



**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO**  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**KAALIUMJODIIDI PUHTUSE MÕJU KESTERIITSE  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  MONOTERAPULBRI OMADUSTELE**

**INFLUENCE OF KI FLUX PURITY ON THE PROPERTIES OF CZTS  
POWDERS AND MONOGRAIN LAYER SOLAR CELLS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Hanna-Lisette Ots, 193764EANB

Juhendaja: Katri Muska, teadur

Tallinn, 2022

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“02.” juuni 2022

Autor: Hanna-Lisette Ots

Digitaalselt allkirjastatud

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“02.” juuni 2022

Juhendaja: Katri Muska

Digitaalselt allkirjastatud

Kaitsmisele lubatud

“02.” juuni 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

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

Mina, Hanna-Lisette Ots

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Kaaliumjodiidi puhtuse mõju kesteriitse  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monoterapulbri omadustele

mille juhendaja on 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.

---

02.06.2022

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loominguulise 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.

# Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Hanna-Lisette Ots, 193764EANB  
**Õppekava, peeriala:** EANB, materjalitehnoloogia  
**Juhendaja:** teadur Katri Muska, +372 620 3362

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Kaaliumjodiidi puhtuse mõju kesteriitse  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monoterapulbri omadustele

(inglise keeles) Influence of KI flux purity on the properties of CZTS powders and monograin layer solar cells

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Uurida kaaliumjodiidi puhtusastme mõju kesteriitse  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  monoterapulbri omadustele
2. Uurida, kuidas kaaliumjodiidi puhtus mõjutab kesteriitse CZTS monoterakiht-päikesepatarei kvaliteeti
3. Uurida, kas ja kuidas on võimalik vähendada kesteriitse CZTS monoterakiht-päikesepatarei maksumust kasutatava kaaliumjodiidi arvelt

### Töö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema eesmärkide püstitamine, teoreetilise osaga tutvumine	01.02.2022
2.	Laborikatsete läbiviimine	15.03.2022
3.	Lõputöö kirjutamine ja viimistlemine	30.05.2022

**Töö keel:** eesti

**Üliõpilane:** Hanna-Lisette Ots ..... „02.“ juuni 2022a  
Digitaalselt allkirjastatud

**Juhendaja:** Katri Muska ..... „02.“ juuni 2022a  
Digitaalselt allkirjastatud

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

# SISUKORD

EESSÕNA .....	7
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU .....	8
SISSEJUHATUS .....	9
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	11
1.1 Päikesepatarei ajalugu ja tänapäev .....	11
1.2 Päikesepatarei tööpõhimõte .....	13
1.2.1 P-n siire.....	13
1.2.2 Keelutsoon .....	15
1.3 Päikesepatarei struktuur.....	16
1.3.1 Absorberkiht .....	17
1.3.2 Absorbermaterjal CZTS.....	17
1.3.3 Puhverkiht .....	19
1.3.4 ZnO aknakiht .....	19
1.4 Monoterapulbertehnoloogia.....	20
1.4.1 CZTS kasvatamine sulandajas .....	20
1.5 Kokkuvõte ja töö ülesanne.....	21
2. TÖÖ EKSPERIMENTAALNE OSA .....	22
2.1 Sissejuhatus ja töökäik .....	22
2.2 CZTS monoterapulbri valmistamine .....	22
2.2.1 Kaaliumjodiidi valik ja ettevalmistamine .....	22
2.2.2 CZTS koostisosade kaalumine .....	24
2.2.3 Monoterapulbri pesemine.....	26
2.2.4 Monoterapulbri sõelumine .....	27
2.3 Monoterade järeltötlused ja monoterakiht-päikesepatareide valmistamine .	28
2.3.1 CZTS monoterade järeltöötlus .....	29
2.3.2 Puhverkihi sadestamine .....	30
2.3.3 Katseobjektide valmistamine .....	30
2.4 Monoterapulbrite ja päikesepatareide väljundite uurimine.....	31
2.4.1 Sõelanalüüs .....	31
2.4.2 SEM .....	31
2.4.3 EDS .....	32
2.4.4 Raman spektroskoopia .....	32
2.4.5 Päikesepatareide karakteristikud.....	32

2.5	Riski- ja ohutusanalüüs .....	34
3.	TÖÖ ANALÜÜTILINE OSA.....	35
3.1	Sõelanalüüs .....	35
3.2	Skaneeriv elektronmikroskoopia .....	37
3.3	Energia dispersioonspektroskoopia .....	38
3.4	Raman spektroskoopia .....	40
3.5	CZTS päikeseelemendi väljundite analüüs.....	41
	KOKKUVÕTE .....	45
	SUMMARY.....	46
	KASUTATUD KIRJANDUS .....	47
	Lisa 1 CZTS kuldkontaktidega päikeseplatareide väljundite väärtused .....	50

## EESSÕNA

Tänapäevases maailmapildis tuleb üha rohkem vaadata taastuvate energiatega suunas, sealhulgas päikeseenergia poole. Päikeseenergeetikas otsitakse üha uusi ja paremaid materjale, mida kasutades on võimalik saavutada üha väiksema hinnaga aina suuremaid efektiivsusi. Sellesse on proovinud anda oma panuse ka töö autor, uurides monoterapulbri  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) kasvatamist erinevate hinnaklasside ja puhtusastmetega KI sulandajatega.

Lõputöö teema sõnastati Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori teaduri Katri Muska algatusel. Samas teaduslaboris viidi läbi kõik tööga seotud katsed.

Avaldan suurt tänu oma juhendajale Katri Muskale, kellele ei oleks töö valminud. Lisaks tänankõiki teisi Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori töötajaid, kes olid alati abiks. Suureks abiks on olnud ka kõik need, kes on mind aidanud ülikooli jooksul ja olnud mulle toeks.

Käesolev uurimistöö valmis Sihtasutus Eesti Teadusagentuur personaalse uurimistoetuse rühmagranti PRG1023 "Mitmik-kalkogeniididel põhinevad jätkusuutlikud, kuluefektiivsed, kerged, painduvad ja poolläbipaistvad ehitisintegreeritavad päikeseplatinaid" (1.01.2021–31.12.2025) ja tuumiktaristu projekti TK141 „Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+)“ (1.01.2021–31.12.2024) raames.

Võtmesõnad: CZTS, KI, monoteratehnoloogia, päikeseplatinaid, bakalaureusetöö

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

a-Si – amorfne räni

CIGS(e) - vask-indium-gallium-sulfiid(seleniid)

CZTS(e) –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{e})_4$  – vask-tsink-tina-sulfiid(seleniid)

DI-vesi - deioniseeritud vesi

DSSC – värvile ülitundlikud päikesepatareid (ingl k *dye-sensitized solar cell*)

$E_f$  – Fermi nivoo energia

eV – elektronvolt

KI – kaaliumjodiid

OPV - orgaaniline fotogalvaaniline seadis (ingl k *organic PV*)

PV – fotogalvaaniline seadis

QDSSC - kvantpunktile ülitundlikud päikesepatareid (ingl k *quantum dots-sensitized solar cell*)



## SISSEJUHATUS

Praeguses eluolus on üha rohkem esile kerkinud ülemaailmne energiakriis. See kujutab endast probleemi, kus maailma nõudmised kasutatavale energiale on suuremad kui selle täitmiseks kasutatavad piiratud loodusvarad, nt nafta, gaas, kivisüsi. Kuigi neid piiratud loodusressursse esineb looduslikult, siis nende taastumiseks võib kuluda sadu tuhandeid aastaid, mis tähendab, et probleemi tuum meie jaoks ei kao kuskile. [1]

Energiakriisil ei ole üht ja ainsat kindlat põhjust, vaid see on kombineeritud mitmetest erinevatest aspektidest – energia ületarbimine, ülerahvastatus, vähese taastuva energia kasutus, energia raiskamine ning ka sõjad. [1]

Aastaid on käinud elav diskussioon selle teema ümber, kas maailm on jõudnud tegelikult energiakriisini või mitte. Tavainimene ei pruugi sellest niisama arugi saada, vaid märkab probleemi alles siis, kui see muutub tema jaoks ebamugavaks, nt tõuseb kütuse- või elektri hind. Energiakriisis tuleb üha rohkem vaadata just taastuvate energiaallikate poole, olgu selleks siis tuul, vesi, päike või miskit muud. [1]

Üheks sobivaks kriisi lahendajaks on päikeseenergia. Päikeseenergeetikas kasutatakse päikeseenergiat elektri- ja soojuse tootmiseks. Selleks kasutatakse fotogalvaanilisi (ingl k *photovoltaic* - PV) energiamuundureid ehk päikeseplatadeid. Kuigi päikesepaneelide tootmisel tekib tahes-tahtmata kasvuhoonegaase ja muid reoaineid, siis igapäevasel kasutamisel neid ei teki. Päikesepaneelid sobivad kasutamiseks erinevates keskkondades, nendel on pikk kasutusiga ning nad ei nõua palju hooldamist. [2]

Päikeseenergia on süsinikuvaba viis energia tootmiseks. Sellest olulisem on aga tõsiasi, et päeval ajal jõuab Maale piisavalt päikesekiirgust, et varustada energiaga kogu meie planeet. Päikeseenergia tagamiseks ka öisel ajal on võimalik kasutada energiasalvestussüsteeme, mis võimaldavad kogunenud energiat kasutada igal ajal, vähendades seeläbi süsinikdioksiidi heitkoguseid ning lahendades lõpuks ka energiakriisi. [2]

Selles töös tutvustatakse lähemalt päikeseenergeetikat ning kolmanda generatsiooni PV alla kuuluvat absorbermaterjali  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , mis on tuntud kui vask-tsink-tina-sulfiid ehk CZTS. Kolmanda generatsiooni päikeseelemendid on ideaalsed suurte pindade puhul, mida tavapärased tehnoloogiad ei suuda katta. Nende alla kuuluvad päikeseelemendid on painduvad ja kerged ning seetõttu on neid võimalik integreerida igapäevastesse esemetesse. Absorbermaterjali  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  eelis võrreldes teistega on nii selle koostisosade laialdane leidumine maapõues kui ka suhteline odavus ja tootmise kergus. Kuid sellegipoolest pole see meetod veel masstootmisesse jõudnud, kuna võrreldes teiste õhukeste kildedega, on sellel veel väike efektiivsus. [3], [4]

Kolmanda generatsiooni absorbermaterjali on võimalik valmistada monoteratehnoloogial. Siiani on suudetud edukalt valmistada monoterapulbreid sellistest pooljuhtmaterjalidest nagu  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_2$ . [3] Käesoleva töö eesmärk oli uurida erineva puhtusega kaaliumjodiid (KI) sulasoolades kasvatatud CZTS kristallide moodustumist. Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris on siiani kasutatud kõrge puhtusega lähtainete juures kõrge puhtusega sulandajaid, mis on aga väga kallid. Kasutades madalama puhtuse ja hinnaga sulandajaid on võimalik seeläbi odavdada monoterakiht-päikeseplatari maksumust, muutes odavamaks ka kõik järgnevad uurimused. Selle jaoks uuriti ka sünteetitud CZTS kristallidest valmistatud päikeseplatariid, et saada täpsem ülevaade erineva puhtusega kaaliumjodiidide mõjust.

Võtmesõnad: CZTS, päikeseenergia, KI, bakalaureusetöö

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Päikesepatarei ajalugu ja tänapäev

Esimest korda avastati fotoelektriline efekt prantsuse teadlase Alexandre Edmond Becquerel'i poolt 1839. aastal, kui ta leidis, et voolutugevus muutub valguse käes. [5], [6]

1873. aastal avastasid briti insener Willoughby Smith ja tema assistent Joseph May, et pooljuht seleen muutis valguse käes oma takistust. Sellega nägid nad esimest korda fotogalvaanika jaoks olulist sisemist fotoefekti, kus pooljuhi elektronid rebivad sidemetest valguse toimel lahti ning on sellega tahkiskehas vabade laengukandjatena saadaval. Mõned aastad hiljem tõestasid William Adams ja Richard Day, et tahkis suudab muuta valgusenergiat otse elektrienergiaks. [5], [6]

1950. aastal esitati selgitus  $p-n$  siirde toimumise kohta ning sellega pandi alus tänapäevastele päikesepatareidele. Järgnevate aastatega suudeti päikesepatareide kasutegur tõsta juba 10%-ni. Kõige suurema arengu tõi kaasa endaga 1970ndatel tekkinud naftakriis, millega seoses hakati üha enam pöörama tähelepanu alternatiivsetele energiaallikatele. [5], [6]

Praeguseks ajahetkeks on keskmised räni (Si) baasil valminud päikesemoodulite efektiivsused 20% juures ja leiavad laialdast kasutamist ka igapäevaelu valdkondades. 2020. aasta seisuga oli kogu maailma päikeseenergia tootmismahd ligikaudu 760 GW, 2022. aastaks ennustatakse juba 1 TW tootmismahu täitumist. [7]

1970ndate lõpus hakati uurima üha rohkem ka muid materjale päikeseelementides kui kristallilist räni. Hakati uurima nii amorfset räni, CdTe kui ka muid alternatiivseid pooljuhtmaterjale, mida oleks odavam toota kui kristalse räni baasil päikesepatareisid. Esimene a-Si päikesepatarei valmis 1976.aastal ning saavutati efektiivsus 2,4%, samal aastal saavutati efektiivsus 4,5% kasutades pooljuhtmaterjali CIGS. Järgnevatel kümnenditel saavutati aina suuremaid efektiivsuseid, katsetades erinevaid puhverkihi materjale ja tootmistehnoloogiaid. [8]

1980ndatel aastatel hakati uurima pooljuhtmaterjale, mis oleksid aga laialdasemalt kättesaadavamad ning poleks nii mürgised kui varasemalt uuritud materjalid, nt CdTe. Esimest korda hakati CZTS materjali uurima päikeseelementides 1988.aastal Jaapanis, materjal ise valmis esimest korda aga aastal 1966. 1996.aastal raporteeriti esimesed päikesepatareid kasutades CZTS(e) absorbermaterjale, mille kasutegur oli 0,66%, aasta hiljem oli kasutegur juba 2,3% ja sealt edasi hakkas kasutegur juba kasvama. Rekord kasutegur, mis on saavutatud kasutades CZTS(e) materjali, on 13,2%, kuid ametlik rekord on 12,7%. [4]

Tänapäevased päikeseplatad võivad laias laastus jagada kolme gruppi – esimese, teise ja kolmanda generatsiooni tehnoloogiad. Esimese generatsiooni tehnoloogia alla kuulub mono- ja polükristalliline räni. See on enim kasutatud tehnoloogia ning selle baasiks on räniplaadid, millede ühendamisel moodustatakse ränimoodulid. Ränibaasil päikeseplatadel on kõrge efektiivsus, monokristalse räni moodulite efektiivsus on üle 26%, polükristalse räni moodulite efektiivsus jääb 23% juurde. Kuigi efektiivsus on kõrge, siis on neid üpris energiakulukas toota ning absorberikihi paksus ulatub sadadesse mikromeetritesse, mis omakorda piirab teatud määral nende rakendusi. Ränibaasil päikeseplatadeid on kõige kauem ja rohkem uuritud ning seetõttu on nad saavutanud teatud küpsuse, mille tõttu üle 80% päikeseenergiaturust läheb just esimese generatsiooni tehnoloogiate alla. Sellegipoolest uuritakse üha rohkem alternatiivseid tehnoloogiaid räni asemele, et vähendada kulutusi materjalidele, protsessidele ja tootmiseks vaja minevale energiale. [6], [9]

Teise generatsiooni tehnoloogiat kutsutakse ka õhukesekileliste tehnoloogiateks. Siia alla kuuluvad sellised pooljuhtmaterjalid nagu CdTe, CIGS, a-Si. Selle tehnoloogia peamiseks eeliseks on vajaminevate materjalide ja tootmiskulude vähenemine. Kuigi absorberikihi suurus selles tehnoloogias on alla viie mikromeetri, siis ei ole vähenenud märgatavalt päikeseplatade efektiivsus. Kõige suurem efektiivsus on pooljuhtmaterjalil CIGS, mis jääb 23% juurde, ning üks madalamatest on amorfset räni – selle efektiivsus on 14%. Kuid ka teise generatsiooni tehnoloogiate kasutamisel on omi takistusi – tootmiseks kasutatakse piiratud ressursidega materjale, nt indium ja gallium. Lisaks kasutatakse tootmises materjale, mis on ka toksilised, nt telluuri ja kaadmium. [6], [9]

Kolmanda generatsiooni tehnoloogiad on hakanud populaarsust koguma viimastel aastatel. Siia alla kuuluvad näiteks perovskiidid, DSSC, OPV, QDSSC ja kesteriidid. Uuenenud on ka päikeseplatade valmistamise tehnoloogiad - kasutatakse nii nanotehnoloogiaid kui ka tandempäikeselemente. Kuigi kolmanda generatsiooni tehnoloogiad pole saavutanud vajalikku küpsust ja laialdast kasutust, on need siiski väga lootustandvad. Nende tootmiseks kasutatavad materjalid ei ole toksilised, need on laialt levinud ning ka võrdlemisi odavad. Efektiivsused on aga võrreldes esimese ja teise generatsiooni tehnoloogiatega madalamad, v.a perovskiit, mille efektiivsus on küll ligikaudu 25%, kuid on see eest ebastabiilne. [6], [9]

## 1.2 Päikesepatarei tööpõhimõte

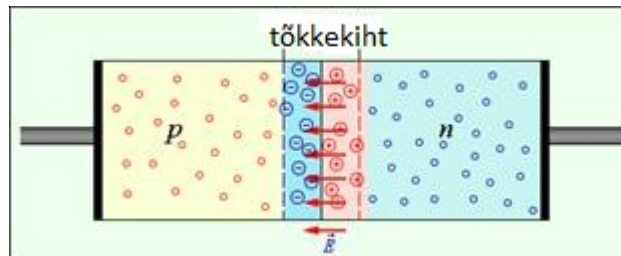
Päikesekiirgust muundab elektrienergiaks fotoelement, mida kutsutakse PV-muunduriks, aga ka päikesepatareiks. See on elektriline seade, mis muundab valgusenergia fotogalvaanilise efekti abil otse elektriks. Päikesepatareid koosnevad mitmetest erinevatest pooljuht materjalidest, mille peale paistev valgus tekitab elektrienergia tootmiseks nii voolu kui ka pinge. Enamasti toimivad päikesepatareid  $p$ - $n$  siirde tööpõhimõttel nagu ka transistorid, diodid ja arvutielektronika.  $P$ - $n$  siirde moodustuvad kaks pooljuhti, millest ühte kutsutakse absorberkihiks ja teist puhverkihiks. [6], [10], [11]

### 1.2.1 $P$ - $n$ siire

Päikeseelemendi toimimist saab selgitada  $p$ - $n$  siirdega, mis on pooljuhi piirkond, kus üks juhtivuse tüüp asendub teisega. Juhtivuse tüübid on elektronjuhtivus ja aukjuhtivus; juhtivuse tüübi määravad pooljuhi enamused laengukandjad. Enamused laengukandjateks nimetatakse liikuvaid laengukandjaid, mida on pooljuhis ülekaalus, ning nendele vastasmärgilised laengukandjad on vähemused laengukandjad. Materjali, mis sisaldab doonorlisandeid ning mille juhtivuse tüübi määravad enamused laengukandjad on elektronid, kutsutakse  $n$ -tüüpi materjaliks.  $N$ -tüüpi pooljuhi juhtivust kutsutakse elektronjuhtivuseks.  $P$ -tüüpi materjal sisaldab aga akseptorlisandeid ning selle juhtivuse määravad enamused laengukandjad on augud ehk neil on positiivne laeng.  $P$ -tüüpi pooljuhi juhtivust nimetatakse aukjuhtivuseks. Pooljuhi tüüpi on võimalik muuta legerides seda kindlate elementidega. Kui näiteks räni legerida booriga, siis tegemist oleks  $p$ -tüüpi pooljuhiga, kuid legerides seda fosforiga, on tegu  $n$ -tüüpi pooljuhiga. [6], [10], [11], [12]

Kui  $n$ - ja  $p$ -tüüpi pooljuhid on üksteisest kaugel, siis on nad elektriliselt neutraalsed, aga kui nad on omavahel kõrvuti, siis saab liikuda mingi osa elektrone  $n$ -alast  $p$ -alasse ning ühineda aukudega, seda nähtust kutsutakse difusiooniks. Sarnaselt elektronide liikumisega, saavad difundeeruda ka augud oma paiknemistiheduse ühtlustamiseks  $p$ -alalt  $n$ -alasse. Kuna kirjeldatud protsess ei kulge täielikult kummagi liigi laengukandjate kontsentratsiooni ühtlustumiseni, siis jääb  $n$ -alalt lahkunud elektronidest maha võrdne arv positiivseid ioone ehk doonorioone. Samuti jääb  $p$ -alalt lahkunud aukudest maha negatiivsed ioonid ehk akseptorioonid. See tähendab, et  $n$ - ja  $p$ -ala eralduspiiri juures tekib  $p$ -tüüpi materjalil negatiivne ruumilaeng ning  $n$ -tüüpi materjalil vastupidiselt positiivne ruumilaeng. Need vastasmärgiliste laengutega alad moodustavad elektrivälja

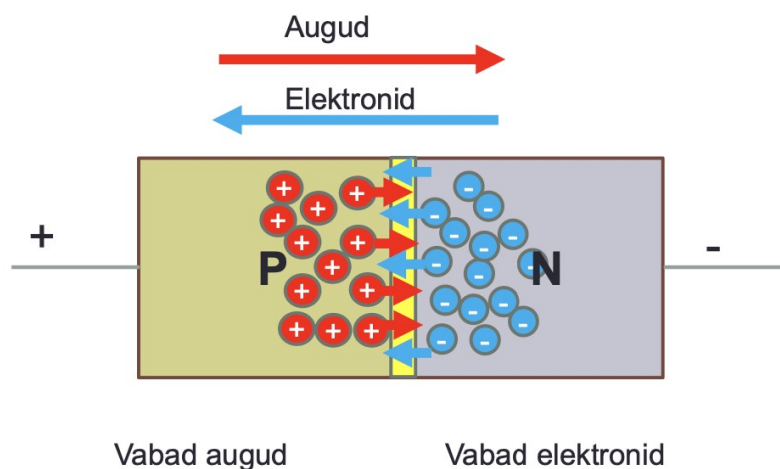
ehk potentsiaalibarjääri. See hakkab takistama edasist laengukandjate difusiooni, mis tekitab eri juhtivusega pooljuhiosade eralduspinna juures laengukandjatest vaese tõkkekihi, mida nimetataksegi  $p$ - $n$  siirdeks. [6], [10], [11], [12]



Joonis 1.1 Pingestamata  $p$ - $n$  siire. [13]

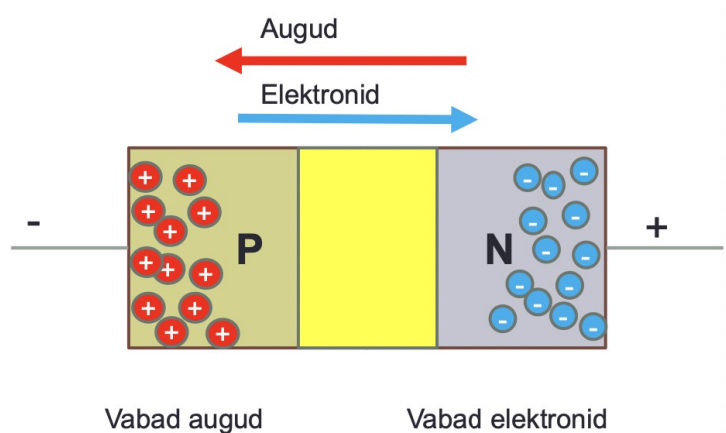
Pooljuhi vähemuslaengukandjatele mõjub tekkinud elektriväli aga kiirendavalt ning nad läbivad  $p$ - $n$  siirde ilma takistusteta. Selliste laengute liikumisest tekib vool, mida nimetatakse triivvooluks. Samuti leidub mingi osa enamuslaengukandjaid, mis läbivad samuti  $p$ - $n$  siirde välja tõkestavast toimest hoolimata; selliselt kujuneb difusioonvool. Kui puudub väline pinge, siis on triivvool ja difusioonvool võrdsed, vt pingestamata  $p$ - $n$  siiret jooniselt 1.1. Kui aga  $p$ - $n$  siire pingestada ehk rakendada päriivool, siis kaob tasakaal triiv- ja difusioonvoolu vahel. [12]

Heterosiireks nimetatakse üleminekukihti kahe erineva keemilise koostisega pooljuhtmaterjali vahel. Nendel pooljuhtmaterjalidel peab olema võimalikult lähedane kristallstruktuur, et vältida üleminekul struktuuridefekte. Kui pooljuhtmaterjalid on vaid ühest ainest, siis sellist üleminekukihti nimetatakse homosiirdeks. [12]



Joonis 1.2 Päriipingestatud  $p$ - $n$  siire. [10]

Joonisel 1.2 on kujutatud päripingestatud  $p-n$  siiret. Päripingestatud  $p-n$  siirdeks kutsutakse siiret juhul, kui vooluallika plussklemm on ühendatud  $p$ -osaga ning miinus klemm  $n$ -osaga. Sellisel juhul nõrgeneb tõkkekahi väli välise elektrivälja mõjul ning hakkab sellele vastu töötama. Enamus-laengukandjad tungivad siirdesse ning see hakkab elektrivoolu juhtima ehk siire avaneb. [6], [10], [11], [12]



Joonis 1.3 Vastupingestatud  $p-n$  siire. [10]

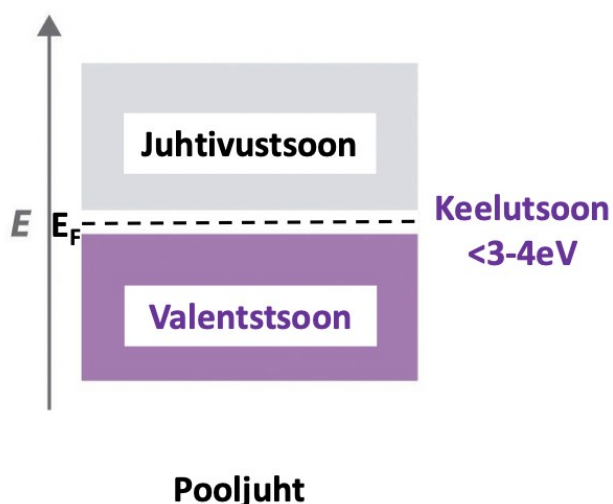
Joonisel 1.3 on kujutatud vastupingestatud  $p-n$  siiret. Vastupingestatud siirdeks kutsutakse siiret juhul, kui vooluallikas on ühendatud nii, et plussklemm on ühendatud  $n$ -osaga ja miinus klemm  $p$ -osaga. Sellises olukorras töötavad nii tõkkekahi kui ka välise allika elektriväljad ühes suunas ja on üksteist tugevdavad. Selle tõttu enamus-laengukandjatele siire sulgub veel kindlamini kui pingestamata olekus. Reaalselt võib siirdes väike vool ikkagi kulgeda, kuid see on pea olematu. Seega  $p-n$  siire juhivad elektrivoolu ainult pärisuunas ehk  $p$ -osast  $n$ -osasse. Päikesepatareide  $p-n$  siirde all neelduvad fotonid tekitavad elektron-auk paare, mis hakkavad lahknema tõkkekahi elektriväljas nii, et augud liiguvad  $p$ -osasse ja elektronid  $n$ -osasse. Seejärel tekib pooljuhi  $n$ - ja  $p$ -osa vahel pinge ning see siire hakkab vooluringi ühendamisel toimima vooluallikana. [6], [10], [11], [12]

### 1.2.2 Keelutsoon

Lisaks  $p-n$  siirdele on tähtis pooljuhte iseloomustav suurus ka keelutsooni laius. See on vähim energia, mis on vajalik ühe keemilise sideme katkestamiseks ehk see on energia, mis on vaja, et üks valentselektron muuta juhtivuselektroniks. Tsooniteooria kohaselt on elektrijuhtivus võimalik ainult juhul, kui keemilise sideme elektronid on võimelised sidemest lahkuma ning muunduma vabadeks juhtivuselektronideks. Need tsoonid on

üksteisest eraldatud just keelutsooniga ning sellise energiaga elektrone ei saa eksisteerida. [14]

Keelutsooni suure laiuse korral on tsoonidevaheline üleminek väga raske – isegi ergastatud olekus elektronid ei pruugi jõuda juhtivustsooni. See tähendab, et elektrit mittejuhtivates ainetes on lai keelutsoon, kuid pooljuhtides on keelutsoon kitsas, vt pooljuhi tsoonimudelit joonisel 1.4. Päikesepatareides laialdaselt kasutusel oleva räni keelutsooni laius on ligikaudu 1 eV, mistõttu suudavad valentselektronid üpris hästi minna üle juhtivustsooni. Mida rohkem tõsta pooljuhi temperatuuri, seda kergemini tekib selliseid elektrone, mis suudavad muutuda hästi juhtivuselektronideks. [14]



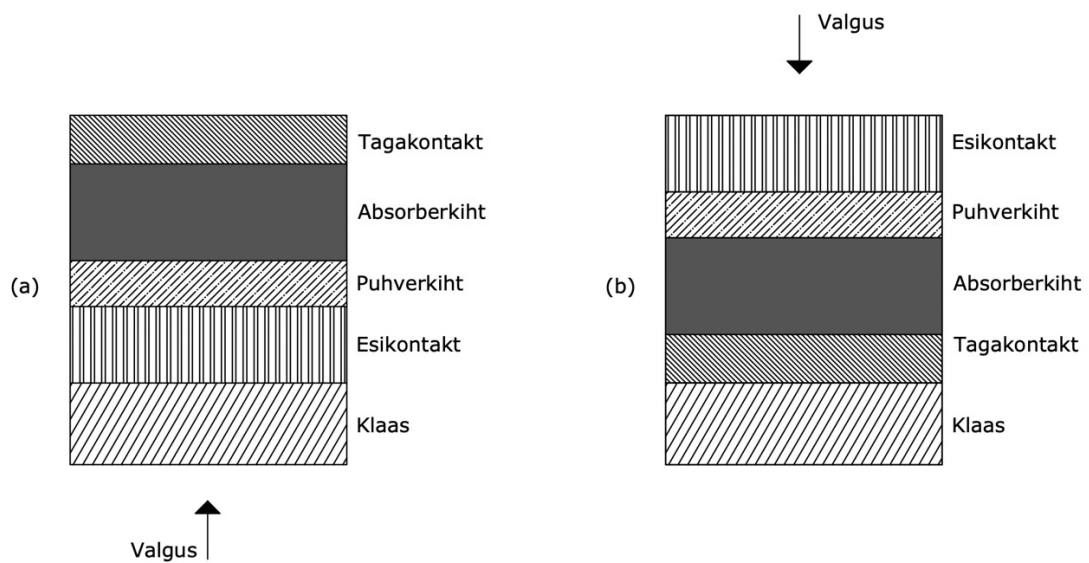
Joonis 1.4 Pooljuhi tsoonimudel. [7]

### 1.3 Päikesepatarei struktuur

Kõige levinumaid päikesepatareis kasutatavaid kihte võib leida jooniselt 1.5. Päikesepatarei koosneb esikontaktist (hõbepasta kollektor ja ZnO aknakiht), millele langeb peale päikesekiirgus; vahekihtidest, mille alla kuulub ka puhverkiht; absorberkihist ning tagakontaktist. Laboratoorseks kasutamiseks lisatakse päikesepatarei struktuuri ka klaasalus, millele patarei kinnitub. [15]

Päikesepatarei struktuur võib olla nii *superstrate* kui *substrate* konfiguratsiooniga. Kui päikesekiirgus langeb patareile klaasi poolt, siis on tegemist *superstrate* konfiguratsiooniga; kui klaas on viimane kiht, siis on tegemist *substrate* konfiguratsiooniga, vt joonis 1.5. Käesolevas töös valminud päikesepatareid on *superstrate* konfiguratsiooniga. [15]





Joonis 1.5 Päikesepatarei *superstrate* (a) ja *substrate* (b) konfiguratsioon.

### 1.3.1 Absorberkiht

Päikesepatareide efektiivsus, keskkonnasõbralikkus ja hind sõltub suuresti sellest, milliseid materjale kasutatakse. Kõige rohkem sõltuvad need just absorbermaterjalist, mis on päikesepatarei põhikomponent. Absorbermaterjali ülesandeks on võimalikult hästi valgust neelata; selle materjali neeldumiskoeffitsient peaks ideaalis olema võimalikult kõrge ehk absorbermaterjalile peale langev valgus peaks neelduma juba väga õhukeses materjalikihis. Sellisel moel on võimalik hoida kokku materjalikulult. Ideaalne absorberkiht on valmistatud pooljuht materjalist, mille otsene keelutsooni laius on vahemikus 1-1,5 eV ning millel on kõrge neeldumiskoeffitsient. [3], [4], [16]

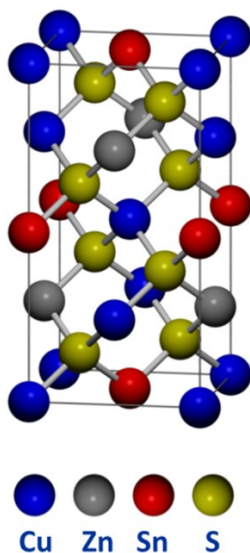
Absorberkihis saab kasutada mitmeid erinevaid materjale, näiteks kristalliline räni, CdTe, CuInSe<sub>2</sub>, CIGS(e), CZTS, CZTSe. Erinevatel absorberkihtidel on erinev paksus, nt ränibaasil absorberi paksus on 150-200 mikromeetrit. Mida õhem on absorberkiht, seda kergem ja odavam päikesepatarei on. [3]

Käesolev töö keskendub kesteriitsele Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorbermaterjalile.

### 1.3.2 Absorbermaterjal CZTS

Kesteriidideks kutsutakse ühendpooljuhtmaterjale, mille koostisesse kuuluvad sellised elemendid nagu vask, tsink, tina ja väävel; väävli asemel võib ka ühendisse kuuluda

seleen või väävel ja seleen mõlemad. Neid koostisosasid kasutades ei ole ohtu, et need ühel hetkel otsa saavad, nagu võib juhtuda nt CIGS materjali koostisosadega. [3] CZTS absorbermaterjalil on  $p$ -tüüpi juhtivus ehk juhtivuse määravad enamuse-laengukandjad on augud. Sellel materjalil on otsene keelutsoon, mis jääb vahemikku 1,0 – 1,57 eV. Täpne väärtus sõltub materjalis oleva väävli ja seleeni suhtest. CZTS absorbermaterjalil on tetragonaalne struktuur (vt joonis 1.6). [4]



Joonis 1.6 CZTS tetragonaalne struktuur. [4]

CZTS absorbermaterjalil põhinevad päikesepatareid jäävad siiski efektiivsuse poolest alla teistele olemasolevatele päikesepaneelidele ning seetõttu ei ole need veel masstootmisesse jõudnud. Vähenen efektiivsus tuleneb suurtest kadudest ehk päikesekiirguse abil päikeseelemendis tekkinud vool ja pinge kaob liigselt erinevaid teid pidi. Päikeseelemendis tekkinud vool ja pinge sõltub peamiselt absorbermaterjalis leiduvatest defektidest ehk nii mõnigi aatom võib olla kasutatava materjali kristallstruktuuris valel kohal haarates endale laengukandjaid, mis ei jõua edasi vooluringi. See aga ei tähenda, et kõik defektid avaldaksid kahjulikku mõju päikesepatareidele. [3]

Üldiselt on võimalik CZTS absorberkihti valmistada erinevate vaakumtehnoloogiate abil - vaakumaurustuse või vaakumpihustusega. Kuna mainitud tehnoloogiad on võrdlemisi kulukad, siis Tallinna Tehnikaülikoolis on välja töötatud monoterapulbertehnoloogia, mis on olulisemalt odavam kui teised meetodid. [3]

### 1.3.3 Puhverkiht

Puhverkihi peamine ülesanne on tekitada siire absorbermaterjaliga, lastes siirdealale ning absorberkihile võimalikult palju valgust. Puhverkihil peaksid olema minimaalsed neeldumiskaod. [17], [18]

Üks levinuim puhverkihi materjal õhukesekileliste päikesepatareide struktuuris on CdS, mida kasutatakse ka antud töös.

CdS puhul on tegemist II-VI rühma ühendiga, mille otsese keelutsooni laius toatemperatuuril on 2,42 eV. CdS kristalliseerub erinevateks struktuurideks, millest levinuim vorm on heksagonaalne vürtsiitne (ingl. k. *wurtzite*) struktuur. [17], [18]

CdS puhverkiht sadestati CZTS kristallidele kasutades keemilise vanni meetodit (ingl k *chemical solution deposition* – CBD). CBD on meetod, mis toimub vesilahuses toimuvate reaktsioonide tulemusel ning seeläbi sadestatakse soovitud keemilise koostisega kile. [17], [18]

### 1.3.4 ZnO aknakiht

Lisaks puhverkihile ja absorberkihile on oluline roll päikesepatareide töös ka pooljuhtmaterjalil ZnO. ZnO on *n*-tüüpi juhtivusega II-IV rühma element, millel on lai keelutsoon - 3,37 eV. ZnO legerimisel alumiiniumiga on võimalik juhtivuse tüüpi suurusjärkude võrra tõsta. Legeerimata ZnO, mis on omajuhtivusega, nimetatakse ka *i*-ZnO (ingl. k. *intrinsic zinc oxide*). ZnO legerimisel fosfori, lämmastiku või arseeniga, on võimalik saavutada ka *p*-tüüpi juhtivus, mis enamasti pole aga püsiv. [19]

Päikesepatareides kasutatakse ZnO kahekihilise aknakihiina - ülemine kiht on enamasti legeritud alumiiniumiga (ZnO:Al), alumine kiht on legeerimata *i*-ZnO. ZnO:Al ülesandeks on laengukandjad juhtida edasi vooluringi; *i*-ZnO takistab aga teiste vooluteede teket pealmise ja tagumise kontakti vahel. Oluline on ka *i*-ZnO kihi paksus - liiga õhukese kihi puhul võivad tekkida alternatiivsed vooluteed, kuid liiga paksu kihi puhul võib suurenedagi liigselt kihi kogutakistus. Samuti on oluline, et *i*-ZnO kiht oleks võimalikult läbipaistev, nii on valguskaod minimaalsed. [19]

## 1.4 Monoterapulbertehnoloogia

Tänapäeval peamised päikesepatareide tootmise tehnoloogiad on nii esimese kui ka teise generatsiooni tehnoloogiad, kuhu alla kuuluvad nii õhukesekilelised tehnoloogiad kui ka mono- ja polükristalne räni. Kuid kõikidel mainitud tehnoloogiatel on omad miinused - olgu kas kallis ja energiakulukas tootmine, suur materjalikadu või toksiliste ja piiratud ressursidega materjalide kasutamine. Alternatiivina on kasutusele võetud kolmanda generatsiooni tehnoloogiad, sealhulgas ka monoteratehnoloogia. Selles tehnoloogias kasutatakse õhukeste kilede ja ränitükkide asemel monoterapulbrit. Monoterapulber valmistatakse üldiselt laialdaselt levivatest ja suhteliselt odavatest algs Komponentidest, mida kuumutatakse esmalt kõrgel temperatuuril koos sulandajaga, seejärel pestakse ja sõelutakse. Selle tulemusel valmib kõrgekvaliteediline mikrokristalne aine ehk monoterapulber. Sünteesitud pulbrist valmivad päikesepatareidid kutsutakse monoterakiht-päikesepatareideks, kus iga üksik monoter on justkui väike päikesepatarei. Monoterapulbril, k.a töös kasutataval CZTS materjalil, on absorberkihi paksus umbes 10-50 mikromeetrit. Sellisel moel on võimalik vähendada ka päikeseelemendi kaalu, võrreldes räni-baasil valminud päikesepatareidega. [3], [20] Monoterapulbrid valmistatakse kasutades erinevaid binaarseid ühendeid, nt SnS(e), ZnS, CuIn. Nendest valmivad mitmesuguste koostistega monoterapulbrid, nt CuInSe<sub>2</sub>, CuSe, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> jm. [21]

### 1.4.1 CZTS kasvatamine sulandajas

Käesolevas töös kasvatati monoteradid isotermilise kuumutamise käigus sobiva sulandaja vedela faasi juuresolekul. Sulandaja kogus on selline, mis aitab tõsta tõrjuvaid jõude tahkete osakeste vahel nii, et need ületavad kapillaaride kokkutõmbumise jõud. Sellistes tingimustes on võimalik monoteradel moodustuda ja kasvada. Üks moodustuv tera on ideaalis üks kristall. Monoterade kasvuprotsess peab toimuma kõrgemal temperatuuril kui seda on sulandaja sulamistemperatuur. Kasutatav sulandaja peab jääma lähteainete suhtes inertseks ning ei tohi nendega reageerida. [22], [23], [24] Üks oluline punkt monoterapulbrite kasvu juures on ka lisatava sulandaja ja lähteainete koguste omavaheline suhe. Sulandaja kogus peab olema piisav, et kiirendada reaktsiooni tahke faasi prekursorite vahel terade moodustumise ja kristalliseerumise faasis ning seejärel täitma vaba ruumala moodustunud tahkete osakeste vahel, et vältida nende omavahelist paakumist. Tavaliselt võetakse sulandaja ja lähteainete kogused selliselt, et sünteesitemperatuuril oleks võrdsed ruumalad vedelat ja tahket faasi. [22], [23], [24]

Monoterapulbri kristallide omadused on mõjutatavad sünteesitemperatuuri, sulandaja omaduste ja kogusega. Pärast sünteesi, kasutatud sulandaja eemaldatakse absorbermaterjalist pesemise käigus ning saadud monoterapulber kuivatatakse ja sõelutakse. [24]

Antud töös kasutatav sulandaja on kaaliumjodiid, mille sulamistemperatuur on üpris kõrge (686 °C) ja sünteesitemperatuur on 740 °C ning selle tõttu on sünteesitud absorbermaterjalis üsna suur saastumine nii kaaliumi kui ka joodiga. Kuna monoterapulbri kristallide omadus sõltub suuresti sulandaja omadustest, siis on oluline roll sünteesis kasutatava kaaliumjodiidi puhtusel ja lisanditel. [25]

## **1.5 Kokkuvõte ja töö ülesanne**

Kesteriitne CZTS absorbermaterjal on potentsiaalirohke alternatiiv sellistele päikesepatareis kasutatavatele absorbermaterjalidele nagu CIGS ja CdTe. CZTS on nendega võrreldes odavam ning ei sisalda ohtlikke elemente. Seni on aga CZTS päikesepatareide väljundid jäänud kesisteks ning ei suudeta saavutada CIGS ja CdTe materjalidega samaväärseid efektiivsusi. Selle jaoks tuleb uurida kõiki etappe materjali valmimisest kuni päikesepatarei valmimiseni.

Tallinna Tehnikaülikoolis valmivate CZTS monoterapulbrite valmistamisel on siiani kasutatud kõrgema puhtusega lähtainete puhul ka kõrge puhtusega sulandajat ja madalama puhtusega lähtainete korral madalama puhtusega sulandajat. Siiani on puudunud uuringud, kuidas mõjutab madalama puhtusega sulandaja kõrge puhtusega lähtainetest valmivat monoterapulbrit.

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida, kuidas mõjutavad erinevate puhtusastmetega kaaliumjodiidid kesteriitse CZTS monoterapulbri omadusi ja sellest valmivate päikesepatareide tulemusi.

## **2. TÖÖ EKSPERIMENTAALNE OSA**

### **2.1 Sissejuhatus ja töökäik**

Käesolevas töös valmistati kuus CZTS monoterapulbrit, mille täpsem materjalikoostis on  $\text{Cu}_{1,838}\text{Zn}_{1,093}\text{Sn}_{0,994}\text{S}_4$ . Kõigi kuue valminud monoterapulbri sünteesil kasutati erinevaid kaaliumjodiide määramaks nende omaduste mõju monoterapulbri omadustele. Töö lõpufaasis valmisid kõikidest pulbritest päikesepatareid.

Eksperimentaalne osa on jaotatud kolmeks alagrupiks:

- 1) esmalt valmistati CZTS monoterapulbrid sünteeskasvatuse meetodil sulandaja KI vedelfaasides;
- 2) teises osas valmisid sünteesitud monoterapulbri põhjal monoterakiht-päikesepatareid;
- 3) kolmandas osas uuriti erinevate KI-de mõju monoterapulbrile ning nendest valminud päikesepatareide väljundparameetritele.

### **2.2 CZTS monoterapulbri valmistamine**

Monoterapulbrite valmistamiseks kasutati binaarseid ühendeid CuS, ZnS, SnS ning elementaarset väävlit. Kokku valmistati kuus monoterapulbrit, mis valmisid kasutades erinevaid kaaliumjodiide. Vastavalt kaaliumjodiididele valmisid materjalid nr 1-6.

Nende materjalide valmistamiseks kasvatati monoterapulbri kristalle sulandajas KI. Selle jaoks valmistati KI-d ette ehk need kaaluti ja kuivatati. Seejärel kaaluti ülejäänud koostisosad ning kallati koos KI-ga ampullidesse. Edasi viidi ampullid ahju sünteesiks. Viimaste etappidena pesti materjal läbi ning pulber kuivatati ja sõeluti. Kõik töös tehtud katsed viidi läbi Taltechi Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris.

#### **2.2.1 Kaaliumjodiidi valik ja ettevalmistamine**

Käesoleva töö monoterapulbrid valmistati kasutades kuut erinevat kaaliumjodiidid. Kaaliumjodiidid valiti puhtuse ja hinna põhjal - TalTech laboris kasutatakse 5N puhtusega lähteaineid ning seetõttu ka 4N puhtusega sulandajaid, mis on aga kallid. Seetõttu valiti käesolevasse töösse nii kõrgema kui ka madalama puhtusega sulandajaid, et aru saada, kuidas mõjutab KI puhtus valminud monoterade kvaliteeti.

Monoterapulbri valmistamiseks kasvatati CZTS kristalle kaaliumjodiidi sulandajas, mille jaoks valmistati esmalt ette KI. See tähendab, et kokku valmistati ette kuus kaaliumjodiidi, vt tabel 2.1. Selle jaoks kaaluti sulandajad, kallati need ampullidesse ning seejärel täideti ampullid argooniga, et nendesse ei siseneks õhk. Ampullid täideti just argooniga, et ampullides olev materjal ei hakkaks õhus oleva hapnikuga reageerima.

Tabel 2.1 Töös kasutatavad kaaliumjodiidid.

KI number	Kogus, g	Hind, EUR/100g	Puhtus, %	Ettevõtte
KI-1	32	45,5	99	Alfa Aesar
KI-2	32	44,25	≥99,5	Honeywell/Fluka
KI-3	32	38,25	99,8	Merck
KI-4	32	333,76	99,995	Supelco
KI-5	27,5	1008	99,998	Alfa Aesar
KI-6	32	121,5	99,995	Acros organics

Sulandajad KI 4-6 kaaluti ja valati ampullidesse kindakastis, mis oli täidetud õhu asemel argooniga. Seda tehakse selleks, et õhu käes hakkavad sulandajad kiirelt niiskusega reageerima, kuna kaaliumjodiid on hügrokoopne materjal ehk imab endasse niiskust. Seejärel ühendati ampullid vaakumpumba süsteemi (joonis 2.1 (a)) külge ning alustati degaseerimist. Kui ampullis oli vajalik vaakumtase saavutatud, siis kuumutati kaaliumjodiide ahjus 270 °C juures, et niiskus nendest välja tuleks, vt joonis 2.1 (b).



Joonis 2.1 (a) Vaakumpumba süsteem, (b) KI kuivatamine

Kuumutamise ajal keerutati ampulle pidevalt, et niiskus KI kristallide vahelt välja saaks. Niiske KI puhul hakkas vaakumitase esmalt halvenema ning seejärel peale mõnda aega uuesti paranema. Vaakumitase halvenes, kuna niiskus eemaldus ehk vesi hakkas aurustuma. KI oli kuiv siis, kui vaakumitase oli tagasi esialgse taseme juures või seda ületanud.

Käesoleva töö eesmärgiks oli teha kindlaks, millise KI kasutuse korral valmis kõige paremate omadustega monoterapulber ning selle jaoks jälgiti põhjalikult igat pulbri valmistamise etappi, kaasaarvatud seda, kuidas käitusid soolad nende kuivatamise ajal, vt tabel 2.2.

Tabel 2.2 KI kuivatamine.

<b>KI number</b>	<b>Kuumutamise käik</b>
<b>KI-1</b>	Kuivatamine võttis aega 27 minutit, mille jooksul vaakumitase halvenes ja parenes kokku neli korda.
<b>KI-2</b>	Kuivatamine võttis aega 34 minutit, selle jooksul halvenes vaakumitase ühe korra ning seejärel tõusis järjepidevalt, kuid aeglaselt.
<b>KI-3</b>	Kuivatamine võttis aega 13 minutit, vaakumitase halvenes minimaalselt.
<b>KI-4</b>	Kuivatamine võttis aega 15 minutit, selle aja jooksul vaakumitase ei halvenenudki, vaid ainult parenes.
<b>KI-5</b>	Kuivatamine võttis aega 17 minutit, vaakumitase ei halvenenud kordagi.
<b>KI-6</b>	Kuivatamine võttis aega 1h ja 20 minutit, millest vaakumitase esimese seitsme minuti jooksul oli saavutanud minimaalse taseme, kuid tase parenes väga aeglaselt.

### **2.2.2 CZTS koostisosade kaalumine**

Kaaliumjodiidide kuivatamise järgselt kaaluti ülejäänud monoterapulbrisse minevad koostisosad. Kõikide materjalide valmistamiseks kasutati ühesuguseid algmaterjale (vt tabel 2.3), mida oli kõikides materjalides 30,443g, va materjal nr 5, vt tabel 2.4. Seal oli algmaterjalide kogus 27,003g, kuna selles kasutatud puhas KI oli tootja poolt juba pakendatud sellise kogusega klaasist kinnisesse ampulli argooni atmosfääri. Ja kuna eesmärgiks oli jätta sulandaja ja algmaterjalide suhe teistega samasuguseks, siis ülejäänud retsept kohendati sulandaja kogusega.



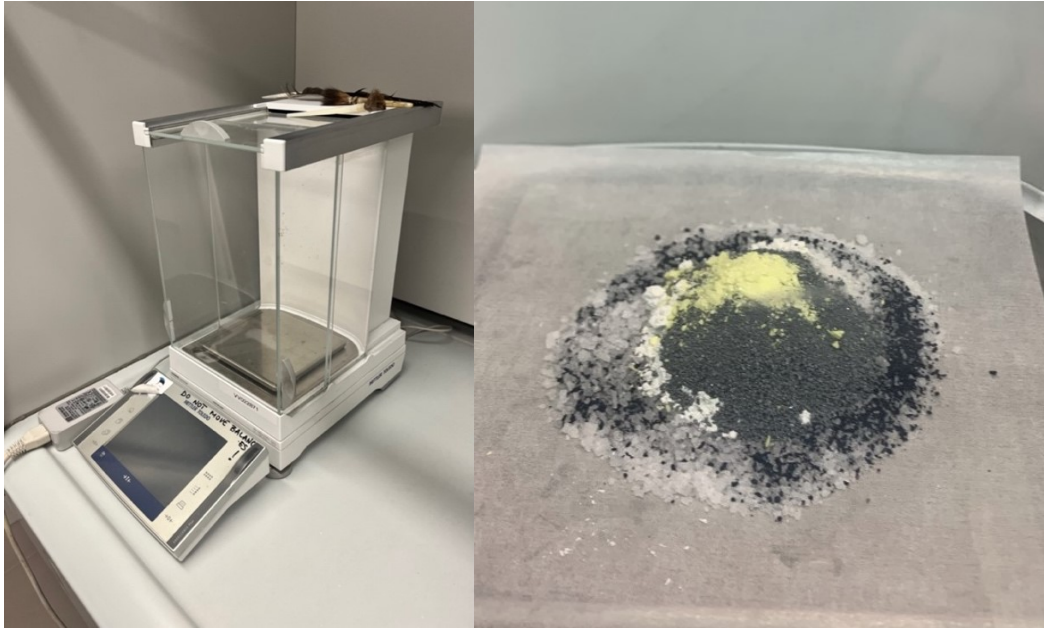
Tabel 2.3 Monoterapulbrite nr 1-4 ja 6 koostisosad.

<b>Koostisosa</b>	<b>Kaalutis, g</b>
<b>CuS</b>	12,048
<b>ZnS</b>	7,354
<b>SnS</b>	10,346
<b>S</b>	0,695
<b>KI (sulandaja)</b>	30,443

Tabel 2.4 Monoterapulber nr 5 koostisosad.

<b>Koostisosa</b>	<b>Kaalutis, g</b>
<b>CuS</b>	10,686
<b>ZnS</b>	6,523
<b>SnS</b>	9,177
<b>S</b>	0,616
<b>KI (sulandaja)</b>	27,003

Kõik koostisained kaaluti tuhandiku täpsusega. Esimesena kaaluti välja umbes 1/3 kaaliumjodiidist ning sinna peale kaaluti vaheldumisi KI-ga teised koostisosad, vt joonis 2.2 (b). Materjalide kaalumiseks kasutati väga täpset kaalu (vt joonis 2.2 (a)) ning ka väiksem õhuvool võis viia kaalu tasakaalust välja. Selle vältimiseks hoiti töö läbiviimise ruumis uks kinni ning kaalu ümbritsesid klaasseinad, mis olid kaalumise jaoks minimaalselt avatud.



(a)

(b)

Joonis 2.2 (a) Töös kasutatav kaal, (b) monoterapulbri kaalumine

Valmis kaalutud koostisosad kallati ettevaatlikult leetri abil ampulli, vältides igasugust materjalikadu. Täidetud ampullide otstesse lisati vatitükid, et vakumeerimise käigus materjali ei tõmmataks vaakumpumpa ning vaakumpumbast ei satuks midagi ampullidesse. Ampullid ühendati vaakumpumba külge, kus tekitati ampullides vaakum. Vakumeeritud ampullid sulgeti gaasipõletit kasutades leegiga ja viidi materjali sünteesiks ahju, kus need viibisid 740 °C juures kokku 136 tundi.

### 2.2.3 Monoterapulbri pesemine

Sünteesitud pulber vajas pesemist, mis viidi läbi ultrahelivannides. Pesemine viidi läbi põhjusel, et süntees viiakse läbi sulandaja sulas faasis ning jahtudes muutub sulandaja tahkeks ning moodustub koos valminud monoteradega suure tüki, kust on vaja monoterad kätte saada.

Pulbri pesemise esimese etapina oli vaja materjal esmalt ampullidest välja saada – selle jaoks täideti ampullid veega ning hakati neid loksutama kuniks monoterakristalle omavahel tugevalt kooshoidev sulandaja hakkas veega kokkupuutel reageerima ehk lahustuma ning materjali sai ampullist välja kallata keeduklaasidesse.

Keeduklaasid täideti seejärel destilleeritud veega, vt joonis 2.3. Seejärel lasti nendel parkümmend sekundit seista ning kallati vesi pealt ära, seda tegevust korrati paar korda. Pulbritele kallati peale uuesti destilleeritud vesi ning pandi kolme kaupa ultrahelivannidesse. Esmalt pesti materjale 4 korda 30 minutiliste pesutsüklitega ning

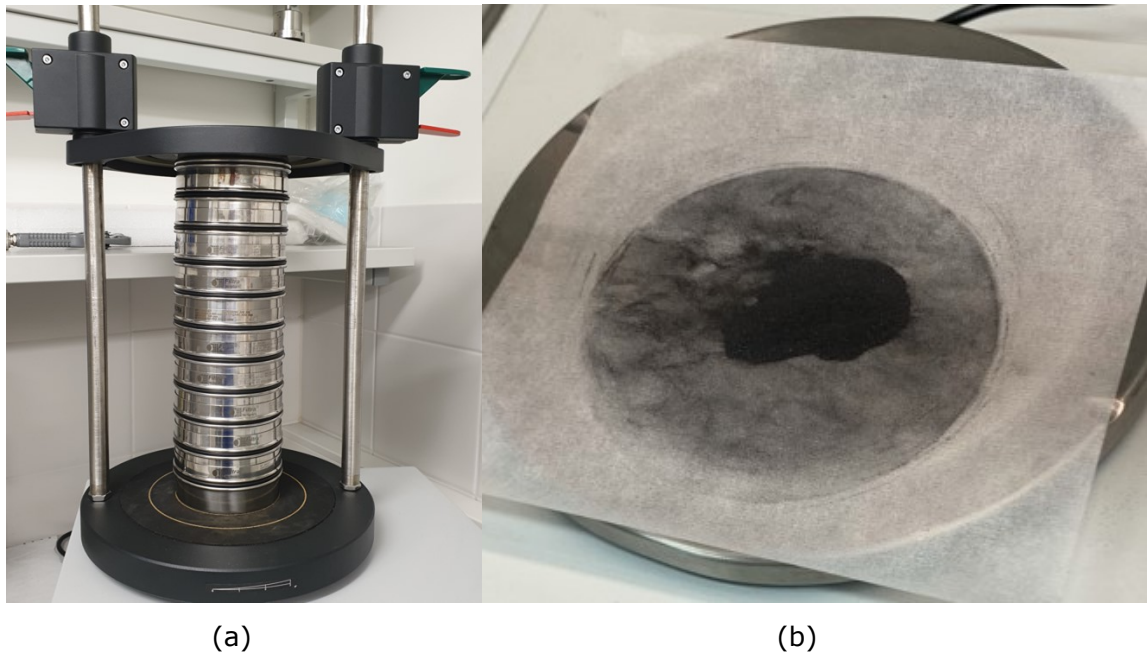
seejärel 4 korda 60 minutiliste pesutsüklitega. Seejärel pandi pestud pulbrid üleöö 50 °C vette seisma. Järgmisel päeval jätkati pesemist ning pulbreid pesti 7 korda 60 minutiliste tsüklitega. Täielikult pestud pulber pandi üleöö 50 °C kuivatusahju kuivama. Lisaks pestud pulbritele koguti kokku ka pesuveses settinud materjalijäägid.



Joonis 2.3 Materjalide pesemine.

#### 2.2.4 Monoterapulbri sõelumine

Järgmise etapina toimus sünteesitud ja pestud pulbri sõelumine ning kaalumine, vt joonis 2.4 (b). Materjalid sõeluti üheteistkümneks erineva suuruseastmega fraktsiooniks -  $\geq 125 \mu\text{m}$ , 112-125  $\mu\text{m}$ , 100-112  $\mu\text{m}$ , 90-100  $\mu\text{m}$ , 80-90  $\mu\text{m}$ , 75-80  $\mu\text{m}$ , 63-75  $\mu\text{m}$ , 56-63  $\mu\text{m}$ , 45-56  $\mu\text{m}$ , 38-45  $\mu\text{m}$  ning  $< 38 \mu\text{m}$ . Sõelumised viidi läbi kasutades sõelumismasinat, vt joonis 2.4 (a).

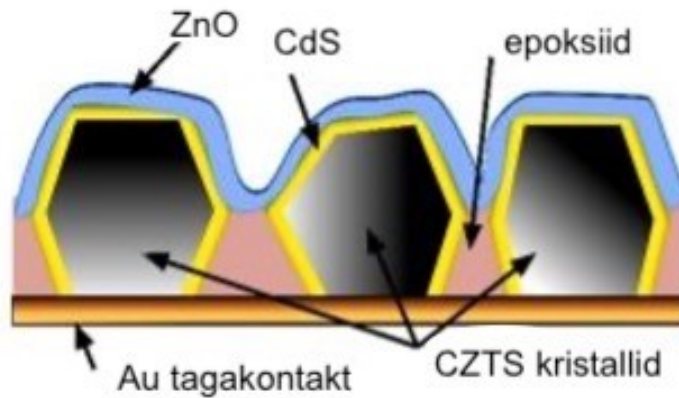


Joonis 2.4 (a) Sõelumismasin, (b) sõelutud pulber

Valminud pulbrite sõelumine oli viimane etapp monoterapulbrite valmistamise alarühmis.

## 2.3 Monoterade järeltötlused ja monoterakiht-päikesepatareide valmistamine

Käesolevas töös valmisid heterosiirdel põhinevad päikesepatareid, kus  $p$ -tüüpi absorbermaterjaliks on CZTS ja  $n$ -tüüpi puhverkihiks CdS. Valminud patareide pealmiseks kontaktiks on hõbepasta ning tagumiseks on kullast kontaktid. Osades selle töö raames valmistatud päikesepatareides kasutati ka grafiidist tagakontakte. Kogu struktuuri hoiab paigal klaasalusele lisatud epoksiidvaik (joonis 2.5).



Joonis 2.5 CZTS monoterakiht-päikesepatarei ehitus. [26]

Monoterakiht-päikesepatareide valmistamiseks olid järgnevad sammud:

1. monoterapulbri järeltöötused – söövitamine, termotöötlus, puhverkihi sadestus ja töötus
2. membraanide/katseobjektide valmistamine - kihtide lisamine, ZnO sadestus, kontaktide tegemine

### 2.3.1 CZTS monoterade järeltöötlus

Monoterapulbri pinna söövitamise põhjuseks on pinnal leiduvad sekundaarsed faasid, mis võivad pinnale tekkida materjali sünteesi käigus. Need sekundaarsed faasid mõjutavad nii valminud pulbripinna morfoloogiat kui ka omadusi. Nende söövitamiseks kasutatakse 1%-list broom-metanolli ( $\text{Br}_2\text{-MeOH}$ ) lahust ja 10%-list kaaliumtsüaniidi (KCN) lahust. Mõlema lahusega oli söövitamisele kuluv aeg viis minutit.

Materjali söövitamisele järgnes termotöötlus kahetsoonilises ahjus väävliga rikastatud keskkonnas. Selleks kallati kuiv söövitatud materjal torude põhja ning teisele poole otsa lisati väävel, toru vakumeeriti ning suleti leegiga. Kahetsoonilises ahjus ühe tsooni temperatuuriks oli 840 °C (CZTS pulber) ja teises tsoonis oli 550 °C (väävel). Termotöötusele kuluv aeg oli 1 tund, millele järgnes jahtumine õhu käes. Termotöötust viiakse läbi monokristallide pinna parendamiseks ning kristalli koostise reguleerimiseks.

### 2.3.2 Puhverkihi sadestamine

Monoterakiht-päikesepatareide üks levinuim puhverkihi materjal on CdS, mida kasutati ka käesolevas töös. CdS kanti monoterapulbrile keemilise vanni meetodil. Keemilises vannis kasutatav lahus valmistati järgnevatest ühenditest:  $H_2O$ ,  $CdI_2$ ,  $NH_4OH$ ,  $TU(SC(NH_2)_2)$ . Kasutatud lahus valmistati värskelt enne katsete teostamist.

Sadestused viidi läbi 100 ml purkides, kuhu oli lisatud nii monoterapulber kui ka kasutatav lahus. Keemiline vann viidi läbi 30 minuti jooksul rotaatoriga ahjus, mille temperatuur oli viidud 60 °C-ni. Keemilisele vannile järgnes pulbrite eemaldamine sadestuskeskkonnast, puhastamine DI-veega ning seejärel kuivatamine ahjus 60 °C juures. Puhverkihi sadestusele järgnes 10 minuti jooksul termotöötlus 200 °C juures ahjus. Termotöötlus viidi läbi parendamaks CdS kristallstruktuuri.

### 2.3.3 Katseobjektide valmistamine

Katseobjektide valmistamise etapis valmistati monoterakiht, lisati aknakiht ning viimistleti päikesepatarei pind. Selle jaoks võeti aluskile, millele tõmmati epoksiidvaigust triip, kuhu puistati peale monoterad, üleliigsed terad raputati maha. Epoksiidvaigul lasti täielikult taheneda ning seejärel lõigati membraanist välja sobiva suurusega tükid. Järgmisena kanti tolmustusmeetodil (ingl k *sputtering*) peale TCO kiht (*i*-ZnO ja ZnO:Al) ning seejärel lisati pealmise kontaktina hõbepasta triip ning selle kuivamise järel kleebiti membraan klaasalusele nii, et hõbepasta triip oli vastu klaasalust. Membraani kleepimiseks klaasalusele kaeti hõbepastaga pool epoksiidvaiguga ning asetati kahe suurema klaasi vahele, mis kinnitati omakorda klambritega, et avaldada survet katseobjektile. Kui objekt oli kuivanud, siis eemaldati esimese sammuna lisatud aluskile ning alustatati pinnatöötlust. Pinnatöötlus viidi läbi kontsentreeritud  $H_2SO_4$  lahusega ning peale söövitust poleeriti membraan liivapaberiga, et avada tagumine pool tagakontakti jaoks. Peale pinnatöötlust puuriti väike auk membraani ning täideti see hõbepastaga, et oleks olemas kontakt pealmise ja tagumise külje vahel. Seejärel kanti peale tagumised kontaktid - kas kuld- või grafiitkontaktid. Päikesepatareid, mis valmisid kuldkontaktidega, valmistati Päikeseneergeetika Materjalide teaduslabori teadurite poolt (etapid monoterapulbri söövitamisest kuni päikesepatarei valmimiseni). Päikesepatareid, millel olid grafiidist tagumised kontaktid, valmisid töö autori poolt, v.a katseobjektide valmistamise etapid, kus membraanid, TCO kihi ja katseobjektid valmistas teadur Maris Pilvet; monoterapulbri söövitamise ja termotöötluste, puhverkihi sadestamise, katseobjektide pinnatöötluste ja grafiitkontaktide lisamise viis läbi töö autor.

## **2.4 Monoterapulbrite ja päikesepatareide väljundite uurimine**

Käesoleva töö eesmärgiks oli kindlaks teha, milline KI on kõige sobilikum kesteriitse absorbermaterjali valmistamiseks. Selle jaoks uuriti valminud monoterapulbreid erinevatel meetoditel. Pulbrite uurimiseks kasutati sõelanalüüsi, skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM), energia dispersioon-spektroskoopiat (EDS) ja Raman spektroskoopiat. Lisaks monoterapulbritele uuriti ka IV-kõverate põhjal nendest valminud päikesepatareid.

### **2.4.1 Sõelanalüüs**

Sõelanalüüsi eesmärgiks on teha kindlaks sünteesitud monoterade fraktsioonide suurus. Käesolevas töös viidi sõelanalüüs läbi kasutades mehaanilist sõelumismasinat ning sõelatorni, mis koosnes üheteistkümnest erineva suurusega avadega sõelast, mis olid asetatud üksteise peale suuruse järjekorras, kus kõige suurem sõel oli kõige peal. Sõelanalüüsi jaoks valatakse sõelatorni kõige ülemisele sõelale kuiv pulber, sõelatorn kaetakse kaanega ning alustatakse sõelumist sõelumismasina abil. Sõelumise käigus liiguvad osakesed läbi erinevate suurustega sõelte alla poole. Erineva suurusega sõeltele jäänud materjal kaalutakse. Saadud fraktsioonide massidest arvutatakse sõela läbimise protsendid ning ka terade keskmised suurus ( $D_{50}$ ).  $D_{50}$  näitab keskmist tera suurust, millest pooled terad on suuremad ja pooled terad väiksemad. Sõelumine viidi läbi kasutades sõelumismasinat Retsch AS 200. [27]

### **2.4.2 SEM**

Skaneeriv elektronmikroskoopia on meetod, mille abil saab informatsiooni kristallide kujust ning pinnamorfoloogiast. SEM analüüsiga saab uurida objekti nii nano- kui ka mikromeetriskaalal. Uuritava objekti pind visualiseeritakse elektronikiirega skaneerimise teel, mille tulemusena tekivad erinevad analüütilised signaalid. Kõik käesolevas töös kasutatud pildid on tehtud Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika Materjalide teaduslaboris kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Merlin mikroskoobiga vanemteadur Dr. V.Mikli poolt. [28]

### **2.4.3 EDS**

Energia dispersioonspektroskoopia abil on võimalik määrata valmistatud pulbri keemilist koostist. Uuritavat pulbrit pommitatakse kõrge energiaga elektronidega ning seejärel tuvastatakse igale elemendile omased röntgenkiired. Selles töös kasutati EDS meetodit võrdlemaks valminud pulbrite keemilist koostist algvalemiga. Töö jaoks valminud mõõtmised teostati Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika Materjalide teaduslaboris vanemteadur Dr. V.Mikli. Analüüsiks kasutati Bruker EDX-XFlash6 / 30 detektoriga varustatud kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Merlin mikroskoopi kiirenduspingega 20 kV. [28]

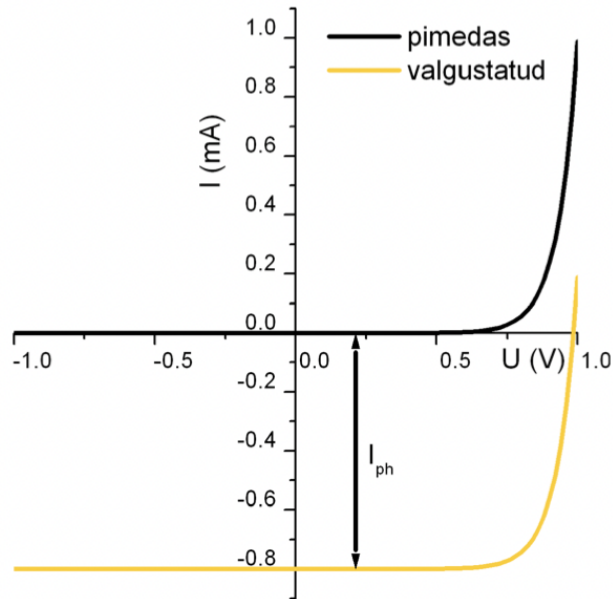
### **2.4.4 Raman spektroskoopia**

Raman võimaldab uurida aineid igas olekus - tahkes, vedelas, gaasilises. Igal materjalil on oma unikaalne Raman spekter, mille abil on võimalik materjale identifitseerida, määrata nende kristallstruktuuri, faasikoostist. Ramani piigi asukoht näitab materjali faasikoostist, muutused piikide asukohas näitavad materjalis leiduvaid pingeid. Kristalli kvaliteeti on võimalik näha Raman piigi laiusega ning materjali kogust on võimalik näha piigi intensiivsusest. Selles töös viidi läbi Raman analüüs kõikidele valminud monoterapulbritele. Analüüsiks kasutati Horiba spektromeetrit LabRam HR 800. [28]

### **2.4.5 Päikeseplatareide karakteristikud**

Päikeseplatareide väljundite uurimiseks antud töös kasutati pinge-voolu karakteristikute ehk IV-kõverate vaatlemist, vt joonis 2.6.





Joonis 2.6 Päikesepatarei IV-kõver lähtudes ideaalse diodi mudelist. Kollane joon - IV-kõver valgustatud olekus; must joon - IV-kõver pimedas olekus.

IV-kõverad näitavad seadist läbiva voolu ning selle kontaktidele rakendatud pinge suhet. Lühisvool  $I_{sc}$  (ingl k *short circuit current*) on päikeseelemendi läbiv vool, kui päikeseelemendile ühendatud koormus on nulltakistusega ning pinge kontaktidel võrdub nulliga. Avatud ahela pinge ehk  $V_{oc}$  (ingl k *open circuit voltage*) on selline pinge, mille korral päikeseelemendi kontaktide koormus on null ning ka voolutugevus läbi päikeseelemendi on null. Mainitud  $I_{sc}$  ja  $V_{oc}$  punktid näitavad maksimaalset võimalikku voolutugevust ja pinget, mida uuritavast päikeseelemendist on võimalik kätte saada. Mida suuremad on  $I_{sc}$  ja  $V_{oc}$  väärtused, seda suurem on päikeseelemendi efektiivsus. [29]

Lisaks eelnevale, on oluline päikeseelemendi tegur ka täituvusaste ehk FF (ingl k *Fill Factor*), mis näitab, mitu protsenti on uuritava päikesepatarei saavutatud võimsus teoreetilisest maksimumvõimsusest. [29]

Kõige tähtsam päikeseelemendi parameeter on efektiivsus, mis on maksimaalse genereeritava võimsuse ja peale langeva valguse võimsuse suhe. [29] Võrdlemaks monoterapulbertehnoloogial valmistatud päikesepatareid teistel meetoditel valmistatud päikesepatareidega, on vaja mõõdetud tulemused ümber arvutada. Seda tehakse põhjusel, et terade pakketihedus Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris monoteradest valmivatel päikesepatareidel on ~75%, kuid näiteks õhukesekileliste päikesepatareide pakketihedus on 100%. Mõõtmiseks kasutati päikesekiirguse simulaatorit Newport Oriel Class A 91195A ja IV-kõvera registreerimine toimus arvutiga juhitud bipolaarse toiteallika Keithley 2400 abil.

## 2.5 Riski- ja ohutusanalüüs

Monoterapulbrite valmistamiseks kasutati kemikaale, mis on keskkonnale ja inimestele tavakujul üpris ohutud. Pulbrite valmistamise käigus oli vaja materjali sõeluda, selle käigus tekkisid väga peened osakesed, mis on inimeste hingamisteedesse sattudes ohtlikud – selle vältimiseks tuli nende osakeste sõelumine teostada kaitsemaski kandes. Samuti sõelade puhastamisel suruõhuga oli vaja kanda kaitsemaski. Monoterapulbri pesemisel tekkiv pesuvesi sisaldas praktiliselt ainult soola ja vett, mistõttu ei olnud vaja pesuvett eraldi anumatesse koguda ning võis valada alla tavalisest kraanikausist. Teiste ohuallikate alla kuulusid ahjud, kus materjali kuivatati ja sünteesiti. Põletuste vältimiseks kasutati isoleerivaid kindaid, millega välditi kuumakahjustusi. Üldiselt võib kemikaalide ja töövahendite valem kasutusel leiduda mitmeid ohuallikaid, kuid antud töö tegemisel oli oht minimeeritud – kasutati laborikitlit ja kindaid, tööd viidi läbi tõmbekappide all, peenete osakestega tegeledes kanti kaitsemaski ja prille.

### 3. TÖÖ ANALÜÜTILINE OSA

#### 3.1 Sõelanalüüs

Pestud ja kuivatatud materjalid sõeluti üheteistkümneks erineva suuruse astmega fraktsiooniks, tulemused on välja toodud tabelis 3.1.

Tabel 3.1 Materjalide sõelumistulemused.

Fraktsioon	Materjali kaalutis, g					
	1	2	3	4	5	6
≥125 µm	4,49	5,46	6,43	6,93	3,82	2,61
112-125 µm	1,16	1,23	1,21	1,32	0,89	0,85
100-112 µm	0,92	1,04	0,97	1,04	0,77	0,76
90-100 µm	0,84	0,92	0,81	0,89	0,63	0,66
80- 90 µm	1,09	1,09	1,02	1,16	0,88	0,93
75-80 µm	0,86	1,02	1,00	0,98	0,85	0,87
63-75 µm	1,43	1,54	1,11	1,45	1,30	1,53
56-63 µm	1,21	1,12	0,96	1,03	0,99	1,23
45-56 µm	1,70	2,06	1,93	1,90	1,99	2,19
38-45 µm	3,80	3,48	3,73	2,60	4,61	5,87
<38 µm	5,09	4,93	4,32	4,74	4,77	6,46
Kadu	7,41	6,11	6,51	5,96	5,11	6,04

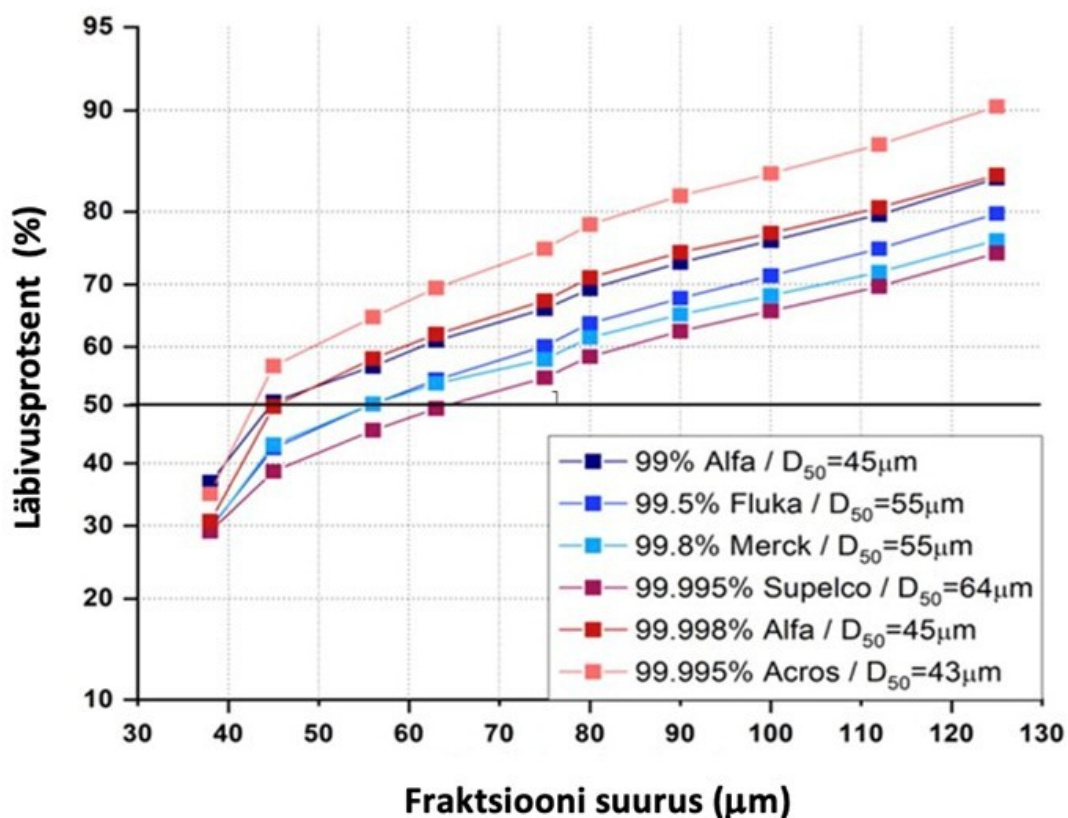
Fraktsioonide kaalutiste põhjal arvutati sõelumistulemus ümber protsentidesse, et oleks võimalik erineva kaaluga materjale omavahel võrrelda, vt tabel 3.2.

Tabel 3.2 Materjalide sõelumistulemused protsentides.

Fraktsioon	Materjali kaalutis, %					
	1	2	3	4	5	6
≥125 µm	14,97	18,2	21,43	23,10	14,36	8,70
112-125 µm	3,87	4,10	4,03	4,40	3,34	2,83
100-112 µm	3,07	3,47	3,23	3,47	2,89	2,53
90-100 µm	2,80	3,07	2,70	2,97	2,37	2,20
80- 90 µm	3,63	3,63	3,40	3,87	3,31	3,10
75-80 µm	2,87	3,40	3,33	3,27	3,19	2,90
63-75 µm	4,77	5,13	3,70	4,83	4,89	5,10
56-63 µm	4,03	3,73	3,20	3,43	3,72	4,10
45-56 µm	5,67	6,87	6,43	6,33	7,48	7,30
38-45 µm	12,67	11,6	12,43	8,67	17,32	19,57
<38 µm	16,97	16,43	14,40	15,80	17,93	21,53
Kadu	24,70	20,37	21,70	19,87	19,20	20,13

Vaadates fraktsiooni suurusi tabelist 3.1 ja läbivusprotsenti jooniselt 3.1, näeb, et kõige rohkem tekkis monoterapulbrit fraktsioonides  $<38 \mu\text{m}$  ja  $\geq 125 \mu\text{m}$ , nendele järgnes 38-45  $\mu\text{m}$  fraktsioonuvahemik. Tabelit 3.1 vaadates näeb, et väiksemaid fraktsioonisuurusi on protsentuaalselt rohkem pea kõikides valminud materjalides ning suuremaid suurusi veidi vähem.

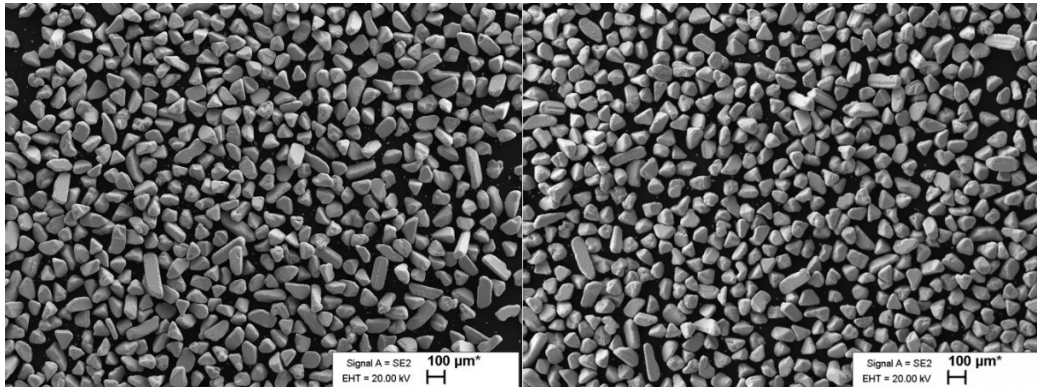
Valminud monoterapulbrite nr 1-6 sõelanalüüsist jooniselt 3.1 on näha, et kuigi erinevate tootjate kaaliumjodiide kasutades on läbivuse protsendid monoterapulbrites erinevad, siis läbivuse protsentide suhted on jäänud suhteliselt sarnaseks. Joonisel 3.1 on välja toodud musta joonega ka keskmine terade suurus; see väärtus erineb materjalides jäädes vahemikku 43-64  $\mu\text{m}$ , kuid pole märgata korrelatsiooni eri puhtusega KI-s kasvatatud materjalide vahel. Tulemustest selgub, et sõelanalüüsi põhjal ei ole võimalik teha vahet kasutatud sulandajatel.



Joonis 3.1 Monoterapulbrite nr 1-6 fraktsioonid

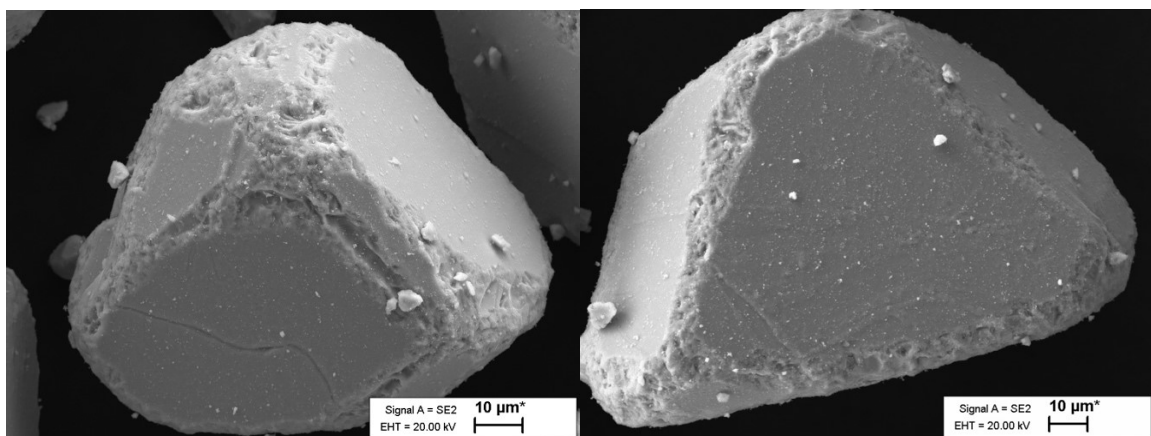
## 3.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) abil uuriti kõikide valminud monoterapulbrite pinnamorfoloogiat võrdlemaks pulbreid omavahel. Proovid valmistati sõelutud pulbrist suurusega 75-80  $\mu\text{m}$ . Töös väljatoodud pildid on materjalidest nr 1 (99%-lise puhtusega KI) ja nr 5 (99,998%-lise puhtusega KI) ehk kõige madalama ja kõrgema puhtusega kaaliumjodiididest valminud monoterapulbritest.



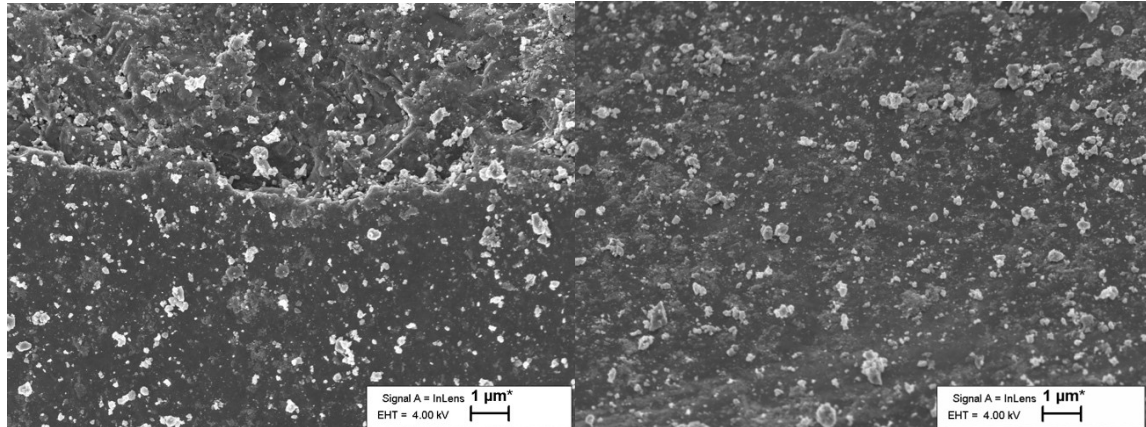
Joonis 3.2 Materjalide nr 1 ja 5 terad 100x suurendusega.

Joonisel 3.2 on välja toodud materjalide nr 1 ja nr 5 kristallid 100x suurendusega. Selliselt kõrvutades ei ole märgata vahet kristallide suuruses, kujus ega pinnas. Ka teiste materjalide terad nägid 100x suurenduse all sarnased välja.



Joonis 3.3 Materjalide nr 1 ja 5 kristallid 2 000x suurendusega.

Sarnaselt joonisega 3.2 ei ole joonisel 3.3 välja toodud kristallide kujul erilist vahet märgata. Materjalist nr 1 valminud kristall on küll veidi suurem, kuid üldpildis leidis mõlemas materjalifraktsioonis nii suuremaid kui ka väiksemaid kristalle. Sarnased olid ka teiste materjalide kristallid.



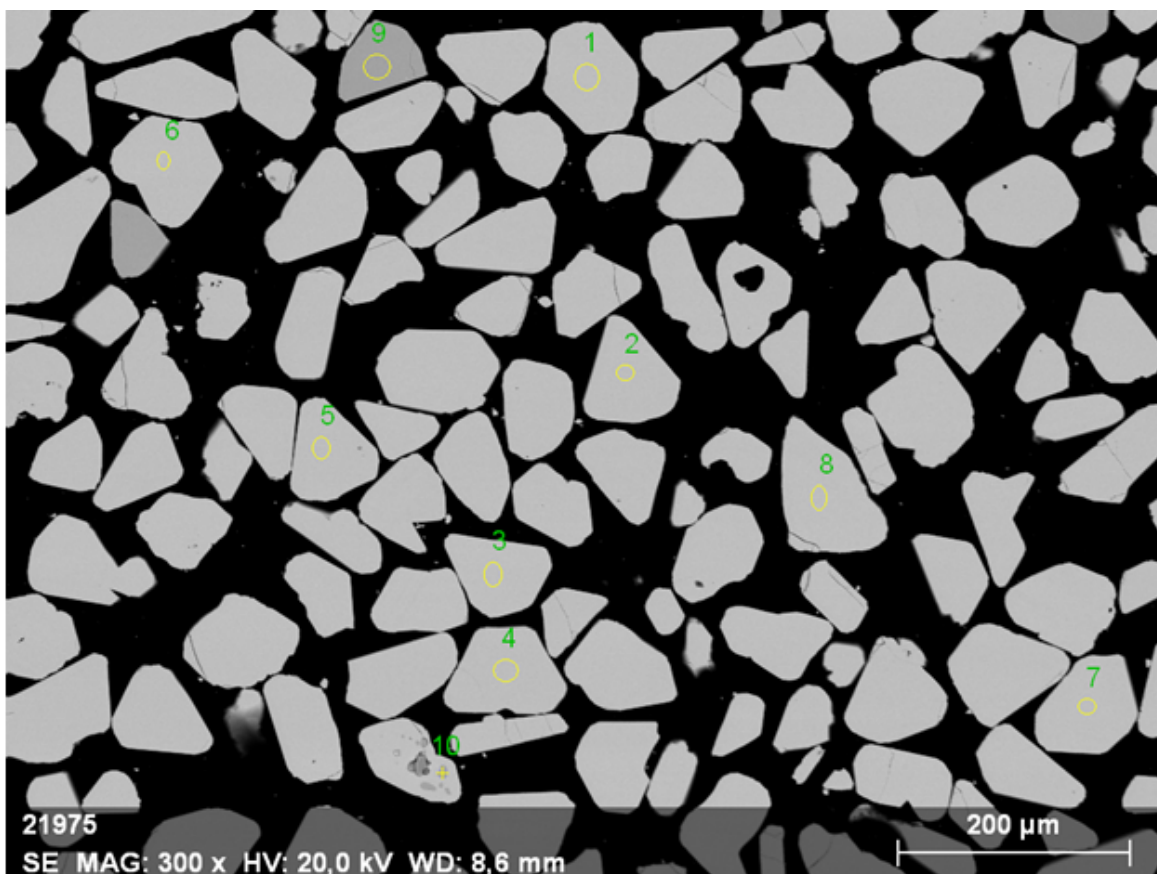
Joonis 3.4 Materjalide nr 1 ja 5 kristallipind 20 000x suurendusega.

Joonisel 3.4 välja toodud kristallipindades on väikest erinevust märgata. Materjal nr 1 kristallipind on veidi heledama krobelsega, kui materjal nr 5 pind. See tuleneb aga ilmselt pildi tegemise eripärast ning selle näol on tegemist optilise efektiga, mitte erinevusega materjalides.

SEM analüüsi põhjal võib järeldada, et erinevaid KI-sid kasutades ei ole võimalik vahet teha monoterapulbrite pinnamorfoloogial. Kõikide valminud pulbrite pind ning valminud kristallide kuju näeb enamjaolt sarnane välja ning selle analüüsi põhjal ei ole võimalik öelda, milline KI on kristallide kasvatamiseks kõige sobivam.

### 3.3 Energia dispersioonspektroskoopia

EDS analüüside teostamiseks valmistati pulbriest lihvid, et paremini materjalide koostist analüüsida. Lihvide valmistamiseks uputatakse monoterad polümeeri sisse, pärast polümeeri kuivamist proovid lihvitakse, et monoterad oleksid proovi pinnal avatud. Joonisel 3.5 on toodud näiteks SEM pilt monoterapulber nr 1 lihvi pinnast.



Joonis 3.5 SEM pilt monoterapulber nr 1 lihvi pinnast.

EDS analüüsi jaoks võetakse ühelt materjalihviilt enamasti kaheksa punkti, ning määratakse nende keemiline koostis. Punktid on näidatud joonisel 3.5 ringidega ja numbritega ning vastavad keemilised koostised on ära toodud tabelis 3.3. Kui materjalis leidub lisafaase, siis võetakse lisapunktid lisafaasidelt ja määratakse ka nende keemiline koostis. Tabelist 3.3 on näha, et monoterapulbris nr 1 on peamine lisafaas ZnS.

Tabel 3.3 Monoterapulber nr 1 keemiline koostis.

<b>1</b>				
	<b>Cu, %</b>	<b>Zn, %</b>	<b>Sn, %</b>	<b>S, %</b>
<b>Pulbri keskmine keemiline koostis</b>	<b>23,93</b>	<b>13,45</b>	<b>12,63</b>	<b>50,00</b>
<b>1</b>	24,12	13,43	12,63	49,82
<b>2</b>	23,89	13,46	12,65	50,00
<b>3</b>	23,96	13,19	12,72	50,13
<b>4</b>	23,73	13,58	12,55	50,13
<b>5</b>	23,74	13,52	12,62	50,13
<b>6</b>	23,99	13,39	12,71	49,90
<b>7</b>	24,00	13,47	12,60	49,93

	<b>8</b>	23,97	13,56	12,56	49,92
	<b>Lisafaaside keskmine keemiline koostis</b>	<b>1,40</b>	<b>46,26</b>	<b>0,69</b>	<b>51,65</b>
	<b>9</b>	1,26	48,18	0,67	49,89
	<b>10</b>	1,54	44,34	0,70	53,41

Tabel 3.4 Valminud pulbrite keskmine keemiline koostis.

	<b>Cu, %</b>	<b>Zn, %</b>	<b>Sn, %</b>	<b>S, %</b>
<b>Algvaalem</b>	<b>23,19</b>	<b>13,79</b>	<b>12,54</b>	<b>50,47</b>
<b>Materjal nr 1</b>	23,93	13,45	12,63	50,00
<b>Materjal nr 2</b>	23,94	13,37	12,66	50,03
<b>Materjal nr 3</b>	23,85	13,50	12,60	50,05
<b>Materjal nr 4</b>	23,90	13,44	12,63	50,04
<b>Materjal nr 5</b>	23,89	13,52	12,63	49,96
<b>Materjal nr 6</b>	23,83	13,61	12,58	49,98

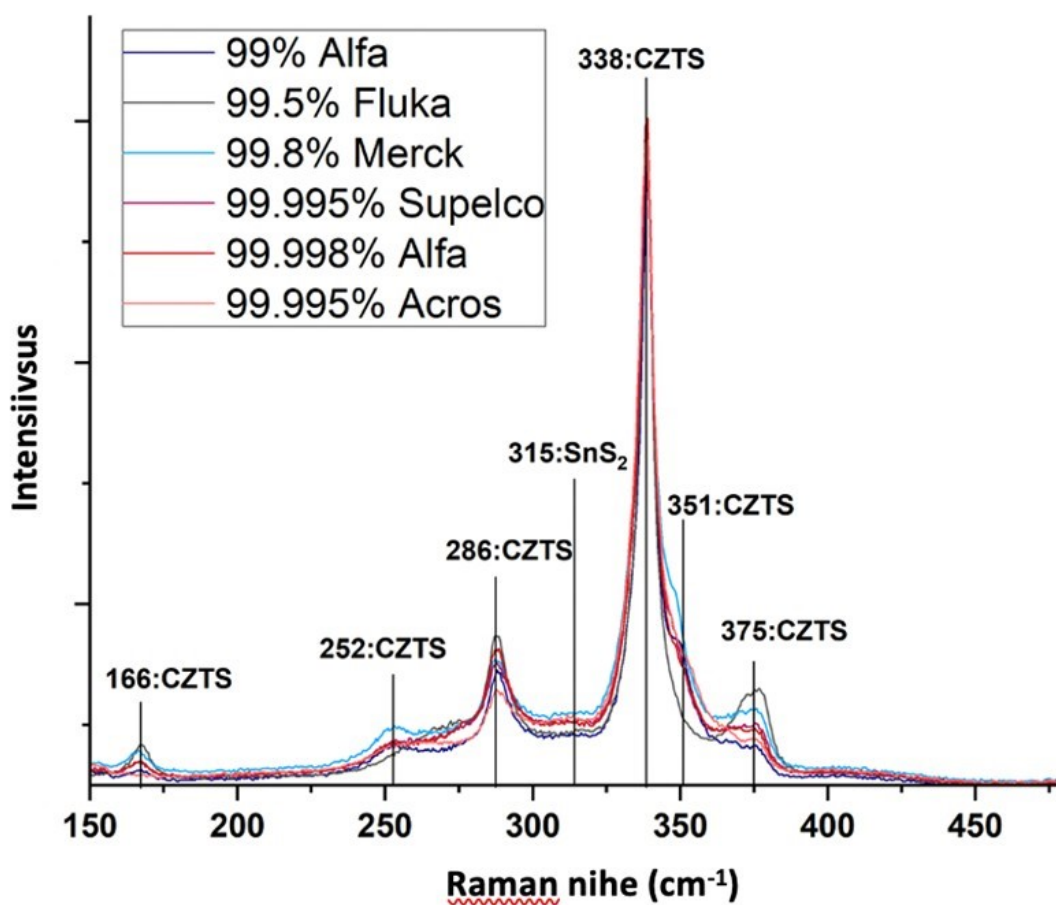
Valminud pulbrite keskmise keemilise koostise tabelist (tabel 3.4) on näha, et valminud monoterapulbrid on vase- ja tinarikkamad ning tsingi- ja väävlivaesemad võrreldes algvaalemiga. Vahe tuli sisse ilmselt monoterapulbrite sünteesi käigus, kuid vahe on sellegipoolest minimaalne.

EDS analüüsi alusel ei ole märgata valminud pulbrite vahel väga suuri erinevusi ehk esmapilgul tundub, et erinevate tootjate KI-d käituvad üpris sarnaselt ning nendes sünteesides moodustuvad keemilise koostise põhjal sarnased pulbrid. Selle analüüsi tulemusel saab järeldada, et keemilise koostise vaatenurgast pole oluline, millise tootja KI-d kasutatakse monokristallide kasvatamise etapis.

### 3.4 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia abil vaadeldi monoterapulbri Raman spektri piikide asukohti, määratlemaks, kas materjalides leidub omavahelisi erinevusi, lisafaase, kristallstruktuuridefekte.



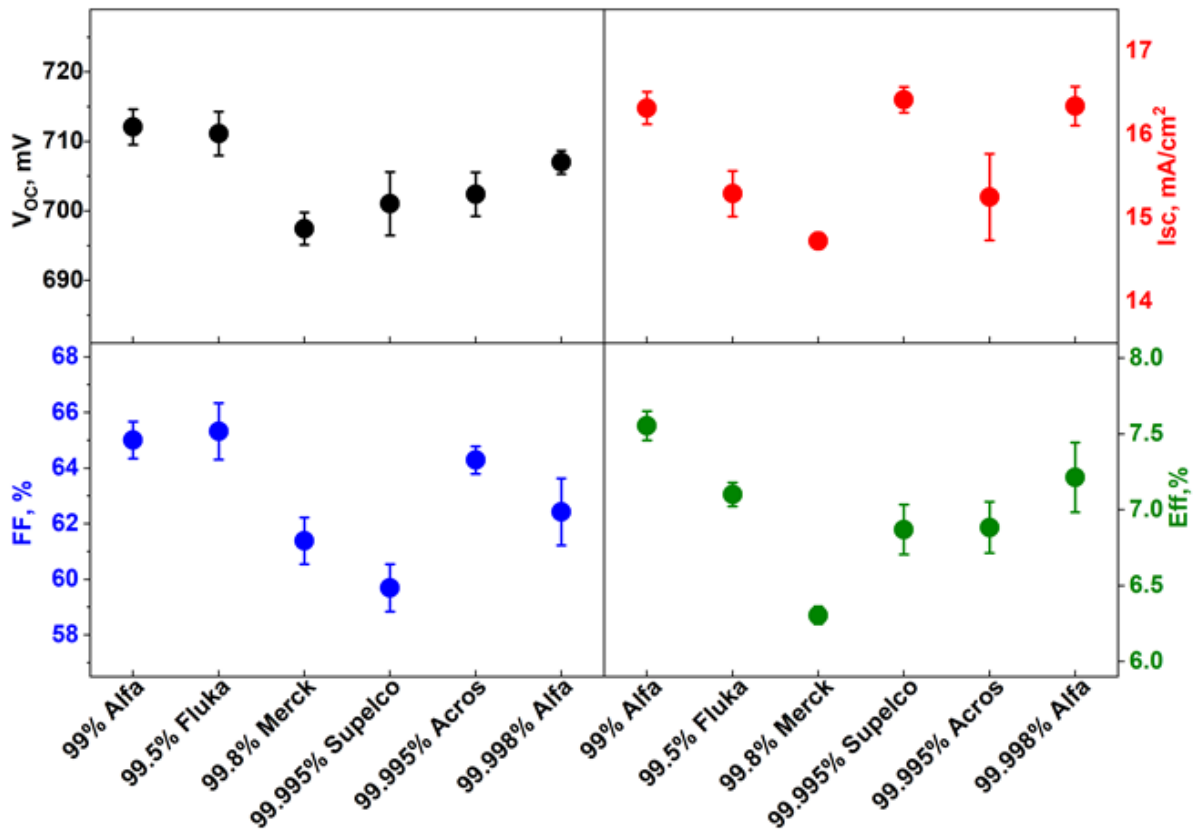


Joonis 3.6 Raman analüüsi kokkuvõte

Vaadates joonist 3.6 on näha, et ka Raman spektroskoopia järgi ei ole materjalides erilisi muutusi. Kõikide materjalide Raman piigid asuvad samadel kohtadel, varieerub vaid piigi intensiivsus. Lisaks on jooniselt võimalik välja tuua, et kõikides valminud pulbrites leidis lisafaasina vähesel määral SnS<sub>2</sub>. SnS<sub>2</sub> on tihti esinev lisafaas Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris valmivatel monoterapulbritel.

### 3.5 CZTS päikeseelemendi väljundite analüüs

Sõelatud pulbri fraktsioonist 80-90 µm valmistati Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris päikeseelemendid ja uuriti nende väljundparameetreid teada saamaks, millisel määral kasutatud KI mõjutab elemente.



Joonis 3.7 Valminud päikeseelementide (kullast tagakontakt) väljundid.

Vaadeldes valminud päikesepatareide efektiivsust joonisel 3.7 paremal all nurgas, on näha, et kõige parema tulemusega päikesepatarei valmis materjalist nr 1, kus kasutati kõige madalama puhtusega kaaliumjodiidi (99%-line Alfa). Selle päikesepatarei ümberarvutatud efektiivsus oli 7,7%. Kõige madalama efektiivsusega oli aga päikesepatarei, mis valmis materjalist nr 3, kus kasutati 99,8%-lise puhtusega Merck kaaliumjodiidi. Juba materjalide valmimise käigus oli näha, et antud pulber käitus teistega võrreldes veidi teistmoodi - materjal oli pärast sünteesi tugevalt koos ning ampullist välja pesemiseks vajas tunduvalt rohkem tööd kui teised materjalid.

Lisaks kullast tagakontaktidega päikesepatareide efektiivsusele, uuriti Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris töö raames valminud pulbrite teisi väljundparameetreid, mida on võimalik näha jooniselt 3.7. Vasakul üleval on mõõdetud valminud päikesepatareide pinget. See näitab üldiselt kui kvaliteetse materjaliga on tegu - kui pingeväärtus ületab väärtust 700, siis on tegemist juba väga kvaliteetse materjaliga. Tallinna Tehnikaülikoolis valmivatel päikesepatareidel on enamasti küll hea pinge väärtus, kuid seevastu madal volutugevus, mida näeb jooniselt 3.7 paremal ülemises nurgas. Siin on välja toodud ümber arvutatud väärtused, ümber arvutamata väärtused jäävad 11-12 vahemikku, vt Lisa 1. See näitab, et päikesepatareide tootluse ajal on tekkinud mingid vead - kas pulbrit on söövitatud liiga palju, termotootluse ajal on kasutatud liiga vähe väävlit, puhverkiht on kehvasti

sadenenud või muu taoline viga. Probleemset kohta ei ole enamasti võimalik tagantjärgi tuvastada.

Joonisel 3.7 all vasakus nurgas on näidatud patareide täituvusaste, mis näitab, mitu protsenti on päikesepatarei saavutatud võimsus teoreetilisest maksimumvõimsusest. Töö jooksul valminud päikesepatareide täituvusaste on üpris tavaline ning paljude Tallinna Tehnikaülikoolis valmivate patareide täituvusaste jääb samasse vahemikku.

Tabel 3.5 Töö raames valminud päikesepatareide efektiivsused.

	<b>Efektiivsus (kuldkontakt), %</b>	<b>Efektiivsus (grafiitkontakt), %</b>
<b>99% Alfa</b>	5,66	4,18
<b>99,5% Fluka</b>	5,33	4,43
<b>99,8% Merck</b>	4,73	4,40
<b>99,995% Supelco</b>	5,15	4,45
<b>99,998% Alfa</b>	5,41	4,55
<b>99,995% Acros</b>	5,16	4,31
<b>MIN</b>	4,73	4,18
<b>MAX</b>	5,66	4,55
<b>Standardhälve</b>	0,29	0,12

Tabelis 3.5 on välja toodud nii kuld- kui grafiitkontaktidega valminud päikesepatareide efektiivsused. Siin tuleb välja, et vahe on ka kuld- ja grafiitkontaktide vahel ehk kuldkontaktidega päikesepatareidel on paremad efektiivsused kui grafiitkontaktidega patareidel. See tuleneb sellest, et kulla elektrijuhtivus on parem kui grafiidil. Lisaks sellele on näha, et kuigi kuldkontaktidega patareide puhul oli kõige suurem efektiivsus kasutades pulbrit, mis valmis kõige madalama puhtusega sulandajat kasutades, siis grafiitkontaktidega patareide puhul pole see nii. Viimase puhul on näha, et kõige parem efektiivsus on kasutades pulbrit, mis valmis kõige suurema puhtusega sulandajat kasutades.

Kuigi joonisel 3.7 ja tabelis 3.5 on näha materjalide väljundparameetrites erinevusi, siis tegelikkuses erinevad ka ühest ja samast algmaterjalist valminud päikesepatareid; erinevad ka ühe ja sama päikesepatarei erinevatel kontaktidel tehtud mõõtmised. Töö raames tehtud kuldkontaktidega päikesepatareide mõõtmisi on täpsemini näha Lisas 1. Seda arvesse võttes võib öelda, et valminud päikesepatareid ei erine üksteisest väga palju. See kehtib nii kuld- kui grafiitkontaktidega päikesepatareide puhul. Üldiselt eelistatakse kasutada aga monoterakiht-päikesepatareide puhul kuldkontakte, kuna saadavad tulemused on võrreldes grafiitkontaktidega paremad.

Kõige suurema puhtuseastmega ja hinna kallidusega kaaliumjodiidi kasutati materjalis nr 5 (99,998%-line Alfa), kõige madalama efektiivsusega ja ühe madalama hinnaga kaaliumjodiidi kasutati materjalis nr 1 (99%-line Alfa). Nagu mainitud, siis päikeseelementide efektiivsused võivad erineda ka ühe ja sama materjali raames ehk võib väita, et valminud päikeseplatade efektiivsustes ei olnud suurt vahet märgata. Seevastu erinesid küll kasutatud KI-de hinnad ~ 22 korda. See tähendab, et kuna päikeseplatade karakteristikuid vaadeldes ei saa tuua välja suuri erinevusi erinevate monoterapubrite vahel, siis on võimalik kasutada madalama puhtusega kaaliumjodiidi ning seeläbi vähendada üldkulusid ning monoterakiht-päikeseplatade maksumust.

## KOKKUVÕTE

Käesoleva lõputöö eesmärgiks oli välja selgitada, kas ja kuidas mõjutab kaaliumjodiidi puhtus kesteriitsete CZTS monoterade omadusi ning nendest valminud monoterakiht-päikesepatareide väljundparameetreid.

CZTS monoterapulbrite valmimise käigus jälgiti hoolikalt igat valmimisetappi, et aru saada, kuidas erineva puhtusega sulandajad mõjutavad sünteesitavad pulbrit. Seejärel analüüsiti valminud pulbrit kasutades sõelanalüüsi, skaneerivat elektronmikroskoopiat, energia dispersioonspektroskoopiat ning Raman spektroskoopiat. Leiti, et erineva puhtustega KI sulandajates kasvatatud materjalide vahel ei ole märgata muutusi. Seega monoterapulbrite kasvu, pinnamorfoloogia, faasikoostise ja elementkoostise seisukohast ei oma kasutatava kaaliumjodiidi puhtus tähtsust.

Töö raames valminud monoterapulbriest valmistatud päikesepatareidel mõõdeti mitmeid erinevaid väljundparameetreid nagu efektiivsust, täituvusastet, voolu ja pingetugevusi. Saadud tulemused näitasid, et kullast kontaktidega päikesepatareid, mis olid valminud pulbriest, kus kasutati kõige madalama puhtusega sulandajat, olid kõige paremate tulemustega. Siinkohal tuleb võtta arvesse, et mõõtmistel esineb varieeruvusi nii ühest ja samast pulbriest valminud päikesepatareide kui ka ühe ja sama päikesepatarei erinevatel kontaktide vahel. Võttes seda fakti arvesse, siis lõputöö raames valminud päikesepatareid ei erinenud üksteisest olulisel määral.

Töö lõpuks jõuti järeldusele, et edaspidi võib kasutada monoterapulbrite sünteesis kõrgema puhtusega KI sulandaja asemel madalama puhtusega KI-d. See tähendab, et edaspidiselt on võimalik CZTS monoterapulbrite valmistamisel hoida kokku märkimisväärne rahaline summa, mis omakorda teeb odavamaks ka CZTS monoterakiht-päikesepatareide valmimist.

## SUMMARY

The aim of this bachelor's thesis was to investigate if and how the purity of KI flux material influences the properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) monograin powders and monograin layer solar (MGL) cells.

During the preparation of the CZTS monograin powders, every production step was carefully monitored to fully understand the effect of different KI flux materials on the properties of CZTS monograin powders. The formed CZTS powders were then analyzed by sieving analysis, scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy and Raman spectroscopy. It was found that no changes were observed between the size, shape, phase and elemental composition of the synthesized materials. This means that the purity of the KI flux is not relevant to the analysed properties of the monograin powders.

The MGL solar cells made from the synthesised powders were analyzed by IV-curve measurement and solar cell output parameters (efficiency, degree of charge, current and voltage) were studied. The results showed that the solar cells with Au-contacts made from powders, where the KI with the lowest purity was used, showed the best results. However, there are normally variations between the measurements of solar cells made from the same powder and also between the measurements of different contacts of the same solar cell. Given this fact, the solar cells did not differ significantly from each other.

At the end of the study, it was concluded that lower purity KI flux can be used in the synthesis of monograin powders instead of higher purity KI flux. This means that going forward it is possible to save a considerable amount of money in the preparation of CZTS monograin powders, which in turn will make the production of CZTS MGL solar cells cheaper.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] „What is the Global Energy Crisis?“ Vaadatud: detsember 2021. [Online]. <https://www.conserve-energy-future.com/causes-and-solutions-to-the-global-energy-crisis.php>
- [2] M. Penland, „Why Solar Energy is the Way to Solve the Energy Crisis“, 2021. Vaadatud: september 2021. [Online]. <https://www.gobluesun.com/solar-energy-to-solve-energy-crisis/>
- [3] M. Grossberg, „Milleks meile uued päikesepaneelitehnoloogiad?“, 2020. Vaadatud: september 2021. [Online]. <https://sirp.ee/s1-artiklid/c21-teadus/milleks-meile-uued-paikesepaneelitehnoloogiad/>
- [4] S. McClary, C. Miskin, R. Agrawal, „CZTSSe“, 2016. Vaadatud: jaanuar 2022. [Online]. <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/czts>
- [5] J.J. Loferski, „The First Forty Years: a Brief History of the Modern Photovoltaic Age“, *Progress in Photovoltaics*, vol. 1, 1993, doi: 10.1002/pip.4670010109.
- [6] K. Mertens, „Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice“ *John Wiley & Sons, Incorporated*, 1.tr., 2014. Vaadatud: oktoober 2021. [Online]. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=1574357>
- [7] M. Grossberg, „Päikeseelementide tehnoloogiad ja rakendused 2.loeng“, 2021.
- [8] T.D. Lee, A.U. Ebong, „A review of thin film solar cell technologies and challenges“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.028.
- [9] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and A. W. Y. Ho-Baillie, „Solar cell efficiency tables (Version 55),“ *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 28, 2020, doi: 10.1002/pip.3228.
- [10] M. Jaanus, „Analoog- ja digitaaltehnikalaeng“, 2019. Vaadatud: september 2021. [Online]. <https://isc.ttu.ee/materials/martin/ATR0110/Analoog-ja-digitehnika3.pdf>
- [11] Tartu Ülikooli Füüsika Instituut, „Elektrodünaamika“. Vaadatud: september 2021. [Online]. [http://kfk.fi.ut.ee/oppematerjalid/FMP\\_03\\_Elekter.pdf](http://kfk.fi.ut.ee/oppematerjalid/FMP_03_Elekter.pdf)
- [12] L. Abo, „Elektroonikakomponendid“, 1997.
- [13] „Diiodi tööpõhimõte“. Vaadatud: detsember 2021. [Online]. [http://opiobjektid.tptlive.ee/Dioidid/dioidi\\_tphimte.html](http://opiobjektid.tptlive.ee/Dioidid/dioidi_tphimte.html)
- [14] Füüsikaleksikon, „Keelutsooni laius“. Vaadatud: september 2021. [Online]. <https://füüsikaleksikon.ee/artikkel/ainete-elektrijuhtivus/keelutsooni-laius/>
- [15] L.D. Kranz, „Role of impurities and p-n junction formation in CdTe thin film solar cells“, 2014, doi: 10.3929/ethz-a-010210576.

- [16] Keskkonnatehnika, „TalTechi materjaliteadlased loovad uue põlvkonna päikesepaneele“, 2020. Vaadatud: november 2021. [Online]. <https://keskkonnatehnika.ee/taltech-i-materjaliteadlased-loovad-uu-e-polvkonna-paikesepaneele/>
- [17] A. M. Ali et al., „Synthesis of sphere-like-crystal CdS powder and thin films using chemical residue in chemical bath deposition (CBD) for thin film solar cell application“, *Solar Energy*, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.07.031.
- [18] F. A. Jhuma ja M. J. Rashid, „Simulation study to find suitable dopants of CdS buffer layer for CZTS solar cell“, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 14, 2020, doi: 10.1007/s40094-019-00363-3.
- [19] K. Ellmer, A. Klein, ja B. Rech, “Transparent Conductive Zinc Oxide”, kd 5, nr 2. 2008.
- [20] J.J. Oidermaa, „TTÜ teadlased tõstsid uue põlvkonna päikesepaneelide tõhusust“ Vaadatud: september 2021. [Online]. <https://novaator.err.ee/1012356/ttu-teadlased-tostsid-uu-e-polvkonna-paikesepaneelide-tohusust>
- [21] E. Mellikov et al., “Monograin materials for solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 1, 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.04.018.
- [22] F. Ghisani et al., “Synthesis and characterization of tetrahedrite Cu<sub>10</sub>Cd<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>Se<sub>13</sub> monograin material for photovoltaic application,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 110, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.104973.
- [23] M. Kauk-Kuusik et al., “Study of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> monograin powders synthesized by molten salt method for photovoltaic applications,” *Thin Solid Films*, vol. 666, 2018, doi: 10.1016/j.tsf.2018.09.025
- [24] D.H. Kerridge, „Recent advances in molten salts as reaction media“, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 41, 2009, doi: 10.1351/pac197541030355.
- [25] I. Klavina, J. Raudoja, M. Altosaar, E. Mellikov, D. Meissner. “CZTSe (Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>) crystal growth for use in monograin membrane solar cells”, *Conference: International Conference of Young Scientists on Energy Issues*, 2010. Vaadatud: november 2021. [Online].[https://www.researchgate.net/publication/284715065\\_CZTS\\_Cu\\_2\\_ZnSnSe\\_4\\_CRYSTAL\\_GROWTH\\_FOR\\_USE\\_IN\\_MONOGRAIN\\_MEMBRANE\\_SOLAR\\_CELLS](https://www.researchgate.net/publication/284715065_CZTS_Cu_2_ZnSnSe_4_CRYSTAL_GROWTH_FOR_USE_IN_MONOGRAIN_MEMBRANE_SOLAR_CELLS)
- [26] M. Kauk-Kuusik et al., “Detailed Insight into the CZTS/CdS Interface Modification by Air Annealing in Monograin Layer Solar Cells,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c02186
- [27] J. Haseeb, „Sieve Analysis & Particle Size Analysis“. Vaadatud: mai 2022. [Online]. <https://www.aboutcivil.org/Sieve-analysis-and-soil-classification.html>
- [28] M. Grossberg, „Päikeseelementide tehnoloogiad ja rakendused 8.loeng“, 2021.



[29] „Päikesepatarei volt-amper karakteristiku mõõtmine“, *praktikumi juhend*, 2021.

## Lisa 1 CZTS kuldkontaktidega päikesepatareide väljundite väärtused

Cell no.	Measurement point	Material name	Isc, mA	Voc, mV	FF, %	Isc/S mA/cm <sup>2</sup>	Ümberarvutatud Isc (75%)	Mõõdetud Eff, %	Ümberarvutatud Eff, %
6787-1	1aAu	N442	-0,55	716,3	64,3	12,2	16,3	5,61	7,49
6787-1	2aAu	N442	-0,56	713,8	64,0	12,4	16,5	5,66	7,56
6787-1	3aAu	N442	-0,56	711,8	65,6	12,4	16,6	5,79	7,74
6787-1	4aAu	N442	-0,55	709,6	65,8	12,2	16,2	5,67	7,57
6787-1	5aAu	N442	-0,54	708,9	65,4	12,0	16,0	5,56	7,43
6788-1	1aAu	N443	-0,51	716,7	66,3	11,3	15,0	5,35	7,13
6788-1	2aAu	N443	-0,50	713,4	66,6	11,2	14,9	5,32	7,10
6788-1	3aAu	N443	-0,52	709,1	65,4	11,5	15,3	5,33	7,12
6788-1	4aAu	N443	-0,53	708,6	64,6	11,8	15,7	5,40	7,21
6788-1	5aAu	N443	-0,52	707,9	63,7	11,6	15,4	5,22	6,95
6789-1	1aAu	N444	-0,50	701,9	59,7	11,2	14,9	4,67	6,24
6789-1	1aAu	N444	-0,50	701,9	59,7	11,0	14,6	4,72	6,13
6789-1	1aAu	N444	-0,50	701,9	59,7	11,0	14,6	4,72	6,13
6789-1	2aAu	N444	-0,49	698,0	61,3	11,0	14,6	4,69	6,26
6789-1	3aAu	N444	-0,50	697,0	61,7	11,0	14,7	4,73	6,31
6789-1	4aAu	N444	-0,50	695,5	62,2	11,1	14,8	4,81	6,42
6789-1	5aAu	N444	-0,49	694,9	62,0	11,0	14,6	4,72	6,30
6790-1	1aAu	N445	-0,55	708,4	61,0	12,2	16,3	5,27	7,03
6790-1	2aAu	N445	-0,56	704,7	60,4	12,5	16,6	5,31	7,08
6790-1	3aAu	N445	-0,56	700,1	59,6	12,4	16,5	5,17	6,89
6790-1	4aAu	N445	-0,56	695,2	59,0	12,4	16,5	5,07	6,76
6790-1	5aAu	N445	-0,55	696,9	58,4	12,1	16,2	4,94	6,59
6791-1	1aAu	N446	-0,55	709,9	63,5	12,3	16,4	5,53	7,38
6791-1	2aAu	N446	-0,56	705,0	63,1	12,4	16,5	5,51	7,35
6791-1	2aAu	N446	-0,56	705,0	63,1	12,4	16,5	5,51	7,35
6791-1	2aAu	N446	-0,56	704,8	63,3	12,4	16,5	5,52	7,36
6791-1	3aAu	N446	-0,55	706,8	62,8	12,2	16,3	5,42	7,23
6791-1	4aAu	N446	-0,55	708,0	62,7	12,3	16,4	5,45	7,27
6791-1	5aAu	N446	-0,56	709,4	61,9	12,4	16,5	5,42	7,23
6791-1	4bAu	N446	-0,53	707,2	59,1	11,8	15,7	4,91	6,55
6792-1	1aAu	N447	-0,49	707,8	64,2	10,9	14,5	4,95	6,60
6792-1	2aAu	N447	-0,51	703,8	64,9	11,3	15,1	5,16	6,89
6792-1	3aAu	N447	-0,51	701,5	64,7	11,3	15,1	5,12	6,84
6792-1	4aAu	N447	-0,55	697,5	63,4	12,2	16,2	5,37	7,17
6792-1	5aAu	N447	-0,52	701,4	64,3	11,5	15,3	5,18	6,91