

Vilniaus universitetas  
Fizikos fakultetas  
Puslaidininkų fizikos katedra

Jaroslav Sokolov  
CZTS gamyba ir elektrinių savybių tyrimas.

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas  
Fizikos  
studijų programa

Studentas  
Darbo vadovas  
Recenzentas  
Katedros vedėjas

Jaroslav Sokolov  
dr. Algirdas Mekys  
habil. dr. Eugenijus Gaubas  
prof. habil dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

## Turiny

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Įvadas.....                                                       | 3  |
| 1.Literatūros apžvalga .....                                      | 4  |
| 1.1.Palyginimas su kitomis sugeriančiomis medžiagomis .....       | 4  |
| 1.2.Pagrindiniai pluonasluoksnių kesteritų sintezės metodai ..... | 4  |
| 1.3.Kesteritų struktūra .....                                     | 5  |
| 2.Eksperimento metodika .....                                     | 6  |
| 2.1.Alavo sulfido gamyba.....                                     | 7  |
| 2.2. Rentgeno spindulių difrakcija.....                           | 7  |
| 2.3.Bandinių paruošimas .....                                     | 9  |
| 2.4.Sluoksnių garinimas .....                                     | 10 |
| 2.5.VACh charakteristikų matavimas.....                           | 12 |
| 2.6. Holo efekto,laidumo ir magnetovaržos matavimai .....         | 14 |
| 3. Rezultatų aptarimas .....                                      | 19 |
| Išvados ir pagrindiniai rezultatai .....                          | 23 |
| Literatūra .....                                                  | 24 |
| Sutrumpinimai .....                                               | 25 |
| Santrauka .....                                                   | 25 |
| Summary.....                                                      | 25 |
| Padėkos.....                                                      | 25 |

## Išvadas

Antroje XX amžiaus pusėje iškastinio kuro trūkumas privertė viso pasaulio mokslininkus ieškoti naujų, perspektyvių ir atsinaujinančių energijos išteklių. Saulė yra vienas iš tokių išteklių. Todėl paskutiniaisiais dešimtmečiais didelis dėmesys yra skiriamas saulės elementų gaminimui.

Šiais laikais yra daug skirtingų saulės baterijų. Jas galima suskirstyti į organines ir neorganines. Neorganinės saulės baterijos turi didesnę naudingumo koeficientą. Viena iš perspektyviausių ir aktyviai besivystančių medžiagų, kurios pagrindu yra gaminamos saulės baterijos, yra CZTS. Yra žinoma, kad CZTS yra tiesiatarpis puslaidininkis, turi optimalų draustinės juostos plotį 1,0-1,5 eV ir aukštą sugerties koeficientą ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [1]. Be to, jis yra sudarytas iš plačiai paplitusių ir netoksiškų elementų (Cu, Zn, Sn, S).

Eileje pasaulio laboratorijų mokslininkai gamina CZTS sluoksnius, tiria jų elektrofizines ir optines savybes. Didžiausias energijos konversijos efektyvumas, kurį pavyko pasiekti CZTS medžiagoje yra 12,6 %, bet tai yra žymiai mažiau už teorinę ribą 32%. Tikėtina, kad to priežastys gali būti susijusios su problemomis vienfazių bandinių sintezėje, arba su legiravimo procesais.

Šiame darbe buvo pasirinktas terminio garinimo vakuume metodas, kai visi prekursoriai sumaišomi ir garinami kartu, o po to gautas badinys kaitinamas sieros atmosferoje. Šis metodas buvo pasirinktas, nes yra gana paprastas, prekursoriai yra nekenksmingi ir lengvai prieinami. Todėl **darbo tikslas buvo pagaminti CZTS junginį ir ištirti, kaip legiravimas Na įtakoja jo elektrines savybes.**

# 1.Literatūros apžvalga

## 1.1.Palyginimas su kitomis sugeriančiomis medžiagomis

Iki šiol plačiausiai gaminamos saulės baterijos silicio pagrindu. Bet jos turi keletą trūkumų. Vienas iš jų yra santykinai didelis silicio sluoksnio storis(apie 200  $\mu\text{m}$ ). Be to, tokios baterijos yra jau beveik pasiekusios savo ribines galimybes. Kad toliau gerėtų jų efektyvumas, reikalingas brangus didelio grynumo silicis.

Viena iš alternatyvų siliciniams fotoelementams-saulės baterijos, pagamintos GaAs pagrindu. GaAs yra efektyvesnis už silicį (jo naudingumo koeficientas gali siekti 44%)[2], bet yra žymiai brangesnis už jį. Be to, galis yra gana retas metalas. Todėl tokios baterijos naudojamos rečiau, nei silicinės, nors ir yra efektyvesnės.

Išskirtinę vietą saulės baterijų gamyboje užima plonasluoksniai saulės elementai (pagaminti CdTe, CIGS, ar CZTS pagrindu). CdTe pagrindu pagamintos saulės baterijos užima antrą vietą pasaulyje pagal gaminamų baterijų kiekį. Gaminimo technologija nėra brangi, naudingumo koeficientas siekia 12%, bet įeinantis į junginį kadmis yra toksiškas elementas, o telūras yra santykinai retas elementas. Kitų prietaisų pagamintų CIGS pagrindu našumas jau viršija 12%, tačiau į jų sluoksnių sudėtį įeina brangus elementas galis ir retas indis.

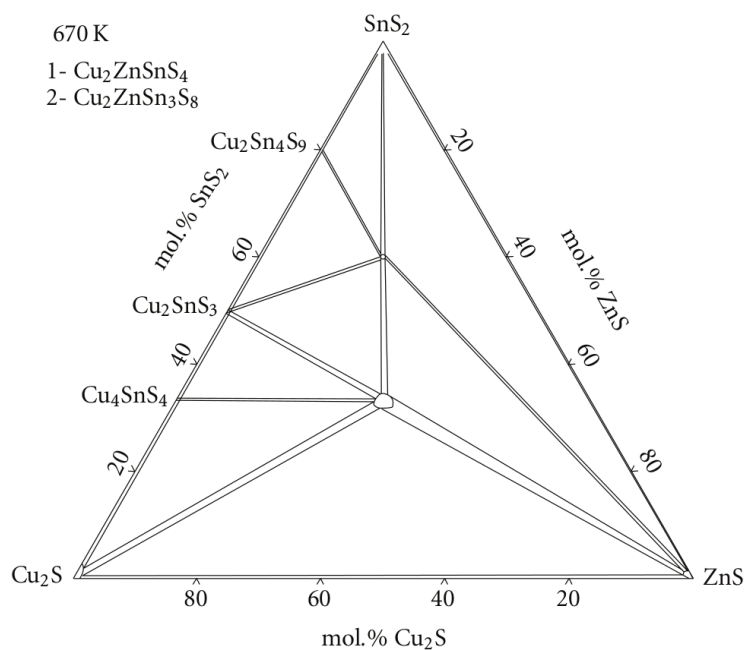
CZTS junginiai gali tapti alternatyva CIGS junginiams. Šis junginys turi optimalų draustinės juostos plotį ir aukštą sugerties koeficientą, kas lemia pilną šviesos sugertį sluoksnio storiui esant apie 3 mikrometrus. Taipogi, elementai, įeinantys į CZTS sudėtį, yra paplitę gamtoje ir netoksiški. CZTS yra skylinio laidumo tipo, krūvininkų dreifinis judris yra  $10,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  eilės, Holo judris lygus  $5-6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , krūvininkų koncentracija yra  $10^{18}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [3]. Tačiau CZTS pagrindu pagamintų baterijų našumas neviršija 11,1 %, kas yra mažiau teorinės vertės. To priežastys dar nėra pakankamai ištyrinėtos.

Pagrindinė problema, su kuria susiduria mokslininkai gamindami CZTS, yra pakankamai sudėtinga grynos medžiagos gamyba. Retai pavyksta gauti kesteritą be priemaišų. CZTS fazinė diagrama pavaizduota 1 pav.

## 1.2.Pagrindiniai pluonasluoksnių kesteritų sintezės metodai

Nepaisant to, kad yra daugybė skirtingų plonų kesteritų sluoksnių sintezės metodų, plačiausiai naudojami vakuuminiai ir skystųjų fazių metodai.

Vakuuminiai sintezės metodai yra dažniausiai taikomi, nes jie leidžia gauti sluoksnius griežtai nurodytos sudėties; be to galima naudoti skirtingus prekursorių nusodinimo režimus, kas leidžia



1 pav. CZTS fazinė diagrama. Vidurinis apvalus plotelis indikuoja gryną  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . [4]

įvertinti prekursorių nusodinimo sekos poveikį į optines ir elektrofizines sluoksnių savybes, taip pat į saulės elementų charakteristikas.

Vakuuminiai metodai gali būti skirstomi į dvi pagrindines rūšis-terminis elementų garinimas ir magnetroninis dulkinimas. Daugelyje darbų[5] naudojamas pavienių metalų garinimas; varis,cinkas ir alavas garinami paeiliui arba kartu, po to gauti bandiniai kaitinami aktyvioje sieros arba seleno atmosferoje esant 500-550 °C temperatūrai, tam kad susidarytų galutinė CZTS struktūra. Nors toks sintezės metodas leidžia įvertinti garinamų komponentų sekos ar pagrindo temperatūros poveikį, tačiau proceso metu įmanomas kai kurių elementų praradimas (pvz.  $\text{ZnS}, \text{SnS}$ ), kas daro įtaką galutinei sluoksnių cheminei sudėčiai.

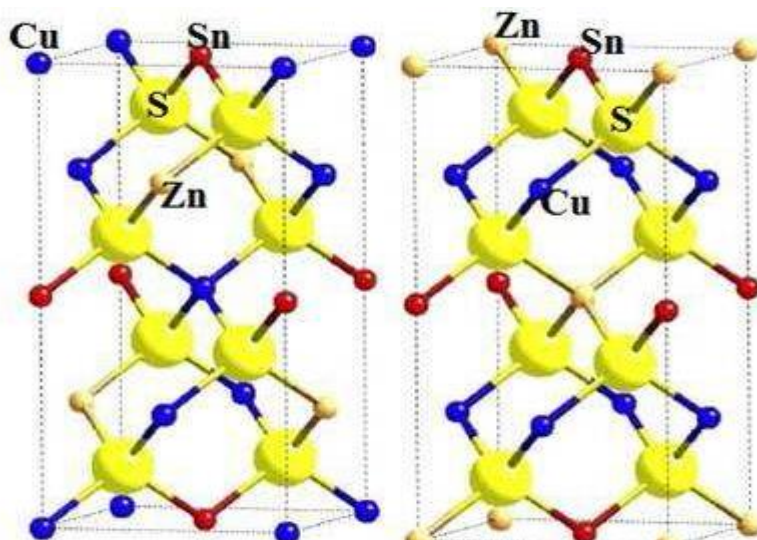
Palyginus su vakuuminiais metodais patraukliausiai atrodo skystųjų fazių metodai. Jiems būdinga maža gamybos kaina, temperatūros artimos kambario temperatūrai, skirtingų formų dideli padengimo plotai. Vienas iš tokių būdų yra cheminio nusodinimo būdas[6]. Šis metodas leidžia koloidinių nanodalelių ir kesteritų nanokristalinių sluoksnių susidarymo mechanizmą elementams nusėdant ant padėklo, ir taip pat formuoti norimą sluoksnį cheminės reakcijos tarp nusėdusių elementų metu papildomai kaitinant bandinius aktyvioje sieros arba seleno atmosferoje.

### 1.3.Kesteritų struktūra

Iš literatūros yra žinomi du pagrindiniai tetragoninės struktūros junginių  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_4$  tipai: struktūros kesterito ir stanito tipų [7](2 pav.). Šitos struktūros priklauso skirtingoms simetrijos grupėms dėl skirtingo kationų  $\text{A}^+, \text{B}^{2+}$  ir  $\text{C}^{4+}$  pasiskirstymo.CZTS tipo junginiai kristalizuojasi į

kesterito tipo struktūrą. Iš darbo [8] seka, kad CZTSe gali kristalizuotis į stanito tipo struktūrą, kai  $Zn^{2+}$  yra padetyje  $\{000\}$  ir  $Cu^+$  padetyje  $\{0\frac{1}{2}\frac{1}{4}\}$ .

Kaip žinoma, chaotiškas kationų pasiskirstymas kristalinėje gardelėje gali sukelti taškinis defektus ir lemti elektrines medžiagos savybes. Todėl galima tikėtis, jog vario ir cinko netvarka gali atlikti svarbų vaidmenį ir kesterituose.



2 pav. Kesterito ir stanito kristalinės gardelės, kurios skiriasi vario ir cinko atomų padėtimi [7].

Be to, defektinės struktūros atsiradimas gali būti susijęs su nestechiometrine galutine CZTS sluoksnio sudėtimi. Tačiau, defektinė kesterito struktūra gali turėti ir teigiamą poveikį į sugeriamojo sluoksnio savybes. Mokslinėje literatūroje rašoma, kad nestechiometrinis kesterito sąstatas lemia defektinės struktūros atsiradimą ir saulės baterijos elektrines charakteristikas. Kai kuriuose darbuose [9] buvo ištirtos elektrinės optinės savybės skirtingų sugeriančiųjų CZTS sluoksnių su vario, cinko ar alavo trūkumu arba pertekliumi. Gauti bandiniai buvo charakterizuoti, kaip tinkantys naudojimui saulės elementuose, remiantis jų fotovoltinėmis charakteristikomis.

## 2. Eksperimento metodika

Pagrindiniai šio eksperimento etapai buvo: vieno iš prekursorių gaminimas ( $SnS_2$ ), gautos medžiagos identifikacija Rentgeno spindulių difraktometru, CZTS komponentų sumaišymas ir jo plono sluoksnio gamyba (sudedamųjų komponentų mišinio garinimas vakuuminiu garintuvu + kaitinimas sieros atmosferoje), garinami CdS sluoksniai ant bandinių paviršiaus, matuojamos jų voltamperinės charakteristikos, matuojamos Holo įtampos temperatūrinės priklausomybės.

## **2.1. Alavo sulfido gamyba**

Šiame eksperimente CZTS gamybai pirminėmis medžiagomis buvo pasirinkti sulfidai. Šių junginių storius yra lengviau kontroliuoti garinimo metu (palyginus su metalais), po to išmatuoti. Taip pat junginiai jau turi reikiamas sieros komponentes, taigi iškaitinimas sieros atmosferoje būtinas tik jei yra jos praradimas garinimo metu. Esant vieno iš prekursorių trūkumui buvo nuspręsta jį pasigaminti. Alavo sulfidas buvo gaminamas vandenilio sulfido dujas praleidžiant pro alavo chlorido tirpalą:



H<sub>2</sub>S dujos buvo gaminamos reaguojant cinko sulfidui su druskos rūgštimi kitoje talpoje:



(1) reakcijos metu ant indo dugno, kuriame vyko reakcija, nusėdo rudos spalvos nuosėdos. Gautas tirpalas buvo praskiestas dejonizuotu vandeniu. Vandeniui išgaravus, nuosėdos pakeitė spalvą iš rudos į geltoną. Tam, kad (1) reakcija nevyktų į atvirkštinę pusę, į kai kuriuos tirpalus buvo idėta kalio šarmo druskos rūgščiai neutralizuoti. Vėliau buvo nuspręsta, padaryti gautų miltukų rentgenogramas tam, kad įsitikinti, jog gavome alavo sulfidą.

## **2.2. Rentgeno spindulių difrakcija**

Rentgeno spindulių difrakcija kristale yra pagrindinis jo kristalinės struktūros nustatymo metodas. Metodas pagrįstas Rentgeno spindulių difrakcija ant objektų, kurių matmenys yra palyginami su krintančios spinduliuotės bangos ilgiu. Brego difrakcijos dėsnis aprašo Rentgeno spindulių, išsklaidytų ant kristalo atominių plokštumų, interferencijos sąlygą:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3)$$

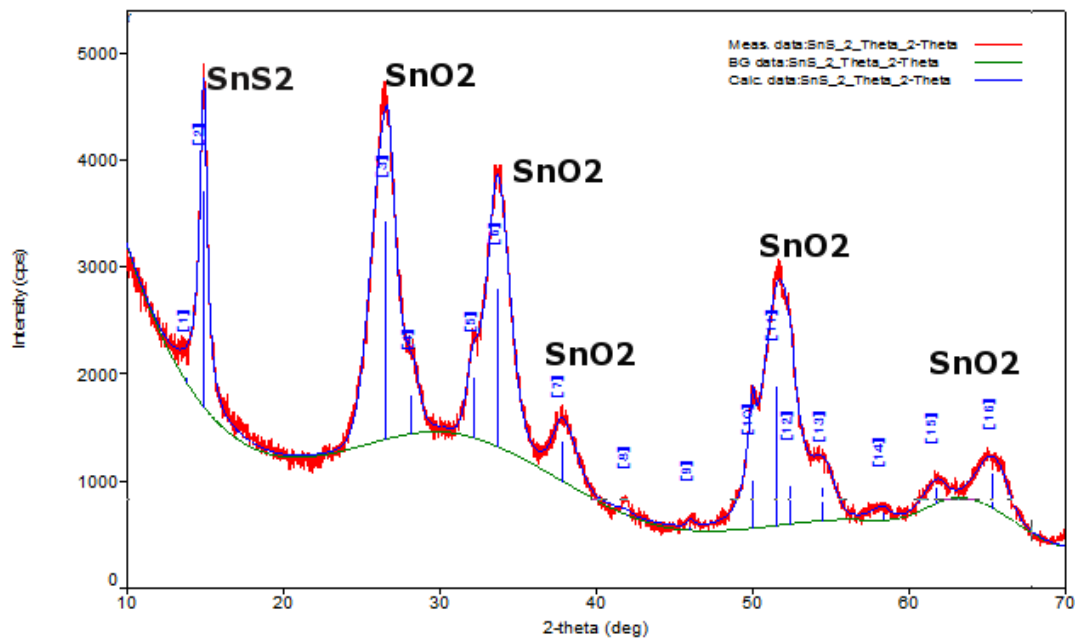
Šioje formulėje d-atstumas tarp kristalo plokštumų, λ-krintančios spinduliuotės bangos ilgis, n-maksimumo eilė, θ-Rentgeno spindulių kritimo kampas. Iš formulės matosi, kad difrakcinis maksimumas sąlygotas spinduliuotės kritimo kampo ir jos bangos ilgio. Jeigu keičiasi tik sin(θ), o bangos ilgis lieka pastovus, tai galima išmatuoti difrakcinių maksimumų priklausomybę nuo kritimo kampo - bandinio rentgenogramą. Rentgeno spinduliuotės šaltiniu dažniausiai naudojami Rentgeno vamzdeliai, šiame darbe buvo naudojama vario K-alfa spinduliuotė (λ=0,15406 nm).

Mūsų alavo sulfido bandinių rentgenogramos pavaizduotos 3-4 pav. Kaip matome iš rentgenogramų mūsų gauta medžiaga yra alavo oksido ir alavo disulfido mišinys. Medžiagose, kuriose druskos rūgštis nebuvo neutralizuota, alavo oksido priemaišų yra žymiai daugiau, negu tose, kuriose neutralizavimui naudojome kalio šarmą. Kalio chloridą, kuris liko medžiagoje po druskos rūgšties neutralizacijos, teko išplauti dejonizuotu vandeniu. Taip pat, buvo

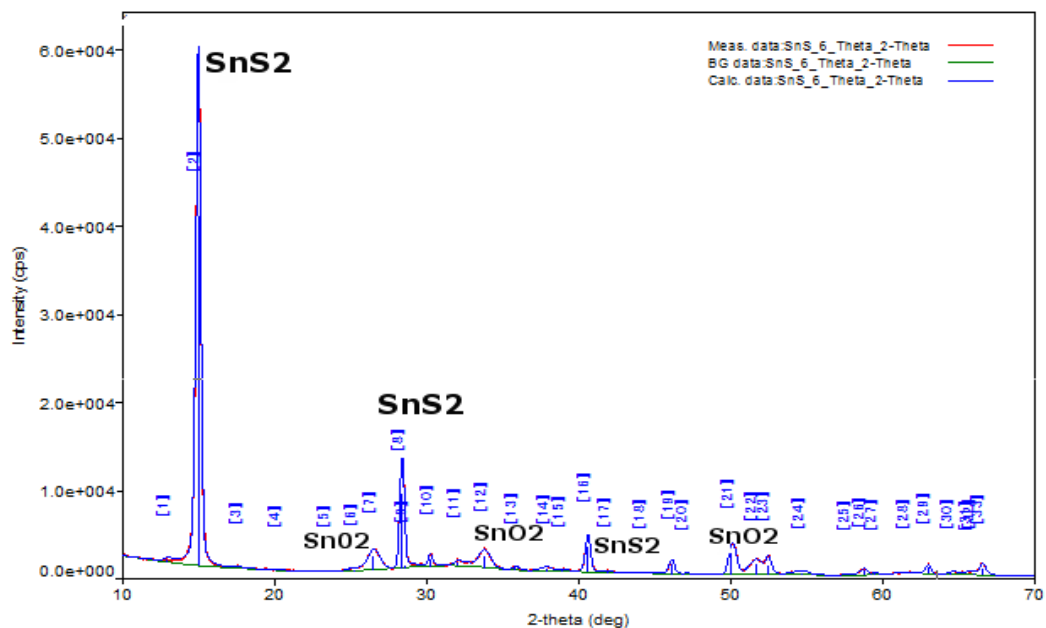
nustatyta procentinė medžiagos sudėtis ir iš Šererio formulės suskaičiuotas kristalinių dydis. Rezultatai pateikti 1 lentelėje.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Šioje formulėje D-kristalito dydis,  $\lambda$ -Rentgeno spindulių šaltinio spinduliuojamas bangos ilgis,  $\beta$ -smailes plotis pusaukštyje,  $\theta$ -Brego kampas.



3 pav. Alavo sulfido, gauto nenaudojant kalio šarmų, rentgenograma



4 pav. Alavo sulfido, gauto naudojant kalio šarmų, rentgenograma

1 lentelė. Alavo sulfido procentinė dalis ir kristalinių dydis

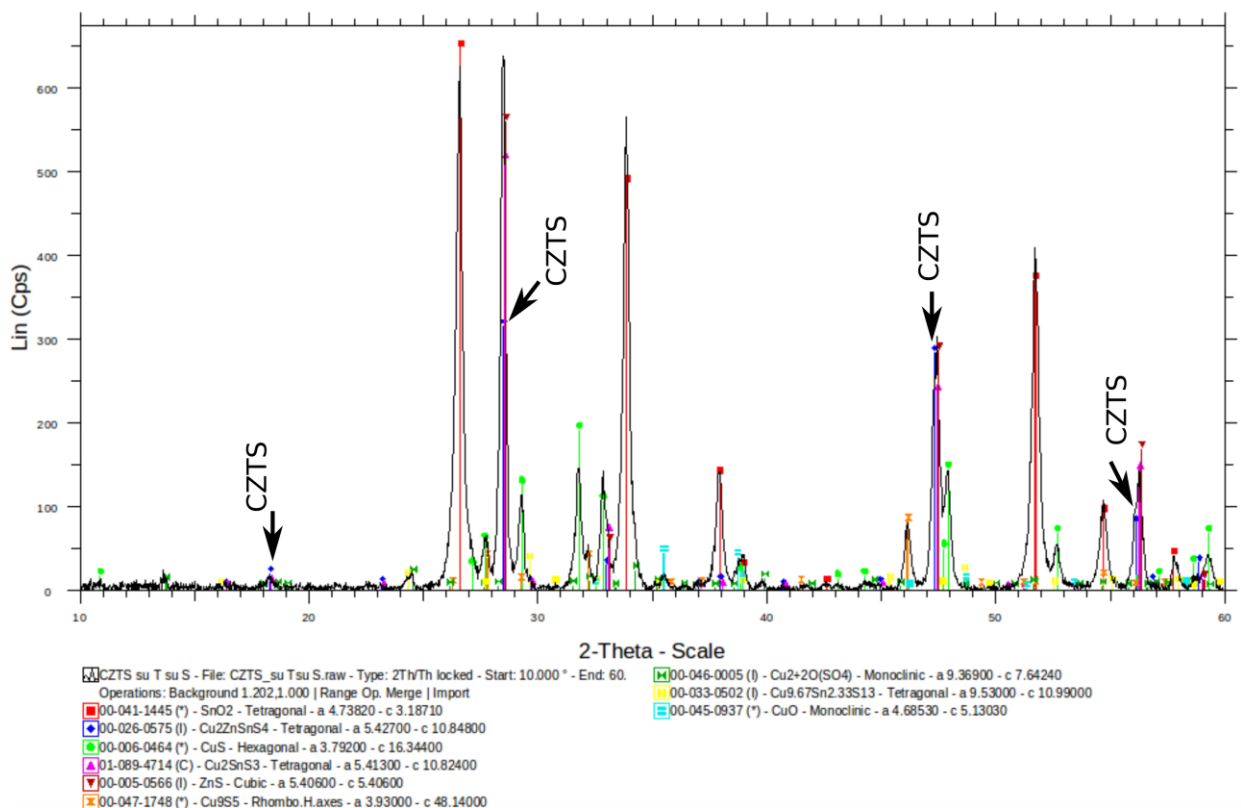
|                                                  | Medžiaga         | Procentinė dalis, % | Kristalinių dydis, Å |
|--------------------------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| Alavo sulfidas, gamintas nenaudojant kalio šarmo | SnO <sub>2</sub> | 50,74               | 121                  |
|                                                  | SnS <sub>2</sub> | 49,31               | 34                   |
| Alavo sulfidas, gamintas naudojant kalio šarmą   | SnO <sub>2</sub> | 5,87                | 93                   |
|                                                  | SnS <sub>2</sub> | 86,74               | 144                  |
|                                                  | KCl              | 7,43                | 59                   |

### 2.3. Bandinių paruošimas

Šiame eksperimente dėl medžiagų prieinamumo pirminėmis buvo pasirinkti sulfidai. Pirmas žingsnis buvo sumaišyti pirminės medžiagos reikiamu sąratu: Cu<sub>2</sub>S: ZnS: SnS<sub>2</sub> = 15,92:9,75:18,29. Dėl to, kad mes neturėjome gryno alavo, jo mišinį su alavo oksidu, serija bandinių pagaminome kitoku sąratu: Cu<sub>2</sub>S: ZnS: SnS<sub>2</sub> = 15,92:9,75:9,1. Prieš garinant mišinius ant padėklo dalis medžiagos buvo kaitinta 1 val. 540 °C temperatūroje. Gautų miltukų rentgenograma pavaizduota 5 pav. Joje matosi CZTS užuomazgos (mėlynas taškelis).

Pirmoje bandinių serijoje stochiometrija buvo skaičiuojama pagal alavo sulfido kiekį, o antroje pagal alavo kiekį ir sulfidą, ir oksidą. Tokiu būdu, norėjome patikrinti, ar kaitinimo siera atmosferoje metu siera išstums deguonį iš alavo oksido. Sekantis žingsnis buvo gautų sulfidų mišinių legiravimas natriu, tam kad sužinoti, kaip legiravimas pakeis mūsų medžiagų savybes. CZTS saulės elementų gamyboje dažniausiai Na legiruoja sluoksnius prasiskverbdamas difuziškai iš stiklinio padėklo. Natrio sulfidas Na<sub>2</sub>S buvo tirpinamas vandenyje iki tol, kol tirpalas įsisotins, po to įpilamas į sulfidų mišinius ir iškaitintas 420 °C temperatūroje, ko pasekmėje gavome du nelegiruotus bandinius, du legiruotus CZTS: Na<sub>2</sub>S = 1544:1,13; 1895:2,45; 1314:1,13; 4031:2,45. Visi prekursorių mišiniai buvo suspausti į tabletes dėl to, kad visi prekursoriai turi skirtingas lydymosi temperatūras (Cu<sub>2</sub>S-1129 °C, ZnS-1185 °C, SnS<sub>2</sub>-600 °C) ir garinami atskirai gali prigaruoti netolygiai.

Bandiniuose naudojome stiklinius padėklus (soda lime glass) ir sitalinius padėkliukus. Visi stikliukai buvo praplauti etilo spiritu prieš garinant ant jų paruoštas medžiagas.



5 pav. Miltukų, kaitintų sieros atmosferoje rentgenograma.

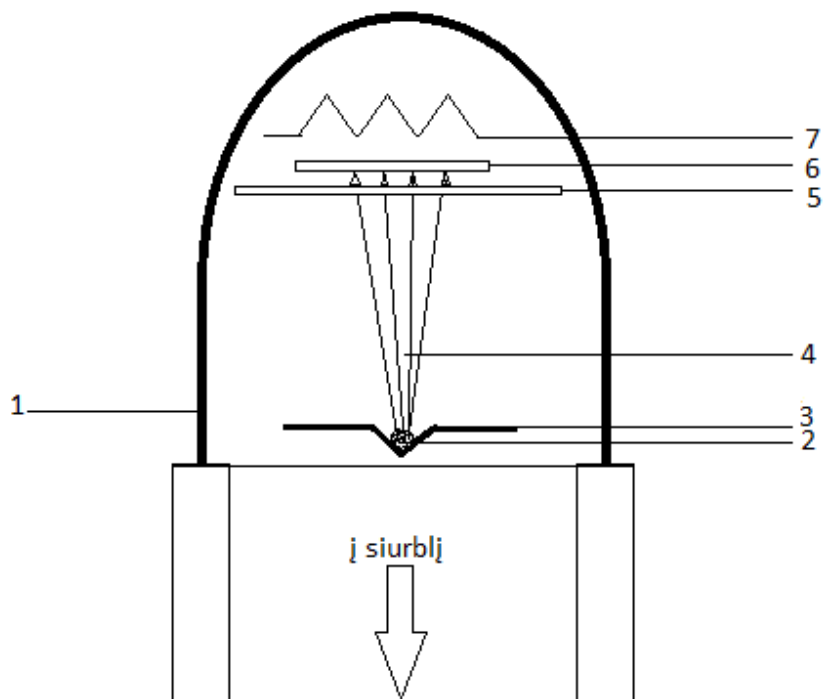
## 2.4. Sluoksnių garinimas

Sulfidų mišinių garinimui buvo naudojama vakuuminė įranga BYII-4. Šio prietaiso kameroje yra pasiekiamas  $10^{-4}$  Torr vakuumas. Jis pasiekiamas veikiant dviems siurbliams. Aukštam vakuumui gauti naudojamas difuzinis siurblys, rotacinis paruošia kamerą difuziniam siurbliui. Vakuuminė kameros principinė schema pavaizduota 6 pav.

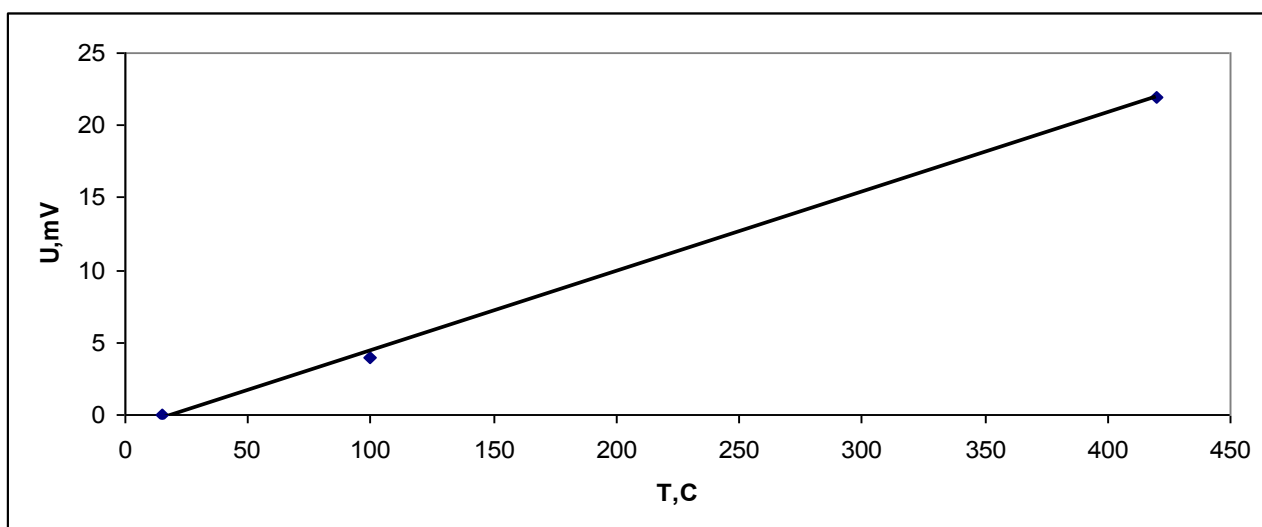
Suspausti į tabletes pirminių medžiagų mišiniai buvo kaitinami garintuve esant aukštam vakuumui, pasiekus pakankamai aukštą temperatūrą (~500 °C) prekursoriai garuoja ir nusėda ant padėklo, kuris yra tiesiai virš garintuvo. Eksperimento metu buvo gauti skirtingo storio sluoksniai nuo kaitintų 10 min (ploniausi) iki kaitintų 20 min (storiausi). Po garinimo gauti bandinukai buvo kaitinami sieros ir argono atmosferoje. Tam, kad žinotume, kokia temperatūra yra kvarcinėje ampulėje, kurioje buvo kaitinami bandiniai, reikėjo sugraduoti termoporą. Kadangi elektrinis potencialas tarp metalų, iš kurių sudaryta termopora, tiesiškai priklauso nuo temperatūros gradavimui buvo pasirinkti 3 taškai: kambario, vandens virimo ir cinko lydymosi temperatūros. Gradavimo tiesė atvaizduota 7 pav. Potencialo nuo temperatūros priklausla yra tokia:

$$U(mV) = 0,0549t(^{\circ}C) - 1,1151 \quad (5)$$

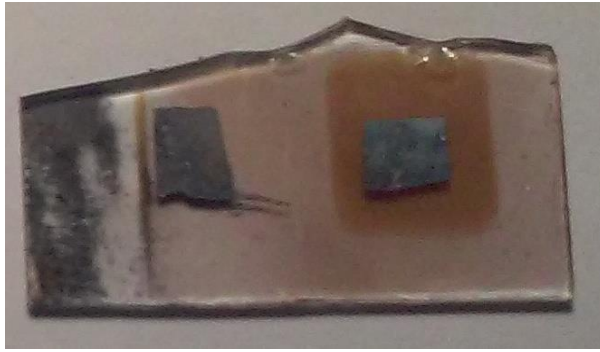
Sluoksniai ant stiklinių padėklų buvo kaitinami 20 min 480 °C temperatūroje, ant sitalinių padėklų – 30 min 540 °C temperatūroje. Gauti sluoksniukai pavaizduoti 8 pav.



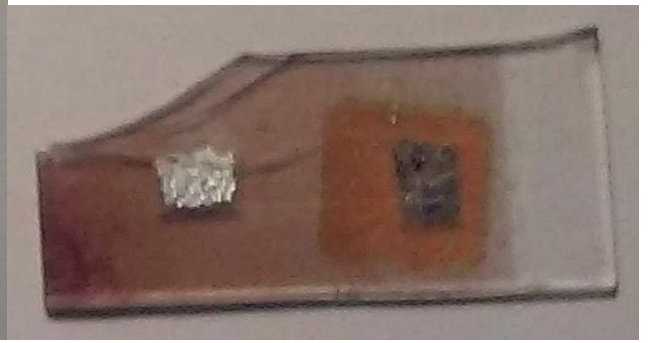
6 pav. Principinė šiluminio garinimo schema. 1 – vakuuminės garinimo kameros sienelės, 2 – garinama medžiaga, 3 – garintuvas, 4 – garinamos medžiagos atomų srautas, 5 – sklendė, 6 – padėklas, 7 – padėklo kaitintuvas.[10]



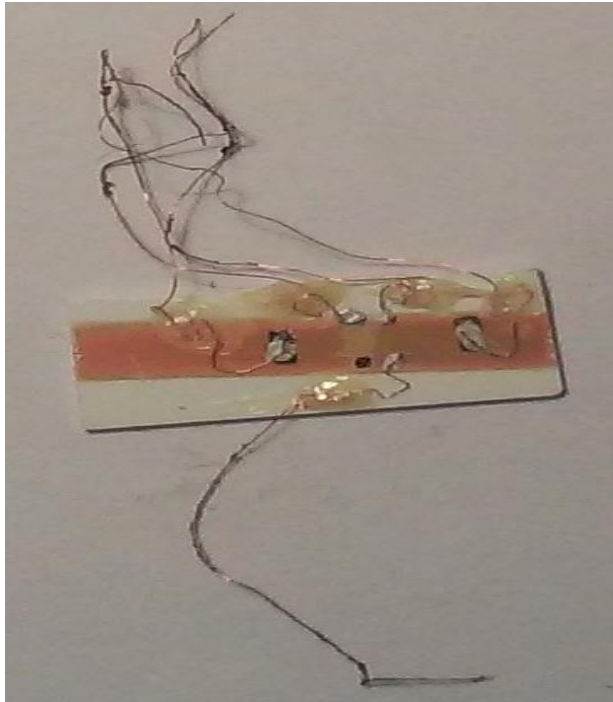
7 pav. Termoporos gradavimo tiesė.



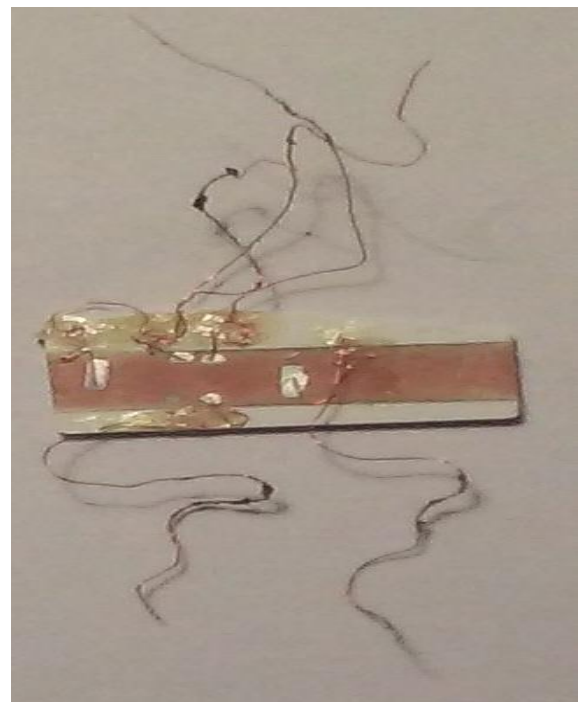
(a)



(b)



(c)



(d)

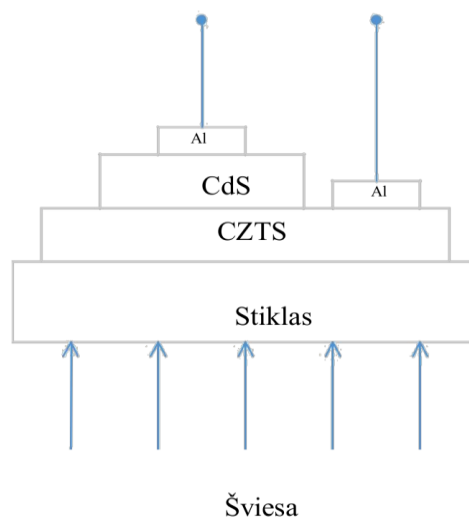
8 pav. Užgarinti CZTS sluoksniai:(a,b)-sluoksniai užgarinti ant stiklinio padėklo, (c,d)-sluoksniai užgarinti ant sitalinio padėklo.

## **2.5.VACh charakteristikų matavimas**

Ant užgarintų ant stiklo CZTS bandinių paviršiaus buvo prigarinta CdS (padėklo temperatūra-100 °C) tam, kad susidarytų p-n sandūrą tarp šitų medžiagų. Voltamperinių charakteristikų matavimui ant CZTS ir CdS buvo prigarinti aliumininiai kontaktai, tarp kurių ir buvo matuota VACh (9pav.). CZTS ant stiklo atlieka ir šviesos sugėriklio,ir krūvininkų transporterio vaidmenis.Sandūroje su CdS vyksta fotogeneruojamų elektronų ir skylių išskyrimas kristaliniu lauku, kai norime fotovoltinio efekto.Tokia struktūra turi privalumų ir trūkumų. Privalumas - nereikia optiškai skaidrių kontaktų,jie neužstoja šviesos,nes šviesa patenka į CZTS pro stiklą, ant

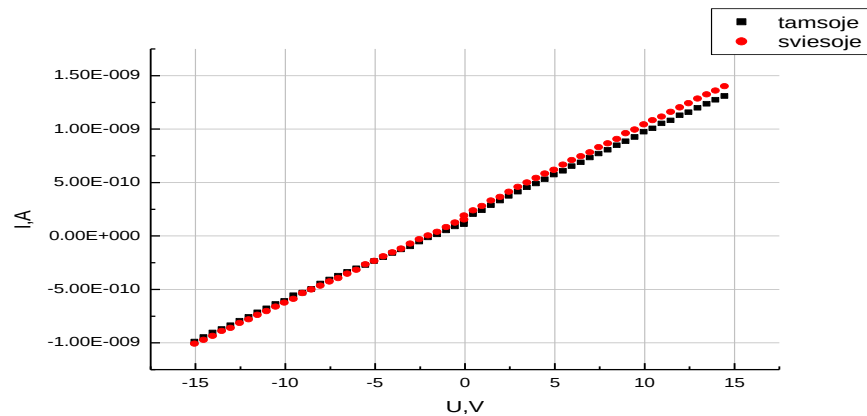
kurio nėra molibdeno sluoksnio, kuris naudojamas saulės elementuose kaip vienas iš elektrodų. Tačiau trūkumas toks: CZTS turi būti pakankamai plonas, kad pro jį praejusi šviesa iki sandūros su CdS vis dar sukeltų fotovoltinį efektą. VACH buvo matuotos iš pradžių tamsoje, po to apšviečiant bandinius LED šaltai baltos 3W šviesos diodu. Matavimai buvo atlikti nuo nulio iki maksimalios įtampos, po to grįžus į nulį, matavome iki didžiausios neigiamos įtampos. Kiekviename matavimo taške buvo išlaukta 24 sekundes tam, kad sumažinti letų relaksacijų įtaką. VACH matavimui buvo naudojamas srovės matuoklis Keithley 6430. Eksperimento rezultatai pavaizduoti 9-10 pav. Tik viename iš šešių bandinių srovės siekė eilės  $10^{-8}$  A, kituose bandiniuose jos buvo  $10^{-9}$  A ir žemiau (10 pav.). Visos VACH gavosi tiesinės, iš ko sprendžiame, kad p-n sandūra nesusidarė.

Visi bandiniai buvo pakaitinti sieros atmosferoje 20 min 420 °C temperatūroje, kad kompensuoti galimą sieros praradimą garinimo metu. Atkaitintų sieros atmosferoje bandinių voltamperinės charakteristikos pavaizduotos 10 pav. Daugeliuose bandiniuose jau matosi susiformavusios p-n sandūros, tačiau fotoefekto nesimatė.

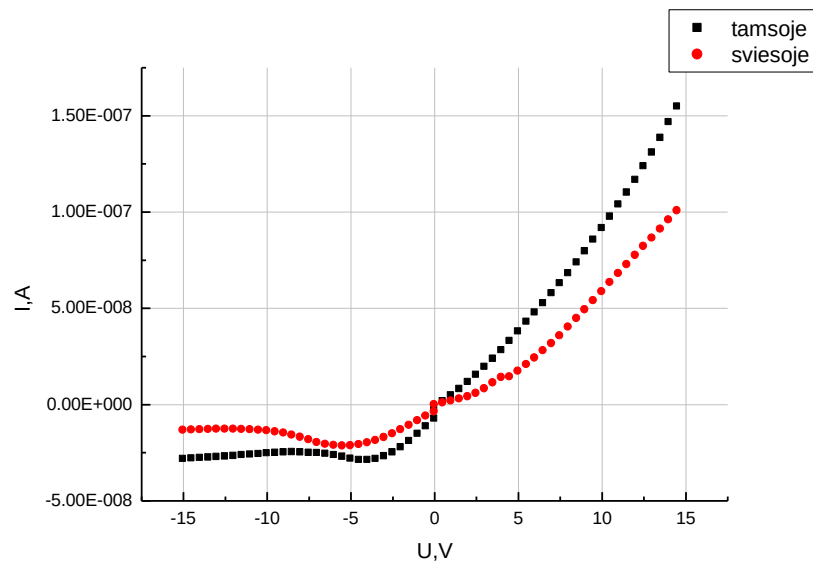


9 pav. CZTS VACH matavimo schema<sup>[11]</sup>

Iškaitintuose bandiniuose buvo stebimas retas reiškinys-fotogesinimas (11 pav.). Galimos tokio efekto priežastys bus aptartos vėliau.



10 pav. Vieno iš nekaitintų sieros atmosferoje bandinių VACH. Priklausomybė tiesinė - barjerinės sandūros nėra, šviesoje laidumas padidėja



11 pav. Vieno iš kaitintų sieros atmosferoje bandinių VACH. Tipinė diodinės sandūros priklausomybė su tiesioginiu ir atgaliniu jungimu su nedideliais nukrypimais nuo eksponentinio desningumo. Stebimas neigiamas fotoefektas nėra susijęs su matavimo sparta ir lėtais relaksaciniais reiškiniais, kaip ankstesniame darbe [11]. Srovės atsakas dėl šviesos pasikeitimo yra gerokai spartesnis ( $<1s$ ), nei eksperimente naudotos laiko konstantos (24 sek.)

## 2.6. Holo efekto, laidumo ir magnetovaržos matavimai

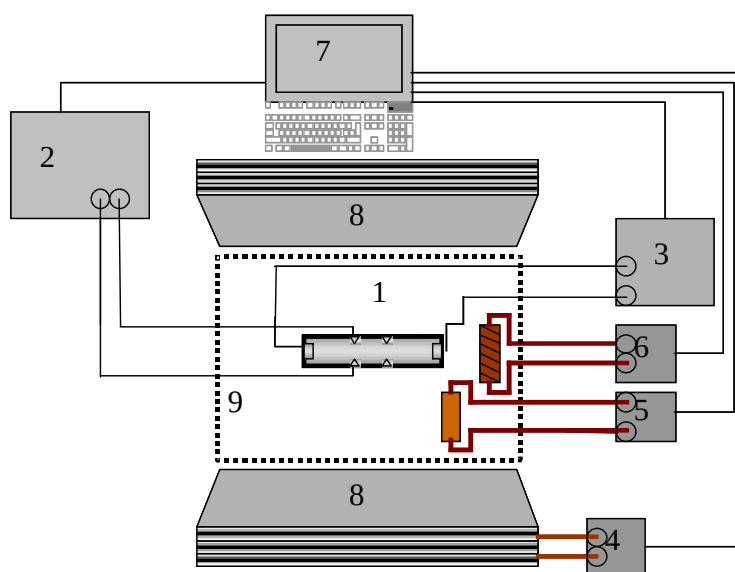
Holo efektas-potencialų skirtumo susidarymas laidininke, esančiame magnetiniame lauke, kuriuo teka elektros srovė. Elektros srovei tekant laidininku, esančiu magnetiniame lauke, ją sudarantys krūvininkai veikiami Lorencio jėga. Jeigu magnetinio lauko nebūtų, krūvininkai laidininku keliautų

tiesiomis trajektorijomis, tačiau Lorencio jėga nukreipia juos kurio nors laidininko krašto link. Dėl to krūvininkai pasislenka vieno krašto link ir šitaip laidininke susidaro netolygus krūvių pasiskirstymas. Viename iš kraštų elektronų yra daugiau negu kitame krašte, tad tarp priešingų laidininko kraštų susidaro potencialų skirtumas.

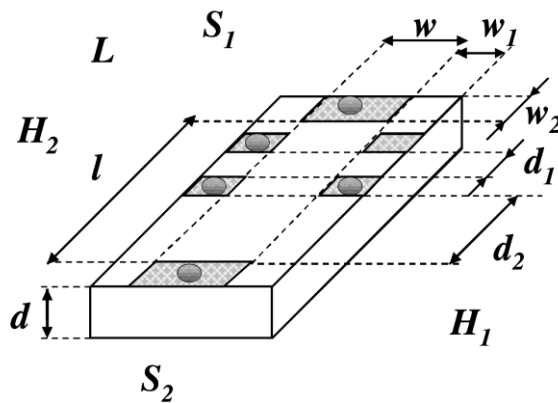
Eksperimento schema pavaizduota 12 pav. Holo įtampa matuota prietaisu KEITHLEY 6514, srovės matuotos ir srovės šaltinis kuriamas prietaisu KEITHLEY 6430. Iš pradžių buvo matuotos bandinių VACH kambario temperatūroje. Jos gautos tiesinės, tokiu būdu patvirtino Al medžiagos panaudojimą kontaktų gamybai. Iš voltamperinių charakteristikų buvo rastos bandinių varžos, o iš (5) formulės suskaičiuoti savitieji laidumai:

$$\sigma = \frac{l}{Rdw} \quad (5),$$

kur  $\sigma$ -savitasis medžiagos laidumas,  $R$ -bandinio varža,  $l$ -atstumas tarp kontaktų,  $d$ -sluoksnio storis,  $w$ -kontakto ilgis. Atstumas tarp kontaktų ir kontakto ilgis buvo išmatuoti iš kaukės, kuri buvo naudojama kontaktų garinimui, ir lygus 4,5 mm ir 1,25 mm atitinkamai. Sluoksnių storiai buvo matuojami mikroiinterferometru МИИ-4М.



12 pav. Holo efekto matavimo schema. 1- bandinys; 2-srovės matuoklis KEITHLEY 6514; 3- įtampos šaltinis KEITHLEY 6430; 4-magneto maitinimo blokas; 5-termovarža; 6-krosnelė; 7- kompiuteris; 8-magnetas; 9-vakuuminis siurblys.



13 pav. Bandinio, skirto Holo ir magnetovaržiniam judriui matuoti kontaktų konfigūracija ir matmenų raidinis žymėjimas.

Holo judris skaičiuojamas iš formulės:

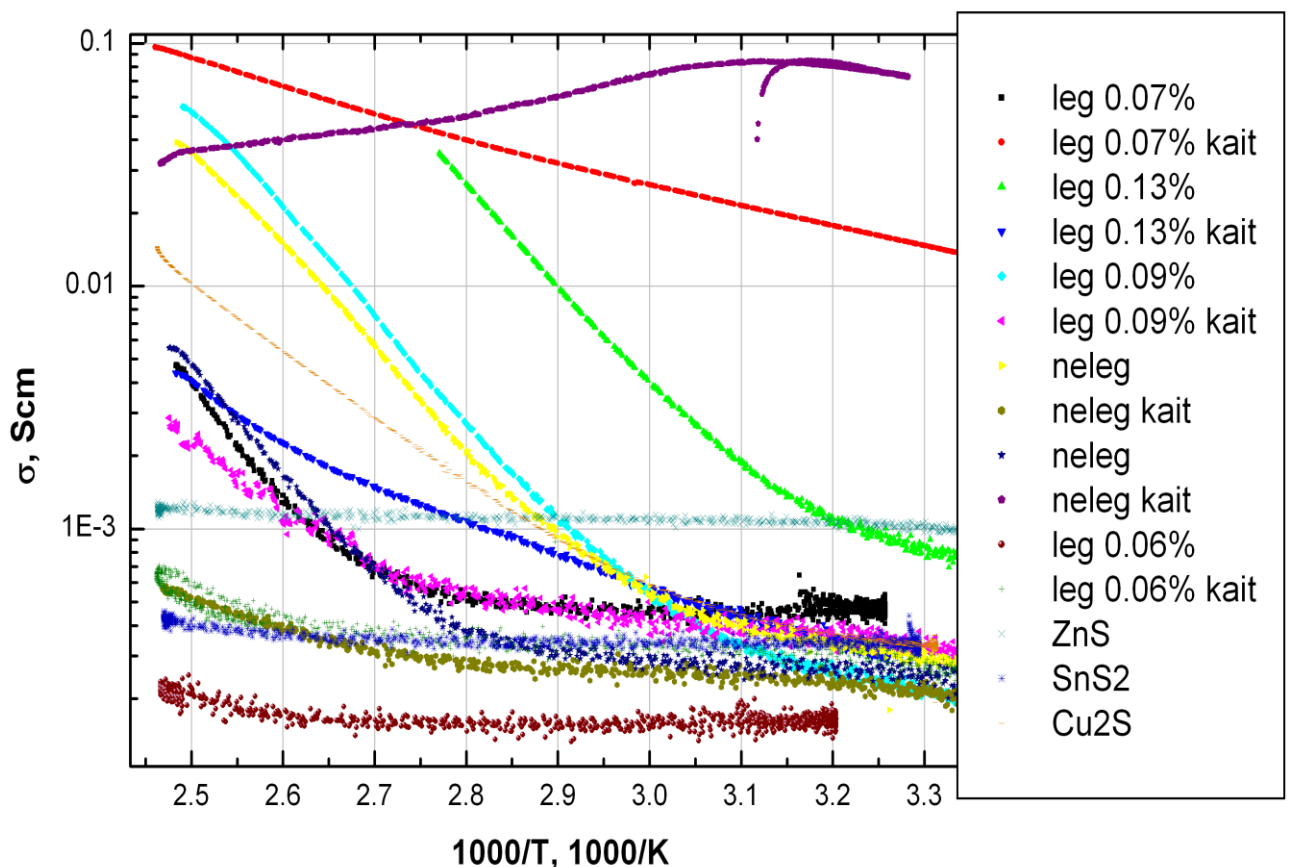
$$\mu_H = \frac{IU_H}{2wU_x B} \quad (6),$$

kur  $\mu_H$ -Holo judris,  $U_H$ -Holo įtampa,  $U_x$ -priešinga įtampa,  $B$ -magnetinė indukcija. Tada krūvininkų tankis randamas iš formulės:

$$n = \frac{\sigma}{e\mu} \quad (7),$$

čia  $e$ -elementarusis krūvis.

Sekantis etapas-temperatūrinių charakteristikų matavimas. Buvo matuota tekančios per bandinį srovės stiprio priklausoma nuo temperatūros. Išmatavus bandinių sluoksnių geometrinius matmenis, pasinaudojus srove ir įtampa buvo nustatytas savitasis laidumas. Bandinių savitojo laidumo temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos 14 pav.

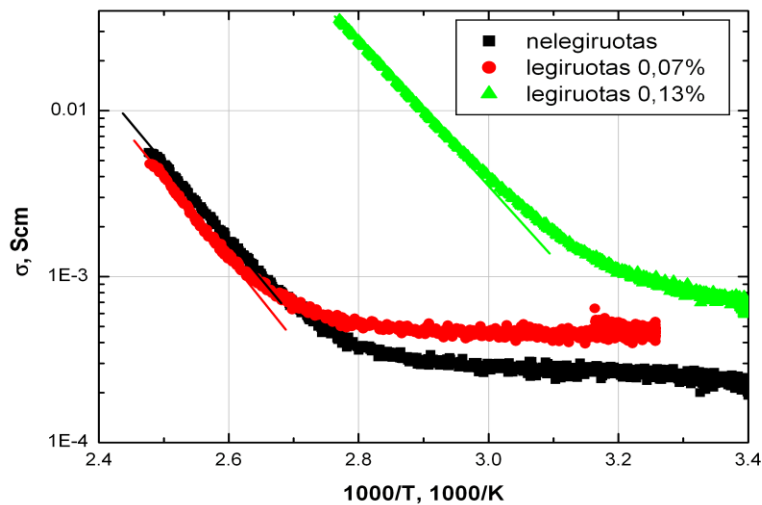


14 pav. Bandinių savitojo laidumo temperatūrinės priklausos.

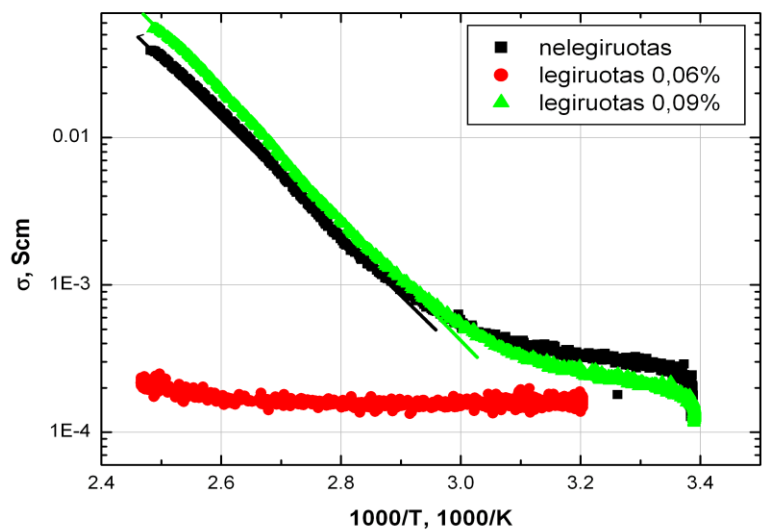
Iš tiesinės grafiko dalies randama aktyvacijos energija. 15-16 pav. Pavaizduota, kaip priklauso bandinių savitojo laidumo temperatūrinė priklausos nuo CZTS legiravimo. Iš 15 pav matome, kad bandiniuose, kuriuose neįskaitytas alavo oksidas, didinant legiravimą, laidumas auga (žemesnėje temperatūroje), ko ir reikėtų tikėtis. Be to, stebime terminę aktyvaciją tiek legiruotuose, tiek nelegiruotuose bandiniuose, kuri yra beveik vienoda, taigi nėra tiesiogiai susijusi su įvedamais legirantais. 16 pav pateiktas laidumas bandinių serijos, kurioje alavo sulfido buvo įdėta mažiau, nes tikrinta, ar alavo trūkumas bus kompensuojamas iš alavo oksido. Suskaičiuotos terminės aktyvacijos yra tokios pačios tiek nelegiruotame bandinyje, tiek daugiau legiruotame bandinyje ir sutampa su iš 15 pav. gautomis aktyvacijomis. Taigi jos nėra susijusios su alavo sulfido kiekiu, o tuo pačiu tai nėra CZTS medžiagos tūrinė charakteristika. 16 pav. stebima mažiau legiruoto bandinio charakteristika nepritampa prie likusių minėtų. Šis bandinys vėliau (po iškaitinimo) tapo išskirtiniu, kurio paviršiuje buvo stebėtos fraktalinio pobūdžio struktūros.

Tam, kad galima būtų suskaičiuoti magnetovaržą matuojamos elektros srovės esant magnetiniam laukui ir be jo. Bandinių varžos yra santykinai didelės, dėl ko galimai elektriniai signalai buvo tokie

triukšmingi, kad savo amplitudė užgožė magnetinio lauko sukeltus elektrinių signalų pakitimus. Dėl to nustatyti nei magnetovaržos nei Holo įtampos nepavyko.



15 pav. CZTS, gaminto sąstatą skaičiuojant pagal alavo sulfido kiekį, laidumo temperatūrinė priklausoma.



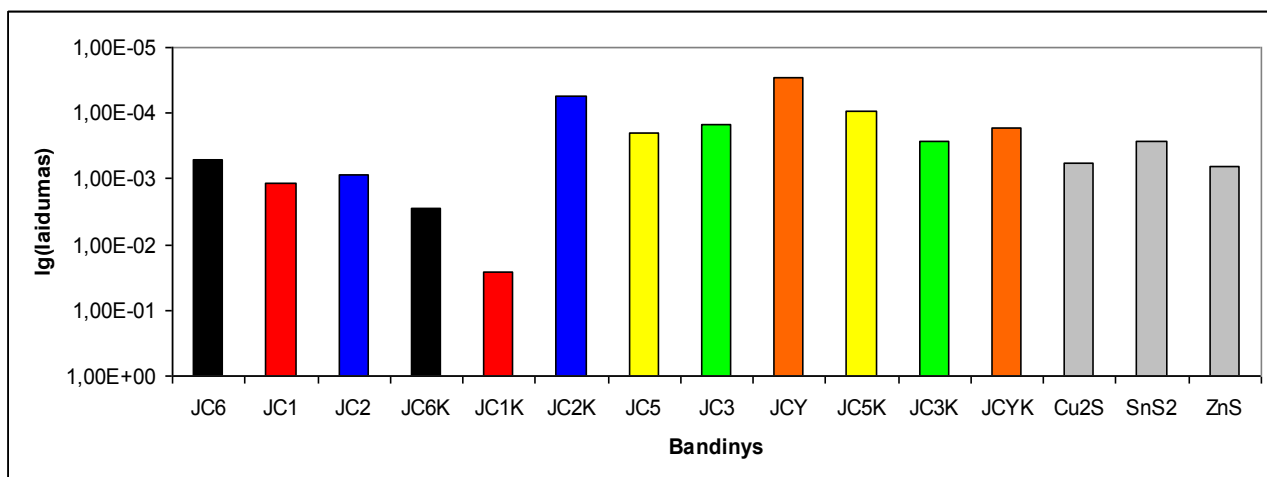
16 pav. CZTS, gaminto sąstatą skaičiuojant pagal alavo kiekį, laidumo temperatūrinė priklausoma.

### 3. Rezultatų aptarimas

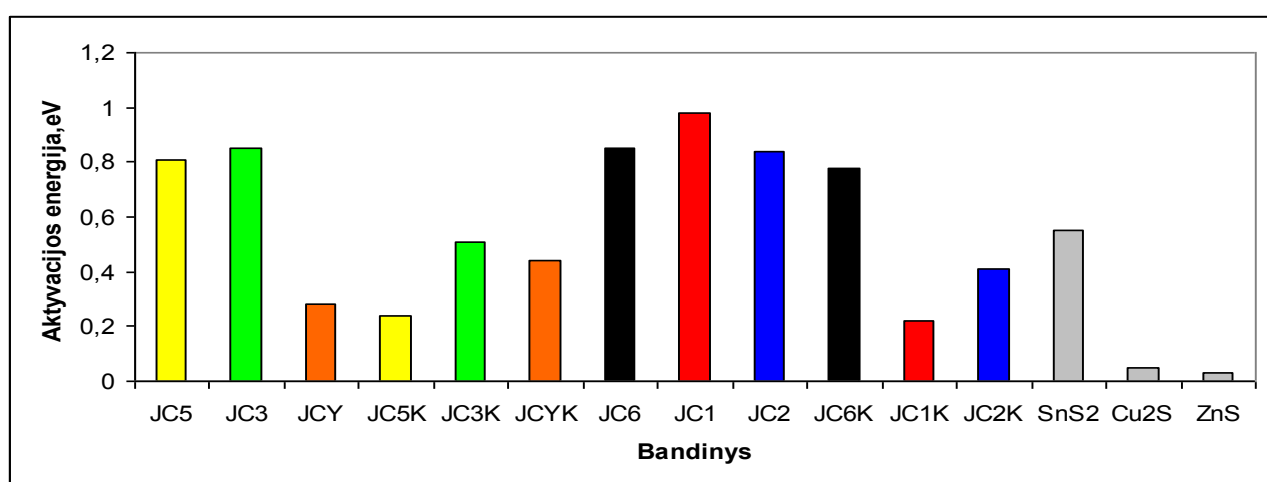
Rentgeno spindulių difrakcijos analizė leido mums įsitikinti, kad vienas iš prekursorių tikrai buvo alavo sulfidas, nors ir su priemaišomis, ir leido mums sužinoti jo procentinę dalį mišinyje, kas leido mums tiksliai parinkti maišomų medžiagų sąstatą. Be to, ji patvirtino mūsų spėjimą, naudoti kalio šarmą druskos rūgščiai, susidariusiai alavo sulfido sintezės metu, neutralizuoti, tokiu būdu nukreipus reakcijos pusiausvyrą į mums naudingą pusę. Kaip pastebėjome iš rentgenogramų, alavo sulfidas, gautas tokiu būdu, turi mažiau priemaišų.

P-n sandūros tarp CZTS ir CdS voltamperinių charakteristikų matavimas parodė, jog kaitinimas sieros atmosferoje yra svarbus, norint gauti kesteritą. Nei viename iš nekaitintų bandinių p-n sandūros aptikti nepavyko (visos VACH gavosi tiesinės). Tuo tarpu, bandiniuose atkaitintuose sieros atmosferoje ir legiruotose  $\text{Na}_2\text{S}$  aiškiai matėsi barjeras. Nelegiruotuose bandiniuose barjero nesimatė, tačiau jų varža sumažėjo, lyginant su nekaitintais bandiniais. Taip pat juose stebėjome fotogesinimą (varžos padidėjimą jį apšvietus). Šio efekto priežastis gali būti struktūros nelygumai, kurių matmenys palyginami su tokiais, kokius gauna formuodami kvantinius taškus. [12]

Pačių bandinių voltamperinės charakteristikos leido mums suskaičiuoti bandinių varžas, o iš jų – savituosius laidumus. Rezultatai pateikti 17 pav. Iš gautos histogramos galime teigti, kad bandiniai, kurie buvo gauti, sąstatą skaičiuojant pagal alavo sulfido kiekį, turi didesnį laidumą, palyginus su bandiniais, kurių sąstatas buvo skaičiuojamas pagal alavo kiekį. Iš literatūros [13] turime CZTS savitosios varžos vertę  $\rho = 0,1 - 1 \, \Omega\text{cm}$ . Ne vienas iš bandinių tokios vertės nesiekė. Iš aktyvacijos energijos histogramos galime pamatyti, kad beveik visų atkaitintų sieros atmosferoje bandinių aktyvacijos energijos sumažėjo. Taigi, negalime vienareikšmiškai pasakyti, kaip legiravimas  $\text{Na}_2\text{S}$  įtakoja aktyvacijos energijos kitimui. Iš [14] literatūros žinome, kad didėjant Na priemaišų koncentracijai aktyvacijos energija mažėja nuo didžiausios 118 meV vertės. Ši vertė eksperimentuose nebuvo stebima, visos aktyvacijos gautos didesnės, taigi Na legiravimo įtaką užgožė kitos aktyvacijos ir apie sėkmingą legiravimą galime spręsti tik iš absoliutinių laidumo verčių (15 pav.). Taip pat, galima pastebėti, kad visos surastos aktyvacijos yra mažesnes nei tų medžiagų draustinis tarpas, tai reiškia, kad jos visos yra legiruotos arba priemaišomis, arba savaisiais defektais (pvz. vakansijomis, tarpmazginiais atomais ar kt.).



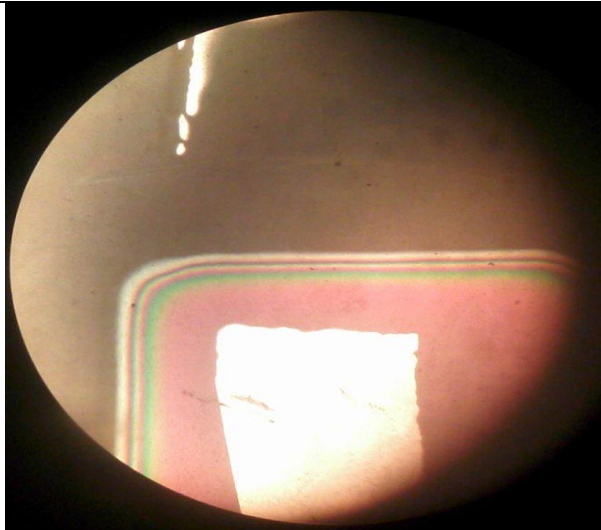
a)



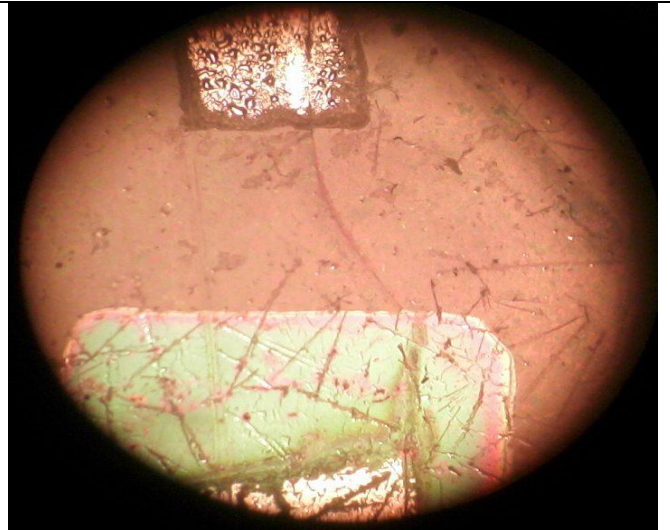
b)

17 pav. Laidumo (a) ir terminės aktyvacijos energijos (b) histograma. Bandiniai JC6, JC1, JC2 – gaminti neatsižvelgiant į alavo oksido kiekį, JC6K, JC1K, JC2K – taip pat gaminti, tik po užgarinimo kaitinti sieros atmosferoje. Bandiniai JC5, JC3, JCY – gaminti atsižvelgiant į alavo oksidą kaip papildomą alavo medžiagos šaltinį formuojant CZTS. JC5K, JC3K, JCYK – kaitinti sieros atmosferoje. Visi bandiniai (grupėmis po 3) išrikiuoti iš kairės į dešinę legiravimo didėjimo tvarka.

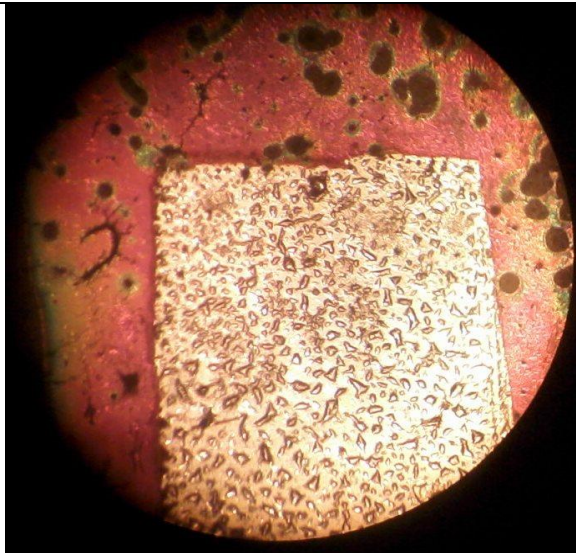
Temperatūrinės priklausomybės neleido mums apskaičiuoti magnetovaržos dėl didelių triukšmų. Iš literatūros [13] žinome didžiausią CZTS Holo judrio vertę  $\mu_H = 12,6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , esant krūvininkų tankiui  $n = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Kiti autoriai [3] pateikia  $5-6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Iš temperatūrinių laidumo priklausomybių ir literatūroje pateiktų Holo judrio verčių galime įvertinti mažiausią galimą krūvininkų tankį (faktiškai jis yra gerokai didesnis), kuris gaunamas nuo  $4 \cdot 10^{13}$  iki  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .



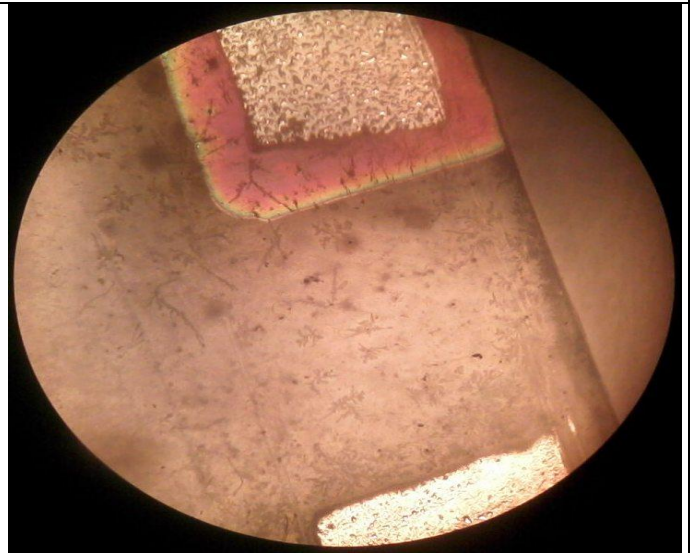
a)



b)



c)



d)



e)

18 pav. Prigrintų ant stiklo sluoksnių vaizdas pro mikroskopą: (a) - nelegiruotas sluoksnis, (b), (c) - legiruoti sluoksniai, (d), (e) - stipriai legiruotas sluoksnis. Blizgantis metalinis paviršius - aliumininiai kontaktai, rožinė plėvelė su interferuojančiais kraštais - CdS sluoksnis, tamsus paviršius - CZTS sluoksnis.

18 pav. pavaizduotas bandinių pavidalas žiūrint pro mikroskopą. Iš šių nuotraukų matosi, kad nelegiruoto CZTS paviršius yra lygus, o legiruoto – trūkų. Paskutinėje nuotraukoje matome fraktalus ant stipriai legiruoto CZTS paviršiaus. Galime teigti, kad  $\text{Na}_2\text{S}$  didina paviršiaus įtempimus, dėl ko susidaro trūkų struktūra. Trūkų struktūra lemia tai, kad neturime judrio (Holo ar magnetovaržinio) pakankamai stipraus signalo, kad jis būtų didesnis nei triukšminis fonas. Tai gali lemti ir savitojo laidumo vertes, kurios gavosi gerokai mažesnės, nei literatūroje pateiktos nelegiruotame CZTS vertės.

## Išvados ir pagrindiniai rezultatai

1. Pasinaudojus Rentgeno analize buvo nustatyta, kad parinktas atitinkamas medžiagu ZnS, SnS<sub>2</sub> ir Cu<sub>2</sub>S sąstatas, po pakaitinimo sieros atmosferoje susijungė į CZTS medžiagą.
2. Iš CZTS su CdS buvo suformuota sandūra, kurios voltamperinė charakteristika atitinka diodinei būdingus dėsningumus.
3. CZTS medžiaga buvo legiruota Na<sub>2</sub>S junginiu, kuris nulėmė šios medžiagos saveikos su padėklu pasikeitimą ir iš to sekantį netvarkios struktūros formavimąsi.
4. Iš temperatūrinių laidumo priklausomybių CZTS medžiagoje buvo nustatytos terminės aktyvacijos energijos 0,2-0,9 eV intervale priskirtos netvarkios struktūros barjerų vidutiniam aukščiui, kuris yra didesnis, nei Na legiravimo kuriamos terminės aktyvacijos energija.
5. Netvarkios CZTS medžiagos su CdS sandūra formuoja struktūrą, kurioje stebimas retas reiškinys - srovės sumažėjimas veikiant šviesa (neigiamas fotoefektas); tokios savybės yra būdingos kai kuriems kvantiniams taškams.

## Literatūra

- [1] Teodor Todorov, David Mitzi, Kathleen Reuter. High-efficiency solar cell with Earth-abundant liquid-processed absorber. *Advance Materials*. –2010. –V.22, No 20. –P. E156-E159.
- [2] M.Meitin. Photovoltaics: materials, technology, prospects. *Electronics: Science, Technology, Business*, 2000, No. 6, PP 40-46.
- [3] W.Huang, Li Qi, Y.Chen, Y.Xia,, H.Huang,, C.Dun, Y.Li,, D.L.Carroll. Surface modification enabled carrier mobility adjustment in CZTS nanoparticle thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. –2014. – V. 127. –P.188–192.
- [4] Hongxia Wang. Progress in thin films solar cells based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *International Journal of Photoenergy*. Article ID 801292, 2011, pp. 10.
- [5] O.Volobujeva,, J.Raudoja, E.Mellikov, M.Grossberg, S.Bereznev, R.Traksmaa. CZTSe films by selenization of Sn-Zn-Cu sequential films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2009. –V. 70, Iss. 3-4. –P. 567–570.
- [6] H.Dong, Th.Schnabel, E.Ahlswede, C.Feldmann. Polyol-mediated synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$  kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells. *Solid-State Sciences*. –2014. –V. 29. –P. 52 – 57.
- [7] S.Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. –2011. –V.95. –P. 1482–1488.
- [8] I.D.Olekseyuk, L.D.Gulay, I.V.Dydchak, L.V.Piskach, O.V.Parasyuk, O.V.Marchuk. Single crystal preparation and crystal structure of the  $\text{Cu}_2\text{Zn}/\text{Cd}, \text{Hg}/\text{SnSe}_4$  compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. –V. 340. – P. 141–145.
- [9] A.Fairbrother, X.Fontane, V.Izquierdo-Roca, M.Espíndola-Rodríguez, S.López-Marino, M.Placidi, L.Calvo-Barrio, A.Pérez-Rodríguez, E.Saucedo. On the formation mechanisms of Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films prepared by sulfurization of metallic stacks. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. –2013. – V. 112. –P. 97-105.
- [10] Darius Stanevičius. CZTS sluoksnių gamyba terminio garinimo vakuume būdu. (2012)
- [11] Agnė Bartkutė. CZTS sluoksnių ir sandūros su CdS sintezė vakuuminio garinimo būdu. (2016)
- [12] I. B. Petrescu-Prahova, C. Constantinescu, P. Mihailovici, E. Niculescu. Negative photocurrent in GaAs-(AlGa)As heterojunctions. *Solid-state electronics*. (1975) V.18 Iss.3 p.215-222.
- [13] Kentaro Ito. Copper zinc tin sulfide-based thin-film solar cells. John Wiley & Sons Ltd. (2015). 452 p.
- [14] Akira Nagaoka, Hideto Miyake, Tomoyasu Taniyama, Koichi Kakimoto, Yoshitaro Nose, Michael A. Scarpulla, and Kenji Yoshino. Effects of sodium on electrical properties in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystal. *Applied Physics Letters*. –2014. – V. 104 Iss. 15

## Sutrumpinimai

CZTS-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>

CZTSe-Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>

CIGS-CuInGaS<sub>2</sub>/CuInGaSe<sub>2</sub>

VACH-voltamperinė charakteristika

## Santrauka

Šiame darbe buvo gaminti CZTS sluoksniai sumaišius Cu<sub>2</sub>S, ZnS ir SnS<sub>2</sub> skirtingais sąstatais, legiravus skirtingu natrio sulfido kiekiu ir kaitinus juos sieros atmosferoje. Ant medžiagos, garintos ant stiklo, buvo užgarinamas CdS tam, kad sudaryti su kesteritu p-n sandūrą. Medžiagose, garintose ant sitalinių padėklų, buvo matuotas laidumas.

Gautos medžiagų voltamperinės ir temperatūrinės charakteristikos leido suskaičiuoti bandinių varžas ir aktyvacijos energijas. Sluoksnių paviršiaus tyrinėjimas parodė, kad legiravimas natriu lemia trūkių susidarymą paviršiuje.

## Summary

In this work the main task was to produce CZTS films by mixing Cu<sub>2</sub>S, ZnS and SnS<sub>2</sub> in different proportions, doping mixes by Na<sub>2</sub>S and heating them in different times in sulphur atmosphere. CdS was evaporated on the CZTS surface to create a p-n junction. Also, CZTS was evaporated on the glass-ceramic surface to measure conductivity.

From voltamperic and temperature characteristics were calculated resistances and activation energies of films. Examination through the optical microscope showed that Na-doped films has a lacked structure.

## Padėkos

Dėkoju prof. Remigijui Juškėnui už Rentgeno spindulių difrakcijos matavimus.