



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**HÕBEDAGA LEGEERITUD  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$   
MONOTERAPULBRITE SÜNTEES JA  
ISELOOMUSTAMINE**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ag-DOPED  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  MONOGRAIN POWDERS  
BAKALAUREUSETÖÖ**

Üliõpilane: Laura Kim

Üliõpilaskood 214898

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik,  
kaasprofessor tenuuris ja labori  
juhataja, Idil Mengü, doktorant  
ja nooremteadur,  
Päikeseenergeetika materjalide  
teaduslabor

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“05” juuni 2023

Autor: Laura Kim

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele.

“05” juuni 2023

Juhendaja: Marit Kauk-Kuusik

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud.

“.....” juuni 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees Tiia Plamus

/ nimi ja allkiri /

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

Mina, Laura Kim

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Hõbedaga legeeritud  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  monoterapulbrite süntees ja iseloomustamine“,

mille juhendaja on Marit Kauk-Kuusik,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

05.06.2023

---

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

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Laura Kim 214898  
**Õppekava, peeriala:** EANB Materjalitehnoloogia  
**Juhendaja(d):** Kaasprofessor tenuuris, labori juhataja –  
Päikeseenergeetika materjalide teaduslabor, Marit Kauk-Kuusik, +372 55688092, Idil  
Mengü, doktorant-nooremteadur

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Hõbedaga legeritud  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  monoterapulbrite süntees ja iseloomustamine

(inglise keeles) Synthesis and characterization of Ag-doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  monograin powders

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Sünteesida hõbedaga legeritud  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  monoterapulber, mida saaks kasutada absorbermaterjalina monoterakiht-päikesepaneelides.
2. Tutvuda Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori tööga, valmistades ise mitmekomponentseid pooljuhtmaterjale.
3. Uurida sünteesitud materjalide omadusi erinevate füüsikaliste meetoditega - skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM), energiadiispersiivne spektroskoopia (EDX), Raman hajumise spektroskoopia.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusallikatega tutvumine.	26.09.2022
2.	Monoterapulbrite süntees ja katseobjektide valmistamine.	04.10.2022
3.	Katsetulemuste analüüsimine ja järelduste tegemine.	15.05.2023

**Töö keel:** eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "05" juuni 2023a

**Üliõpilane:** Laura Kim ..... "05" juuni 2023a  
/ digitaalselt allkirjastatud /

**Juhendaja:** Marit Kauk-Kuusik ..... "05" juuni 2023a  
/ digitaalselt allkirjastatud /

**Programmijuht:** Tiia Plamus ..... "05 " juuni 2023a  
/allkiri/

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
Lühendite ja tähiste loetelu .....	7
1 SISSEJUHATUS.....	8
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	9
2.1 Päikesepatarei tööpõhimõte .....	9
2.2 Monoterakiht päikesepaneeli struktuur.....	10
2.3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ absorbermaterjal .....	11
2.3.1 CZTSSe kristallstruktuur .....	11
2.3.2 CZTSSe legerimine hõbedaga .....	13
2.4 Monoterapulber-tehnoloogia.....	14
2.5 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus .....	15
3 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	16
3.1 Töökäik .....	16
3.1.1 CZTSSe monoterapulbrite valmistamine.....	16
3.1.2 Monoterapulbrite ettevalmistus absorbermaterjaliks päikesepatareisse ....	18
3.2 Kasutatud analüüsimeetodid .....	19
3.2.1 Morfoloogia (SEM) .....	19
3.2.2 Energia dispersiivne spektroskoopia (EDX) .....	19
3.2.3 Raman spektroskoopia.....	20
3.2.4 Voolu-pinge kõverad .....	20
3.3 Riski- ja ohutusanalüüs .....	22
4 TULEMUSED JA ANALÜÜS .....	23
4.1 Sõelanalüüs .....	23
4.2 Morfoloogia-SEM .....	23
4.3 Koostise analüüs-EDX .....	24
4.4 Raman analüüsi tulemused .....	28
4.5 Päikeseelemendi väljundparameetrid .....	29
KOKKUVÕTE .....	32
SUMMARY .....	33
KASUTATUD KIRJANDUS.....	35

## EESSÕNA

Lõputöö teema sõnastas Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori juhataja Marit Kauk-Kuusik. Eelnevalt nimetatud laboris viidi läbi ka käesolev töö. Mõõtmiste ja analüüside tegemisel olid abiks mitmed teaduslabori töötajad. SEM ja EDX analüüsidega abistas vanemteadur Valdek Mikli, Ramani mõõtmistega doktorant-nooremteadur Idil Mengü ning *I-V* kõverate mõõtmisega teadur Maris Pilvet.

Antud lõputöö läbiviimist toetas rahaliselt Eesti teadusagentuuri grant PRG1023 „Mitmik-kalkogeniididel põhinevad jätkusuutlikud, kuluefektiivsed, kerged, painduvad ja poolläbipaistvad ehisintegreeritavad päikeseplatariidid“ (01.01.2021 – 31.12.2025).

Lisaks eelnevalt nimetatud inimestele sooviksin erilise tänu avaldada oma juhendajale, kes oli väga vastutulelik, konkreetne ja abivalmis.

Võtmesõnad: Kesteriidid, legerimine, päikeseplatariidid, bakalaureusetöö

## Lühendite ja tähiste loetelu

CIGS –	vask-indium-gallium-seleniid
CZTSSe –	vask-tsink-tina-sulfoseleniid
EDX –	energia dispersiivne spektroskoopia (ingl k <i>Energy dispersive spectroscopy</i> )
eV –	elektronvolt
FF –	täituvusaste
$I_{mp}$ –	maksimaalsele võimsusele vastav voolutugevus
$I_{sc}$ –	lühisvool
$J_{mp}$ –	maksimaalsele võimsusele vastav voolutihedus
MPP –	maksimaalsele võimsusele vastav punkt
$P_{light}$ –	peale langeva valguse võimsus
SEM –	skaneeriv elektronmikroskoopia (ingl k <i>Scanning electronmicroscopy</i> )
ZnO:Al –	alumiiniumiga legeritud tsinkoksiid
$T_c$ –	kriitiline temperatuur
TU –	tiokarbamiid
V –	pinge
$V_{mp}$ –	maksimaalsele võimsusele vastav pinge
$V_{oc}$ –	avatud vooluahela pinge
$\eta$ –	efektiivsus

# 1 SISSEJUHATUS

Elatustaseme tõusuga suureneb ka energiavajadus ja keskkonnareostus ning vähenevad fossiilkütuste varud. Arenenud riikides kättesaadavad elumugavused suurendavad energia ja maavarade nõudlust ning on põhjustanud vajaduse leida keskkonda säästvamaid alternatiive energia tootmiseks. Päikeseenergia pakub alternatiivi fossiilkütustest vabanemiseks. Päikeseenergia on piiramatus kogustes kättesaadav, mistõttu oskus seda efektiivselt koguda pakuks lahenduse kliima- ja keskkonna reostusega seotud probleemidele. [1]

Hetkel on üle 90% turul olevatest päikesepaneelidest räni baasil, millede elueaks on ligikaudu 25 aastat. [2] Ränipõhiste päikesepaneelide puhul on tegemist esimese põlvkonna päikesepaneelidega, millede efektiivsus jääb 20% juurde ning mille päikesepargid nõuavad enda alla rohkelt maa-ala. [3] Lisaks on esimesepõlvkonna päikesepaneelid raske kaaluga, tootmisel kasutatavate kõrgvaakum tehnoloogiate tõttu kallid ja samuti on nende tootmisprotsess loodust saastav. [4] Euroopa Liidu 2050. aastaks seatud kliimaneutraalsuse eesmärgi täitmiseks tuleb suurendada päikeseelektri tootmisvõimsust. Selleks tuleb praegu turul domineerivate ränipõhiste päikesepaneelide kõrvale välja töödata jätkusuutlikumaid, tõhusamaid ja mitmekülgsemaid rakendusi võimaldavaid tehnoloogiaid. [5]

Üheks paljutootavaks lahenduseks on kujunenud kesteriidid. Kesteriitmaterjalid on ühendpooljuhtmaterjalid, mis koosnevad odavatest mittetoksilistest maapõues laialt levinud elementidest nagu vask, tsink, tina, väävel ja/või seleen. Kasutades kesteriidi valmistamiseks monoterapulber tehnoloogiat on võimalik luua erineva suuruse ja kujuga, kergeid, painduvaid ja poolläbipaistvaid päikesepaneele, mis loob nende rakendamiseks palju rohkem võimalusi. [6]

Kesteriidide laialdast kasutamist piirab madal avatud vooluahela pinge  $V_{oc}$ , mille üheks peamiseks põhjustajaks on  $Cu_{zn}$  defektide teke kristallvõres. [7] Selle defekti vähendamiseks on hakatud CZTSSe pulbrit legerima hõbedaga ehk Cu asendatakse osaliselt Ag-ga. [8] Hetkel on kesteriitmaterjali baasil valmistatud päikeseptareid rekordiliseks efektiivsuseks saadud 13,8%. [9] Teoorias saab CZTSSe efektiivsus olla ligikaudu 30%, mistõttu uuritakse hõbedaga legerimist aina süvenenumalt. [10]

Antud lõputöö eesmärgiks on uurida vase asendamist hõbedaga sõltuvalt CZTSSe alkoostisest ning kuidas avaldab see mõju element- ja faasikoostisele, morfoloogiale ja päikeseptareid väljundparameetritele.



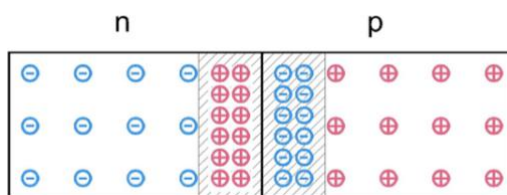
## 2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1 Päikesepatarei tööpõhimõte

Päikesepatarei, tuntud ka kui fotogalvaaniline element, on seade, mis muudab päikesekiirguse otse elektrienergiaks fotogalvaanilise efekti toimimisel. Tööpõhimõte on sama nii kosmoses kasutatavatel päikesepaneelidel kui ka kalkulaatorites kasutatavatel päikesepatareidel. Valgus siseneb seadmesse läbi optilise katte või peegeldusvastase kihi, et minimiseerida tekkivat valguse kadu. Kinni püütud valgus kandub edasi all paiknevatesse kihtidesse, mis energiat muundavad. [12]

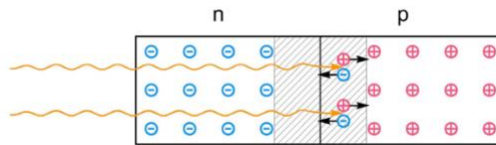
Tüüpiline päikesepatarei koosneb kahest erinevast pooljuhist. Nendeks on p-tüüpi ja n-tüüpi pooljuhtmaterjalid. N-tüüpi pooljuhtmaterjalis on ülekaalus negatiivsed laengukandjad ehk elektronid. P-tüüpi materjalis on ülekaalus positiivsed laengukandjad, mida nimetatakse aukudeks. Elektronid on just kui doonorid ja augud nagu aktseptorid. Nende eritüüpi pooljuhtmaterjalide vahel tekib p-n siire, mis on päikesepatarei tööpõhimõtte alustalaks. [11]

P-tüüpi ja n-tüüpi pooljuhtmaterjalide kokkupuutel tekib kontaktpinna lähedale siirdeala (Joonis 2.1). Kontsentratsioonide erinevuse tõttu hakkavad elektronid difundeeruma p-tüüpi ja augud n-tüüpi materjali. Protsess toimub seni, kuni siirde alas pole enam vabu laengukandjaid. Selle tulemusena omandab p-pooljuht negatiivse ja n-pooljuht positiivse laengu. P-osas tekib negatiivne ruumlaeng ja n-osas positiivne ruumlaeng. Kuna tekkinud ruumlaengud on vastasmärgilised, moodustub nende vahele elektrivälja, mis takistab edasist laengute difusiooni siirde vastaspoole. [12]



Joonis 2.1 Siirdeala [11]

Päikesepatarei tööpõhimõttes kasutatakse ära siirdealas tekkinud elektrivälja. Nimelt kui siirdealal neeldub foton, siis tekitab see ühe vaba elektroni ja augu, mis hakkavad elektrivälja mõjul liikuma vastassuundades (Joonis 2.2). [11]



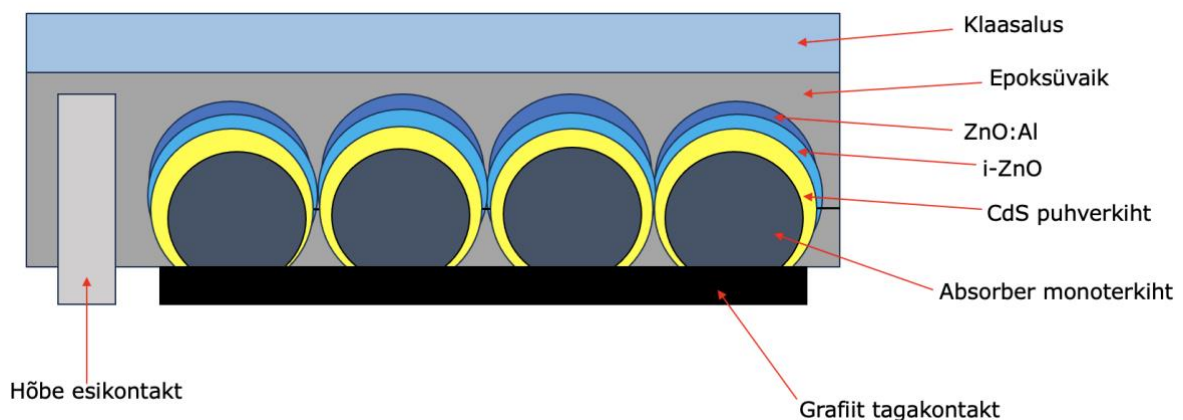
Joonis 2.2 Elektron-auk paari liikumine [11]

Asetades päikeseelemendi päikesekiirguse kätte, tabavad fotonid selle p-n siirde elektrone, mille tulemusel elektronid ergastuvad ehk nn „hüppavad“ valentstsoonist juhtivustsooni. Elektroni tõmbab nüüd positiivse laenguga n-tüüpi pooljuht ja tõrjub negatiivse laenguga p-tüüpi pooljuht. [12]

Elektrienergia tootmiseks ühendab juhtiv traat p-tüüpi pooljuhi näiteks akuga ning seejärel n-tüüpi pooljuhiga moodustades tervikliku vooluringi. Vabad elektronid surutakse n-tüüpi osasse, kus need pörkuvad, sest on sama laenguga. Juhtiv traat annab elektronidele võimaluse üksteisest eemaldumiseks. Mööda traati kulgev elektronide voog on elektrivool, mis liigub läbi ahela n-tüüpi pooljuhist p-tüüpi pooljuhti. [12]

## 2.2 Monoterakiht päikesepaneeli struktuur

Monoterapäikeseplatari koosneb mitmest kihist, mis on illustreeritud Joonisel 2.3, ning millest igaüks täidab erinevat ülesannet.



Joonis 2.3 Monoterakiht päikeseplatari struktuur

Päikeseplatari alumiseks kontaktmaterjaliks on grafiidipasta. Selle peal on poolenisti epoksiidvaigu sisse sukeldatud p-tüüpi pooljuht absorbermaterjal. Absorbermaterjal ehk monoterapulber on kaetud CdS puhverkihiga, mis on n-tüüpi pooljuht. Puhverkihi peale

on vaakumpihustatud aknakiht, mis koosneb omajuhtivusega tsinkoksiidist (*i*-ZnO) ja alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiidist (ZnO:Al). Esikontakt paikneb aknakihi peal ja membraani ümbruses. Kõige pealmiseks kihiks on klaasalus, mis annab päikesepatareile mehaanilise tugevuse ja vastupidavuse.

## 2.3 Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> absorbermaterjal

Kesteriitmaterjalid on praegu kõige potentsiaaliskamad absorbermaterjalid täielikult anorgaanilise õhukesekilelise fotogalvaanilise tehnoloogia jaoks, mis põhineb jätkusuutlikel lahendustel. [13] Kesteriitmaterjalid (Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>) koosnevad vasest, tsingist, tinast, väävlist ja seleenist, millest kõik peale seleeni on mittetoksilised, maapinnas laialt levinud odavad toormaterjalid. [14] Kesteriitidel on head päikesekiirguse neeldumise omadused nagu otsene reguleeritav keelutsoon ja kõrge neeldumistegur (10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>). [15] [7]

Hetkel parim õhukesekileline päikesepatarei põhineb Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS) absorbermaterjalil, mille efektiivsus on 23,4%. [16] [17] CIGS materjali murekohaks on väärismetallide In ja Ga sisaldus, millede kättesaadavus on piiratud, mistõttu on nimetatud materjalid kalli hinnaga. CZTSSe kesteriitmaterjali kristallvõre on CIGS-i omaga sarnane, kuid In ja Ga on asendatud Zn ja Sn-ga, mis on odavad ning maapõues laialt levinud elemendid. [14] [17]

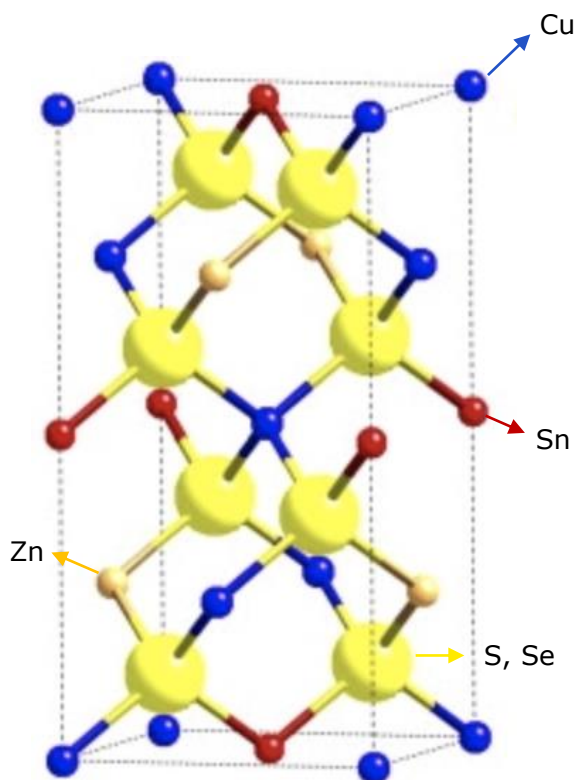
Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> keelutsooni laiust saab varieerida 1,0 eV (puhas seleniid CZTSe) ja 1,5 eV-ni (puhas sulfiid CZTS). Arvestades nende ühendite keelutsooni laiust, on kesteriitide baasil valmistatud päikesepatareidel madal avatud vooluahela pinge ( $V_{oc}$ ), mis limiteerib seadise efektiivsust. Madal avatud vooluahela pinge on tingitud koostise ebahomogeensusest või sekundaarsete faaside olemasolust, mis võivad tekkida kesteriitsete materjalide sünteesil. [17]

### 2.3.1 CZTSSe kristallstruktuur

Kesteriidi mineraal kuulub I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> ühendite perekonda, kus I=Cu, II=Zn, IV=Sn ja VI=S, Se. CZTSSe kristallstruktuur on tetragonaalne, mis tähendab, et iga aatom on seotud nelja naaberaatomiga (Joonis 2.4). Iga seleeni- või väävli-ioon on ühendatud tetraeedriliselt nelja erineva metall-iooniga. Selline struktuur tagab CZTSSe pulbri kõrge

termilise stabiilsuse ja optilise läbipaistvuse, samuti võime neelata valgust laias spektrivahemikus. [18]

CZTSSe kristallstruktuuri täpne kuju ja omadused sõltuvad selle keemilisest koostisest ja sünteesi tingimustest. Näiteks võib Cu-ioonide asendamine teise metalli ionidega mõjutada materjali optilisi ja elektroonilisi omadusi. [19]

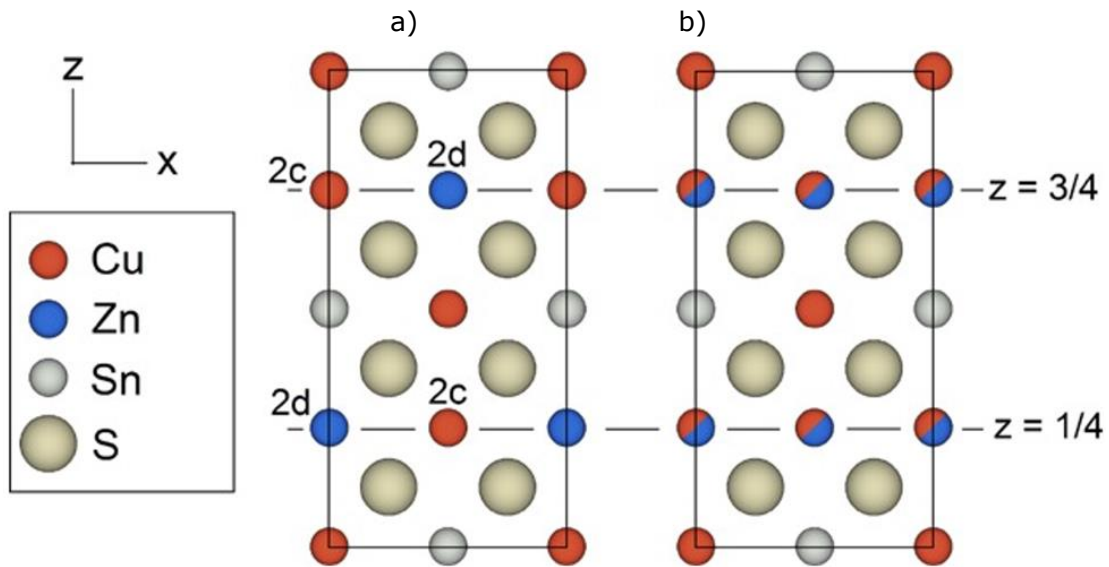


Joonis 2.4  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  kristallstruktuur [18]

CZTSSe monoterapulbris leidub suurel määral isetekkivaid  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  defekte, mis soodustavad laengukandjate rekombinatsiooni, mille tulemusel väheneb keelutsooni laius ja seda peetakse üheks CZTSSe päikesepatarei madala avatud voluuhela pinge põhjustajaks. [7] Cu ja Zn-i sarnastest aatomnumbritest ja ioonraadiustest  $\text{Cu}^+(0,74 \text{ \AA})$  ja  $\text{Zn}^{2+}(0,74 \text{ \AA})$  tulenev defekt moodustub kesteriitse materjali sünteesimise või töötlemise käigus, näiteks temperatuuri või rõhu muutmisel. [20] Kuumutamine põhjustab kristallvõre võnkumist, mille tulemusena võivad vase ja tsingi aatomid kristallvõres kohti vahetada. [15]

$\text{Cu}_{\text{Zn}}$  ja  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  defektide taset on võimalik muuta järeltöötamise käigus nn kriitilisest temperatuurist ( $T_c \approx 260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) kõrgemal või madalamal temperatuuril. [20] Kriitilisest temperatuuridest kõrgematel temperatuuridel kui  $T_c$  on CZTSSe kristallvõres Cu ja Zn aatomid jaotunud juhusikult võre 2c ja 2d positsioonidele (Joonis 2.5). Kriitilisest temperatuurist madalamatel temperatuuridel reorganiseerivad vase ja tsingi aatomid

osaliselt ümber oma õigetesse võre kohtadesse. Sellest tulenevalt võib materjali aeglane jahutamine vähendada Cu-Zn defektide esinemist. [21]



Joonis 2.5 Aatomite asukohad a) korrastatud ja b) korrastamata kesteriitses kristallvõres

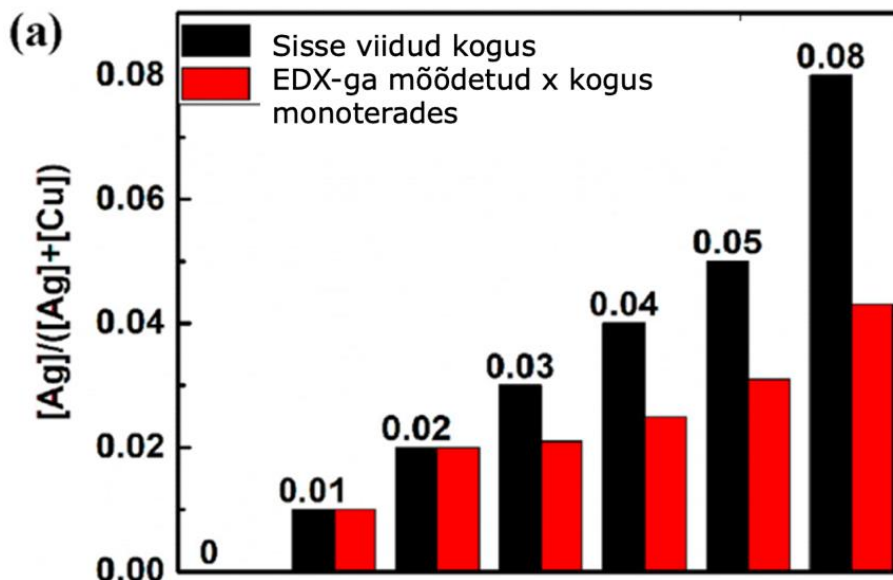
### 2.3.2 CZTSSe legeerimine hõbedaga

$\text{Cu}_{\text{Zn}}$  defektide vähendamise üheks võimaluseks on kristallvõres Cu aatomite osaline asendamine suurema elemendiga nagu Ag. [22] Teoreetiliste arvutustega on leitud, et osade Cu aatomite asendamine Ag aatomitega moodustades  $(\text{Cu,Ag})_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  tahke lahuse, võib suurendada  $V_{oc}$  väärtust tänu kõrge energiaga  $\text{Ag}_{\text{Zn}}$  asendusdefektide moodustumisele. [23] Hõbedaga legeerimise mõju on uurinud juba mitmed uurimisgrupid ning see pälvis aina rohkem tähelepanu. Hetkel rekordiline efektiivsus ACZTSSe absorbermaterjaliga päikesepatareil on 13% [8]. Teoorias saab CZTSSe efektiivsus Shockley-Queisseri limiidi järgi olla ligikaudu 30%. [10]

Suhteliselt suure ioonraadiusega  $\text{Ag}^+$  on  $\text{Cu}^+$  asendamiseks hea alternatiiv. Ag aatom on ligikaudu 16% suurem kui Cu ja Zn ning asub vasega samas keemilises rühmas. [24] [25] Guchhaut jt. avaldasid publikatsiooni, milles näidati, et seadise efektiivsus suurenes pärast  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  legeerimist hõbedaga. Legeerimise tulemusena paranes kristalliidi suurus, laienes p-n siirde siirdeala ning see vähendas  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  defektide kontsentratsiooni. [25]

Oueslati jt. uuringutes leiti, et CZTSSe pulbrisse lisatud Ag koguste puhul  $x=0,01$  ja  $x=0,02$  määrati ka peale sünteesiprotsessi materjalis sama kogus. Kuid kui lisatud Ag kogus oli suurem kui 0,03, muutus välja tulnud Ag kontsentratsioon tunduvalt

madalamaks (Joonis 2.6). Pärast sulandaja soola KI eemaldamist tehtud EDX analüüs viitas sellele, et puuduvad Ag kogused moodustavad hõbejodiidi (AgI). [24]



Joonis 2.6 Sisse pandud Ag kogus x võrreldes mõõdetud x-ga  $(Ag_xCu_{1-x})_2ZnSn(S,Se)_4$  monoterades, kasutades EDX-i [24]

Eelnevalt toodud graafikul on uuritud muutuva kontsentratsiooniga Ag sisse minekut. Käesolevas töös uuritakse Ag lisandumist CZTSSe kristallvõresse sõltuvalt Cu kontsentratsioonist.

## 2.4 Monoterapulber-tehnoloogia

Käesolevas töös on monokristalse struktuuriga monoterad saadud neid sünteesides ja kasvatades sulandaja juuresolekul. Sulandaja soolana on varasemalt kasutatud mitmeid erinevaid halogeniidsoolasid nagu LiI, KI, NaI,  $CdI_2$  jt. [26] Käesolevas töös kasutati  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  monoterapulbri sünteesiks kaaliumjodiidi (KI).

Kaaliumjodiid on vees lahustuv valge tahke aine sulamistemperatuuriga  $681^\circ C$ . KI lahustuvus vees temperatuuril  $25^\circ C$  on  $1480g/L$ . [27] Sulandaja soola vees lahustuvus on oluline sünteesiprotsessi lõpus sulandaja eemaldamiseks. Vees lahustuvat sulandaja soola on lihtne destilleeritud veega kvartsampullist eemaldada. Lisaks ei tohi sulandaja soola sulamistemperatuur ületada sünteesitava pooljuhtmaterjali oma. Monokristalliliste

pulbrite sünteesil on oluline sulandaja soola vedelfaas, et üksikterad tekkida saaksid. [28]

Monoterapulber koosneb teradest, millest igaüks on väike monokristall. Monoterapulbreid saadakse isotermilisel kasvatamisel sulandaja vedelfaasis. [29] Suur sulandaja soola kogus täidab teradevahelise ala suurendades nii kristallide vahelisi tõukejõude, mistõttu saavad tekkida üksikterad. Monotera materjalide isotermilise kasvuprotsessi liikuma panev jõud on erinevate suurustega kristallide pinnaenergia erinevus. [30] Üksikkristalle võib saada temperatuuril, mis on kõrgem kui kasutatud soola sulamistemperatuur, ja temperatuuril, mis on madalam kui pooljuhtmaterjali enda sulamistemperatuur. [28]

Monoterapulber-tehnoloogia üks peamisi eeliseid on selle odavus, mis tuleneb toormaterjalide odavast hinnast ning materjali valmistamise protsessis ei kasutata kõrgvaakumseadmeid.

## 2.5 Kokkuvõte ja tööülesande püstitus

Kesteriitmaterjali  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  omadused muudavad selle üheks kõige paljulubavamaks materjaliks fotogalvaaniliste tehnoloogiate valdkonnas ning see võib aidata kaasa jätkusuutlikule ja keskkonnasõbralikule energia tootmisele.

CZTSSe koosneb odavatest mittetoksilistest maapõues laialt levinud toormaterjalidest. Selle laialdast kasutamist piirab madal avatud vooluahela pinge  $V_{oc}$ , mis limiteerib seadise efektiivsust. Üheks madala  $V_{oc}$  põhjustajaks peetakse  $\text{Cu}_{Zn}$  defektide teket ehk kui Cu ja Zn aatomid vahetavad kristallvõres kohad.

$\text{Cu}_{Zn}$  defektide vähendamise üheks võimaluseks on kristallvõres Cu aatomite osaline asendamine suurema elemendiga nagu Ag. Hõbedaga legerimise mõju on uurinud mitmed uurimisgrupid ning hetkel rekordiline efektiivsus ACZTSSe absorbermaterjaliga päikesepatareil on 13,8%. Teoorias saab CZTSSe efektiivsus olla ligikaudu 30%.

Käesoleva lõputöö eesmärgiks on uurida vase osalist asendamist hõbedaga sõltuvalt CZTSSe algkoostisest ning selle mõju element- ja faasikoostisele, morfoloogiale ja monoterakiht-päikesepatarei väljundparameetritele.

## 3 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1 Töökäik

#### 3.1.1 CZTSSe monoterapulbrite valmistamine

Käesoleva lõputöö eesmärgiks oli uurida Ag lisandumist CZTSSe materjali sõltuvalt Cu-sisaldusest. CZTSSe monoterapulbrite saamiseks kasutati sünteeskasvatuse meetodit KI sulandaja vedelfaasis. CZTSSe monoterapulbrite sünteesimiseks kasutati algmaterjalidena järgnevaid prekursoreid koodide ja puhtustega: Cu-012,013 puhtusega 99,999%, Ag-003 puhtusega 99,999%, Sn-011 puhtusega 99,999%, S-001 puhtusega 99,999%, Se-009 puhtusega 99,999% ja ZnSe-001 puhtusega 99,999%. Sulandaja soolana kasutati kaaliumjodiidi. KI sisaldus tulenes massisuhtest CZTSSe/KI = 1 : 1,2. Cu-sisaldust varieeriti 22,8-23,4 aatomprotsenti (at %). Sünteesitud materjalide alkoostised on toodud Tabelis 3.1 ja vastavad keemilised valemid on järgmised:  $Cu_{1,82}Ag_{0,1}Zn_{1,08}Sn_{0,98}S_{2,68}Se_{1,32}$  (CAZTSSe-1),  $Cu_{1,86}Ag_{0,1}Zn_{1,09}Sn_{0,99}S_{2,68}Se_{1,32}$  (CAZTSSe-2) ja  $Cu_{1,89}Ag_{0,1}Zn_{1,08}Sn_{0,99}S_{2,68}Se_{1,32}$  (CAZTSSe-3). Lisaks sünteesiti võrdluseks üks materjal ilma Ag lisandita keemilise valemiga  $Cu_{1,91}Zn_{1,08}Sn_{0,98}S_{2,68}Se_{1,32}$  (CZTSSe).

Tabel 3.1 Sünteesitud CZTSSe materjalide alkoostised

Materjal	Cu, at%	Ag, at%	Zn, at%	Sn, at%	S, at%	Se, at%	(Cu+Ag)/(Zn+Sn)	Ag/Cu+Ag
CZTSSe	24,0	-	13,5	12,3	33,6	16,6	0,93	-
CAZTSSe-1	22,8	1,2	13,5	12,3	33,6	16,6	0,93	0,050
CAZTSSe-2	23,2	1,2	13,5	12,3	33,3	16,4	0,94	0,048
CAZTSSe-3	23,4	1,2	13,5	12,2	33,3	16,4	0,96	0,047

Kõiki pulbreid sünteesiti kokku 20 g. Alkikomponendid kaaluti vastavate kaalutistega, mis on toodud Tabelis 3.2.

Tabel 3.2 Alkikomponentide kaalutised

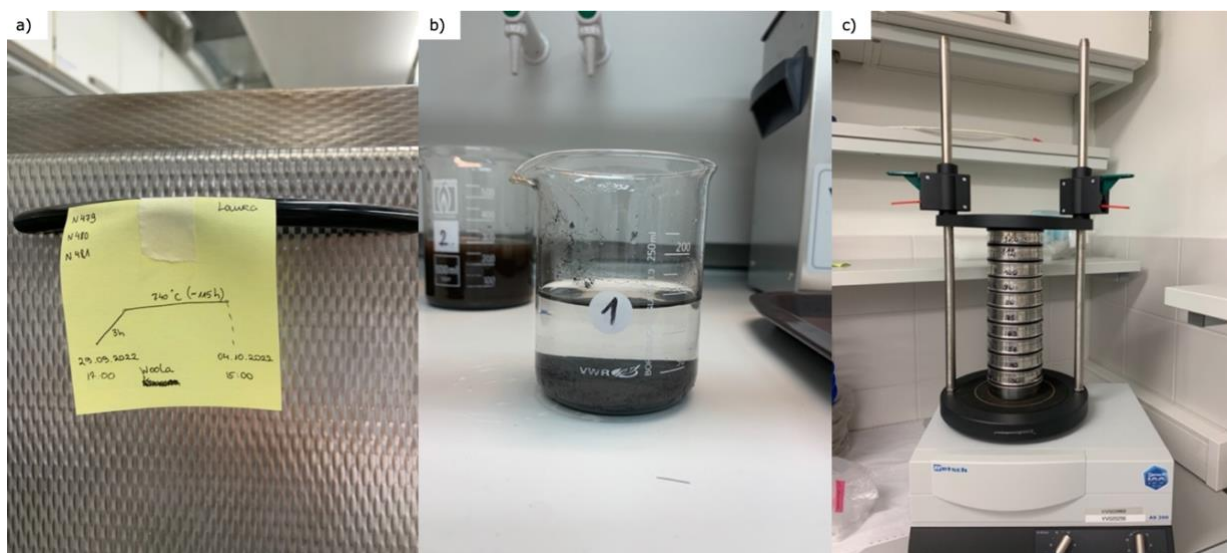
Materjal	$m_{Cu}$ , g	$m_{Ag}$ , g	$m_{ZnSe}$ , g	$m_{Sn}$ , g	$m_S$ , g	$m_{Se}$ , g
CZTSSe	4,876	-	6,248	4,671	3,599	0,760
CAZTSSe-1	4,591	0,412	6,195	4,632	3,569	0,754
CAZTSSe-2	4,766	0,412	6,320	4,725	3,612	0,733
CAZTSSe-3	4,818	0,412	6,286	4,700	3,606	0,745



Kaalutud segud valati kvartsampullidesse koos sulandaja soolaga. Kvartsampullid degaseeriti, suleti ja asetati muhvelahju. Ahi Nabertherm (Woola) kuumutati 3 tunni jooksul 740°C-ni. Ampulle hoiti ahjus 115 tundi (Joonis 3.1 a), mille järel võeti ampullid õhu kätte jahtuma. (Joonis 3.1 a)

Pärast jahtumist pesti pulbrid, et eemaldada pulbri hulgest sulandaja sool. Ampullid lõigati lahti ning nende sisu pesti destilleeritud veega keeduklaasidesse. Destilleeritud vesi valati keeduklaasides olevate pulbrite peale. Pulbril lasti põhja settida ning must vesi kallati ära. Peale igat pesemiskorda asetati keeduklaasid pulbritega ultrahelivanni 30 minutiks, et ultrahelivõnked paakunud kristallid üksteisest lahti lahti lööks ning keeduklaasi külgedelt eemalduksid sinna jäänud pulbri kristallid. Samuti aitavad võnked keeduklaasi raputades sulasoola paremini lahustada. Protsessi korrati kuni pärast pulbri settimist oli destilleeritud vesi taas läbipaistev (Joonis 3.1 b). Pärast pesemist kuivatati pulbrid kuumaõhukapis 50°C juures.

Kuivatatud pulbrid sõeluti firma RETSCH sõelumismasinaga, et eraldada erinevate fraktsioonidega terad. Sõelumisel saadi fraktsioonid vahemikus 36-45, 45-56, 56-63, 63-75, 75-80, 80-90, 90-100, 100-112, 112-125  $\mu\text{m}$ . Pulber asetati kõige pealmise sõela peale ning seejärel asetati sõelade torn vibreerivale alusele (Joonis 3.1 c) 30 minutiks. Kõiki pulbreid kaaluti enne ning pärast sõelumist.

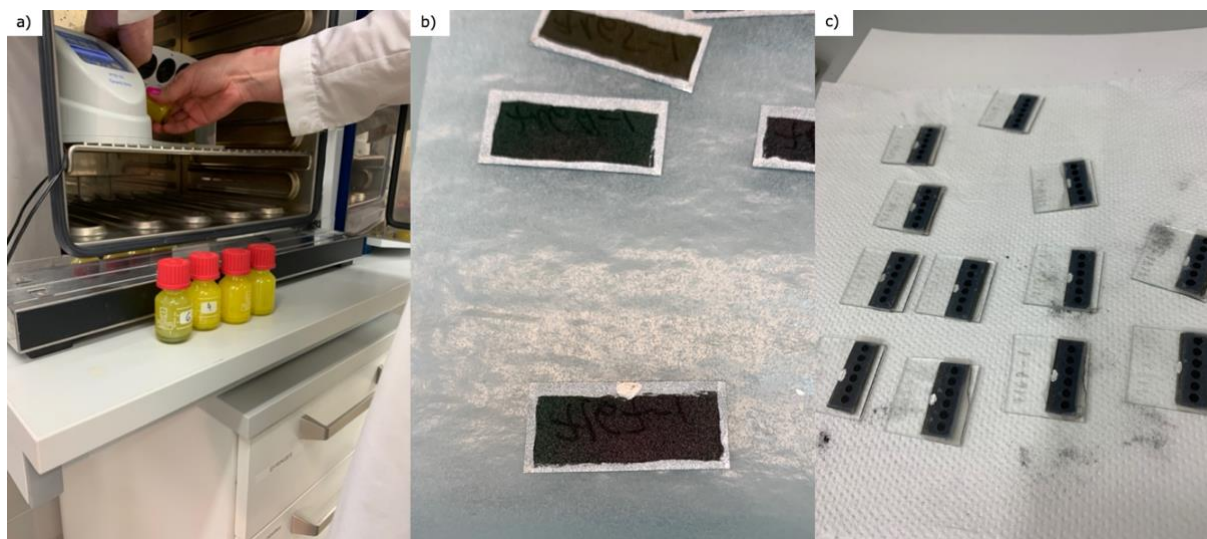


Joonis 3.1 a) Materjalide sünteesi temperatuuriprofiil, b) pestud pulber ja c) sõelade torn vibreerival alusel

### 3.1.2 Monoterapulbrite ettevalmistus absorbermaterjaliks päikesepatareisse

Enne monoteramembraani valmistamist töödeldi pulbreid keemiliselt 1% broom metanoolis lahusega ja 10% kaaliumtsüaniidi (KCN) vesilahusega, et vabaneda võimalikest võõrfaasidest kristallide pinnal. Seejärel kuumutati pulbreid 35 minutit 740°C juures vakumeeritud kvartsampullides ja jahutati aeglaselt koos ahjuga toatemperatuurile.

Töötlemisprotsessile järgnes CdS puhverkihi sadestamine vannsadestusmeetodil. Selleks asetati pulbrid sadestuspurkidesse ning nendele kallati peale CdS sadestuslahus, mis sisaldas 0,01M CdI<sub>2</sub>, 2M NH<sub>4</sub>OH ja 1M TU lahuseid. Purgid asetati kuumaõhukappi 60°C juurde 20 minutiks. Reaktsiooni toimumist oli selgelt näha erkkollase värvi (Joonis 3.2 a) tekkimisest. Pulbrid pesti destilleeritud veega keeduklaasidest välja, kuivatati ja asetati madalatesse kvartsanumatesse. Anumad asetati 10 minutiks 200°C ahju, et parandada CdS kihi omadusi.



Joonis 3.2 a) CdS puhverkihi sadestamine, b) esikontakt monoteramembraanil ja c) töös valmistatud monoterakiht päikesepatareid

Järgmiseks sukeldati puhverkihiga monoterapulbrid poolenisti epoksiidvaigu sisse. Peale vaigu täielikku polümeriseerumist kaeti monoteramembraanid magnetronpihustuse meetodil tsinkoksiidi ja alumiiniumiga legeeritud tsinkoksiidiga, mis moodustasid aknakihi. Aknakiht peab olema läbipaistev, et päikesevalgus pääseks absorbermaterjalini, kuid ka juhtiv, et genereeritud elektronid liikuda saaksid. Lisaks aknakihtile kaeti membraanid Ag-nanovarratsega, mis on vajalikud ZnO pindjuhtivuse parandamiseks. Hõbevardad on terade vahel just kui sillad, mida mööda elektron liikuda

saab. Esikontaktina on kasutatud hõbepastat, mida tõmmati pintsliga igale membraani servale (Joonis 3.2 b).

Järgmise sammuna kleebiti membraanid klaasaluste peale, esikontakt vastu klaasi. Pärast epoksivaigu polümeriseerumist eemaldati aluskile, et formeerida tagumine kontakt. Selleks söövitati membraane kontsentreeritud väävelhappega, mille eesmärgiks oli saada monoterad osaliselt epoksiidvaigust välja. Söövitamine viidi läbi etappidena, et vältida liigset söövitamist. Peale söövitamist poleeriti monoteramembraanid liivapaberiga, et taastada p-tüüpi pind, millele töötlemise käigus defekte tekkida võis. Kõige lõpuks lisati maske kasutades tagumise kontaktina grafiidipasta (Joonis 3.2 c). Peale grafiidipasta kuivamist eemaldati ettevaatlikult tagakontakti lisamiseks fikseeritud kontaktipindalaga šabloonid ehk maskid ning loodi ühendus esikontaktiga kasutades hõbepastat.

## **3.2 Kasutatud analüüsimeetodid**

### **3.2.1 Morfoloogia (SEM)**

Skaneerivat elektronmikroskoopiat (ingl k *Scanning electron microscopy*) kasutades saab hea ülevaate sünteesitud monoterapulbrite kristalli mikrostruktuurist, kujust ja ristlõikest. SEM võimaldab uurida materjali pinda väga suure suurendusega. [31] Uuritava objekti pind visualiseeritakse elektronkiirega skaneerimise teel. Elektronkiire ja proovi pinna interaktsiooni tulemusel hakkavad proovist väljuma signaalid. Proovis neeldunud elektronkiir tuvastatakse detektori abil ning seda kasutatakse kujutise loomiseks. [32] Analüüsiks kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat kõrglahutusega HR-SEM Zeiss Ultra 55 mikroskoopi. Analüüsid teostas dr. Valdek Mikli.

### **3.2.2 Energia-dispersiivne spektroskoopia (EDX)**

Energia-dispersiivne spektroskoopia (ingl k *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) võimaldab analüüsida soovitud proovi elementide koostist. EDX-i tööpõhimõte seisneb tuumaelektronide nõ välja pommitamises. Suure energiaga elektromagnetkiirgus (röntgenkiirgus) lööb aatomist välja tuumaelektronid. Tuumaelektronid on elektronid, mis ei asu aatomi välimises kestas. Nende elektronide eemaldamine jätab augu, mille saab täita kõrgema energiaga elektron. Selle protsessi käigus vabanev energia on perioodilisustabeli iga elemendi kohta ainulaadne, mis võimaldab röntgenkiirega

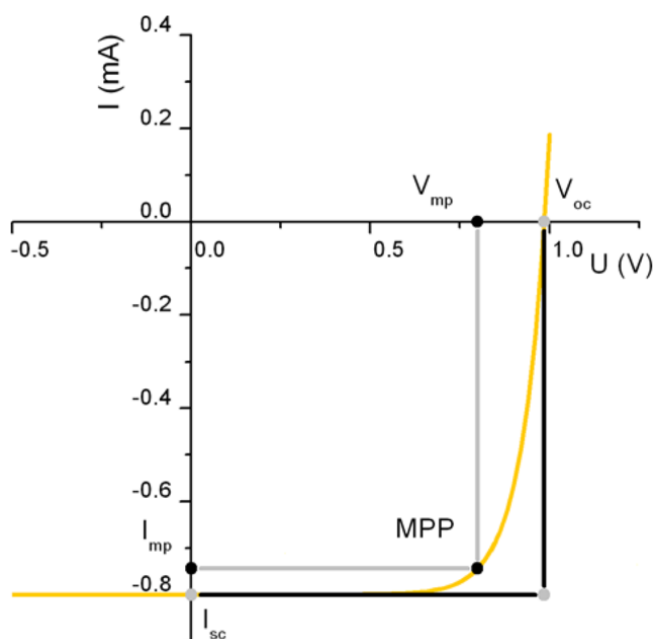
pommitamise meetodit kasutades kindlaks teha millistest elementidest materjal koosneb ja millised on nende kontsentratsioonid. [33]

### 3.2.3 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia (ingl k *Raman spectroscopy*) võimaldab uurida proovide faasikoostist. Laserkiir ergastab proovi, mis põhjustab kristallvõre võnkumise. [34] Raman spektroskoopia puhul kasutatakse hajumisetehnoloogiat ehk proovilt hajunud kiirgus kogutakse ja analüüsitakse. Ramani spektromeeter mõõdab intensiivsust sõltuvalt mitteelastse hajutatud valguse lainepikkusest. [35] Kasutati Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis olevat Horiba's LabRam HR 800 spektromeetrit.

### 3.2.4 Voolu-pinge kõverad

Päikeseelemendi väljundparameetrite analüüsimiseks kasutatakse voolu-pinge ( $I$ - $V$ ) kõveraid. Mõõtmistulemused esitatakse graafiliselt lähtudes seadmele rakendatud pingest ja seda läbivast voolust. See on üks levinumaid meetodeid määramaks, kuidas seade vooluringis toimib. Tekkinud erinevate kujudega  $I$ - $V$  kõverad annavad hea ülevaate elektrilise seadme toimimisest. [36] Päikesepatarei  $I$ - $V$  kõver valgustatud olekus on toodud Joonisel 3.3.



Joonis 3.3 Päikesepatarei  $I$ - $V$  kõver valgustatud olekus (kollane joon) [11]

Avatud vooluahela pinget  $V_{oc}$ , lühisvool  $I_{sc}$ , täituvusaste  $FF$  (*Fill Factor*) ja efektiivsus  $\eta$  on päikesepatarei iseloomustamiseks kõige olulisemad parameetrid. Punkt, kus graafik lõikab pingetelge iseloomustab avatud vooluahela pinget tähistega  $V_{oc}$ . Punkti, kus I-V kõver lõikab voolutugevuse telge, nimetatakse lühisvooluks tähistega  $I_{sc}$ . Antud punktid  $V_{oc}$  ja  $I_{sc}$  näitavad päikesepatarei maksimaalset pinget ja voolutugevust. Mida suuremad on  $V_{oc}$  ja  $I_{sc}$  seda efektiivsem on päikesepatarei. [11]

Päikesepatarei võimsus on võrdne pinget ja voolutugevuse korrutisega. Maksimaalsele võimsusele vastab punkt MPP (*Maximum Power Point*). Sellele punktile vastab pinget  $V_{mp}$  ja voolutugevus  $I_{mp}$ . Mida lähemal on  $V_{mp}$   $V_{oc}$ -le ja  $I_{mp}$   $I_{sc}$ -le, seda suurem on saavutatav võimsus. Tekkivat võimsuse kadu näitavat tegurit nimetatakse täituvusastmeks tähistega  $FF$ . Täituvusastme arvutamise valem (3.1) on järgmine [11]:

$$FF = \frac{V_{mp}I_{mp}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (3.1)$$

Kus  $FF$  – täituvusaste, %,  
 $V_{mp}$  – MPP-le vastav pinget, V,  
 $I_{mp}$  – MPP-le vastav voolutugevus, mA,  
 $V_{oc}$  – avatud vooluahela pinget, V,  
 $I_{sc}$  – lühisvool, mA.

Kõige tähtsamaks parameetrik on efektiivsus tähistega  $\eta$ , mis leitakse valemiga (3.2) [11]:

$$\eta = \frac{V_{mp}I_{mp}}{P_{light}} \quad (3.2)$$

kus:  $\eta$  – efektiivsus, %,  
 $J_{mp}$  – MPP-le vastav voolutihedus, mA/cm<sup>2</sup>,  
 $P_{light}$  – peale langeva valguse võimsus, mW/cm<sup>2</sup>.

$J_{mp}$  leitakse valemi (3.3) abil [11]:

$$J_{mp} = \frac{I_{mp}}{S} \quad (3.3)$$

kus  $S$  on kontakti pindala (cm<sup>2</sup>).

### **3.3 Riski- ja ohutusanalüüs**

Antud lõputöös kasutati mitmeid ohtlike kemikaale, millest kõige ohtlikum oli kontsentreeritud väävelhape. Sattudes nahale või silma tuleb kokkupuute piirkonda koheselt rohke veega loputada. Sattudes riietele söövitab see nendesse augu. Ohutuse tagamiseks tuleb selliste kemikaalidega töötades kasutada kaitsevahendeid nagu kummikindad, kittel ja vajadusel kaitseprille. Kõik katsed ohtlikute kemikaalidega teostatakse tõmbekapis.

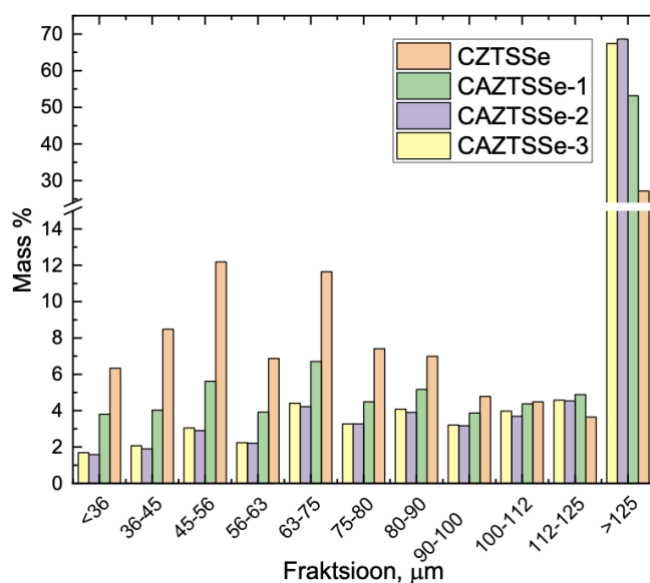
Lisaks ohtlikele kemikaalidele tuli lõigata ja graveerida klaasaluseid, mille tegemisel oli kaitseprillide kandmine kohustuslik, et vältida väikeste klaasikildude silma sattumist. Muhvelahju kasutades pidi kandma kaitsemaski ning kuumakindlaid kindaid, sest muhvelahi kuumutati 740 °C-ni.

Päikeseenergeetika materjalide teaduslabori masinad asuvad kõik ühes ruumis ning töötades tekitavad palju müra. Mürasummutavad kõrvaklapid on vajalikud kui ruumis veedetakse pikem ajaperiood.

## 4 TULEMUSED JA ANALÜÜS

### 4.1 Sõelanalüüs

Pulbrite sõelanalüüs on meetod pulbrite osakeste suuruse jaotuse määramiseks. Sõelanalüüsi käigus sõeluti pulber erinevate ava suurustega sõelte abil. Sõelte kasutamine aitab sorteerida pulbri erinevateks fraktsioonideks vastavalt osakeste suurusele. Fraktsioneerimine on vajalik edasisel membraanide valmistamise protsessil. Joonisel 4.1 on toodud CZTSSe, CAZTSSe-1, CAZTSSe-2 ja CAZTSSe-3 sõelutud fraktsioonide protsentuaalne jagunemine.



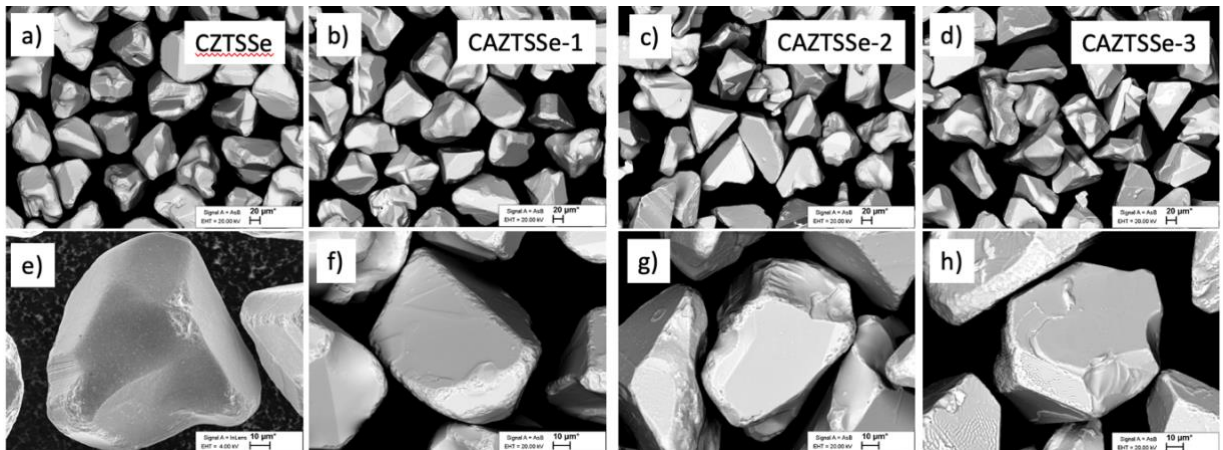
Joonis 4.1 CZTSSe, CAZTSSe-1, CAZTSSe-2 ja CAZTSSe-3 sõelutud fraktsioonide protsentuaalne jagunemine

Joonisel 4.1 on näha, et sõltumata Ag-sisaldusest koosnevad CZTSSe pulbrid üle 30 massi% osakestest suurusega >125  $\mu\text{m}$ . Ag lisamine pigem suurendab >125  $\mu\text{m}$  fraktsiooni osakaalu.

### 4.2 Morfoloogia-SEM

Pulbrite morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi. Joonisel 4.2 (a-d) on kujutatud vastavalt CZTSSe, CAZTSSe-1, CAZTSSe-2 ja CAZTSSe-3 pulbrite kristallid fraktsiooni suurusega 75-80  $\mu\text{m}$ . Teostatud SEM piltide (Joonis 4.2) põhjal võib järelda, et vase koguse vähendamine ning hõbeda lisamine monoterapulbri kristallide kuju ei mõjuta. Küll aga tekkisid mõnede kristallide pindadele krobeline hõbeda-rikas ala.

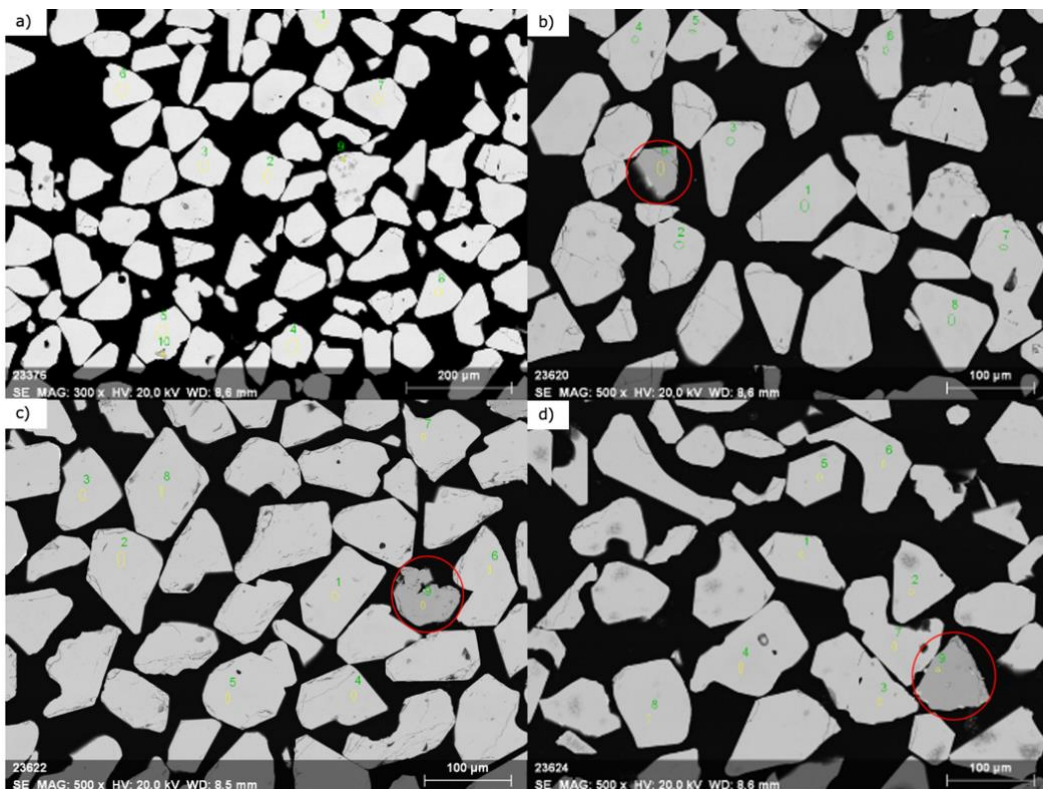




Joonis 4.2 SEM pildid a-d) CZTSSe, CAZTSSe-1, CAZTSSe-2 ja CAZTSSe-3 pulbritest ja e-h) üksikutest monoteradest

### 4.3 Koostise analüüs-EDX

Joonisel 4.3 on SEM pildid pulbrite mikrolihvidest, millelt valiti kaheksa erinevat kristalli (joonisel märgistatud roheliste numbritega) ja määrati elementide kontsentratsioon. Tumedamad kristallid joonisel 4.3 (märgistatud punaste ringjoontega) viitavad vööfaasidele, mille elementkoostise põhjal on tegemist tsinksulfoseleniidiga (ZnSSe).



Joonis 4.3 SEM pildid a-d) vastavalt CZTSSe, CAZTSSe-1, CAZTSSe-2 ja CAZTSSe-3 mikrolihvidest

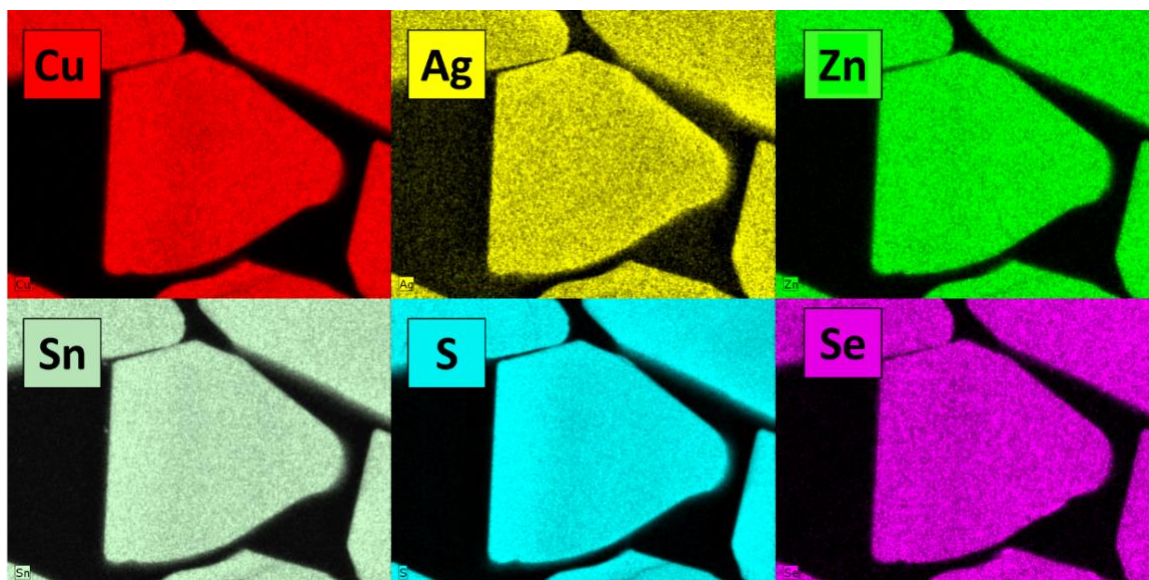


Tabelis 4.1 on toodud pulbrite keskmine elementkoostis ja koostise suhted  $(Cu+Ag)/(Zn+Sn)$  ja  $Ag/(Ag+Cu)$ . Monoterapulbrite keemilised valemid on järgmised:  $Cu_{1,95}Zn_{1,03}Sn_{1,03}S_{2,81}Se_{1,19}$  (CZTSSe),  $Cu_{1,89}Ag_{0,04}Zn_{1,06}Sn_{1,01}S_{2,84}Se_{1,16}$  (CAZTSSe-1),  $Cu_{1,90}Ag_{0,04}Zn_{1,04}Sn_{1,01}S_{2,79}Se_{1,21}$  (CAZTSSe-2) ja  $Cu_{1,91}Ag_{0,05}Zn_{1,03}Sn_{1,02}S_{2,86}Se_{1,14}$  (CAZTSSe-3).

Tabel 4.1 EDX analüüsil määratud pulbrite elementkoostised ja tulemuste põhjal arvatud suhted

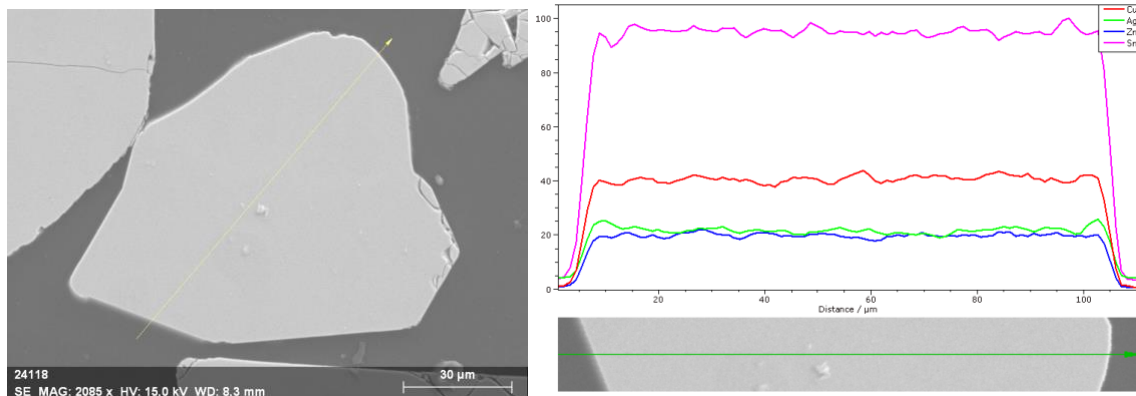
Pulbri nimi	Cu, at%	Ag, at%	Zn, at%	Sn, at%	S, at%	Se, at%	$(Cu+Ag)/(Zn+Sn)$	$Ag/(Cu+Ag)$
CZTSSe	24,3	-	12,9	12,8	35,1	14,9	-	-
CAZTSSe-1	23,7	0,47	13,2	12,7	35,5	14,5	0,93	0,019
CAZTSSe-2	23,8	0,51	13,0	12,7	34,9	15,1	0,95	0,021
CAZTSSe-3	23,9	0,57	12,9	12,7	35,7	14,3	0,96	0,023

Joonisel 4.4 on toodud elementide jaotus CAZTSSe-2 pulbri kristallis EDX analüüsi abil. Elementide jaotuse pildi saamiseks tehti kaardistamisanalüüs, kus EDX-i skaneeriti proovi pinnal, et tuvastada elementide jaotus kogu kristallis. Saadud pildid näitavad erinevate elementide kontsentratsioone või nende paiknemist proovis. Ag jaotuspildilt (Joonis 4.4 kollase värvusega pilt) on näha, et hõbeda kontsentratsioon monoterakristalli pinnal on suurem (intensiivsem kollane värv). Teiste elementide jaotus kristallis oli ühtlane.



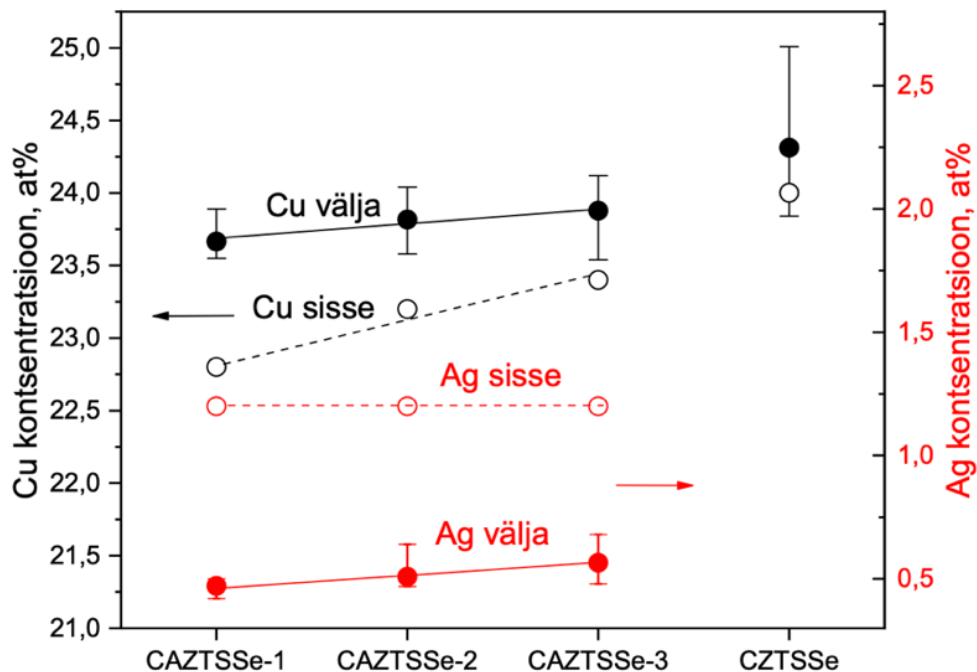
Joonis 4.4 EDX elementkaardistus CAZTSSe-2 pulbri

Joonisel 4.5 on toodud elementide kontsentratsiooni profiil läbi CAZTSSe-2 kristalli. Ag kontsentratsioon (tähistatud helerohelise joonega) kasvab veidi kristalli pinna lähedal.



Joonis 4.5 EDX analüüsil määratud elementide kontsentratsiooni profiil CAZTSSe-2 pulbri kristallis

Tabelite 3.1 ja 4.1 põhjal on koostatud graafikud, et võrrelda elementide kontsentratsioonide erinevusi alkoostise ja sünteesitud CZTSSe monoterapulbrite vahel.



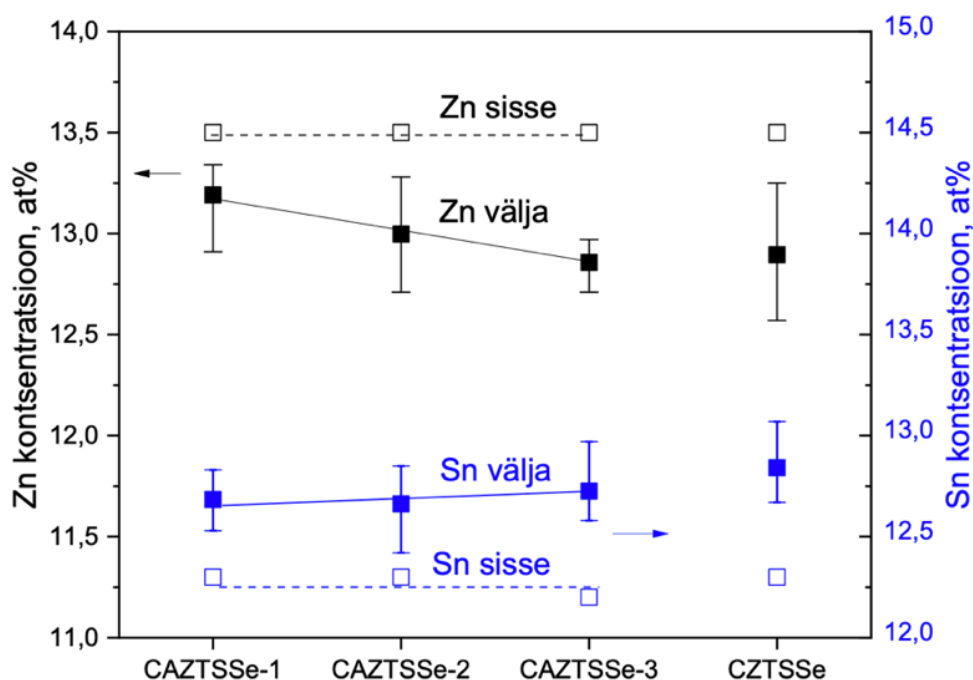
Joonis 4.6 Cu ja Ag kontsentratsioonide erinevused alkoostise ja välja tulnud koostise vahel

Jooniselt 4.6 on näha, et kuigi alkoostises oli hõbeda sisaldus kõikidel pulbritel sama (1,2 at%), siis sünteesitud pulbrites muutus Ag-sisaldus sõltuvalt Cu-sisaldusest. Suurima vase algsisaldusega (23,4 at%) pulbri CAZTSSe-3 hõbeda sisaldus oli ka

suurim välja tulnud koostises (0,57 at%). Kõikide Ag-legeeritud pulbrite puhul täheldati, et Ag-sisaldus oli peaaegu poole väiksem kui sisse viidud.

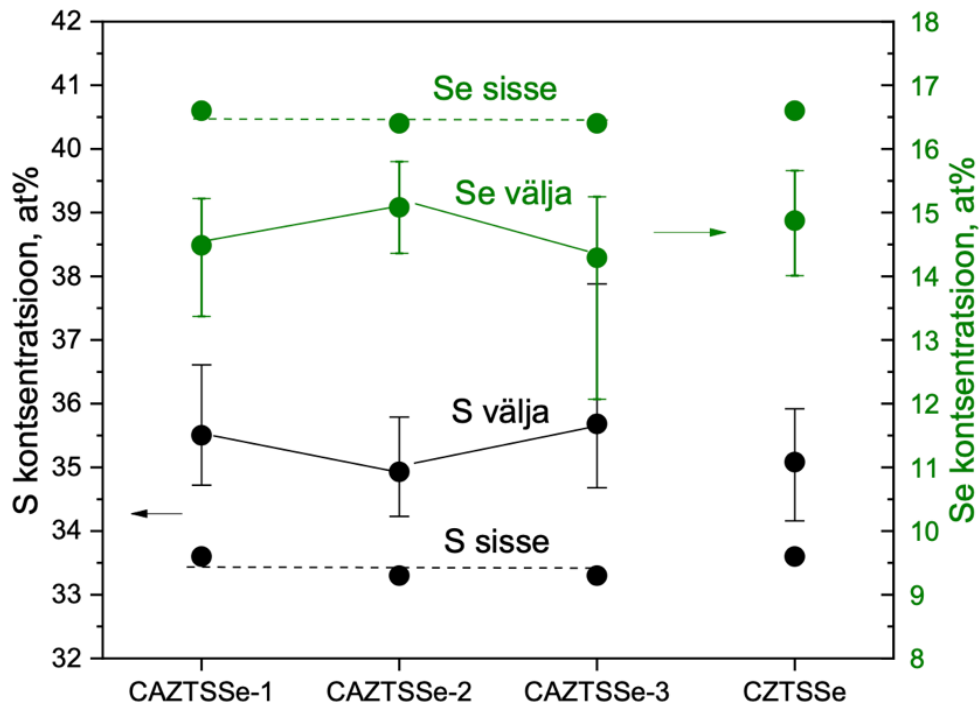
Samuti võib täheldada, et sisse läinud Cu kogused erinesid teineteisest rohkem kui vase kogus sünteesitud pulbrites. Alukoostise vase sisaldused vastavalt pulbritele on CAZTSSe-1 (22,8 at%), CAZTSSe-2 (23,2 at%) ja CAZTSSe-3 (23,4 at%). Alukoostises varieeriti Cu-sisaldust 0,6 at%, kuid sünteesitud pulbrite vase sisaldused erinesid omavahel vaid 0,01 at%, vastavalt CAZTSSe-1 (23,7 at%), CAZTSSe-2 (23,8 at%) ja CAZTSSe-3 (23,9 at%).

Nii tsingi kui tina sisaldus hõbedat sisaldavates monoterapulbrite alukoostises oli konstantne, vastavalt Zn 13,5 at% ja Sn 12,3 at% (Joonis 4.7). Sünteesitud pulbriest sisaldas kõige rohkem tsinki (13,2 at%) vähima Cu sisaldusega (23,7 at%) CAZTSSe-1 pulber ning kõige vähem tsinki (12,9 at%) suurima Cu sisaldusega (23,9 at%) CAZTSSe-3 pulber. Tina sisaldus oli kõikide hõbedat sisaldavate pulbrite puhul sama (12,7 at%).



Joonis 4.7 Zn ja Sn kontsentratsioonide erinevused alukoostise ja välja tulnud koostise vahel

Sarnaselt Zn ja Sn graafikuga (vt. Joonis 4.7) on joonisel 4.8 põhjal võimalik järeldada, et väävlit ja seleeni on iga hõbedat sisaldava pulbri alukoostises võrdses koguses. Kõige enam seleeni (15,1 at%) ja kõige vähem väävlit (34,9 at%) sisaldas keskmise Cu sisaldusega (23,8 at%) CAZTSSe-2 pulber. Pulbrite CAZTSSe-1 ja CAZTSSe-3 seleeni (14,5 ja 14,3 at%) ja väävli sisaldused (35,5 ja 35,7 at%) sarnanesid.



Joonis 4.8 S ja Se kontsentratsioonide erinevused alkoostise ja välja tulnud koostise vahel

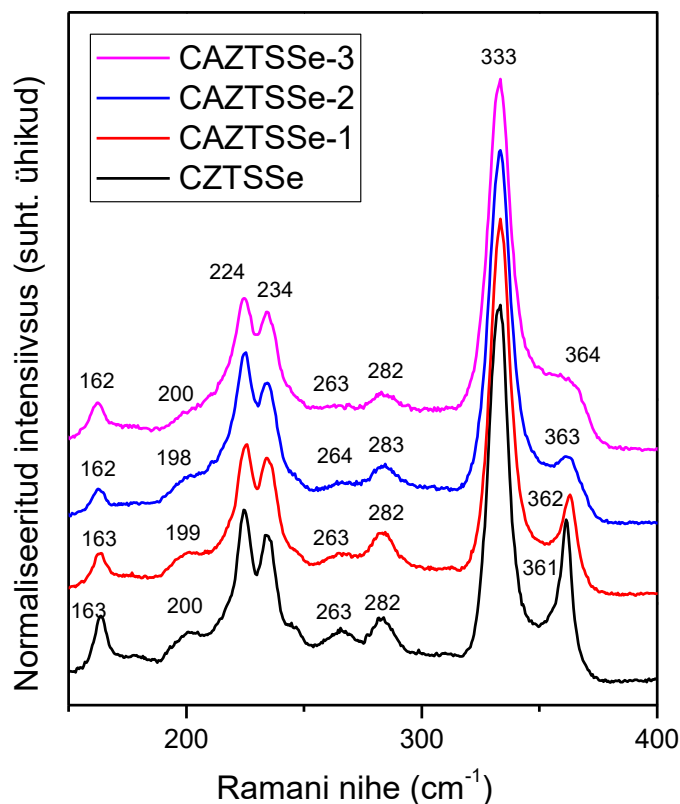
Tulemuste põhjal saab järeldada, et Cu sisalduse suurenedes suurenes ka Ag kontsentratsioon CZTSSe pulbrites, kuid siiski sisaldasid CAZTSSe kristallid ~2 korda vähem hõbedat kui oli sisse pandud. Samuti täheldati, et hõbeda kontsentratsioon oli kristallide pindadel suurem kui nende sees, millest saab järeldada, et Ag difundeerus kristallide pinnale, mitte ei läinud sünteesi käigus ühtlaselt monoterade sisse.

## 4.4 Raman analüüsi tulemused

Raman spektroskoopiat kasutati pulbrite faasikoostise analüüsiks. CZTSSe tahkete lahuste Ramani spekter sisaldab mitmeid erinevaid vibratsioonirežiime, mis on seotud materjali struktuuri ja sidemete vibratsiooniga.

Joonisel 4.9 on toodud kõikide sünteesitud pulbrite Ramani spektrid. CZTSSe tahkete lahuste Ramani spektrites kaks domineerivat piiki kõrgema sagedusega piirkonnas ( $280\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) ja kaks domineerivat piiki madalama sagedusega piirkonnas ( $170\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ ). Kõrgema sagedusega piigid on sarnased CZTS-i piikidega, mis vastavad puhtast S vibratsiooni hõlmavale A-sümmeetriale. Madalama sagedusega piigid on sarnased CZTSe piikidega, mis vastavad puhtast Se vibratsiooni hõlmavale A-sümmeetriale. Seega kõige intensiivsem Ramani piik  $333\text{ cm}^{-1}$  (A1) kuulub väevli ja  $224\text{ cm}^{-1}$  seleeni

vibratsioonile. [37] Teised Ramani piigid 163, 200, 234, 263 ja 282  $\text{cm}^{-1}$  kuuluvad samuti CZTSSe faasile.



Joonis 4.9 CZTSSe, CAZTSSe-1, CAZTSSe-2 ja CAZTSSe-3 pulbrite Ramani spektrid

Ag lisamine CZTSSe tahke lahuse koostisesse võib mõjutada nende Ramani spektreid. Näiteks on uuritud Ag-ga modifitseeritud CZTSSe proovide Ramani spektreid ja täheldatud, et Ag lisamine võib muuta nii piikide intensiivsust kui ka asukohta. [13] Ramani hajumise piikide nihked madalama lainearvu poolele võisid Ag sisalduse suurendamisel CAZTS-is olla tingitud kristallvõre parameetrite suurenemisest  $\text{Cu}^+$  asendamisel raskema ja suurema  $\text{Ag}^+$ -ga.

Käesolevas töös sünteesitud monoterapulbrites oli Ag sisaldus ~0,5 at% CZTSSe ehk 2% Cu asendati hõbedaga. Seega jäi hõbeda lisamine legerimise tasemele ja ei moodustunud uut tahket lahust.

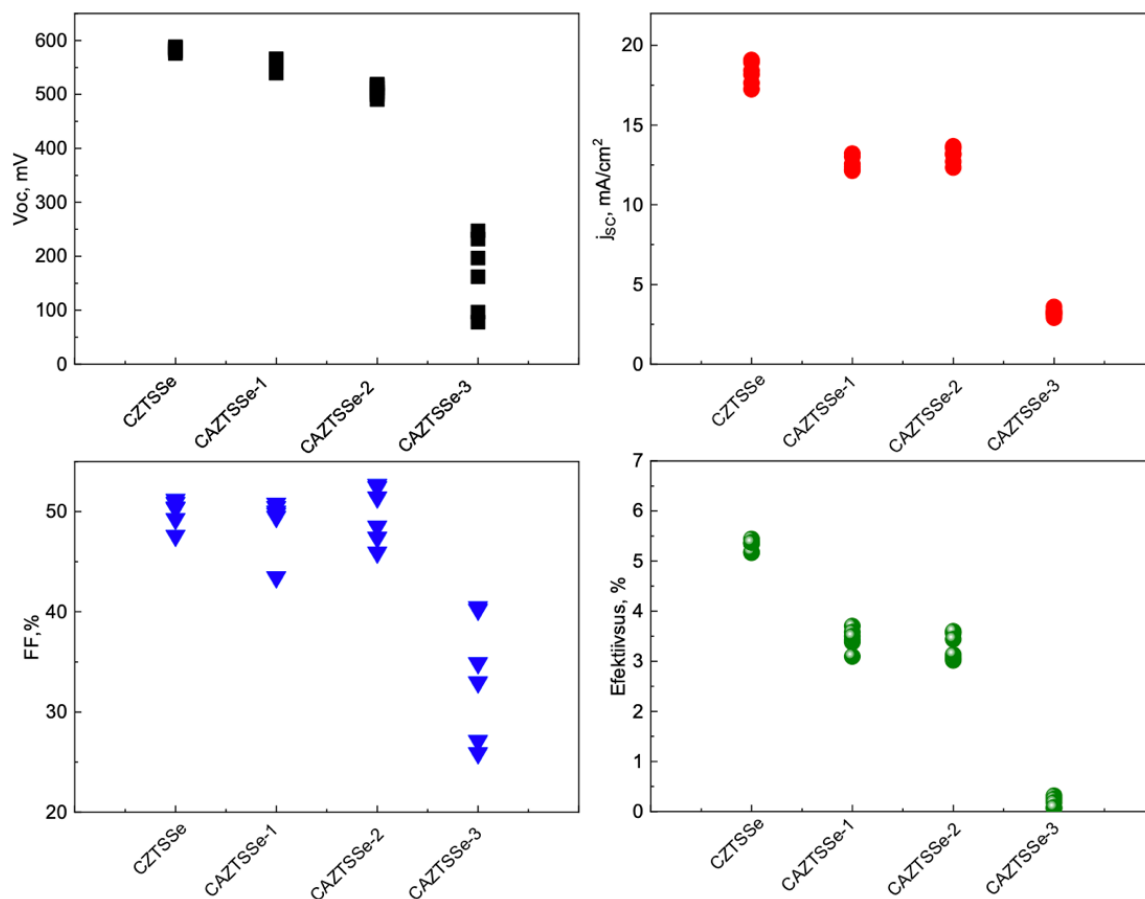
## 4.5 Päikeselemendi väljundparameetrid

Käesolevas töös sünteesitud monoterapulbreid kasutati ka absorbermaterjalidena monoterakiht-päikesepatareis. Päikesepatareidel mõõdeti  $I$ - $V$  karakteristikud ning leiti

peamised väljundparameetrid, et näha kuidas Cu-kontsentratsiooni muutmine ja konstantse kontsentratsiooniga Ag-lisamine mõjutavad päikesepatarei omadusi. Tabelis 4.2 on toodud legeerimata ja Ag-legeeritud CZTSSe päikesepatareide parimad väljundparameetrid.

Tabel 4.2 Monoterakiht-päikesepatarei väljundparameetrid

Objekti nimi	$V_{oc}$ , mV	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	FF, %	$\eta$ , %
CZTSSe	580	18,4	50,9	5,4
CAZTSSe-1	563	13,0	50,5	3,7
CAZTSSe-2	519	13,1	52,7	3,6
CAZTSSe-3	247	3,2	40,2	0,3



Joonis 4.10 Legeerimata ja Ag-legeeritud CZTSSe baasil valmistatud monoterakiht-päikesepatareide väljundparameetrid

Tulemuste põhjal (Tabel 4.2) on näha, et kõige efektiivsem (5,4%) päikesepatarei valmistati CZTSSe monoterapulbri baasil, mis ei sisaldanud hõbedat. Antud päikesepatarei avatud ahela pinge oli 580 mV, lühisvoolu tihedus 18,4 mA/cm<sup>2</sup> ja FF 50,9 %. Ag-legeeritud päikesepatareide baasil valmistatud päikesepatareide  $V_{oc}$

väheneb 563 mV kuni 297 mV Cu-sisalduse kasvades. Suurimat mõju  $FF$  väärtusele oli märgata päikesepatareil, millel oli Cu-sisaldus absorbermaterjalis kõige suurem.  $FF$  väheneb 52,7 % kuni 40,2 %-ni (Joonis 4.10).

Kokkuvõtteks võib öelda, et Cu sisalduse muutmine ja Ag-lisamine ei vähendanud avatud vooluahela defitsiiti CZTSSe monoterakiht-päikesepatareides ja seega ei parandanud efektiivsust.

## KOKKUVÕTE

Antud bakalaureuse lõputöö eesmärgiks oli Tallinna Tehnikaülikooli Päikeseenergeetika materjalide teaduslaboris sünteesida hõbedaga legeeritud erineva Cu-sisaldusega CZTSSe monoterapulbrid ja uurida Ag ja Cu kontsentratsiooni mõju CZTSSe monoterapulbri element- ja faasikoostisele, morfoloogiale ning nende pulbrite baasil valmistatud päikeseplatari väljundparameetritele.

Skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM) abil teostatud morfoloogia uuringute tulemusel leiti, et Ag lisamine erineva Cu-sisaldusega CZTSSe monoterapulbri kristallide kujule erilist mõju ei avalda. Küll aga leiti, et suurima Cu sisaldusega pulbri kristallide pindadele tekkisid krobelised hõbedarikkad alad. Need hõbedarikkad alad võivad olla tingitud Ag eelistatud segregatsioonist või aglomeratsioonist kristallipindadel, mis tõenäoliselt on mõjutatud Ag ja Cu vahelisest vastasmõjust. Nende hõbedarikkaste alade moodustumise täpsed mehhanismid nõuavad täiendavat uurimist ja analüüsi.

Sünteesitud pulbrite elementkoostist määrati energia-dispersiivse röntgenanalüüsi (EDX) meetodil. Tulemused näitasid, et Cu sisalduse suurenemisega kasvas ka Ag sisaldus CZTSSe pulbrites. EDX koostise analüüsist selgus, et hõbeda kontsentratsioon kristallide pinnal oli suurem kui kristallide sees. Kõik sünteesitud CAZTSSe pulbrid sisaldasid ~2 korda vähem hõbedat kui oli sisse pandud. Sellest võib järeldada, et enamuse hõbedat segregeerus pigem kristallide pinnale, mitte ei läinud sünteesiprotsessi käigus ühtlaselt monoterade sisse.

Sünteesitud pulbrite faasikoostise määramiseks kasutati Raman spektroskoopiat. Analüüsi tulemuste põhjal leiti, et kõik CAZTSSe pulbrid koosnesid peamiselt kesteriitsest faasist. Hõbeda lisamine ei muutunud CAZTSSe pulbrite Ramani spektreid. Hõbeda sisaldus CAZTSSe pulbrites oli 0,5 at%, mis tähendab, et hõbeda lisamine jäi legeerimise tasemele ning ei moodustunud uut tahket lahust.

Ag-legeeritud CZTSSe monoterapulbreid kasutati ka absorbermaterjalidena monoterakiht- päikeseplatari väljundparameetrite tulemused näitasid, et parima kasuteguriga päikeseplatari 5,4% oli valmistatud legeerimata CZTSSe pulbri. Ag-lisamine erineva Cu-sisaldusega CZTSSe absorbermaterjalile ei parandanud päikeseplatari efektiivsust.



## SUMMARY

The aim of this bachelor's thesis was to synthesize Ag-doped CZTSSe monograin powders with different Cu concentrations at Tallinn University of Technology and to study the effect of Ag and Cu concentration on the morphology, element and phase composition of the monograin powders, as well as on the parameters of the monograin layer solar cell.

On the basis of the morphology studies conducted by scanning electron microscopy (SEM), it was determined that the addition of Ag does not have a significant effect on the crystal shape of CZTSSe monograin powder with different Cu content. This suggests that the overall morphology of the crystal remains relatively unaffected by the presence of Ag. However, it is noteworthy that rough silver-rich areas were observed on the crystal surfaces of the powder with the highest Cu content. These rough silver-rich areas could be attributed to the preferential segregation or agglomeration of Ag on the crystal surfaces, likely influenced by the interaction between Ag and Cu. The exact mechanisms behind the formation of these silver-rich areas would require further investigation and analysis.

The elemental composition of the synthesized powders was determined by the energy-dispersive X-ray analysis (EDX) method. The results showed that with increasing Cu content, the Ag content in CZTSSe powders also increased. EDX composition analysis revealed that the concentration of silver on the surface of the crystals was higher than inside the crystals. All synthesized CAZTSS powders contained about 2 times less silver than was added. From this, it can be concluded that most of the silver segregated on the surface of the crystals rather than going evenly into the monograins during the synthesis process.

Raman spectroscopy was used to determine the phase composition of the synthesized powders. Based on the analysis, it was found that all CAZTSSe powders mainly consisted of the single phase. The addition of silver into the monograin powders did not change the Raman spectra of CAZTSSe. The Ag content in the CAZTSSe powders was 0,5 at%, which means that the addition of silver remained at the level of doping and no new solid solution was formed.

Ag-doped CZTSSe monograin powders were also used as absorber materials in monograin layer solar cells. The results of the solar cell output parameters showed that the solar cell with the best efficiency of 5.4% was made of undoped CZTSSe powder.

Addition of Ag to the CZTSSe absorber material with different Cu content did not improve the efficiency of the solar cell.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] V. Bharam. "Advantages and challenges of silicon in the photovoltaic cells," mai 2012. [Online] [https://commons.trincoll.edu/wp-content/blogs.dir/438/files/2013/03/Final-Paper-Vishal-Bharam-\\_Silicon-in-Photovoltaic-Cell.pdf](https://commons.trincoll.edu/wp-content/blogs.dir/438/files/2013/03/Final-Paper-Vishal-Bharam-_Silicon-in-Photovoltaic-Cell.pdf) (06.03.2023)
- [2] Solar Energy Technologies Office, "Solar Photovoltaics Cell Basics." [WWW] <https://www.energy.gov/eere/solar/solar-photovoltaic-cell-basics> (06.03.2023)
- [3] M. Aghaei. "A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin-Film CdTe Solar Cells," mai 2012.
- [4] S. Kar, J. K. Roy, D. Leszczynska, and J. Leszczynski. "Power Conversion Efficiency of Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Explicit to Cobalt Electrolyte: Understanding the Structural Attributes Using a Direct QSPR Approach," *Computation*, vol. 5, no. 1, 2017. [Online] doi: 10.3390/computation5010002.
- [5] KKT, "TalTechi materjaliteadlased loovad uue põlvkonna päikesepaneele," *Keskkonnatehnika*, detsember 02, 2020. [WWW] <https://keskkonnatehnika.ee/taltech-materjaliteadlased-loovad-uee-polvkonna-paikesepaneele/> (15.04.2023)
- [6] M. Grossberg. "Milleks meile uued päikesepaneelitehnoloogiad?," *Sirp*, september 18, 2020. [WWW] <https://www.sirp.ee/s1-artiklid/c21-teadus/milleks-meile-ued-paikesepaneelitehnoloogiad/> (15.04.2023)
- [7] M. Sahu, V. R. M. R. Reddy, C. Park, and P. Sharma, "Review article on the lattice defect and interface loss mechanisms in kesterite materials and their impact on solar cell performance," *Solar Energy*, vol. 230, lk 13–58, detsember 2021. [Online] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X21008616> (21.04.2023)
- [8] X. Zhao *et al.* "Insights into the Efficiency Improvement for CZTSSe Solar Cells with over 12% Efficiency via Ga Incorporation," *Adv Funct Mater*, vol. n/a, no. n/a, p. 2301377. [Online] doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202301377>.

- [9] J. Zhou *et al.* "Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency," *Nat Energy*, vol. 8, no. 5, lk 526–535, 2023. [Online] doi: 10.1038/s41560-023-01251-6.
- [10] J. Kim and B. Shin. "Strategies to reduce the open-circuit voltage deficit in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  thin film solar cells," *Electronic Materials Letters*, vol. 13, no. 5, lk 373–392, 2017. [Online] doi: 10.1007/s13391-017-7118-1.
- [11] Materjali-ja keskkonnatehnoloogia instituut, "Päikesepatarei volt-amper karakteristiku mõõtmine - Praktikumi juhend." Tallinna Tehnikaülikool, 2019. [Online] [http://staff.ttu.ee/~juri.krustok/Course/PDF/IV\\_juhend.pdf](http://staff.ttu.ee/~juri.krustok/Course/PDF/IV_juhend.pdf) (28.04.2023)
- [12] "How a Photovoltaic Cell Works." The NEED project, lk 43, 2011. [Online] [http://solardat.uoregon.edu/download/Lessons/Appendix\\_E\\_HowSolarCellsWork.pdf](http://solardat.uoregon.edu/download/Lessons/Appendix_E_HowSolarCellsWork.pdf) (28.04.2023)
- [13] K. Timmo *et al.* "The effect of Ag alloying of  $\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Cd})\text{SnS}_4$  on the monograin powder properties and solar cell performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 42, lk 24281–24291, 2019. [Online] doi: 10.1039/C9TA07768E.
- [14] S. Schorr, M. Tovar, A. Weber, H. Krauth, V. Honkimäki, and H.-W. Schock. "Kesterite – an alternative absorber material for thin-film solar cells," *Acta Crystallogr A*, vol. 64, lk C59–C60, mai 2008. [Online] doi: 10.1107/S0108767308098103.
- [15] S. Engberg *et al.* "Silver-substituted  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells from aprotic molecular inks," *Ceram Int*, vol. 48, no. 15, lk 21483–21491, 2022. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.116>.
- [16] "What Are CIGS Thin-Film Solar Panels? When to Use Them?," *Solar Magazine*, märts 06, 2022. [WWW] <https://solarmagazine.com/solar-panels/cigs-thin-film-solar-panels/> (02.05.2023)
- [17] A. Benmir, M. S. Aida. "Simulation of a thin film solar cell based on copper zinc tin sulfo-selenide  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ ," *Superlattices Microstruct*, vol. 91, lk 70–77, 2016. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.027>.

- [18] S. Schorr. "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6, lk 1482–1488, 2011. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.002>.
- [19] M. Minbashi, A. Ghobadi, E. Yazdani, A. A. Kordbacheh, and A. Hajjiah. "Efficiency enhancement of CZTSSe solar cells via screening the absorber layer by examining of different possible defects," detsember 2020.
- [20] K. Jeganath, S. D. George, M. S. Murari, and Y. Raviprakash. "Effect of sulfurization temperature on Cu-Zn disorder for non-stoichiometric spray pyrolyzed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *Mater Lett*, vol. 300, lk 130168, 2021. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130168>.
- [21] J. K. Larsen, J. J. S. Scragg, N. Ross, and C. Platzer-Björkman. "Band Tails and Cu-Zn Disorder in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 8, lk 7520–7526, august 2020. [Online] doi: [10.1021/acsaem.0c00926](https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00926).
- [22] P. Fan *et al.* "Enhancing Ag-alloyed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell performance by interfacial modification via In and Al," *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 44, lk 25196–25207, 2021. [Online] doi: [10.1039/D1TA07928J](https://doi.org/10.1039/D1TA07928J).
- [23] Y. Jiang *et al.* "Structure, optical and electrical properties of (Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> alloy thin films for photovoltaic application," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 81, lk 54–59, 2018. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.014>.
- [24] S. Oueslati *et al.* "Study of (Ag<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> monograins synthesized by molten salt method for solar cell applications," *Solar Energy*, vol. 198, lk 586–595, 2020. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.002>.
- [25] A. Guchhait *et al.* "Enhancement of Open-Circuit Voltage of Solution-Processed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells with 7.2% Efficiency by Incorporation of Silver," *ACS Energy Lett*, vol. 1, no. 6, lk 1256–1261, detsember 2016. [Online] doi: [10.1021/acseenergylett.6b00509](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00509).
- [26] A. J. Adeola. "Monoterapulbrilise Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> sünteeskasvatuse võrdlus erinevates sulades soolades," Master's thesis , Tallinna Tehnikaülikool, 2015.

- [Online] <https://digikogu.taltech.ee/et/item/c261ba33-4499-4fe5-90ba-668cc01530a2> (20.05.2023)
- [27] National Center for Biotechnology Information, "Potassium Iodide KI," *PubChem*. [WWW] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-iodide> (20.05.2023)
- [28] E. Mellikov *et al.* "Growth of CZTS-Based Monograins and Their Application to Membrane Solar Cells," 2015, lk 289–309. [Online] doi: 10.1002/9781118437865.ch13.
- [29] K. Timmo. "Kaaliunjodiidsulandaja keskkonnas kasvatatud monoterapulbrite CuInSe<sub>2</sub> ja Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> omaduste kujundamine," Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn, 2011. [Online] <https://digikogu.taltech.ee/et/item/c1409977-56e5-4ef2-8ed5-5f529683b45e> (21.05.2023)
- [30] G. C. Nkwusi. "Formation and Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Monograin Powder in Molten CdI<sub>2</sub>," Tallinna Tehnikaülikool, 2017. [Online] <https://digikogu.taltech.ee/et/item/233e052c-271b-4ef5-b116-c510d817f6ce> (21.05.2023)
- [31] K. D. Vernon-Parry. "Scanning electron microscopy: an introduction," *III-Vs Review*, vol. 13, no. 4, lk 40–44, 2000. [Online] doi: [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [32] E. Nagle. "Scanning electron microscopy (SEM)," *LibreTexts*, 2019. [WWW] [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Electron\\_and\\_Probe\\_Microscopy/Scanning\\_electron\\_microscopy\\_\(SEM\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Electron_and_Probe_Microscopy/Scanning_electron_microscopy_(SEM)) (23.05.2023)
- [33] B. Gaston, C. Protter. "Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)," *LibreTexts*, 2019. [WWW] [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin\\_and\\_Marshall\\_College/Introduction\\_to\\_Materials\\_Characterization\\_\\_CHM\\_412\\_Collaborative\\_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive\\_X-ray\\_Spectroscopy\\_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)) (23.05.2023)

- [34] J. Krustok. "Raman spektroskoopia." veebruar 03, 2020. [Online] <http://deepzone3.ttu.ee/~juri.krustok/Uurimismeetodid/Raman%20spektroskoopia.ppt.pdf> (23.05.2023)
- [35] "Raman spectroscopy." [WWW] <https://sisu.ut.ee/heritage-analysis/book/export/html/19022> (23.05.2023)
- [36] "I-V Curves: A Guide to Measurement." [WWW] <https://www.ossila.com/en-eu/pages/iv-curves-measurement> (24.05.2023)
- [37] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altosaar, T. Raadik. "Photoluminescence and Raman study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SexS}_{1-x})_4$  monograins for photovoltaic applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, lk 7403–7406, 2011. [Online] doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.099>.