

**TAL  
TECH**

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL**  
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogiainstituut

**CdZnS ÕHUKESTE KILEDE SADESTAMINE  
KEEMILISE VANNI MEETODIL**

**DEPOSITION OF CdZnS THIN FILMS BY CHEMICAL  
BATH DEPOSITION**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Helen Alev

Üliõpilaskood 194057EANB

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik  
Vanemteadur  
Päikeseenergeetika materjalide  
teaduslabor

Tallinn 2022

# 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.

“02.” juuni 2022

Autor: Helen Alev

Digitaalselt allkirjastatud

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“02.” juuni 2022

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik

Digitaalselt allkirjastatud

Kaitsmisele lubatud

“02.” juuni 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

Digitaalselt allkirjastatud

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

Mina Helen Alev

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose CdZnS õhukeste kilede sadestamine keemilise vanni meetodil,

Deposition of CdZnS thin films by chemical bath deposition,

mille juhendaja on Marit Kauk-Kuusik

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

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

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

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

---

\_\_\_02.06.2022\_\_\_ (kuupäev)

---

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

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Helen Alev, 194057EANB

Õppekava, peeriala: EANB Materjalitehnoloogia

**Juhendaja(d):** vanemteadur, Marit Kauk-Kuusik, +372 6203360

**Konsultant:** .....(nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

### Lõputöö teema:

#### CdZnS õhukeste kilede sadestamine keemilise vanni meetodil

#### Deposition of CdZnS thin films by chemical bath deposition

#### Lõputöö põhieesmärgid:

1. CdZnS sadestamine keemilise vanni sadestusmeetodil varieerides järgnevaid parameetreid:
  - $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhe sadestuslahuses;
  - $[S^{-2}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhe sadestuslahuses;
  - $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhe sadestuslahuses.
2. Uurida vannilahuses kasutatud komponentide suhete mõju sadestatud CdZnS kilede koostisele, morfoloogiale ja optilistele omadustele.
3. Optimaalsete parameetritega puhverkihi kasutamine  $Sb_2Se_3$  õhukesekilelistes päikeseplatareides ja päikeseplatarei karakteriseerimine.

#### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Juhendajaga kokkuleppimine ja katsete planeerimine	18.02.2022
2.	Katsetamine ja kilede karakteriseerimine, kirjanduse ülevaate koostamine	01.04.2022
3.	Tulemuste analüüs ja lõputöö kirjutamine	06.05.2022

**Töö keel:** eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "02." juuni 2022. a

**Üliõpilane:** Helen Alev ..... "02." juuni 2022. a  
Digitaalselt allkirjastatud

**Juhendaja:** Marit Kauk-Kuusik ..... "02." juuni 2022. a  
Digitaalselt allkirjastatud

**Konsultant:** ..... ".....".....20.....a  
/allkiri/

**Programmijuht:** Tiia Plamus ..... "02." juuni 2022. a  
Digitaalselt allkirjastatud

# SISUKORD

EESSÕNA .....	7
Lühendite ja tähiste loetelu.....	8
1. SISSEJUHATUS.....	9
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	11
2.1. Päikesepatarei tööpõhimõte.....	12
2.2. Õhukesekihiliste päikesepatareide struktuur .....	16
2.2.1 Absorbermaterjal.....	17
2.2.2 CdS/CdZnS puhverkiht.....	18
2.3 CdZnS valmistamismeetodid .....	19
2.3.1 Keemilise vanni sadetusmeetod.....	19
2.3.2 Sadestamisprotsessi mõjutavad tegurid .....	20
2.4 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus .....	21
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	22
3.1 Töös kasutatud kemikaalid .....	22
3.1.1 Alglahused.....	22
3.1.2 Sadestusalused .....	23
3.1.3 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> õhukestele kiledele puhverkihi sadestamine .....	23
3.1.4 Kasutatud instrumendid .....	24
3.2 Sadestusprotsessi optimeerimine .....	25
3.2.1 Sadestusprotsessi läbiviimine.....	25
3.3 Kasutatud analüüsimeetodid.....	26
3.3.1 Skanneeriv elektronmikroskoopia .....	26
3.3.2 UV-VIS.....	26
3.3.3 Raman spektromeetria .....	27
3.3.4 Voolu-pinge (IV) kõverad .....	27
3.3.5 Riski- ja ohutusanalüüs .....	28
4 TULEMUSED JA ANALÜÜS.....	30
4.1 Kilede morfoloogia (SEM).....	30
4.1.1 [Zn <sup>2+</sup> ]/[Cd <sup>2+</sup> ] suhte mõju .....	30
4.1.2 [S <sup>2-</sup> ]/([Cd <sup>2+</sup> ]+[Zn <sup>2+</sup> ]) suhte mõju .....	33
4.1.3 Kompleksandi EDTA-Na <sub>2</sub> kontsentratsiooni mõju .....	34
4.2 Kilede koostis (EDX).....	35
4.3 Kilede optilised omadused (UV-VIS) .....	38
4.4 Kilede faasikoostise analüüs (Raman) .....	39
4.5 Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> õhukesekilise päikesepatarei põhikarakteristikud.....	40
KOKKUVÕTE .....	42

SUMMARY .....	43
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	44

## EESSÕNA

Lõputöö sõnastas päikeseenergeetika materjalide teaduslabori vanemteadur Marit Kauk-Kuusik. Töö tehti samas teaduslaboris. Lisaks aitasid mitmed inimesed mõõtmiste ja analüüside tegemisel. Vanemteadur Valdek Mikli aitas SEM ja EDX andmetega, teadur Reelika Kaupmees aitas Ramani mõõtmisel ja doktorant Aleksei Penezko IV kõverate mõõtmisel.

Töö teostati ETAgil uurimistoetuse PRG1023 "Mitmik-kalkogeniididel põhinevad jätkusuutlikud, kuluefektiivsed, kerged, painduvad ja poolläbipaistvad ehitisintegreeritavad päikeseplatariidid" (1.01.2021–31.12.2025) raames.

Soovikin tänada oma toredat juhendajat, kes oli väga vastutulelik ja abivalmis. Sooviksin veel tänada oma elukaaslast, kellega koos motiveerisime üksteist lõputööd kirjutama.

Võtmesõnad: Päikeseplatariidid, puhverkiht, CdZnS, keemilise vanni sadestus, bakalaureusetöö.

## Lühendite ja tähiste loetelu

a-Si - amorfne räni

CBD – keemilise vanni sadestus (ingl k Chemical Solution Deposition)

CBO - juhtivustsoonide omavaheline nihe (ingl k conduction band offset)

DI vesi - deioniseeritud vesi

$E_c$  - juhtivustsooni põhi

EDTA-Na<sub>2</sub> - etüleendiamiin-tetraäädikhape tetranatriumsool

EDX – Energia dispersiivne röntgenmikroanalüüs (ingl k Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

$E_f$  – Fermi nivoo energia

$E_v$  - valentstsooni lagi

FF – täituvusaste (ingl k Fill Factor), %

I – voolutugevuse, mA

$I_{mp}$  – maksimum võimsusele vastav voolutugevus, mA

$I_{sc}$  – lühisvool, mA

*i*-ZnO - omajuhtivusega legeerimata tsinkoksiid (ingl k intrinsic ZnO)

ITO – indiumiga legeeritud tina oksiid

IV kõver - volt-amper kõver

$J_{mp}$  – maksimum võimsusele vastav voolutihedus, mA/cm<sup>2</sup>

$J_{sc}$  – voolutihedus, mA/cm<sup>2</sup>

KCN - kaaliumtsüaniid

MPP – maksimum võimsusele vastav punkt (ingl k Maximum Power Point)

PV – fotogalvaaniline seadis (ingl k photovoltaic)

S – grafiitkontakti pindala, cm<sup>2</sup>

SEM - skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl k Scanning Electron Microscopy)

ZnO:Al - alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid

TCO - läbipaistev juhtiv oksiid (ingl k transparent conducting oxide)

TU - tiokarbamiid

V – pinge, V

$V_{mp}$  – maksimum võimsusele vastav pinge, V

$V_{oc}$  – avatud ahela pinge, V

$\eta$  - efektiivsus, %



# 1. SISSEJUHATUS

Elatustaseme tõusuga maailmas kasvab ka elektrienergia vajadus. [1] Hiinas on nüüdseks tugev keskklass. Seal on suurenenud autode ost, interneti kasutamine, välismaale reisimine, loomse proteiini söömine ja muu tarbimine. [2] Kõik need mugavused suurendavad maavarade ja energia nõudlust. Globaalne keskmine temperatuur on kiiresti 70ndatest kasvanud. [3] Nüüd, kui 1,4 miljardit [4] hiinlast hakkavad samamoodi elama kui lääneriigid, võib see eksponentsaalselt kliimat soojendada. Ei või ka kaugel olla aeg, kus Indias ja Aafrikas kujuneb keskklass. Kui energiatarbimise suurenemist ei lahendataks uute söe elektrijaamade ehitamisega vaid päikesepaneelidega, ei mõjutaks see kliimat ega halvendaks õhu kvaliteeti. Et miljardite inimesteni jõuda, peavad aga päikeseplatereid olema võimalikud odavad.

Aastal 2020 toodeti Eestis päikesepaneelidega 119 GWh elektrit. Suurem osa energiatootmisest moodustavad aga põlevkivi, puiduhakke ja -jäätmel, tuuleenergia ja põlevkivigaas. Kokku toodeti aastal 2020 5516 GWh elektrit, millest päikeseenergia moodustas ainult 2,16%. [5] Samas võib olla aina enam tõusva elektri hinna tagajärjeks see, et inimesed investeerivad meelsamini päikesepaneelidesse. Kui inimesel on oma maa-ala või maja, siis on võimalik teha ühekordne investeering ja osta päikesepaneelid. Päikese moodulite hind väheneb ja efektiivsus paraneb pidevalt. Näiteks on ettevõtte A. Le Coq 2020. aasta algusest oma tootmises kasutanud 100% roheelektrit [6]. Järjest enam ettevõteteid pakuvad ka erinevaid päikesepaneelide lahendusi ja nende paigaldamist, näiteks Eesti Energia, Roofit Solar Energy OÜ, Naps Solar Estonia OÜ, Solarstone OÜ jne.

Päikeseelemente jagatakse tehnoloogilise arengu järgi kolme suuremasse gruppi. Esimese põlvkonna moodustavad laialt levinud räni baasil päikeseelementid, mis moodustas aastal 2020 ~95% kogu päikesepaneelide turust. [7] Nendes päikeseelementides on valgust neelavaks kihiks Si plaadid (ing. keeles wafer), mis on mitmesaja mikromeetri paksused. Eristatakse polükristalseid ja monokristalseid struktuure. Monokristalsed plaadid on valmistatud ühest suurest räni monokristallist, mille kasvatamine on väga energia- ja ressursikulukas protsess. Alternatiivina on kasutusel ka polükristalse Si baasil struktuurid. Tänapäevaks on saavutatud Si-baasil päikesepaneelide kasutegur 26.7%. [8]

Teise põlvkonna päikeseelementid on palju õhemad (absorberikihi paksus ~1-5 mikromeetrit) luues võimaluse painduvate struktuuride valmistamiseks. Õhukese kilelisi absorberkihte on võimalik valmistada nanokristallidest või polükristallilistest

pooljuhtmaterjalidest. Domineerivateks absorbermaterjalideks teise põlvkonna õhukesekihilistes päikeseelementides on  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  ja  $\text{CdTe}$ . Nende materjalide baasil valmistatud päikeseelementide kasutegurid on vastavalt 23,35% ja 22,1%. [9] [8] Praegu on väike osa turul ka a-Si päikeseelemente. Kolmanda põlvkonna päikeseelementid on kõige mitmekülgsemad ja valmistatud uute tehnoloogiatega, mis püüavad siduda esimese põlvkonna efektiivsuse ja teise põlvkonna pайдuvuse tehes seda kordades soodsama hinna eest. [10] Siia liigituvad ka uued absorbermaterjalid, nagu  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , nn kesteriidid ja perovskiidid.

Õhukesekihiliste päikepatareide struktuuri moodustavad mitmed olulised kihid, sealhulgas puhverkiht. Praegu on enamlevinud puhverkihiks  $\text{CdS}$ , kuid toksilise  $\text{Cd}$  vähendamiseks otsitakse alternatiivseid materjale ja püüdes mitte teha järeleandmisi efektiivsuses.

Bakalaureusetöö ülesanne oli välja töötada keemilise vanni sadestusretsept  $\text{CdZnS}$  õhukesete kilede sadestamiseks. Teadustöodes on kirjas kasutatavad ained, kuid muud täpsustavat info ei ole alati avaldatud, mille tõttu artiklis oleva katse kordamine on tihti komplitseeritud.  $\text{CdZnS}$  sadestamiseks vesilahustest oli vaja rohkem teada reageerivate ainete kontsentratsioonidest ja vahekordadest ning kuidas nad mõjutavad sadestatava kile koostist. Eesmärgiks oli leida sõltuvus lahusesse lisatud ja kiles olevate koostisainete kogustele. Lisaks kaadmiumi ja tsiingi suhtele on oluline ka väevli kogus kiles, mis tagab hea elektrijuhtivuse. Samuti on oluline sadestatud kile paksus, mis ei tohiks olla liiga suur, et ta ei takistaks valguse läbimist.

Keemilise vanni meetodil on väga lihtne sadestada õhukesi kilesid. Kile omadused määrab ära sadestuslahuse temperatuur, sadestusprotsessi kestvus ja vannilahuses olevate ainete kontsentratsioonid. Sadestatud kilede morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), faasikoostist Raman spektroskoopiaga ja elementkoostist energia dispersiivse röntgenspektroskoopiaga (EDX) analüüsimeetoditega.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

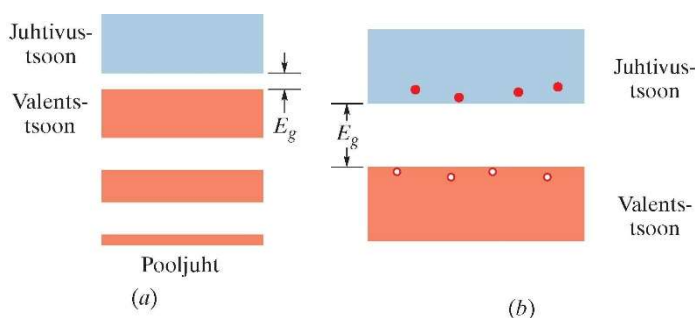
Aastal 1839 avastas prantsuse teadlane Alexandre Edmond Becquerel, et vool kahe plaatina plaadi vahel muutus, kui need oli valguse käes. 1873 aastal avastati, et seleeni takistus sõltub valgusest. 1883. aastal loodi esimene väike päikesemoodul, mille efektiivsus oli peaaegu 1%. 1950. aastal esitles transistori kaasautor p-n siirde toimimismeetodid, mis pani aluse tänapäevastele päikeseplatadele. Tänu sellele saavutati 60ndatel legeritud räni PV-dega 10-protsendiline efektiivsus. Kogu see tehnoloogia ei olnud odav ja enim kasutati seda kosmosetööstuses. 1958. aastal saadeti esimene päikesepaneelidega satelliit Vanguard 1 kosmosesse. [11] Esimesed võrku energiat andvad päikeseelektrijaamad ehitati USA-s 1980ndatel. Alles 20. sajandi lõpus odavnesid päikesepaneelid sedavõrd, et jaamade rajamine muutus majanduslikult otstarbekaks. [12] Täna on turul müüdavad päikesepaneelid 20% efektiivsuse juures. [13]

Päikesepaneelid, mida enamasti on näha ja laialt kättesaadavad, on valmistatud ränist. Räni on väga oluline pooljuhtmaterjal elektroonikas kui ka teistes tehnoloogia sektorites. Räni kasutatakse nii diodides, transistorides ja arvuti kiipides. Räni on üks enamlevinuid elemente maakoos pärast hapniku. Räni moodustab üle neljandiku ehk 27,7% Maa massist ja hapnik 46,6%. [14] Nii räni populaarsus kui ka suur leidumus teevad temast hea materjali, mida kasutada. Räni suur kasutuvaldkond tekitab aga ka turul suure nõudluse, mis tõstab kilo hinda. Lisaks on räni puhastamisel vaja kasutada suuri kuumusi. 98% puhta räni saamiseks on vaja ränioksiidi kuumutada 1800°C juures koos koksiga (C), mille kõrvalsaaduseks on vingugaas. Platadeid aga on kasutusel 99,99999% räni. Selleks on vaja veelkord räni kuum- ja happetöödelda. Monokristallse räni saamiseks kasutatakse Czochralski meetodit. Saadud suur kristall lõigatakse mitmesaja mikromeetri paksusteks plaatideks. Plaat ei ole painduv ja võib murduda. Selle vältimiseks kasutatakse alusteks klaasi. [11] Teise ja kolmanda generatsiooni tehnoloogiatega valmistatud õhukesekihilised struktuurid saab aga sadestada otse alusele, ka painduvale alusele. Lisaks ei pea kihid olema nii paksud, mis tähendab, et PV saab olla painduva struktuuriga ja läbipaistev. Lisaks on jõutud lähedale räni paneelide kõrgeima teoreetilise efektiivsusele.

## 2.1. Päikesepatarei tööpõhimõte

Aatom koosneb tuumast ja selle ümber tiirlevatest elektronidest. Elektronid tiirlevad ümber tuuma erinevatel elektronkihtidel, ehk orbitaalidel- K, L, M, N ja O. K on kõige lähemal tuumale ja selle kihi elektronid omavad väiksemat energiat. O orbitaal on tuumast kõige kaugemal ja elektronid omavad suurimat energiat. Elektronid saavad hüppata järgmistele kihtidele või kukkuda madalamale. Elektronid saavad ka lahkuda aatomist. Hüppamisel ja aatomist lahkumiseks on elektronidel vaja lisaenergiat. Kukkumisel madalamale kihile aga kihtide vaheline energia vahe vabaneb. Igal keemilisel elemendil on omased kihtide energiatasemed. Elementide energia erinevusele on võimalik EDX-ga määrata aine koostist. EDX püüab kinni energia, mis tekib elektronide kukkumisel madalamatele orbitaalidele. [15] Aatomi viimast elektronikihti nimetatakse valetskihi. [11] Valentskihi elektronid asuvad tuumast kaugel ja vastatki jõud on väike. Sama kihi elektronid moodustavad kõrvaliste aatomitega keemilisi sidemeid ja on enim mõjutatud kõrvalistest osakestest. [16]

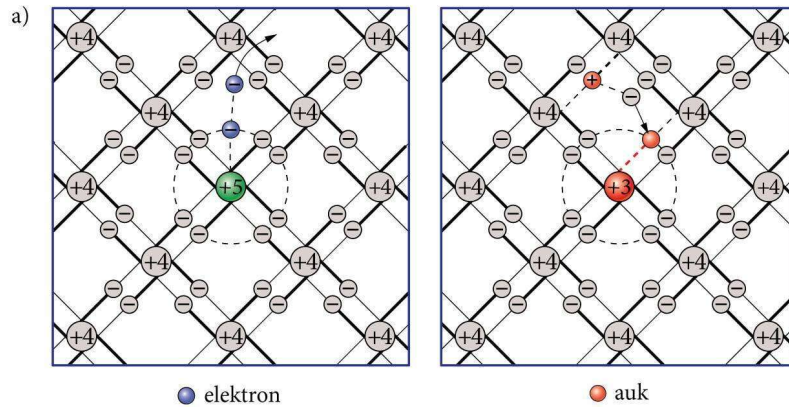
Igal aatomil on energiatsooni graafik nagu näidatud Joonisel 1, mis näitab elektroni lubatud energia tasemeid. Kõrgeim ala, mis on endiselt elektronide poolt hõivatud, on valentstsoon, kuna selle hõivavad valentselektronid. Elektronide laineomaduste tõttu ei saa nad omandada energiat, mis jääb valentstsooni ja juhtivustsooni vahele, sellest ka nimi *keelutsoon* (ing. keeles k. *forbidden zone*). Päikesepatareid koosnevad pooljuhtmaterjalidest. Valgust neelava materjali keelutsoon on suhteliselt kitsas ja elektronid suudavad hüppata juhtivustsooni (ing. keeles k. *conduction band*). Seal saab väli elektrone kiirendada ja tekitada elektrivoolu. Hüpped aga jätavad valentstsooni augud, mida enne täitsid elektronid. Kõrvalised valentstsooni elektronid hakkavad neid auke täitma ja tekib aukjuhtivus. [16].



Joonis 1. Lubatud energiatsoonide - keelutsoonide skeem pooljuhi korral. [42]

Laengukandjate tekkimist saab soodustada materjali legerimisega. Joonisel 2 on toodud kristallvõre. Aatom saab luua maksimaalselt neli kovalentset sidet. Räni, mille

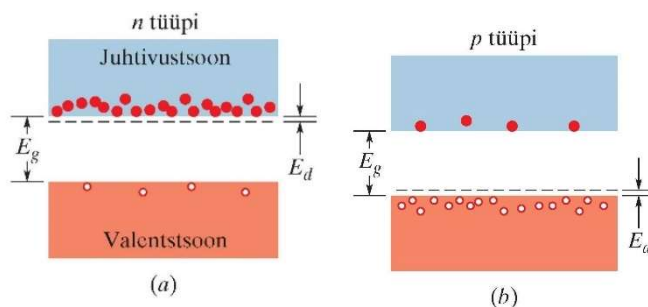
on neli valentselektroni saab legerida elektrone loovutava lisandiga nagu fosforiga, millel on viis valentselektroni. Sellist lisandit kutsutakse doonoriks. Fosforit lisatakse kristalli kasvatamise käigus ja mõni miljondikosa. Kristallis ei saa viies valentselektron moodustada keemilist sidet kõrvaliste aatomitega ja vabaneb juhtivuselektronina.



Joonis 2. a) n- ja p- pooljuhi võrepilt.

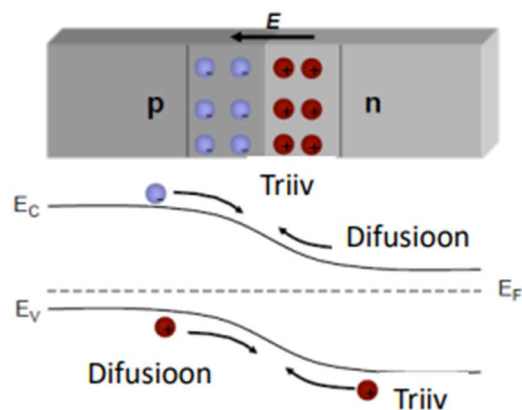
Saadud materjal on *n*-tüüpi pooljuht. Täht *n* tuleb sõnast negatiivne ja viitab elektronide negatiivsele laengule. Kui pooljuhile lisada kolme väliselektroniga aktseptorlisandit, nagu Al, B, In, Ga, tekib aukjuhtivusega *p*-tüüpi pooljuht, mis viitab aukude (*p*-) positiivsele laengule. [16]

Fermi energia ( $E_f$ ) on maksimaalne energia, mida elektron saab omada 0 Kelvini juures (Joonis 3). Fermi energia väärtus pooljuhtides on keelutsooni keskel. *n*-tüüpi legeritud pooljuhtides on Fermi energia kõrgem ja *p*-tüüpi legeritud materjalides on see vastupidi madalam. Kui *n*- ja *p*-tüüpi pooljuhid pannakse kokku, siis energiadiagrammid nihkuvad nii, et nende fermi energiad oleksid võrdsed. [11]



Joonis 3. Fermi energia nihkumine legerimise tagajärjel. [42]

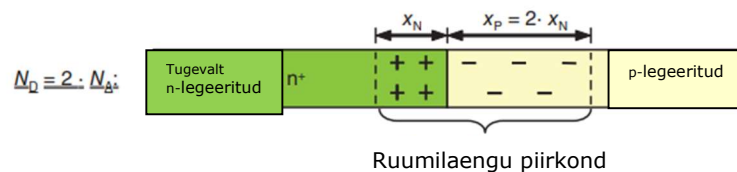
Kui tekitada ühes pooljuhis *p*- ja *n*-tüüpi juhtivusega piirkonnad, siis üleminekuala nimetatakse *p-n* siirdeks (Joonis 4). Mõlemad pooljuhid on enne liitmist neutraalsed,



Joonis 4.  $p$ - $n$  siire. [40]

sest elektronide ja prootonite hulk on võrdne. Siirdel hakkab toimuma laengukandjate vahetus. Doonorlisandiga  $n$ -tüüpi materjal on kõrge elektronide kontsentratsioon ja  $p$ -tüüpi materjalil on kõrge aukude kontsentratsioon. Liitumisel hakkavad elektronid kontsentratsioonigradiendi tõttu difundeeruma  $p$ -tüüpi piirkonda. Sama juhtub aukudega, mis difundeeruvad  $n$ -tüüpi piirkonda. Seetõttu jäävad laetud doonor- ja aktseptorioonid siirde piirkonnas kompenseerimata - tekib negatiivne ruumlaeng  $p$ -tüüpi piirkonnas ja positiivne ruumlaeng  $n$ -tüüpi piirkonnas. Ruumlaeng tekitab sisemise elektrivälja  $E$ . Selle ruumlaengu elektrivälja mõjul triivivad augud  $n$ -tüübist  $p$ -poolele ja elektronid  $p$ -tüübist  $n$ -poolele. Varasemalt neutraalne  $p$ -osa saab negatiivse laengu ja  $n$ -osa, kaotades elektrone, samasuguse positiivse laengu. Laengukandjate difusioon toimub ainult siirdes, sest tekkinud elektrivälja takistab edasise difusiooni. See elektrivälja soodustaks vähemuslaengukandjate liikumist läbi siirde, st elektronide liikumist  $p$ -osast  $n$ -ossa ja aukude liikumist  $n$ -osast  $p$ -ossa. [11] [12] [17]

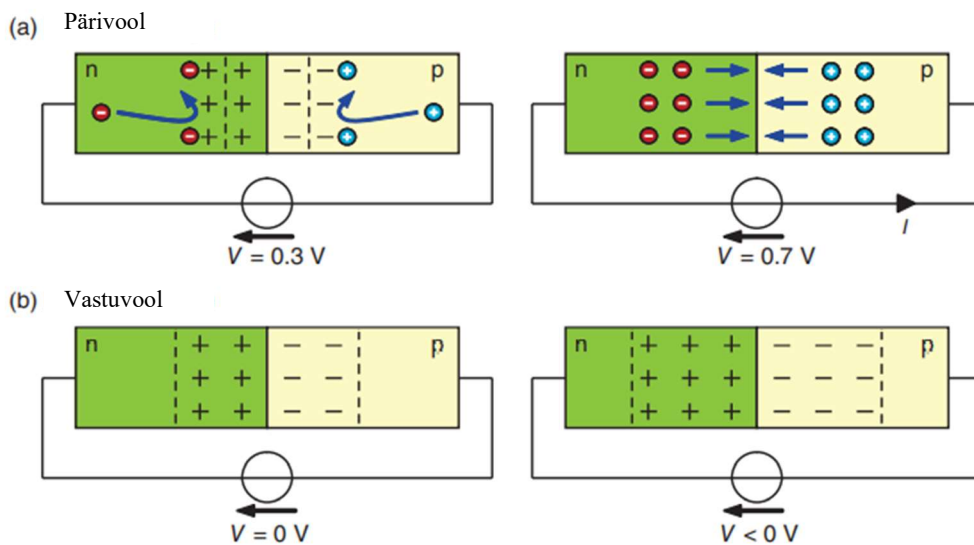
Tehnilistes diodides on  $n$ -tüüpi pooljuhis rohkem doonoreid, kui  $p$ -tüübis on aktseptoreid. Kuna aktseptorid on harvemalt pooljuhis jaotunud, on ka  $p$ -tüübi negatiivne piirkond suurem, nagu on näha Joonisel 5. [4]



Joonis 5. Asümeetriline legeerimine  $p$ - $n$  siirdes. [11]

Kui anda diodile piisav kogus pinget, siis diod muutub elektrit juhtivaks, nagu on näha joonisel 6. Vooluallikast liiguvad vabad elektronid  $n$ -piirkonda ja neutraliseerivad siirdealal positiivseks jäänud ioonid. Sama juhtub  $p$ -piirkonnas, kus vooluallikas tõmbab

elektrone ära ja jäävad positiivsed augud. Need augud neutraliseerivad siirdealal negatiivseks jäänud aktseptorid. Mida suuremaks pinge muutub ja laengute liikumine suureneb, seda väiksemaks ruumilaeng läheb. Kui ruumilaeng kaob, siis elektronid saavad vabalt liikuda ja materjal muutub elektrijuhtivaks. Kui diod ühendada teistpidi voluallikaga, siis muutub ta takistiks. N-piirkonnast tõmmatakse elektrone ära ja positiivsete doonorite ruumala suureneb. P-piirkonnas juhtub vastupidine, kus voluallika elektronid täidavad positiivsed augud ja akseptorid muutuvad negatiivseks. Siirdeala ruumilaeng suureneb ja elektronid ei saa materjalist läbi liikuda. [11]



Joonis 6. Voolusuuna mõju diodile. [11]

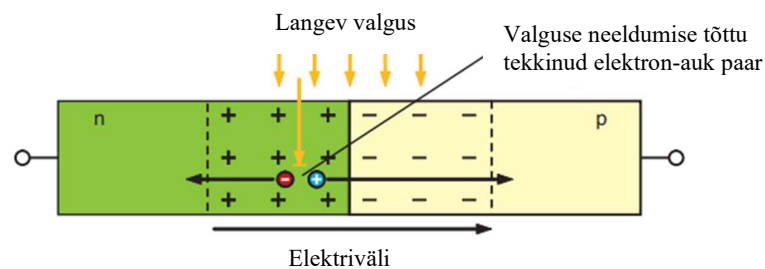
Kui valguse foton elektroni tabab, siis selle energia peab olema suurem kui keelutsooni laius, et elektroni juhtivustsooni tõsta. Igal materjalil on ka erinev võimekus valgust absorbeerida. Seda tähistatakse neeldumiskoeffitsiendiga. Koeffitsient sõltub pooljuhi kristallist. Kristallis osakesed võnguvad ehk neil on impulsimoment. Joonisel 7 on impulsimoment kujutatud x-teljel tähisega  $k$ . Kui on tegu otsese keelutsooniga pooljuhiga, siis footoni ja kristalli võnke impulsimoment on samad. Kui on aga tegu mitteotsese keelutsooni pooljuhiga, siis impulsimoment ei ole sama. See, et elektron juhtivustsooni saada, on vaja lisaks energiale ka impulsimomendi muutust. Otsese



Joonis 7. Otsene ja mitteotsene keelutsooniga pooljuht.

keelutsooniga pooljuhid absorbeerivad palju paremini valgust kui mitteotsese keelutsooniga pooljuhid. Impulsimomendist sõltub ka valguse tungimise sügavus. Valgus saab mitteotsese keelutsooni korral tungida sügavamale materjali, kuna ta neeldub raskemini. [11]

Valgusdiodile langev valgus absorbeerub siirdes ja genereerib vaba elektron-auk paari (Joonis 8). Siirdeala ruumilaeng tõmbab elektroni ja augu lahku ja rekombinatsioon ei saa toimuda. Elektron tõmmatakse positiivsete doonoritega n-tüüpi tagasi ja tekkinud auk p-tüüpi aktseptorite. Genereeritud laengukandjaid saab läbi kontaktide vooluks kasutada. Footon saab ka siirdeala väljast elektroni ergastada, aga miski ei takista elektroni ja augu taas rekombineerumast. [11]



Joonis 8. Valgustatud p-n siire.

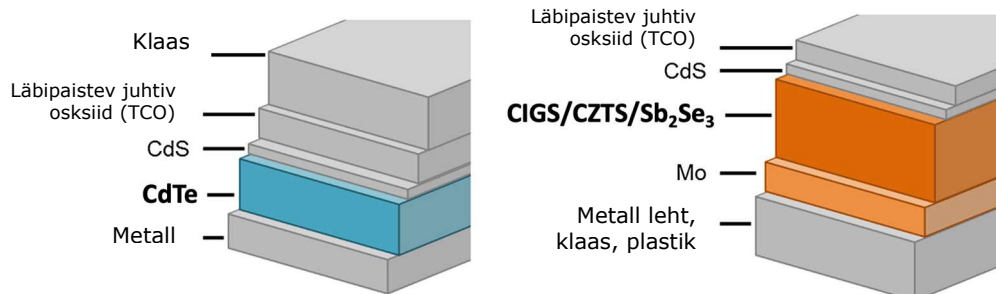
## 2.2 Õhukesekihiliste päikesepatareide struktuur

Päikesepatarei (PV) töötab samal valgusdiodi p-n siirde põhimõttel. Pooljuhid on asümmeetriliselt legeeritud, kus n-tüübis on rohkem doonoreid, kui p-tüüpi pooljuhis aktseptoreid. Sellepärast on ka p-tüüpi pooljuht paksem ja enamik elektron-auk paare tekib ka seal. Sellepärast kutsutakse ka p-tüüpi pooljuhti absorbermaterjaliks. Peaaegu võimatu on sünteesida ideaalselt puhast materjali. Kristalli jäänud ebapuhtused on aga rekombinatsiooni tsentrid, mis madaldavad PV efektiivsust. Efektiivsus sõltub ka kristallide suurusest ja kasvu suunast. Mida suuremad kristallid ja horisontaalsed tasapinnaga seda paremini laengud saavad liikuda.

Käesolevas töös kasutatakse Joonisel 9 b toodud heterosiirdel põhinevat päikesepatarei struktuuri, kus p-tüüpi absorbermaterjaliks on  $Sb_2Se_3$  ja n-tüüpi puhverkihiks  $CdZnS$ .



Lisaks on kaksikkihist koosnev läbipaistev aknakiht, mis koosneb legeerimata ZnO (*i*-ZnO) ja alumiiniumiga legeeritud ZnO:Al.

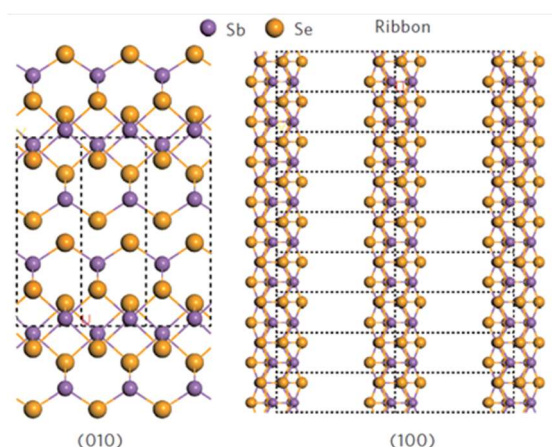


Joonis 9. Tüüpilised a) CdTe ja b) CIGS/CZTS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> õhukesekihilised päikesepatareide struktuurid. [19]

### 2.2.1 Absorbermaterjal

Käesolevas töös rakendati CdZnS õhukesi kilesid kui puhverkihti magnetron-pihustuse meetodil sadestatud Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> õhukesekihilistes päikesepatareide struktuurides.

Antimonseleniid (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) on hiljuti leidnud laialdast tähelepanu kui suurepärase absorbermaterjal tänu headele optoelektronilistele omadustele, nagu kõrge neeldumiskoeffitsient nähtava valguse piirkonnas, binaarne koostis ja ainulaadne ühemõõtmeline riba kristallstruktuur (Joonis 10).



Joonis 10. Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kristallstruktuur. [18]

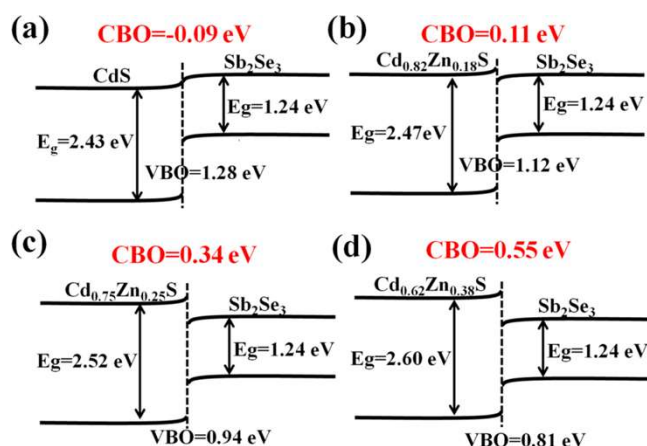
Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kasutati absorbermaterjalina päikesepatarei struktuuris esmakordselt 2009. aastal, siis oli efektiivsus vaid 0,66%. [19] 2018 demonstreeriti Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS struktuuriga päikesepatareid kasuteguriga 7,6%. [20] 2019. aastal G. Li jt. poolt

avaldatud töös näidati, et CdZnS puhverkihiga on võimalik modifitseerida p-n üleminekut ja parandada Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> päikesepatareide kasutegurit 5,08% kuni 6,71%-ni. [21] Tänapäevaks on parimaks kasuteguriks Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS struktuuriga saadud 9,2%. [22]

## 2.2.2 CdS/CdZnS puhverkiht

CdS on üks uurituim keemilise vanni meetodil (CBD) sadestatud õhukesi kilesid. [23] CdS kilesid kasutatakse puhverkihina *n*-tüüpi tsinkoksiidi ja *p*-tüüpi valgust absorbeeriva kihi vahel. Puhverkiht optimeerib p-n siiret ja optilist neeldumist. [24] CIGS-i päikesepatareides on CdZnS-i kasutamine puhverkihina teadaolevalt parandanud nii avatud ahela pinget (*V*<sub>oc</sub>) kui ka lühisvoolu (*J*<sub>sc</sub>) võrreldes tavapärase CdS-iga. [25]

Kaadmium on pika elueaga toksiline aine. Seda leidub looduslikult mullas ja meie toidus. Tööstuses kasutatakse kaadmiumi pigmendina, plastiku stabilisaatorina ja patareides. Oma pika eluea tõttu võib pideval kokkupuutel kaadmiumiga koguneda seda organismi ohtliku tasemeni. Kaadmium jõuab meie organismi kas söögiga või hingamisega. Kaadmium mõjutab inimese raku tasemel, häirides raku elutegevust. [26] Kaadmiumi mürgisuse pärast soovitakse CdS puhverkihti asendada. Kuigi kaadmium on juba reageerinud väävliga ja ühendisse seotud. Sealt ei jõua see hingamisteedesse ega imbu läbi naha organismi. Päikesepaneeli õigesti kasutamine ja hoidmine ei tohiks kuidagi tervisele kahjulik olla. Samas tekib keemilise vanniga palju jääke ja nende ümbertöötlemine on lisaetapp.



Joonis 11. Energiatsoonide skeemid a) Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS ja b)- d) Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdZnS sõltuvalt Zn-sisaldusest. [21]

CdZnS on *n*-tüüpi materjal. CdZnS keelutsooni laius on 2,47-2,60 eV sõltuvalt Zn sisaldusest, mis ei neela hästi valgust. Lisaks sellele on puhverkiht väga õhuke, et siirdeala moodustuks suurema ruumala kogu materjalist. Nii tekib rohkem elektron-auk generatsioone ja materjalis vähem rekombinatsioone. [24]

CdZnS on eelistatum CdS-le, esiteks sellepärast, et Cd osakaal on palju väiksem päikeseelemendis ja teiseks on CdZnS keelutsooni võimalik muuta varieerides Cd ja Zn suhet kiles. CdS keelutsoon on 2,41 eV ja ZnS keelutsoon on 3,7 eV. Joonisel 11 on näidatud tsooniskeemid  $Sb_2Se_3$  koos erinevate puhverkihitidega. Nagu Jooniselt näha, siis varieerides  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhet puhverkihis muutub peamiselt juhtivustsooni nihe (ing. k. *conduction band offset* –CBO).  $Sb_2Se_3/CdS$  siirde puhul on tegemist pank-tüüpi (ing k. *cliff*) tsooni skeemiga. See tähendab, et CBO väärtus on negatiivne (CBO= -0,09 eV). Kui puhverkihis suurendada Zn sisaldust, muutub CBO väärtus positiivseks ja tegemist on piik-tüüpi (ing k. *spike*) tsooni skeemiga. [21]

## 2.3 CdZnS valmistamismeetodid

CdS kilesid on sünteesitud ka muude meetodite abil, sealhulgas molekulaarkiire epitaksia (ing. keeles *beam epitaxy*), metalli-orgaanilise aurufaasi (ing. keeles *metal-organic vapor phase epitaxy*), epitaksia pihustuspürolüüsi (ing. keeles *spray pyrolysis*), magnetronpihustamise (ing. keeles *magnetron sputtering*), fotokeemilise (ing. keeles *photochemical*), sool-geeli (ing. keeles *sol-gel*) ja aatomkihi sadestamise (ing. keeles *atomic layer deposition*) abil. [24] [25] Kuigi füüsikalised või keemilised aurustamise-sadestamise meetodid oleksid sobivamad kui CBD, ei ole nende vaakumpõhiste meetodite abil sadestatud CdS kiledega päikeseplatereid näidanud CBD-CdS-i võrreldavaid efektiivsuseid. Näib, et CBD-s on protsess, mis muudab CIGS/CdS siiret, kuid seda protsessi ei ole vaakumsadestamise korral lihtne dubleerida. On leitud, et CBD protsessis toimub CIGS-i pinnakihti legerimine, mis muudab selle *n*-tüüpi ning tulemuseks on nn „*buried*“ homoölemine absorbeeriva pinnakihi. [24] Lähtudes CdS sadestamisel leitud tulemustest, on kõige tulemuslikum ka CdZnS puhverkihi sadestamisel kasutada keemilise vanni sadestusmeetodit.

### 2.3.1 Keemilise vanni sadetusmeetod

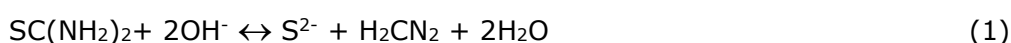
Keemilise vanni sadestust kirjeldati esimest korda 1869. aastal. CBD on üks lihtsamaid ja odavamaid meetodeid kilede sadestamiseks. [23] CBD tehakse traditsiooniliselt vannireaktoris, kus sadestamise alus pannakse üleküllastunud hüdrofiilsesse lahusesse.

Lahus sisaldab metalli soolaid, kompleksainet ja pH puhvrit. CBD ei vaja kõrgeid temperatuure ega rõhku ja võimaldab korraka katta suuri alasid. CBD on kasutusel paljudes laborites, kus sadestatakse kalkogeeniidseid pooljuhtmaterjale, nagu CdS, CdSe, ZnS, ZnO jne. Enim on levinud CdS sadestamine päikesepatareidele. CBD puuduseks on reagentide ebaefektiivne kasutamine, märkimisväärne lahustijäätmete teke ning kasvutingimuste ning materjali omaduste ja morfoloogia vahelise seose üksikasjaliku mõistmise puudumine. Lisaks on CBD aluseks oleva keemia põhjaliku arusaamise puudumine põhjustanud kriitikat retseptipõhise lähenemisviisi pärast. Reagentide ebatõhus kasutamine ja märkimisväärne lahustijäätmete tekitamine CBD puhul on tööstuslike rakenduste jaoks oluline probleem. Kuna kogu vanni kuumutatakse, siis piirab kile sadestumist alusele konkureerivalt sademete teke lahusesse ja ka kile sadestumine reaktori seintele. Lisaks tuleb lahust hästi segada ja ühtlaselt kuumutada, et soodustada ühtlast sadestumist kogu aluse ulatuses. Seetõttu on reaktori geomeetria hoolikas kujundamine kriitilise tähtsusega reagentide tõhusaks kasutamiseks, lahustijäätmete minimeerimiseks ja sadestumise ühtlustamiseks. [27]

### 2.3.2 Sadestamisprotsessi mõjutavad tegurid

CdZnS kiled sadestatakse tavaliselt vesilahusetest, mis sisaldavad tiokarbamiidi,  $ZnSO_4$ ,  $CdSO_4$  ja ammoniaagi vesilahust. Ammoniaak komplekseerub metallioonidega, tõstab pH-d ja lagundab tiokarbamiidi, et tekitada S ioone lahusesse.

Õhukeste kilede sadestamine alusele CBD meetodil toimub lähteainete otsese reaktsiooni tulemusena lahuses. Metallsufiidide sadestamisel esineb kaks konkureerivat reaktsiooni mehhanismi: ioon-iooniline ja klastrite kaupa reaktsioonimehhanism. Domineeriv mehhanism sõltub paljudest teguritest, nagu vabade ioonide ja kompleksandi suhtest, pH-st ja metallioonide kontsentratsioonist. Ioon-iooniga reaktsioonil reageerivad metalli ja S ioonid heterogeenselt ja moodustavad metallsulfiide. Sadenemine algab sulfiidioonide vabastamisega lahusesse tiokarbamiidi hüdrolüüsi tõttu (reakt. 1) ning metallioonide vabanemisega kompleksi lagunemisel. [24]



See mehhanism töötab juhul kui  $Cd^{2+}$  ja  $Zn^{2+}$  kontsentratsioonid on madalad ja sellest tulenevalt on ka sadestamine aeglane.

Klastrite mehhanismi puhul moodustuvad metallhüdrosiidi klastrid, mis reageerivad S iionidega. See mehhanism muutub domineerivaks kui metalliioonide kontsentratsioon suureneb lahuses.



Kuna CdS lahustuvuskorrutis ( $K_{\text{sp}}$ ) on väiksem kui ZnS (nt reakts. 4, 5) ja  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  reageerib kiiremini  $\text{S}^{2-}$ -ga kui  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , domineerib CdS kasvul ioon-ioon sadestumise mehhanism, samas kui ZnS kasvu domineerib klastri kaupa sadestamise mehhanism. Küll aga saab mehhanismi nihutada klastrite kaupa mehhanismilt ionide kaupa mehhanismile, vähendades  $\text{Zn}^{2+}$  ja  $\text{Cd}^{2+}$  iooni kontsentratsioon lahuses. Seda on võimalik saavutada kasutades tugevaid kompleksante, nagu etüleendiamiin-tetraäädikhape tetraaatriumsoola ( $\text{EDTA-Na}_2$ ), mis aeglustab metalliioonide vabanemist lahusesse.

## 2.4 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus

Töö hüpotees on, et CdZnS puhverkihiga  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  päikesepatareil on suurem efektiivsus kui CdS puhverkihiga, kuna Zn lisamine puhverkihti suurendab keelutsooni ja tõstab CdZnS juhtivustsooni põhja kõrgemale kui  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  absorbermaterjali juhtivustsooni põhi, muutes energiatsooniskeemi „pank“-tüüpi üleminekust „piik“-tüüpi ülemikuks parandades seeläbi päikesepatarei kasutegurit. Käesolevas töös kasutatud CdZnS kilede sadestusretsept oli varasemalt Päikesenergeetika materjalide teaduslaboris väljatöötatud, kuid metallisoolade anioon oli erinev. Eelnevalt oli kasutatud atsetaat soolasid, kuid sellest töös kasutati sulfaatseid soolasid. Esiteks oli vaja välja selgitada, kas kile sadeneb ka sulfaatsete soolade korral. Teiseks ülesandeks oli uurida vannilahuses kasutatud komponentide suhete  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cd}^{2+}]$ ,  $[\text{S}^{2-}]/([\text{Cd}^{2+}]+[\text{Zn}^{2+}])$  ja  $([\text{Cd}^{2+}]+[\text{Zn}^{2+}])/[\text{EDTA-Na}_2]$  mõju sadestatud CdZnS kilede koostisele, morfoloogiale ja optilistele omadustele. Lisaks uuriti sadestusaluste mõju CdZnS kilede morfoloogiale ja katvusele. Selleks kasutati tavalist ja ITO-ga kaetud klaasi, millest esimene on amorfne ja teine kristallilise pinnakihi.

## 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 Töös kasutatud kemikaalid

Kaadmiumi allikana kasutatakse  $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ . Antud kujul on kaadmium ohutum, kuna ta ei ole kergesti lenduv. Tsingi allikana kasutatakse  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ja väävli allikana  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  (TU).  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (EDTA- $\text{Na}_2$ ) ehk lühemalt EDTA- $\text{Na}_2$  on kompleksaine, mis aeglustab  $\text{Zn}^{2+}$  ja  $\text{Cd}^{2+}$  ionide vabanemist lahusesse. See omakorda parandab CdZnS sadestumist. Lisaks EDTA-le on lahuses ammooniumi vesilahus, mis tõstab vannilahuse pH-d ja aitab TU ühendist väävli vabastada. [24]. Nii lahuses kui ka loputustes kasutati firma "Millipore" veepuhastusseadmega valmistatud deioniseeritud vett (*DI-H<sub>2</sub>O*;  $\rho = 18 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ ; 25°C). Deioniseeritud vett tehakse destilleeritud veest. Sadestusaluste ja purkide puhastamiseks kasutati kontsentreeritud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja sadestunud kile eemaldamiseks sadetusnõudelt kontsentreeritud HCl.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  pinnale sadestamisel oli vaja kasutada ka 10% KCN+1% KOH vesilahust.

#### 3.1.1 Alglahused

CdZnS kilede sadestamiseks valiti retsept, mis oli varasemalt laboris välja töötatud. Erinevuseks oli see, et antud töös kasutati sulfaatseid metallisoolasid, kui eelnevalt oli kasutatud atsetaatseid soolasid. Alglahuste kontsentratsioonid, mis on toodud Tabelis 1 jäid retseptis samaks.

Tabel 1. Lähtelahuse andmed

Lahuste andmed				
Nimi	Kontsentratsioon, mol/L	Moolmass, g/mol	Mass lahusesse, g	Lahuse maht, ml
$\text{H}_2\text{O}$				
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1	287.38	2.87	100
$3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	0.01	769.23	0.77	100
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	372.24	0.37	100
$\text{NH}_4\text{OH}$	13	35.00	150 ml	1000
TU ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ )	1	76.00	30.44	100

### 3.1.2 Sadestusalused

CdZnS kiled sadestati nii mikroskoobi klaasile (VWR, 631-1552), kui ka ITO-ga kaetud klaasile. Mitme aluse kasutamine oli vajalik ka sadestatud kilede koostise määramiseks energia dispersiivse röntgenspektromeetrilise (EDX) analüüsil. EDX elementanalüüsil asuvad tsingi ja klaasis sisalduva Na spektrijooned lähestikku ning lisaks on lähestikku spektrijooned ITO-s sisalduval indiumil ja kaadmiumil. Kuna antud töö eesmärgiks oli uurida kaadmiumi ja tsingi sisaldust CdZnS kiledes sõltuvalt sadestusparameetritest, siis on oluline, et tulemused oleksid usaldusväärsed. Kahe erineva substraadi põhjal saab teha katsete jaoks vajalikud järeldused. Objektid lõigati klaasilõikuriga 9mm laiad ja 15mm pikad. Alusklaasidena kasutati mikroskoobi klaase, mis olid juba paraja pikkusega. ITO-klaasid lõigati laborist saadud suuremast tükist sobivatesse suurusesse. Lisaks sellele, et ITO-klaasil ja tavalisel klaasil on erinevad EDX kooskõlad CdZnS kilega, siis ITO-le peaks kile paremini sadestuma, kuna on kristalliline.

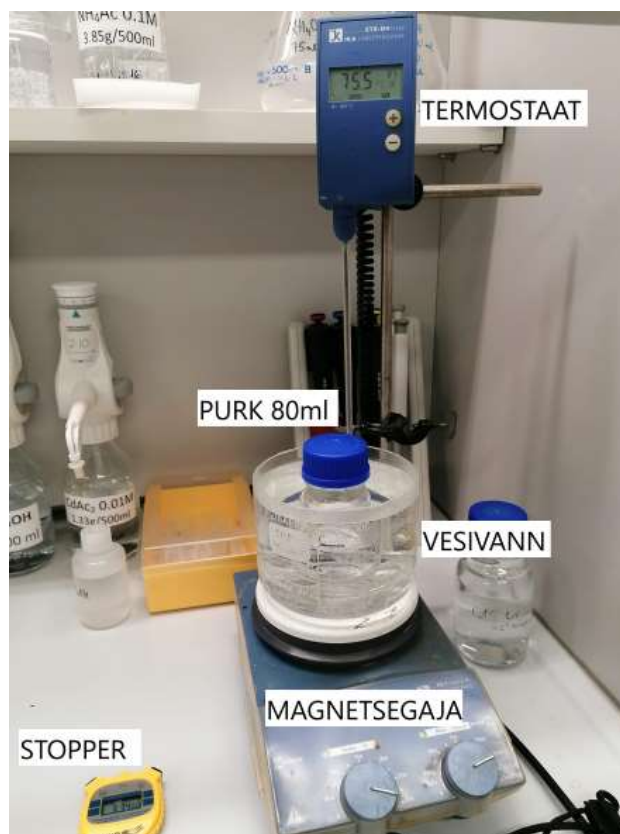
Kui klaas oli lõigatud, oli vaja need ka katsete jaoks graveerida, et pärast oleks võimalik objekte eristada. Sadestuspurki pandi hoidjaga nii klaas kui ka ITO-klaas, nii et mõlemale alusele toimuks samaaegne sadenemine. Enne kilede sadestamist oli vaja, et substraadid oleksid puhtad. Kui objektil on mustust, näiteks sõrmejalg, siis kile ei pruugi sinna sadestuda. Klaasid ja ITO-klaasid puhastati soojendatud kontsentreeritud väävelhappes. Peale happevanni loputati substraadid DI veega ja kuivatati lämmastikuga.

### 3.1.3 $Sb_2Se_3$ õhukestele kiledele puhverkihi sadestamine

Peale CdZnS sadestusparameetrite optimeerimist, sadestati magnetronpihustatud  $Sb_2Se_3$  absorberkihidele mõlemad puhverkihid, nii CdZnS kui ka CdS. Absorberkihi pihustas doktorant A. Penezko. CdZnS puhverkihi sadestamiseks kasutati sadestuslahust, kus Zn/Cd moolide suhe oli 15:1 ja S/(Zn+Cd) moolide suhe oli 60:1. Sadestustemperatuur oli 85 °C ja sadestusaeg 15 minutit. CdS sadestamiseks kasutati laboris kasutatavat standardretsepti. [28] Sadestustemperatuur oli 60 °C ja sadestusaeg 15 minutit. Enne puhverkihi sadestamist vajasid  $Sb_2Se_3$  kiled keemilist pinnasöövitus, et eemaldada kilede pinnalt seleniseerimisel tekkinud amorfne Se ja oksiidid. Selleks kasutati 10% KCN vesilahust.

### 3.1.4 Kasutatud instrumendid

Sadestusaluseid käsitleti pintsettidega, et vältida pinna saastumist või kahjustamist. Sadestusklaasidele olid vannis eraldi kvartsklaasist hoidjad, kuhu asetati sadestusalused vertikaalselt. CBD toimus 80 ml klaaspurkides. Purki möödeti lahused pipettidega. Valmis sadestuslahusega purk asetati seejärel eelkuumutatud vesivanni. Nii vesivannis kui ka purgis kasutati magnetsegajaid, et segada lahust ja hoida ühtlast temperatuuri. Joonisel 12 on näha laboris kasutatud sadestusaparatuur.



Joonis 12. CBD sadestusaparatuur. Allikas: erakogu

Et lahuses oleks pidev soovitud temperatuur oli kasutusel ka termomeeter, mis mõõdab temperatuuri ja automaatselt reguleerib pliidi küttevõimsust. Keeduklaase kasutati enamasti loputusvee kogumiseks või muudeks abitegevusteks. Alglahused tehti 100ml kolbidesse. Kaalule pandi kaalupaber ja sellele tõsteti spaatli abil ettenähtud kogus ainet.



## 3.2 Sadestusprotsessi optimeerimine

Juhendaja poolt antud esialgne retsept (Tabel 2), kus  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhe oli 5:1,  $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhe 16,67:1 ja  $[Cd^{2+}]+[Zn^{2+}]/[EDTA-Na_2]$  suhe 6:1.  $Zn^{2+}$  moolide hulk retseptides oli konstantne.

Tabel 2. CdZnS esialgne retsept

Nimi	Konsentratsioon (M)	m/100 ml (g)	Kogus lahusesse (ml)	Moolide kogus 80ml lahuses
ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	0.1	2.87	6	0,0006
3CdSO <sub>4</sub> *8H <sub>2</sub> O	0.01	0.77	12	0,00012
NH <sub>3</sub> OH	13.3	-	2.4	0,03192
EDTA-Na <sub>2</sub>	0.01	0.37	12	0,00012
TU	1	7.6	12	0,012
DI H <sub>2</sub> O			35.6	0
<b>KOKKU</b>			<b>80</b>	

Sadestusprotsessi optimeerimiseks varieeriti järgnevaid parameetreid:

1.  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhte varieerimine sadestuslahuses jättes EDTA-Na<sub>2</sub> ja TU kontsentratsioonide suhte sadestuslahuses samaks;
2.  $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhte varieerimine jättes  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhte sadestuslahuses samaks;
3.  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhte varieerimine.

### 3.2.1 Sadestusprotsessi läbiviimine

Lahuse tegemisel on oluline, mis järjekorras alglahused lisatakse. Esimesena lisati purki toatemperatuuril ammoniaagi vesilahus, EDTA-Na<sub>2</sub> ja ZnSO<sub>4</sub> lahused. Neid lahuseid segati ~15 minutit toatemperatuuril. Seejärel lisati DI vesi ja CdSO<sub>4</sub> lahus ja mõõdeti lahuse pH. Viimasena lisati TU, kuna siis hakkab keemiline protsess kohe tööle. Vahetult peale TU lisamist asetati sadestuslahusesse ka klaas ja ITO-klaas alused. Sadestuslahusega purk koos objektidega asetati vesivanni 85 °C juurde 15 minutiks. Valdavalt hakkas esialgu läbipaistev sadestuslahus kollaseks muutuma 2 minutil. Peale 15 minutit võeti objektid lahusest välja, loputati DI veega ja kuivatati lämmastiku voos. Sadestuslahuse jäägid utiliseeriti spetsiaalsesse kaadmiumi jääkide konteinerisse, sadestuspurk loputati vähesega DI veega ja kallati uuesti jääkidesse. CdZnS kile sadeneb ka purgi seinetele, uue sadestuse tegemiseks on vaja see eemaldada. CdZnS lahustub kontsentreeritud HCl, peale soolhappe söövitust oli vaja purgid üle viie korra DI veega ära loputada.

## **3.3 Kasutatud analüüsimeetodid**

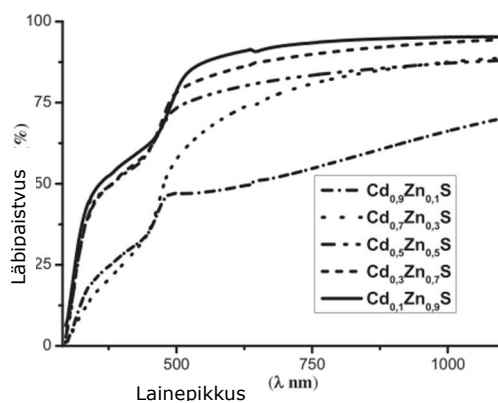
### **3.3.1 Skanneeriv elektronmikroskoopia**

Skanneeriv elektronmikroskoopi (SEM) kasutati sadestatud kilede morfoloogia uurimiseks. SEM on võimalik uurida kuni 50 nm suurusi objekte. SEM töötab põhimõttega, kus pinda pommitatakse vaakumis elektronidega ja püütakse nad uuesti kinni. Lõpptulemuseks on must-valge kontrastpilt, kus pinna kõrgemad kohad on heledamad. Antud kile uurimisel kasutati 4,00 kV ja mõõdeti nanomeetrites. [29] Uurimistöös kasutatud SEM pildid tegi TalTechi Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori vanemteaduri Dr. Valdek Mikli.

SEM-il on ka mitmed detektorid, näiteks energia-dispersiivne röntgenspektroskoop (EDX), millega on võimalik uurida kilede koostist. Kilet pommitades elektronidega vabaneb kindlate laengutega kiirgused, mis on omased elementidele ja nende elektronkihtidele. Detektor püüab need kinni ja loeb kokku. [29] EDX puhul peab teadma eelnevalt aine koostist või võimalikust koostisest. Arvuti ei suuda ise identifitseerida pinnast leiduvaid keemilisi elemente. Analüüsi raskendab veel see, et osade elementide lainepikkused kattuvad, mis mõjutab tulemusi. Koostise analüüsitud teostas TalTechi Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori vanemteaduri Dr. Valdek Mikli.

### **3.3.2 UV-VIS**

UV-Vis spektromeeter mõõdab sadestusaluse läbipaistvuse 0-100% erinevatel lainepikkustel (joonis 13). See tulemus on taust, mis pärast kile mõõtmisel eemaldatakse. Siis pannakse masinasse puhverkihiga sadestusalus ja korratakse katset.  $\text{Cd}_{x-1}\text{Zn}_x\text{S}$  kile läbipaistvus langeb järsult 500nm juures ja Zn osa suurenemisel kile läbipaistvus erinevatel lainepikkustel suureneb. [30] Optilise läbilaskvuse spektrid mõõdeti Agilent Cary5000 UV-VIS-NIR spektrofotomeetriga lainepikkuste vahemikus 300–800 nm. Sadestusalus asetatakse masinasse ja sellest lastakse läbi valgus lainepikkustega 300-800nm.



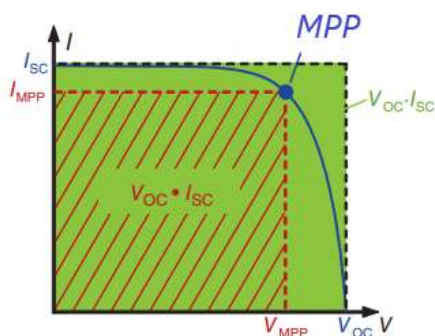
Joonis 13. Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S õhukese kile läbipaistvuse spekter. [30]

### 3.3.3 Raman spektromeetria

Raman spektromeetria korral ergastatakse pinda kindla lainepikkusega. Kiirgus põrkab pinna osakestega ja hajub. Hajunud lainepikkus püütakse kinni, mis on kindla nihkega algsest lainepikkusest. Graafikule joonistuvad piigid. Piikide asukohta ja välimuse järgi saab järeldada materjali faasikoostist, kogust ja palju teisi omadusi. [31] Uurimistöös kasutati TalTechi päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris olevat Raman spektromeeterit HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800. Kilede ergastamiseks kasutati laserit lainepikkusega 532 nm.

### 3.3.4 Voolu-pinge (IV) kõverad

Päikeseplatari kvaliteedi kontrollimiseks tuleb mõõta tema volt-ampere karakteristik ehk IV- kõver, mille mõõtmiseks kasutati bipolaarset toiteallikat Keithley 2400 ja standard tingumustel (AM1.5, 100 mW cm<sup>-2</sup>) valgustamiseks Newport Oriel Class A 91195A päikese simulaatorit. Valgustatud olekus mõõdetud IV-kõver on kujutatud Joonisel 14 sinise joonega. Sellelt on võimalik välja lugeda mitmeid tähtsaid päikeseplatari parameetreid.[11]



Joonis 14. Päikeseplatari valgustatud olekus IV-kõver.

Punkti, kus graafik lõikab pinge telge nimetatakse avatud ahela pingeks ning tähistatakse  $V_{oc}$ . Sellises olekus ei ole päikesepatarei kontaktidele ühendatud koormust ning volutugevus läbi päikesepatarei on null. Punkti, kus IV-kõver lõikab volutugevuse telge nimetatakse lühisvooluks ning tähistatakse  $I_{sc}$ . Sellisel juhul on päikesepatareile ühendatud koormus nulltakistusega ning pinge kontaktidel võrdub nulliga. Nimetatud  $V_{oc}$  ning  $I_{sc}$  punktid näitavad maksimaalse pinge ning volutugevuse, mida antud patareist on võimalik kätte saada. [11]

Päikesepatarei efektiivsus on seda suurem, mida suuremad on tema  $V_{oc}$  ning  $I_{sc}$ . Iga IV-kõvera punktile vastab genereeritud võimsus  $P = I \cdot V$ . MPP (*Maximum Power Point*) on valgustatud päikesepatarei IV-kõvera punkt, kus võimsus on maksimaalne. Sellele punktile vastab pinge  $V_{mp}$  ning volutugevus  $I_{mp}$ . Reaalsel päikesepatareil tekkivat võimsuse kadu näitavat tegurit nimetatakse täituvusastmeks ning tähistatakse  $FF$  (*Fill Factor*). Täituvusaste arvutatakse valemiga:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}$$

Päikesepatarei efektiivsus on maksimaalse genereeritava võimsuse ja peale langeva valguse võimsuse  $P_{light}$  suhe ja leitakse valemiga:

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{light}}$$

### 3.3.5 Riski- ja ohutusanalüüs

Töös kasutatakse mitmeid kemikaale, mis on ohtlikud. Ohutuse tagamiseks tehakse pea kõik etapid tõmbekappides, kantakse kitlit, kaitseprille ja kummikindaid.

Konts.  $H_2SO_4$  on väga tugev hape. Riitele sattudes söövitab ta riidesse augu. Nahale või silma sattudes tuleb ruttu loputada veega ja siis neutraliseerida ka aluselise lahusega. Kuna väävelhape on läbipaistvat tooni tuleb olla väga hoolikas loputamisega. Väävelhapet kasutatakse töös objektide pesemiseks. [32]

Konts.  $HCl$  kasutatakse purkidele sadestunud kile puhastamiseks. Kõik sadestatud kiled lahustuvad soolhappes. Soolhape on värvitu. Kasutamise ajal tekkis nähtav valge gaas, mis ärritab silmi ja hingamisteid. Puhastamine tehti tõmbekapi all ja purgid loputati vähemalt viis korda veega, et kloori jääke ei jääks. [33]

Kaadmium on toksiline metall. Pidev pika ajaline kokkupuude kaadmiumiga võib tekitada vähki või muud elundkonna mürgitust. Antud katsetustes kasutati mitte kergesti lenduvat kaadmiumi, et oht sisse hingata oli väike. Pulbri kasutamisel kasutati spaatleid ja käega seda ei katsutud. Kõik sadestuses tekkinud jäägid valati jääkide anumasse, mis viiakse edasi utiliseerimisse. [26]

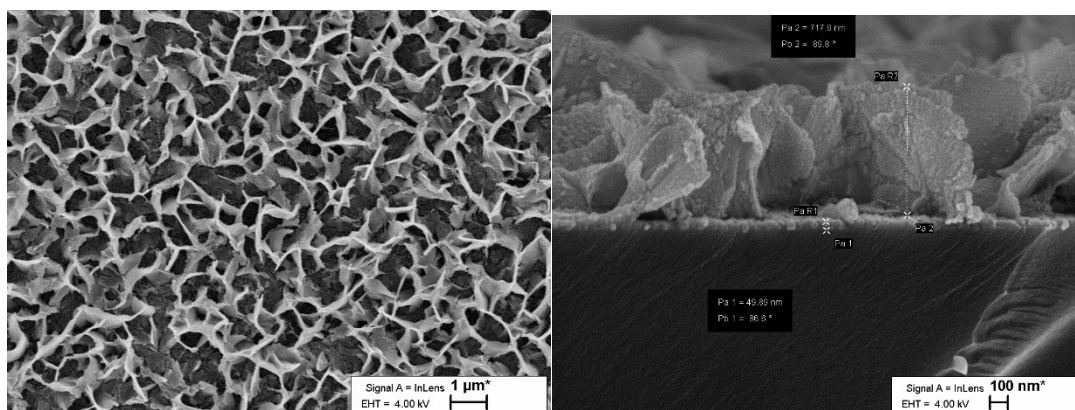
## 4 TULEMUSED JA ANALÜÜS

CdZnS kilede moodustumist keemilise vanni meetodil uuriti lähtudes  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ ,  $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhetest sadestuslahuses ja kompleksandi (EDTA-Na<sub>2</sub>) kontsentratsioonist.

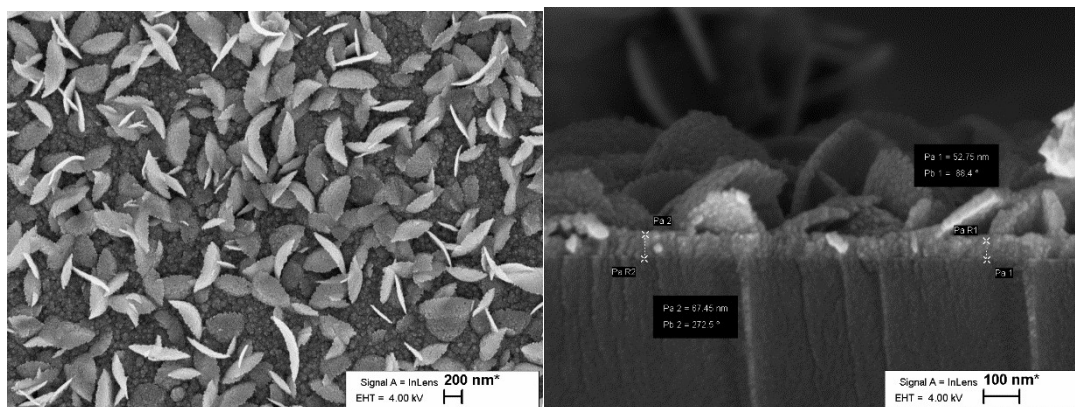
### 4.1 Kilede morfoloogia (SEM)

#### 4.1.1 $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ suhte mõju

$[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhet varieeriti sadestuslahuses 1:1 kuni 20:1. Joonisel 15 ja Joonisel 16 on toodud SEM pildid CdZnS kilede (Zn:Cd=1:1) ja (Zn:Cd=3:1) pealt vaatest ja ristlõikest.

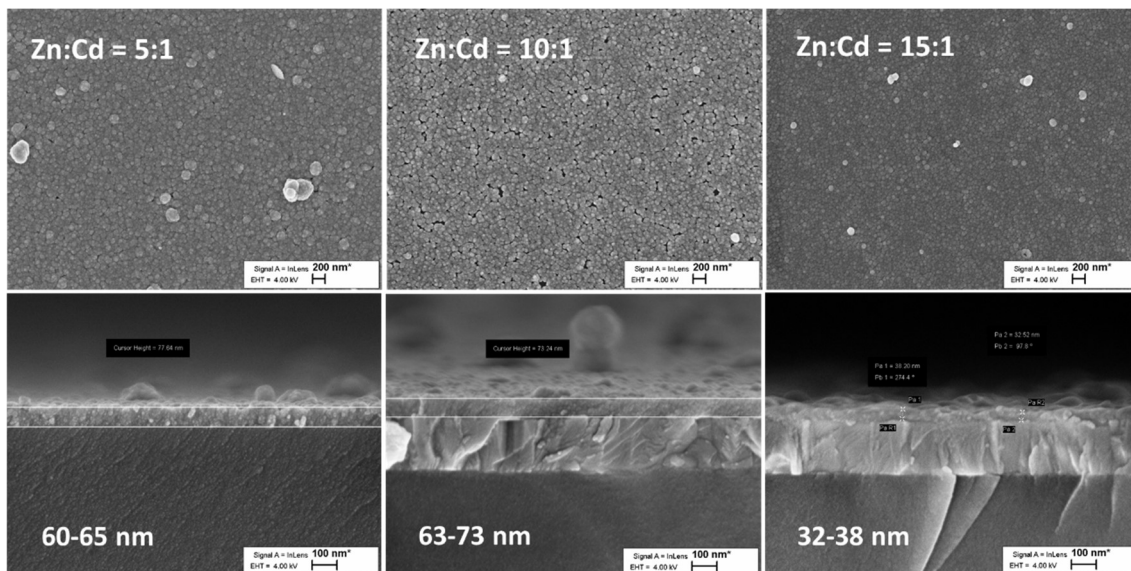


Joonis 15. Sadestuslahusest (Zn:Cd=1:1) sadestatud CdZnS kihi pealt vaade ja ristlõige.



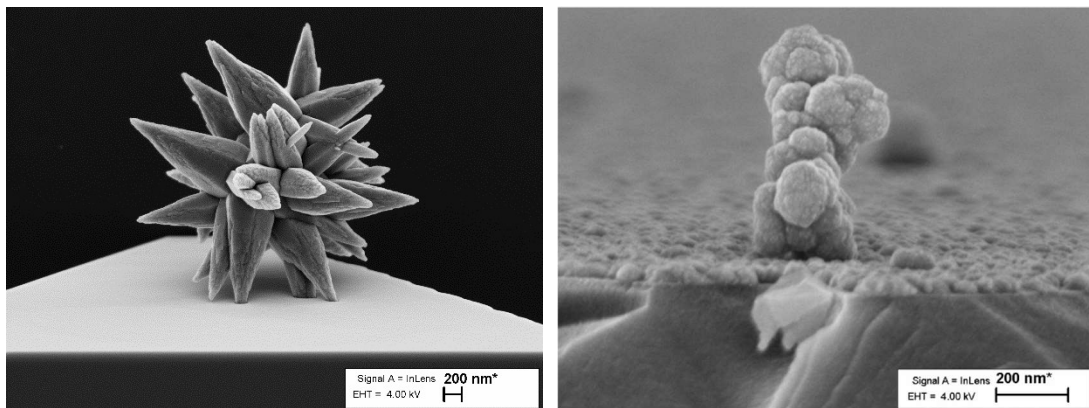
Joonis 16. Sadestuslahusest (Zn:Cd=3:1) sadestatud CdZnS kihi pealt vaade ja ristlõige.

Lahused, kus tsiingi kogus oli kõige väiksem, sadenes kile teistest lahustest erinevalt. Ristlõike piltidelt (Joonised 15 ja 16) on näha, kuidas on sadestunud kaks kihti. Üks õhem homogeenne kile aluse pinnal ja teine ruumiline kristall. On keeruline öelda, miks sellised struktuurid tekivad. On aga näha, et mida väiksemaks tsiingi kogus läks, seda tihedam oli võrgustik. Päikesepatareides ei ole sellised struktuurid kasulikud. Kile peaks olema õhuke, homogeenne ja pinna ühtlaselt katma.



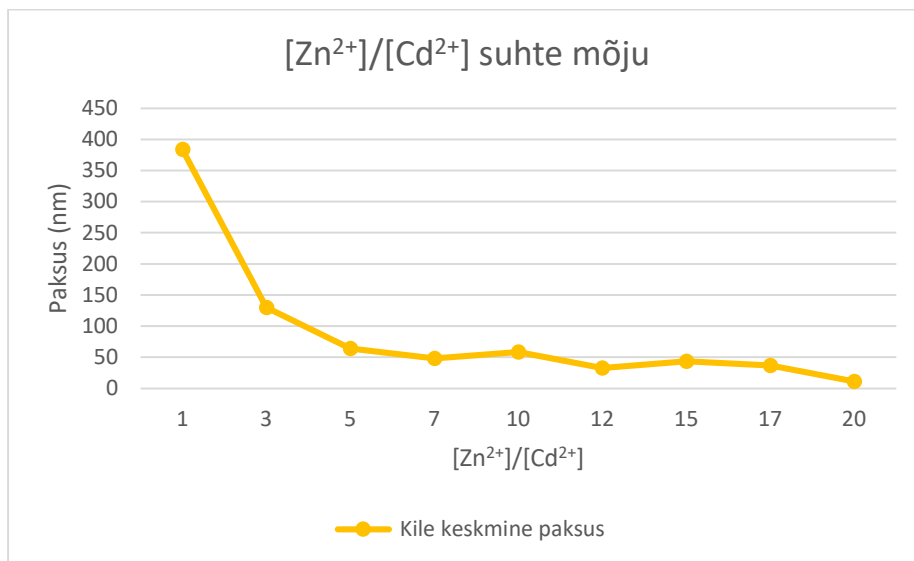
Joonis 17. SEM pildid pealt vaates ja ristlõikest CdZnS kiledest, mis on sadestatud suhtega Zn:Cd=5:1 kuni Zn:Cd=15:1.

Joonisel 17 on toodud SEM pildid CdZnS kiledest pealt vaates ja ristlõikes, mis on sadestatud suhtega Zn:Cd=5:1 kuni Zn:Cd=15:1. Zn:Cd suhetes 5:1 kuni 15:1 nägid kilede morfoloogiad sarnased välja. Pind oli enamasti ühtlaselt kaetud. Esines üksikud suuremad kolloide. Sadestuslahuse äravalamisel oli märgata, kuidas purgi põhja oli tekkinud rohkelt sadet. On võimalik, et CBD temperatuuri või sadestusaja vähendamine võib sademe hulka vähendada, kuid antud töös ei jõutud seda hüpoteesi kinnitada või ümber lükata. Zn kontsentratsiooni suurendamine sadestuslahuses vähendas kile paksust ~65 nm-ilt 32 nm-ni, kuid kilede morfoloogiat ega katvust see ei mõjutanud. See võib olla tingitud sellest, et osakeste suur hulk lahuses takistas kile sadestumist alusele. Parima morfoloogiaga, sobiva paksuse ja pideva katvusega CdZnS kile, mis sobiks ka päikesepatarei puhverkihiks, saadi sadestuslahusega, kus Zn:Cd suhe oli 15:1.



Joonis 18. Sadestatud a) ZnO kristall ja b) CdZnS kolloid.

Suurendades Zn osakaalu sadestuslahuses ( $\text{Zn}:\text{Cd}=20:1$ ) tekkisid tsinkoksiidi kristallid, millel on väga omapärane välimus ja kergesti eristatav CdZnS kristallidest, mida on näha Joonisel 18 vasakul. Lisaks sadestus ka suuremaid kolloide (Joonis 18 paremal) suhte lahuse sadestamisel. Sellised osakesed halvendavad laengute liikumist läbi puhverkihi.



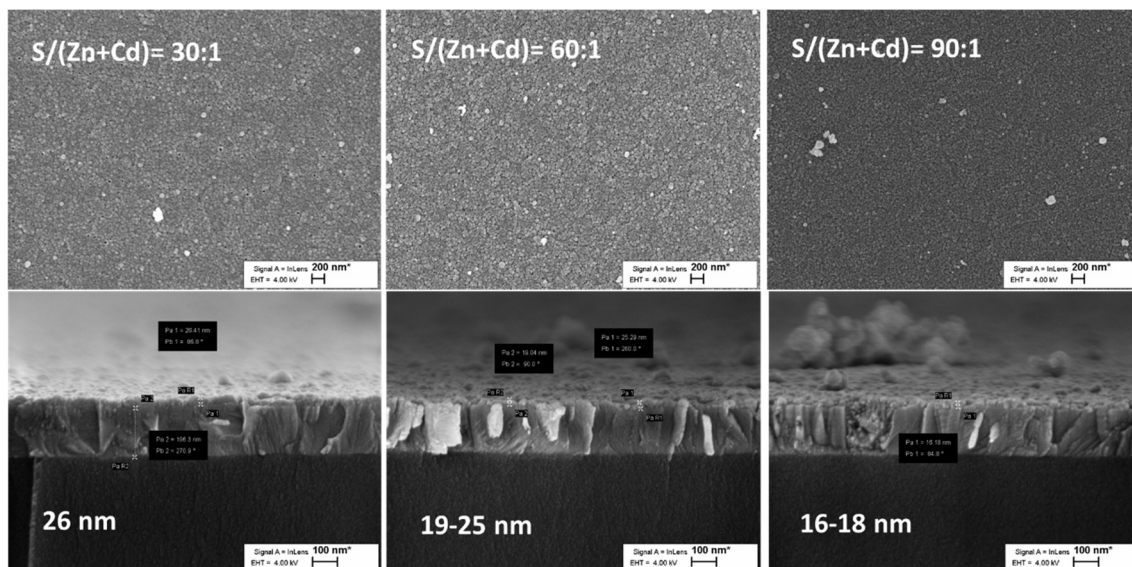
Joonis 19. CdZnS kihitide paksused sõltuvalt Zn: Cd suhtest sadestuslahuses.

Kokkuvõtteks võib öelda, et  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cd}^{2+}]$  suhte varieerimine mõjutab CdZnS kilede morfoloogiat. Lahustest, kus suhe oli 1:1 ja 3:1 saadi „liblikalise“ kahekihilise struktuuriga kihid. Zn sisalduse suurendamisel ( $\text{Zn}:\text{Cd}=5:1$  kuni  $15:1$ ) saadi homogeensed CdZnS õhukesed kiled paksusega  $\sim 40$  nm kuni  $\sim 60$  nm. Kilede paksus vähenes Zn kontsentratsiooni tõusuga sadestuslahuses (Joonis 19). Liiga suure tsingi kogusega enam CdZnS ei sadestunud. CdZnS mitte sadenemine ja kivi õhenemine on korrelatsioonis teiste admetega. [25]



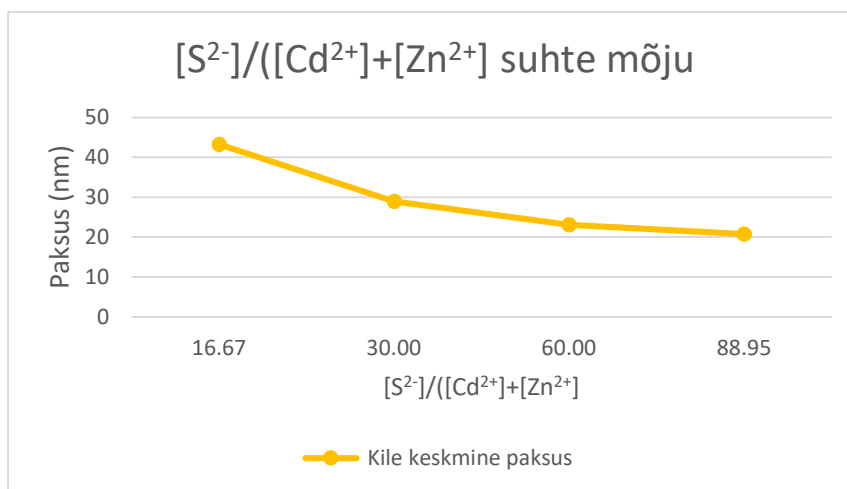
#### 4.1.2 $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$ suhte mõju

Joonisel 20 on toodud SEM pildid CdZnS kilede pealt vaadetest ja ristlõigetest, mis on sadestatud erineva  $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhtega lahustest.



Joonis 20. Väavli kontsentratsiooni varieerimisel tehtud SEM pildid.

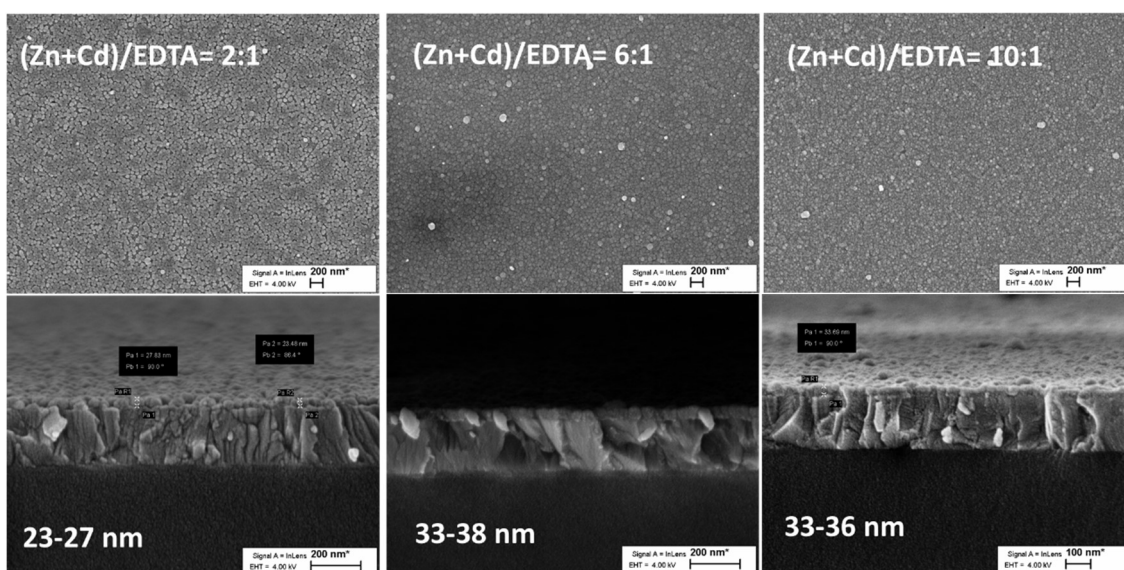
Jooniselt 20 on näha, et väavli kontsentratsiooni suurendamine sadestuslahuses, ei muutnud kilede morfoloogiat, kuid muutis kilede paksust. Väavli kontsentratsiooni suurenedes kile paksus vähenes ~43 nm-lt ( $S/(Zn+Cd)=16.7$ ) ~21 nm-le ( $S/(Zn+Cd)=90$ ) (joonis 21).



Joonis 21. CdZnS kihitide paksused sõltuvalt  $S/(Cd+Zn)$  suhtest sadestuslahuses.

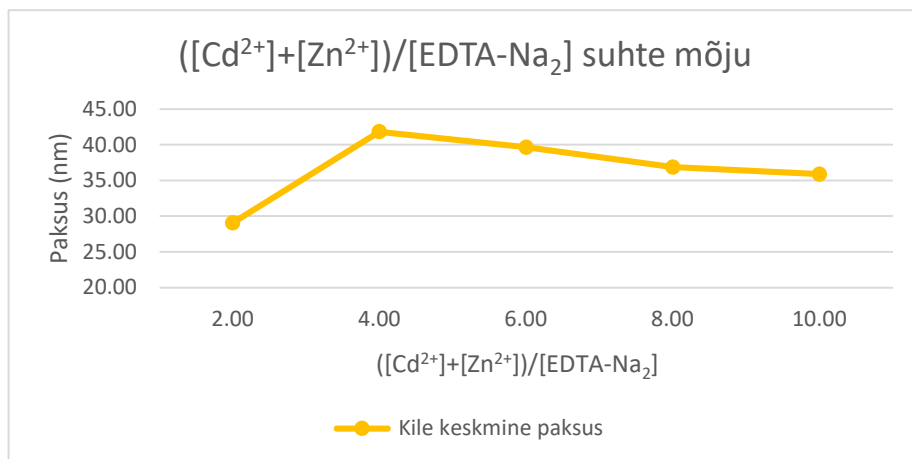
### 4.1.3 Kompleksandi EDTA-Na<sub>2</sub> kontsentratsiooni mõju

Üheks oluliseks parameetriks keemilisel sadestusel on metalliioonide ja kompleksandi kontsentratsioonide suhe. See suhe määrab sageli rohkem kui reaktiivide üldkontsentratsioonid, reaktsioonikiiruse, kuna see kontrollib vabade metalliioonide kontsentratsiooni lahuses. See võib määrata ka reaktsioonitee. Käesolevas töös varieeriti  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhet sadestuslahuses 2:1 kuni 10:1. Joonisel 22 on toodud SEM pildid erineva  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhtega sadestatud CdZnS kilede pealtvaatetest ja ristlõigetest.



Joonis 22. SEM pildid CdZnS kilede pealtvaadetest ja ristlõigetest sõltuvalt  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhtest.

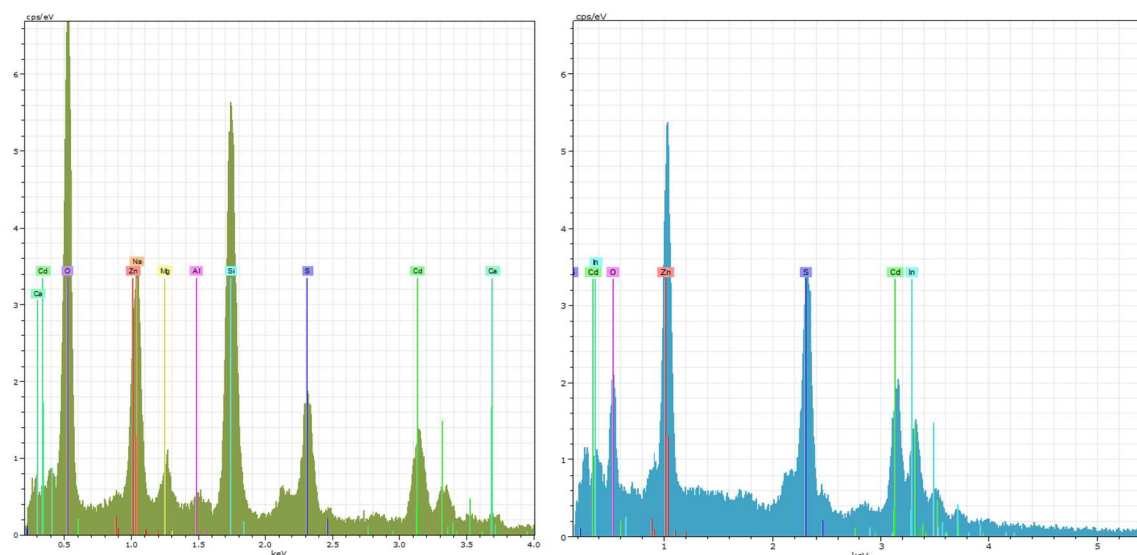
EDTA-Na<sub>2</sub> kompleksandi kontsentratsioon ei muutnud kilede morfoloogiat. Vähesel määral muutus pinnakatvus. Kilede keskmine paksust kasvas 25 nm-lt kuni 35 nm-ni suurendades  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhet sadestuslahuses 2:1-lt kuni 6:1-le. Edasine kompleksandi vähendamine ei muutnud kilede paksust märkimisväärselt (joonis 23).



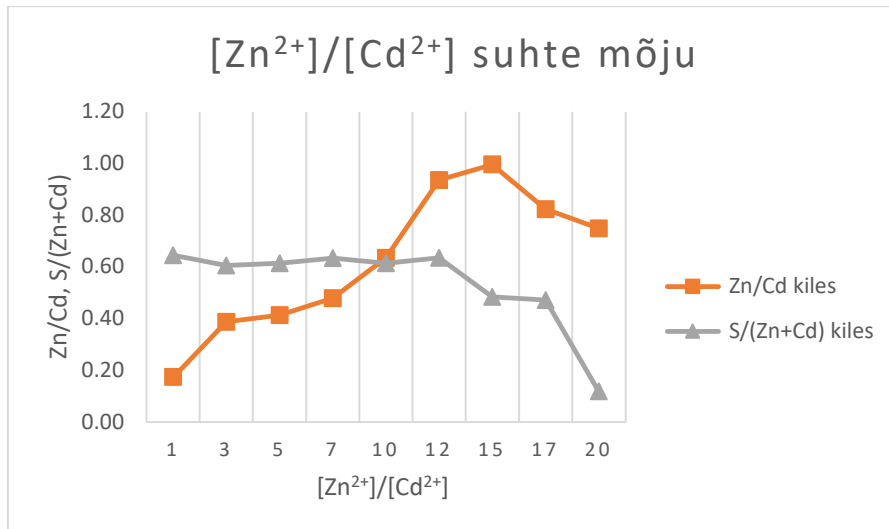
Joonis 23. CdZnS kihitide paksused sõltuvalt  $\frac{[Cd^{2+}] + [Zn^{2+}]}{[EDTA-Na_2]}$  suhtest sadestuslahuses.

## 4.2 Kilede koostis (EDX)

Käesolevas töös kasutati sadestatud kilede koostise analüüsiks EDX meetodid. Kahjuks ilmnas, et EDX tulemusi ei saa täielikult usaldada, kuna mitmed elemendid kattusid spektril. Joonisel 24 on näidatud CdZnS kilede EDX spektrid a) klaasalusel ja b) ITO-klaasil. Spektritelt on näha, et klaasalusele sadestatud kile koostise täpset määramist takistab klaasis sisalduv Na, mille asukoht spektril on sarnane Zn-ga. Sarnane probleem tekkis ka ITO-klaase kasutades. Sel juhul on Cd ja In sarnastes asukohtades ja see teeb täpse koostise analüüsi keeruliseks.

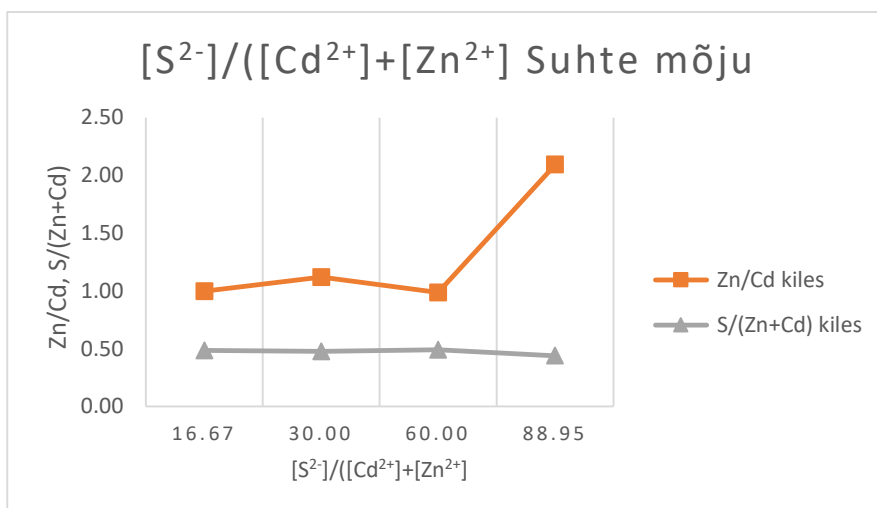


Joonis 24. EDX spekter a) CdZnS klaasalusel ja b) CdZnS ITO-klaasil.



Joonis 25.  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  ja  $[S]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhe kiles sõltuvalt  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhtest sadestuslahuses.

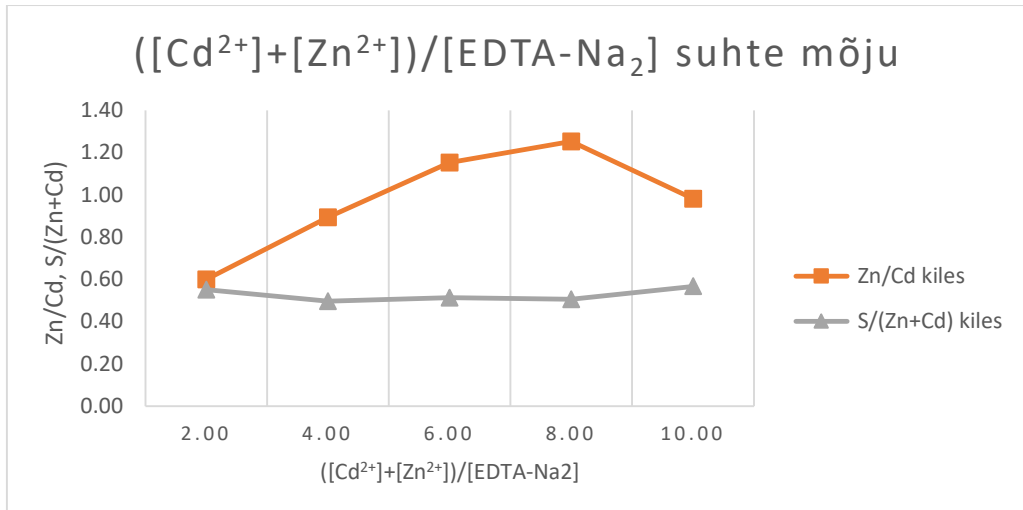
Joonisel 25 on välja toodud esimese sadestamise seeria  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhte varieerimise tulemused. Jooniselt on näha, et tsingi osa kiles pidevalt suureneb kuni  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhteni 15:1 lahuses, peale mida hakkab Zn sisaldus langema. Samal ajal püsib väevli suhe metallidesse suhteliselt stabiilselt 0,6 juures. Peale lahuse  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]=17:1$  langeb S sisaldus järsult. Arvatavasti tekkis siis rohkem oksiide. Enne katsete tegemist sooviti saada kiled, mille  $Cd_{1-x}Zn_xS$  korral  $x=\{1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0\}$ . Antud suhte varieerimine ei võimaldanud sadestada tsingi-rikkaid kilesid ehk  $x \leq 0.5$ .



Joonis 26. S sisalduse mõju CdZnS kile koostisele.

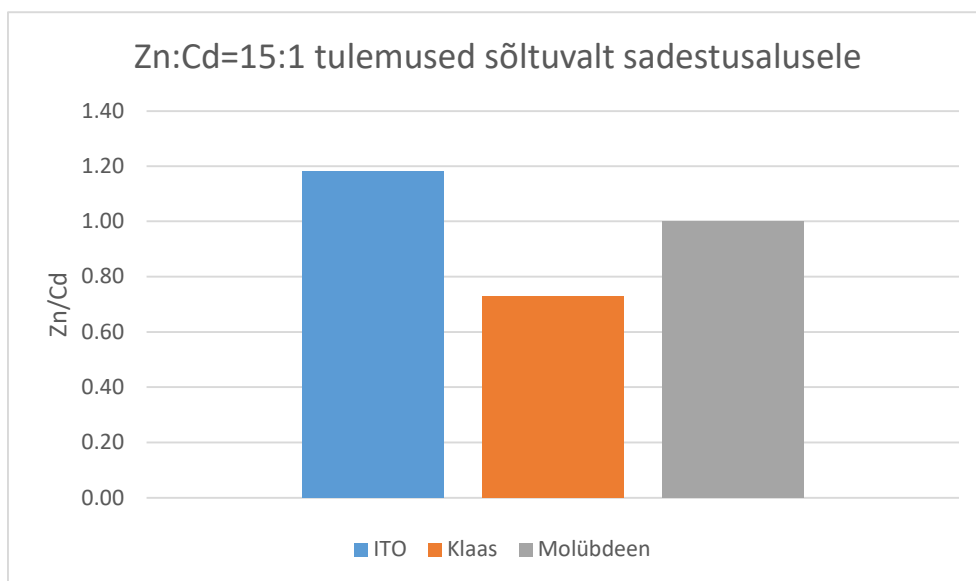
Teises sadestusseerias varieeriti  $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  suhet, jättes  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  ja  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  suhte sadestuslahuses samaks (Zn: Cd=15:1 ja EDTA-

$\text{Na}_2:(\text{Cd}+\text{Zn})=1:6$ ). Katseseeria eesmärgiks oli välja selgitada, kas väavli koguse muutmine sadestuslahuses muudab väavli kogust kiles. Saadud tulemuste põhjal võib väita, et väavli koguse muutmine lahuses ei muuda kiles väavli kogust. Tulemused näitasid, et  $\text{S}/(\text{Cd}+\text{Zn})$  suhe kiles püsisid 0,5 lähedal (joonis 26).  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  kile korral peaks suhe aga olema 1. See tähendab, et kile koosneb  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{S},\text{O})$  faasist. Joonisel 26 on näha, et suurima S sisalduse kasutamisel lahuses, kasvas Zn/Cd suhte üle 2. Keskmine kilede paksus suhte  $\text{S}/(\text{Cd}+\text{Zn})=16,67$  puhul oli 44 nm, kuid suhte  $\text{S}/(\text{Cd}+\text{Zn})=89,95$  juures vähenes kile keskmine paksus 20 nm-ni.



Joonis 27. Kompleksandi EDTA- $\text{Na}_2$  kontsentratsiooni mõju CdZnS koostisele.

Kolmandas sadestamise seerias varieeriti  $([\text{Cd}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}]) / [\text{EDTA-Na}_2]$  suhet. Tsingi kogus hakkas jälle tõusma kuni suhteni  $\text{EDTA}:(\text{Cd}+\text{Zn})=1:8$  ja siis jälle langeb.



Joonis 28. Koostise erinevus sõltuvalt sadestusalusest.

Joonisel 28 on toodud 3 erinevale alusele sama sadestuslahuse koostisega sadestatud kilede koostised, mis on määratud EDX analüüsil. Et vähendada sadestusalusest tulenevaid ebamäärasusi kilede koostise määramisel, kasutati võrdlusobjektina Molübdeeni plaati. Sellele sadestati kile sadestuslahusest, kus Zn: Cd=15:1, et võrrelda kiles oleva Zn ja Cd sisalduse tulemuste täpsust. ITO puhul on indiumi ja kaadmiumi spektrid lähedal ja selle tulemusel võib koostise analüüs anda väiksema kaadmiumi sisalduse. Sarnane olukord on klaasi puhul, mis sisaldab naatriumi, mille spekter ühtib tsingiga. EDX ise ei tuvasta keemilisi elemente ja need tuleb käsitsi märkida. Kui antud juhul indiumi või naatriumi mitte märkida, siis masin loeks nende spektrid kaadmiumi ja tsingi alla. See annaks aga jällegi vale tulemuse. Molübdeeni peale sadestatud kile koostise analüüsi tulemus on lähedane klaasi ja ITO vahelisele keskmisele. Seega kasutades graafikutel ITO ja klaasi keskmist peaks andma ettekujutuse, mis realselt tulemus võiks olla.

### 4.3 Kilede optilised omadused (UV-VIS)

Optilise keelutsoonilaiuse leidmiseks tuleb esiteks leida neeldumiskoeffitsient  $\alpha$ . Selleks kasutatakse valemit:

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

kus  $\alpha$  – neeldumiskoeffitsient.

$T$  – kile läbilaskvus konkreetset lainepikkusel (%).

$t$  – kile paksus (nm).

Kile paksus on leitud selles töös SEM piltidelt.

Keelutsoonilaius ja  $\alpha$  on seotud järgmise sõltuvusega:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

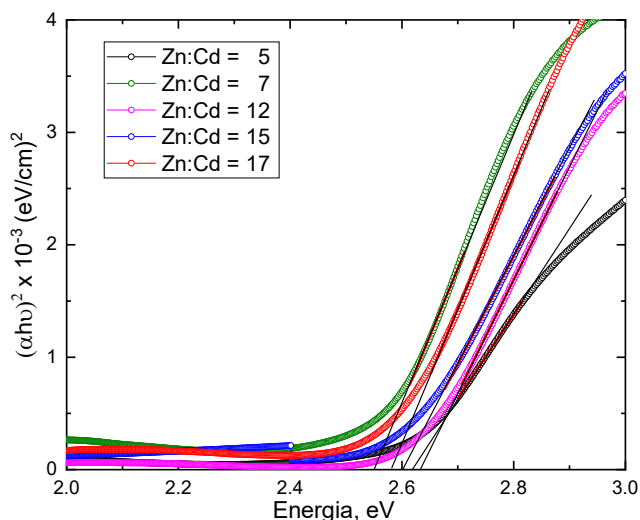
kus  $\alpha$  – absorptsiooni koeffitsient

$E_g$  – keelutsooni laius

$h\nu$  – footoni energia, eV

$A$  – konstant

$E_g$  leiti  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  graafiku lineaarse osa lõikepunktist abtsissteljega (joonis 29). Käesolevas töös mõõdetud objektide keelutsoonid varieerusid 2,55 – 2,63 eV (Tabel 3), mis on kirjanduses esinevate CdZnS kilede andmetega korrelatsioonis [30].



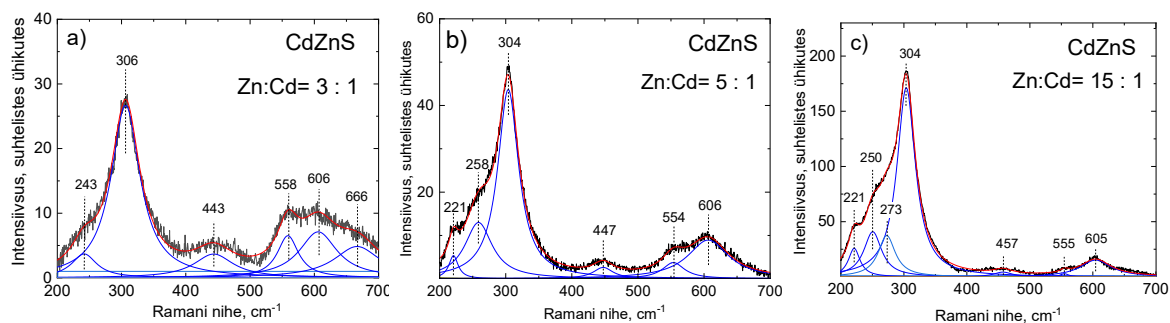
Joonis 29. Tauc'i graafik kilede optilise keelutsooni määramiseks.

Tabel 3. Sadestatud CdZnS kilede optilised keelutsoonid

Zn/Cd lahuses	Zn/Cd kiles	Kile paksus, nm	E <sub>g</sub> , eV
5	0,41	64	2,62
7	0,48	48	2,55
12	0,94	33	2,63
15	1,01	38	2,6
17	0,82	37	2,58

## 4.4 Kilede faasikoostise analüüs (Raman)

Raman spektroskoopiat kasutati CdZnS kilede faasikoostise analüüsiks. Joonisel 30 on toodud Raman spektrid CdZnS kiledele, mis on sadestatud erineva  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhtega lahustest.

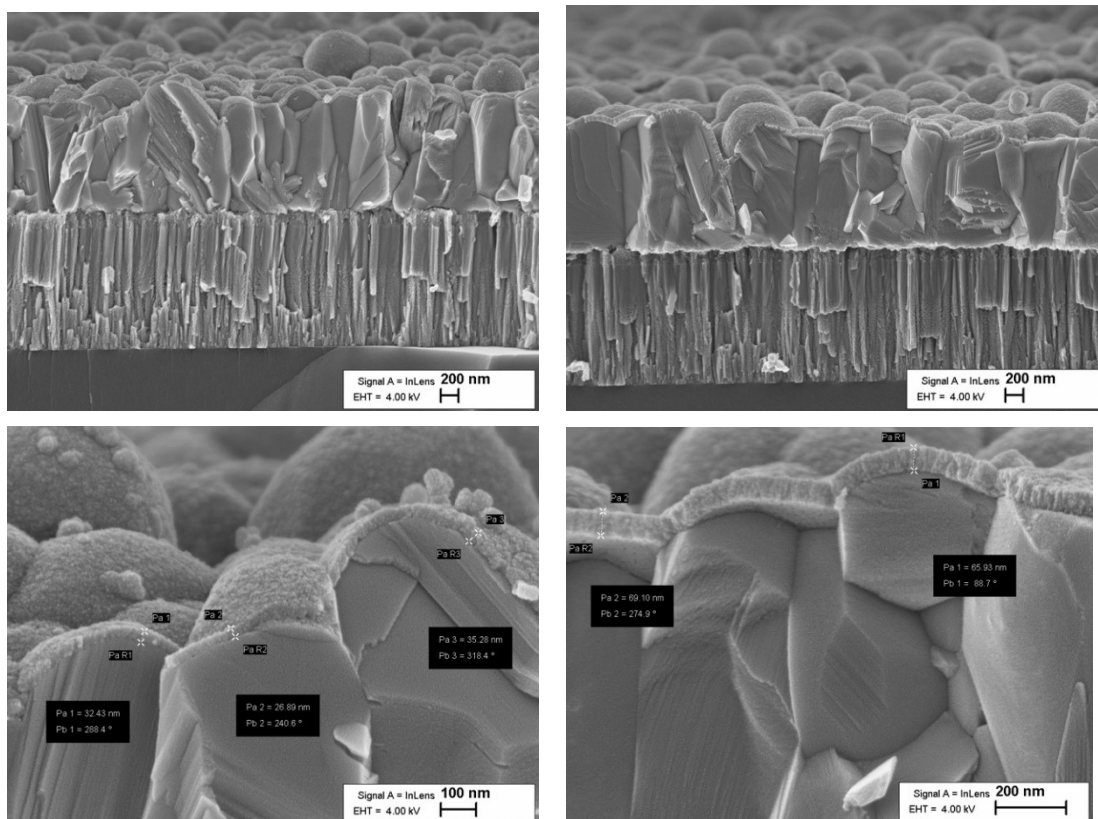


Joonis 30. CdZnS kilede Ramani spektrid sadestatud lahusest a) Zn:Cd=3:1; b) Zn:Cd=5:1 ja c) Zn:Cd= 15:1.

Kõikide kilede Raman spektritel on kõige intensiivsem piik 304- 306  $\text{cm}^{-1}$  juures, mis on omistatud CdZnS esimest (1LO) järku piki suunalisele optilisele foononmoodile ja 606  $\text{cm}^{-1}$  juures on teist järku (2LO) kordus piik. [34] Võrreldes puhta CdS, on mõlemad piigid nihkunud veidi, mille iseloomulikud Ramani piigid asuvad ka  $\sim 300$  ja  $600 \text{ cm}^{-1}$  juures. [34] LO foononmoodide sinise nihke põhjuseks võib olla kristallvõre korrastamatus või struktuursed fluktuatsioonid. [35] Väiksema Zn sisaldusega lahustest sadestatud CdZnS kilede Raman spektritel on näha lisa piike 443-447  $\text{cm}^{-1}$  ja 554-558  $\text{cm}^{-1}$  juures, mis võib omistada ZnO faasile. [36] Zn sisalduse suurendamisega sadestuslahuses vähenes märgatavalt ZnO iseloomulike Raman piikide intensiivsus, mis viitab sellele, et kiles on vähenenud ZnO faasi sisaldus. Ramani piigid 220 ja 250  $\text{cm}^{-1}$  juures võib omistada ZnS faasile [37].

## 4.5 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ õhukesekilelise päikesepatarei põhikarakteristikud

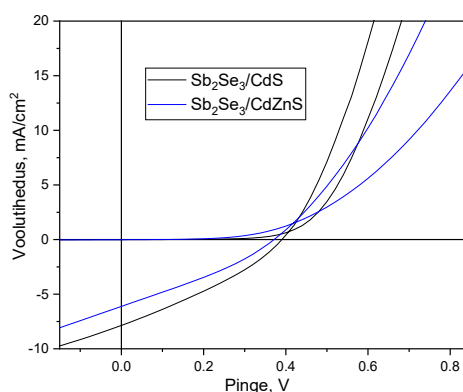
Joonisel 31 on toodud SEM pildid  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  õhukesekilelise päikesepatarei ristlõigetest, kus on kasutatud CdZnS puhverkihti a) 50 000x suurendus, b) 200 000x suurendus ja CdS puhverkihti c) 50 000x suurendus, d) 200 000x suurendus.



Joonis 31. SEM pildid  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  õhukesekilelise päikesepatarei ristlõigetest, kus on kasutatud CdZnS puhverkihti.



$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  absorbermaterjal valmistati magnetronpihustuse meetodil. Tagumiseks kontaktmaterjaliks kasutati samuti magnetronpihustusel sadestatud Molübdeeni. Aknakihiina kasutati magnetronpihustusel sadestatud  $i\text{-ZnO/ZnO:Al}$ . Sarnase struktuuriga päikesepatareiga  $\text{Mo/Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS/ITO/Ag}$  on tänaseks saavutatud kasutegur 6,06 % [38].



Joonis 32.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  õhukesekileliste päikesepatareide voolu-pinge kõverad kahe erineva puhverkihiga.

Joonisel 32 on toodud kahe erineva puhverkihiga saadud parimate kasuteguritega  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  õhukesekileliste päikesepatareide IV kõverad. CdS puhverkihiga päikesepatarei väljundparameetrid olid järgmised:  $V_{oc} = 390$  mV,  $j_{sc} = 7,86$  mA/cm<sup>2</sup> ja FF = 31,4%, mis andsid parimaks kasuteguriks 0,96%. CdZnS puhverkihiga päikesepatarei parimad väljundparameetrid olid:  $V_{oc} = 371$  mV,  $j_{sc} = 6,12$  mA/cm<sup>2</sup> ja FF = 30,6%, mis andsid kokku kasuteguriks 0,69 %.

## KOKKUVÕTE

Kokkuvõtteks võib öelda, et  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhte varieerimine mõjutab CdZnS kilede morfoloogiat. Lahustest, kus suhe oli 1:1 ja 3:1 saadi „liblikalise“ kahekihilise struktuuriga kihid. Zn sisalduse suurendamisel (Zn: Cd=5:1 kuni 15:1) saadi homogeensed CdZnS õhukesed kiled, mille paksused vähenesid ~60 nm kuni ~40 nm Zn kontsentratsiooni tõusuga sadestuslahuses. Liiga suure tsiingi kogusega (Zn: Cd=20:1) enam CdZnS ei sadestunud. EDTA-Na<sub>2</sub> või väävli suhte varieerimine kilele oluliselt mõju ei avaldanud. Kilede morfoloogia oli sama, esines väike erinevus katvuses ja kontsentratsioonide kasvades sadestusid õhemad kiled. Kiles leidis tugevalt CdZnS, kuid leidis ka ZnS ja ZnO kristalle. EDX analüüsiga määrati, et väävli suhe metallidesse kiledes oli 0,5-0,6 juures. Ideaalis peaks see aga olema 1, mis näitab, et ei sadestunud ainult puhast CdZnS vaid ka näiteks  $(Cd_{1-x}Zn_x)(S, OH)$ . CdZnS kile optilised omadused ei erinevad suurelt CdS omast. Kui puhta CdS keelutsooni laius on ligikaudu 2,40 eV siis sadestatud CdZnS kiledel mõõdeti see 2,55 – 2,63 eV. Kuna CBD ei ole kõige kontrollitavam sadestusmeetod, tuleks kilede sadestusi ja mõõtmisi korrata. Kõiki kilesid ei analüüsitud Ramani ja UV-VIS-iga, mida tuleks tööga edasi minnes lahendada. Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> absorbermaterjalile sadestati sama suhtega CdZnS kilet ainult kaks korda. Päikesepatarei efektiivsus oli madal ja tuleks välja selgitada, et kas teise  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  suhtega kile annaks paremaid tulemusi. Lisaks on veel palju lahuse ja sadestuse parameetreid, mida saab veel korrigeerida.

Käesolevas töös välja töötatud CdZnS sadestusretseptiga on võimalik sadestada homogeenset, sobiva paksusega kilesid, aga Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> päikesepatarei struktuuris puhverkihina see oluliselt efektiivsust ei parandanud võrreldes CdS puhverkihiga. Positiivse tulemusena võib välja tuua, et CdZnS kilede kasutamisel Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> päikesepatarei struktuuris olid tulemused lähedased CdS puhverkihile. See tähendab, et kuigi CdZnS puhverkihi kasutamisel päikesepatarei efektiivsus ei paranenud, siis väljatöötatud puhverkiht on vähem toksiline. Retsepti sadestamisel ei esinenud probleeme, kõik katsed tulid välja.

## SUMMARY

The aim of this bachelor's thesis was to study the CdZnS thin film deposition by chemical bath deposition method (CBD). Results showed that CdZnS thin films were successfully deposited by varying the different deposition parameters like the ratio of  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ ,  $[S^{2-}]/([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])$  and  $([Cd^{2+}]+[Zn^{2+}])/[EDTA-Na_2]$  in deposition solution. Scanning electron microscopy study showed that varying the ratio of  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  affects the morphology of CdZnS thin films. From the Zn:Cd = 1:1 and 3:1 solutions, the layers with a "butterfly" double-layered structures were obtained. As the Zn content was increased (Zn:Cd = 5:1 to 15:1), homogeneous CdZnS thin films were obtained. The film thickness decreased from of  $\sim 60$  nm to  $\sim 40$  nm with increasing Zn concentration in the deposition solution. Very high concentration of zinc (Zn:Cd = 20:1), no more CdZnS deposited. Variation of the ratio of EDTA- $Na_2$  or sulphur to the metals had no significant effect on the film. The morphology of the films was the same, there was a slight difference in coverage and thinner films deposited with increasing concentrations. CdZnS was strongly present in the film, but ZnS and ZnO crystals were also noted. According to EDX, the ratio of sulphur to the metals was around  $\sim 0.5$  to  $\sim 0.6$  in all deposited films. Ideally, however, it should be at 1, which indicated that not only pure CdZnS, but also, for example,  $(Cd_{x-1}Zn_x)(S, OH)$  was deposited. According to UV-Vis analysis, the optical properties of the CdZnS film did not differ much from those of CdS. While the band gap energy of the pure CdS is approximately 2.40 eV, it was measured to be 2.55 - 2.63 eV for the deposited CdZnS films.

As CBD is not the most controlled deposition method, the film deposition and measurements should be repeated. Not all films were characterised by Raman and UV-VIS, which should be resolved. Due to limited time, the CdZnS thin films as buffer layers for  $Sb_2Se_3$  solar cells were precipitated only twice. Therefore, it needs future experiments to improve the efficiency of the solar cells. For example, it should be determined whether a film with other ratio of  $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$  would give better results. In addition, there are many deposition parameters that can be adjusted in the future. With the CdZnS thin film deposition parameters developed in this thesis, it is possible to deposit a homogeneous film with suitable thickness, but this did not significantly improve the efficiency of  $Sb_2Se_3$  solar cell compared to the CdS buffer layer. However, the results of using CdZnS buffer layer in the structure of  $Sb_2Se_3$  solar cell were close to the results gained with CdS buffer layer. This means that although the use of CdZnS buffer layer did not improve efficiency of the solar cell, the developed buffer layer is less toxic. There were no problems with deposition with this recipe, all experiments were successful.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] IEA, „Key World Energy Statistics 2021,“ Paris, 2021.
- [2] C. P. Team, „How Well-off is China’s Middle Class,“ China Power, 30 september 2012. [Võrgumaterjal]. Available: <https://chinapower.csis.org/china-middle-class/>. [Kasutatud 27 aprill 2022].
- [3] Space, NASA's Goddard Institute for, „Global Temperature,“ NASA/GISS, [Võrgumaterjal]. Available: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>. [Kasutatud 27 aprill 2022].
- [4] T. w. Bank, „Population, total - China,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.TOTL?locations=CN>. [Kasutatud 27 Aprill 2022].
- [5] E. Statistika, „Taastuenergiast elektri tootmine kasvab jõudsalt,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.stat.ee/et/uudised/taastuenergiast-elektri-tootmine-kasvab-joudsalt>. [Kasutatud 7 Aprill 2022].
- [6] „Asi on paremas tulevikus!,“ A.Le Coq, [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.alecoq.ee/rohepoore/>. [Kasutatud 7 Aprill 2022].
- [7] D. S. Philipps, „PHOTOVOLTAICS REPORT,“ Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, 2022.
- [8] M. A. Green, E. D. Dunlop ja J. Hohl-Ebinger, „Solar cell efficiency tables (Version 58),“ Prog Photovolt Res Appl, kd. 29, pp. 657-667, 2021.
- [9] M. Nakamura ja K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato and H, „Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%,“ IEEE Journal of Photovoltaics, kd. 9, nr 6, pp. 1863-1867, 2019.
- [10] G. Conibeer, „Third-generation photovoltaics,“ Materialstoday, pp. 42-50, November 2007.
- [11] K. Mertens, Photovoltaics, Wiley, 2014.
- [12] M. Reemann, Energia, Maurus, 2015.
- [13] WINAICO Deutschland GmbH, [Võrgumaterjal]. Available: [https://www.abckliima.ee/data/Intranet/TOOTED/WINAICO/Failid/2021/WINAICO\\_Reklaamleht\\_WST-MGL\\_EU\\_2021\\_ENG.pdf](https://www.abckliima.ee/data/Intranet/TOOTED/WINAICO/Failid/2021/WINAICO_Reklaamleht_WST-MGL_EU_2021_ENG.pdf). [Kasutatud 14 märts 2022].
- [14] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, „Silicon,“ 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.britannica.com/science/silicon>. [Kasutatud 14 märts 2022].
- [15] H. Voolaid ja K. Tarkpea, Elektromagnetism, Maurus, 2019.
- [16] H. Käämbre, Aatom, molekul, kristall, koolibri, 1998.
- [17] D. Halliday, R. Resnick ja J. Walker, Fundamentals of Physics, Wiley, 2007, pp. 1150-1161.
- [18] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D.-J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E. H. Sargent ja J. Tang, „Thin-film Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries,“ Nature Photonics, kd. 9, pp. 409-415, 2015.
- [19] S. Messina, M. T. Nair ja P. K. Nair, „Antimony Selenide Absorber Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells,“ Journal of The Electrochemical Society, kd. 156, nr 5, 2009.
- [20] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu ja Z. Tang, „Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency,“ Nature Communications, kd. 9, nr 2179, 2018.

- [21] G. Li, Z. Li, X. Liang, C. Guo, K. Shen ja Y. Mai, „Improvement in Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Solar Cell Efficiency through Band,” ACS Appl. Mater. Interfaces, pp. 828-834, 2019.
- [22] Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R. E. I. Schropp ja Y. Mai, „9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells,” Nature Communications, kd. 125, nr 10, 2019.
- [23] G. Hodes, CHEMICAL SOLUTION, New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [24] B. S. Tosun, C. Pettit, S. A. Campbell ja S. Eray, „Structure and Composition of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Films Synthesized through,” Applied materials and interfaces, pp. 3676-3684, 2012.
- [25] F. Munna, V. Selvanathan, K. Sobayel, G. Muhammad, N. Asim, M. Aktharuzzaman, K. Sopian ja N. Amin, „Diluted chemical bath deposition of CdZnS as prospective buffer layer in,” Ceramics International, kd. 47, pp. 11003-11009, 2021.
- [26] M. R. Rahimzadeh, M. R. Rahimzadeh, S. Kazemi ja A.-a. Moghadamnia, „Cadmium toxicity and treatment: An update,” Caspian J Intern Med, kd. 8, nr 3, pp. 135-145, 2017.
- [27] K. M. McPeak, Chemical Bath Deposition of Semiconductor Thin Films & Nanostructures in Novel, 2010.
- [28] A. Penezko, M. Kauk-Kuusik, O. Volobujeva ja M. Grossberg, „Properties of Cu-Sb-Se thin films deposited by magnetron co-sputtering for solar cell applications,” Thin Solid Films, kd. 740, 2021.
- [29] S. Swapp, „Scanning Electron Microscopy (SEM),” 26. mai 2017. [Vörgumaterjal]. Available: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html). [Kasutatud 27 märts 2022].
- [30] R. Zellagui, H. Dehdouh, M. Adnane, M. S. Akhtar ja M. Saeed, „Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S thin films deposited by Chemical Bath Deposition (CBD),” Optik, kd. 207, nr April, 2020.
- [31] D. J. Gardiner, „Introduction to Raman Scattering,” Practical Raman Spectroscopy, Berlin, Springer, 1989.
- [32] Teck, „Sulphuric acid safety data sheet,” 22. mai 2015. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.teck.com/media/Products-Sulphuric-Acid-SDS-2015.pdf>. [Kasutatud 12 mai 2022].
- [33] „PubChem Compound Summary for CID 313, Hydrochloric acid,” National Center for Biotechnology Information, [Vörgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrochloric-acid>. [Kasutatud 16 mai 2022].
- [34] S. Zhang ja J. Yang, „Multi-photon Raman scattering and yellow-green-light emission from feather-like Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S nanostructures,” Applied Physics A, kd. 125, p. 454, 2019.
- [35] J.R.Jayaramaiah, R.Shamanth, V.Jayanth ja K.S.Shamala, „Optical investigation on zinc doped cadmium sulphide nanocrystalline thin films,” Current Applied Physics, kd. 16, nr 7, pp. 799-804, 2016.
- [36] V. Russo, M. Ghidelli, P. Gondoni, C. S. Casari ja A. L. Bassi, „Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide,” Journal of Applied Physics, kd. 115, 2014.
- [37] W. G. Nilsen, „Raman Spectrum of Cubic ZnS,” Phys. Rev., kd. 182, nr 3, pp. 838-850, 1969.
- [38] R. Tanga, Z.-H. Zhengab, Z.-H. Sua, X.-J. Li, Y.-D. Wei, X.-H. Zhang, Y.-Q. Fu, J.-T. Luo, P. Fan ja G.-X. Liang, „Highly efficient and stable planar heterojunction solar cell based on sputtered and post-selenized Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film,” Nano Energy, p. 64, 2019.

- [39] „Taskutark,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.taskutark.ee/harjuta/pn-siire/>. [Kasutatud 25 aprill 2022].
- [40] M. Grossberg, „KYP0120 Päikeseelementide tehnoloogiad ja rakendused,” 7 september 2021. [Võrgumaterjal]. [Kasutatud 19 Mai 2022].
- [41] C. Helbig, A. M. Bradshaw, C. Kolotzek, A. Thorenz ja A. Tuma, „Supply risks associated with CdTe and CIGS thin-film photovoltaics,” *Applied Energy*, kd. 178, nr September, pp. 422-433, 2016.
- [42] D. Halliday, R. Resnick ja J. Walker, „Elektrijuhtivus tahkistes,” Füüsika põhikursus, Tallinn, Printon, 2007, p. peatükk 41.
- [43] M. Nicolas-Marín, F. Ayala-Mato, O. Vigil-Galan ja M. Courel, „Simulation analysis of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Sb<sub>2</sub>(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>3</sub> solar cells with,” *Solar Energy* 224, pp. 245-252, August 2021.