ and 100 mTorr O₂ pressures, with the latter showing distinct columnar structures and minimal defects. UV-Vis spectroscopy indicated that the optical transparency of the films strongly depended on deposition pressure and post-annealing temperature, reaching approximately 90% at 50 mTorr N₂ and 100 mTorr O₂, whereas films deposited in vacuum exhibited significantly lower transparency (<50%).

Bandgap values determined via Tauc's method showed varying trends depending on the deposition atmosphere: the bandgap widened upon annealing for films deposited in vacuum and at 10 mTorr N₂, narrowed for films deposited at 50 mTorr N₂, and remained nearly unchanged for films deposited in oxygen. Generally, bandgap values ranged from 3.4 to 3.9 eV, aligning well with literature values [19]. An exception was noted for vacuum-deposited films, whose bandgaps fell below this range. Electrical property analyses revealed that the resistance of NiO films significantly increased following thermal treatments, surpassing the 20 MΩ measurement limit under oxygen and higher nitrogen pressures, indicating a substantial reduction in hole carrier concentration.

The results of this study enabled the identification of optimal deposition conditions for preparing high-quality NiO layers. Future research should focus on more precise thermal treatments within a narrower temperature range (200–300 °C) to minimize defects and improve crystallinity without introducing cracks. Additionally, doping NiO films with Li, Cu, or Ag additives is recommended to enhance hole carrier concentration and reduce electrical resistance [20], [21]. These approaches promise improved electrical conductivity while maintaining optimal transparency, rendering NiO films a promising buffer layer candidate for pyrite-based monograin-layer solar cells.

LISAD

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Kevin Lember annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Impulss-laseriga sadestatud nikkel(II)oksiid-kilede omaduste uurimine“, mille juhendaja on Taavi Raadik, reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni; üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

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

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

Autor: Kevin Lember

_____/Kuupäev digiallkirjastaja digitaalalkirjas/
/Alalkirjastatud digitaalselt/