

KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND
MATERJALITEADUSE INSTITUUT
TEADUS- JA ARENDUSTEGEVUSE AASTAARUANNE 2012

1. Instituudi struktuur

Materjaliteaduse instituut, Department of Materials Science
Instituudi direktor Enn Mellikov

- Füüsikalise keemia õppetool, Chair of Physical Chemistry, Andres Öpik
- Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetool, Chair of Semiconductor Materials Technology, Enn Mellikov
- Keemiliste kiletehnoloogiate teaduslaboratoorium, Laboratory of Thin Film Chemical Technologies, Malle Krunks

2. Instituudi teadus- ja arendustegevuse (edaspidi T&A) iseloomustus

(NB! punktid 2.1- 2.6 täidab struktuuriüksus)

Teadus-ja arendustegevus instituudis oli suunatud erinevate energeetika materjalide erinevates tehnoloogilistes protsessides moodustumise ja nende omaduste kujunemise seaduspärasuste uurimine .

2.1 struktuuriüksuse koosseisu kuuluvate uurimisgruppide

2.1.1 teadustöö kirjeldus (inglise keeles);

Development and study of CZTS monograin powders

Development of multifunctional thin films and nanostructured layers by chemical solution methods

Development and study of CZTS and SnS thin film solar cells by vacuum route and electrochemical deposition

Development of molecularly imprinted polymers as specific recognition materials for analytical sensors;

Development of photoabsorbers and hybrid structures for solar cell applications.

2.1.2 aruandeaastal saadud tähtsamad teadustulemused (inglise keeles).

Development of a method for deposition of hierarchical ZnO nanostructures by chemical spray, Ascertainment of nucleation and growth mechanisms of ZnO nanorods in chemical spray process, Role of chlorine doping and post deposition treatments on properties of CdS films produced by chemical bath deposition method for use in CdS/CdTe solar cells

Determination of regularities of formation of singlephase CZTS monograin powders and thin films. Determination of thermal stability of different CZTS materials and solar cells on their base. Determination of mechanism of formation CZTS thin films in selenization of vacuum and electrochemical deposited precursor films

A new strategy for preparation of surface imprinted polymers (SIP) for immunoglobuline (IgG) specific recognition was elaborated.

Highly photosensitive chalcopyrite n-CISe films with overall CuIn5Se8 composition were prepared by using PVD technique.

Conductive polymer back contact layers have been successfully applied to prepare complete hybrid glass/TCO/CdS/CdTe/bc solar cell structures

2.2 Uurimisgrupi kuni 5 olulisemat publikatsiooni läinud aastal.

T. Dedova, I. Oja Acik, M. Krunks, V. Mikli, O. Volobujeva, A. Mere, Effect of substrate morphology on the nucleation and growth of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis, **Thin Solid Films**, 520 (2012) 4650-4653

T. Potlog, N. Spalatu, N. Maticiuc, J. Hiie, V. Valdna, V. Mikli, A. Mere, Structural reproducibility of CdTe thin films deposited on different substrates by close space sublimation method. **Physica Status Solidi A**, 209 (2012) 272-276

Grossberg, M.; Krustok, J.; Raudoja, J.; Raadik, T. (2012). The role of structural properties on deep defect states in Cu₂ZnSnS₄ studied by photoluminescence spectroscopy. **Applied Physics Letters**, 101(102102), 102102-1 - 102102-2

O. Volobujeva, S. Bereznev, J. Raudoja, K. Otto, M. Pilvet, E. Mellikov, Synthesis and characterisation of Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared via a vacuum evaporation-based route, **TSF**, In Press, Available online 7 January 2013

M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, K. Muska, M. Pilvet, J. Raudoja, K. Timmo, T. Varema, M. Grossberg, E. Mellikov, O. Volobujeva, Post-growth annealing effect on the performance of Cu₂ZnSnSe₄ monograin layer solar cells, **Thin Solid Films**, In Press, Available online 6 December 2012

Zhang, X.; Tretjakov, A.; Hovestaedt, M.; Sun, G.; Syritski, V.; Reut, J.; Volkmer, R.; Hinrichs, K.; Rappich, J., Electrochemical functionalization of gold and silicon surfaces by a maleimide group as a biosensor for immunological application, *Acta Biomaterialia*, 9 (2013), 5838-5844.

2.3 Loetelu struktuuriüksuse töötajate rahvusvahelistest tunnustustest.

Enn Mellikov Eesti Vabariigi esindaja EL koostöövõrgus MEERA

Olga Volobujeva Eesti Vabariigi poolne teadusekspert EL koostöövõrgus MEERA

Maarja Grossberg Eesti Vabariigi esindaja EL koostöövõrgus EERA-PV

2.4 Loetelu struktuuriüksuse töötajatest, kes on välisakadeemiate või muude oluliste T&A-ga seotud välisorganisatsioonide liikmed.

Enn Mellikov EL koostöövõrgu MEERA juhtkomitee liige

Olga Volobujeva EL koostöövõrgu MEERA teaduskomitee liige

Enn Mellikov Crystalsol GmbH juhtkomitee liige

2.4 Aruandeaasta tähtsamad T&A finantseerimise allikad.

T033 Kaasaegsed funktsionaalsed materjalid ja seadised molekulaarselt jäljendatud polümeeride ja orgaaniliste/anorgaaniliste hübriidsete struktuuride baasil

T092, Õhukesekilelised ja nanostruktuursed materjalid keemilistel meetoditel

T099, Uued materjalid ja tehnoloogiad tuleviku päikeseenergeetikale,

TAR11059, Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks

TAR11060, Mesosüsteemide teooria ja rakendused

Lep12065, CZTS monoterakiht päikeseptareide efektiivsuse parandamine

AR10128, Energiatehnoloogia, Uued materjalid päikeseenergeetikale

2.6 Soovi korral lisada aruandeaastal saadud T&A-ga seotud tunnustusi (va punktis 2.3 toodud tunnustused), ülevaate teaduskorralduslikust tegevusest, teadlasmobiilsusest ning anda hinnang oma teadustulemustele.

ENN Mellikov EV elutöö teaduspreemia

2.7 Instituudi teadus- ja arendustegevuse teemade ja projektide nimetused (Eesti Teadusinfosüsteemi, edaspidi ETIS, andmetel)

- Haridus- ja Teadusministeerium

– sihtfinantseeritavad teemad:

–

T033, Kaasaegsed funktsionaalsed materjalid ja seadised molekulaarselt jäljendatud polümeeride ja orgaaniliste/anorgaaniliste hübriidsete struktuuride baasil, Öpik Andres (2012 – 2014)

T092, Õhukesekilelised ja nanostruktuursed materjalid keemilistel meetoditel, Krunks Malle (2008–2013)

T099, Uued materjalid ja tehnoloogiad tuleviku päikeseenergeetikale, Mellikov Enn (2008 – 2013)

– baasfinantseerimise toetusfondist rahastatud projektid (sh TTÜ tippkeskused):

B01, CZTS(Se) tüüpi absorbermaterjalide defektstruktuuri uuringud, Maarja Grossberg (2011 – 2013)

B08, Professor Dieter Meissneri uurimisgrupi toetamine (2012)

– riiklikud programmid:

- Teiste ministeeriumide poolt rahastatavad riiklikud programmid:

- Uuriija-professori rahastamine:

- SA Eesti Teadusfond/Eesti Teadusagentuur

– grandid:

ETF8964, Päikeseptareid $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ -tüüpi absorbermaterjalide süntees, omaduste kujundamine ja p-n siirde formeerimine, Altosaar Mare (2011 – 2014)

ETF8714, Hübriidsed aluskontaktid CdTe päikeseelementidele, Bereznev Sergei (2011- 2013)

ETF850, Keemilise pihustuspürolüüsi meetodil kasvatatud ZnO nanovarraste areng, Dedova Tatjana (2010 – 2013)

ETF9369, Kesteriitsete absorbermaterjalide optilised uuringud, Grossberg Maarja (2012 – 2015)

ETF9142, hukesekelelised päikeseptareid vesilahustest sadestatud kalkogeeniidsete kilede baasil Hiie Jaan (2012 – 2015)

ETF9346, Development of CZTS monograin powders towards abundant and non-toxic materials for solar cells, Kauk Marit (2012 – 2015)

ETF8655, Nanostruktuursete kalkogeniid-pooljuhtide süntees elektrokeemilise sadestamise meetodil, Kois Julia (2011 – 2013)

ETF9081, Absorberkihid keemilise pihustuspürolüüsi meetodil nanostruktuursetele päikeseplatadele, Krunks Malle (2012 – 2015)

ETF8282, Rekombinatsioonilised kaod CZTS(Se) päikeseplatades, Krustok Jüri (2010 – 2013)

ETF9243 ,p-tüüpi ZnO ja ZnS, Lott Kalju (2012 – 2015)

ETF7788, Sool-geeli meetodil kasvatatud metalli oksiidide kihid optoelektronikale , Oja Acik Ilona (2009 – 2012)

ETF8249, Biotundlikud süsteemid pindmiste mälupesadega molekulaarselt jäljendatud elektrit juhtivatest polümeeridest, Sõritski Vitali (2010 – 2012)

ETF9425, Protsesside ja mehhanismide uurimine, mis limiteerivad $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ kui päikeseplatade absorbermaterjali saagist sünteesil sulade soolade keskkonnas, Timmo Kristi (2012 – 2015)

ETF8147, Nelikmaterjalide kiled kalgogeniseerimisse protsessis; mehhanism ja kineetika, Volobujeva Olga (2010 – 2013)

- ühisandid välisriigiga:
- järel doktoriteandid (SA ETF ja Mobilitas):
-

JD98, Ganchev Maxim, Uued odavad materjalid ja tehnoloogiad päikeseenergeetikale, (1.05.2008 - 30.04.2011)

MJD213, Revathi Naidu, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ õhukesed kiled päikeseenergeetikale (1.02.2012 - 31.01.2015)

- tippteadlasteandid (Mobilitas):

- Ettevõtluse Arendamise SA

- eeluuringud:
- arendustoetused:

- SA Archimedesega sõlmitud lepingud

- infrastruktuur (nn „mini-infra“, „asutuse infra“):

AP033A, Kaasaegsed funktsionaalsed materjalid ja seadised molekulaarselt jäljendatud polümeeride ja orgaaniliste/anorgaaniliste hübriidsete struktuuride baasil , (1.01.2012 - 31.12.2013)

AP092A, Õhukesekilelised ja nanostruktuurset materjalid keemilistel meetoditel, (1.01.2012 - 31.12.2013)

AP099A, Uued materjalid ja tehnoloogiad tuleviku päikeseenergeetikale, (1.01.2012 - 31.12.2013)

ÜLTAP65, Nano- ja mikrostruktuursete uuringute komplekslabor, (19.04.2010 - 18.04.2012)

Teekaart:

AR12066, Nanomaterjalid - uuringud ja rakendused Enn Mellikov (1.09.2011 - 31.12.2015)

- Eesti tippkeskused:

TAR11060, Mesosüsteemide teooria ja rakendused, Malle Krunks (1.01.2011 - 31.12.2015)

TAR11059, Kõrgtehnoloogilised materjalid jätkusuutlikuks arenguks, Enn Mellikov (1.01.2011 - 31.12.2015)

– riiklikud programmid:

AR10128, Energiatehnoloogia, Uued materjalid päikeseenergeetikale, Enn Mellikov (1.07.2010 - 31.08.2015)

AR12044, Keskkonnatehnoloogia, Ehitisintegreeritud fotoelektriliste päikesepaneelide kasutamine Eesti tingimustes, Andri Jagomägi (1.01.2012 - 31.08.2015)

AR12046, Keskkonnatehnoloogia, Uus tehnoloogia keskkonnaohtlike mikrosaaasteainete lagundamiseks vesifaasis: molekulaarselt jäljendatud polümeeridest analüütiliste sensoritega varustatud fotokatalüütiline puhastusseade, Andres Õpik (1.01.2012 - 31.12.2014)

AR12118, materjalitehnoloogia, Efficient plasmonic absorbers for solar cells, Alvar Kurrel (1.07.2012 - 31.12.2014)

AR12128, materjalitehnoloogia, Kesterite materials for PV: investigation of mechanism and kinetics of formation of materials and their fundamental properties, Enn Mellikov (1.09.2012 - 31.12.2014)

AR12150, materjalitehnoloogia, Li-Cap, Enn Mellikov (1.07.2012 - 31.12.2014)

– muud T&A lepingud:

- SA Keskkonnainvesteeringute Keskusega sõlmitud lepingud:

- Siseriiklikud lepingud:

Lep12065, CZTS monoterakiht päikeseplatade efektiivsuse parandamine, Kauk-Kuusik Marit (1.04.2012 - 30.09.2013)

- EL Raamprogrammi projektid:

VFP432, Kõrge kasuteguriga õhukesekileliste elastsete mono- ja tandem-päikeseplatade arendamine II-VI pooljuhtühendite baasil, Hiie Jaan (1.10.2009 - 30.09.2013)

- Välisriiklikud lepingud:

2.8 Struktuuriüksuse töötajate poolt eelretsenseeritavad teaduspublikatsioonid (ETIS klassifikaatori alusel 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2, 3.3, 4.1 ja 5.1).

1.1

1. Grossberg, M.; Krustok, J.; Raudoja, J.; Raadik, T. (2012). The role of structural properties on deep defect states in Cu₂ZnSnS₄ studied by photoluminescence spectroscopy. Applied Physics Letters, 101(102102), 102102-1 - 102102-2
2. Oja Acik, I.; Kiisk, V.; Krunks, M.; Sildos, I.; Junolainen, A.; Danilson, M.; Mere, M.; Mikli, V. (2012). Characterisation of samarium and nitrogen co-doped TiO₂ films prepared by chemical spray pyrolysis. Applied Surface Science, 261, 735 - 741.

3. J. Kois, S. Bereznev, J. Gurevits, O. Volobujeva, Electrochemically synthesised CdSe nanofibers and pearl-chain nanostructures for photovoltaic applications, *Materials Letters*, Volume 95, 15 March 2013, 110-113
4. Dedova, T.; Oja Acik, I.; Krunks, M.; Mikli, V.; Volobujeva, O.; Mere, A. (2012). Effect of substrate morphology on the nucleation and growth of ZnO nanorods prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 520(14), 4650 - 4653.
5. Dimri, Mukesh Chandra; Khanduri, Himani; Kooskora, Helgi; Subbi, Juhan ; Heinmaa, Ivo; Mere, Arvo; Krustok, J; Stern, Raivo (2012). Ferromagnetism in rare earth doped cerium oxide bulk samples. *physica status solidi (a)*, 353 - 358.
6. Peikolainen, A.-L.; Volobujeva, O.; Aav, R.; Uibu, M.; Koel, M. (2012). Organic acid catalyzed synthesis of 5-methylresorcinol based organic aerogels in acetonitrile . *Journal of Porous Materials*, 19(2), 189 - 194.
7. Kommel, L.; Kimmari, E.; Viljus, M.; Traksmäa, R.; Volobueva, o.; Kommel, I. (2012). Phases Micromechanical Properties of Ni-base Superalloy Mesured by Nanoindentation. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 18(1), 28 - 33.
8. Potlog, T.; Spalatu, N.; Maticiuc, N.; Hiie, J.; Valdna, V.; Mikli, V.; Mere, A. (2012). Structural reproducibility of CdTe thin films deposited on different substrates by close space sublimation method. . *Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science*, 209(2), 272 - 276.
9. Khanduri, H.; Chandra Dimri, M.; Kooskora, H.; Heinmaa, I.; Viola, G.; Ning, H.; Reece, M. J.; Krustok, J.; Stern, R. (2012). Structural, dielectric, magnetic, and nuclear magnetic resonance studies of multiferroic Y-type hexaferrites. *Journal of Applied Physics*, 112, 073. 903
10. Dimri, Mukesh Chandra; Khanduri, Himani; Kooskora, Helgi; Kodu, Margus; Jaaniso, Raivo; Heinmaa, Ivo; Mere, Arvo; Krustok, Juri; Stern, Raivo (2012). Room-temperature ferromagnetism in Ca and Mg stabilized cubic zirconia bulk samples and thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 475003 - 475009.
11. Vent, M.; Kärber, E.; Unt, T.; Mere, A.; Krunks, M. (2012). The effect of growth temperature and spraying rate on properties of ZnO:In films . *physica status solidi (c)*, 9(7), 1604 - 1606.
12. A. Jarkov, S. Bereznev, O. Volobujeva, R. Traksmäa, A. Tverjanovich, A. Öpik, E. Mellikov Photo-assisted electrodeposition of polypyrrole back contact to CdS/CdTe solar cell structures , *TSF*, In Press, Available online 31 January 2013
13. O. Volobujeva, S. Bereznev, J. Raudoja, K. Otto, M. Pilvet, E. Mellikov, Synthesis and characterisation of Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared via a vacuum evaporation-based route *TSF*, In Press, Available online 7 January 2013
14. J. Iljina, O. Volobujeva, T. Raadik, N. Revathi, J. Raudoja, M. Loorits, R. Traksmäa, E. Mellikov, Selenisation of sequentially electrodeposited Cu–Zn and Sn precursor layers *Thin Solid Films*, In Press, Available online 7 January 2013
15. M. Kauk-Kuusik, M. Altosaar, K. Muska, M. Pilvet, J. Raudoja, K. Timmo, T. Varema, M. Grossberg, E. Mellikov, O. Volobujeva, Post-growth annealing effect on the performance of Cu₂ZnSnSe₄ monograin layer solar cells , *Thin Solid Films*, In Press, Available online 6 December 2012
16. K. Muska, M. Kauk-Kuusik, M. Grossberg, M. Altosaar, M. Pilvet, T. Varema, K. Timmo, O. Volobujeva, A. Mere, Impact of Cu₂ZnSn(SexS_{1-x})₄ (x = 0.3) compositional ratios on

the monograin powder properties and solar cells, *TSF, In Press, Available online 25 October 2012*

17. T. Raadik, J. Krustok, R. Josepson, J. Hiie, T. Potlog, N. Spalatu, Temperature dependent electroreflectance study of CdTe solar cells , *TSF, In Press, Available online 8 January 2013*
18. Maticiuc, N.; Hiie, J.; Raadik, T.; Graf, A.; Gavrilov, A.. The role of Cl in the chemical bath on the properties of CdS thin films. *Thin Solid Films*, xx - xx. [ilmumas]
19. Zhang, X.; Tretjakov, A.; Hovestaedt, M.; Sun, G.; Syritski, V.; Reut, J.; Volkmer, R.; Hinrichs, K.; Rappich, J. (2013). Electrochemical functionalization of gold and silicon surfaces by a maleimide group as a biosensor for immunological application. *Acta Biomaterialia*, 9(3), 5838 - 5844.

1.2

1. Kaupmees, L.; Altosaar, M.; Volobujeva, O.; Raadik, T.; Grossberg, M.; Danilson, M.; Mellikov, E.; Barvinschi, P. (2012). Isothermal and two-temperature-zone selenization of Mo layers . *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, Article ID 345762
2. Lawlor, V.; Hochenauer, C.; Mariani, A.; Griesser, S.; Kuehn, S.; Klein, K.; Olabi, A. G.; Cordiner, S.; Meissner, D.; Buchinger, G. (2012). Scrutiny of MT-SOFC Stack Manifolding Design Using CFD. *The Open Fuel Cells Journal*, 5, 1 - 13.

1.3

2.1

2.2

3.1

Katerski, A.; Kärber, E.; Krunks, M.; Mikli, V.; Mere, A. (2012). Development of sprayed CuInS₂ thin film absorber for nanostructured solar cell. *Materials Research Society Symposium Proceedings (-).MRS*

Adhikari, N.; Bereznev, S.; Kois, J.; Volobujeva, O.; Raadik, T.; Traksmaa, R.; Tverjanovich, A.; Öpik, A. (2012). PVD of n-CuIn₃Se₅ photoabsorber films. E. Hristoforou, D.S. Vlachos (Toim.). *Materials and Applications for Sensors and Transducers* (339 - 342). Trans Tech Publications Ltd

Maticiuc, N.; Hiie, J.; Potlog, T. (2012). Influence of technological conditions on the properties of CBD CdS layers. In: *CAS 2012 Proceedings: October 15-17, Sinaia, Romania, Bucharesti, Romania: IEEE, 2012, 187 - 190. [ilmumas]*

Potlog, T.; Maticiuc, N.; Mirzac, A.; Dumitriu, P.; scortescu, D. (2012). Structural and optical properties of ZnTe thin films. In: *CAS 2012 Proceedings: October 15-17, Sinaia, Romania, . Bucuresti, Romania: IEEE, 2012, 321 - 324. [ilmumas]*

3.2

3.3

4.1

5.1

2.9 Struktuuriüksuses kaitstud doktoriväitekirjade loetelu (*NB! struktuuriüksus lisab struktuuriüksuse töötaja juhendamisel mujal kaitstud doktoriväitekirjade loetelu*)

Katri Muska, materjaliteaduse instituut

Teema: *Study of Composition and Thermal Treatments of Quaternary Compounds for Monograin Layer Solar Cells* (Päikesepatareides kasutatavate monoterapulbriliste nelikühendite koostise ja termotöötluste uurimine)

Juhendaja: teadur Marit Kauk-Kuusik

Kaitses: 15.11.2012

Omistatud kraad: filosoofiadoktor (keemia- ja materjalitehnoloogia)

Kairi Otto, materjaliteaduse instituut

Teema: *Deposition of In₂S₃ Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis* (In₂S₃ õhukesed kiled keemilise pihustuspürolüüsi meetodil)

Juhendaja: juhtivteadur Malle Krunks

Kaitses: 27.11.2012

Omistatud kraad: filosoofiadoktor (keemia- ja materjalitehnoloogia)

2.10 Struktuuriüksuses järeldoktorina T&A-s osalenud isikute loetelu (*ETIS-e kaudu esitatud taotluste alusel*)

Ganchev Maxim, Uued odavad materjalid ja tehnoloogiad päikeseenergeetikale, (1.05.2008 - 30.04.2011)

Revathi Naidu, Cu₂ZnSn(SSe)₄ õhukesed kiled päikeseenergeetikale (1.02.2012 - 31.01.2015)

2.11 Struktuuriüksuses loodud tööstusomandi loetelu

CN101861654B

Photovoltaic Cell based on ZnO nanorods and method for making the same

Patent välja antud: 15.08.2012

Autorid: Malle Krunks, Atanas Katerski, Tatjana Dedova, Ilona Oja Acik, Arvo Mere
Omanik: TTÜ

3. Struktuuriüksuse infrastruktuuri uuendamise loetelu (*summa eurodes*)

PV007307, Laser Diode Based, 1.02.2012 (6 500,00)

PV007342, Integreeritud SEM-Raman-CL, 11.04.2012, (290 252,00)

PV007343, MultiMode8 süsteem, 11.04.2012 (247 000,00)

PV007370, Ioonpump Diode., 9.05.2012 (5 323,00)

PV007424, Pindskaneeriv Kelvin.süsteem, 24.07.2012 (32 800,00)

PV007468, SPR Spectrometer+andurid, 30.08.2012 (33 056,57)

PV007444, Vaakuum kamber roostevabast, 13.09.2012 (3 500,00)

PV007471, Skaneeriv elektronmikroskoop, 10.10.2012 (82 500,00)

PV007467, Proovide sisestamise seade, 11.10.2012 (10 500,00)

PV007295, Hall'i katseseade 25.01.2012 (56 600,00)

PV007422, Ultraheli-jooteseade USS-9210, 2.08.2012 (4 900,00)

PV007474, Inertgaasi kamber InertLab 2GB, 29.10.2012 (33 300,00)

PV007503, Elektrokeemilise sadestuse komplekt, 7.12.2012 (9 330,00)