



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO

INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe) monoterapulbrite
sünteeskasvatus KI, LiI ja CsI sulades soolades**
**Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ monograin powders in
molten KI, LiI and CsI salts**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Anna Maria Tuberg

Üliõpilaskood: 206010EANB

Juhendaja: Katri Muska, teadur

Tallinn, 2023

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.

"5" juuni 2023.

Autor: Anna Maria Tuberg

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele.

"5" juuni 2023.

Juhendaja: Katri Muska

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

"....."2023.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Tiia Plamus

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Anna Maria Tuberg,

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

" $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ (CZTSSe) monoterapulbrite sünteeskasvatuse KI, LiI ja CsI sulades soolades",

mille juhendaja on PhD Katri Muska,

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.

_____ (allkiri)

_____ (kuupäev)

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 loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anna Maria Tuberg, 206010
Õppekava, peeriala: EANB, Materjalitehnoloogia
Juhendaja(d): teadur Katri Muska, +372 6203362

Lõputöö teema:

(eesti keeles) $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ monoterapulbrite sünteeskasvatus KI, LiI ja CsI sulades soolades.

(inglise keeles) Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ monograin powders grown in molten KI, LiI and CsI salts.

Lõputöö põhieesmärk:

1. Uurida kolme erineva sulandaja (sulasoola), KI, LiI ja CsI mõju $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ monoterapulbrite omadustele ja nendest valmistatud päikesepatareide väljundparameetritele rakendades erinevaid analüüsimeetodeid.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Materjalide süntees ja analüüsiks ettevalmistus	10.10.2022
2.	Analüüs	10.11.2022
3.	Materjalidest päikesepaneelide valmistamine ja nende karakteriseerimine	01.04.2023
4.	Lõputöö kirjutamine	02.06.2023

Töö keel: eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: "5" juuni 2023a

Üliõpilane: Anna Maria Tuberg "5" juuni 2023a
/digitaalselt allkirjastatud/

Juhendaja: Katri Muska "5" juuni 2023a
/digitaalselt allkirjastatud/

Programmijuht: Tiia Plamus "5 " juuni 2023a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	7
Lühendite ja tähiste loetelu	8
SISSEJUHATUS	9
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1 <i>P-n</i> siire.....	10
1.2 Kesteriidid.....	12
1.2.1 Kesteriitide kristallstruktuur.....	12
1.3 Defektid CZTSSe mikrostruktuuris.....	13
1.4 CZTSSe saamise viisid.....	14
1.5 Monoterapulber-tehnoloogia	15
1.5.1 CZTSSe päikesepatarei struktuur	16
1.5.2 CZTSSe moodustumine.....	17
1.5.3 Kasutatavad soolad	18
1.6 Kirjanduse kokkuvõte ja ülesande püstitus.....	19
2 BAKALAUREUSETÖÖ PRAKTILINE OSA	20
2.1 Soolade ettevalmistamine	21
2.2 Materjalide ettevalmistamine ja süntees	21
2.3 Materjalide pesemine	22
2.4 Pulbrite sõelumine	22
2.5 Lihvide valmistamine.....	22
2.6 Pulbrite söövitamine ja termotöötlemine	23
2.7 Puhverkihi sadestus	24
2.8 Membraanide valmistamine.....	24
2.9 Pulbrite analüüsi meetodid	25
2.9.1 Sõelanalüüs	25
2.9.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM).....	25
2.9.3 Raman spektroskoopia	26
2.9.4 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (EDX)	26
2.9.5 Monotera takistus	27

2.10 Päikesepatareide karakteriseerimine.....	27
2.10.1 Päikesepatarei väljundparameetrid	27
3 ANALÜÜS JA TULEMUSED	30
3.1 Pulbrite sõelanalüüs	30
3.2 Monoterapulbrite morfoloogia	32
3.3 Monoterade koostis.....	33
3.3.1 Monoterade EDX analüüs	33
3.3.2 Monoterade faasiline koostis.....	35
3.4 Monotera takistus	36
3.5 Päikesepatarei karakteriseerimine.....	38
3.5.1 Päikesepatarei väljundparameetrid.....	38
KOKKUVÕTE	40
SUMMARY	42
KASUTATUD KIRJANDUS	44
LISAD	52

EESSÕNA

Ettepaneku selle lõputöö teema uurimiseks tegi Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori teadur PhD Katri Muska. Andmeid koguti ja katsetused viidi läbi Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris.

Lõputöö autor avaldab siirast tänu oma juhendajale Katri Muskale ja kõikidele Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori töötajatele katsete läbiviimise aitamise ja nõuannete andmise eest.

Lõputöös uuritakse kolme erineva sulasoola KI, LiI ja CsI mõju nendes sünteesitud monoterapulbrite omadustele ja pulbritest valmistatud päikeseplatareide väljundparameetritele.

Lõputöö valmimisele on rahalise panuse andnud:

- Sihtasutus Eesti Teadusagentuur personaalse uurimistoetuse rühmagrant PRG1023 "Mitmik-kalkogeniididel põhinevad jätkusuutlikud, kuluefektiivsed, kerged, painduvad ja poolläbipaistvad ehitisintegreeritavad päikeseplatareid" (1.01.2021–31.12.2025);
- Tuumiktaristu projekti TK141 „Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+)“ (1.01.2021–31.12.2024) ja
- Euroopa komisjoni H2020 teadus- ja innovatsiooniprogrammi projekt VFP20034 "Innovaatiliste kesteriitidel põhinevate õhukesekileliste tehnoloogiate kohandamine erilahendusega arhitektuuri ja linnamööbli rakendusteks" (CUSTOM-ART grant nr: 952982).

Võtmesõnad: CZTSSe, monoterapulber, päikeseplatarei, bakalaureusetöö

Lühendite ja tähiste loetelu

5N puhtus – 99,999% puhtus

AM1,5 – õhumassi indeks (ingl *airmass index*)

Br-CH₃OH - Bromometanool

CdS – Kaadmiumsulfiid

CIGSe – Cu(In,Ga)Se₂

CsI – Tseesiumjodiid

CZTS – Cu₂ZnSnS₄

CZTSe – Cu₂ZnSnSe₄

CZTSSe – Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄

EDX – Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia

FF – Täituvusaste (ingl *fill factor*)

FWHM – Täislaius-poolpikkus (ingl *full-width-half-maximum*)

i-ZnO – Omajuhtivusega ZnO

*I*_{sc} – Lühisvool (ingl *short circuit current*)

*J*_{sc} – Lühisvoolu tihedus (ingl *short-circuit current density*)

KCN – Kaaliumtsüaniid

KI – Kaaliumjodiid

KS – Kesteriit

LiI – Liitiumjodiid

NH₄OH – Ammooniumhüdroksiid

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoopia

ST – Stanniit

TU(SC(NH₂)₂) - Tiokarbamiid (ingl *thiocarbamide*)

*V*_{oc} – Avatud vooluahela pinge (ingl *open-circuit voltage*)

a – Valguse neeldumiskoeffitsient

η – Päikesepatarei efektiivsus

μ – Viskoossus

SISSEJUHATUS

Kasvav inimpopulatsioon ja üha suurenev energiatarve on loonud vajaduse uute energiatehnoloogiate loomiseks. Üheks olulisemaks energia saamise võimaluseks peetakse päikeseplatatehnoloogiat, mis on viimaste kümnendite jooksul märgatavalt arenenud [1]. Siiani on tavakasutuses olevate päikesepaneelide enamlevinud absorbermaterjaliks räni, kuid räni puhastamiseks on vaja suurel hulgal energiat [2] ning sellest valminud paneelid on ruuminõudlikud. Uue generatsiooni päikeseplatatehnoloogiad võimaldavad teha paneele, mis on õhukesed, painduvad ning mida on võimalik integreerida. Absorbermaterjali tootmisest tuleneva energiaprobleemi lahendamiseks ning paremate omadustega paneelide saamiseks on hakatud uurima mitmeid paljulubavaid materjale. Tuleviku päikeseelementi absorbermaterjali peaks olema odav valmistada ning see peaks olema pika eluea ja kõrge efektiivsusega [1]. Üheks perspektiivikaks materjaliks on kesteriit CZTSSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ ($0 \leq x \leq 1$)). Selle sünteesiks kasutatakse kättesaadavaid elemente Cu, Zn, Sn, S ja Se (Se leidub maakoos võrreldes teistega natuke vähem [3]) ning sünteesimeetodid on kordades energiatõhusamad kui räni omad. Esimene CZTSSe päikeseelement valmis aastal 1996 ning selle efektiivsus oli 0,66% [4]. Aastal 2023 saavutati CZTSSe päikeseplatatega efektiivsus 13,8% [5]. Võrreldes aga sarnase materjali, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ maksimaalse saavutatud efektiivsusega (23,35% [6]), on CZTSSe veel vähetõhus. CZTSSe madal efektiivsus on peamiselt seotud selle sünteesi käigus tekkivate sekundaarsete faasidega ning kristallstruktuuris olevate defektidega. Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris on uuritud erinevate sulasoolade mõju $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) monoteradele, kuid CZTSSe monokristallide sünteesi erinevate sulasooladega veel uuritud ei ole. Teaduslaboris on CZTSSe terasid sünteesitud vaid kaaliumjodiidi sulasoolas.

Käesolev lõputöö uurib kaaliumjodiidi (KI), liitiumjodiidi (LiI) ja tseesiumjodiidi (CsI) sulasoolade mõju CZTSSe monoterade kasvule ja omadustele ning saadud pulbritest tehtud päikeseplatatei väljundparameetritele. Eesmärk on saada optimaalsete omadustega monoterapulber, mis sobiks päikeseelementi absorbermaterjaliks. Lõputöö põhineb Tallinna Tehnikaülikoolis Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudi päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris autori tehtud eksperimentaalsel tööil.

Bakalaureusetöö on jaotatud nelja suuremasse peatükki. Esimene peatükk annab põgusa ülevaate kirjandusest ning päikeseplatatei toimimisprintsipiidest. Teises peatükis kirjeldatakse CZTSSe monoterapulbrite sünteesimist. Kolmandas peatükis analüüsitakse saadud monoterapulbreid erinevate analüüsi meetodite abil. Neljas peatükk võtab kirjeldatu ja analüüsi kokku.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 *P-n* siire

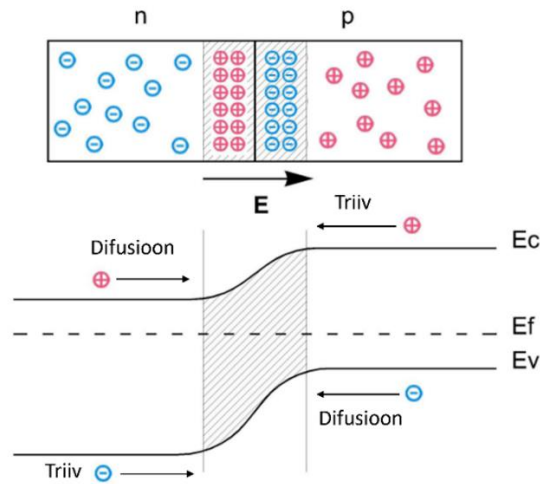
Päikesepatareid koosnevad pooljuhtidest, mis suudavad muundada valgust elektrienergiaks [7]. Valguse muundamine elektrienergiaks toimub kahes üldises etapis: auk-elektron paaride genereerimine footoni absorbeerumisel ning nende eraldamine üksteisest päikeseelemendis tekkiva sisese elektrivälja tõttu. [8]

Igal materjalil on olemas elektronide energiatasemed. Need energiatasemed moodustavad lubatud tsoone, milleks on valentstsoon (valentselektronide energiatsoon) ja juhtivustsoon (määrab aine elektrijuhtivuse). Need tsoonid on pooljuhi puhul eraldatud keelutsooniga. Keelutsoonis on energiaväärtused, mida ükski elektron materjalis omada ei saa. Seega on elektronidel vaja piisavalt energiat, et minna valentstsoonist üle juhtivustsooni. [9]

Auk-elektron paaride ehk laengukandjate genereerimine toimub valguse footoni absorbeerumisel materjalis. Kui footoni energia on liiga väike, siis see foton materjalis ei absorbeeru, vaid lihtsalt läbib seda. Ka liiga suur footoni energia ei sobi laengukandjate genereerimiseks, kuna liiga suure energia saanud elektron kiirgaks liigse energia soojusena välja ning langeks juhtivustsooni põhja. Kui mingi kindla, materjalile omase energiaga foton pörkub vastu aatomit, kandub footoni energia ühele valentselektronile üle. Seeläbi see elektron ergastub ning nn hüppab juhtivustsooni. Juhtivustsooni hüpanud elektronist jääb järele tühi koht, kuhu teised elektronid saavad seejärel liikuda. Tekkinud tühja kohta nimetatakse auguks. [10]

Pooljuhtides tekib elektrivool kahe samaaegse protsessi tulemusena. Üks neist põhineb elektronide edasikandumisel materjalis. Seda nimetatakse elektroonseks juhtivuseks ehk materjal on *n*-tüüpi. Teine protsess seisneb positiivselt laetud osakeste ehk aukude suunatud liikumisel. Kui materjalis on ülekaalus teine juhtivusmehhanism, siis on aine *p*-tüüpi. Kusjuures, nii *n*- kui ka *p*-tüüpi materjalidel on olemas mõlemat sorti voolukandjad, olenevalt nende kogusest on materjal kas aukjuhtivusega või elektronjuhtivusega. [9] Väiksema kogusega laengukandjaid nimetatakse vähemuslaengukandjateks. Mõlema materjali kokkupanekul tekib materjalide kokkupuute pinnal *p-n* siire, kus samaaegselt toimub elektronide difusioon *n*-tüüpi materjalist *p*-tüüpi materjali ning aukude difusioon *p*-tüüpi materjalist *n*-tüüpi materjali. Selle tulemusena tekib *n*-tüüpi materjali pinnale positiivne laeng ning *p*-tüüpi materjali pinnale negatiivne laeng ehk materjalide vahel tekib sisemine elektriväli, mis loob potentsiaalibarjääri. Laengud difundeeruvad vastasmaterjali kuni nende energia ei ületa

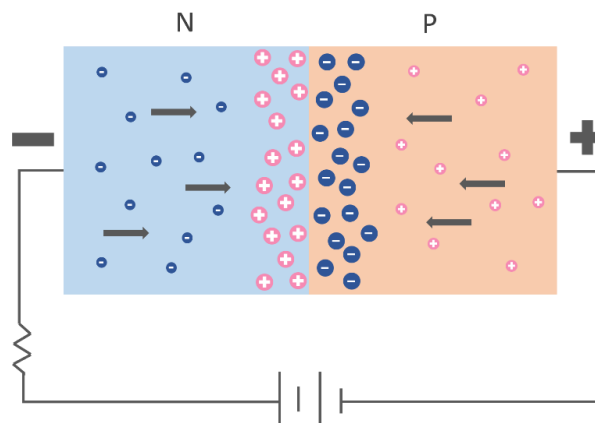
potentsiaalibarjääri energiat, moodustades materjalide vahele tõkkekihi. Tõkkekihis pole ühtegi vaba laengukandjat. [11] Sisemise elektrivälja tõttu hakkavad ka vähemuslaengukandjad triivima vastas olevasse materjali. Sellist nähtust nimetatakse triivivooluks. [9]



Joonis 1.1 Difusioon ja triiv p - n siirdes. E_c – juhtivustsooni energiatase, E_F – fermi nivoo, E_v – valentstsooni energiatase.

Tõkkekihi tõttu võib päikeseelementi vaadelda kui diodi, mida mööda saab elekter liikuda takistusteta vaid ühtepidi. Rakendades diodile päri voolu, väheneb potentsiaalibarjääri laius. Vool annab nii-öelda tõuke, mis lubab elektronidel difundeeruda p -tüüpi materjali; tugevneb ka aukude difusioon vastassuunas. Kui diodile rakendada vastuvoolu, hakkavad laengud materjalide otstel nn tõmbuma, mis suurendab tõkkekihi laiust. [11]

Kui päikeseplatarele rakendada piisavalt voolu ja lasta valgusel p - n siirdele peale paista, hakkavad genereeritud enamuslaengukandjad uuesti tõkkekihti ületama. Kui päikeseplatari on ühendatud välise vooluahelaga, tekitab laengukandjate liikumine elektrivoolu, mida on võimalik salvestada. [10]



Joonis 1.2 P - n siire.

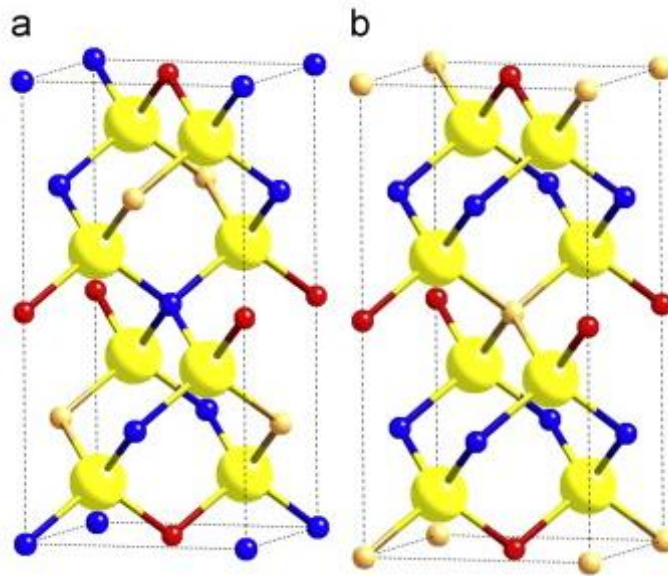
1.2 Kesteriidid

Kesteriidid CZTSSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ ($0 \leq x \leq 1$)) on õhukestekileliste päikesepatareide valmistamises sagedasti kasutatavad absorbermaterjalid. Parimate väljundparameeritega õhukesekileline päikesepatarei põhineb hetkel enim kasutatavast materjalist $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe), mille efektiivsus on 23.35% [6]. Samas koosneb CIGS väärismetallidest (Ga ja In), mida on Maal vähe ning seetõttu on materjali kulukas valmistada. Haruldaste materjalide ja kõrge hinna probleemi lahendamiseks on kesteriitide kristallvõres In ja Ga asendatud Zn ja Sn-ga, mis on viimastest mitmeid kordi odavamad ning mida leidub Maal küllaga. Seega koosnevad CZTSSe absorbermaterjalid ohututest, odavatest ja lihtsasti kättesaadavatest ainetest. [3] Ühend CZTSSe omab kõrget valguse neeldumiskoeffitsienti $\alpha > 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ning otsest keelutsooni, mille laius on 1,0 eV ja 1,5 eV vahel, vastavalt Se ja S suhtele CZTSSe-s. [12] [13] [14] Tänu nendele omadustele on kesteriidid paljulubavad materjalid tuleviku päikeseenergeetika valdkonnas.

On teada, et CZTSSe formeerub väga väikeses termostabiilses piirkonnas [15] [16], mistõttu tekib selle materjali sünteesi käigus palju sekundaarseid faase. Nende olemasolu koos materjali sünteesiparameetrite, p - n siirde kvaliteedi ja kristallstruktuuri defektidega mõjutavad CZTSSe absorbermaterjalist valmistatud päikesepatarei efektiivsust [17]. Hetkel on kõrgeim CZTSSe päikesepatarei efektiivsus $\eta = 13,8 \%$ [5].

1.2.1 Kesteriitide kristallstruktuur

Materjali CZTSSe kristallstruktuur põhineb $A^I B^{II} C^{IV} X^{VI}$ ülesehitusel, kus $A = \text{Cu}$, $B = \text{Zn}$, $C = \text{Sn}$ ja $X = \text{S, Se}$. CZTSSe aatomid paiknevad tetraeedrilises võres, mis tähendab, et iga aatom on seotud nelja naaberaatomiga. [18] Tetragonaalse kristallvõrekonstandid on $a=b \neq c$, mis CZTSSe puhul $a=b \approx 0,5563 \text{ nm}$ ja $c \approx 1,109 \text{ nm}$ ($c/2a = 0,997$) [19]. CZTSSe võib formeeruda nii kesteriitses (KS) (Joonisel 1.3 pilt A) kui ka stanniitses (ST) struktuuris (Joonisel 1.3 pilt B), mille erinevus tuleb Cu ja Zn aatomite asukoha vahetumisest kristallvõres [20]. On teada, et materjal võib korruga olla nii ST kui ka KS formatsioonis, kuid selle esinemise tingimusi pole põhjalikult uuritud [21]. Võib ka juhtuda, et materjal on Cu ja Zn katioonid oma kohad osaliselt vahetanud, mille puhul on tegemist osaliselt korrastamata KS struktuuriga. Korrastamata struktuur võib mõjutada päikesepatarei üldist kvaliteeti, kus katioonide (metallide) vahetumine põhjustab avatud voluahela pinge (V_{oc}) langust. [22] See on ka CZTSSe päikesepatareide üheks peamiseks probleemiks.



Joonis 1.3 Kesteriitne ja stanniitne kristallstruktuur. [3]

1.3 Defektid CZTSSe mikrostruktuuris

CZTSSe omab mikrostruktuurseid defekte, mis koos mõjutavad selle üldist efektiivsust päikesepatareis. Olulisemad defektid on näiteks punktdefektid (vakantsid ja aatomite vahetumised) ning sekundaarsed faasid monokristallide sees või pinnal. Need defektid võivad omada nii positiivset kui ka negatiivset mõju materjali elektrilistele ja optilistele omadustele.

Võre defektide omadused on pooljuhtmaterjalide tähtsad parameetrid ning päikesepatareide toimimise seisukohalt üliolulised, kuna need mõjutavad otseselt elektron-augu paaride teket, eraldumist ja rekombinatsiooni [23]. On leitud, et Cu vakantsid kristallvõres (V_{Cu}) tõstavad avatud voluuhela V_{oc} ja täituvusastme FF väärtusi. Lisaks aitavad elektrijuhtivusele kaasa ka seleeni vakantsid V_{Se} ja tsingi paigutumine võre tühimikesse (Zn_i). [18] [24] [25] Samas võib Zn_i kontsentratsiooni suurenemisel tõusta volukandjate rekombinatsiooniaste, mõjutades negatiivselt päikesepatarei kvaliteeti.

CZTSSe ühendis on Cu, Zn ja Sn katioonidel sarnased ioonraadiused (Cu^+ (0,60 Å), Zn^{2+} (0,60 Å) ja Sn^{4+} (0,55 Å)) [26]. Nende sarnasuste pärast on elementide vaheliste vahetumiste energia suhteliselt väike, mistõttu võib defekte CZTSSe kristallvõrest arvukalt leida [27]. Sünteesil kasutatavate soola katioonide ioonraadiused on K^+ (1,37 Å), Li^+ (0,59 Å) ja Cs^+ (1,67 Å) [26]. Kuna Li^+ ja eelmainitud metallide katioonide ioonraadiused on väga sarnased, on võimalik, et Li võib sünteesi käigus kristallstruktuuri inkorporeeruda või seal aatomeid asendada [28] [29]. Lisaks on teada, et CZTS-s on

Li - Cu (Li_{Cu}) aatomvahetusenergia $E_{\text{vahetus}} = 0,25$ eV ja CZTSe-s $E_{\text{vahetus}} = 0,27$ eV võrreldes näiteks Li_{Sn} aatomvahetusenergiaga, kus CZTS-s on $E_{\text{vahetus}} = 2,55$ eV ja CZTSe-s $E_{\text{vahetus}} = 2,16$ eV [30].

Materjali siseste aatomite vahetumised (nt Zn_{Sn} või Cu_{Sn}) võivad kõrgetel kontsentratsioonidel tekitada keelutsoonis elektronide lõkse ehk energiatasemeid keelutsooni keskele, vähendades laengukandjate liikumist ja üleüldist efektiivsust [25]. Kõige tihedamalt esinev aatomite vahetumine toimub Cu - Zn vahel nende sarnaste aatomraadiuste tõttu. Selle vähendamiseks proovitakse materjali sünteesil saavutada Cu-vaene ja Zn-rikas koostis. [9] [31] [32]

Sekundaarsete faaside teke on CZTSSe sünteesimisel vältimatu. Nende moodustumise vähendamiseks on vaja kontrollitud materjali sünteesikeskkonda ja töötlemisprotsesse. CZTSSe pulbrites esinevad enamasti ZnSSe , Cu_2SSe , SnSSe ja $\text{Cu}_2\text{SnSSe}_3$ faasid, millest kõige tihedamini formeerub ZnSSe . [33] ZnSSe moodustumine on energeetiliselt soodne, eriti kui tegemist on Zn rikka keskkonnaga. [34] CZTSSe sünteesil soovitakse materjal saada võimalikult faasipuhas, kuna sekundaarsed faasid kärbivad päikeseelemendi tootlikkust märgatavalt. Kõrge Cu kontsentratsioon annab hoogu vase faaside (näiteks Cu_2SSe) tekkele, mis võivad tekitada šunte ja vähendada lühisvoolutihedust J_{sc} [35]. Zn-faasid käituvad monotera pinnal nagu valgust läbilaskmatud täpid, vähendades sellega küll monokristalli aktiivset pinda, kuid üldiselt on nad võrreldes vase faasidega vähem kahjulikud [18].

1.4 CZTSSe saamise viisid

CZTSSe materjalide valmistamiseks on palju meetodeid, näiteks koosaurustamine, vaakum-pihustamine, elektrosadestus ja monoterapulber-tehnoloogia. Lihtsustatult võib neid kategoriseerida kui ühe- ja kahe astmeliste protseduuridena. Protseduuride erinevus seisneb algmaterjalide kokkupanekus: ühe-astmelise protseduuri puhul lisatakse nii metallid kui kalkogeenid (S, Se) korraga protsessi alguses ning vajadusel valmis ühend lõõmutatakse. Kahe-astmelisel meetodil toimub metallidest valmistatud ühendi lõõmutamine kalkogeeni aururõhus, millega viiakse kalkogeen materjali koostisesse. [18]

Üks tuntuim kahe-astmeline meetod on materjalide koosaurustamine. See kujutab endas vaakumkambris algmaterjalide samaaegset alusele aurustamist ning sellele järgnevat lõõmutamist vajamineva kalkogeeni aurus. [36] Koosaurustamise meetod on suhteliselt kiire ja võimaldab seda kasutada tööstuses päikesepaneelide valmistamisel [18] [36]. Lisaks saab CZTSSe kihi valmistamiseks kasutada vaakum-pihustamist,

millele samuti järgneb lõõmutamine kalkogeeni aururõhus. Selle meetodi plussiks on materjalikihi paksuse ja koostise parem kontroll võrreldes koosaurustamisega. CZTSSe materjale on võimalik valmistada ka ilma kõrgvaakumseadmeteta. Üheks selliseks tehnoloogiaks on sool-geel meetod, millega on võimalik lihtsalt ja kiirelt sünteesida CZTSSe kihte odavate ja ohutute ainetega. Sool-geeli meetodis valmistatakse lähteainetest lahus, mis pind-vurritatakse alusele. Sellele järgneb lõõmutus kalkogeeni aururõhus. [37]

Ühe-astmelistest tehnoloogiatest on enim kasutatavad meetodid näiteks pihustus-pürolüüs, elektrosadestus ja süntees hüdrasiinlahuses, millest mügisuse tõttu poleks mõttekas viimast laialdaselt kasutada [38] [39]. Pihustus-pürolüüs tehnoloogia põhineb algmaterjalide lahuse valmistamisel, selle mitmekordsel pihustamisel alusele ja lõpuks materjalide lõõmutamisel [40]. Lahuse tegemisel kasutatakse enamasti etanooli, metanooli või dimetüülformamiidi, kus viimane on parim CZTSSe kihtide sünteesiks [38]. Lisaks on ühe-astmeline meetod ka käesolevas töös kasutatav monoterapulber tehnoloogia, millest räägib lähemalt järgmine peatükk.

1.5 Monoterapulber-tehnoloogia

Monoterapulber tehnoloogia kuulub õhukesekileliste päikesepaneelide absorbermaterjali saamise tehnoloogiate hulka [41]. Monoterapulber tehnoloogia puhul toimub materjali kasv lähteainete lõõmutamisel sobilikus sulandajas. Lõõmutamise temperatuur on kõrgem kui sulandaja, kuid madalam kui materjali sulamistemperatuur, $T_{sul} > T_{mat}$. Kuna materjali monokristallid kasvavad sulasoola keskkonnas, peaks sulandajat olema materjaliga umbes sama palju. See võimaldab sulandajal minna lähteainete osakeste vahele, mis lihtsustab eraldatud monoterade kasvu. [42] Peale materjalide sünteesi kõrgel temperatuuril pestakse sool formeerunud monoterade vahelt destilleeritud veega välja. Sellele järgneva sõelumisega jaotatakse kristallid eraldi fraktsioonidesse, millest enamasti kasutatakse 36-125 μm suurustega fraktsioonivahemikke [28]. Et pulbreid saaks päikeseelemendis absorbermaterjalina kasutada, eemaldatakse monoterade pinnalt sekundaarsed faasid, teostatakse pinna kvaliteeti parendav termotöötlus ning sadestatakse puhverkiht [43]. Päikeseelemendi absorberkihi valmistamisel kasutatakse sarnase suurusega kristalle, mis surutakse poolenisti läbipaistvasse vaiku. Saadud kihile sadestatakse aknakiht, millele omakorda sadestatakse esikontakt. Membraan kleebitakse pahupidi läbipaistvale alusele nii, et esikontakt jääks alusega vastamisi. Membraani teist poolt poleeritakse, et eemaldada üleliigne vaik ning seeläbi paljastada monoterade pind. Terade pinnale valmistatakse tagakontaktid. [44]

Kristallide kasvu saab iseloomustada Ostwald-ripening protsessiga, mis ütleb, et suuremate terade kasv on termodünaamiliselt soositud. Teame, et erinevate suurustega teradel on erinev pinnaenergia. Sõltuvalt sellest kasvavad suuremad kristallid väiksemate kristallide arvelt pinnaenergia ja pindala-mahu suhte erinevuste pärast. Aja möödudes "neelavad" suuremad kristallid väiksemad endasse, mis soodustab veel nende kasvu. [45]

Võrreldes teiste tehnoloogiatega on monoterapulber-tehnoloogial palju häid omadusi: monoteramid saab sünteesida ilma kõrgvaakumseadmeteta, sünteesil kasutatavad materjalid on ohutud ja iga saadud tera on omaette pisike päikeseelement. Lisaks saab monoterapulbriga katta suuri pindasid, võimaldades antud tehnoloogiat rakendada tavakasutuses olevate päikesepaneelide valmistamisel. Monoterapulber-tehnoloogiaga valmistatud päikesepaneelid on painduvad, poolläbipaistvad ja kerged. [41] [46]

1.5.1 CZTSSe päikeseplatari struktuur

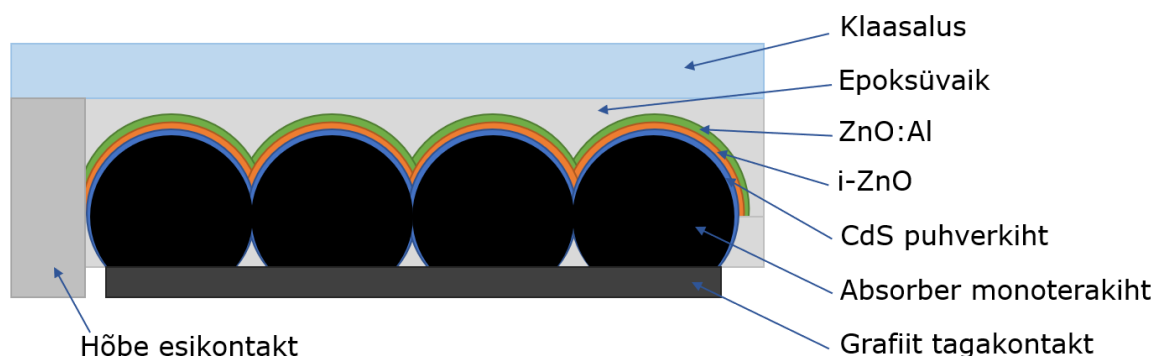
Õhukesekilelised monoterapulber-tehnoloogial põhinevad päikeseplatariid koosnevad mitmetest õhukestest materjalikihtidest (vt Joonis 1.4). Tüüpiline CZTSSe monoteramidest tehtud päikeseplatariid koosneb viiest põhikihist: tagakontaktist, milleks võib olla Mo [47], Au, Ni [18] või käesoleva töö puhul grafiit; absorberkihist; CdS puhverkihist, mis moodustab absorberkihiga $p-n$ siirde; aknakihist, mis koosneb i -ZnO-st ja ZnO:Al-st ning esikontaktiga (Ag, Al) klaasalusest [48].

Absorberkihina kasutatakse p -tüüpi materjali, CZTSSe monoteramid, mille põhiülesanneteks on valguse neelamine ja volukandjate genereerimine. Absorberkiht on valmistatud sarnase suurusega kristallidest (näiteks 75 – 80 μm), mille ümber on epoksiidvaik [44].

CZTSSe päikeseplatariid kasutatav aknakiht (i -ZnO ja ZnO:Al) on üks tähtsamaid kihte kogu päikeseplatariid. Aknakiht peab olema suure valguse läbilaskvusega ja kõrge juhtivusega, et absorbermaterjali jõuaks maksimaalne valgushulk. [49] Kõrge juhtivus aitab $p-n$ siirdes tekkinud volukandjatel kergesti mööda aknakihti esikontaktile liikuda [48] [50].

Heade omadustega $p-n$ siirde moodustumine on väga oluline tagamaks kõrged päikeseplatariid väljundparameetrid [51] [52]. Selleks sadestatakse absorberkihi pinnale puhverkiht, mis loob absorbermaterjaliga $p-n$ siirde. Puhverkiht peab olema hea läbipaistvusega ja kõrge elektrijuhtivusega. Lisaks peab see sobima vahekihiks absorbermaterjali ja aknakihi vahele. CZTSSe puhul on parimateks puhverkihi

materjalideks CdS ja ZnS. [53] [54] Selles töös kasutatakse puhverkihina vannsadedestatud CdS-i.

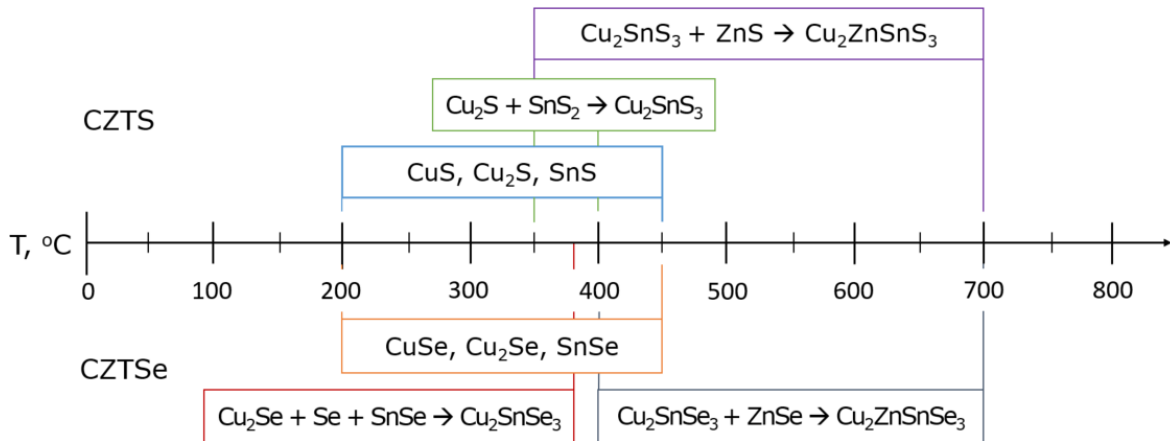


Joonis 1.4 CZTSSe monoterakiht päikeseelemendi kihid.

1.5.2 CZTSSe moodustumine

CZTSSe materjali moodustumist on uuritud väga vähe, seega iseloomustatakse seda käesolevas töös läbi CZTS ja CZTSe moodustumise. Joonisel 1.5 on näidatud CZTS-s ja CZTSe-s tekkivate vaheühendite ja lõppmaterjali moodustumise temperatuuride vahemikud.

Toatemperatuuril tekivad vaid metallide vahelised ühendid (Cu_6Sn_5 , Cu_5Zn_8 , Cu_3Sn ja CuZn) [18]. Nii CZTS kui ka CZTSe moodustumise käigus tekivad esimesed metall-kalkogeen ühendid 200-450 °C vahemikus, milleks on enamasti $\text{Cu}_x(\text{S}_{1-y}, \text{Se}_y)$. Lisaks tekivad ka SnS ja SnSe. [18] [55] Esimesed kolmikühendid moodustuvad CZTS-s 350-400 °C juures, kus $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SnS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3$. Temperatuuril 350-380 °C on näha CZTSe-s moodustunud Cu_2SnSe_3 , ZnSe, ja SnSe faase. [56] Kõrgemal temperatuuril (>400°C) on CZTSe-s peamine ühend $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Samuti on märgata, et alates 350 °C hakkab CZTS-s tekkima ka $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Seega saab järeldada, et CZTSSe ühend hakkab tekkima 400 °C juures. Monoterapulber-tehnoloogia puhul peab sünteesi temperatuur olema kõrgemal, kui soola sulamistemperatuur, mis on enamasti >600 °C.



Joonis 1.5 CZTS ja CZTSe vaheühendite ja lõppmaterjali moodustumine.

1.5.3 Kasutatavad soolad

Süntees-kasvu protsessis omab sulasoola olemus tähtsat rolli – sulafaas mõjutab ühendi terade kuju, suurust ning keemilist koostist. [57] Soola vedelfaas on vajalik mitmekomponentsete materjalide sünteesil, sest see võimaldab lähteainetel difundeeruda üle kogu materjali, tagades ühtlase koostise terves materjalis [58]. Sulasoolas sünteesi meetodi plussiks on monoterade kasv alla sünteesitava materjali sulamistemperatuuri, samas on soola valik sünteesiks keeruline, sest nende valimisel peab silmas pidama soolade sulamistemperatuuri, lahustuvust vees, intertsust ja viskoossust [59].

Töös kasutatavate soolade peamised omadused on toodud järgnevas tabelis:

Tabel 1.1 Töös kasutatavate soolade peamised omadused.

Omadused	KI	LiI	CsI
Molaarmass, g/mol	166 [60]	133,9 [62]	259,8 [64]
Vees lahustuvus, g/L	1480, 25 °C [60]	1670, 25 °C [63]	740, 20 °C [65]
Sulamistemperatuur, °C	681 [60]	469 [63]	626 [65]
Viskoossus, mPa*s	1,17, 740,25 °C [61]	0,99, 738,65 °C [61]	1,13, 743,85 °C [61]
Tihedus, g/cm ³	3,12 [67]	4,06 [66]	4,50 [65]
Stabiilsus õhu käes	Stabiilne kuiva õhu käes [60]	Hügroskoopne [63]	Hügroskoopne [65]

1.6 Kirjanduse kokkuvõte ja ülesande püstitus

Kesteriit CZTSSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ ($0 \leq x \leq 1$)) on üks perspektiivikaim pooljuhtmaterjal päikeseenergeetika tehnoloogias tänu oma headele omadustele. CZTSSe monoteradest valmistatud päikeseplatari on painduv, poolläbipaistev ja integreeritav.

CZTSSe-st valmistatud päikeseplatari kõrgeim saavutatud efektiivsus on 13,8%, mis võrreldes enim kasutatud materjali, CIGSe kõrgeima efektiivsusega (23,35%) on veel vähetõhus. Antud materjal omab mikrostruktuurseid defekte, mis mõjutavad selle efektiivsust päikeseplatariis. Tähtsaimad defektid on sünteesi käigus formeeruvad sekundaarsed faasid ning võredefektid, mille alla kuuluvad aatomite vahetumised ja asendumised.

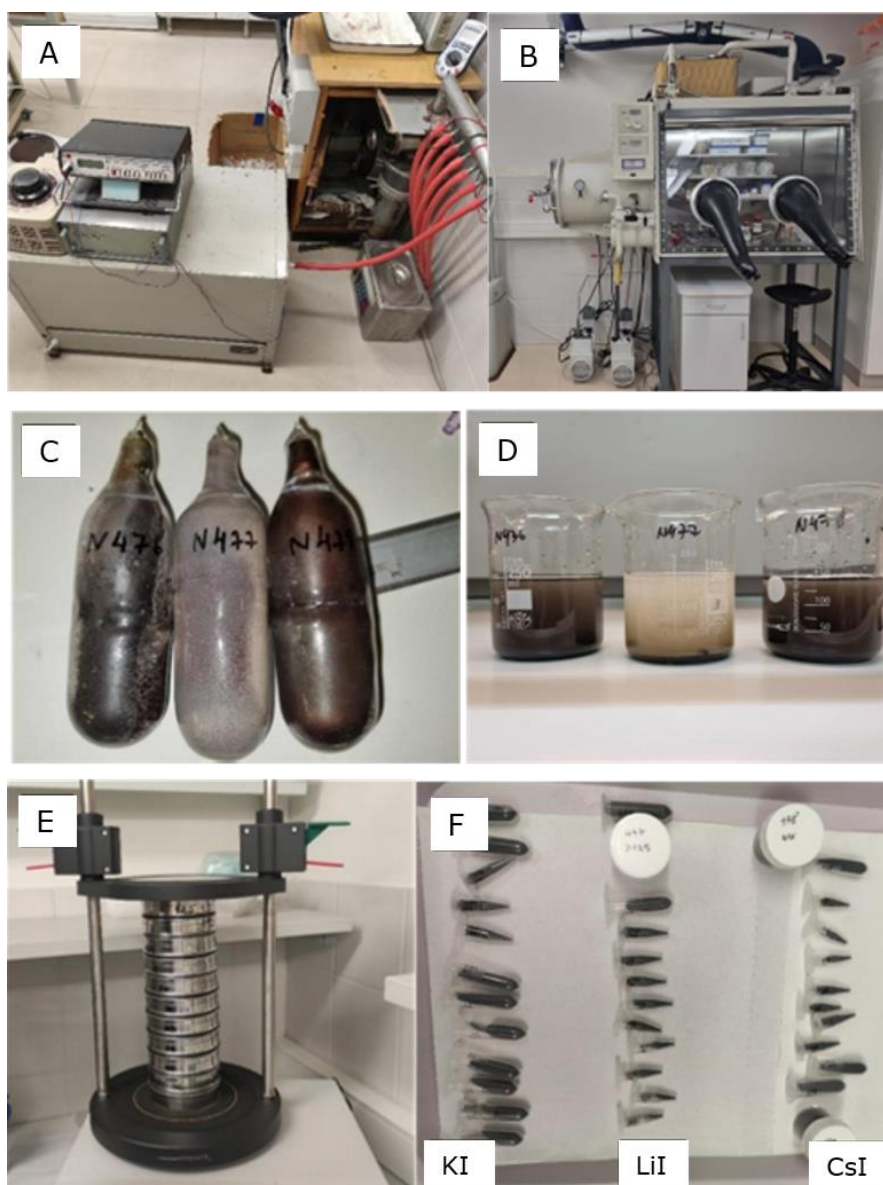
Monoterapulbreid saab vaid sulasoolas sünteesis. Selle meetodi puhul on väga tähtis roll soola omadustel, sest sool mõjutab monoterade kuju, koostist ning suurust. Seega soolade valikul peab silmas pidama nende viskoossust, lahustuvust vees, inertsust ja sulamistemperatuuri.

Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika teaduslaboris on uuritud erinevate soolade omadusi CZTS-le ja CZTSe-le. CZTSSe omadusi on siiani uuritud vaid kaaliumjodiidi sulas soolas.

Selle bakalaureusetöö eesmärk on uurida kolme erineva sulasoola kaaliumjodiidi, liitiumjodiidi ja tseesiumjodiidi mõju CZTSSe monoterapulbrite omadustele ja nendest valmistatud päikeseplatariide väljundparameetritele kasutades erinevaid analüüsimeetodeid.

2 BAKALAUREUSETÖÖ PRAKTIINE OSA

CZTSSe monoterapulbrid alkoostisega $\text{Cu}_{1.914}\text{Zn}_{1.08}\text{Sn}_{0.982}\text{S}_{2.68}\text{Se}_{1.32}$, sünteesiti 5N (99.999%) puhtusega lähteainetest, kasutades kolme erinevat sulandajat - KI, LiI või CsI. Lähteained kaaluti koos vastava sulandajaga kvartsampulli, mis vakumeeriti ja joodeti kinni. Materjale sünteesiti kõrgel temperatuuril umbes nädal aega. Seejärel pesti materjale veega, kuivatati ning sõeluti eraldi fraktsioonidesse. Monoterade pinna kvaliteedi parendamiseks neid söövitati ning termotöödeldi. Töödeldud monokristallidele sadestati CdS puhverkiht, et terasid oleks võimalik kasutada päikespatareis absorbermaterjalina. Detailsemalt on monoterapulbrite saamisest kirjeldatud järgnevas peatükis.



Joonis 2.1 Monoterapulbri valmistamise sammud: (A) KI soola kuivatamine, (B) argooniga täidetud kindakapp, (C) sünteesitud materjal kvartsampullides, (D) pulbrite pesemine, (E) pulbrite sõelumise masin, (F) materjalide topsid peale sõelumist.

2.1 Soolade ettevalmistamine

CZTSSe monoterapulbrite valmistamine algas soolade ettevalmistusega. LiI ja CsI olid kindakapis argooni keskkonnas, sest need on väga hügrooskoopsed ning seetõttu need eraldi kuivatamist ei vajanud. KI oli õhu keskkonnas ning suhteliselt niiske, mistõttu pidi seda enne kasutamist kuivatama. Kuivatamiseks sool kaaluti ja valati kvartsampulli. Ampull vakumeeriti õlivaakumpumbaga (Joonis 2.1 pilt A) ning vakumeerimise käigus kuumutati ampulli 270 °C juures umbes 15 minutit. Peale kuivatamist lasti ampulli argooni, et vältida soola kokkupuudet õhuga ning uuesti niiskumist.

2.2 Materjalide ettevalmistamine ja süntees

Peale KI ettevalmistamist jätkus töö kindakapis (Joonis 2.1 pilt B). Selleks, et lähteainete ja soola mahusuhe oleks materjalides samasugune, arvutati igale soolale eraldi kaalutis (vt Lisa 2). Lähteaineteks kasutati 5N puhtusega elemendilisi aineid: Cu, Zn, Sn, S ja Se, mida iga pulbri jaoks kaaluti sama palju (Tabel 2.1), et kõik kolm materjali oleks samasuguse algkoostisega: $Cu_{1.914}Zn_{1.08}Sn_{0.982}S_{2.68}Se_{1.32}$.

Kaalutud materjalid valati ampullidesse, vakumeeriti toatemperatuuril ja joodeti kinni, kasutades propaani ja hapniku leeki. Kinni joodetud kvartsampullid asetati ahju toatemperatuuril. Kolme tunni jooksul jõudis ahi 740 °C temperatuurini, kus materjale hoiti 136 tundi. Seejärel võeti ampullid ahjust välja ning jahutati õhu käes toatemperatuurini. Kvartsampullides olevaid sünteesitud materjale on näha Joonisel 2.1 pildil C.

Tabel 2.1 Lähteainete ja soolade kogused

Lähteained, g					Soolad, g (materjal/sool suhe) Vt Lisa 1		
Cu	Zn	Sn	S	Se	KI (1:1,2)	LiI (1:1,6)	CsI (1:1,7)
4,876	6,248	4,671	3,599	0,760	24,00	31,36	34,6

2.3 Materjalide pesemine

Materjalide pesemise eesmärk on monoteramid ümbritseva soola eemaldamine selle vees lahustamisel ja vabanenud monoterapulbri pinna puhastamine soolast.

Materjalide pesemine algas kvartsampullide kaelaosa lahti lõikamisega, kasutades ketaslõikurit. Lahtilõigatud ampullidesse valati destilleeritud vett ning loksutati. Kätte saadud materjale pesti keeduklaasides ultraheli vannis 30 minutiliste intervallidega 8 korda (vt Joonis 2.1 pilt D). Iga pesutsükli lõpus setitati pulbreid umbes 10 sekundit ning seejärel valati vesi pealt ära. Pulbrid asetati 50 °C temperatuuril olevasse termostaati kuivama.

2.4 Pulbrite sõelumine

Pesemise ja kuivatamise järgselt on pulbrid valmis sõelumiseks. Sõelumise eesmärk on sünteesitud monoterapulbri jaotamine väiksemateks suuruste vahemikeks, et neid oleks võimalik hiljem monoterapulberkihis kasutada. Sõelanalüüs näitab fraktsioonide protsentuaalset jaotust materjalis.

Pulbreid sõelutakse sõelumismasinaga, mida on näha Joonisel 2.1 pildil E. See koosneb vibratsiooni alusest ja erinevate sõelasilmade suurustega sõeltest. Sõelumiseks kasutati järgmiseid sõelte suuruseid: >36, 45, 56, 63, 75, 80, 90, 100, 112 ja 125 µm. Sõelad asetati üksteise peale nii, et kõige väiksem fraktsioon jäi kõige madalamale. Pulber valati kõige suurema sõelasilmaga sõelale ning sõelad asetati vibratsiooni alusele. Igat materjali sõeluti ühe korra 30 minutit 15 amplituudiga. Sõelatud materjali fraktsioonid kaaluti eraldi ning valati tsentrifuugitopsidesse (Joonis 2.1 pilt F).

2.5 Lihvide valmistamine

Enne Raman spektroskoopiat ning SEM ja EDX analüüse tehti pulbriest lihvid. Analüüsi fraktsiooniks valiti 75-80 µm, kuna antud fraktsioonis on terade suuruste hälve kõige väiksem ja lihvide valmistamine seega kõige lihtsam.

Lihvide valmistamine algas pulbrite vormi valamise (Lisa 2 pilt A). Selle jaoks võeti spetsiaalne plastik vorm, millesse puistati igast erinevas sulasoolas kasvatatud monoterade pulbri väike kogus eraldi kuhjadesse vormi põhja. Seejärel segati kokku vormi segu (Lisa 2 pilt B), mis koosnes EpoThin 2 vaigust ja kõvendist. Peale seda läksid vormid vaakumkappi, kus toimus segust õhumullide eraldamine. Viimaseks lasti

vormidel tahkuda 2 päeva. Vormist välja võetud tahkunud lihvi on näha Lisas 2 pildil C. Lihvidel sileda pinna saamiseks on neid vaja lihvida kas vee, määrdeaine või õliga. Kuna käesolevas töös on tegemist anorgaaniliste ainetega, siis võis lihvida vee ja määrdeainetega (Lisa 2 pildid D ja E). Lihvimist alustati kõige suurema terasuurusega lihvpaberist ning mindi aina väiksemate terasuurustega lihvpaberitele. Lihvimist teostas Tallinna Tehnikaülikooli doktorant Idil Mengü.

Lisas 2 pildil F on näha vase ribadega lihvi. Lõputöös kasutatakse lihve skaneerivas elektronmikroskoobis (SEM), mis võib tekitada lihvi pinnale elektrilaengu. Et SEM pildid tuleksid kvaliteetsed, on vaja pinnal olevad laengud sealt eemaldada, ning selleks kasutati vasest ribasid.

2.6 Pulbrite söövitamine ja termotöötlus

Monoterade söövitamise eesmärk on eemaldada terade pealt sekundaarsed faasid, mis sünteesijärgse jahtumise käigus terade pinnale sadenevad. Selle tulemusena paraneb monoterade pinna kvaliteet. Pulbrite söövitust teostati tõmbekapis, sest söövitamisel kasutatavad lahused on lenduvad ja mürgised. Söövitamiseks kasutati 80-90 µm pulbri fraktsiooni, mida võeti igast sünteesitud monoterapulbrist umbes 0,4 g.

Söövitamisprotsess algas 100 ml 0,1% Br-CH₃OH (bromometanool) lahuse valmistamisega (Lisa 3 pilt A). Seejärel valati pulber klaasfiltrile, mida on näha Lisas 3 pildil B nutšfiltril otsas. Pulbrit söövitati toatemperatuuril Br-CH₃OH lahusega 300 sekundit. Br-CH₃OH lahus söövitab pulbriosakeste pinnalt kõike, s.t ta pole selektiivne söövitaja. Seega peab söövitusel valima vastavalt vajadusele korrektse söövitamise aja ning lahuse kontsentratsiooni. Peale Br-CH₃OH söövitust loputati pulbrit hoolikalt deioniseeritud veega, et eemaldada terade pinnalt lahuse jäägid. Järgmisena söövitati CZTSSe osakesi 10% KCN (kaaliumtsüaniid) lahusega (Lisa 3 pilt C). Selles etapis pidi olema ettevaatlik, kuna KCN on mürgine. KCN lahust kasutatakse CZTSSe monoteradelt vase, tina ja Br-CH₃OH söövitamisel tekkinud kalkogeenide mikroosakeste eemaldamiseks [68] [69]. Peale KCN söövitust pesti pulbreid hoolikalt destilleeritud veega ning pandi termostaati 50 °C juurde umbes 1,5h kuivama.

Kuivanud pulbrid valati väikestesse kvartsampullidesse, mis hiljem vakumeeriti (Lisa 3 pilt D). Kuna söövitamine eemaldab terade pealt ära õhukese materjali kihi, siis jääb terade pind aktiivseks ja defektseks. Selle parandamiseks on pulbritele vaja teha täiendav termotöötlus. Selleks pandi söövitatud pulber 8 mm diameetriga kvartsampulli, mis seejärel vakumeeriti ning suleti. Seejärel asetati kvartsampullid ahju 740 °C temperatuuril isothermilisse keskkonda. Peale 35 minutit (Lisa 3 pilt E) lülitati ahi

välja ja ampullid jahtusid koos ahjuga toatemperatuurini. Peale jahtumist oli materjal valmis CdS kihi sadestuseks.

2.7 Puhverkihi sadestus

Puhverkihi sadestus CZTSSe monoteradele tekitab absorbermaterjali ja puhverkihi vahel *p-n* siirde, mis on päikeseelemendi töötamise alus. Käesolevas lõputöös kasutati puhverkihina CdS-i. Puhverkiht kanti monokristallidele vann-sadestusmeetodiga, mis on näidanud paremaid efektiivsuseid kui näiteks füüsikalise aursadestusmeetodiga sadestatud CdS puhverkiht [18].

Puhverkihi sadestusprotsess algas CdS sadestuslahuse valmistamisega, kus igale materjalile oli vaja teha 25 ml lahust. Sadestuslahus valmistati H₂O, 0,01 M CdI₂ ja 2 M NH₄OH lahustest, mille segu pandi vesivanni 40 minutiks sooja. Samal ajal lõigati lahti kvartsampullid ning monoterapulbrid valati eraldi pudelitesse. Varem kokku segatud sadestuslahusele lisati 1 M TU(SC(NH₂)₂) lahus, mis on väevli allikas ning käitub kui CdS sadenemise protsessi aktiveerija [70]. Lahust loksutati ning valati pulbritele peale. Selleks, et CdS kiht sadeneks pulbri pinnale ühtlaselt, asetati purgid automatiseeritud loksutajasse, mis aitab pulbriosakestel lahuses paremini liikuda. Purgid, koos loksutajaga, pandi ahju 60 °C juurde 20 minutiks. Peale sadestust pesti pulbermaterjalid deioniseeritud veega purkidest välja ning loputati nutšfiltril hoolikalt. Pestud materjalid pandi termostaati 50 °C juurde 35 minutiks kuivama. Kuivanud materjalidele tehti CdS kihi kvaliteedi parendamiseks termotöötlus 200 °C juures 10 minuti vältel.

2.8 Membraanide valmistamine

Peale CdS sadestust fikseeritakse monoterad vaiguga monoterakihiks ehk membraaniks. Membraanide valmistamine algas epoksiidvaigu ja kõvendaja kokku segamisega. Saadud segu jäeti 2,5 tunniks ootele. Seismise ajal muutub vaik viskoossemaks, mis parendab selle kihi tõmbamist alusele. Vaik ei tohi olla väga vedel ega ka liiga paks, sest liiga vedel vaik valguks aluse peal laiali ning liiga paksu vaiku ei ole võimalik alusele efektiivselt tõmmata. Kilest alusele tõmmatud vaigukihtide peale raputati monoterapulber. Seejärel suruti läbi kaalupaberi pulbri terad poolenisti õrnalt vaigukihile sisse. Peale vaigu lõplikku polümerisatsiooni vaakumpihustati monotertapulberkihile aknakiht, mis koosnes *i*-ZnO ja ZnO:Al kihist. Vaakumpihustamist teostas Päikeseenergeetika materjalide labori teadur Maris Pilvet. Seejärel tõmmati aknakiht hõbepastaga esikontakt. Elektronide liikumise

hõlbustamiseks esikontaktile lisati ZnO kaksikkilega kaetud teradele hõbenanovardaid. Saadud membraani pinnale kanti peale uus vaigukiht, millega fikseeriti esikontakti poolne pind klaasalusele. Ühtlase surve tekitamiseks pandi membraanid kahe klaasplaadi vahele, mis suruti klambritega kokku. Lõplikult polümeriseerunud vaiguga membraanide alumiselt poolelt eemaldati aluskile, millele alguses oli tõmmatud vaigukiht. Monoteradelt vaigu eemaldamiseks söövitati neid kontsentreeritud H_2SO_4 lahuses. Söövitamine kestis vaid paarkümmend sekundit, et vältida liigset epoksiidvaigu sööbimist. Peale söövitamist loputati membraanid destilleeritud veega ning lisaks puhastati membraanid söövitusjääkidest etanooliga. Vaigust välja söövitatud monoterade pind poleeriti liivapaberiga, et pind jääks sile ja defektne. Monoterade defektne pind aitab tagada oomilise kontakti tekke monoterade ja tagakontakti vahel. Grafiit tagakontaktid kanti poleeritud pinnale läbi šabloonide. Et saadud päikeseelementidelt oleks võimalik mõõta väljundparameetreid, pidi tooma esikontakti tagakontaktiga samale poole. Selleks tehti membraani esikontakti kohale pisike auk, mis täideti hõbepastaga. Sellega olid päikesepatareid valmis väljundparameetrite mõõtmisteks.

2.9 Pulbrite analüüsi meetodid

2.9.1 Sõelanalüüs

Sõelanalüüsi eesmärk on uurida pulbri terade suuruste ja nende massi protsentuaalset jaotust kogu materjalis. Meetodi põhimõtte põhineb igal sõelafraktsioonil peatunud materjali massi suhte arvutamisel kogu materjali massist [71]. Monoterade massifraktsiooni suhe peaks vastama Gaussi jaotusele (vt Lisa 5) [72].

Sõelanalüüs toimub spetsiaalsete sõeltega sõelumisseadmel. Lõputöös kasutati sõelumismasinat Retsch AS 200 ning järgmiseid sõelte suuruseid: 36, 45, 56, 63, 75, 80, 90, 100, 112, 125 μm (LiI-s sünteesitud materjali puhul ka 140, 150, 160, 180, 200, 224, 250 ja 500 μm). Sõelanalüüsi meetod on suhteliselt kiire ja lihtne ning annab hea ülevaate materjali osakeste suuruste jaotumisest [73].

2.9.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on üks parimaid meetodeid monoterade morfoloogia ja mikrostruktuuri uurimiseks. Sellel on lahutusvõime kuni paar nanomeetrit ning suurendus kuni 3000000x, mis on ideaalne sünteesitud monoterade

uurimiseks [74]. SEM-is saadakse signaal peegeldunud ja sekundaarsete elektronidega, mis vaakumkambris olevast proovist elektronikiirega pommitades väljuvad. Peegeldunud ja sekundaarsed elektronid kogunevad stsintillaatorile, milles tekkinud signaalist moodustatakse pilt. [75] [76] Pildi kontrast sõltub proovi pinna topograafiast – ruumilisust tekitavad proovi pinnas olevad sügavikud [76]. Lõputöös kasutati monoterapulbrite uurimiseks kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Merlin elektronmikroskoopi.

2.9.3 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia on meetod, mis põhineb laseri monokromaatse valguse ebaelastsel ehk Raman hajumisel. Laserist tulnud valguse ja molekulaarsete vibratsioonide vahel tekib vastastikmõju, mille tulemusena muutub laseri valguse footonite energiatase. Raman spekter tekib valgusosakese Stokesi ja anti-Stokesi hajumisel, kus esimese puhul langeb ergastatud molekul enne ergastamist olnud kõrgemale energiatasemele. Anti-Stokesi hajumisel on molekul algselt juba ergastatud ning peale lisaergastust langeb see madalamale energiatasemele, kui see algselt oli. Viimast juhtub materjalis kõige vähem, sest juba algselt ergastatud molekul esineb harva. [77] Energiataseme nihkumised annavad aimu sidemete vibratsioonidest. [78] Lõputöö raames kasutati Raman spektroskoopiat monoterade kristallstruktuuri ja faaside uurimiseks. Raman analüüsiks kasutati mikro-Raman spektromeetrit HORIBA LabRAM 800HR seadet ning faaside analüüsimiseks rohelist, 532 nm lainepikkusega laserit.

2.9.4 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (EDX)

Energiadispersiivset röntgenspektroskoopiat (EDX) kasutatakse materjali elemendilise koostise uurimiseks skaneeriva mikroskoobi abil. EDX puhul peab silmas pidama, et see suudab määrata elemente, mille aatomnumber on suurem kui 5 ja mille kontsentratsioon aines on rohkem kui 0.1%. [78] EDX analüüs põhineb röntgenkiire energia mõõtmisel, mis tekib elektronide liikumisel madalamale energiatasemele. Elektronikiirega aatomit ergastades väljub aatomist üks elektron, mille asemele tekib auk. Augu täidab kõrgemalt energiatasemelt madalamale tulnud elektron, mis madalamale liikudes kiirgab aatomist välja elemendile omase röntgenkiire. Igal elemendil on kindel röntgenkiire spektrum, mille tulemusena saab elemente eristada ja määrata nende kontsentratsiooni. [78] Monoterade energiadispersiivse röntgenspektroskoopia analüüsimiseks kasutati Bruker EDX-XFlash6 / 30 detektoriga

varustatud kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Merlin mikroskoopi kiirenduspingega 20 kV. Lõputöös on EDX mõõdeted teinud PhD Valdek Mikli Tallinna Tehnikaülikooli laboris.

2.9.5 Monotera takistus

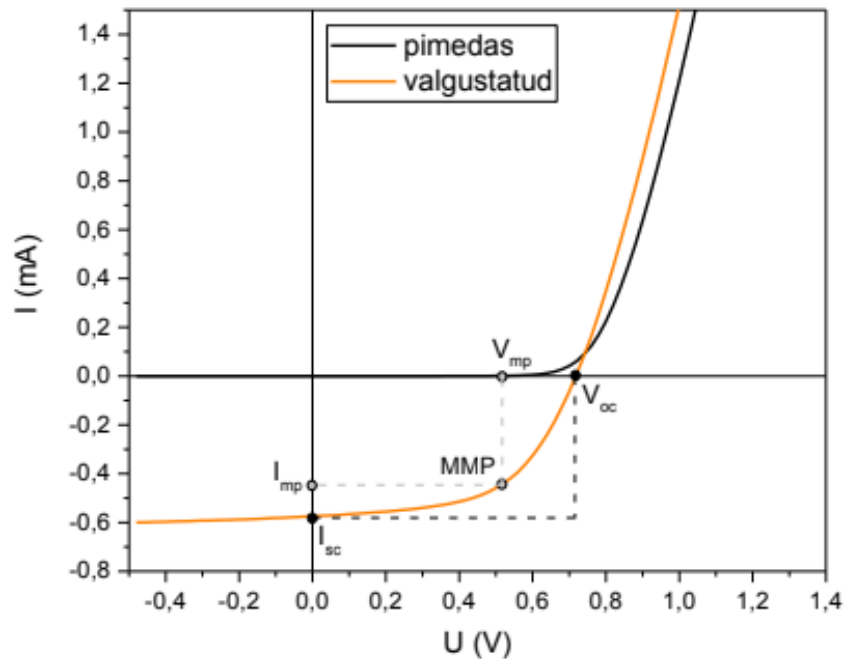
Materjali takistus R iseloomustab materjali vastupanu elektrivoolule. Takistust mõõdetakse oomides (Ω). Selles lõputöös on takistuse mõõtmise eesmärk teada saada sünteesitud pulbrite individuaalse tera takistus. Analüüsimiseks valiti igast monoterapulbrist valgusmikroskoobi all kümme monokristalli $\geq 125 \mu\text{m}$ fraktsioonist. Monoterade elektrilist takistust mõõdeti indiumi plaatidega kaetud kahe kontakti vahelt. Tulemused loeti multimeetrilt.

2.10 Päikesepatareide karakteriseerimine

2.10.1 Päikesepatarei väljundparameetrid

Lõputöö jaoks valmistatud päikesepatareide kvaliteeti kontrolliti nende volt-amper karakteristike ehk I - V kõverate abil, mida mõõdeti Keithly 2400 toiteallika abil. Päikeseelementide karakteristikute mõõtmiseks asetati mõõtesondid esi- ja tagakontaktile. Kõigepealt mõõdeti väljundparameetrid pimedas olekus ning siis kunstliku valguse all. Analüüsimisel kasutati standardseid katsetingimusi ($AM1,5$, $P = 100 \text{ mW/cm}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) [79].

Päikesepatareide karakteriseerimiseks kasutati järgmisi parameetreid: avatud vooluahela pinge V_{oc} , lühisvool I_{sc} (ja lühisvoolu tihedus J_{sc}), täituvusaste FF ja efektiivsus η . Kuna päikesepatareide valmistamisel kasutatakse vaik läheb ka monoterade vahele, vähendades tagakontakti all olevat aktiivset pinda, siis on päikest absorbeeriv ala kogu patarei pindalast umbes 75%. Seega arvutatakse saadud η ümber lähtuvalt aktiivsest alast. [80]



Joonis 2.3 Päikeseelemendi I-V kõver. [81]

Päikesepatarei avatud vooluahela pinget ehk V_{oc} leitakse punktist, kus valguse käes mõõdetud joon lõikab x-telge ehk pingetelge. [82] V_{oc} näitab maksimaalset pinget, mida päikesepatarei suudab välja anda. Kõrge V_{oc} tähendab, et materjalis esineb laengukandjate rekombineerumisi ja defekte vähe. [83]

Lühisvool I_{sc} näitab, kui suurt vooluhulka suudab päikesepatarei toota. Lühisvool saadakse punktist, kus valgustatud olekus mõõdetud graafik lõikab y-telge ehk voolu telge [82]. Küll aga sõltub lühisvool päikesepatarei kontakti pindalast, seega kirjeldatakse päikesepatarei vooluhulka pigem selles genereeritava maksimaalse voolutiheduse J_{sc} järgi (lühisvool jagatuna kontakti pindalaga, kus selles töös $S_{kontakt} = 0,05 \text{ cm}^2$) [79] [84] Seega, mida suuremad on V_{oc} ja I_{sc} , seda suurem on päikesepatarei efektiivsus.

Punkt *MPP* (Maximum Power Point) näitab kohta, kus voolust ja pingest genereeritud võimsus on maksimaalne. Seda punkti näitavad pingeteljel V_{mp} ja voolu teljel I_{mp} . Siiski on näha, et *MPP* ei asu V_{oc} ja I_{sc} lõikumispunktis. Sellist reaalsel päikesepatareis tekkivat võimsuse kadu tähistatakse lühendiga *FF* (*fill factor* ehk täituvusaste). *FF* näitab, kui suur on reaalse *MPP* ja teoreetilise *MPP* suhe. [82] Enamasti jääb tavakasutuses olevate päikesepatareide *FF* 80% juurde [85]. CZTSSe päikesepatareide *FF* on madalast V_{oc} -st tingituna väiksem. *FF* saab arvutada järgmise valemiga:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \cdot 100\%, \text{ [82] kus (2.1)}$$

FF - täituvusaste, %,

V_{mp} – MPP pinge väärtus, V,

I_{mp} – MPP voolu väärtus, mA,

V_{oc} – avatud vooluahela pinge, V,

I_{sc} – lühisvool, mA.

Päikesepatarei efektiivsus η kirjeldab maksimaalse genereeritava võimsuse ja päikesepatareile peale langeva valguse võimsuse P_{valgus} suhe. See näitab, kui efektiivselt suudab päikesepatarei muundada päikeseenergiat elektrienergiaks. [86] Efektiivsus saab arvutada valemiga:

$$\eta = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{P_{valgus}} \cdot 100\%, [82] \text{ kus (2.2)}$$

η – efektiivsus, %,

V_{mp} – MPP pinge väärtus, V,

J_{mp} – MPP voolutihedus, mA/cm², ($I_{mp}/S_{kontakt}$),

P_{valgus} – peale langeva valguse võimsus, mW/cm².

3 ANALÜÜS JA TULEMUSED

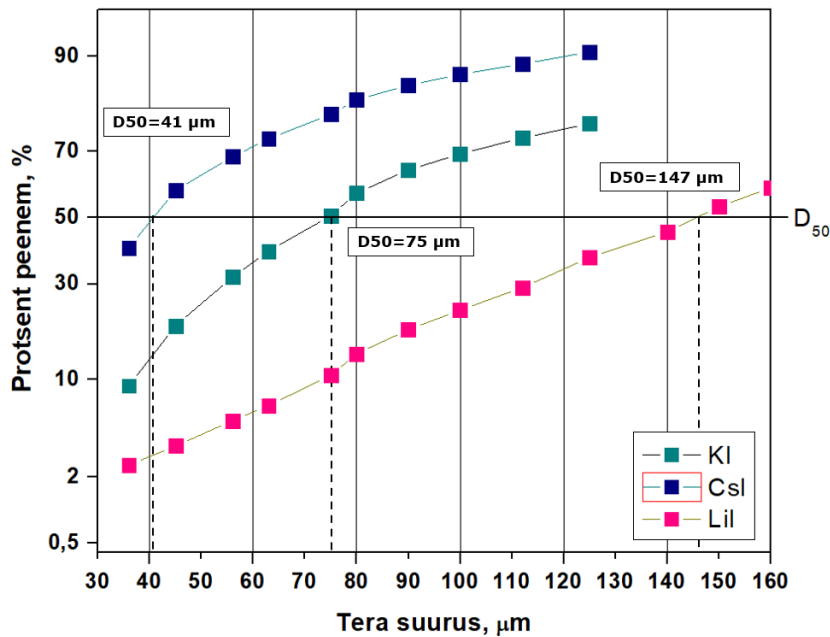
3.1 Pulbrite sõelanalüüs

Sünteesitud monoterapulbri terade suuruste jaotuse uurimiseks tehti sünteesitud pulbritele sõelanalüüs. Joonisel 3.1 on näha kolmes erinevas sulandajas sünteesitud pulbrite sõelanalüüsi graafikut, kus x-telg näitab pulbrite fraktsioone ning y-telg näitab, kui suur osa pulbrist on protsendiliselt mingist kindlast fraktsioonist väiksem. Joon, mis läbib graafikut 50% juures (D50) näitab monoterade mediaansuurust. Lisaks näitab D50 seda, et 50% monoteradid on väiksemad ja 50% suuremad mingist kindlast suurusel. [87] Terade protsentuaalsed jaotused kogu materjalis on arvutatud järgmiste valemite põhjal:

$$\text{Sõelal pidama jäänud pulbri \%} = \frac{\text{Pidama jäänud pulbri mass}}{\text{Kogu pulbri mass}} \cdot 100\% \quad [88] \quad (3.1)$$

$$\text{Protsent peenem \%} = 100\% - \Sigma \text{ sõelal pidama jäänud pulbri \%} \quad [88] \quad (3.2)$$

Jooniselt on näha, et CsI-s kasvatatud terade mediaansuurus $D50 = 41 \mu\text{m}$, mis omakorda viitab sellele, et 50% kogu materjalist on väiksem kui $41 \mu\text{m}$. Gaussi jaotusele vastas sünteesitud pulbriest ainult KI-s kasvatatud monoteradid, millede keskmine suurus $D50 = 75 \mu\text{m}$. LiI-s sünteesitud monoteradid kasvasid kõigist kolmest materjalist kõige suuremaks, kus $D50 = 145 \mu\text{m}$. See aga ei ole soovitud, kuna laboritingimustes kasutatakse päikesepatarei absorbermaterjali kihis $36\text{-}125 \mu\text{m}$ suurusel fraktsioone [28]. Seega jääks suur osa pulbrist kasutamata. Kõigi kolme materjali sõelumiseks kasutati algselt $36\text{-}125 \mu\text{m}$ vahemikus olevaid sõelu. Kuna aga LiI-s sünteesitud monoteradid kasvasid võrreldes teiste materjalidega väga suureks, siis tehti sellele lisaõelumine kuni $500 \mu\text{m}$ sõeltega. Lisaõelumise tulemused LiI-s kasvatatud materjalile on toodud Lisas 6.



Joonis 3.1 Monoterapulbrite sõelanalüüs.

Monoterade kasv sõltub paljuski sünteesitemperatuurist, -ajast ja sünteesil kasutatava soola omadustest. Soola valikul tuleb silmas pidada selle viskoossust. Mida viskoossem on sulasoola faas, seda raskem on materjali osakestel sulafaasis liikuda, ühtlustuda ja ühendeid luua. Seega, mida väiksema viskoossusega on sool, seda kiiremad on osakeste vahelised reaktsioonid ja seda suuremaks terad kasvavad. Peatükis 1.4.2 võib näha, et LiI viskoossus on töös kasutatavatest kolmest soolast kõige väiksem ($0,99 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ võrreldes $1,17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ja $1,13 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ vastavalt KI ja CsI). Lisaks on näha, et LiI sulamistemperatuur on teiste sooladega võrreldes madalam, mis tähendab, et LiI jõuab sulafaasi kiiremini. Järelikult saavad materjali osakesed kiiremini üksteisega reageerida, mis väljendubki LiI kasvanud terade suuruses.

Nii KI-l kui ka CsI-l on LiI-st kõrgem viskoossus, $1,17$ ja $1,13 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, seega nendes sünteesitud kristallid kasvasid aeglasemalt, kui LiI-s. Samas on graafikult näha, et CsI-s kasvanud terad on väiksemad võrreldes KI-s sünteesitud teradega. Lisaks viskoossusele mõjutab terade kasvu ka algmaterjalide ja põhiühendi lahustuvus sulasoolas. Algmaterjalide suur lahustuvus sulasoolas aitab kaasa vaheühendite moodustumisele: lahustunud kujul materjaliosakesed reageerivad üksteisega sulasoolas ning sadenevad kasvavate kristallide pinnale vaheühenditena. Need vaheühendid saavad omakorda üksteisega reageerides lõpuks moodustada põhimaterjali. Samal ajal toimub uute vaheühendite moodustumine sulasoola faasis. Algmaterjalide väikese lahustuvuse korral sellist kristallide moodustumise protsessi ei ole ning materjali kasv toimub ainult materjaliosakeste ja vaheühendite reageerimisel sulasoolas kokku põrgates. CsI-s kasvatatud monokristallide väikese keskmise suuruse

tõttu võib öelda, et materjali lahustuvus on CsI sulafaasis väike ning seetõttu ei kasva monoterad CsI-s väga suureks.

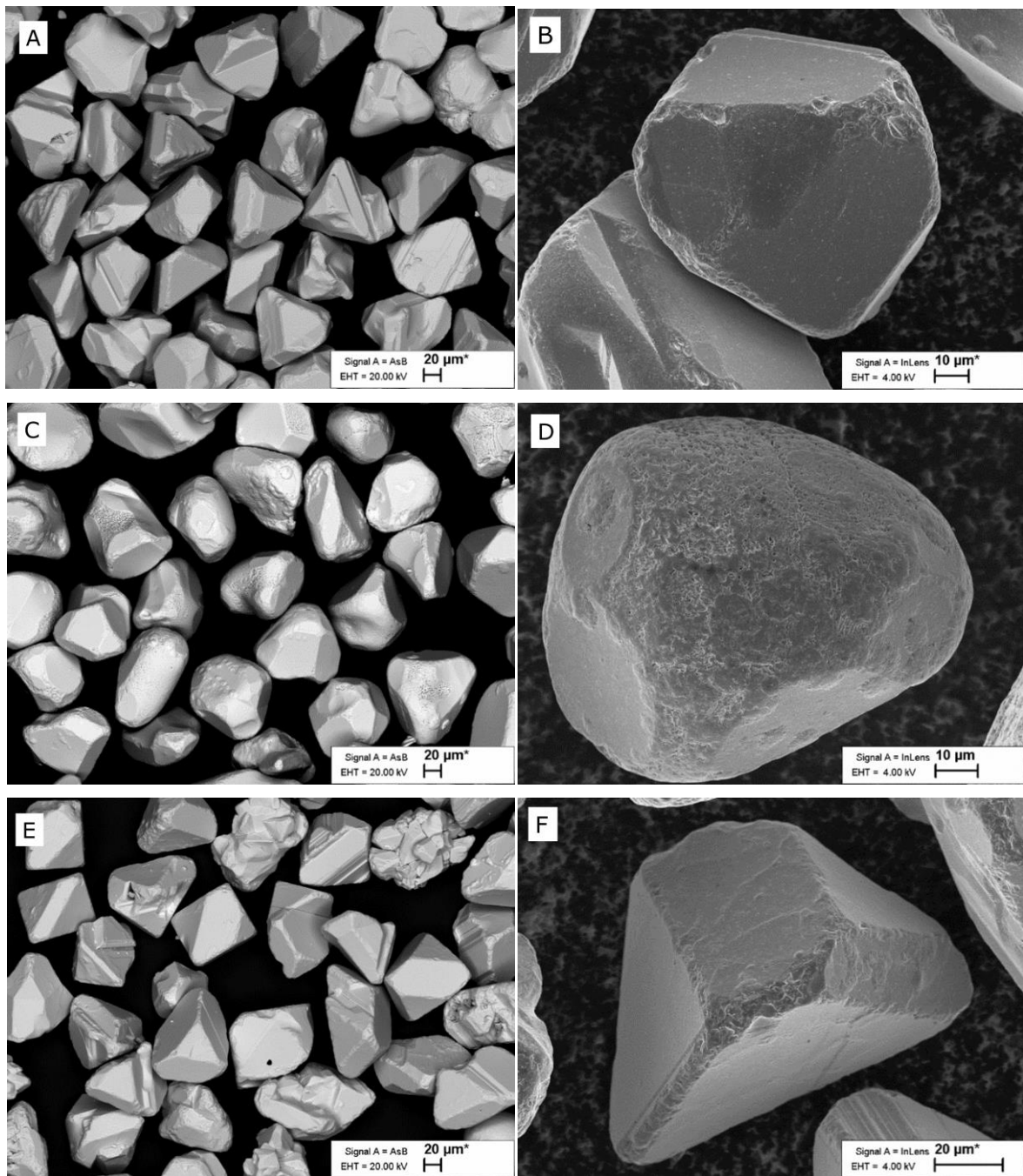
On teada, et monoterade kasvu mõjutavad ka sünteesi temperatuur ja aeg. Kuna aga katseliselt [89] on välja uuritud, et monoterade kasv pidurdub suuresti peale ühte nädalat, siis kasvu aja pikendamine CsI-s sünteesitud pulbrite suurust ei mõjutaks. Temperatuuri mõju CsI sulasoolas kasvavate kristallide suurustele pole veel uuritud, seega saab vaid oletada, et suuremate terade kasvuks CsI sulasoolas on vaja tõsta sünteesitemperatuuri.

3.2 Monoterapulbrite morfoloogia

Monoterade kuju ja pinnastruktuuri uurimiseks tehti sünteesitud pulbritele SEM analüüs. Joonisel 3.2 on näidatud KI, LiI ja CsI sulades soolades kasvanud monoterade SEM pildid. Analüüsitavaks suuruseks valiti 75 – 80 µm.

KI soolas sünteesitud monoterad (Joonisel 3.2 A ja B) on tetragonaalse kujuga ning ümarate servadega. Kuju poolest on KI soolas sünteesitud pulber antud fraktsioonis väga ühtlane. Kristallid, mis olid kasvatatud LiI soolas (Joonisel 3.2 C ja D), on ümarad ja väheste tahkudega. CsI-s kasvatatud monoterad (Joonisel 3.2 E ja F) on kõigist kolmes soolas sünteesitud teradest kõige teravamate nurkade ja servadega. Samuti on pildil E näha, et monoterade hulgas on osakesi, mis koosnevad mitmest pisikesest monoterast või sekundaarsetest faasidest, mida teiste pulbrite puhul märgata ei ole.

Terade kuju sõltub materjali lahustuvusest sulandajas. Mida suurem on lahustuvus, seda rohkem toimub terade pinnalt ja servadelt osakeste lahustumine tagasi sulandajasse ning seda ümaramaks terad kasvavad [90]. Kõige rohkem toimub osakeste sulasoola tagasi lahustumine pindadelt, millel on suur pinnaenergia – tetragonaalse kujuga terade puhul on pinnaenergia suurim terade servades ja tippudes [88] [91]. Terade kuju järgi saab eeldada, et kõige vähem lahustus materjal CsI sulasoolas, mida näitavad ka CsI-s sünteesitud pulbris olevad püramiidsed kristallid, nende teravad servad ja sekundaarsete faaside klombid. Kõige rohkem lahustus materjal LiI-s, milles formeerusid ümarad kristallid. Päikesepatareis on soovitud kasutada just ümaraid terasid, sest see lubab teradel asetuda üksteise kõrvale võimalikult tihedalt, et valgust absorbeerivat pinda oleks võimalikult palju ja terade vahelist vaba ala võimalikult vähe. [92] (vt Joonis 1.4 ja peatükk 2.8) Seega kuju pooleks sobiksid absorbermaterjali kihti kõige rohkem LiI-s sünteesitud monoterad ning kõige vähem CsI-s kasvanud kristallid.



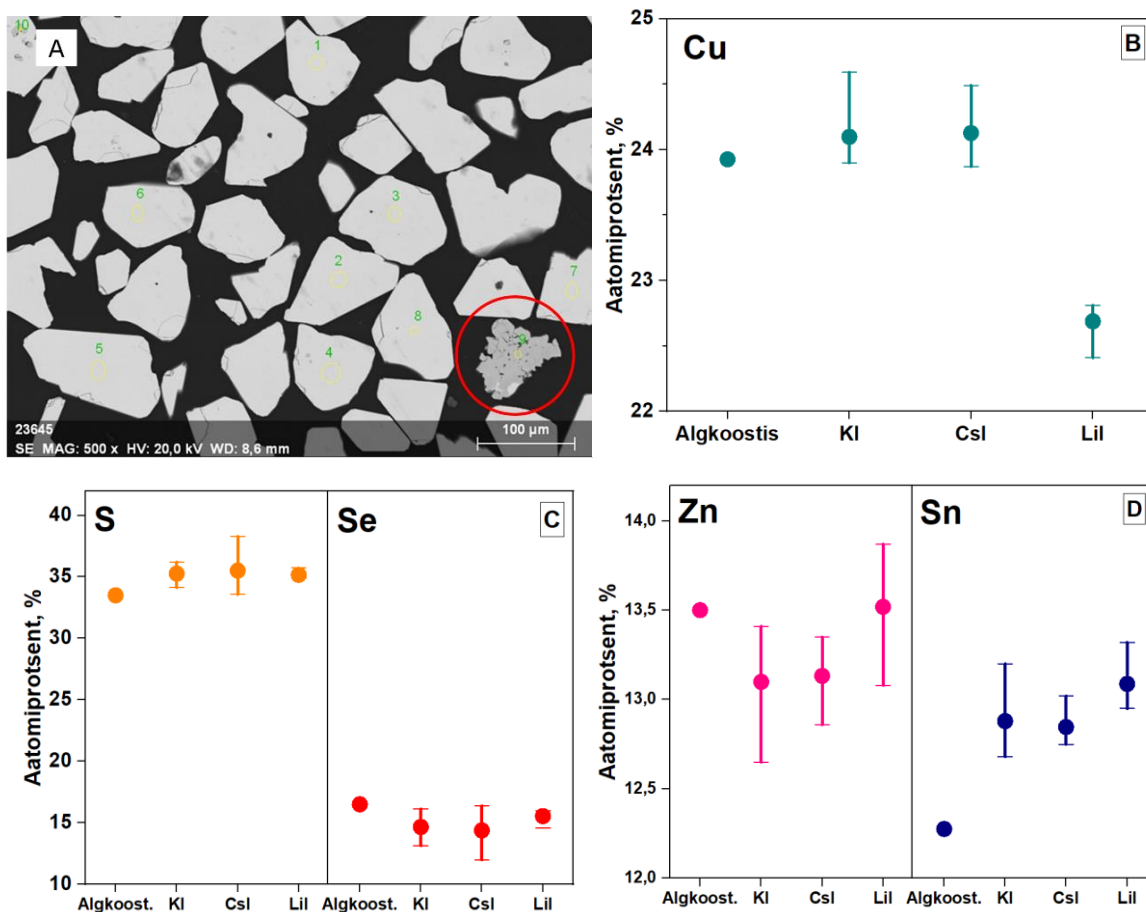
Joonis 3.2 CZTSSe monoterapulbrite SEM pildid. KI-s sünteesitud A ja B, LiI-s sünteesitud C ja D, CsI-s sünteesitud E ja F.

3.3 Monoterade koostis

3.3.1 Monoterade EDX analüüs

Selleks, et uurida sulasoolade mõju monokristallide koostisele, tehti pulbritele EDX analüüs. Analüüsiks kasutati sünteesitud materjalidest valmistatud lihve. Iga monoterapulbri analüüsid põhinevad pulbrite lihvidelt valitud kaheksal monoteralel.

Joonis 3.3 pildid B, C ja D illustreerivad elementide kontsentratsiooni muutuseid sõltuvalt sulandajatest KI, CsI ja LiI. Pildilt A on näha KI-s kasvanud monokristallide lihvi SEM pilti, millel punase ringiga märgitud tumehall laik on monoterades enim esinev sekundaarne faas ZnSSe.



Joonis 3.3 SEM pilt KI materjali lihvist A, monoterade koostis sõltuvalt sulandajast B, C, D.

EDX analüüsil selgub, et algmaterjali ($\text{Cu}_{1.914}\text{Zn}_{1.08}\text{Sn}_{0.982}\text{S}_{2.68}\text{Se}_{1.32}$) elementide aatomiprotsendid (%) ja sünteesitud monoterapulbrite % väärtused erinevad sõltuvalt sulandajast (vt Tabel 3.1). Joonisel 3.3 on näha, et KI-s ja CsI-s sünteesitud terade koostis on sarnane. Mõlemas materjalis on vase, väävli ja tina % võrreldes algmaterjali samade elementide % tõusnud paari ühiku ulatuses. Tsingi ja seleeni % on KI-s ja CsI-s sünteesitud monoterades vähenenud. LiI sulasoolas sünteesitud terade puhul on märgata Cu % langust võrreldes teiste materjalidega. Kuna Li aatomnumber on väiksem kui 5, siis EDX seda määrata ei suuda ja seetõttu Li EDX analüüsil ei kajastu. Elemendilisest koostisest saab aga järeldada, et sünteesi käigus on Li läinud CZTSSe kristallstruktuuri ning asendanud seal vaske [93]. See on tingitud nende sarnastest ioonraadiustest (Cu^+ (0,60 Å), Li^+ (0,59 Å)) (vt peatükk 1.3).

Jooniselt 3.3 on märgata, et osade elementide aatomiprotsendid on sünteesitud materjalides suuremad kui algmaterjalis. Väavli % suurenemise puhul peab arvestama, et algmaterjalide segude valmistamisel lisati väavlit natukene rohkem kui vaja. Sellest tingituna võisid väavli ja seleeni kogused sünteesi käigus paigast minna. Zn % langust võis põhjustada ZnSSe sekundaarsete faaside formeerumine. Lisaks võivad elementide aatomiprotsendid fraktsiooniti erineda. Aatomprotsentide varieerumise täpsemaks uurimiseks peaks teostama EDX analüüsi igale fraktsioonile eraldi ning tulemusi mõõtma rohkem kui kaheksalt monoteralt. Sn aatomprotsendi tõus on vaid illusioon, mis on tingitud EDX arvutustest tulenevast veast. Tegelikult on seda võrreldes algkoostisega igas materjalis umbes sama palju, võttes arvesse EDX mõõtmistest tulnud kaalu protsente.

Tabel 3.1 Elementide keskmised aatomiprotsendid sünteesitud materjalides.

Materjal	Cu, %	Zn, %	Sn, %	S, %	Se, %
Algkoostis	23,93	13,5	12,28	33,5	16,5
CZTSSe (KI)	24,1	13,1	12,88	35,27	14,66
CZTSSe (CsI)	24,13	13,13	12,85	35,51	14,39
CZTSSe (LiI)	22,69	13,52	13,09	35,17	15,54

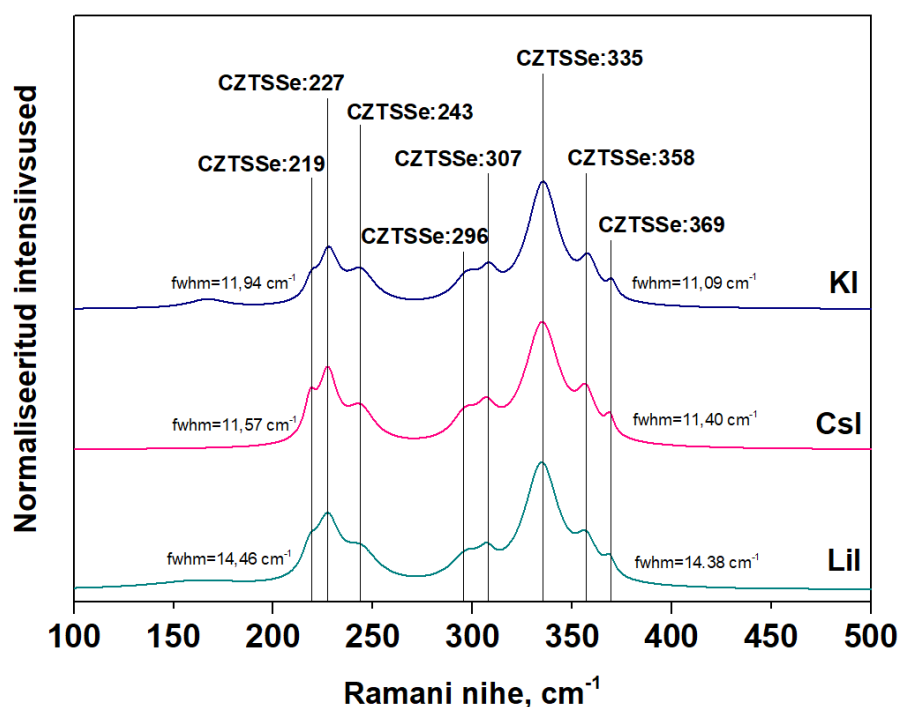
3.3.2 Monoterade faasiline koostis

Lõputöös kasutati Raman spektroskoopiat monoterades olevate faaside uurimiseks. Kolmes erinevas soolas sünteesitud materjalide Raman spektreid on näha Joonisel 3.4. Kõik saadud spektrid lähendati Lorentzi funktsioonide abil.

CZTSSe pulbrile on omane kahe domineeriva piigiga spekter, mis on põhjustatud S ja Se vibratsioonidest. Madalatel vibratsioonidel ($170\text{-}205\text{ cm}^{-1}$) on enamasti näha Se tekitatud piike. $205\text{-}280\text{ cm}^{-1}$ alas on piigid tekkinud Se ja S vibratsioonidest ning üle 280 cm^{-1} on piigid enamasti tingitud S vibratsioonidest. [94]

Igal sünteesitud monoterapulbri Raman spektril on näha domineerivaid piike 219, 227, 243, 307, 335, 358 ja 369 cm^{-1} juures. Käesolevas töös on Raman analüüs tehtud pulbriterade lihvidelt, järelikult kuuluvad spektritel olevad piigid põhimaterjalile. Kui Raman analüüsi teha sünteesitud monoterade pinnalt, oleks Raman spektrilt näha ka sekundaarsete faaside piike [95]. Zn-rikkas ja Cu-vaeses kasvukeskkonnas on erinevate faaside hulgas sagedamini esinev faas just ZnSSe [96]. Zn ühendite intensiivsused on rohelise laseriga väga madalad ning nende piigid võivad teiste piikidega kattuda, peaks Zn faaside olemasolu ja asukoha kindlaks määramiseks kasutama UV valgust või sinist laserit [97] [98].

Joonisel on näidatud ka põhipiikide FWHM (ingl *full-width-half-maximum*), mis näitab materjalide kristallilisust. Mida väiksem on FWHM, seda parema kristallilisusega on materjal [99]. CZTSSe materjali puhul võib suur FWHM tekkida vase ja tsingi aatomite vahetumisest kristallvõres [100]. Et materjali kristallilisust parendada, tehakse sellele termotöötlus. Termotöötluse optimaalseid temperatuure on uuritud [48], kus on näha, et CZTS puhul on materjali parim termotöötlemise temperatuur 200 °C. Jooniselt 3.4 on näha, et sarnase kristallilisusega on KI-s ja CsI-s sünteesitud mooterapulbrid, mille väavli põhipiigi FWHM jäi 11,09 ja 11,40 cm^{-1} vahemikku. Seleenist tuleneva põhipiigi FWHM oli nendel võrreldes väavli piigiga natuke laiem (11,57 – 11,94 cm^{-1}). LiI sulasoolas kasvanud monoterade kristallilisus oli võrreldes teistes soolades sünteesitud materjalidega halvem, mida näitavad S ja Se põhipiikide laienemised, mis suurenevad kuni 14,46 cm^{-1} -ni. Lõputöös kasutati analüüsides kasutatavate lihvide valmistamisel ilma järeltöötlusteta monoteradid, mistõttu võivad põhimaterjali piigid olla suurte FWHM väärustega. Laienemise põhjus võib samuti peituda liitiumi ja vase vahetumisel CZTSSe kristallstruktuuris. Li ja Cu ionraadiused on küll väga sarnased, kuid mitte samasugused, mistõttu muutub ka LiI-s kasvatatud materjali spekter [28].



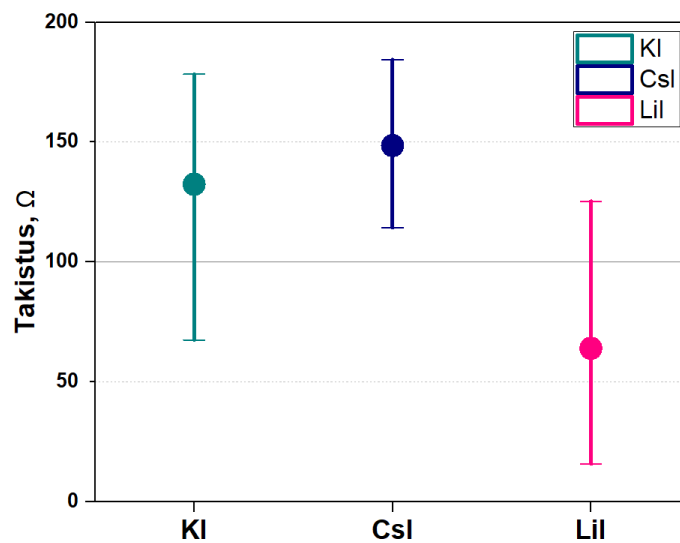
Joonis 3.4 KI, LiI ja CsI sünteesitud pulbrite Raman spektrid.

3.4 Monotera takistus

CZTSSe monoterapulbrite edasiseks analüüsiks mõõdeti igast materjalist 10 teralt nende takistus. Takistuse mõõtmise hõlbustamiseks valiti terad võimalikult suured.

Terade ebaühtlase kuju ja väikese suuruse pärast oli takistus keeruline mõõta, mistõttu on saadud tulemused ligikaudsed. Kristalle mõõdeti kahe In plaadi vahel, mille takistus oli teada. Joonisel 3.5 on toodud KI, LiI ja CsI sulasoolades kasvatatud monoterade takistused.

Väikseima väärtuste hajuvusega olid CsI-s kasvatatud terad, millede maksimaalne takistus mõõdeti 184 Ω . Suurima hälbeega olid KI-s sünteesitud kristallid, millede takistused mõõdeti 67-178 Ω vahele. Madalaima takistustega olid LiI-s kasvanud terad, mille madalaim takistuse väärtus oli vaid 15,8 Ω . Suurem juhtivus on tõenäoliselt tingitud laengukandjate kontsentratsiooni suurenemisest, mis on omakorda tingitud vase asendumisest liitiumiga CZTSSe monokristallis. Li ja Cu sarnaste ioonraadiuste tõttu on Li tõenäoliselt asendanud vase vakantse V_{Cu} või Cu aatomeid (Li_{Cu}), vähendades seeläbi teiste defektide formeerumist ja suurendades laengukandjate kontsentratsiooni. [100] Laengukandjate suurenenud kontsentratsioon mõjutab päikesepatarei väljundparameetreid negatiivselt, mis tuleneb päikesepatareis genereeritud laengukandjate rekombineerumisest absorbermaterjali ja puhverkihi siirdealas [101].



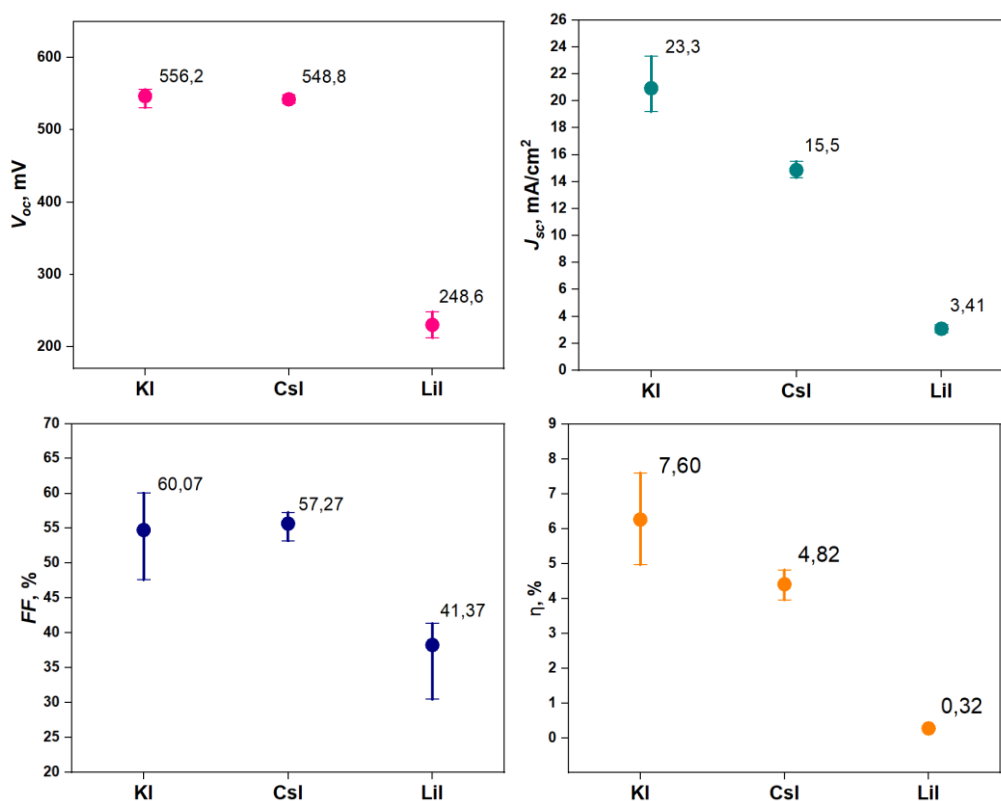
Joonis 3.5 Monoterade takistused.

3.5 Päikesepatarei karakteriseerimine

3.5.1 Päikesepatarei väljundparameetrid

Kõiki kolmes sulasoolas sünteesitud monoterapulbreid kasutati päikesepatareide valmistamises absorbermaterjalina. Valmistatud päikesepatareid kasutati edasises analüüsis, kus nende karakteriseerimiseks analüüsiti nelja väljundparameetrit: V_{oc} , J_{sc} , FF ja päikesepatarei efektiivsus η . Parameetrid mõõdeti igas sulasoolas sünteesitud monoterapulber materjalidest valmistatud päikesepatareide kuult erinevalt kontaktilt.

Joonisel 3.6 pildil A on näha KI, LiI ja CsI sünteesitud pulbritest valmistatud päikesepatareide avatud vooluahela pinge V_{oc} väärtuseid. Nii KI-s kui ka CsI-s kasvanud monoteradest päikesepatarei V_{oc} mõõdeti üle 500 mV, millest kõrgeim tulemus mõõdeti KI-s sünteesitud materjalilt (556,2 mV). LiI-s sünteesitud materjali V_{oc} jäi aga alla 250 mV. Ka lühisvoolutiheduse J_{sc} puhul mõõdeti parim väärtus KI päikesepatareilt (23,3 mA/cm²). Madalaim tulemus mõõdeti LiI päikesepatareilt, mille suurim J_{sc} = 3,41 mA/cm². KI ja CsI patareide FF jäid ühte suurusjärku (60% ja 57,3%) ning LiI päikesepatareilt mõõdeti maksimaalne FF vaid 41,4%. Lõputöö jaoks sünteesitud materjalidest mõõdeti parim efektiivsus KI kasvanud monoteradest tehtud päikesepatareilt (7,60%), millele järgnes CsI-s sünteesitud kristallide η = 4,82%. Madalaim efektiivsus mõõdeti LiI päikesepatareilt (0,32%).



Joonis 3.6 Päikesepatareide väljundparameetrid.

Tabel 3.2 Valmistatud päikeseplatade parimad väljundparameetrite väärtused

Materjal	V_{oc}, mV	J_{sc}, mA/cm²	FF, %	η, %
CZTSSe (KI)	556,2	23,3	60,07	7,60
CZTSSe (CsI)	548,8	15,5	57,27	4,82
CZTSSe (LiI)	248,6	3,41	41,37	0,32

Tabelis 3.2 on välja toodud lõputöö jaoks sünteesitud materjalidest valmistatud päikeseplatade väljundparameetrite kõrgeimad väärtused. Parimad väljundparameetrid mõõdeti KI-s kasvatatud monokristallidest päikeseplatadelt. CsI-s sünteesitud monoteradest päikeseplatareid väljundid on KI tulemustega sarnased, kus erinevusteks on madalam voolutihedus ja efektiivsus. Madalaimad väljundparameetrid mõõdeti LiI-s kasvatatud pulbri päikeseplatadelt.

Kuna LiI päikeseplatadelt mõõdeti väga madalad väljundparameetrid, korraldati materjali sünteesi ja selle analüüsi ning selgus, et ka uue LiI-s sünteesitud materjali analüüsi tulemused saadi väga sarnased võrreldes esimesega. Saab järeldada, et liitium inkorporeerub monoterade sünteesi käigus materjali kristallstruktuuri, muutes seal põhimaterjali omadusi. Omadused muutusid nii palju, et tõenäoliselt ei sobi LiI-s kasvatatud monoterapulbriga enam CdS puhverkiht, mis väljendubki antud materjalist valmistatud päikeseplatareid madalates väljundparameetrites.

KOKKUVÕTE

Lõputöös sünteesiti ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ ($0 \leq x \leq 1$)) (CZTSSe) monoterapulbrid kolmes erinevas sulasoolas KI, LiI ja CsI. Saadud monoterapulbreid analüüsiti kasutades sõelanalüüsi, skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM) ja energiadiispersiivset röntgenspektroskoopiat (EDX), Raman spektroskoopiat, tera takistuse ning väljundparameetrite mõõtmist. Tulemused näitasid, et päikesepatareides kasutatavaid monoterapulbreid saab töös kasutatud tingimuste sünteesida KI ja CsI sulasoolades, kuid mitte LiI sulasoolas.

Monoterapulbrite sõelanalüüs näitas, et KI sulasoolas kasvasid monoterad Gaussi kõvera järgi ning nende mediaansuurus (D50) oli 75 μm . CsI-s sünteesitud monokristallide kasv Gaussi kõvera jaotust ei järginud ning D50 = 41 μm . LiI sulasoolas, vastupidiselt CsI-ga, kasvasid terad väga suureks ning nende D50 = 145 μm . Monoterade SEM piltidelt nähti, et ümaraimad monoterad kasvasid LiI sulasoolas. Nii KI kui ka CsI sulasoolas sünteesitud monoterad olid tetragonaalsed, kuid KI's kasvanud terad nägid kuju poolest välja homogeenised ning CsI's sünteesitud terade hulgas oli näha väiksemate terade klompe.

Mõõdetud EDX analüüsi tulemuste põhjal selgus, et materjali algkoostise ja lõppkoostise erinevus sõltub sulandajast. kõige suuremat koostise muutust oli näha LiI sulasoolas sünteesitud monoterades. Antud juhul langes Cu aatomprotsent algkoostise omast palju madalamale, mis viitab Cu ja Li vahetumisele kristallstruktuuris. KI-s ja CsI-s sünteesitud materjalid olid koostiselt sarnased – oli märgata S, Se, Cu ja Sn aatomprotsentide tõusu ning Zn aatomprotsendi langust.

Lõputöö raames mõõdeti Raman spektrid monoterapulbrite lihvidelt. Sünteesitud monoterade Raman spektrit oli näha CZTSSe iseloomulikke põhipiike, mis asusid 227 cm^{-1} ja 335 cm^{-1} juures. Küll aga oli märgata iga sünteesitud materjali puhul suuri FWHM väärtuseid, millest suurimad olid LiI sulasoolas kasvanud monoteradel.

Individuaalsete terade takistuse mõõtmisel märgati, et LiI-s sünteesitud monoterade takistus oli väiksem võrreldes teiste materjalide monoteradega, mis samuti viitab Cu asendumisele Li-ga.

Monoterapulbritest tehtud päikesepatareide väljundparameetrite mõõtmise käigus nähti, et KI ja CsI sulades soolades sünteesitud monoteradest valmistatud päikesepatareide väljundparameetrid olid sarnased. Parima efektiivsusega (7,6%) päikesepatarei koosnes KI-s kasvatatud monokristallidest. Madalaimad

väljundparameetrite väärtused mõõdeti LiI sulasoolas sünteesitud materjaliga päikesepatareilt, mille maksimaalne efektiivsus oli 0,32%.

Lõputöö käigus saadi teada, et töös rakendatavad sünteesitingimused ja järeltöötlusparameetrid ei sobi CZTSSe monoterade sünteesiks LiI sulasoolas. Sünteesi käigus inkorporeerub Li põhimaterjali kristallstruktuuri, muutes kogu materjali omadusi. See võib põhjustada töös kasutatava puhverkihi CdS sobimatuse absorbermaterjaliga, mistõttu vajab CZTSSe monoterapulbri sünteeskasvatust LiI sulasoolas sünteesiparameetrite ja järeltöötluste optimeerimist.

SUMMARY

In this thesis, $(\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ ($0 \leq x \leq 1$)) (CZTSSe) monocrystals were synthesised in three different molten salts: KI, LiI and CsI. The obtained monocrystalline powders were analysed by using sieve analysis, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, grain resistance measurements, and solar cell output parameter measurements. The results showed that under given conditions, monocrystals suitable for solar cells can be synthesised in KI and CsI molten salts, but not in LiI molten phase.

The monograin powders were analysed by sieve analysis, revealing different growth patterns depending on used molten salt. In KI, the grains exhibited a Gaussian distribution with a median size (D50) of 75 μm . Conversely, monocrystals synthesized in CsI did not follow a Gaussian distribution and had a smaller D50 of 41 μm . On the other hand, in LiI molten salt, the grains grew exceptionally large, with a D50 of 145 μm . Microscopic examination of the monocrystals confirmed that the roundest crystals were obtained in LiI molten salt. While both KI and CsI synthesized monocrystals had a tetragonal shape, those grown in KI appeared more uniform, whereas the ones grown in CsI displayed clusters of smaller grains.

EDX analysis of the synthesized materials provided insights into the composition variations between the initial and final materials, which were dependant on the used molten salt. The most significant composition change was observed in the monocrystals synthesized in LiI molten salt. In this case, the atomic percent of copper atoms was significantly lower than in the initial composition, indicating the substitution of Cu with Li within the crystal structure. The atomic percentages of monocrystals grown in both KI and CsI molten salts were quite similar, showing little increases in the atomic percentages of S, Se, Cu, and Sn, while the atomic percent of Zn decreased.

Raman spectroscopy was performed on the polished surfaces of the monocrystals, revealing characteristic peaks at 227 cm^{-1} and 335 cm^{-1} , corresponding to CZTSSe. However, the synthesized materials exhibited significant full-width at half-maximum values, with the highest values observed in the monocrystals grown in LiI molten salt.

When measuring the resistance of individual grains, it was observed that the monocrystals synthesized in LiI displayed lower resistance compared to the monocrystals obtained from other materials, indicating the substitution of Cu by Li in the crystal structure.

During the evaluation of the output parameters of solar cells fabricated from the monocrystals, it was found that the solar cells prepared with monocrystals synthesized in KI and CsI molten salts exhibited similar output performance. The highest efficiency

of 7.6% was achieved with solar cells composed of monocrystals grown in KI. Conversely, solar cells made from the material synthesized in LiI molten salt exhibited the lowest values of the output parameters, with a maximum efficiency of 0.32%.

In this thesis, it was discovered that the synthesis conditions and post-treatment parameters used were not suitable for the synthesis of CZTSSe monocrystals in molten LiI salt. The synthesis process led to the incorporation of Li into the crystal structure of the main material, resulting in changes of the material's properties. This could potentially make the used buffer layer CdS unsuitable with the absorber material. As a result, optimization of the synthesis and post-treatment parameters is needed for CZTSSe monograin powder growth in molten LiI salt.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] L. Jianjun, S. Kaiwen, Y. Xiaojie, H. Jialiang, M. A. Green ja H. Xiaojing, „Emergence of flexible kesterite solar cells: progress and perspectives,” 2023.
- [2] A. Karttunen, „Czochralski method,” 02 Aprill 2022. [Võrgumaterjal]. <https://wiki.aalto.fi/display/SSC/Czochralski+method>. [Kasutatud 4 Juuni 2023]
- [3] S. Siebentritt ja S. Schorr, „Kesterites—a challenging material for solar cells,” 02 Veebruar 2012. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.2156>
- [4] L. Fangyang, Z. Qiang, L. Jianjun, H. Xianjing, A. Ho-Baillie, T. Jiang ja M. A. Green, „Emerging inorganic compound thin film photovoltaic materials: Progress, challenges and strategies,” Detsember 2020. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.002>
- [5] Z. Jiazheng, X. Xiao, W. Huijue, W. Jinlin, L. Licheng, Y. Kang, G. Yuancai, S. Jiangjian, L. Yanhong, L. Dongmei, X. Hao ja M. Qingbo, „Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency,” Nature Energy, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01251-6>
- [6] W. Ao, H. Mingrui, M. A. Green, S. Kaiwen ja H. Xiaojing, „A Critical Review on the Progress of Kesterite Solar Cells: Current Strategies and Insights,” 22 November 2022. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202203046>
- [7] J. Nelson, The Physics of Solar Cells, Imperial College Press, 2003. [Kasutatud 4 Juuni 2023]
- [8] T. Markvart and L. Castaner, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, Elsevier, 2003. [Kasutatud 4 Juuni 2023]
- [9] A. Gavrilor and T. Ruus, POOLJUHTMATERJALIDE PÕHIPARAMEETRITE MÕÕTMINE, TTÜ Kirjastus, 2005. [Kasutatud 4 Juuni 2023]
- [10] C. Honsberg ja S. Bowden, „Absorption of Light,” PVEducation, [Võrgumaterjal]. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/absorption-of-light>. [Kasutatud 31 Mai 2023].
- [11] P. A. Lynn, Electricity from Sunlight: An Introduction to Photovoltaics, John Wiley & Sons, 2010. [Kasutatud 4 Juuni 2023]
- [12] A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, R. Djemour, L. Gütay, T. Eisenbarth, N. Valle ja S. Siebentritt, „Route toward high-efficiency single-phase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ thin-film solar cells: Model experiments and literature review,” 2011. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2011.2168811
- [13] K. Ito ja T. Nakazawa, „Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films,” The Japan Society of Applied Physics, 24 Juuni 1988. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1143/JJAP.27.2094
- [14] W. Kyoohye, K. Youngwoo, Y. Woosok, K. Kyujin, K. Inhyuk, O. Yunjung, K. J. Young ja M. Jooho, „Band-gap-graded $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Solar Cells Fabricated by an Ethanol-based, Particulate Precursor Ink Route,” 29 Oktoober 2013. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep03069>

- [15] J. A. Adegoke ja K. Timmo, „Comparative Study of Cu₂ZnSnSe₄ Monograin Powder Synthesis in Different Molten Salts,” 06 Juuni 2015. [Võrgumaterjal]. [Kasutatud 31 Mai 2023].
- [16] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan ja Q. Qiquan, „Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells,” 21 August 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE02153G>
- [17] M. Baid, A. Hashmi, B. Jain, A. K. Singh, M. A. Bin Hasan Susan ja M. Aleksandrova, „A comprehensive review on Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film for solar cell: forecast issues and future anticipation,” 26 Oktoober 2021. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03272-5>
- [18] M. Paire, S. Delbos, J. Vidal, N. Naghavi ja J. F. Guillemoles, „Chalcogenide Thin-Film Solar Cells,” 17 Jaanuar 2014. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1002/9781118695784.ch7
- [19] S. Das ja K. C. Mandal, „Growth and characterization of kesterite Cu₂ZnSn(SxSe_{1-x})₄ crystals for photovoltaic applications,” 22 Mai 2014. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.073>
- [20] S. Schorr, „The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study,” 11 Veebruar 2011. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.002>
- [21] C. Shiyou, X. G. Gong ja S.-H. Wei, „Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄(X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights,” 26 Jaanuar 2009. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3074499>
- [22] M. Minbashi, A. Ghobadi, E. Yazdani, A. K. Ahmadkhan ja A. Hajjiah, „Efficiency enhancement of CZTSSe solar cells via screening the absorber layer by examining of different possible defects,” 11 Detsember 2020. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1038/s41598-020-75686-2
- [23] K. Sun, L. Fangyang ja H. Xiaojing, „Kesterite Cu₂ZnSnS₄-xSex Thin Film Solar Cells,” 31 Detsember 2021. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.5772/intechopen.101744
- [24] K. Muska, M. Kauk-Kuusik, M. Grossberg, M. Altosaar, M. Pilvet, T. Varema, K. Timmo, O. Volobujeva ja A. Mere, „Impact of Cu₂ZnSn(SexS_{1-x})₄ (x = 0.3) compositional ratios on the monograin powder properties and solar cells,” ELSEVIER, 25 Oktoober 2012. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.031>
- [25] P. Chandrasekar, S. Routray, S. K. Palaniswamy, T. R. Lenka ja P. S. Menon, „Determinants Affecting the Performance of CZTSSe: Antisite Defects and Multiple Quantum Confinement for Photon-Sensitive Devices,” 15 August 2022. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1109/JSEN.2022.3190226
- [26] D. R. Lide, „CRC Handbook of Chemistry,” CRC Press LLC, 2005. [Võrgumaterjal]. <http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/handbook.pdf>. [Kasutatud 31 Mai 2023].
- [27] N. Y. Dzade, „First-principles insights into the electronic structure, optical and band alignment properties of earth-abundant Cu₂SrSnS₄ solar absorber,” 26 Veebruar 2021. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84037-8>
- [28] K. Muska, K. Timmo, M. Pilvet, R. Kaupmees, T. Raadik, V. Mikli, M. Grossberg-Kuusik, J. Krustok, R. Josepson, S. Lange ja M. Kauk-Kuusik, „Impact of Li and K co-

- doping on the optoelectronic properties of CZTS monograin powder," 7 Jaanuar 2023. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112182>
- [29] T. Maeda, A. Kawabata ja T. Wada, „First-principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in CuInSe₂ and CuGaSe₂,” Japanese Journal of Applied Physics, 28 Juuli 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.7567/JJAP.54.08KC20
- [30] T. Maeda, A. Kawabata ja T. Wada, „First-principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄,” 18 Juuni 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1002/pssc.201400345
- [31] M. Azzouzi, A. Cabas-Vidani, S. G. Haass, J. A. Röhr, Y. E. Romanyuk, A. N. Tiwari ja a. J. Nelson, „Analysis of the Voltage Losses in CZTSSe Solar Cells of Varying Sn Content,” 9 Mai 2019. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00506>
- [32] M. Minbashi, A. Ghobadi, E. Yazdani, A. A. Kordbacheh ja A. Hajjiah, „Efficiency enhancement of CZTSSe solar cells via screening the absorber layer by examining of different possible defects,” 11 Detsember 2020. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75686-2>
- [33] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesanb ja Q. Qiao, „Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells,” 21 August 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE02153G>
- [34] J. Just, C. M. Sutter-Fella, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, S. Schorr ja T. Unold, „Secondary phases and their influence on the composition of the kesterite phase in CZTS and CZTSe thin films,” 12 Mai 2016. [Võrgumaterjal]. Available: DOI: <https://doi.org/10.1039/C6CP00178E>
- [35] G. Ren, D. Zhuang, M. Zhao, Y. Wei, Y. Wu, X. Li, X. Lyu, C. Wang, L. Hu, J. Wei ja Q. Gong, „Influences of Cu concentration on electrical properties of CZTSSe absorbers and their device performances,” ELSEVIER, 5 Detsember 2019. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.109121>
- [36] K. Ito, „Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells,” John Wiley & Sons, 2015. pp. 190. [Võrgumaterjal]. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=1890990> [Kasutatud 31 Mai 2023].
- [37] K. Sun, C. Yan, F. Liu ja X. Hao, „Towards 9% sulfide CZTS solar cells fabricated by a sol-gel process,” IEEE, 29 November 2018. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1109/PVSC.2018.8548131
- [38] G. Grincienė, M. Franckevičius, R. Kondrotas, R. Giraitis, R. Juškėnas, G. Niaura, A. Naujokaitis, J. Juodkazytė, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė ja V. Pakštas, „Spray pyrolysis approach to CZTSSe thin films. Influence of solvents on film characteristics,” IOP Publishing Ltd, 9 August 2018. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1088/1361-6641/aad5d0
- [39] A. Paraye, M. Ramachandran, A. Shukla ja N. Selvam, „Single-Step Electrodeposition of CZTS Thin Film for Solar Cell Application: Effect of Annealing Time,” 1 Jaanuar 2020. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1007/978-981-13-9213-9_1
- [40] K. Tanaka, M. Kato, K. Goto, Y. Nakano ja H. Uchiki, „Face-to-Face Annealing Process of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Method,” Japanese

- Journal of Applied Physics, 22. Oktoober 2012. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1143/JJAP.51.10NC26
- [41] M. Grossberg, „Milleks meile uued päikesepaneelitehnoloogiad?“, 18. September 2020. [Võrgumaterjal]. <https://sirp.ee/s1-artiklid/c21-teadus/milleks-meile-ued-paikesepaneelitehnoloogiad/>. [Kasutatud 1. Juuni 2023].
- [42] K. Muska, Study of Composition and Thermal Treatments of Quaternary Compounds for Monograin Layer Solar Cells, Tallinn: TTÜ Kirjastus, 2012.
- [43] D. Meissner, K. Ernits, S. Gahr, L. Kapitan, M. Vetter, C. Glatz ja R. Syed, „Kesterite based monograin photovoltaics: The ideal solution for sustainable power supply,“ ELSEVIER, 11. Jaanuar 2023. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112160>
- [44] I. Leinemann, "Chemical Processes Involved in Cu₂ZnSnSe₄ Synthesis and SnS Recrystallization in a Molten Salt Medium", Tallinn: TTÜ Press, 2019.
- [45] T. Bergfors, „Ostwald ripening,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://xray.teresebergfors.com/tutorial-6/>. [Kasutatud 1. Juuni 2023].
- [46] K. Vähi, „THE MATERIALS RESEARCHERS IMPROVED THE EFFICIENCY OF NEXT-GENERATION PHOTOVOLTAICS BY THE AG ALLOYING,“ TalTech, 12. Detsember 2019. [Võrgumaterjal]. <https://taltech.ee/en/news/materials-researchers-improved-efficiency-next-generation-photovoltaics-ag-alloying> [Kasutatud 1. Juuni 2023].
- [47] C.-Y. Chen, S. Kholimatussadiah, W.-C. Chen, Y.-R. Lin, J.-W. Lin, P.-T. Chen, R.-S. Chen, K.-H. Chen ja L.-C. Chen, „Back Contact Engineering to Improve CZTSSe Solar Cell Performance by Inserting MoO₃ Sacrificial Nanolayers,“ 3. August 2022. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14159511>
- [48] S. Zhang, N. D. Pham, T. Tesfamichael, J. Bell ja H. Wang, „Thermal effect on CZTS solar cells in different process of ZnO/ITO window layer fabrication,“ 31. August 2018. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00078>
- [49] M. Marinkovic, „Contact resistance effects in thin film solar cells and thin film transistors,“ Jacobs University, 27. Mai 2013. [Võrgumaterjal]. <https://d-nb.info/1037014243/34> [Kasutatud 1. Juuni 2023].
- [50] W. Fuhs, „ZnO Window Layers for Solar Cells,“ Springer, 2005. [Võrgumaterjal]. https://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-3475-X_17 [Kasutatud 1. Juuni 2023].
- [51] S. Li, "Optimization of Buffer Layer for Copper-Zinc-Tin-Sulfide-based Solar Cells," TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Tallinn, 2016.
- [52] B. Eghbalifar, H. Izadneshan, G. Solookinejad ja L. Separdar, „Investigating In₂S₃ as the buffer layer in CZTSSe solar cells using simulation and experimental approaches,“ 10. Jaanuar 2022. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114654>
- [53] A. Cherouana ja R. Labbani, „Study of CZTS and CZTSSe solar cells for buffer layers selection,“ Applied Surface Science, 1. Mai 2017. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.027

- [54] M. F. Islam, N. Yatim ja M. A. Hashim@Ismail, „A Review of CZTS Thin Film Solar Cell Technology,” 21 Märts 2021. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.37934/arfmts.81.1.7387>
- [55] S. Delbos, „Kesterite thin films for photovoltaics : a review,” 14 August 2012. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1051/epjpv/2012008>
- [56] R. A. Wibowo, W. H. Jung, M. H. Al-Faruqi ja K. H. K. Ikhlasul Amal, „Crystallization of Cu₂ZnSnSe₄ compound by solid state reaction using elemental powders,” ELSEVIER, 31 August 2010. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.020>
- [57] F. Ghisani, K. Timmo, M. Altosaar, V. Mikli, M. Pilvet, R. Kaupmees, J. Krustok, M. Grossberg ja M. Kauk-Kuusik, „Characterization of tetrahedrite Cu₁₀Cd₂Sb₄S₁₃ monograin materials grown in molten CdI₂ and LiI,” 29 Oktoober 2021. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138980>
- [58] I. Leinemann, Z. Weihao ja T. Kaljuvee, „Cu₂ZnSnSe₄ formation and reaction enthalpies in molten NaI starting from binary chalcogenides,” 9 September 2014. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1007/s10973-014-4102-y
- [59] D. M. Berg ja P. J. Dale, „Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells - Equilibria and Secondary Phase Identification,” 9 Detsember 2014. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch5>
- [60] N. C. f. B. Information, „Potassium Iodide,” PubChem, 25 Märts 2005. [Võrgumaterjal]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-iodide>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [61] Y. Sato, M. Fukasawa ja T. Yamamura, Viscosities of molten alkali-metal bromides and iodides, International Journal of Thermophysics, 1997.
- [62] N. C. f. B. Information, „Lithium iodide,” PubChem, 8 August 2005. [Võrgumaterjal]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/66321>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [63] „Lithium Iodide,” Chemistry Learner, [Võrgumaterjal]. <https://www.chemistrylearner.com/lithium-iodide.html>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [64] N. C. f. B. Information, „Cesium iodide,” PubChem, 26 Märts 2005. [Võrgumaterjal]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24601>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [65] C. Book, „Cesium iodide,” Chemical Book, 23 Aprill 2023. [Võrgumaterjal]. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8471666.htm. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [66] WebElements, „Lithium iodide,” WebElements, [Võrgumaterjal]. https://www.webelements.com/compounds/lithium/lithium_iodide.html. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [67] WebElements, "Potassium iodide," WebElements, [Online]. https://www.webelements.com/compounds/potassium/potassium_iodide.html. [Accessed 1 Juuni 2023].
- [68] K. Timmo, M. Altosaar, R. Jaan, M. Grossberg, M. Danilson, O. Volobujeva ja E. Mellikov, „Chemical etching of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ monograin powder,” November 2010. [Võrgumaterjal].

- https://www.researchgate.net/publication/258239913_Chemical_etching_of_Cu2ZnSnSSe4_monograin_powder [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [69] K. Timmo, M. D. Sadurni, M. Pilvet, K. Muska, M. Altosaar, V. Mikli, F. Atlan, M. Guc, V. Izquierdo-Roca, M. Grossberg-Kuusk ja M. Kauk-Kuusik, „Efficiency enhancement of Cu₂ZnSnS₄ monograin layer solar cells via absorber post-growth treatments,” 3 November 2022. [Võrgumaterjal]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024822005074>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [70] S. Smairi, B. Hartiti, Y. Arba, H. Labrim, S. Fadili, M. Tahri, A. Belfhailli ja P. Thévenin, „Elaboration and characterization of cadmium sulfide (CdS) thin films prepared by chemical bath deposition (CBD),” 15 Aprill 2022. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.690>
- [71] GeoEngineer, "Step-by-Step Guide for Grain Size Analysis," GeoEngineer, [Online]. <https://www.geoengineer.org/education/laboratory-testing/step-by-step-guide-for-grain-size-analysis>. [Accessed 1 Juuni 2023].
- [72] M. TOLEDO, "Sieve Analysis," METTLER TOLEDO, [Online]. https://www.mt.com/int/en/home/applications/Laboratory_weighing/sieve-analysis.html. [Accessed 1 Juuni 2023].
- [73] PTL, "An Overview of Sieving," PTL, 11 November 2022. [Online]. Available: <https://particletechlabs.com/ptl-press/overview-of-sieve-analysis/>. [Accessed 1 Juuni 2023].
- [74] W. P. Graciela and W. Qin, Nanotechnology Research Methods for Food and Bioproducts, John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.
- [75] I. Kang ja F. Michio, Materials Science and Engineering of Carbon - Characterization, kd. 5, ELSEVIER, 2016.
- [76] D. E. Packham, Handbook of Adhesion (2nd Edition) - Scanning electron microscopy, John Wiley & Sons, 2005.
- [77] P. M. V. Raja and A. R. Barron, "Raman and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," LibreTexts, [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy#title](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.03%3A_Raman_Spectroscopy#title) [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [78] N. Hilal, A. F. Ismail, M. T. D. Oatley-Radcliffe and T. Matsuura, Membrane Characterization, ELSEVIER, 2017, pp. 31, 167-168.
- [79] D. TU, „Solar Cell Parameters and Equivalent Circuit - Vol 9,” [Võrgumaterjal]. Available: https://ocw.tudelft.nl/wp-content/uploads/solar_energy_section_9_1_9_3.pdf. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [80] M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, K. Muska, M. Pilvet, J. Krustok, M. Danilson, V. Mikli, R. Josepson ja M. Grossberg-Kuusk, „Reduced recombination through CZTS/CdS interface engineering in monograin layer solar cells,” IOP Publishing Ltd, 4 Mai 2022. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1088/2515-7655/ac618d
- [81] M.-M. Napp, „Poolläbipaistva monoterakiht päikesepatarei tagumise kontaktala arendamine,” 6 Juuni 2022. [Võrgumaterjal]. Available:

- <https://digikogu.taltech.ee/et/item/e547e48f-a059-45f4-b51f-adefb3b342d8>.
[Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [82] Tallinna Tehnikaülikool, "Päikesepatarei volt-amper karakteristiku mõõtmine - Praktikum juhend", Tallinn, 2019.
- [83] C. Honsberg and S. Bowden, "Open-Circuit Voltage," PVEducation, [Online]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/open-circuit-voltage>. [Accessed 1 Juuni 2023].
- [84] C. Honsberg ja S. Bowden, „Short-Circuit Current,” [Võrgumaterjal]. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [85] C. Honsberg ja S. Bowden, „Fill Factor,” PVEducation, [Võrgumaterjal]. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/fill-factor>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [86] C. Honsberg ja S. Bowden, „Solar Cell Efficiency,” PVEducation, [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-efficiency>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [87] ACTTR, „The Meaning of D10 D50 D90 in Particle Size Report?,” ACTTR, 21 Juuli 202. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.acttr.com/en/en-faq/en-faq-particle-size-analyzer/407-en-faq-meaning-d10-d50-d90-size.html>. [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [88] L. Xiaofeng, "GROWTH OF Cu₂CdGeSe₄ MONOGRAIN POWDERS IN MOLTEN SALTS," 5 Juuni 2018. [Online]. <https://digikogu.taltech.ee/et/Item/648006bbe9dd-4ba8-b07e-05952643d2c9> [Accessed 1 Juuni 2023].
- [89] K. Kaarna, „Cu₂ZnSnSe₄ monoterapulbrite kasvatus sulas kaaliumjodiidis,” 11 Juuni 2014. [Võrgumaterjal]. <https://digikogu.taltech.ee/et/Item/210cfca0-1d26-4626-b52d-d2940e89370a> [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [90] K. Timmo, M. Altosaar, M. Kauk, J. Raudoja ja E. Mellikov, „CuInSe₂ monograin growth in the liquid phase of potassium iodide,” ELSEVIER, 19 Jaanuar 2007. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.085>
- [91] A. Fahad, „Cu₂ZnSnS₄ monoterapulbrite sünteeskasvatis LiI, NaI, KI, RbI ja CsI sulades soolades,” 28 Mai 2021. [Võrgumaterjal]. <https://digikogu.taltech.ee/et/Item/9986161b-3a12-4af9-bb71-eea2d9208ff0> [Kasutatud 1 Juuni 2023].
- [92] G. Nkwusi, I. Leinemann, J. Raudoja, V. Mikli, E. Karba ja M. Altosaar, „Impact of growth-synthesis conditions on Cu₂Zn_{1-x}CdxSnS₄ monograin material properties,” ELSEVIER, 3 September 2016. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.09.006>
- [93] T. Maeda, A. Kawabata ja T. Wada, „First-principles study on alkali-metal effect of Li, Na, and K in Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄,” 26 Mai 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.201400345>
- [94] M. Dimitrievska, H. Xie, A. Fairbrother, X. Fontané, G. Gurieva, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, S. Schorr ja V. Izquierdo-Roca, „Multiwavelength excitation Raman scattering of Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ (0 ≤ x ≤ 1) polycrystalline thin films: Vibrational

- properties of sulfoselenide solid solutions," Applied Physics Letters, 23 Juuli 2014. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1063/1.4891333
- [95] R. Chalapathy, M. G. Gang, C. W. Hong, J. H. Kim, J. S. Jang, J. H. Yun ja J. H. Kim, „Performance of CZTSSe thin film solar cells fabricated using a sulfo-selenization process: Influence of the Cu composition," ELSEVIER, 8 November 2017. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.10.085>
- [96] Y.-C. Kim, H.-J. Jeong, S. K. Lee, S.-T. Kim ja J.-H. Jang, „The effect of S/(S+Se) ratios on the formation of secondary phases in the band gap graded Cu₂ZnSn(S,Se)₄ thin film solar cells," ELSEVIER, 11 Aprill 2019. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.118>
- [97] X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Marino, M. Placidi, T. Jawhari, E. Saucedo and A. Pérez-Rodríguez, "Selective Detection of Secondary Phases in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Based Absorbers by Pre-Resonant Raman Spectroscopy," IEEE, 2013. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1109/PVSC.2013.6745001
- [98] H. Xie, M. Dimitrievska, X. Fontané, Y. Sánchez, S. López-Marino, V. Izquierdo-Roca, V. Bermúdez, A. Pérez-Rodríguez ja E. Saucedo, „Formation and impact of secondary phases in Cu-poor Zn-rich Cu₂ZnSn(S_{1-y}Se_y)₄ (0≤y≤1) based solar cells," ELSEVIER, 14 Mai 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.023>
- [99] L. Yao, J. Ao, M.-J. Jeng, J. Bi, S. Gao, G. Sun, Q. He, Z. Zhou, Y. Zhang, Y. Sun ja L.-B. Chang, „Reactive Mechanism of Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films Prepared by Reactive Annealing of the Cu/Zn Metal Layer in a SnSex + Se Atmosphere," Detsember 2018. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.3390/cryst9010010
- [100] H. Xin, S. M. Vorpahl, A. D. Collord, I. L. Braly, A. R. Uhl, B. W. Krueger, D. S. Ginger ja H. W. Hillhouse, „Lithium-doping inverts the nanoscale electric field at the grain boundaries in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ and increases photovoltaic efficiency," Phys. Chem. Chem. Phys., 13 August 2015. [Võrgumaterjal]. DOI: 10.1039/C5CP04707B
- [101] S. E. Maklavani ja S. Mohammadnejad, „The impact of the carrier concentration and recombination current on the p+pn CZTS thin film solar cells," Optical and Quantum Electronics, 20 Mai 2020. [Võrgumaterjal]. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02407-4>

LISAD

Lisa 1. Kasutatavate soolade massi suhete arvutused.

KI (1:1.2)	LiI (1:1.6)	CsI (1:1.7)
24.00	31.36	34.6

KI:

$$\rho_{\text{mat}} = 4,85 \text{ g/cm}^3 \quad V_{\text{mat}} = \frac{m}{\rho} = \frac{20}{4,85} = 4,12 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{mat}} = 20 \text{ g}$$

$$\text{Teame, et mat/KI suhe} = 1/1,2 \rightarrow \frac{20 \text{ g} - 1}{x \text{ g} - 1,2} \times \text{g} = \underline{\underline{24 \text{ g}}}$$

$$V_{\text{KI}} = \frac{24}{3,12} = \underline{\underline{7,7 \text{ cm}^3}}$$

$$\text{Mahusuhe} \quad \frac{V_{\text{mat}}}{V_{\text{sool}}} = \frac{4,12 \text{ cm}^3}{7,7 \text{ cm}^3} = \underline{\underline{0,535}}$$

LiI:

$$\frac{V_{\text{mat}}}{V_{\text{sool}}} = \frac{V_{\text{mat}}}{\frac{m_{\text{LiI}}}{\rho_{\text{LiI}}}} = \frac{V_{\text{mat}} \cdot \rho_{\text{LiI}}}{m_{\text{LiI}}} = 0,535$$

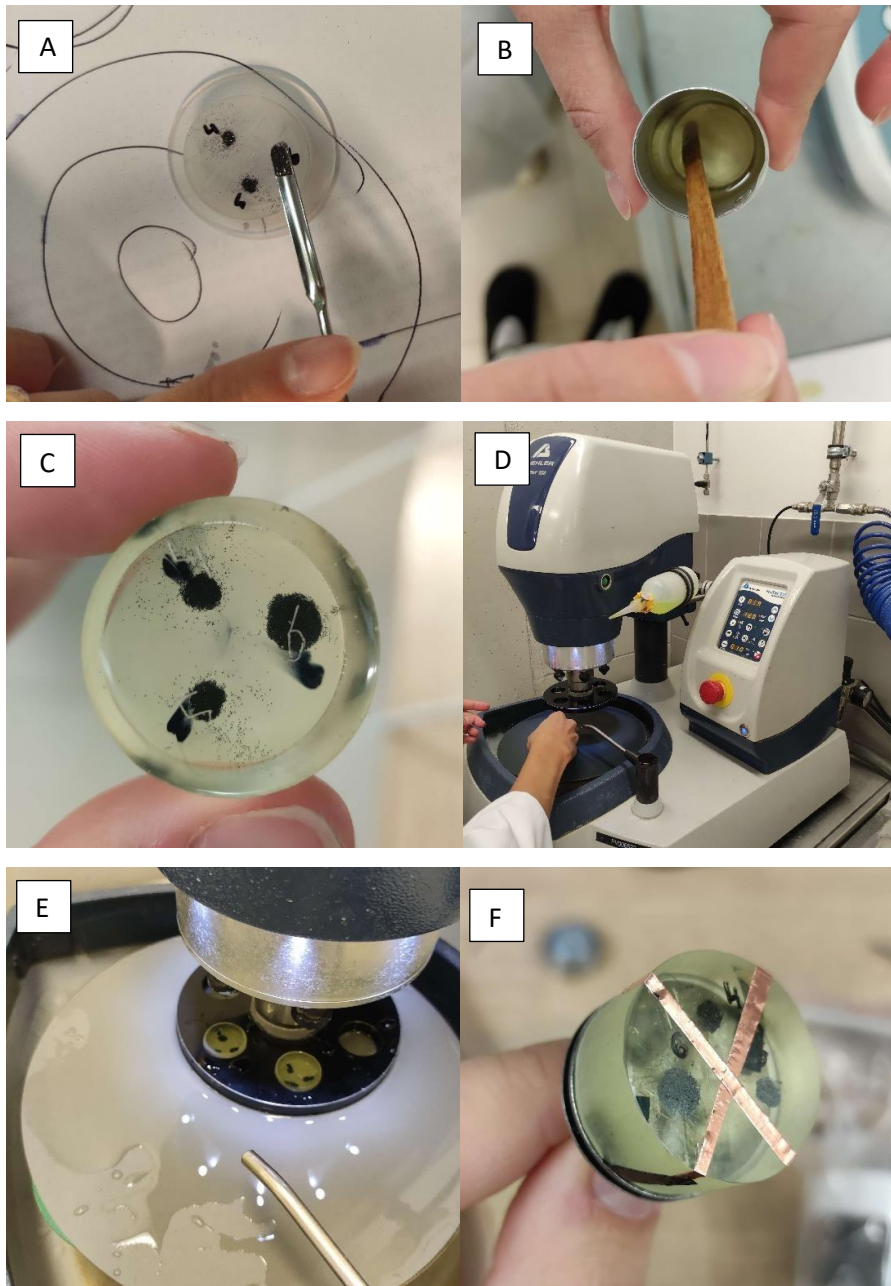
$$\frac{4,12 \text{ cm}^3 \cdot 4,08 \text{ g/cm}^3}{m_{\text{LiI}}} = 0,535 \quad | \cdot m \rightarrow m = \underline{\underline{31,36 \text{ g}}}, \text{ kus } \frac{m_{\text{LiI}}}{m_{\text{mat}}} = 1,568$$

CsI:

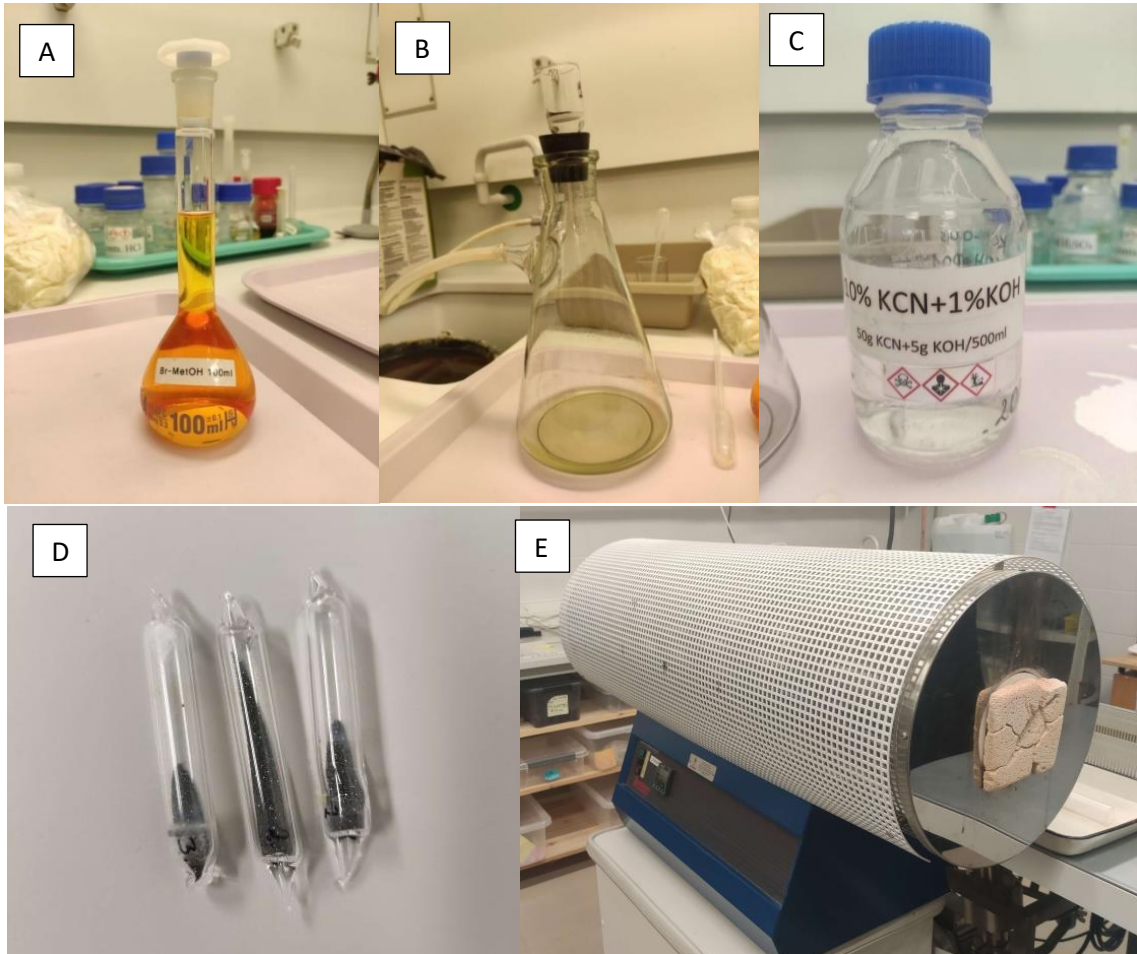
$$\frac{V_{\text{mat}} \cdot \rho_{\text{CsI}}}{m_{\text{CsI}}} = 0,535 \rightarrow \frac{4,12 \text{ cm}^3 \cdot 4,50 \text{ g/cm}^3}{m_{\text{CsI}}} \rightarrow m = \underline{\underline{34,6 \text{ g}}},$$

$$\text{kus } \frac{m_{\text{CsI}}}{m_{\text{mat}}} = 1,73$$

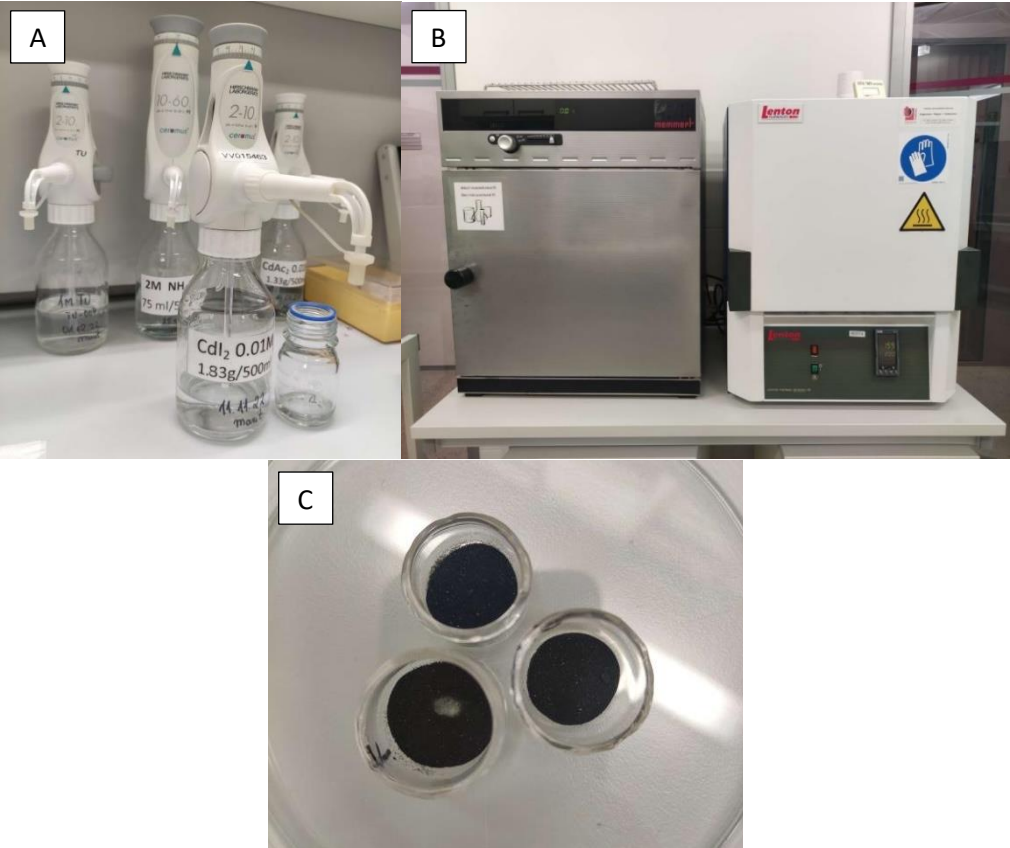
Lisa 2. Lihvide valmistamise sammud.



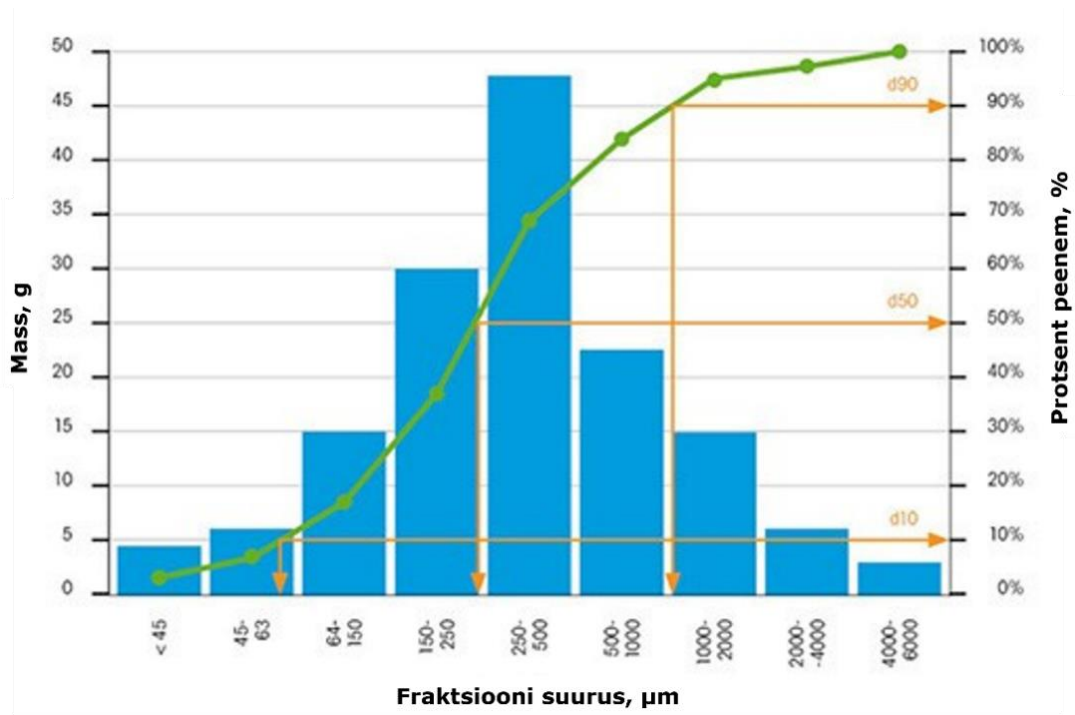
Lisa 3. Pulbrite söövitus ja termotöötus.



Lisa 4. Puhverkihi sadestus.



Lisa 5. Pulbrite sõelanalüüsi graafik [72].



Lisa 6. LiI lisaõelumine

