

CdZnS PUHVERKIHI SADESTUSPROTSESSI UURIMINE $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ MONOTERAKIHT PÄIKESEPATAREIDELE

DEVELOPMENT OF CdZnS BUFFER LAYER DEPOSITION PROCESS FOR $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ MONOGRAIN LAYER SOLAR CELL

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Katarina Kaleininkas

Üliõpilaskood 185752EANB

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik
vanemteadur,
Päikeseenergeetika materjalide
teaduslabor

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.

“01.” juuni 2021

Autor: Katarina Kaleininkas

Digitaalselt allkirjastatud

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

“01.” juuni 2021

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik

Digitaalselt allkirjastatud

Kaitsmisele lubatud

“01.” juuni 2021

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

Digitaalselt allkirjastatud

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Katarina Kaleininkas

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose CdZnS puhverkihi sadestusprotsessi uurimine $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monoterakiht päikesepatareidele
Development of CdZnS buffer layer deposition process for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monograin layer solar cell,

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.

28.05.2021

¹ 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 loomingulise 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. jq 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Katarina Kaleininkas, 185752EANB
Õppekava, peeriala: EANB Materjalitehnoloogia
Juhendaja(d): vanemteadur, Marit Kauk-Kuusik, +372 620 3360
Konsultant:(nimi, amet)
..... (ettevõtte, telefon, e-post)

Lõputöö teema:

CdZnS puhverkihi sadestusprotsessi uurimine Cu₂ZnSnS₄ monoterakiht päikesepatareidele

Development of CdZnS buffer layer Deposition process for Cu₂ZnSnS₄ monograin layer solar cell

Lõputöö põhieesmärgid:

1. CdZnS puhverkihi retsepti välja arendamine.
2. *p-n* tüüpi heteroülemineku parendamine keelutsoonide ühilduvuse arvelt.
3. Ühtlase katvuse ja optimaalse paksusega puhverkihi sadestamine.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Eesmärkide püstitamine, konsulteerimine juhendajaga	28.02.2021
2.	Laborikatsed ja lõputöö kirjutamisega alustamine	31.03.2021
3.	Lõputöö kirjutamine ja viimistlemine	30.05.2021

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "01" juuni 2021. a

Üliõpilane: Katarina Kaleininkas "01" juuni 2021 a
Digitaalselt allkirjastatud

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik "01" juuni 2021 a
Digitaalselt allkirjastatud

Konsultant: ".....".....202....a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus "01" juuni 2021 a
Digitaalselt allkirjastatud

SISUKORD

EESSÕNA	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU	7
SISSEJUHATUS	9
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	12
1.1 Ajalooline taust.....	12
1.2 Päikesepatarei tööpõhimõte	13
1.3 CZTS/CdZnS päikesepatarei struktuur	16
1.4 Absorbentmaterjal Cu_2ZnSnS_4	17
1.5 Puhverkiht CdS.....	18
1.6 Puhverkiht kaadmiumtsinksulfiid CdZnS.....	19
1.7 Keemilise vanni sadestusmeetod.....	20
1.8 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus	21
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	23
2.1 Töökäik	23
2.1.1Katsete ettevalmistus.....	23
2.1.2CZTS pinna keemiline söövitamine	23
2.2 Kasutatud kemikaalid ja sadestusprotsessiseadmed	23
2.2.1Sadestusprotsessi läbiviimiskord	25
2.3 Kasutatud analüüsimeetodid	25
2.3.1Skaneeriv elektronmikroskoopia	25
2.3.2Energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs	26
2.3.3Volt-ampere (IV) kõverad	26
2.4 Sadestusjärgne termotöötlus.....	28
2.5 Riski ja ohutusanalüüs.....	29
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS	30
3.1 Katseseeria 1: Lähetersepti välja selgitamine ITO klaasil	30
3.2 Katseseeria 2: Mitmekordne katmine CdZnS kihiga ITO ja CZTS membraanidele.....	32
3.3 Katseseeria 3: Zn ja Cd ionide suhte muutmine sadestuslahuses.....	35
3.4 Katseseeria 4: Sadestusaja ja temperatuuri mõju uurimine	38
3.5 Katseseeria 5: Termotöötamise mõju uurimine CZTS pulbril	43
KOKKUVÕTE	45
SUMMARY.....	47
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	49

EESSÕNA

Lõputöö teema sõnastati juhendaja, TalTechi Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori vanemteaduri Marit Kauk-Kuusik, algatusel. Samas laboris viidi läbi katsed ja koguti põhilised algandmed. Autor soovib tänada juhendajat, aga ka teisi teaduslabori töötajaid juhendamise, selgituste ja abi eest töö eksperimentaalse osas teostamisel. Tänu avaldatakse Jumalale, kõigile toetajatele ja pereliikmetele, kes innustasid autorit lõputöö koostamisel.

Käesolevas töös keskendutakse CdZnS puhverkihi retsepti välja töötamisele CZTS absorbermaterjalile keemilise vanni meetodil, et seeläbi parendada $p-n$ siirde heteroülemineku ühilduvust.

Käesoleva uurimistöö läbiviimist toetasid rahaliselt Eesti teadusnõukogu grant PRG1023 „Mitmik-kalkogeniididel põhinevad jätkusuutlikud, kuluefektiivsed, kerged, painduvad ja poolläbipaistvad ehtisintegreeritavad päikeseplatariidid“, Euroopa Regionaalarengu Fondi projekt TK141 „Kõrgtehnoloogilised materjalid ja kõrgtehnoloogia säästva energeetika, sensori ja nanoelektronika seadmed“ ja tuumikstaristu projekt „Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+)“ (2014-2020.4.01.16-0123).

Võtmesõnad: CdZnS, CZTS, CBD, päikeseplatariid, 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*)

CdAc₂ - kaadmiumatsetaat

Cd_{Cu} – asendusdefekt, kus Cd asendab Cu

Cd_{Zn} – asendusdefekt, kus Cd asendab Zn

CIGS(e) - vask-indium-gallium-sulfiid(seleniid) (ingl k *copper-indium-gallium-sulfide-selenide*)

c-Si - kristalliline räni

CZTS - vask-tsink-tina-sulfiid (ingl k *copper-zinc-tin-sulfide*)

CZTSe - vask-tsink-tina-seleniid (ingl k *copper-zinc-tin-selenide*)

CTZSSe - vask-tsink-tina-sulfiid-seleniid (ingl k *copper-zinc-tin-sulfide-selenide*)

Cu_{Zn} – defekt, kus esineb Cu ja Zn aatomite korratus

DI vesi - deioniseeritud vesi

E_c - juhtivustsooni põhi

EDTA-Na₂ - etüleendiamiin-tetraäädikhape tetraanatriumsool

EDX – Energiadispersiivne 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 - indium tina oksiid

IV kõver - volt-amper kõverate mõõtmisel saadud kõver

J_{mp} – maksimum võimsusele vastav voolutihedus, mA/cm²

J_{sc} – voolutihedus, mA/cm²

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

PV – fotogalvaaniline seadis (ingl k *photovoltaic*)

S – grafiitkontakti pindala, cm²

SEM - skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl k *Scanning Electron Microscopy*)

SILAR – sadestusmeetod (ingl k *Successive Ionic Layer Absorption and Reaction*)

ZnAc₂ - tsinkatsetaat

ZnO:Al - alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid

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

TU - tiokarbamiid

V – pinge, V

V_{Cu} - Cu vakants

V_{mp} – maksimum võimsusele vastav pinge, V

V_{oc} – avatud ahela pinge, V

η - efektiivsus, %.

SISSEJUHATUS

Maailma energiavajadus on jätkuvas kasvutrendis. Laialt levinud fossiilkütused on ammenduvad ja nende kasutamisega kaasnevad keskkonnaalased probleemid aina süvenevad. Piiramatus koguses kättesaadav alternatiivne energiaallikas on päikeseenergia. Selle energiaressurssi rakendamiseks kasutatakse fotogalvaanilisi (ingl k *photovoltaic* – PV) seadiseid. [1] Nende tähtsus nii päiksepatareide kui ka teiste rakendusvaldkondade seas on pidevalt kasvanud, nende areng viimase aastakümnete jooksul peaaegu eksponentsiaalne. [2] Päikeseenergia kogumistehnoloogiad on aastatega muutunud üha kättesaadavamaks ja mastaabisäästu printsiip on alates 1980. aastatest viinud nende hindade pideva langemiseni. [3] Ränil baseeruvad päikesepaneelid moodustavad hetkel üle 90% turust, kuid neist ei piisa, et saavutada rahvusvahelisi taastuenergia eesmärke. [3], [4] Aastaks 2050 peaks vähemalt 60% maailma energia vajadusest katma taastuvad energiaallikad, sellest vähemalt 20% päikeseenergia. [5] Ränil põhinevad tehnoloogiad, aga on saavutamas peaaegu maksimumi lähedasi teoreetilisi efektiivsusi, mis ei ole piisavad, eriti kui silmas pidada kui palju energiat ja ressursse enim levinud räni päikesepatareide tootmine nõuab. [3], [4], [6]

Selles töös tuleb vaatluse alla õhukeste kilede tehnoloogia hulka kuuluv absorbermaterjal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ tuntud kui vask-tsink-tina-sulfiid (ingl k *copper-zinc-tin-sulfide* – CZTS). See päikesepatareide tehnoloogia arengu teise, ja teatud määral ka kolmandasse, põlvkonda kuuluv tehnoloogia töötab olla üks veelgi laiema ja mitmekesisema kasutuspotentsiaaliga kui räni moodulitel põhinevad lahendused. [2], [3], [7] Selle eelis võrreldes teiste sarnaste ühenditega on koostises olevate elementide laialt leidumine maapõues, suhteline odavus ja tootmisprotsessi lihtsus. [6], [8], [9] Põhjus, miks see tehnoloogia ei ole veel masstootmisesse jõudnud ja on seega suhteliselt vähe levinud on seotud selle väikese efektiivsusega. Üheks põhjuseks peetakse selle madalat avatud ahel pinget, V_{oc} , mis otseselt mõjutab efektiivsust. [10] Mitmed seda probleemi käsitlevad teooriad peavad, kas osaliselt või täielikult, selle probleemi põhjustaks absorberi ja seda katva puhverkihi keelutsoonide ebasobivat paiknemist, mis viib volutakistavate defektide arvu kasvuni. [11], [12] Kui see probleem lahendada on CZTS, koos oma analoogide CZTSSe ja CZTSe-ga, väga paljutootav materjale taastuenergeetika valdkonnas.

Päikesepatareidite volugenerereerimise aluseks on *p-n* siire, mis võib koosneda nii ühest kui ka kahest erinevast materjalist. Antud töös on tegemist kahest materjalist koosneva heteroüleminekuga. [1], [13] *p*-tüüpi CZTS absorberile on kõige levinum *n*-tüüpi puhverkiht CdS. [14] Selle kasutamise peamiseks põhjusteks on olnud lihtne ja odav

sadestustehnoloogia keemilise vanni meetodil (ingl k *chemical bath deposition* - CBD), sobilikud optilised omadused ja keelutsooni laius päikesepatareides kasutamiseks. [9], [15] Tegemist ei ole aga ideaalse lahendusega. CdS keelutsoon, kuigi väga sobilik kasutamiseks teistes õhukeste kilede absorbermaterjalides nagu CIGS(Se) ehk vask-indium-gallium-sulfiid-(seleniid) (ingl k *copper-indium-gallium-sulfide-(seleniumide)*), absorbeerib siiski kõrgema energiaga footoneid päikesespektri sinises piirkonnas, mis volugeneerimise seisukohalt ei ole optimaalne. [15]–[17] Probleemi leevendab CdS kihi paksuse vähendamine, kuid toob kaasa uue takistuse – õhem kile tähendab ka suuremat aukude tõenäosust kile pinnas, mis viib suurema läbilöögi ohuni ja kadudeni genereeritavas elektrienergiast. [15]

Keskkonnahoiu seisukohalt ei soosita Cd laialdast kasutamist ega ka selle sadestamisega kaasnevaid ohtlike jäätmeid. [14] ZnS on peetud potentsiaalseks asendajaks, kuid see pole suutnud CdS-iga võrdväärseid efektiivsusi saavutada. [10] Nii on suure uurimishuvi alla sattunud kolmikühend CdZnS. Võimalik on vähendada Cd hulka puhverkihis, modifitseerida keelutsooni ja parendada puhverkihi ning absorbermaterjali vahelise *p-n* siirde heteroülemineku ühilduvust. [10], [15], [18] Ka CdZnS on võimalik sadestada absorbermaterjalile eelmainitud suhteliselt laialt levinud ja häid tulemusi saavutanud CBD meetodil. [18]–[21]

CdZnS sobivus just CZTS absorbermaterjaliga peitub võimaluses muuta puhverkihi keelutsooni laiust. Õige laiusega keelutsoon võimaldab suuremal hulgal valgusel jõuda absorberi pinnale, suurendades nii genereeritava voolu hulka. [22], [23] Teatud positiivne mõju on ka sadestuse käigus toimival materjalide vahelisel difusioonil. [12] Raskuskohaks on Cd ja Zn erinevad keemilised omadused, mis muudab soovitud omadustega kile sadestamise keerulisemaks. [19] Võtmetähtsus on sadestusprotsessi parameetritel: sadestusaeg, temperatuur, reagentide kontsentratsioonid, lahuse pH, aga ka eel- ja järeltöötlusrežiim, mis kõik mõjutavad saadava kile paksust, ühtlust keemilist koostist ja optoelektronseid omadusi. [24]

Käesolevas töös keskenduti CdZnS kile sadestamise retsepti välja töötamisele. Eesmärgiks oli jõuda retseptini, mille abil sadestatud kiled parendaksid CZTS absorberi ja puhverkihi *p-n* siirde heteroülemineku ühilduvust. Nii soovitakse suurendada päikesepatareide efektiivsust. Selle saavutamiseks viidi läbi viis katseseeriat, kus CdZnS puhverkiht sadestati CBD meetodil. Iga katseseeria juures keskenduti teatud parameetri või koguste optimaalse suuruse välja selgitamisele või uuriti selle mõju kile morfoloogilistele omadustele. Need omadused omavad kriitilist tähtsust päikesepatarei optoelektriliste omaduste määramisel. Kiled sadestati kolme eritüüpi substraadile: indium tina oksiidiga (ITO) kaetud klaasid, CZTS monoterakiht-membraanid ja CZTS monoterapulber. Kõik ITO klaasile ja membraanidele sadestatud katseobjekte analüüsiti

skaneeriva elektronmikroskoobi (ingl k *Scanning Electron Microscopy* – SEM) abil. Teostati ka energiadiispersiivseid röntgenmikroanalüüse (ingl k *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – EDX) valitud katseseeriatele. Kõigist membraanidest ja pulbrist valmistati päikesepatareid, et voolu-pinge (IV) kõverate abil mõõta võtmetähtsusega parameetrite, nende hulgas efektiivsuse (η) väärtused.

Töös antakse lühiülevaade päikesepatareide arengust ja nende tööpõhimõttest, tutvustatakse CBD meetodit, absorbermaterjali CZTS ja puhverkihte CdS ning CdZnS. Veel leiab tööst kasutatud katsemetoodika kirjelduse, eel- ja järeltöötamise valiku põhjendused ning tulemused koos analüüsiga.

Selle teema olulisus ja aktuaalsus seisneb võimaluses astuda samm edasi jätkusuutlikuma energiamajanduse suunas ja seda läbi uute tehnoloogiate ning keskkonnale ohutumate materjalide arendamise.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

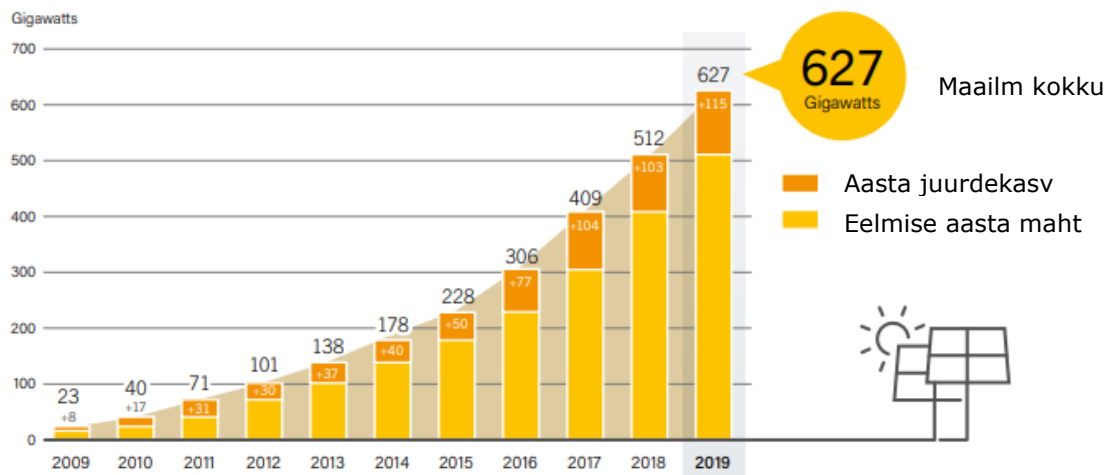
1.1 Ajalooline taust

Päikesepatareide ajalugu ulatub 19. sajandisse, kui alustati PV efekti uurimist. Esimesed katsetused seleeniga saavutasid vaid 1% efektiivsuse, kuid need olid esimesed edusammud uue ja potentsiaali rohke teadusvaldkonna arengus. [2],[1] Päikesepatareid sellisel kujul nagu tunneme neid tänapäeval, said alguse eelmise sajandi keskpaigas kui USA uurimiserühm suutsid oma ränil põhineva PV seadisega saavutada kuni 6% efektiivsuse. [1], [2], [25], [26] Sel ajal oli arendustöö pööraselt suunatud peamiselt ränil põhinevatele tehnoloogiatele, kuigi ka teiste ühendite ja pooljuhtide nagu CdS PV omadused olid teada. [2], [27] Peamiseks väljundiks ja rakendusvaldkonnaks oli kosmosetööstus. Maa peal kasutamiseks mõeldud tehnoloogia sai suure tõuke 1970. aastatel, kui poliitiline kliima ja erinevate põhjuste koosmõju tegi laiemale üldsusele nähtavaks fossiilkütustele tuginemisega seotud riskid ja puudused. Alternatiivsete energiaallikate leidmine ja arendamine muutus üha päevakajalisemaks. [1], [2]

Järgnevatel kümnenditel kasvas huvi ka õhukesekileliste tehnoloogiate suhtes, mida peetakse päikesepatareide arengus teise põlvkonna materjalideks. [2] Nende eelis võrreldes levinud kristallilise räniga (c-Si) on nende suhteline kergus ning sellest lähtuv väiksem materjali kulu. Lisaks on võimalik toota palju suurema pindalaga mooduleid ja kasutada erinevaid substraate: klaasi, aga ka paindlikke materjale, nende hulgas erinevad plastid ning tekstiilmaterjalid. [25] Õhukesekileliste tehnoloogiatega valmistatud materjalide hulgas on märkimisväärsed amorfne räni (a-Si), CIGS(e) ja CdTe. Nende puudusteks, võrreldes c-Si materjaliga on väiksem efektiivsus ja piiratud ressursid haruldaste metallide kujul. Ka kallid vaakumtehnoloogiad hoiavad tootmiskulud kõrged. [1], [2], [25]

Kolmanda põlvkonna tehnoloogiate eesmärgiks on lahendada teise põlvkonnaga seotud probleemid. Kasutatakse mitte toksilisi ja laialt kättesaadavaid elemente. Päikesepatareide tootmishind on samuti madalam võrreldes eelmiste põlvkondadega. Kahjuks pole ükski kolmanda põlvkonna materjal, mille hulka kuuluvad kesteriidid, perovskiidid, orgaanilised päikesepatareid (ingl k *organic photovoltaics*), orgaaniliste värvidega sensibiliseeritud elemendid (ingl k *dye-sensitised solar cells*) ja ka päikesevalgust kontsentreerivad tehnoloogiad, suutnud veel saavutada piisavat efektiivsust või stabiilsust, mis võimaldaks neid kasutada väljaspool teatud nišš valdkondasid. [25], [28] Suure tähelepanu all on tandem struktuurid, kus mitmed eelmainitud absorbermaterjale kombineeritakse ühte PV seadmesse. Selle eesmärgiks on kompenseerida üksikute materjalide puudused ja saavutada efektiivsused, mis

ületaksid ühesiirdeliste päikeseelementide teoreetilise efektiivsuse piiri, tuntud kui Shockley–Queisseri piirina. [7], [29] Mainimisväärtus on ka viimaste aastate statistika, leitav joonisel 1.1, mis näitab, et iga aasta suureneb ülemaailmselt PV seadiste kogumaht ligikaudu 100 GW võrra. [30]

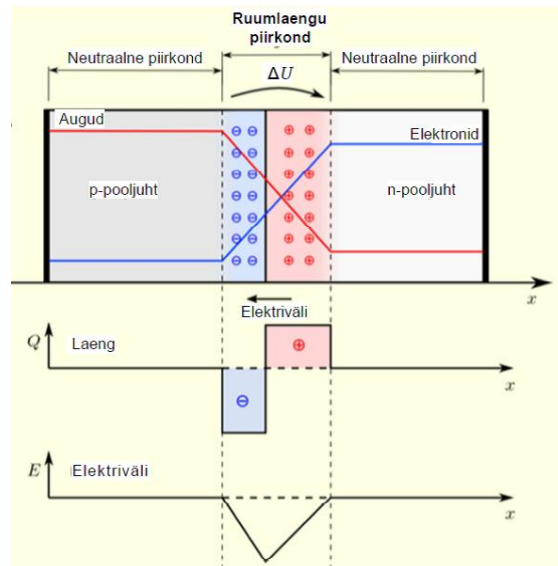


Joonis 1.1. Ülemaailmne PV kogumaht ja aastane juurdekasv aastatel 2009-2019. [30]

1.2 Päikesepatarei tööpõhimõte

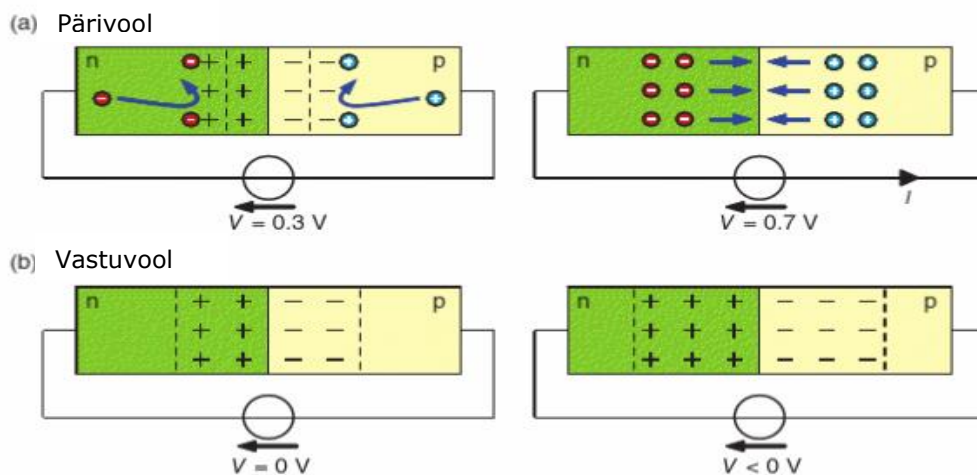
Päikesepatareid koosnevad erinevatest pooljuht materjalidest, mille erilist omadust ergastada valguse footonite mõjul saab rakendada elektrivoolu genereerimiseks. [25] Lisaks valgusele võib ka termilise energia mõjul pooljuhis olev elektron ergastada, mille tagajärjel vabaneb see oma keemilisest sidemest. Vaba elektroni tekkega on tekkinud ka positiivne laengukandja, mida nimetatakse auguks. Sellele elektron-auk generatsiooni protsessile vastandub rekombinatsioon, kus vaba elektron ja auk ühinevad, vabastades energiat.

Päikesepatareide tööpõhimõtte selgitamiseks on võtmetähtsusega $p-n$ siirdel, mis skemaatiliselt lahti selgitatud joonisel 1.2. Selle mõistmiseks on vajalik teada, et eksisteerib kahte tüüpi pooljuhte: n -tüüp, kus enamus laengukandjad on elektronid ja p -tüüp, kus enamus on augud. Materjali tüüpi on võimalik modifitseerida legeerides seda teatud elementidega. Ränni puhul on fosforiga legeeritud materjal n -tüüpi, booriga legeeritud aga p -tüüpi. Pooljuht on elektriliselt neutraalne, aga kui eritüübid viia kokkupuutesse üksteisega, hakkavad vabad elektronid difundeeruma p -tüüpi ja vabad augud liiguvad n -tüüpi. [1] Toimub elektron-auk paaride rekombineerumine kuni siirde alale ei ole enam vabu laengukandjaid ja selle tulemusel moodustuvad ruumilaengu piirkonnad materjalide kokkupuute piirile. Kuna need ruumilaengud on samuti vastandmargilised moodustub nende vahel elektriväli, mis seab piiri edasisele difusioonile. Seda tekkivat tõkkekihti nimetataksegi $p-n$ siirdeks. [31]



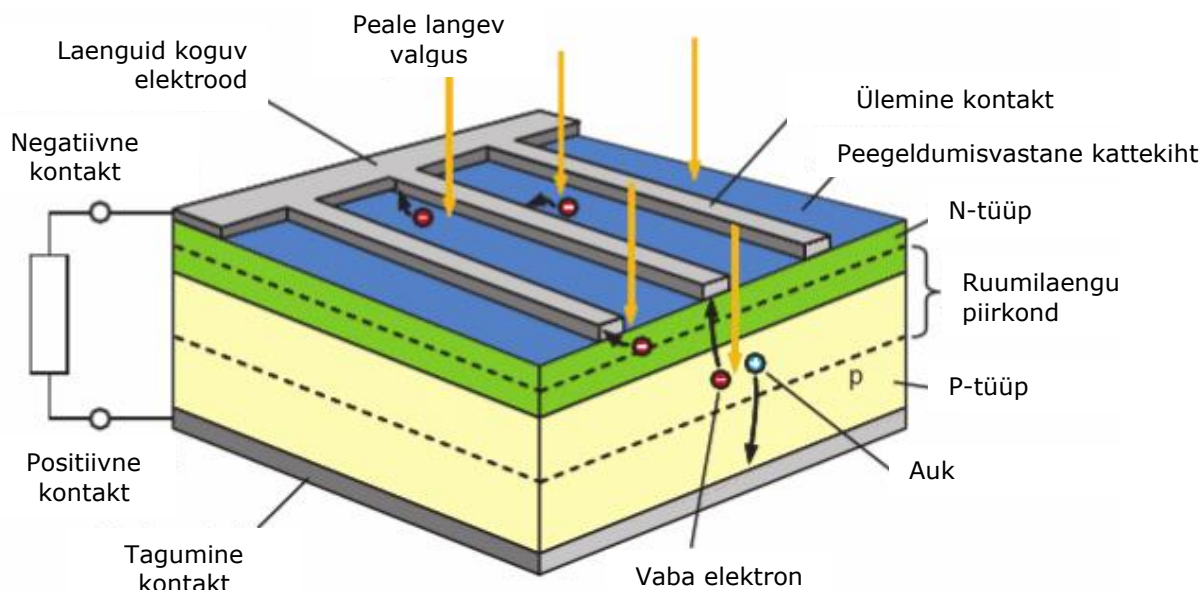
Joonis 1.2 Ruumlaengu piirkonna kujunemine pingestamata p - n siirdes. [32]

Eritüüpi pooljuhtide vahel eksisteerivad ka triiv- ja difusioonivool, mis on pingestamata olekus võrdsed. Kui aga rakendada päri- ja vastuvoolu, kaob triiv- ja difusioonivoolu vaheline tasakaal. Päripinge rakendamisel ja järkjärgulisel suurendamisel on rohkem elektrone suutelised difundeeruma p -piirkonda ja augud n -piirkonda kuni ruumilaengu piirkonnad kaovad. Vastupingel on vastupidine efekt – väline elektriväli liitub siirde väljaga samasuunaliselt, mis takistab difusiooni veel enam. [1], [31] Mõlema päri- ja vastupinge mõju on nähtav joonisel 1.3.



Joonis 1.3 Päri- ja vastuvool mõju p - n siirdele. [1]

Kui nüüd siirdealale langeb valguse foton, genereerib see uue elektron-auk paari, mis liiguvad elektrivälja mõjul vastandsuundades – elektron n -tüüpi, auk p -tüüpi. Sealt edasi liiguvad laengud kontaktidesse, genereerides nii elektrivoolu. Illustreeriva näite rani päikesepatarei tööst leiab joonisel 1.4.

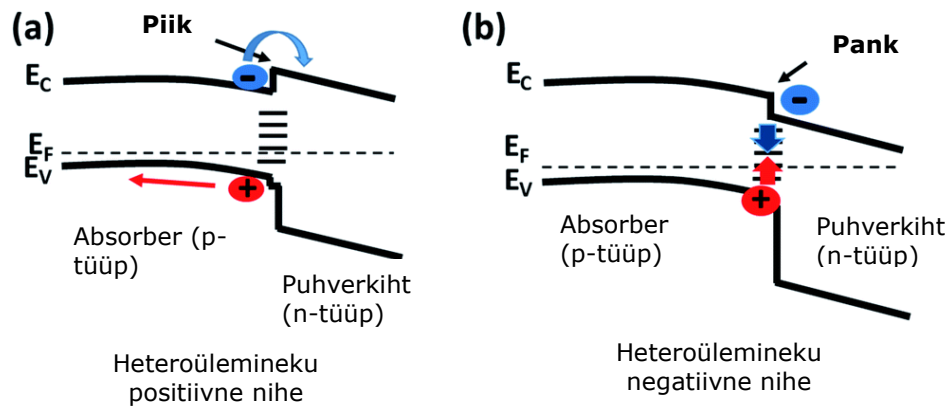


Joonis 1.4. Ränil põhineva päikesepatarei tööpõhimõte. [1]

Elektri genereerimise protsessi efektiivsuse määravad mitmed erinevad muutujad, nende hulgas absorptsioonikoefitsient, rekombinatsioonimäär, aga ka defektid ja nende tüübid. Kriitilise tähtsusega parameeter on materjali keelutsoon, mille laius (või teisisõnu energiahulk, mis kulub elektronil selle ületamiseks), määrab pooljuhi võimekuse ning sobivuse päikesepatarei struktuuris kasutamiseks. Soositud on otsesed keelutsoonid, mille valentssooni lagi ja juhtivustsooni põhi on kohakuti. See tagab kõrgema footonite absorptsiooni koefitsiendi kui mitteotsesed keelutsoonid. [1] Maa peal kasutamiseks mõeldud päikesepatareide absorbermaterjali optimaalne keelutsoon jääb vahemikku 1,4 - 1,5 eV. [33]

Võimalik on $p-n$ siirde loomine ka kahe erineva pooljuhi vahel, mille keelutsooni energiad erinevad. Tegemist on siis heterosiirdega (kr k *hetero* ehk teine), mis võimaldab kasutada muidu atraktiivsete omadustega pooljuhte, mida ei ole võimalik nii p - kui ka n -tüüpi legerida. Vähemalt üks materjal peab olema absorber, teine võib olla samuti absorber või nn „aknakiht“, milleks on tavaliselt läbipaistev juhtiv oksiid (ingl k *transparent conducting oxide* - TCO). Nende keelutsoon on laiem ja seetõttu ei panusta suurel määral valguse absorptsiooni, kuid toetavad laengute transporti ülemisse kontakti. [13] Heterosiirdel on ka oma puudused, mida homosiirde juures ei leia. Kristalliliste materjalide kristallstruktuuride omavaheline sobivus, keemilise ja füüsilise ülemineku kehv reprodutseeritavus, kehv keemiline kokkusobivus ja stabiilsus – kõik teemad, mis kasvatavad defektide arvu ning seeläbi suurendavad rekombinatsioonilisi kadusid ülemineku alal. [13], [34] Siit selgub ka keelutsoonide omavahelise paiknemise kriitilisus. Eristatakse kaht juhtivustsoonide nihet (ingl k *conduction band offset* - CBO): piik (ingl k *spike*) ja pank (ingl k *cliff*). Esimese puhul paikneb puhverkihi juhtivustsoon põhi kõrgemal absorberi omast ja CBO on positiivne. Panga puhul on olukord

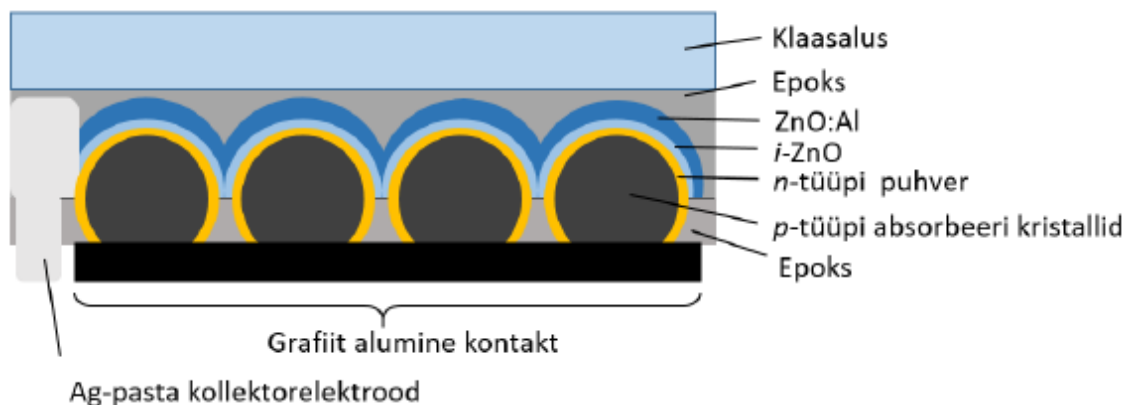
vastupidine, puhverkihi põhi paikneb madalamal absorberist ja CBO on negatiivne. [33], [34] Piik ja pank konfiguratsioonid on joonisel 1.5, kus E_c tähistab juhtivustsooni põhja, E_f Fermi energiat ja E_v valentstsooni lage.



Joonis 1.5. Juhtivustsoonide nihke konfiguratsioonid: a) piik, b) pank. [34]

1.3 CZTS/CdZnS päikesepatarei struktuur

Käesolevas töös on tegemist heterosiirdel põhinevate päikesepatareidega, kus p -tüüpi absorbermaterjaliks on CZTS ja n -tüüpi puhverkihiks CdZnS, millele lisaks on veel kaks n -tüüpi TCO materjali: omajuhtivusega (ingl *k intrinsic*) legeerimata tsinkoksiid (i -ZnO) ja alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiid (ZnO:Al). Ülemiseks kontaktiks on hõbe pasta, alumine grafiit, mis kantakse peale vedelal kujul. Osa valmistatud päikesepatareidest selles töös kasutab ka kullast kontakte. Tervet struktuuri hoiab paigal polümeerist substraat, milleks antud juhul on epoksiidvaik, mida katab klaasalus. Seadme struktuur on kujutatud joonisel 1.6.



Joonis 1.6. CdZnS/CZTS päikesepatarei struktuur. [35]

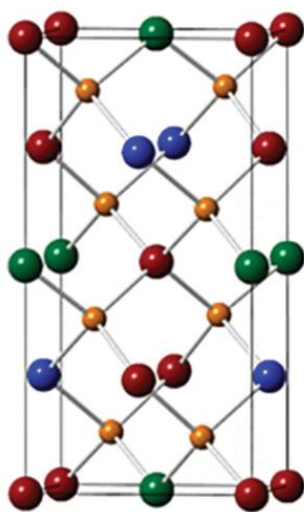
Seletamaks kahe TCO kihi vajalikust struktuuris, vaatleme lühidalt nende sadestustehnoloogiat, milleks on vaakumpihustus (ingl *k sputtering*). See tehnoloogia nõuab pinna pommitamist suurt energiat omavate elektronidega märkimisväärse kiirusel. Kui seda rakendada otse absorberi pinnale ilma kaitsva puhverkihita, oleks sel kahjulik mõju päikesepatarei efektiivsusele. [15] Sama loogika alusel ei ole võimalik puhverkihi sadestamiseks kasutada sama pihustustehnoloogiat ilma degradeeriva

toimeta. [11] Kasutatakse tehnikaid, mis väldivad pihustamisel tekkivat kahju CZTS-le nagu CBD. [33] Lisaks takistab puhverkiht alumiiniumi difusiooni ZnO:Al kihist absorbermaterjali. [15]

1.4 Absorbermaterjal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Absorbermaterjal CZTS on paljutöötav alternatiiv materjalidele nagu CIGS(e), kuna omab viimasega sarnaseid optoelektroneid omadusi, nende hulgas sarnane keelutsooni laius ja kõrge absorptsioonikoefitsient. [8] Kesteriitsete materjalide eeliseks on hinnaliste elementide - Ga ja In asendamine suhteliselt levinud ning kättesaadavate elementidega - Zn ja Sn. Sarnaselt CIGS(e) materjalile on võimalik väävel asendada seleeniga ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - CZTSe) või kasutada nende kahe segu ($\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ - CTZSSe). [2] Joonisel 1.7 on kujutatud CZTS tetragonaalne kristallstruktuur. Päikesepatareide arengus asetseb CZTS teise ja kolmanda põlvkonna vahel. Struktuur ja kasutatavad tehnoloogiad on laenatud klassikaliste teise põlvkonna materjalidelt, kuid selle koostiselementide madalam hind ja suurem kättesaadavus lähendavad seda kolmanda põlvkonnaga, kuhu kuuluvad samuti soodsamad, uurimis- ja arendustöö järgus materjalid.

Hetkel on CZTS päikesepatareide väike efektiivsus peamine puudus võrreldes teiste sarnaste turul olevate tehnoloogiatega ja vähendab selle konkurentsivõimet. Suurim efektiivsus, 12,6%, saavutati CZTSe materjaliga 2013. aastal. [36] Kuigi hetkel puudub teaduslik konsensus selle osas, mis limiteerib CZTS päikesepatareide efektiivsust, siis ühe peamise põhjusena on välja toodud just madal V_{oc} , mis võib olla tingitud just defektide rohkusest ja mitmekesisusest. Uuringud on leidnud, et pinge väärtus on CZTS puhul vaid 60% teoreetilisest maksimumist. [6]



Credit: David Mitzi

Joonis 1.7 CZTS tetragonaalne struktuur. Cu=punane, Zn=roheline, Sn=sinine ja S=oranž. [6]

Kuigi CZTS arendamisel on lähtunud CIGS tehnoloogiast, on nende vahel olulised erinevused, mis tingivad CZTS jaoks spetsiaalsete tehnoloogiate ja protsesside välja töötamise. [33] Üks oluline erinevus võrdluses CIGS-ga on levinumate defektitüüpide erinevus. Nii CZTS kui ka CIGS esinevad järgmised defektid: Cu vakants (V_{Cu}) kristallvõres, aga ka Cu ja Zn aatomite korratus (Cu_{Zn}), kus need aatomid on võres oma asukohad vahetanud. [8], [37] Kui CIGS materjalis levinud V_{Cu} defekt avaldab positiivset mõju materjali juhtivusele, siis CZTS leidub suuremal määral isetekkelist Cu_{Zn} defekti, mis soodustab rekombinatsiooni. [8] Selle tulemusel väheneb keelutsooni laius, mille tagajärjel langeb ka V_{oc} . [12], [38] Probleemaatiline on ka erinevate sekundaarsete faaside teke, mis võivad esineda samaaegselt soovitud nelikühendiga. Kõige kahjulikum mõju efektiivsusele on vaseühenditel, mis tõttu eelistatakse Cu-vaeseid ja Zn-rikkaid koostiseid. [8], [39]

Mainitud puudustest hoolimata on päikeseenergeetika seisukohalt huvi CZTS vastu suur. Selle otsene keelutsoon $\sim 1,0 - 1,57$ eV, sõltuvalt S/Se osakaalust ja kõrge absorptsiooni koefitsient suurusjärgus 10^4 cm^{-1} on väga atraktiivsed. [8], [40] Keelutsooni laiust on võimalik veel mõjutada vahemikus $1,5 - 2,1$ eV, legerides seda elementidega Ge ja Ag. Nii suudab CZTS täita tandem päikeseelemendi pealmise kihi laia keelutsooni nõuet. [41]

Selles töös on CZTS absorbermaterjali valmistamiseks kasutatud TalTech päikeseenergeetika labori monoterapulbertehnoloogiat. Tegemist on suhteliselt lihtsa ja odava tehnoloogiaga, kus kinnises kvartsampullis kõrgel temperatuuril toimuva sünteesi käigus saadakse monoterapulber. Monoterapulbri eeliseks on saadud osakeste ühtlane element- ja faasikoostis, kristallstruktuur ning suhteliselt kitsas granulomeetriline kompositsioon. [42] Monoterapulbrist valmistatakse monoteramembraan. Selleks kantakse keemiliselt ja termiliselt töödeldud pulber kuni poole tera paksusele epoksiidkihile. Kvaliteetsete monoterakihtide saamiseks on oluline, et terade fraktsioon ja kuju oleks ühtlane, sest see tagab parema kattuvuse ja töökindluse. [43] Puhverkihi sadestamine CBD meetodil võib toimuda nii enne kui ka peale membraanide valmistamist.

1.5 Puhverkiht CdS

Õhukesekileliste päikeseplatade struktuuris on kõige levinum puhverkihi materjal CdS. Tegemist on II-VI rühma ühendiga, mida on võimalik sünteesida mitmete erinevate sadestusmeetodite abil. CdTe, CIGS(e) ja mitmete teiste sarnaste, nende hulgas ka CZTS, koosseisust võib leida just CdS täitmas olulist puhverkihi rolli. [44]–[46] Toatemperatuuril on selle otsene keelutsooni laius $2,42$ eV, mis võimaldab footonite maksimaalse neeldumise absorberis. [9], [14] Paljud uuringud on oma tähelepanu

keskendanud täiesti Cd-vabade alternatiivide leidmisele, nende hulgas: ZnO, ZnS ja In₂S₃. [11] Seda selleks, et vältida toksilise elemendi kasutamist päikesepatareides ja elimineerida sellega kaasnevate ohtlike jäätmete tekkimine, kuid mitte ükski neist ei ole suutnud saavutada CdS kihtidega võrreldavaid efektiivsusi. [1], [11]

CZTS ja CIGS(e) materjalide sarnasusest tulenevalt on CdS olnud peamine puhverkiht ka kesteriitsetes päikesepatareides. CIGS(e)/CdS ülemineku puhul on nende vaheline CBO sobiv ja võimaldab luua kvaliteetse *p-n* siirde. [33] CZTS/CdS puhul on lugu keerulisem, sest nende tsoonide paiknemine heterosiirdel ei ole sobiv. See avaldab hoopis takistavat mõju siirdeala läbivatele laengutele. [21], [47] Siin avalduvad mitmed eelmainitud heterosiirdega kaasnevad probleemid. Heterosiirde CBO on CZTS/CdS puhul pank, mitte rohkem soositud piik, mille tagajärjel suureneb rekombinatsiooniliste kadude tõenäosus ülemineku alas. CBO piik peaks olema optimaalselt vahemikus 0 - 0,4 eV. [10], [34] CdS sadestusjärgne termotöötlus on avaldanud soositud mõju selle konfiguratsioonile, kuid mitte piisavalt kui vaadata probleemi efektiivsuse seisukohalt. Optiliste kadude põhjustajaks on peetud just CdS selle kristallstruktuuri ebasobivuse, kõrge valgusspektri sinise osa absorptsiooni ja eelmainitud keelutsoonide konfiguratsiooni tõttu. [34], [48]

1.6 Puhverkiht CdZnS

CdS legeerimine erinevate elementide nagu Ga, Cu, B, In, Sn ja Zn võimaldab muuta ja optimeerida materjali keelutsooni ja juhtivust, mille kaudu parendada selle sobivust PV seadistes kasutamiseks. [20], [49]–[53] Suurimat tähelepanu on pälvinud Zn, mille lisamine võimaldab saadud CdZnS keelutsooni varieerida vahemikus 2,42eV (puhas CdS) – 3,7eV (puhas ZnS). [16], [54]

CZTS päikesepatareides on CdZnS mitu eelist CdS ees, millest kaks peamist on laiem keelutsoon, mida on võimalik muuta Cd ja Zn osakaalu varieerides, ning sobivam kristallstruktuur CZTS-ga. Selle kolmikühendi sobivus antud absorberi puhverkihina saab veel enam kinnitust kui vaadelda difusiooniprotsesse CZTS/CdS üleminekul. On teada, et Cd difundeerub puhverkihist sügavale CZTS struktuuri. Kui Cd asendab Zn (*Cd_{Zn}*) kristallstruktuuris, loob see sügaval keelutsoonis asetsevaid aktseptor tsoone, mis mõjub negatiivselt laengukandjate dünaamikale. Kui aga Cd asendab Cu (*Cd_{Cu}*), siis tekkiv uus nõ „ümberpööratud“ tsoon, mis pigem parendab absorberkihi kvaliteeti. [21], [55] See viimane defekt on aga vähemuses ning kirjanduses pigem soositakse liigse Cd kontsentratsiooni vältimist CZTS kihis. [41] Vastastikuse difusiooni käigus on absorbermaterjalis esinevad Cu, Zn ja Sn leitavad ka puhverkihist, mille tulemusel võib tekkida (Zn,Cd)S kiht, millel on positiivne mõju CBO asetusele. CZTS/CdZnS

heterosiirdele isetekkiiv ZnS kiht toimib eelmainitud defektide passiveerijana, mõjudes positiivselt terve seadme tootlikkusele. [34]

Veel üks põhjus, miks keskkonnaohtliku ja toksilist Cd üleüldse koostisest välja jätta ei saa on puhta ZnS madal reproduktiivsus ja kitsapiirilised tootmistingimused. Ainsad, kel on õnnestunud edukalt Cd-vaba puhverkiht saavutada masstootmise tasandil on Jaapani ettevõtte Solar Frontier. [10], [15] Ka CdZnS sadestusega esinevad sarnased probleemid, mis on tingitud Cd ja Zn erinevast keemilisest reaktiivsusest. CdS ja ZnS lahustuvusproduktid erinevad üksteistest mitme suurusjärgu võrra ning nii samuti erinevad Zn ja Cd ionide reaktsioonikiirused. Sobivate kontsentratsioonide ja sadestusparameetrite leidmine, mis tagaksid kvaliteetse puhverkihi CZTS absorberile kuulub selle töö eesmärkide hulka. [15], [19]

1.7 Keemilise vanni sadestusmeetod

Keemilise vanni meetod (ingl k *chemical solution deposition* - CBD) on tehnika, kus tavaliselt vesilahuses toimuvate reaktsioonide tulemusena sadestatakse tahkele alusele soovitud keemilise koostisega kile. [24] See on nõ „pehme“ protsess, mis ei kahjusta sadestatavat objekt nagu seda võivad teha vaakumpihustuse sarnased tehnoloogiad. [15] Sadestuseks on veel palju teisi tehnoloogiaid: SILAR (ingl k *Successive Ionic Layer Absorption and Reaction*), vaakumaurustus, keemilise aursadestus, pihustuspürolüüs, vurritamine (*spin coating*) ja mitmed veel. [15], [19] CBD aga on suhteliselt odav ja kindel meetod, millega on suudetud sadestada puhverkihid kõige kõrgemate efektiivsustega päikesepatareidele. [24]

Selle meetodiga on võimalik sadestada ühendeid, mis vastab järgnevale neljale kriteeriumile: 1) ühendit on võimalik valmistada kergelt sadestamise teel; 2) ühend on kasutatavas lahuses mitte lahustuv ja 3) keemiliselt stabiilne ning 4) kui reaktsioon kulgeb vaba aniooni kaudu, peaks see anioon olema suhteliselt aeglaselt genereeritud. Viimane punkt on oluline, et vältida äkilist sadestumist lahuses, mille tulemusel ei teki kilet alusele. Sama loogika kehtib ka metalli komplekside lõhustamise puhul – see peaks toimuma suhteliselt aeglaselt. Võtmetähtsusega ongi toimuva reaktsiooni kiiruse, aga ka temperatuuri ja kestvuse, kontrollimine.

Nii on lisaks Cd²⁺ ionide, CdZnS kile puhul ka Zn²⁺ ionide olemasolule vajalik kontrollida just S⁴⁻ ionide tekkimist lahuses. Reaktsioon toimub siis piisavalt aeglaselt, et aja möödudes tekib, kasvab või difundeerub lahuses olevale objektile kile. Kontrollitavateks parameetriteks on lisaks sulfiidioonide allikale ka lahuse pH ja lahuse temperatuur. [24] Oma rolli mängib ka sadestusaeg, mis määrab osaliselt saadava kile paksuse, mis ei tohiks ületada 100 nm. Nii välditakse neeldumiskadusid puhverkihis.

CBD meetodil saavutatud CdS kilede paksused jäävad erinevate allikate andmetel 25-120 nm vahele.[9], [11] CdZnS kilede paksus võib olla kuni 200 nm, kuigi eelistatud on siiski alla 100 nm jäävate kilede omadused. [22] Seda silmas pidades võiks oletada, et mida õhem kiht, seda efektiivsem, kuid praktikas see mõttekäik kinnitust ei leia. Kõrvalekalded puhverkihi paksuses ja sellest tuleneda võivad augud kiles võivad viia genereeritud elektron-auk paaride uuesti rekombineerumise kasvuni, mida tuleks vältida. [11]

1.8 Kokkuvõtte ja tööülesande püstitus

PV tehnoloogiate pika ajaloo jooksul on toimunud palju arenguid, mille tulemusel on avastatud üha uusi materjale ja koos nendega ka meetodid ning tehnoloogiad, mis on sobilikud üha efektiivsemate päikesepatareide loomiseks. [1], [2] Teise ja kolmanda põlvkonna vahepeale jääv kesteriitne absorber CZTS on hea näide, kuidas pidev arendustöö ja innovatsioon viib uute materjalide leidmiseni. [8] CIGS materjali tehnoloogial ja struktuuril põhinev CZTS teeb eriliseks selle suhteliselt laialt levinud ja soodsad koostiselemendid. Siiski ei ole siia maani materjal saavutanud efektiivsusi, mis võimaldaks seda kasutada masstootmises. [6], [8], [34] Võimalike põhjuseid võib olla mitu, aga uuringud on leidnud, et CZTS ja puhverkihi CdS heteroülemineku ebasobivus mängib kriitilist rolli. [34], [47], [56]

CdS on levinud puhverkiht õhukesekileliste tehnoloogias, kuid selle legerimisel Zn-ga saadud materjal - CdZnS on osutunud eriti hästi sobituvaks CZTS struktuuriga. Seda tänu laiemale keelutsoonile ja sadestuse käigus toimuvale positiivse mõjuga difusiooniprotsessidele. [9], [14], [23], [27], [57] Tekkivate defektide hulgas on soositud CZTS leiduva Cu asendumine Cd-ga, aga ka (Zn,Cd)S kihi tekkimine puhverkihti. Need mõjuvad positiivselt laengukandjate dünaamikale. [21], [34], [55] Mitmed katsed ja uuringud on keskkonnahoidu silmas pidades soovinud Cd puhverkihi koostisest eemaldada, kuid seda pole siia maani saavutatut ilma märkimisväärse efektiivsuse vähenemiseta. [1], [11]

Kuigi CdZnS sobivus CZTS puhverkihiks on põhjendatud, siis selle sadestamisega CBD meetodil on seotud mitmed raskuskohad: ebasoodsad defektid, mis tekitavad sügaval keelutsoonis aktseptor tsoone; [21], [47] liiga paks kile, mis viib neeldumiskadudeni, aga ka liiga õhuke kile, mis koos ebaühtluste ning aukudega või suurendada läbilöögi ohtu. [11] Eelmainitud puuduste vältimiseks ja soovitud koostise ning paksusega kile saamiseks on vajalik täpselt kontrollida järgmisi, kriitilise tähtsusega parameetreid sadestusprosessi jooksul:

- Lahuse pH – antud juhul aluselise keskkonna tagamine.

- Cd^{2+} ja Zn^{2+} ionide kogus ja suhe – arvestama peab nende ionide erinevate reaktsioonikiirustega.
- S^{4-} ionide kogus ja tekkimise kiirus – tagada suhteliselt aeglane teke, et vältida äkilist sadestumist, mille tulemusel ei saavutata substraadile kile.
- Lahuse temperatuur – mõjutab reaktsioonide kiirust ja seeläbi kile sadestust.
- Sadestusaeg – kui paks ja ühtlane kiht saavutatakse. [24]

Käesoleva töö põhieesmärgiks on neid parameetreid silmas pidades välja arendada retsept CdZnS puhverkihi sadestamiseks CZTS absorbermaterjalile, mis on sünteesitud monoterapulbertehnoloogiat kasutades. Seeläbi soovitakse parendada $p-n$ siirde heteroüleminekut ja sadestada kile, mille paksus ning ühtlus on optimaalsed võimalikult kõrge efektiivsuse saavutamiseks. Selleks viiakse läbi erinevad katseseeriad, millest iga üks keskendub ühe spetsiifilise parameetri optimeerimisele või selle mõju uurimisele. Piiratud mähus rakendatakse ja uuritakse ka järeltöötamise mõju kasutatud katseobjektidele.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Töökäik

2.1.1 Katsete ettevalmistus

Kõik sadestuseks kasutatud purgid puhastati põhjalikult enne katsete läbiviimist, et tagada võimalikult puhas keskkond sadestuseks. Esialgu said anumad tavalise pesuvahendiga loputatud, millele järgnes kontsentreeritud H_2SO_4 -ga puhastamine, et eemaldada eelmiste katsete jäägid ja mustus. Puhastatud purgid täideti ka deioniseeritud (DI) veega, et säilitada nende puhtus. ITO-ga kaetud klaasalused puhastati vaid etanooliga, mis võib kajastuda tulemustes suure ZnO kristallide arvukusena objekti pinnal.

2.1.2 CZTS pinna keemiline söövitus

Osa katseobjekte söövitati sadestusele eelnevalt, et eemaldada sekundaarsed faasid, mis võivad tekkida absorberi sünteesil ja mõjutada morfoloogiat ja kristallstruktuuri piirpinnal puhverkihiga. Nende eemaldamiseks söövitati osa membraane ja pulber 15 s 1% broom-metanol (Br_2/MeOH) lahuses ja 2 min 10% KCN lahuses. Esimene söövitus eemaldab peamiselt Cu ja Zn. Absorberi pinnalt võib siis leida veel S ja Sn-O ning Sn-Br ühendeid. Väävel eemaldatakse järgnevas KCN söövituses, teised ühendid lahustuvad CBD aluselises keskkonnas. [58] Uuringu tulemused on näidanud, et eelnev söövitus võib aidata luua kvaliteetse *p-n* siirde jaoks sobivat pindade vahelist morfoloogiat. [43], [58]

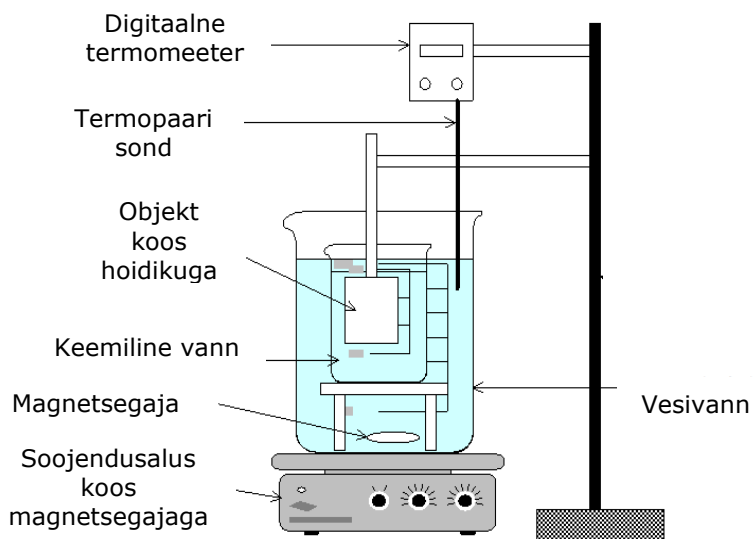
2.2 Kasutatud kemikaalid ja sadestusprotsessiseadmed

Käesolevas töös kasutati CdZnS õhukeste kilede sadestamiseks erinevatele alustele CBD meetodit. Katsete läbiviimiseks kasutati Cd allikana kaadmiumatsetaati ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CdAc_2), Zn allikana tsinkatsetaati ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - ZnAc_2) ja S allikaks oli tiokarbamiid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ - TU). Etüleendiamiin-tetraäädikhape tetraanaatriumsool ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - EDTA- Na_2) lisati komplekseeriva ainaena, et kontrollida reaktsiooni kulgu. NH_4OH lisamine tagas soovitud leeliselise keskkonna ja kontrollis metallioonide välja sadenemist, vähendades nii vabade metalli ionide kontsentratsiooni. Selle kontsentratsioon jäi kõigi katsete lõikes muutumatuks. DI vee lisamisega saavutati soovitud kontsentratsioonid. Kõik katsed viidi läbi TalTechi Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris.

Kasutatud vesilahused valmistati värskelt enne katsete teostamist või kasutati eelnevatest katsetest järele jäänud lahuseid kuni ammendumiseni. Ainus erand oli ZnAc_2 lahus, mis valmistati värskelt iga katse jaoks. Antud aine vesilahusesse tekib

pikemal säilitamisel kolloid ja sade, mis muudab lahuse sobimatuks ning ebaefektiivseks katsete eesmärkide saavutamiseks. Sadestusprotsessi läbinud objektid puhastati DI veega, et eemaldada sadestatud kile pinnalt lahine kolloidne osa. Seejärel kiled kuivatati N₂ gaasijoas.

Sadestuste läbiviimiseks asetati ettevalmistatud katseobjektid reagentidega täidetud 100 ml purki. Ühtlase sadestuse tagamiseks oli oluline, et objektid ei puutuks kokku purgi seinaga. Selleks kasutati purgi kaant läbivat hoidikut või pintsette. Purk omakorda asetati vesivanni, mis paiknes magnetsegajaga varustatud soojendusplaadil. Vesivanni temperatuuri kontrollis ja reguleeris digitaalne termomeeter ja termopaari sond. Katsed viidi läbi tõmbekapis ja reagentide koguste mõõtmiseks kasutati nii analüütilist kaalu kui ka pipeteerimist. Seadmete paigutus on skemaatiliselt leitav joonisel 2.1. Sadestusprotsess vesivannis ja rotaator seadme abil 60°C ahjus on nähtav joonisel 2.2.



Joonis 2.1. Keemilise vanni sadestuskatsete paigutus. [59]



Joonis 2.2. CBD Sadestusprotsess vesivannis (a) ja rotaatoriga 60°C ahjus (b).

2.2.1 Sadestusprotsessi läbiviimiskord

Katsete läbiviimiskord oli kõigi puhul praktiliselt identne. Iga sadestuse jaoks valmistati 80-100 ml lahust vastavalt ettenähtud retseptile. Puhtasse purki lisati reagentid kindlaks määratud järjekorras: $ZnAc_2$, NH_4OH , $EDTA-Na_2$ ja DI vesi. Seejärel segati saadud lahust 10 minutit, millele järgnes $CdAc_2$ lisamine ja veel 10 minutit segamist. Alles siis lisati väävliallikas TU ja selle katse jaoks ettevalmistatud objektid, mis asetati vesivanni, mille temperatuurivahemik oli 55-85°C. Jätkati lahuse segamist kuni tekkis silmaga märgatav kollakas värvus. Sel hetkel segamine seiskus ja sadestusprotsessil lubati jätkuda ettenähtud ajaperioodiks. Nagu eelnevalt mainitud järgnes objektide eemaldamine sadestuskeskkonnast, puhastamine DI veega ja kuivatamine N_2 gaasivoos.

Katsete planeerimisel keskenduti optimaalse kile sadestamise retsepti välja selgitamisele. Iga järgnev katsete seeria keskendus mingile konkreetsele omadusele või parameetrile, mille varieerimisel sooviti teada saada kas ja/või kui suurt rolli see mängib puhverkihi paksuse ja koostise määramisel ning ka üldise efektiivsuse ja toimimise mõjutamisel valmis päikesepatareis. Katseseeriad olid järgnevad:

1. Katseseeria - Lähteretsepti välja selgitamine ITO-klaasil
2. Katseseeria - Mitmekordne katmine $CdZnS$ kihiga ITO ja CZTS membraanidele
3. Katseseeria - Zn ja Cd ionide suhte muutmine sadestuslahuses
4. Katseseeria - Sadestusaja ja temperatuuri mõju uurimine
5. Katseseeria - Termotöötamise mõju uurimine CZTS pulbril

2.3 Kasutatud analüüsimeetodid

Sadestatud kilede morfoloogiat ja piiratud määral ka koostist uuriti ja analüüsiti järgnevate füüsikaliste meetodite abil: skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) ja energiadiispersiivne röntgenmikroanalüüs (EDX). Sadestatud kilesid sisaldavate päikesepatareide väljundparameetrid analüüsiti volt-amper (IV) kõverate mõõtmisel.

2.3.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia

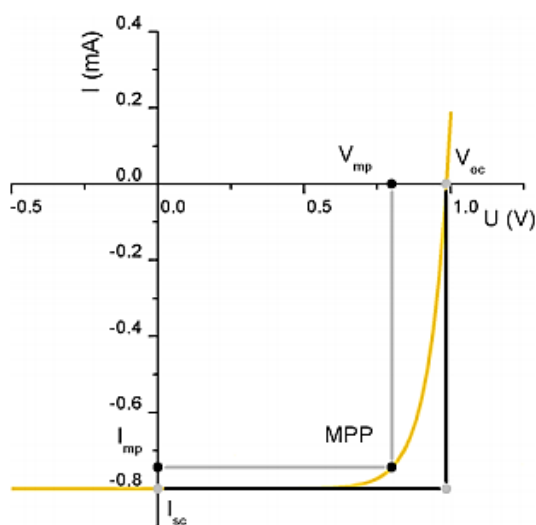
Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on laialt levinud ja populaarne meetod, kus katseobjekti pind skaneeritakse elektronkiirega, mille tulemuseks tekkivad erinevad analüütilised signaalid. Nende tüübist ja hulgast lähtuvalt saab uurida ja analüüsida pinna mikrostruktuuri ning topograafiat nano- kuni mikromeetrid skaalal. Samuti saab karakteriseerida aine keemilist- kui ka elementkoostist. Suureks eeliseks on SEMi võimekus luua ruumiline kujutis paljude materjalide pinnast. Suurendus vahemik on sel instrumendil 10 kuni 10 000. [60] Analüüsid teostati Taltech'i optoelektronsete materjalide füüsika laboris Dr. Valdek Mikli poolt.

2.3.2 Energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs

Energiadispersiivne röntgenmikroanalüüs (EDX) on ideaalne tehnika, et teha kindlaks millised elemendid ja sellest lähtudes ühendid, on leitavad uuritavas katseobjektides. Tööpõhimõte seisneb igale elemendile omaste röntgen kiirte tuvastamist peale pommitamist kõrge energiaga elektronide poolt. Mõõtmiste tulemuseks on röntgen kiiret spekter, mille piike analüüsides on võimalik välja selgitada, millised elemendid on esindatud. [61] Analüüsid teostati Taltech'i optoelektronsete materjalide füüsika laboris Dr. Valdek Mikli poolt.

2.3.3 Voolu-pinge (IV) kõverad

IV kõver on viis päikesepatarei volt-amper karakteristikute mõõtmiseks. Saadakse graafilisel kujul esitletud suhe päikesepatareile rakendatud pinge (V) ja saadud voolutugevuse (I) vahel. See on üks levinuim meetod, mille abil uuritakse elektriliste seadmete toimimist vooluringis. [62] Iga konkreetse pinge korral mõõdetakse sellele vastav voolutugevus. Graafiline näidis koos kõverate ja kõigi oluliste punktide tähistustega on leitav joonisel 2.3.



Joonis 2.3 Näidis IV kõverad pimedas (must joon) ning valgustatud (kollane joon) olekus. [35]

Erilise tähelepanu all oli neli parameetrit: avatud ahela pinge (V_{oc}), voolutihedus (J_{sc}), täituvusaste (ingl k *Fill Factor* - FF) ja päikesepatarei efektiivsus (η). Viimane on kõigist parameetritest kõige olulisem. Esimesed kaks parameetrit leitakse järgnevalt: V_{oc} on punkt, kus graafik lõikab pinge telge ja J_{sc} on punkt, kus graafik lõikab voolutugevuse telge. Vajalik on teada ka punkti MPP (ingl k *Maximum Power Point*), kus pinge ja voolutugevuse korrutis - võimsus on maksimaalne. FF ja η arvutamiseks on vaja teada MPP punktile vastavat pinget V_{mp} , voolutugevust I_{mp} ja voolutihedust J_{mp} . Viimane arvutatakse vastavalt valemile 2.1

$$J_{mp} = \frac{I_{mp}}{S}, \quad (2.1)$$

kus J_{mp} – MPP-le vastav voolutihedus, mA/cm²,
 I_{mp} – MPP-le vastav voolutugevus
 S – kontakti pindala, cm².

Ka mõõdetava päikesepatarei pindala on oluline. [62] Grafiitkontakti pindala suuruseks antud töös on 0,052cm² ja kuldkontakti puhul 0,045 cm². FF arvutatakse vastavalt valemile (2.2) ja efektiivsus vastavalt valemile (2.3).

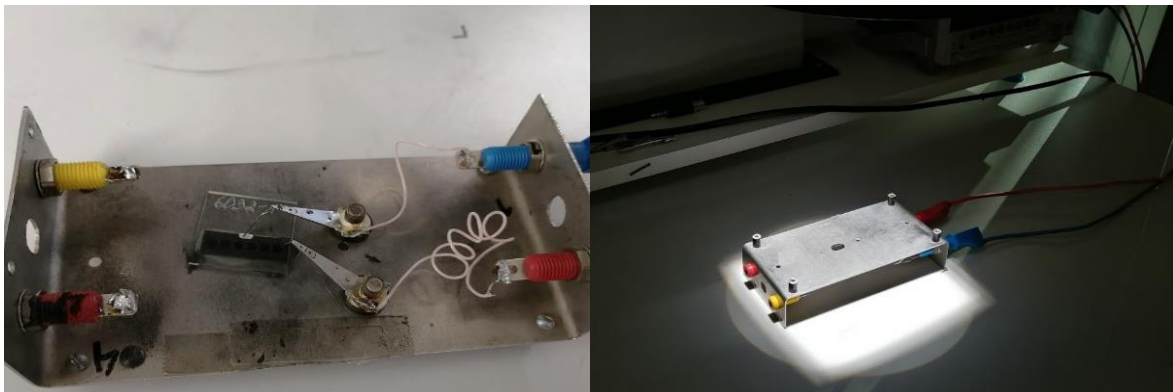
$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}, \quad (2.2)$$

kus FF – Fill factor ehk täituvusaste, %,
 V_{mp} – MPP-le vastav pinge, V,
 I_{mp} – MPP-le vastav voolutugevus, mA,
 V_{oc} – avatud ahela pinge, V,
 I_{sc} – lühisvool, mA.

$$\eta = \frac{V_{mp} J_{mp}}{P_{light}}, \quad (2.3)$$

kus η - efektiivsus, %,
 P_{light} – päikesesimulaatori võimsus, mW/cm².

Valmis päikesepatareide IV-kõverad sai mõõdetud järgnevate seadmetega: bipolaarse toiteallikas Keithly 2400, päikese simulaator võimsusega $P=100\text{mW/cm}^2$. Skaneerimise vahemikuks oli $V_{max}=1,5$ V kuni $V_{min}=-0,5$ V, sammuga 0,02. Mõõtmise läbiviimiseks asetati päikesepatareid spetsiaalsele avaga alusele. Kui kontaktid ühendatud, pööratakse alus teist pidi, et valgustatud saaks vaid see üks grafiitkontakt, mida sel hetkel mõõdetakse. Mõõtmise ettevalmistus ja pilt mõõtmisest on joonisel 2.4.



Joonis 2.4 Vasakul mõõtmise ettevalmistus ja kontaktide ühendamise, paremal mõõtmine valgustatud olekus.

Eelnevalt kirjeldatud mõõtmismeetodika lähtub Tallinna Tehnikaülikooli Inseneriteaduskonna Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudi poolt välja antud praktikumi juhendist. [35]

Mõõtmisprotsessi kiirendamiseks sai programm seadistatud nii, et ühe mõõtmisega sai nii pimedas kui ka valgustatud olekus IV kõverad mõõdetud. Selleks alustas programm mõõtmist etteantud maksimumist ja liikus miinimumi suunas. Nii sai mõõdetud pimedas olekus IV kõver. Peale lühikest viivitus, mis jätab piisavalt aega, et sisse lülitada päikese simulaator, hakkab programm mõõtma miinimumist maksimumi suunas. Nii saadi valgustatud olekus IV kõver.

2.4 Sadestusjärgne termotöötlus

Osa objekte läbis ka järeltöötuse, milleks kasutati termotöötlust õhu keskkonnas. Selle eesmärgiks oli kõrge temperatuuri mõjul saavutada rekristallisatsioon, mis parandaks puhverkihi elektrilisi omadusi vähendades rekombinatsiooni puhverkihi ja absorberkihi heterosiirde piiril. Kuumutusprotsessi käigus toimub elementide vastastikune difusioon, kus absorberis olev Zn liigub puhverkihti ja puhverkihi Cd liigub absorberisse. [41] On leitud, et puhverkihi sadestamisele järgneval termotöötlusel on positiivne mõju CZTS päikesepatareide PV omadustele kuna on suuteline muutma CBO pank konfiguratsioonist piigiks, kuigi CdS korral on oht, et see viib defektide kasvuni. [63]

Antud töös lähtuti CdZnS kilede optimaalse termotöötuse režiimi leidmisel CZTS/CdS üleminekuga objektidele sooritatud sama eesmärgiga katsete tulemustest, mis viidi läbi autori projektitöö raames. Selle varasema CZTS/CdS katseseeria tabelite värvisüsteem lähtub põhimõttest, et kui saadud tulemus on, võrreldes kuumutamata päikesepatareiga (tabelis 2.1), märgatavalt parem, siis värvub see roheliseks; märgatavalt kehvem punaseks ja suhteliselt samaväärne tulemus on kollane. Tulemuste paiknemine tabelis 2.2 on analoogne tabelis 2.1 paigutusele. Saadud tulemuste põhjal saab järeldada, et CZTS/CdS termotöötlus 175-200°C juures kuni 30 minutit mõjub positiivselt päikesepatarei efektiivsusele. [63]

Tabel 2.1 Cd/CZTS termotöötuse kuumutamata kontrollmõõtmiste tulemused.

Võrdlus päikesepatarei	
Voc 725,5 mA	Jsc 12,5 mA/cm ²
FF 55,8%	η 5,1%

CdS ja CdZnS kilede sarnane koostis, sarnane CZTS absorbermaterjal ja mõlema katsetuse ühine eesmärk uurida, kuidas mõjutab termotöötlus väljundparameetreid, oli põhjus, miks lähtuti CdS termotöötuse katsete tulemusest, et määratleda CdZnS

parameetrid. Nendest tulemustest lähtudes pandi paika CdZnS kilega membraanide ja pulbri termotöötamise parameetrid.

Tabel 2.2 CdS/CZTS termotöötuskatsete tulemused.

CdS/CZTS		Temperatuur (°C)									
		175		200		225		250		275	
Aeg (min)	10	716,3	13,2	712,0	13,0	716,3	13,2	720,4	14,0	708,8	14,5
		58,0	5,5	59,4	5,5	56,3	5,3	54,8	5,5	53,0	5,4
	20	715,8	13,8	707,5	12,2	719,0	13,3	719,1	13,2	714,2	10,2
		57,7	5,7	59,0	5,1	55,8	5,3	48,8	4,6	52,3	3,8
	30	706,6	13,9	719,6	13,2	721,7	14,3	719,4	11,6	712,1	9,3
		56,7	5,6	59,4	5,6	49,5	5,1	47,6	4,0	49,0	3,2
	60	733,6	13,8	730,3	12,5	727,8	10,9	741,0	10,5	707,5	8,9
		50,7	5,1	49,2	4,5	47,4	3,8	43,5	3,4	40,2	2,5
	120	735,5	12,8	741,0	10,2	724,9	10,0	726,7	8,4	-	-
		53,8	5,0	48,2	3,6	43,7	3,2	37,6	2,3	-	-

2.5 Riski ja ohutusanalüüs

Keemilise vanni sadestuse käigus tekkisid ohtlikud, Cd, S ja Zn sisaldavad jäätmed, mis kõik suuremal või väiksemal määral on keskkonnaohtlikud elemendid. Vältimaks nende sattumist keskkonda said kõik sadestuse jäägid valatud spetsiaalsetesse kogumisanumatesse, mis hiljem neutraliseeritakse ja lõpuks utiliseeritakse vastavalt keskkonnanõutele. Sama kehtis ka hapete osas, millega söövitati päikesepatareide pindu. Ka saastatud puhastusvesi sai eraldi kokku kogutud. Teiste ohuallikate hulka kuulusid soojendusplaat ja termotöötamiseks kasutatud kuni 200°C ahi. Põletuste vältimiseks kasutati isoleerivaid kindaid, mis aitas vältida kuumakahjustusi. Suuremal või väiksemal määral võivad kõik ained ja ühendid, mis päikesepatarei koostamiseks vaja läheb, olla potentsiaalsed ohuallikad. Kõigi nende puhul, aga oli oht minimeeritud mitmel moel: tööd tehes kanti laborikitlit ja kanti nitrilkindaid; kõigi lenduvate või muul viisil ohtlike ainetega tegeleti tõmbekapis.

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

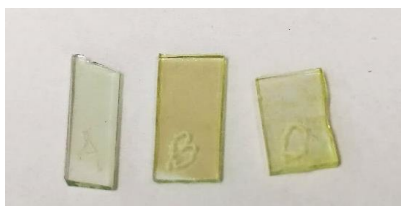
3.1 Katseseeria 1: Läteretsepti välja selgitamine ITO klaasil

Juhendaja eelneva kogemuse ja katsetuste ning teemakohases kirjanduses [47],[21],[23] saadaval olevate retseptide põhjal sai valitud esialgne läteretsept A (tabel 3.1). Teadmata oli, kas valitud retsepti kontsentratsioonid on piisavad, et sadestamisel saavutada soovitud paksuse ja ühtlusega kile. Seetõttu sai valmistatud ka lahused, kus ioonilikkate ja kompleksandi EDTA-Na₂ kontsentratsioon lahuses oli vastavalt kolme- (retsept B) või viiekordne (retsept C) võrreldes esialgsega. Kõigi kolme retsepti kogused ja kontsentratsioonid on leitavad tabelis 3.1. Lahuses olevate ionide suhted [Zn]/[Cd]=5:1 ja ([Zn]+[Cd])/[S]=0,06 olid kõigi retseptide puhul konstantsed. Igat lahust valmistati 80 ml ja kõik kiled sadestati ITO klaasidele. Sadestus kestis 15 minutit vesivannis temperatuuriga 85°C. Sadestusele eelnenud segamised toimusid toatemperatuuril, et anda lahusele inkubatsiooniaega ja vältida liiga kiiret sadestust TU lisamisel. Ainus erand oli läteretsept A, mille puhul sojendati lahust 85°C vesivannis ka segamise ooteaegadel.

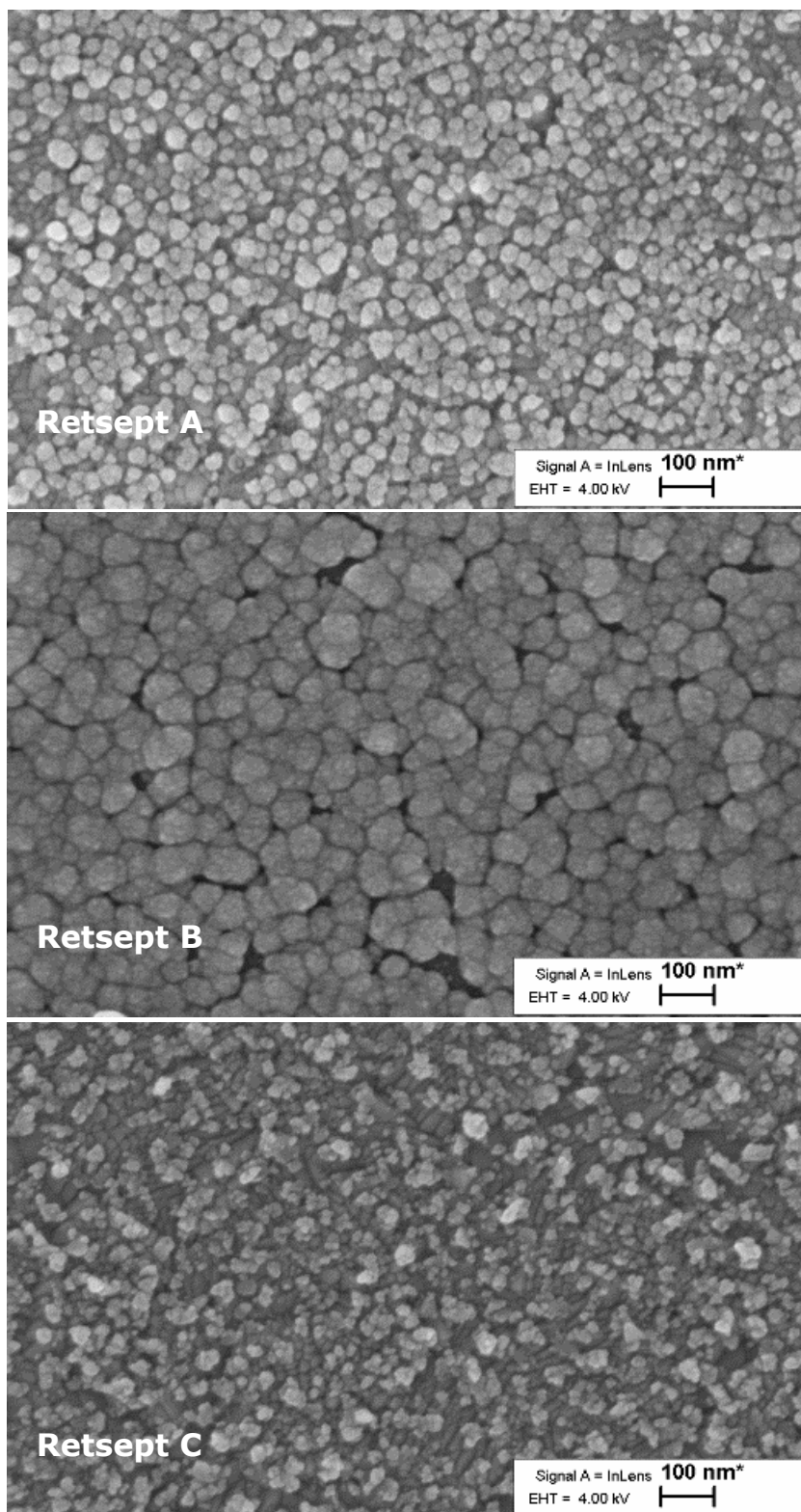
Tabel 3.1 Retseptide A, B ja C mahud ning kontsentratsioonid.

Reagenti tähis	c(Reagent),M/l	Maht, ml			c(lahus), M/l		
	Kõigil ühine	A	B (3x)	C (5x)	A	B (3x)	C (5x)
CdAc2	0,01	4,00	12,00	20	0,0005	0,0015	0,0025
ZnAc2	0,10	2,00	6,00	10	0,0025	0,0075	0,0125
NH4OH	13,31	2,40			0,4001		
EDTA-Na2	0,01	4,00	12,00	20	0,0005	0,0015	0,0025
TU	1,00	4,00	12,00	20	0,0500	0,1500	0,2500
H2O	-	63,60	35,60	7,60	0,0000		

Tulemused: Saadud kilede paksused on silmaga eristatavad, kui võrrelda katseobjektide värvuse intensiivsuste erinevusi joonisel 3.1. Kui uurida saadud kilede SEM analüüsi tulemusi, siis joonisel 3.2 toodud fotod näitavad, et esimene katse retseptiga A saavutati kile, kuid see on auklik – kristallid ei ole omavahel piisavalt kokku kasvanud. Kile paksus on 27,4 nm. Parem tulemus saavutati teise retseptiga B, kus kristallid on suuremad ja paremini kokku kasvanud. Kuigi kokku kasvamine ei ole olnud täielik - esinevad mõningad augud - andis see retsept siiski parema paksuse (38 nm) ja struktuuriga kile. Kolmanda retsepti C tulemused olid võrreldavad B-ga paksuse poolest (38,6 nm), kuid kokku kasvamata jäänud kristallide vahelised tühimikud jäid alles. Ka kristallide kuju ja suurus erineb eelnevatest katsetest.

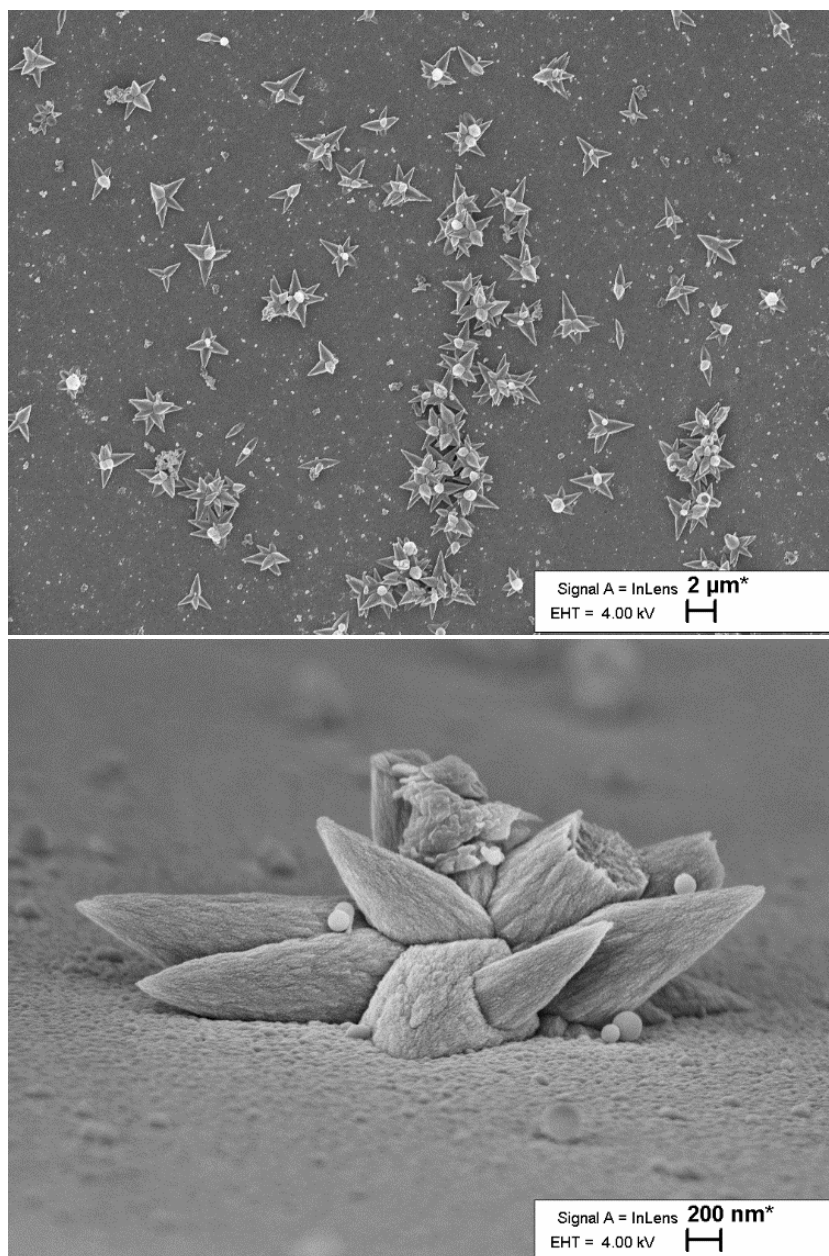


Joonis 3.1. ITO klaasi objektid, millele sadestatud kiled valmistatud retseptidega A, B ja C.



Joonis 3.2. ITO klaasi objektide SEM fotod pealtvaates. Vastavalt retseptidele A, B ja C.

Saadud tulemusi mõjutas olulisel määral ITO-ga kaetud substraat, mis ei läbinud eelnevad mingit erilist puhastust. Nii on ka kiles olevad ebaühtlused mingil määral tingitud substraadi ebapuhtusest. Probleemne on ka ZnO suurte kristallide esinemine kile pinnal, mis väga selgelt näha joonisel 3.3. Järgnevates katsetes sooviti ZnO kristallide esinemise puhverkihi pinnal viia minimaalseks. ITO klaasi puhul võib väita, et etanooliga puhastusest ei piisa, et tagada pinna puhtus.



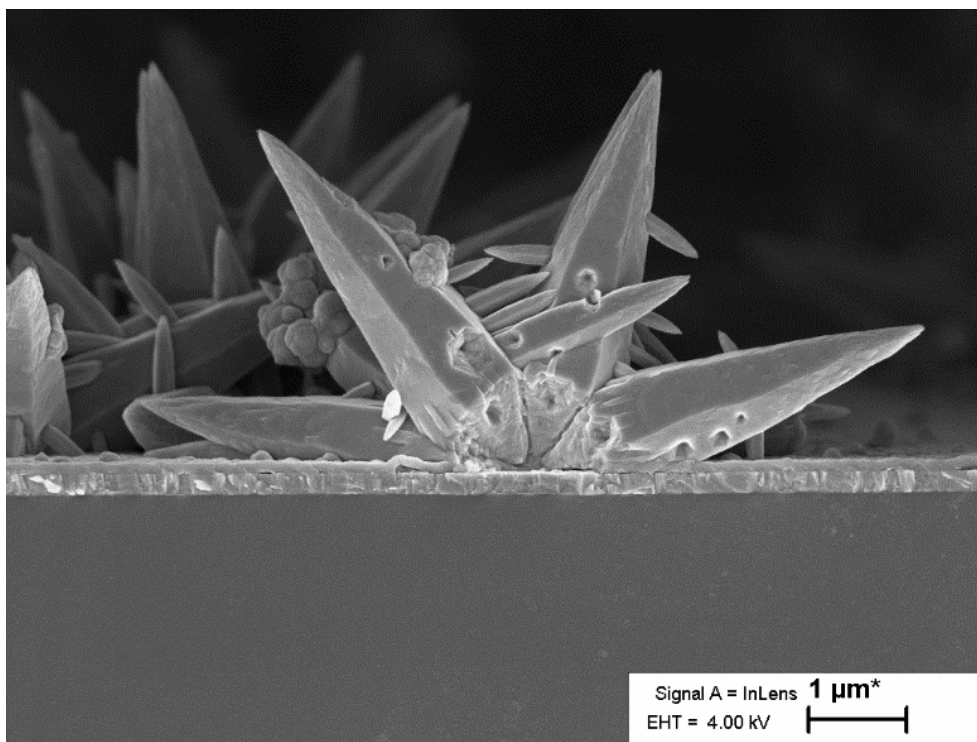
Joonis 3.3. Retsept B abil sadestatud kile pinnal olevad ZnO kristallid.

3.2 Katseseeria 2: Mitmekordne katmine CdZnS kihiga ITO ja CZTS membraanidele

Eelnevate katsete põhjal sai valitud retsept B, millega jätkati edasisi katsetusi. Seekord ei muudetud retsepti kontsentratsioone vaid uuriti, kuidas muutub kile paksus ja ühtlus peale mitme järjestikuse sadestuse läbimist. See tähendab, et terve sadestamisprotsess

viidi läbi algusest lõpuni kuni kolmel korral. Sadestati neljale objektile: ITO-klaas ja kolm CZTS monoterakiht-membraani, mis läbisid eeltötluse: 2 minutit söövitust KCN lahusega. Nende katsete lõpuks saavutati ühe-, kahe ja kolmekordse kilega membraan ning ITO objekt kolmekordse kilega. Sadestuse parameetriteks oli taaskord 15 minutit 85°C juures.

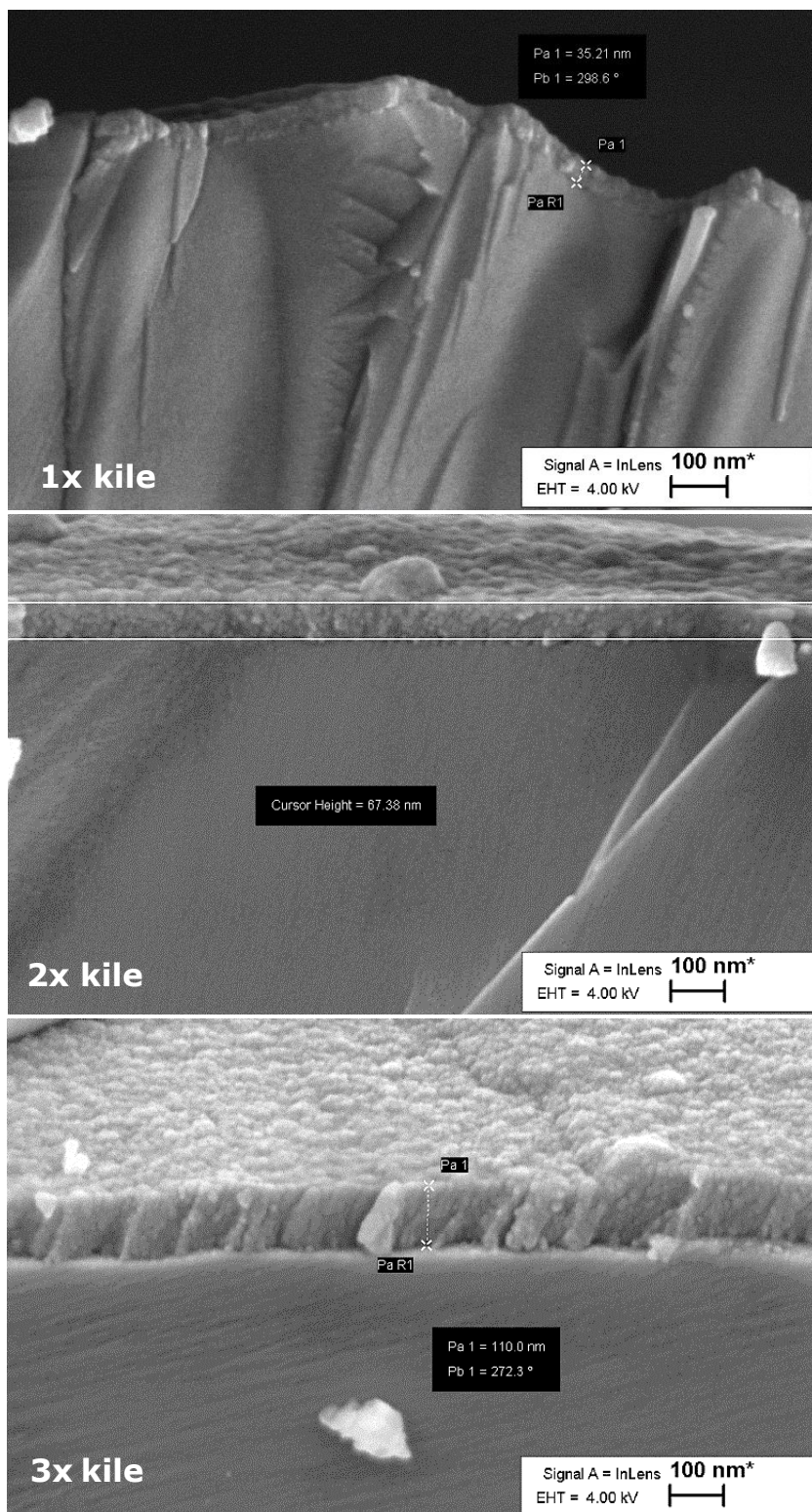
Tulemused: ITO-klaasile sadestatud kihtidel võis taaskord leida suures koguses ZnO kristalle. Üks teooria, miks ZnO just ITO pinnal eriti rikkalikult võib leida ja milleni koos juhendajaga jõuti on seotud juba varem mainitud klaasi puhtusega. SEM piltidel joonisel 3.4. on selgelt näha, et ZnO kristallide kasv algab ITO, mitte CdZnS kile pinnalt. Võimalik, et ebapuhtused klaasi pinnal käituvad kui kristallikasvu tsentritena. Teine teooria, miks ZnO kristalle leidub lisaks ITO-klaasile ka membraanide pinnal, oletab, et kristalliitide kasvu hoogustab õhuga kokkupuude katse lõppjärgus.



Joonis 3.4. ZnO kristalli kasv ITO klaasist katseobjektile algab juba substraadil, mitte kile pinnalt.

Seda nähtust siin töös lähemalt ei uuritud kuna ITO objektide kasutamise põhiline eesmärk oli kindlaks teha, kas valitud retseptidega on üldse võimalik saavutada CdZnS kile.

Sadestatud kiled olid hea kvaliteediga. Juba ühekordne katmine saavutas soovitud ühtlusega kile, mille paksus 30-40 nm. Iga järgnev kile oli esialgse kilepaksuse võrra paksem, mida võis ka eeldada ja mida kinnitab ka SEM analüüsi pildid joonisel 3.5. Kolmekordse kile puhul väärrib mainimist, et paksus varieerus 80-110 nm vahel.



Joonis 3.5. CdZnS kile paksused peale ühe-, kahe- ja kolmekordset CBD membraanidel.

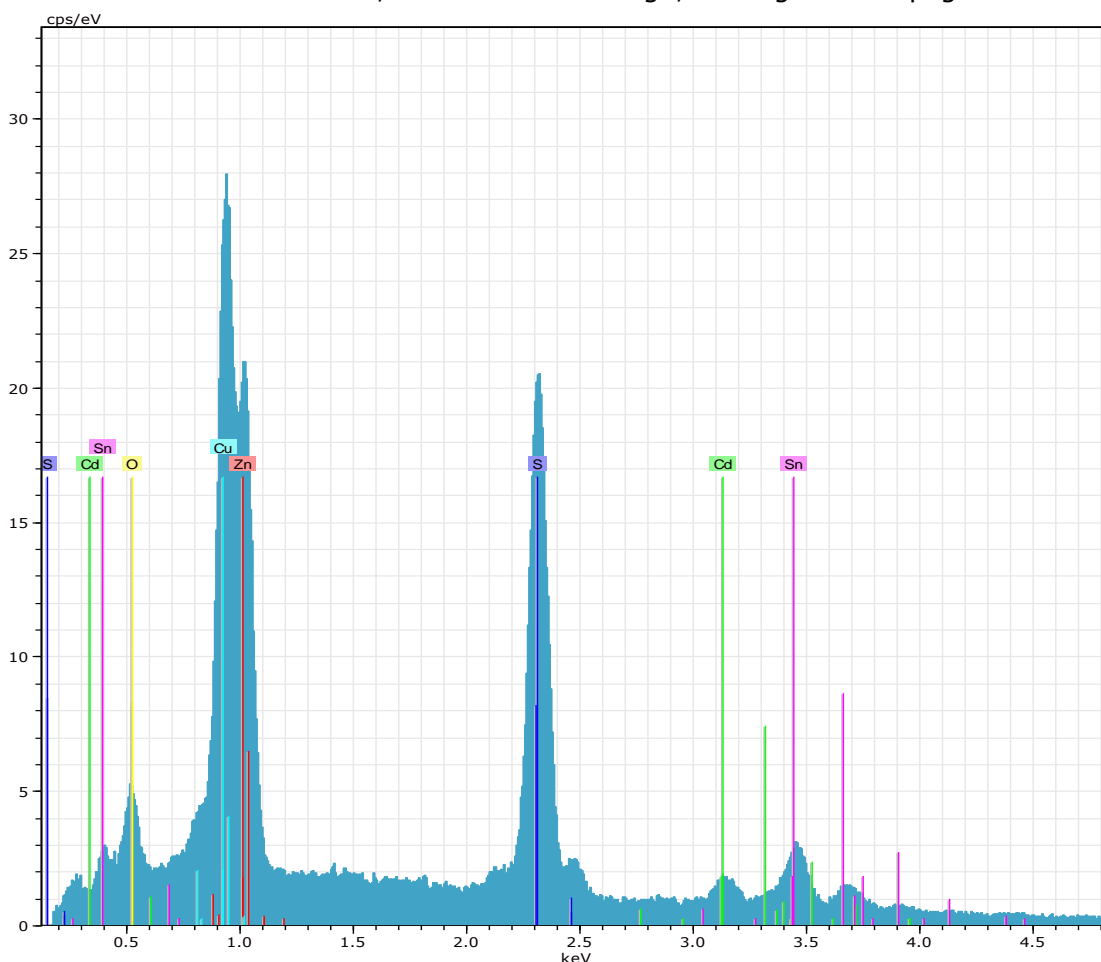
Iga katseobjekti parima efektiivsuse saavutanud IV kõvera mõõtmise tulemused on tabelis 3.2. Tegemis oli kuld kontaktidega, mille mõõdetud pindalade suurus oli 0,045 cm². Katseobjektidest valmistatud päikesepatareide hulgast näitas kõige suuremat efektiivsust just ühekordse puhverkihiga objekt - 5,38%. Mitmekordsed kihid pigem mõjuvad ebasoodsalt. Kile läbipaistvus väheneb, mis piirab *p-n* siirdeni jõudvate

valgusfootonite hulka. Nii tähendab suurem neeldumine puhverkihis väiksemat efektiivust, mida kinnitavad ka tulemused. Nende tulemuste põhjal sai otsustatud, et valitud retseptiga piisab ühekordse katmisest, mis juba saavutab piisava ühtluse ja paksusega kile.

Tabel 3.2. Ühe-, kahe- ja kolmekordse CdZnS kilega päikeseplatade IV-kõvera mõõtmiste parimad tulemused.

Objekti nimetus	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	η , %
1x CdZnS	714,4	13,0	57,9	5,38
2x CdZnS	713,4	12,8	58,4	5,32
3x CdZnS	703,7	11,2	58,0	4,56

EDX analüüsi käigus tuli esile, et lahuses olev $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ ionide vahekord ei peegelda Zn/Cd suhet sadestatud kiledes. Kõigi katseobjektide puhul oli Zn osakaal kiles märgatavalt suurem kui lahuses. Joonisel 3.6 on ühekordse kilega EDX spekter, kus suhteliselt suur Zn sisaldus, eriti võrdluses Cd-ga, on selgelt näha piigi suurustes.



Joonis 3.6. Ühekordse CdZnS kilega CZTS monoterakiht-membraani EDX spekter.

3.3 Katseeria 3: Zn ja Cd ionide suhte muutmine sadestuslahuses

Eelnevate katsete tulemused näitasid, et $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ suhe sadestatud kiles ei ole täpselt sama kui sadestuslahuses. Nende järgnevate katsetega taheti välja selgitada,

kui palju ja kuidas mõjutab ionide suhte muutmine sadestuskeskkonnas nende ionide suhet saadavas kiles. Tabelis 3.1 esitatud retseptide ümberarvutamisel peeti silmas, et ainus suhe, mis uute kontsentratsioonide juures muutuks oleks $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$. ($[Zn]+[Cd]$)/ $[S]$ ionide suhe ja Zn ja Cd ionide kogus (0,009 M/l) ei muutuks. Ümberarvutatud retseptid koos täpsete ionide suhetega ja kogustega on leitavad tabelis 3.3. Teostati korduskatse retsept B-ga ja veel kaks katset, kus $[Zn^{2+}]/[Cd^{2+}]$ ionide vahekord oli nii suurem kui ka väiksem korduskatse kontsentratsioonist. CZTS monoterakiht-membraane ei söövitatud enne puhverkihi sadestamist, kuid peale sadestust teostati 10 min termotöötlus 180°C juures. Sadestusaeg ja temperatuur olid jätkuvalt 15 min ja 85°C.

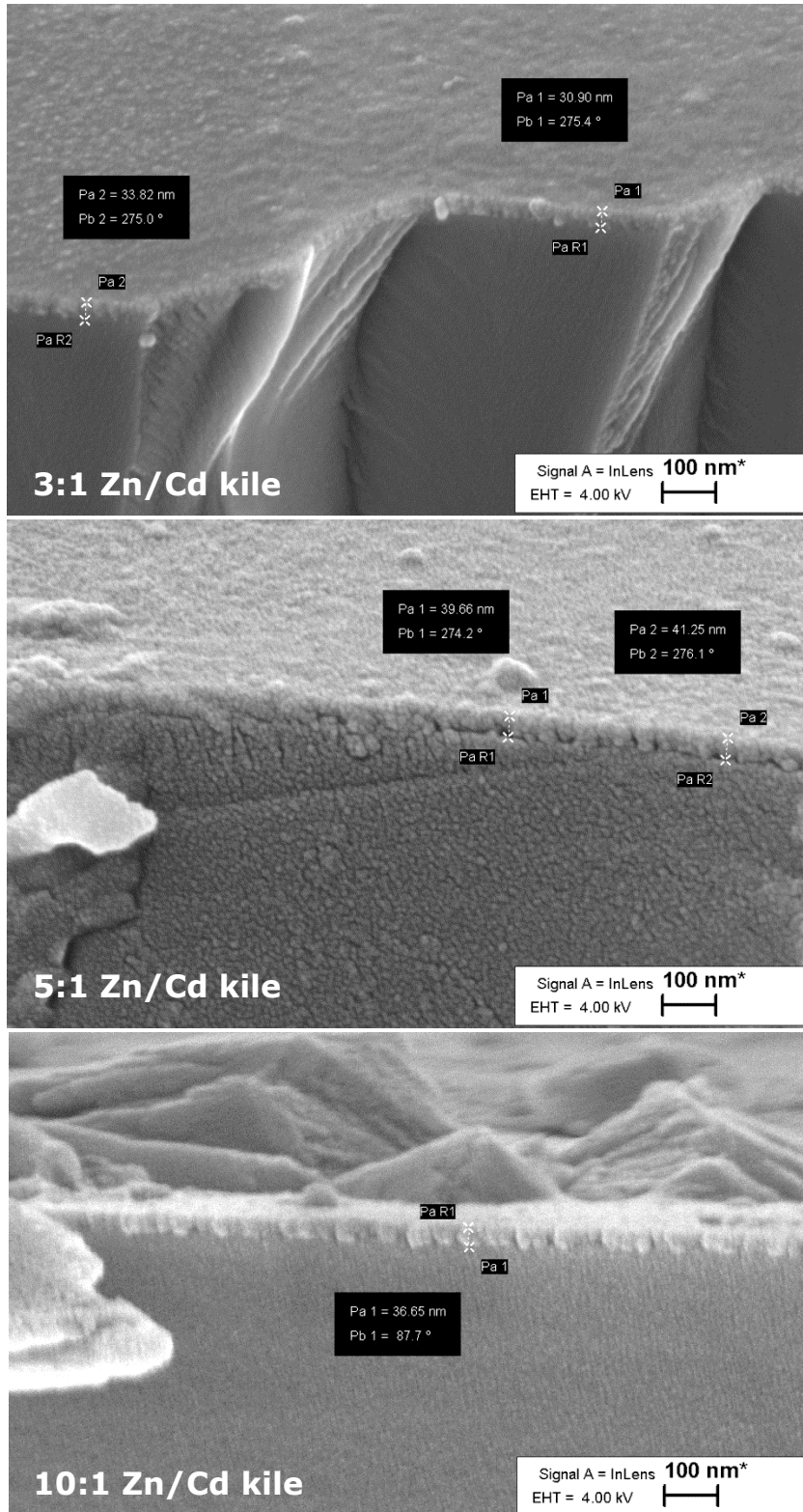
Tabel 3.3 Zn/Cd ionide vahekordade 3:1, 5:1 ja 10:1 retsept ja kontsentratsioonid.

Zn/Cd vahekord	c(Reagent), M/l	Maht, ml			c(lahus), M/l		
	Kõigil ühine	3:1	5:1 korduskatse	10:1	3:1	5:1 (korduskatse)	10:1
CdAc ₂	0,01	16,50	12,00	6,55	0,0021	0,0015	0,0008
ZnAc ₂	0,10	5,50	6,00	6,55	0,0069	0,0075	0,0082
NH ₄ OH	13,31	2,40			0,4001		
EDTA-Na ₂	0,01	12,00	12,00	12,00	0,0015	0,0015	0,0015
TU	1,00	11,90	12,00	12,00	0,1488	0,1500	0,1500
H ₂ O	-	31,70	35,60	40,50	0		

Tulemused: EDX analüüs kinnitas, et Cd, Zn ja S on kõik kiles olemas, aga nende täpsed kogused ei olnud kasutatud analüüsimeetoditega selgelt määratavad. Põhjus, miks EDX ei andnud adekvaatseid tulemusi kiles olevate elementide kontsentratsioonide suhete kohta oli mitu. Kuna tegemist oli nii õhukeste kiledega, teostati mõõtmised 7 kV energiaga, mis on tunduvalt väiksem tavapärasest 20 kV. Väiksem energia on vajalik, et mõõtmisel tuvastataks ainult puhverkihi koostis, kuid sellegipoolest võib tulemustes kajastuda analüüsitava kihi alla jääva materjali koostis. Antud juhul oli selleks CZTS absorbermaterjal, mis sisaldab elemente Zn ja S, mis leiduvad ka puhverkihis. Nii ei ole antud mõõtmistingimuste juures võimalik eristada kui suur osa nendest elementidest pärineb erinevatest materjalikihtidest. ITO substraadile sadestatud kilega oleks seda probleemi olnud võimalik vältida. EDX spektrianalüüsi teeb veelgi keerulisemaks elementide Cu ja Zn ning Cd ja Sn piikide lähestikku asetsemine, nähtav joonisel 3.6. Nende üksteisest lahutamine ja eristamine on omaette väljakutse.

Kõik need põhjused moonutavad tulemusi, mistõttu ei olnud võimalik määrata Zn/Cd suhet sadestatud kiledes ja antud spektreid siinkohal ei esitada. Siiski võis positiivse tulemusena käsitleda kõigi soovitud elementide: Cd, Zn ja S olemasolu kile koostises. Kõigi saadud kilede paksused jäid samasse suurusjärku (25-40 nm) ja Zn/Cd suhte

muutmine ei mõjutanud suurel määral kile paksust. Ka ühtlus oli kõigi kolme puhul sarnane ja auke esines minimaalselt nagu võib näha SEM piltidel joonisel 3.7. Eelmistes katseeriates rohkelt esinenud ZnO kristalle esineb ka membraanidel oleva kile pinnal, kuid mitu korda vähem kui ITO klaasist objektidel.



Joonis 3.7. Erinevate Zn/Cd suhetega CdZnS kiled.

Antud katseobjektidest valmistati samuti päikesepatareid, mille parimad IV-kõvera mõõtmistulemused on esitatud tabelis 3.4. Mõõdetud pindalade suurus oli 0,052 cm², tegemis oli grafiitkontaktidega. Kõigi selle seeria katsed, k.a korduskatse, olid väiksemate efektiivsustega kui eelmise katseseeria ühe- ja kahekordse kilega objektid. Langesid ka V_{oc} , FF ja J_{sc} . Parima tulemuse selles seerias saavutas 10:1 Zn/Cd suhtega objekt. Kuna eelmise katseseeria suurima efektiivsusega objekti kiles oli Zn/Cd suhe samuti Zn poole kaldu, võib oletada, et suuremal Zn sisaldusel on mõõdukalt positiivne mõju. Siiski ka see tulemus – 4,79% jääb võrdluses teiste seeriatega väikeseks. Põhjuseks võis olla vale termotöötlusrežiim, mis antud juhul sai valitud lähtudes CZTS monoterakiht-membraanidele sobilikest tingimustest. Membraane koos hoidev epoksiidvaik hakkab kõrgematel temperatuuridel ja pikema kuumutuse jooksul degradeeruma, mille tagajärjel membraan paindub. Sellisel kujul ei ole võimalik seda päikesepatarei struktuuris rakendada. Seetõttu on eelistatum järeltöötlus läbi viia pulbrile ja alles seejärel valmistada membraanid.

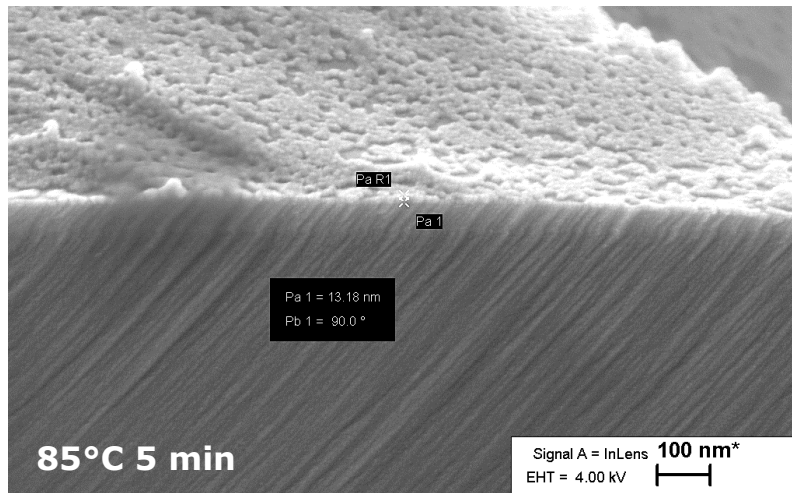
Tabel 3.4. CdZnS kilega päikesepatareide IV-kõvera mõõtmiste parimad tulemused, mil on Zn/Cd suhted vastavalt 3:1, 5:1 (korduskatse) ja 10:1.

Objekti nimetus	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF , %	η , %
Zn/Cd =3:1	665,7	11,5	46,3	3,55
Zn/Cd =5:1	647,5	10,5	48,1	3,28
Zn/Cd =10:1	681,3	15,2	46,3	4,79

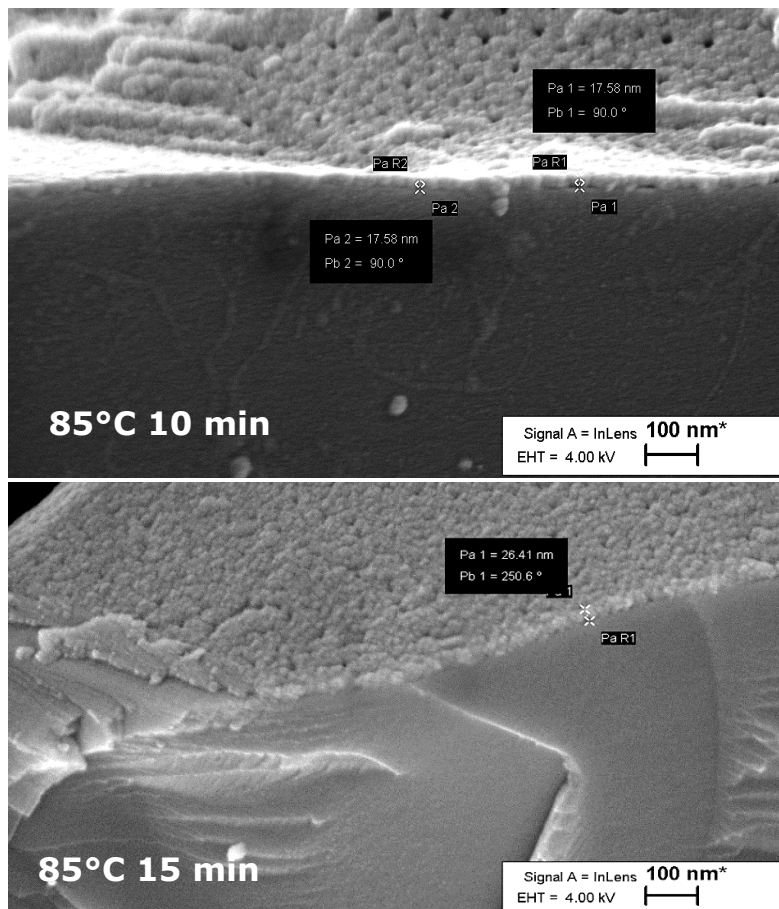
3.4 Katseseeria 4: Sadestusaja ja temperatuuri mõju uurimine

Peale arvukaid sadestusi membraanidele ja ITO-ga kaetud klaasidele sooviti edasi liikuda otse CZTS monoterapulbrile sadestamise juurde, kuid see nõudis katsetoodika kohandamist. Kui eelnevaid objekte hoidis sadestuskeskkonnas klaasist hoidik või pintsetid. Pulbri puhul pidi leidma teise lähenemise, et tagada ühtlane pulbri osakeste kattumine CdZnS kilega. Selleks on vajalik hoida pulber pidevas liikumises sadestuse jooksul. Selle saavutamiseks on kaks võimalust: rotaator sadestuseks valitud temperatuuri juurde seadistatud ahjus või käsitsi opereeritav pumbasüsteem. Rotaatori puhul on maksimaalne sadestustemperatuur 60°C seadme tootja poolt kehtestatud nõuete tõttu. Seetõttu sai teostatud veel viimane suurem katsete seeria membraanidele, et selgitada välja, kumba tehnoloogiat saab pulbrite puhul rakendada. Sadestused toimusid kolmel erineval temperatuuril: 55°C, 70°C ja 85°C. Madalamad temperatuurid tähendavad aga aeglasemaid reaktsioone, mis tähendab aeglasemat kile teket. Seetõttu sai koostatud ka ajaseeriad, et uurida sadestuse kestvuse mõju kile paksusele. Ajaseeria oli iga temperatuuri jaoks järgnev: 5, 10, 15, 20 ja 30 minutit 85°C juures; 15 ja 30 minutit nii 70°C kui ka 55°C juures. Kasutati jätkuvalt retsept B esialgseid kontsentratsioone.

Tulemused: Ainus objekt, kus ZnO kristalle ei leidunud oli 85°C seeria kõige lühem, 5 min sadestuse puhul. Kõigi teiste objektide puhul eelmainitud oksiid kile pinnalt leitav, kuid taaskord väiksemas hulgas kui ITO-ga kaetud klaasist objektide puhul. ZnO hulk kasvas sadestusaja pikenemisel. Kui vaadelda nende seeriade morfoloogiat, siis SEM analüüsi põhjal joonisel 3.8 on näha, et 5 min sadestus 85°C juures andis aukliku ja õhukese kile - paksus 13 nm, mis kohati oli ainult 10 nm paksune. See näitab, et antud aeg oli liiga lühike kvaliteetse kile sadestamiseks.



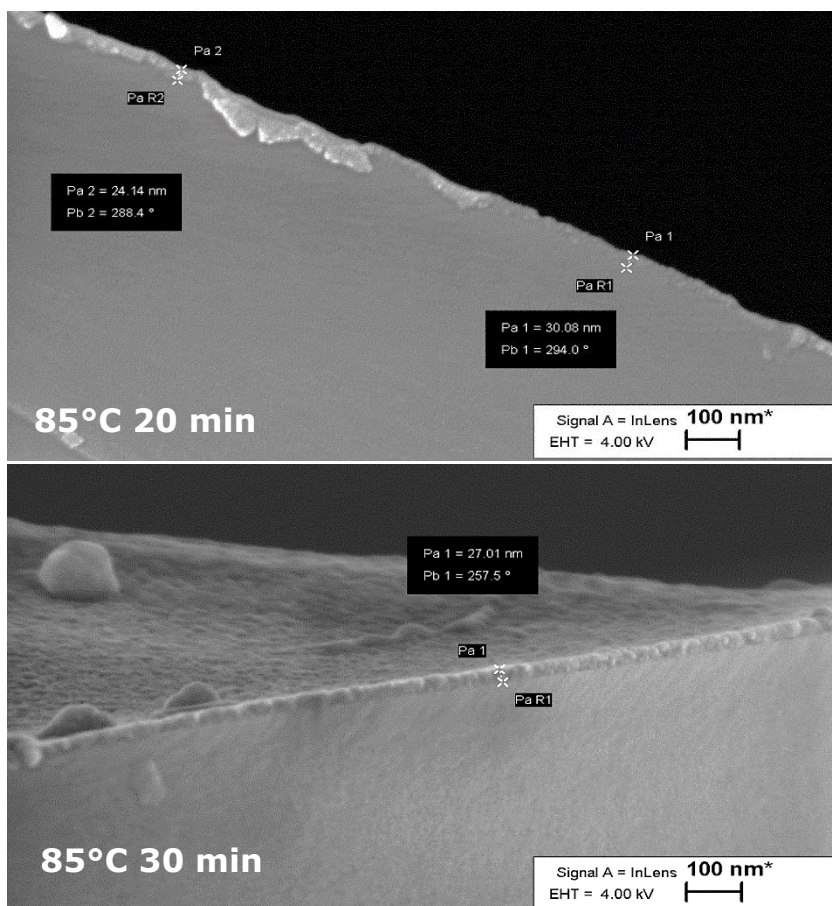
Joonis 3.8. 85°C seeria 5 min pikkuse sadestuse SEM pilt.



Joonis 3.9. 85°C seeria 10 ja 15 min pikkuste sadestuste SEM pildid.

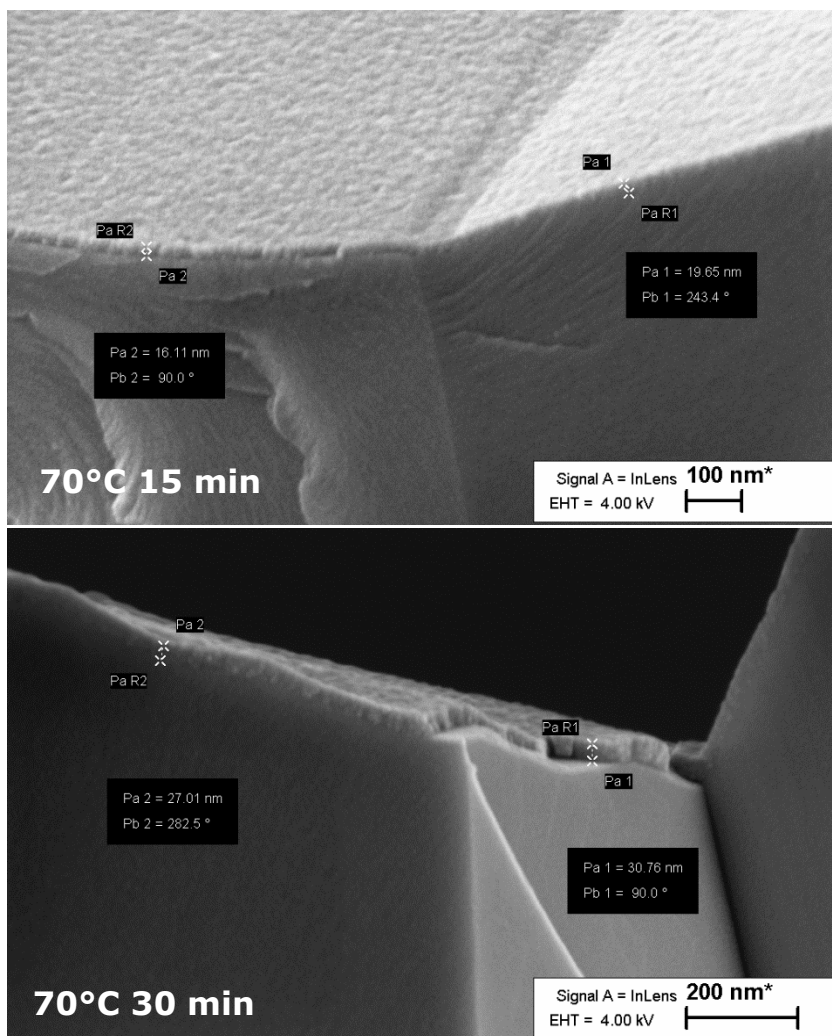
10 minuti pikkune sadestus saavutas paksema kile - 17 nm, kuid seegi oli auklik ja ebaühtlase pinnaga nagu võib näha joonisel 3.9. Sama seeria 15 min sadestus oli ühtlasi ka korduskatse ning saavutas 30 nm kile. Võrdluses eelmiste korduskatsetega oli kattuvus ebaühtlasem ja kohati oli õhemaid kohti (26 nm). Tingitud võis see olla hetkedest kui teiste objektide eemaldamiseks eemaldati ka see objekt sadestuskeskkonnast. Korduskatse on samuti leitav joonisel 3.9.

20 min möödumisel sadestusprotsessi algusest on paksuse erinevus membraani lõikes veelgi märgatavam kui eelmise katse puhul, kuid kile kattuvus on ühtlasem. 30 min puhul ei ole kile paksus märgatavalt suurenenud (27 nm). Pikem sadestusaja puhul võib kile paksuse pidurdumist põhjendada kolloidse osa suure välja sadenemisega, mis enam ei panusta kile paksuse kasvatamisele. Nende katsete SEM pildid on nähtavad joonisel 3.10.



Joonis 3.10. 85°C seeria 20 ja 30 min pikkuste sadestuste SEM pildid.

70°C seeria objektide kattuvus oli suhteliselt hea, kuid sama ei saa öelda paksuse osas. 15 min sadestus sel temperatuuril andis alla 20 nm paksuse kile, 30 min puhul oli tulemus parem, aga paksus varieerus 27-33 nm vahel. Taaskord võib arvata, et need erinevused on tingitud objektide mitmekordsest eemaldamisest sadestuskeskkonnast. Nende tulemuste SEM pildid on leitavad joonisel 3.11.



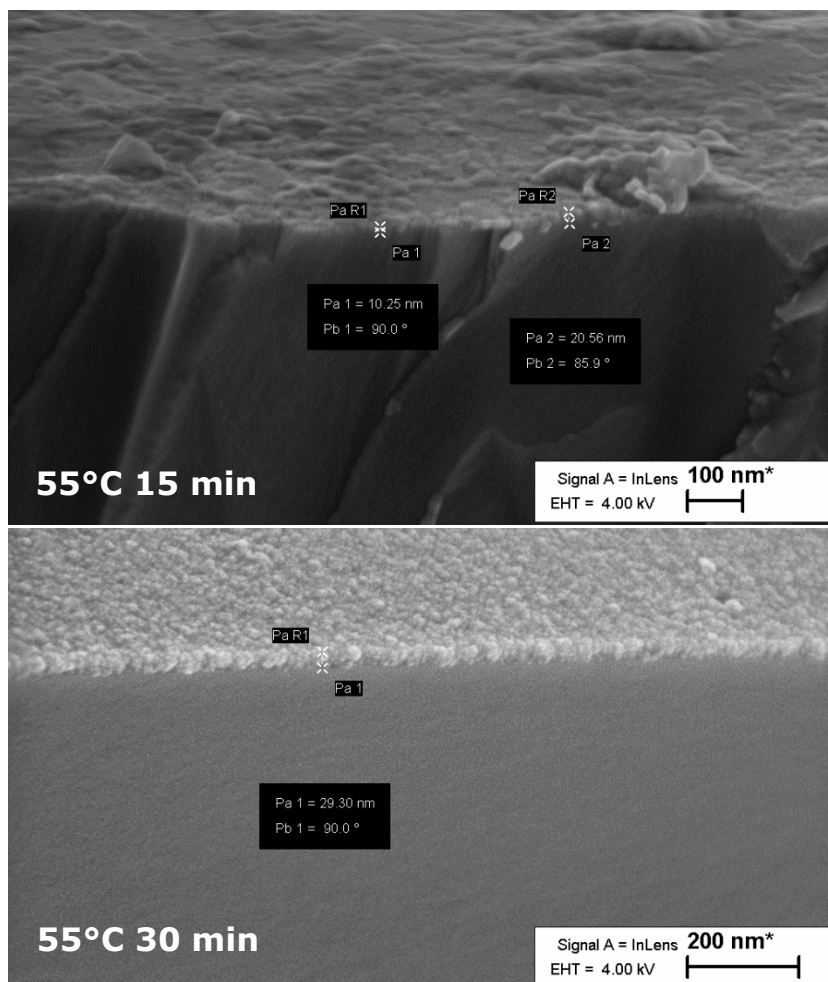
Joonis 3.11. 70°C seeria 15 ja 30 min pikkuste sadestuste SEM pildid.

55°C juures läbiviidud 15 ja 30 min katsete tulemused, leitavad joonisel 3.12, olid võrreldavad 70°C juures saadud tulemustega. Siiski nõudis madalam temperatuur pikemat sadestusaega, sest 15 min sadestus andis auklikuma katvuse võrreldes teiste sama kestvusega sadestustega teistest seeriast. 30 min aga andis soovitud 30 nm kile, mille kattuvus oli rahuldavalt ühtlane.

Tabelis 3.5. on eelnevalt analüüsitud aja- ja temperatuuri seeriaste katseobjektidest tehtud päikesepatareide parimad IVkõverate mõõtmistulemused. Mõõdetud pindalade suurus oli 0,052 cm² ja tegemine oli grafiitkontaktidega. Lähtudes efektiivsusest võib väita, et kõrgematel temperatuuridel, 85°C ja 70°C, ei olnud soovitud liiga lühike ega ka liiga pikk sadestusaeg. Kõige suurema efektiivsuse – 5,94% saavutas korduskatse, mis näitab, et antud tingimuste juures oli kõige optimaalsem sadestus 85°C juures 15 min.

Madalamatel temperatuuridel oli positiivne mõju pikematel sadestusaegadel. Kui veerandtundi 55°C juures andis 5,51% efektiivsuse, siis poole tunnine sadestus samal

temperatuuril saavutas 5,73% efektiivsuse. Seda arvestades sai langetatud otsus, et pulbrile sadestatakse CdZnS kile 55°C juures 30 min, sest selle temperatuuri juures oli võimalik kile sadestada ahju asetatud rotaatorit kasutades ning saavutada soovitud paksuse ja ühtlusega puhverkihi kile.



Joonis 3.12. 55°C seeria 15 ja 30 min pikkuse sadestuse SEM pildid.

Tabel 3.5. Aja- ja temperatuuriseeriad läbinud CdZnS kilega päikesepatareide IV-kõvera mõõtmiste parimad tulemused.

Sadestusaeg, min	Sadestustemperatuur											
	55 °C				70 °C				85 °C			
	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	η , %	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	η , %	V_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	η , %
5									649	15,2	47,5	4,70
10									674	16,0	49,0	5,28
15	664	16,7	49,8	5,51	672	16,9	51,2	5,81	680	16,9	51,8	5,94
20									686	16,7	50,9	5,83
30	680	16,0	52,7	5,73	671	15,4	53,3	5,50	682	16,7	51,1	5,84

3.5 Katseseeria 5: Termotöötluste mõju uurimine CZTS pulbril

Monoterapulbrile puhverkihi sadestamine nõuab teist katsemetoodikat kui CZTS monoterakiht-membraanidele sadestamine. Eelneva katseseeria põhjal selgus, et madalam temperatuur ja pikem sadestusaeg võimaldab saavutada soovitud paksuse ja ühtlusega kile. Neid nõudmisi ja tulemusi arvesse võttes sai paika pandud uus katsemetoodika. Seekord ei toimunud sadestus vesivannis, vaid õhu käes, kasutades rotaatorit (näha joonisel 2.2 b), mis oli asetatud 60°C juurde seadistatud ahju. Pulber läbis ka eelsöövitus: 15 s 1% Br₂MeOH lahuses ja 2 min 5% KCN lahuses.

30 min möödumisel sadestuse algusest sai sadestuslahuse värvi intensiivsus põhjal öelda, et sadestusprotsess kulges aeglasemalt kui vesivannis. Seda võis omistada õhu kehvemale soojusjuhtivusele võrreldes veega. Sadestusperioodi pikendati 10 min võrra, nii et kokku kestis CBD 40 min.

Sadestusele järgnes ka termotöötluste seeria. Punktis 2.4 lahti seletatud põhjustel sai valitud järgnevad parameetrid: 10, 20, 30 ja 60 minutit nii 175°C kui ka 200°C juures. CZTS/CdS katseseerias esindatud kahe tunnised katsed jäid teostamata, sest oli eeldada nende degradeerivat mõju. Kokku kasutati katses 2,9 g CZTS pulbrit, mis peale termotöötlust ka sõeluti, et tagada võimalikult väike fraktsioonivahemik, mis omakorda tagab parema kvaliteediga membraanid. Ühe päikesepatarei jagu pulbrit pandi kõrvale enne termotöötlust, et sellest valmistada võrdluspäikesepatarei.

Tulemused: Eelnevalt kirjeldatud protsessi läbinud pulbrit valmistati päikesepatareid, mille grafiitkontaktide suurus oli jätkuvalt 0,052 cm². Nende IV kõverate mõõtmistulemused näitavad, milline mõju oli erinevatel parameetritel teostatud termotöötlustel päikesepatareide efektiivsusele, aga ka teistele vaatluse all olevatele parameetritele. SEM analüüsi ei teostatud, sest termotöötlus ei mõjuta visuaalselt puhverkihti. Kuumutamata päikesepatarei tulemused on tabelis 3.6. ja termotöötluste läbinud päikesepatarei tulemused tabelis 3.7. Mõlemas tabelis on tulemuste paiknemine sarnane. Kuigi kasutatud absorbermaterjalid ei olnud membraanide ja pulbri puhul samast partiist võib märgata, et pulbrile sadestatud päikesepatareide efektiivsused on üle 1% võrra kõrgemad kui membraanidele sadestatud päikesepatareid. Siin kohal võis olulist rolli mängida kile suurem eripindala pulbrikristallidel. Kui membraanil on ainult pealmine, epoksiidkihist välja ulatuvpind CdZnS kilega kaetud, siis pulbri puhul ümbritseb kile igat üksikut pulbritera.

Parim tulemus saavutati kuumutamata päikesepatareiga, mille efektiivsus oli 7,22%. Teostatud termotöötlustel ei olnud parendavat mõju, mida oodati. Mitte ükski parameeter ei tõusnud, v.a J_{sc} , mis kasvas mõne objekti puhul maksimaalselt 0,5%

võrra. Termotöötuse mõju paremaks illustreerimiseks on sarnaselt tabelile 2.2. termotöötuse tulemused värvidega tähistatud. Kuumutamata võrdlus päikesepatarei tulemused ja sellega samas suurusjärgus tulemused on tähistatud kollasega. Sellest paremad tulemused rohelisega, märgatavalt kehvemad aga punasega. Märkimisväärselt positiivseid tulemusi antud termotöötlus ei saavutanud. Antud tulemused võivad viidata ebasobivale CBO-le. Jätkuvalt võib olla tegemist pank konfiguratsiooniga või on termotöötuse tagajärjel tekkinud piik konfiguratsioon suurem kui kirjanduses välja pakutud 0,4 eV tulemus. [34]

Tabel 3.6. Kuumutamata võrdlus päikesepatarei IV-kõvera mõõtmiste parimad tulemused.

Kuumutamata CdZnS võrdlus päikesepatarei	
Voc 720,83 mA	Jsc 17,40 mA/cm ²
FF 57,69%	η 7,22%

Tabel 3.7. Termotöötuse seeria läbinud päikesepatareide IV-kõvera mõõtmiste parimad tulemused.

Pulber	Temperatuur (°C)				
	175		200		
Aeg (min)	10	706,68	17,70	693,30	16,90
		55,94	7,00	51,49	6,04
	20	707,99	17,90	714,60	17,10
		53,37	6,75	51,57	6,28
	30	717,25	17,40	714,60	17,90
		52,84	6,58	52,23	6,70
	60	-	-	716,60	16,50
		-	-	46,15	5,44

KOKKUVÕTE

PV tehnoloogia võib järgnevate kümnenditega saada üheks kõige soodsamaks ja lihtsamini rakendatavaks elektritootmise tehnoloogiaks. [25] Selle eelduseks on saadaval olevate materjalide täiustumine ja uute, soodsa hinna ja suure efektiivsusega lahenduste kasutusele võtmine. Käesolevas töös anti väike panus sellesse arendustöösse. Keskenduti CZTS päikesepatarei struktuuris kasutatava CdZnS puhverkihi retsepti välja arendamisele ja optimaalsete sadestamisparameetrite leidmisele, et saavutada parema ühilduvusega p - n siire heteroüleminekul. Uuriti ka kile morfoloogilisi omadusi – paksust ja kattuvuse ühtlust läbi erinevate katseseeriatega. Uuriti, millist mõju avaldab sadestatavatele kiledele ionallikate ja kompleksandi EDTA- Na_2 kontsentratsioonide muutmine; mitmekordsete kilede sadestamine; Zn ja Cd ioon suhte muutmine lahuses; erinevad sadestustemperatuurid ja -kestvused ning termotöötamise mõju.

Esimeses katseseerias leiti SEM analüüsi tulemusel, et ITO-ga kaetud klaasile sadestatud katseobjektidest oli retseptiga B sadestatud kilede morfoloogia kõige sobilikum päikesepatareides kasutamiseks. Retseptist B sai baasretsept, mida vastavalt järgnevate katseseeria eesmärkidele modifitseeriti. Teine katseseeria näitas, et piisab ühekordsest sadestusest 85°C juures 15 min, et saavutada optimaalse paksuse ja kattuvusega puhverkiht. Aukude vältimiseks on sobilik kile, mille paksus on suurusjärgus 30 nm.

Kõikidest CZTS monoteer-membraanidele sadestatud kiledest saavutati parimad tulemused katseobjektidega, mis sadestati 85°C vesivannis 15 minutit. Need parameetrid andsid õige paksuse ja kattuvusega kiled membraanidel. Nende sadestusparameetrite juures sadestatud kiledega päikesepatareide IV kõvera mõõtmistulemuste seas saavutatud suurim efektiivsus oli neljandas temperatuuri- ja aja katseseerias - 5,94%.

Kõige madalamad tulemused saavutati kolmandas katseseerias, kus uuriti $[\text{Zn}^{2+}]$ ja $[\text{Cd}^{2+}]$ ioonide kontsentratsioonide muutmise mõju. Antud katseseeria puhul jäi saavutamata ka püstitatud eesmärk uurida, kuidas mõjutab eelmainitud elementide ioonide kontsentratsioonide muutmine lahuses nende kontsentratsiooni kiles. Selle põhjuseks oli Zn ja ka S esinemine nii absorbeeris kui ka puhverkihis, mis muutis kiles olevate elementide väljaselgitamise EDX ebatäpseks. Lahuses olevate $[\text{Zn}^{2+}]$ ja $[\text{Cd}^{2+}]$ suhte muutmise mõju sadestatud kiledele on üks võimalik tuleviku uurimisteema. Saadud tulemuste põhjal võib oletada, et suurem Zn sisaldus võib mõjuda positiivselt,

kuid selle mõju suurus ning ulatus on hetkel selgusetu. Väike efektiivsus võis osaliselt olla tingitud lühiajalisest termotöötlustest 180°C juures 10 minutit.

Töö parim CZTS monoterakiht päikesepatarei efektiivsus saadi viimasest katseseeriast, kus CdZnS puhverkiht sadestati monoterapulbrile. Kuumutamata CZTS monoterapulbrist valmistatud päikesepatarei efektiivsus oli 7,22%. Puhverkihiga kaetud pulbrile teostatud termotöötlus ei andnud soovitud parendavat efekti, vaid hoopis vähendas nii efektiivsust kui ka V_{oc} , FF ja J_{sc} väärtusi võrdluses kuumutamata pulbrist valmistatud päikesepatareiga. Suurimat efektiivsuse langust oli märgata kasutades kõrgemat termotöötluste temperatuuri ja pikemat kestvust. Kuumutamine tund aega 200°C juures vähendas päikesepatarei efektiivsust 5,44%ni. Temperatuurid ja kestvus valiti CdS puhverkihile sobivatest termotöötustusrežiimidest lähtudes. Kuigi tegemist on sarnaste ühenditega, kinnitavad need tulemused, et sama järeltöötustusrežiim ei sobi mõlemale ühendile. On teada, et termotöötlus mõjutab absorberi ja puhverkihi vahelise ülemineku heteroülemineku konfiguratsiooni, kuid milline see mõju esmajoones päikesepatarei efektiivsusele on sõltub ühendite ja termotöötlus parameetrite omavahelisest sobivusest. Tulevikuks on teine uurimist vääriv probleem CZTS/CdZnS üleminekule parendava mõjuga termotöötluste leidmine.

Püstitatud eesmärgid said täidetud, kuid on veel palju ruumi edasiarenduseks. CdZnS saavutati suurem efektiivsus kui CdS kasutades. Nii siis on CdZnS kasutamine CZTS päikesepatarei puhverkihina igat põhjendatud. Seejuures on oluline CBD meetodit kasutades määrata õiged sadestusparameetrid sõltuvalt substraadist. Selles töös leiti, et pulbrile sadestatud madalamal temperatuuril ja pikema sadestusajaga puhverkihiga CZTS päikesepatarei saavutas üle 7% efektiivsuse. Päikesepatareid, mis olid valmistatud kõrgemal temperatuuril ja lühemat aega sadestatud puhverkihiga membraanidele saavutasid peaaegu 6% efektiivsuse. Ka puhverkihi retsepti täpne koostis mängib olulist rolli ja väärib edasist uurimist, et teada saada, milliste koostisosade kontsentratsioonidega retsepti ja järeltöötluste koosmõju saavutab parimad tulemused.

Retsept ja kasutatud sadestusparameetrid, milleni selles töös jõuti, on heaks lähtepunktiks, kust jätkata edasist arendustööd. Nii liigutakse üha lähemale antud tehnoloogia ja materjalide masstootmisele ja päikesepatareide laialdasemale kasutamisele energeetika sektoris.

SUMMARY

In the coming decades PV technology is likely to become one of the most affordable and accessible technologies for producing electricity. [25] For this to happen further advancements must be made with the materials already used today and new, more affordable, and efficient materials developed. A small contribution to this development work has been given in this thesis. The goal has been to develop a recipe and find optimal deposition parameters for depositing a thin film of CdZnS as the buffer layer for the CZTS absorber material. The aim of this was to improve the $p-n$ heterojunction between the absorber and buffer layer and examine the morphological properties of the thin film, more specifically the thickness and coverage of the film. This was achieved through a series of tests: changing the concentration of the ion sources and EDTA- Na_2 in the recipe to see how it affected the properties of the film; the effect of multiple depositions; the effect of changing the ratio of Zn and Cd ions; different deposition temperatures and time. Lastly, the effect of annealing after deposition.

The SEM analysis of the first test series, deposited on glass covered with ITO, revealed that films deposited using recipe B were most suited for solar cell application since it had the best morphological properties. Recipe B was taken as the basis for all further tests. The second series of test helped determine that one deposition at 85°C for 15 min was enough to achieve the desired thickness and coverage. To avoid holes in the deposited film its' thickness should be around 30 nm.

Out of all the thin films that were deposited on CZTS monograin-membranes, the best results were achieved with deposition in an 85°C chemical bath for 15 minutes. For the membranes this resulted in the desired thickness and coverage. The measurements of the IV curves for solar cells with thin films deposited with these parameters reached the highest efficiency in the fourth test series – 5,94%.

The solar cells with the lowest performance were found in the third test series where the effect of changing the concentration of $[\text{Zn}^{2+}]$ and $[\text{Cd}^{2+}]$ in the deposition solution were investigated regarding the impact of the elemental composition of the deposited thin films. The goal of this test series was not achieved due to both the elements Zn and S being part of the composition of the absorber and buffer. This made the findings of the EDX analysis inaccurate. One topic of further interest in the future is the impact of changing the concentration of $[\text{Zn}^{2+}]$ and $[\text{Cd}^{2+}]$ ions in the deposition solution. The results achieved indicate that a higher Zn content can have a positive effect, but the extent of this effect is unknown. The lower efficiency might have been partially due to the annealing of the membranes at 180°C for 10 minutes.

The CZTS monograin solar cell with the best efficiency was achieved in the last test series where the CdZnS buffer layer was deposited on monograin powder. The efficiency of the solar cell that was not annealed was 7,22%. The annealing treatment the powder received did not improve but actually lowered the efficiency along with the V_{oc} , FF ja J_{sc} . This is in comparison with the solar cell that did not undergo the annealing treatment. The biggest drop was observed at higher temperatures and longer annealing times. An hour at 200°C had the biggest negative impact. Compared with the not annealed solar cell, its' efficiency dropped to 5,44%. The annealing temperatures and times were based on the appropriate parameters for annealing a CZTS/CdS junction. Even though CdS and CdZnS are similar compounds these results show that the post deposition annealing treatment is not the same for both. It is known that annealing influences the heterojunction interface of the absorber and buffer layer but how that effect impacts the efficiency and other indicators of the solar cell depends on the mutual suitability of the materials and annealing parameters. Finding an annealing process that has a positive impact on the performance of the CZTS/CdZnS junction is another topic of interest for future investigation.

The objectives for this thesis were achieved but there is still a lot of room for further development work. CdZnS achieved higher efficiency with the CZTS absorber than with CdS. This further justifies using CdZnS as the buffer layer for CZTS solar cells. An important thing to keep in mind when using the CBD method is choosing the right deposition parameters based on the form of substrate being used. In this thesis it was found that deposition on powder at lower temperatures and longer times reached efficiencies over 7%. The solar cell made from membranes that underwent a shorter deposition at higher temperatures reached efficiencies nearing 6%. The buffer layer recipe used also has a significant impact and further research into the effects of different concentrations and post deposition treatments is required to achieved even better results.

The recipe reached in this thesis along with the deposition parameters is a good starting off point for further research and development. Through this these technologies and materials are moving closer to mass production thereby expanding the use of solar cells in the energy sector.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] K. Mertens, *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice*, 1. tr. John Wiley & Sons, Incorporated, 2014. Vaadatud: apr 20, 2021. [Online].
<http://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=1574357>
- [2] K.-D. Jäger, O. Isabella, A. H. M. Smets, R. A. C. M. M. van Swaaij, ja M. Zeman, *Solar energy: fundamentals, technology and systems*. Delft University of Technology, 2014.
- [3] D. Mulvaney, „Solar’s green dilemma”, *IEEE Spectr.*, kd 51, nr 9, lk 30–33, sept 2014, doi: 10.1109/MSPEC.2014.6882984.
- [4] K. Yoshikawa *et al.*, „Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%”, *Nature Energy*, kd 2, nr 5, Art. nr 5, märts 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [5] IRENA, „Global Energy Transformation: A Roadmap to 2050”, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2018. [Online]. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/Apr/IRENA_Report_GET_2018.pdf?la=en&hash=9B1AF0354A2105A64CFD3C4C0E38ECCEE32AAB0C#:~:text=The%20share%20of%20renewable%20energy,solar%20and%20wind%20power%20generation.
- [6] M. Peplow, „Kesterite solar cells get ready to shine”, *Chemical & Engineering News*, kd 96, nr 7, veebr 12, 2018. Vaadatud: märts 29, 2021. [Online].
<https://cen.acs.org/articles/96/i7/Kesterite-solar-cells-ready-shine.html>
- [7] G. Conibeer, „Third-generation photovoltaics”, *Materials Today*, kd 10, nr 11, lk 42–50, nov 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70278-X.
- [8] A. S. Nazligul, M. Wang, ja K. L. Choy, „Recent Development in Earth-Abundant Kesterite Materials and Their Applications”, *Sustainability*, kd 12, nr 12, lk 5138, juuni 2020, doi: 10.3390/su12125138.
- [9] F. A. Jhuma ja M. J. Rashid, „Simulation study to find suitable dopants of CdS buffer layer for CZTS solar cell”, *J Theor Appl Phys*, kd 14, nr 1, lk 75–84, märts 2020, doi: 10.1007/s40094-019-00363-3.
- [10] K. Sun *et al.*, „Over 9% Efficient Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Fabricated by Using Zn_{1-x}Cd_xS Buffer Layer”, *Adv. Energy Mater.*, kd 6, nr 12, lk 1600046, juuni 2016, doi: 10.1002/aenm.201600046.
- [11] N. Akcay, E. P. Zaretskaya, ja S. Ozcelik, „Development of a CZTS solar cell with CdS buffer layer deposited by RF magnetron sputtering”, *Journal of Alloys and Compounds*, kd 772, lk 782–792, jaan 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.126.
- [12] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, ja Q. Qiao, „Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells”, *Energy Environ. Sci.*, kd 8, nr 11, lk 3134–3159, okt 2015, doi: 10.1039/C5EE02153G.
- [13] S. J. Fonash, „Chapter Five - Semiconductor–semiconductor Heterojunction Cells”, *Solar Cell Device Physics (Second Edition)*, S. J. Fonash, Toim Boston: Academic Press, 2010, lk 183–262. doi: 10.1016/B978-0-12-374774-7.00005-4.

- [14] A. M. Ali *et al.*, „Synthesis of sphere-like-crystal CdS powder and thin films using chemical residue in chemical bath deposition (CBD) for thin film solar cell application“, *Solar Energy*, kd 173, lk 120–125, okt 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.07.031.
- [15] E. M. K. I. Ahamed, N. K. Das, A. K. S. Gupta, M. N. I. Khan, M. A. Matin, ja N. Amin, „Structural and Optical Characterization of As-grown and Annealed ZnxCd1-xS Thin-films by CBD for Solar Cell Applications“, *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, kd 10, nr 3, Art. nr 3, sept 2020.
- [16] T. Prem Kumar, S. Rajasekar, S. Saravanakumar, P. S. Joseph, ja K. Sankaranarayanan, „Microscopic and Optical Characterization of Cd_{0.8}Zn_{0.2}S Thin Film“, *J. Adv. Microsc. Res.*, kd 5, nr 2, lk 123–128, aug 2010, doi: 10.1166/jamr.2010.1033.
- [17] F. T. Munna *et al.*, „Diluted chemical bath deposition of CdZnS as prospective buffer layer in CIGS solar cell“, *Ceramics International*, kd 47, nr 8, lk 11003–11009, apr 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.222.
- [18] R. Zellagui, H. Dehdouh, M. Adnane, M. S. Akhtar, ja M. A. Saeed, „Cd_xZn_{1-x}S thin films deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) method“, *Optik*, kd 207, lk 164377, apr 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164377.
- [19] K. Isah, N. Hariharan, ja A. Oberafo, „Optimization of Process Parameters of Chemical Bath Deposition of Cd_{1-x}Zn_xS Thin Film“, *Leonardo Journal of Sciences*, nr 12, lk 111–120, jaan 2008.
- [20] A. Mukherjee, M. Fu, ja P. Mitra, „Influence of Zn incorporation in CdS: Structural and morphological studies“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, kd 82, lk 50–55, juuli 2015, doi: 10.1016/j.jpics.2015.03.009.
- [21] S. Sun *et al.*, „Influence of Cd_{0.6}Zn_{0.4}S buffer layer on the band alignment and the performance of CZTS thin film solar cells“, *Optical Materials*, kd 112, lk 110666, veebr 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110666.
- [22] Jiyon Song *et al.*, „Growth and characterization of CdZnS thin film buffer layers by chemical bath deposition“, *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005.*, Lake Buena Vista, FL, USA, 2005, lk 449–452. doi: 10.1109/PVSC.2005.1488166.
- [23] E. Fjällström, „Synthesis of CdZnS by Chemical Bath Deposition for Thin Film Solar Cells“, Uppsala Universitet, Uppsala, 2017.
- [24] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, 0 tr. New York: Marcel Dekker, 2002. doi: 10.1201/9780203909096.
- [25] P. Breeze, *Solar Power Generation*. Amsterdam: Elsevier, Academic Press, 2016. [Online]. <https://learning.oreilly.com/library/view/solar-power-generation/9780128040546/>
- [26] D. M. Chapin, C. S. Fuller, ja G. L. Pearson, „A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power“, *Journal of Applied Physics*, kd 25, nr 5, lk 676–677, mai 1954, doi: 10.1063/1.1721711.
- [27] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, ja R. E. Marburger, „Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide“, *Phys. Rev.*, kd 96, nr 2, lk 533–534, okt 1954, doi: 10.1103/PhysRev.96.533.
- [28] S. Sharma, K. Jain, ja A. Sharma, „Solar Cells: In Research and Applications—A Review“, *Materials Sciences and Applications*, kd 06, lk 1145–1155, jaan 2015, doi: 10.4236/msa.2015.612113.

- [29] A. Luque López ja S. Hegedus, Toim, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 2. ed., [Fully rev. and Updated]. Chichester: Wiley, 2011. [Online].
<https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPSEE002/viewerType:toc/>
- [30] REN21, „Renewables 2020 Global Status Report“, REN21, 2020. Vaadatud: mai 10, 2021. [Online]. https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf
- [31] L. Abo, *Elektroonikakomponendid*. Tallinn, 1997.
- [32] *Tõkkekihi (ruumlaengu piirkonna) kujunemine pingestamata pn-siirdes*. Vaadatud: apr 26, 2021. [Online]. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pn-junction-equilibrium-graph.ee.png>
- [33] D. Hironiwa *et al.*, „Sputtered (Zn,Mg)O buffer layer for band offset control in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, kd 53, nr 10, lk 106502, sept 2014, doi: 10.7567/JJAP.53.106502.
- [34] Nisika, K. Kaur, ja M. Kumar, „Progress and prospects of CZTSSe/CdS interface engineering to combat high open-circuit voltage deficit of kesterite photovoltaics: a critical review“, *J. Mater. Chem. A*, kd 8, nr 41, lk 21547–21584, okt 2020, doi: 10.1039/D0TA06450E.
- [35] Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut, „Päikesepatarei volt-amper karakteristiku mõõtmine - Praktikum juhend“. Tallinna Tehnikaülikool, 2019. [Online].
http://staff.ttu.ee/~juri.krustok/Course/PDF/IV_juhend.pdf
- [36] W. Wang *et al.*, „Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency“, *Advanced Energy Materials*, kd 4, nr 7, lk 1301465, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>.
- [37] A. Haddout, M. Fahoume, A. Qachaou, A. Raidou, ja M. Lharch, „Understanding effects of defects in bulk Cu₂ZnSnS₄ absorber layer of kesterite solar cells“, *Solar Energy*, kd 211, lk 301–311, nov 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.09.067.
- [38] T. J. Huang, X. Yin, G. Qi, ja H. Gong, „CZTS-based materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells“, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, kd 08, nr 09, lk 735–762, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/pssr.201409219>.
- [39] M. Paris, L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, ja S. Jobic, „Solid-State NMR and Raman Spectroscopy To Address the Local Structure of Defects and the Tricky Issue of the Cu/Zn Disorder in Cu-Poor, Zn-Rich CZTS Materials“, *Inorg. Chem.*, kd 53, nr 16, lk 8646–8653, aug 2014, doi: 10.1021/ic5012346.
- [40] M. Valdés, Y. Di Iorio, K. Castañeda, R. E. Marotti, ja M. Vázquez, „Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by sulfurization of co-electrodeposited metallic precursors“, *J Appl Electrochem*, kd 47, nr 6, lk 755–765, juuni 2017, doi: 10.1007/s10800-017-1072-3.
- [41] C. Yan *et al.*, „Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment“, *Nature Energy*, kd 3, nr 9, Art. nr 9, sept 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0206-0.
- [42] M. Altosaar *et al.*, „Monocrystal layer solar cells“, *Thin Solid Films*, kd 431–432, lk 466–469, mai 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00167-6.

- [43] M. Pilvet, „Study of Cu₂(Zn,Cd)SnS₄ Absorber Materials for Monograin Layer Solar Cells”, 2017. Vaadatud: mai 28, 2021. [Online]. <https://digikogu.taltech.ee/et/Item/06aca692-ae00-4856-9312-46bc6ca7b2ad>
- [44] J. Britt ja C. Ferekides, „Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency”, *Appl. Phys. Lett.*, kd 62, nr 22, lk 2851–2852, mai 1993, doi: 10.1063/1.109629.
- [45] K. Ramanathan *et al.*, „Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, kd 11, nr 4, lk 225–230, juuni 2003, doi: 10.1002/pip.494.
- [46] A. Ennaoui *et al.*, „Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective”, *Thin Solid Films*, kd 517, nr 7, lk 2511–2514, veebr 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.061.
- [47] K. Sun *et al.*, „Beyond 10% efficiency Cu₂ZnSnS₄ solar cells enabled by modifying the heterojunction interface chemistry”, *J. Mater. Chem. A*, kd 7, nr 48, lk 27289–27296, 2019, doi: 10.1039/C9TA09576D.
- [48] D. Bae, J. Gho, M. Shin, ja S. Kwon, „Effect of zinc addition on properties of cadmium sulfide layer and performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell”, *Thin Solid Films*, kd 535, lk 162–165, mai 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.11.077.
- [49] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S. Park, ja A. Schulte, „Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition”, *Applied Surface Science*, kd 255, nr 7, lk 4129–4134, jaan 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.115.
- [50] P. J. Sebastian, „p-type CdS thin films formed by in situ Cu doping in the chemical bath”, *Appl. Phys. Lett.*, kd 62, nr 23, lk 2956–2958, juuni 1993, doi: 10.1063/1.109181.
- [51] J.-H. Lee, J.-S. Yi, K.-J. Yang, J.-H. Park, ja R.-D. Oh, „Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition”, *Thin Solid Films*, kd 431–432, lk 344–348, mai 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00153-6.
- [52] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair, ja M. T. S. Nair, „Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to n type by thermal diffusion of indium”, *Appl. Phys. Lett.*, kd 66, nr 26, lk 3624–3626, juuni 1995, doi: 10.1063/1.113808.
- [53] P. Roy ja S. K. Srivastava, „In situdeposition of Sn-doped CdS thin films by chemical bath deposition and their characterization”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, kd 39, nr 22, lk 4771–4776, nov 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/22/006.
- [54] X. Di *et al.*, „Structural and optical properties of Cd_{0.8}Zn_{0.2}S thin films”, *J. Semicond.*, kd 32, nr 2, lk 022003, veebr 2011, doi: 10.1088/1674-4926/32/2/022003.
- [55] C. An, H. Lu, ja X. Chen, „Preparation and Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Electrodeposition and Sulfurization”, Orlando, California, U.S.A, mai 2012, kd 1, lk 625–632. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118356074.ch80>.
- [56] S. Chen, J.-H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, ja S.-H. Wei, „Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄”, *Phys. Rev. B*, kd 81, nr 24, lk 245204, juuni 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.245204.
- [57] B. S. Tosun, C. Pettit, S. A. Campbell, ja E. S. Aydil, „Structure and Composition of Zn_xCd_{1-x}S Films Synthesized through Chemical Bath Deposition”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, kd 4, nr 7, lk 3676–3684, juuli 2012, doi: 10.1021/am300771k.

- [58] M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, M. Danilson, M. Altosaar, M. Grossberg, ja K. Ernits, „p–n junction improvements of Cu₂ZnSnS₄/CdS monograin layer solar cells“, *Applied Surface Science*, kd 357, lk 795–798, dets 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.094.
- [59] R. Musembi, B. Aduda, J. Mwabora, M. Rusu, K. Fostiropoulos, ja M. Lux-Steiner, „Effect of Recombination on Series Resistance in eta Solar Cell Modified with In(OH)_xSy Buffer Layer“, *International Journal of Energy Engineering*, kd 3, nr 3, lk 183–189, 2013, doi: 10.5923/j.ijee.20130303.09.
- [60] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003. Vaadatud: apr 13, 2021. [Online]. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>
- [61] J. Heath ja N. Taylor, Toim, „Energy Dispersive Spectroscopy microscopy and analysis“. John Wiley & Sons, Incorporated, 2015. Vaadatud: apr 14, 2021. [Online]. https://www.academia.edu/35416000/Energy_Dispersive_Spectroscopy_microscopy_and_analysis
- [62] „I-V Curves: A Guide to Measurement“, *Ossila*. <https://www.ossila.com/pages/iv-curves-measurement> (vaadatud apr 14, 2021).
- [63] S. Tajima, M. Umehara, M. Hasegawa, T. Mise, ja T. Itoh, „Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic cell with improved efficiency fabricated by high-temperature annealing after CdS buffer-layer deposition“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, kd 25, nr 1, lk 14–22, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/pip.2837>.