

KÕRGTEHNOLOOGILISED MATERJALIUURINGUD TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLIS

Enn Mellikov, Andres Öyik

Tallinna Tehnikaülikooli materjaliteaduse instituut

Materjaliteadus ja -tehnoloogia on valdkonnad, ilma milleta ei kujuta tänapäeval tehnoloogia arengut ette ükski arenenud tööstusriik. Samas aga on väga raske üheselt ja ammendavalt määratleda neid kitsamaid valdkondi, mida materjaliteadus ja -tehnoloogia hõlmavad. Piisavalt näiteid võib tuua nii keemilise tehnoloogia, biotehnoloogia, metallide tehnoloogia kui ka paljudest teistest kitsamatest teadusvaldkondadest. Seega on tegemist tõeliselt interdistsiplinaarse teadusvaldkonnaga. Materjaliteadust ja tehnoloogiat käsitletakse tavaliselt ka koos nende materjalide praktiliste rakendustega ja siin on pilt juba hoopis lai, kattes pea kõik eluvaldkonnad. Tallinna Tehnikaülikoolis tegeldakse materjaliteaduse ja -tehnoloogiaga nii keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonnas, matemaatika-loodusteaduskonnas kui ka mehaanikateaduskonnas ning praktilised rakendused ulatuvad elektroonika, energeetika, ehituse ja mehaanika valdkondadesse.

Käesolev ülevaade piirdub ülevaatega vaid viimaste aastate tulemustest kõrgtehnoloogiliste materjalide teaduses ja tehnoloogias ning nendel põhinevatest rakendustest, mis on loodud põhiliselt TTÜ materjaliteaduse instituudi teadurite ja õppejõudude poolt. Need rakendused on olnud suunatud põhiliselt pooljuht-päikeseeenergeetikasse, mis on üheks võimalikuks alternatiiviks inimkonna üha suureneva energiavajaduse rahuldamisel looduslike energiakandjate põletamise kõrval. Pooljuht-päikeseeenergeetikal on terve rida erilisi omadusi, mis teeb selle eriti perspektiivikaks. Nendeks on: päikese kui energiaallika ammendamatus; väga väikesed jooksvad kulutused päikesepatareide hooldusele; päikesepatareide pikaealisus ja usaldusväärsus, nad ei saasta loodust ja neil puuduvad liikuvad osad, mis muudaksid süsteemi tarbetult keerukaks; neid saab toota moodulitena, millest võib komplekteerida nii väikese mõne millivattise võimsusega süsteemi kui ka suure megavattidesse ulatava võimsusega jõujaama, mille võib ühendada tavaelektrivõrku või kasutada seal, kus teised energiaallikad puuduvad.

MATERJALIDE TERMODÜNAAMILINE MODELLEERIMINE

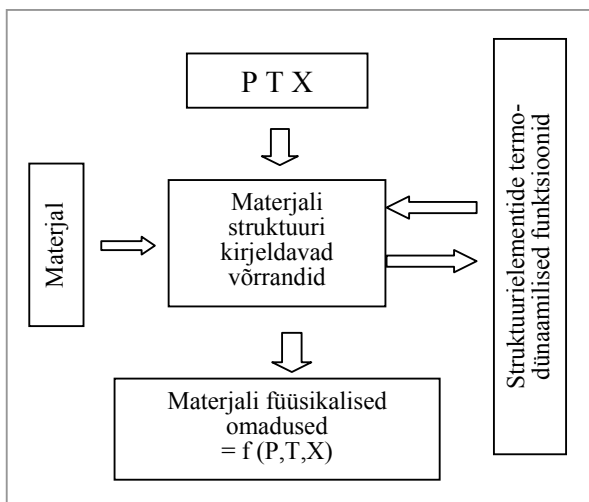
Igasugust keemilisel reaktsioonil põhinevat tehnoloogilist protsessi on võimalik kirjeldada teatud hulga iseloomulike seostega (võrranditega). Peaaegu alati on võimalik leida ka selle protsessi lõpptulemust kirjeldavaid füüsikalisi suurusi. Samuti on klassikalise keemilise termodünaamika mõistes alati olemas vähemalt kolm olulist tehnoloogilist protsessi mõjutavat parameetrit – P (rõhk), T (temperatuur) ja X (koostis). Kui nüüd õnnestub siduda omavahel matemaatiliselt lõpptulemust kirjeldavad füüsikalised suurused ja protsessi mõjutavad parameetrid süsteemi kirjeldavate võrranditega, on piisava hulga lähteandmete olemaolu korral teoreetiliselt võimalik modelleerida mis tahes tehnoloogilist protsessi. Antud valdkonnas oleks soovitud lõpptulemuseks etteantud omadustega elektronmaterjalid ja protsessi võiks tinglikult nimetada termodünaamiliseks modelleerimiseks.

Ükski teoreetiline modelleerimine aga ei ole tõsiseltvõetav ilma selle praktilise kontrolli võimaluseta. Elektronmaterjalide korral on tavaliselt materjalide füüsikalised omadused määratud nende defektstruktuuriga. Lihtsaim mõõdetav füüsikaline parameeter on elektrijuhtivus. Seega on teoreetiliste arvutuste tõesuse kontrollimiseks vaja mõõta materjalide elektrijuhtivust sõltuvalt materjalide valmistamise protsessi (üldjuhul tehnoloogilise protsessi) parameetritest.

Sellist meetodilist lähenemist on tehnikaülikooli teadlased elektronmaterjalide uurimisel ja valmistamisel kasutanud aastakümneid. Aegade jooksul on oluliselt täienenud materjalide loetelu, alates klassikalistest A_2B_6 (CdS , $CdSe$, $CdTe$, ZnS , $ZnSe$) tüüpi elektronmaterjalidest, kolmikühenditest ($CuInSe_2$ ehk CIS), elektrit juhtivatest polümeeridest (polüparaafenüleen – PPP, polüpürrool – Ppy, polüaniliin – PANI) ja lõpetades juba nimetatud klassikaliste ühendpooljuhtmaterjalide ühendamisega mitmekihi-

listeks struktuurideks koos elektrit juhtivate polümeeridega.

Elektronmaterjalide termodünaamilise modelleerimise skeem on kirjeldatud joonisel 1. Protsessi edukus sõltub suurel määral sellest, kui võrd täpselt on süsteemi struktuuri võimalik kirjeldada, kui palju ja kui usaldatavad on struktuurielementide termodünaamilist olekut kirjeldavad funktsioonid. Tavaliselt leidub neid enim kvantkeemiliste arvutuste tulemusena, samuti optiliste ja magnetiliste meetodite abil määratuna.



Joonis 1.

Elektronmaterjalide termodünaamilise modelleerimise põhimõtted.

Järgnevad osad kirjeldavad ülalnimetatud valdkonnas saavutatut.

A₂B₆ TÜÜPI POOLJUHTMATERJALIDE DEFJEKTSTRUKTUURI UURINGUD

Sellist tüüpi materjalide defektstruktuuri uuringuid on maailmas viljeldud suhteliselt vähe. Alusepanijaks füüsikalise-keemilisele lähenemisele defektstruktuuri uuringutel oli F. Kröger [1] ja tehnikaülikooli teadlased on seda klassikalist lähenemist aastakümnete jooksul arendanud [2, 3]. Defektstruktuuri on uuritud nii kõrgtemperatuurse elektrijuhtivuse meetodil kui ka madalatel temperatuuridel. Uuringute tulemusena valmivad defektide kontsentratsioonide sõltuvused materjali käsitluse tempe-

ratuurist või komponendi aururõhust. Seda tüüpi lahendused pakuvad nii teoreetilist laadi huvi kui on ka oluliseks abivahendiks etteantud omadustega valgustundlike pooljuhtmaterjalide valmistajatele. Reaalselt töötavad näiteks seda tüüpi materjalidel põhinevad optoelektronsed seadised aga madalatel temperatuuridel (enamuses toatemperatuuril) ja seetõttu on samavõrra oluline teada ka defektstruktuuris toimuvaid muutusi materjalide jahutamisel toatemperatuurile ja madalamatele temperatuuridele. Siin on võimalik palju olulist informatsiooni hankida optilistest mõõtmistest, mida siis omakorda seostatakse materjalide elektriliste omadustega.

Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetooli teadlaste poolt on välja töötatud originaalne meetod materjalide madaltemperatuursete optiliste omaduste, nagu fotojuhtivus ja luminesents, sidumiseks materjali valmistamise kõrgtemperatuurse protsessi käigus tekkivate struktuuridefektidega [4, 5]. Uurides materjalide valmistamisprotsessi tehnoloogiliste parameetrite – rõhu, temperatuuri ja koostise – mõju luminesentsspektrite intensiivsusele, õnnestus kindlaks määrata rida olulisi struktuuridefekte ning siduda need ka vastavate kiirguse lainepikkustega. Täiendava informatsioonina määrati veel rida struktuuridefektide termodünaamilisi funktsioone. Seda meetodit edasi arendades määrati ka keerukamate, mitmest struktuurielemendist koosnevate defektide koostiseid, arvestades seejuures ka ümbritseva kristallvõre mõju defektide koostisele [6].

Ühendpooljuhtmaterjalide, eriti kolmekomponendiliste süsteemide kirjeldamisel on väga oluline teada erinevate faaside koosseksisteerimise piirkondi sõltuvana samuti materjali valmistamise protsessi tehnoloogilistest parameetritest. Uurides selliseid tasakaalulisi süsteeme on teist teed kaudu välja jõutud komponentide lahustuvust ja samal ajal ka defektstruktuuri kirjeldavate faasidiagrammideni [7].

ELEKTRIT JUHTIVAD POLÜMEERID

Elektrit juhtivad polümeerid on oma struktuurilt oluliselt erinevad ja nn “vähemkorrastatud” võrreldes klassikaliste ühendpooljuhtmaterjalidega. Ligutõmbavaks ja uurijatele ahvatlevaks muudab aga need materjalid võimalus muuta laiades piirides (5–6 suurusjärku) nende materjalide elektrijuhtivust ligikaudu samades väärtustes kui klassikalistel pooljuhtmaterjalidel. See on teostatav samuti nn legeerimisega, ehk teatud kindlate lisandite lisamisega põhipolümeerile. Elektrit juhtivate polümeerimaterjalide omahind on võrreldes klassikaliste pooljuht-

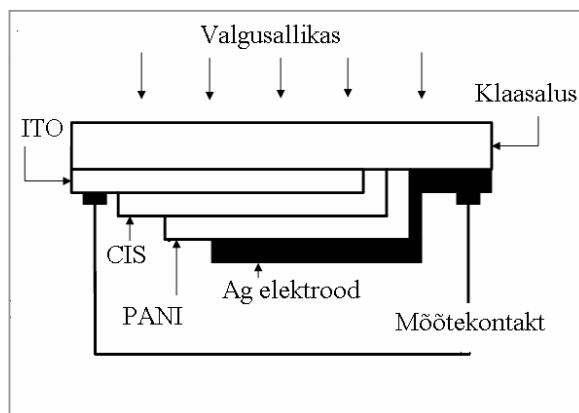
materjalidega palju odavam, samal ajal kui nende materjalide mehaanilised omadused on võrreldavad. Täiendavateks eelisteks on elektrit juhtivate polümeerimaterjalide kerge kaal ja suhteliselt lihtne valmistamise tehnoloogia. Et elektrit juhtivate polümeerimaterjalide elektrilised, optilised ja teised füüsikalised omadused on samuti võrreldavad klassikaliste pooljuhtmaterjalidega, ongi teadlastel väljakutse valmistada nendest konkurentsivõimelisi baasmaterjale (sageli kindlate omadustega nn funktsionaalseid materjale) elektronseadiste valmistamiseks. Kuna tehnikaülikoolis on nende materjalide uurimine sisuliselt välja kasvanud klassikaliste ühendpooljuhtmaterjalide uurimise kogemusi arvestades, on ka siin leidnud kasutust juba eespool kirjeldatud termodünaamiline lähenemine. Suhteliselt põhjalikult on uuritud polüparafenüleeni kui omalaadse mudelobjekti füüsikalisi omadusi ning laiendatud neis uuringutes saadud seaduspärasusi ka teistele elektrit juhtivatele polümeeridele nagu polüpürrool ja polüaniliin [8].

KLASSIKALISED ÜHENDPOOLJUHTMATERJALIDE JA ELEKTRIT JUHTIVATE POLÜMEERIDE KOMPOSIIDID – UUS VÄLJUND FUNKTSIONAALSETE MATERJALIDE LOOMISEKS?

Viimastel aastatel on kogu maailmas intensiivselt uuritud mitmekihiliste struktuuride valmistamise võimalusi anorgaaniliste ja orgaaniliste pooljuhtmaterjalide, elektrit juhtivate polümeeride ja fullereenide baasil. Erinevad kombinatsioonid loetletud materjalidest moodustavad küll heteroüleminekuid, kuid soovida jätab struktuuride valmistamise tehnoloogia korratavus, tehnoloogia on omakorda keeruline ning ka struktuuride efektiivsus on suhteliselt madal.

Pikaajaline kogemus A_2B_6 ja CIS tüüpi ühendpooljuhtmaterjalide ning viimastel aastatel elektrit juhtivate polümeerimaterjalide omaduste uurimise alal on võimaldanud Tallinna Tehnikaülikooli teadlastel luua nendest materjalidest mitmekihiliste ja komposiitsete struktuuride baasil p-n üleminekuid. Joonisel 2 on kujutatud TTÜ materjaliteaduse instituudis väljatöötatud ja katsetatud struktuur nn “päikesepatareide” tarbeks, milles heteroüleminek koosneb elektrit juhtivast polümeerist (Ppy) ja ühendpooljuhtmaterjalist CIS ($CuInSe_2$) [9].

Struktuur on valmistatud elektrokeemilise sünteesi meetodil, sünteesides esmalt ITO alusele CIS kile ja seejärel teise järgneva elektrokeemilise sünteesi teel juba saadud struktuurile omakorda Ppy kile. CIS on



Joonis 2.

ITO/CIS/Ppy/Ag struktuur nn “päikeseelemendi” tarbeks.

suhteliselt odav ja lihtsa tehnoloogia abil valmistatav n-juhtivuse tüübiga pooljuhtmaterjal, mille optilise neeldumise koefitsient on sobilik päikeenergia muundamiseks. Seega võib see materjal piisavalt usaldatava tehnoloogia väljatöötamisel osutada konkurentsivõimeliseks materjaliks päikeseenergeetikas. Küllalt lai on materjali valik ka elektrit juhtivate polümeerimaterjalide osas (Ppy, PANI, PPP-Ppy komposiidid) p-tüüpi struktuurilemendi valmistamiseks. Käesoleval momendil on selliste struktuuride omadusi määravaks CIS kile parameetrid, mis omakorda on määratud elektrokeemilise sünteesi ja kile termilise järeltöötamise parameetritega. Tõenäoliselt avaldab olulist mõju ka CIS ja elektrit juhtiva polümeeri vahelise kontaktpinna kvaliteet. Struktuuride parendamise üheks võimaluseks on püüda valmistada nn homogeniseeritud komposiite CIS ja elektrit juhtivast polümeerist minimeerides kontaktpinna mõju.

Kokkuvõtteks võib nentida, et parkümmend aastat uurimistööd ühendpooljuhtmaterjalide alal ja üle kümne aasta elektrit juhtivate polümeeride alal on jõudnud teineteisele sedavõrd lähedale, et luua juba koos perspektiivikaid uusi funktsionaalseid materjale ja seadiseid. Samal ajal on kirjeldatu vaid üheks võimaluseks uute ja efektiivsete päikeseelementide loomiseks. TTÜ teadlased uurivad intensiivselt ka paljusid teisi tehnilisi lahendusi ja on saanud huvitavaid tulemusi. Selle kinnituseks on tõsiasi, et sel aastal omistati antud teadus- ja tehnika suunas tegutsevale TTÜ materjaliteaduse instituudile Euroopa Liidu Päikeseenergeetika Materjalide ja Seadiste Tippkeskuse nimetus.

KASUTATUD KIRJANDUS:

1. Kröger, F. A. The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
2. Lobanov, A., Nirk, T., Öpik, A. The System for Modification of the Semiconductive Materials Defect Structure- Transactions of Tallinn Techn. Univ., 1994, 737, 55-62.
3. Kukk, P., Aarna, H., Voogne, M. High-temperature point defects in CdS:Cu. Phys. Stat. Sol. (a), 1981, 63, 389.
4. Kukk, P., Altosaar, M. Defect structure of Cl and Cu doped CdS heat treated in Cd and S₂ Vapour. J. of Solid State Chemistry, 1989, 48, 1-10.
5. Krustok, J., Valdna, V., Hjelt, K., Collan H. Deep centre luminescence in p-type CdTe. J. Appl. Phys., 1996, 80, 3, 1757-1762.
6. Krustok, J., Mädasson, J., Hjelt, K., Collan, H. 1.4-Ev photoluminescence in chlorine-doped polycrystalline CdTe with a high density of defects. J. Mat. Sci., 1997, 32, 6, 1545-1550.
7. Lott, K., Raukas, M., Vishnjakov, A., Grebenik, A. High temperature electrical conductivity in the Cu solubility limit range in ZnS:Cu. J. of Crystal Growth., 1999, 197, 489-492
8. Golovtsov, I., Öpik, A. Conducting polyparaphenylene prepared by high temperature doping.- Proc. Eston. Acad. Sci.Eng., 1996, 2, 1, 107-123.
9. Bereznev, S., Kois, J., Mellikov, E., Öpik, A., Meissner, D. CuInSe₂/Polypyrrole Photovoltaic Structure Prepared by Electrodeposition, Proceedings of Seventeenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, München, Germany, October 22-26, 2001, 2002, 1, 160-163.