

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

ROKAS KONDROTAS

**ELEKTROCHEMINIS Cu-Zn-Sn PIRMTAKO NUSODINIMAS IR $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
SAULĖS ELEMENTO FORMAVIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2015 metai

Disertacija rengta 2010 – 2014 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Medžiagų struktūrinės analizės skyriuje

Mokslinis vadovas

prof. dr. Remigijus Juškėnas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Nariai:

prof. dr. Eugenijus Valatka (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

prof. dr. Algirdas Šulčius (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

prof. dr. Valery Gremenok (Nacionalinės Baltarusijos mokslų akademijos mokslinis praktinis medžiagotyros centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

habil. dr. Arūnas Šetkus (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

Disertacija bus ginama viešame Disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2015 m. balandžio mėn. 24 d. 14 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos instituto aktų salėje.
Adresas: A. Goštauto g. 9 LT-01108, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2015 kovo mėn. 24 d.

Su disertacija galima susipažinti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

ROKAS KONDROTAS

**ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Cu-Zn-Sn PRECURSOR AND
FORMATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ SOLAR CELL**

Summary of doctoral dissertation

Physical sciences, chemistry (03P)

Vilnius, 2015 metai

This work has been carried out in 2010-2014 at the Department of Characterization of Material structure of Center for Physical Sciences and Technology

Scientific supervisor:

Prof. dr. Remigijus Juškėnas (Center for Physical Sciences and Technology, physical sciences, chemistry – 03P)

Defence Council of the doctoral dissertation:

Chairman:

Prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas (Center for Physical Sciences and Technology, physical sciences, chemistry – 03P).

Members:

Prof. dr. Eugenijus Valatka (Kaunas University of technology, physical sciences, chemistry – 03P)

Prof. dr. Algirdas Šulčius (Kaunas University of technology, physical sciences, chemistry – 03P)

Prof. dr. Valery Gremenok (Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, physical sciences, physics – 02P)

Habil. dr. Arūnas Šetkus (Center for Physical Sciences and Technology, technological sciences, materials engineering – 08T)

The official defence of the doctoral dissertation will be held in a public session of the Defence Council at 2 p.m. on April 24, 2015 in the Conference hall of Institute of Chemistry of the Center for Physical Sciences and Technology.
Address: A. Goštauto g. 9 LT-01108, Vilnius, Lithuania.

The summary of doctoral dissertation was distributed on the 24 of March, 2015.

The doctoral dissertation is available at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology and on VU website: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Ivadas

Pasaulinis energijos suvartojimas kasmet auga dėl didėjančio žmonių skaičiaus, aukštesnio pragyvenimo lygio ir vis augančių besivystančių šalių ekonomikų. Didžioji dalis šios energijos yra išgaunama iš iškastinio kuro, t.y., naftos, gamtinių dujų ir anglies. Kita vertus, deginant anglį, naftą ar gamtines dujas, visada išsiskiria anglies dvideginis (CO_2), kuris, manoma, sukelia šiltnamio efektą ir yra pagrindinė globalinio atšilimo priežastis [1]. Atsinaujinantys energijos šaltiniai (vėjo, vandens, saulės) yra nežalingi aplinkai ir neišskiria pavojingų dujų. 2013 m. atsinaujinančių energijos šaltinių pagaminamos energijos kiekis tesudarė 5.3% viso pasaulyje pagaminamos energijos kiekio [2]. Nors pagaminamos energijos kiekis sudaro nedidelę dalį visos energijos rinkos, atsinaujinantys energijos šaltiniai yra sparčiai auganti sritis ir per 2012-2013 m. pagaminamos energijos kiekis išaugo 16.3 % [2]. Tarp visų atsinaujinančių energijos šaltinių labiausiai augo saulės energetikos rinka – 33%.

Saulė yra pagrindinis ir neišsenkamas energijos šaltinis, o išspinduliuotas galios tankis, pasiekiantis Žemės paviršių, yra 342 W/m^2 . Teoriškai Saulė į Žemės paviršių per metus išspinduliuoja 148 PWh energijos, o tai yra 7400 kartų daugiau nei per metus suvartoja žmonija.

Apskritai yra įvairių būdų kaip galima išgauti saulės energiją, tačiau šiame darbe nagrinėjami fotoelektriniai (fotovoltiniai) saulės elementai. Tai yra puslaidininkiniai prietaisai, kurių veikimo principas paremtas fotovoltiniu reiškiniu puslaidininkiuose. Jų pagalba saulės šviesos energija yra tiesiogiai verčiama elektros energija.

Kalbant apie fotoelektrines jėgaines, jos yra sudarytos iš kelių ir daugiau saulės modulių, o šie - iš saulės elementų. Pirmasis saulės elementas buvo pagamintas 1954 m. Bell'o laboratorijoje. Tais laikais puslaidininkių gamybos kaštai buvo labai dideli, todėl saulės elementai nebuvo pradėti masiškai gaminti ir negalėjo konkuruoti su įprastais energijos išgavimo būdais (anglimi, dujomis, nafta). Mokslininkai, siekdami sumažinti saulės elementų pagaminamos energijos kainą, ieškojo naujų efektyviau šviesą sugeriančių medžiagų ir pigesnių gamybos technologijų. Ilgainiui išsivystė antros kartos saulės elementai. Jie pasižymėjo tuo, jog užteko 2 – 4 μm storio puslaidininkio

sluoksniu efektyviai šviesos sugerčiai regimojoje spektro dalyje. Iš to kilo ir kitas šių saulės elementų pavadinimas – plonasluoksniai saulės elementai. Šiuo metu labiausiai išvystytos plonasluoksnių saulės elementų technologijos yra a-Si, CdTe ir Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Nors antros kartos saulės elementai daugeliu atžvilgiu yra pranašesni negu kristalinio Si saulės elementai, jie užima tik 16% visos saulės elementų rinkos. Visgi, žvelgiant į ateities perspektyvas, plonasluoksniams saulės elementams yra pranašaujama šviesi ateitis.

Fotoelektros rinka labai sparčiai auga ir po 10-20 metų gali pasiekti TW (10^{12} W) gamybos apimtį. Dabartinėse plonasluoksnių saulės elementų technologijose, kaip CdTe ir CIGS, yra naudojami pakankamai reti metalai Te ir In, kurių paplitimas žemės plutoje yra atitinkamai 0,05 ir 0,24 ppm. Be to, didžioji dalis In yra sunaudojama gaminant skystųjų kristalų monitorius ir skaidriuosius elektrodus (ITO). Taigi buvo ieškoma naujų medžiagų, į kurių sudėtį neįeitų reti metalai, bet jos pasižymėtų panašiomis fizikinėmis savybėmis, kaip ir CIGS, ir galėtų būti pritaikytos plonasluoksniuose saulės elementuose. Mokslininkai susintetino naują puslaidininkį, kuris pasižymėjo panašiomis fizikinėmis savybėmis kaip CIGS, tačiau buvo sudarytas iš žemėje paplitusių cheminių elementų – Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) ir Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [3]. Kita vertus, šios medžiagos atsirado pakankamai neseniai, todėl jų fizikinės ir cheminės savybės nėra nuodugniai ištirtos, be to, auginimo technologijos nėra optimizuotos norint gauti geros kokybės CZTSe(S) sluoksnius. Dėl šių priežasčių rekordinis CZTSe(S) saulės elementų našumo koeficientas yra sąlyginai nedidelis (12,7% [4]) lyginant su CIGS (21,7% [5]). Tai rodo, jog CZTSe(S) yra sudėtinga sistema, o technologinių procesų parametų įtaką CZTSe(S) formavimuisi ir jo fizikinėms savybėms dar nėra nuodugniai ištirta.

CZTSe(S) dangų auginimo technologijos yra labai įvairios, tačiau jas galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes pagal tai kaip suformuojamas CZTSe(S) pirmtakas (prekursorius).

- Vieno etapo procesas. Šiuo atveju pirmtakas suformuojamas nusodinant visus elementus (Cu, Zn, Sn, Se(S)) vienu metu. Dažniausiai taikomos auginimo technologijos yra užgarinimas (co-evaporation) ir uždulkinimas (co-sputtering). Šiuo būdu yra gaunami patys našiausi CIGS saulės elementai.

- Dviejų etapų procesas. Šiuo atveju įvairiomis plonų dangų auginimo technologijomis pirmiausia yra suformuojamas Cu-Zn-Sn (CZT) pirmtakas. Tada danga yra iškaitinama aukštoje temperatūroje (450-550 °C) Se arba/ir S aplinkoje ir tokiu būdu suformuojamas CZTSe(S). Šis procesas dar yra vadinamas selenidiniu/sieriniu.

Šiame darbe CZTSe sluoksnis buvo suformuotas dviem etapais. Pirmajame etape panaudojant nevakuuminę, sąlyginai nebrangią ir efektyvią elektrocheminio nusodinimo technologiją buvo suformuotas Cu-Zn-Sn pirmtakas. Antrajame etape CZT pirmtakas buvo iškaitintas 450 – 550 °C temperatūroje Se ir Ar dujų atmosferoje.

Mokslinis naujumas

Iš literatūrinės apžvalgos rezultatų matyti, jog elektrochemiškai formuojant CZT pirmtakus, nusodinimo procesas trunka ganėtinai ilgai (10 – 120 min.) dažniausiai todėl, kad tirpalas buvo nemaišomas arba labai praskiestas. Šiame darbe buvo optimizuotos elektrocheminio CZT sąsėdžio sąlygos (elektrolito sudėtis, nusodinimo potencialas ir tirpalo pH) maišomame tirpale siekiant per 3 – 4 minutes suformuoti tinkamo storio (600 – 700 nm) kokybiškas, tolygios sudėties ir storio, gerai sukibusias su Mo apatinio kontakto paviršiumi CZT dangas.

Taip pat šiame darbe pateikiama nauja elektrocheminio nusodinimo sistema su pratekama elektrolitine cele plonų Cu, Sn, Zn sluoksnių nusodinimui, leidžianti maksimaliai sumažinti nusodintų metalo sluoksnių sąlytį su oru. Darbe parodytas jos pritaikomumas pasluoksniams Cu/Sn/Cu/Zn pirmtako elektrocheminiam nusodinimui.

Literatūroje pateikti tiek CZT pirmtako, tiek CZTSe sluoksnio struktūriniai tyrimai dažnai nėra pakankamai išsamūs ir tikslūs. Patikimai ir tiksliai įvertinti CZT pirmtako fazinę sudėtį Rentgeno spindulių difrakcijos (RSD) metodu yra sudėtinga dėl persiklojančių intermetalinių junginių difrakcinių smailių. Dėl tos pačios priežasties beveik neįmanoma išskirti ZnSe, Cu₂SnSe₃ ir Cu₂ZnSnSe₄ fazių, kurios susidaro arba gali susidaryti įselenidinant CZT pirmtaką. Nagrinėjant CZTSe sluoksnio ar visos saulės celės skerspūvį literatūroje dažniausiai pateikiami jų lūžio vaizdai, kuriuose sunku įvertinti

CZTSe/MoSe₂/Mo sąlyčio paviršių kokybę, sunku pastebėti CZTSe grūdeliuose ar tarp jų įsiterpusį ZnSe. Šiame darbe minėti tyrimai atlikti panaudojant naujausius RSD (CALSA analizatorius) ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos (dviejų spindulių sistema) metodus.

Pagrindinis šio darbo tikslas yra suformuoti ir ištirti CZTSe saulės celę iš elektrochemiškai suformuotų Cu-Zn-Sn pirtakų. Šiam tikslui pasiekti buvo suformuluoti keturi uždaviniai:

1. Ištirti Cu-Zn-Sn pirtako nusodinimą elektrocheminio sąsėdžio būdu.
Panaudojant elektrolito maišymą sumažinti CZT nusodinimo trukmę ir nustatyti optimalias sąlygas gauti kompaktišką, vienodos sudėties, lygaus paviršiaus, gerai sukibusią su Mo apatiniu kontaktu CZT pirtaką.
2. Ištirti galimybę suformuoti Cu-Zn-Sn pirtaką pasluoksnio elektrocheminio nusodinimo būdu naudojant elektrocheminio nusodinimo sistemą su pratekama elektrolitine cele. Nustatyti tinkamus elektrolitus ir nusodinimo sąlygas (potencialas, srovės tankis, tekėjimo srautas) kiekvieno iš metalų elektrocheminiam nusodinimui.
3. Ištirti CZT pirtakų preliminarą iškaitinimo procesą 200 – 350 °C temperatūrose ir nustatyti jo įtaką tolimesniam selenidinimo procesui bei CZTSe saulės elemento veikimui.
4. Ištirti pradinės CZT pirtako sudėties ir selenidinimo sąlygų (temperatūra, trukmė, Se kiekis, Ar dujų slėgis) įtaką CZTSe dangų fazinei sudėčiai, paviršiaus morfologijai bei CZTSe saulės elemento veikimui.

Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Elektrolito tirpalo maišymas sutrumpina CZT pirtako elektrocheminio nusodinimo laiką apie 5 kartus ir pagerina CZT sluoksnio cheminės sudėties bei storio homogeniškumą.

2. Naudojant šiame darbe pateikta elektrocheminio nusodinimo sistemą su pratekama cele, pasluoksnio nusodinimo būdu galima suformuoti gerai su Mo pagrindu sukibusį, norimos sudėties CZT pirmtaką.
3. Elektrocheminio sąsėdžio būdu suformuotą Zn praturtintos ($Zn/Sn=1,1\div 1,2$) ir Cu nuskurdintos ($Cu/(Zn+Sn)=0,8\div 0,9$) cheminės sudėties CZT pirmtaką sudaro šios fazės: heksagoninė $\eta-Cu_{6,26}Sn_5$, kubinė $\gamma-Cu_5Zn_8$ ir tetragoninė Sn.
4. CZT pirmtake preliminaraus iškaitinimo metu temperatūrose $> 250\text{ }^\circ\text{C}$ susidaro alavo kietieji tirpalai $\eta-Cu_{6,26}Sn_5$, ir $\gamma-Cu_5Zn_8$ intermetaliniuose junginiuose. Laikant iškaitintą CZT pirmtaką kambario temperatūroje įvyksta alavo segregacija.
5. CZTSe dangos nevientisumas, manoma, lemia dideles nuotėkio sroves ir tai galimai buvo viena iš pagrindinių priežasčių dėl prastų saulės elemento fotoelektrinių charakteristikų.

Disertacijos sandara

Anglų kalba parašytą disertaciją sudaro 4 skyriai. Pirmajame skyriuje aprašomi dabartiniai CZTSe(S) technologijos pasiekimai ir detaliau apžvelgiami darbai, kuriuose CZT pirmtakas buvo suformuotas elektrocheminio nusodinimo metodu. Antrajame skyriuje pateikiama elektrocheminio nusodinimo, selenidinimo eksperimentinė metodika ir aprašoma naudota struktūros bei sudėties charakterizavimo įranga. Trečiajame skyriuje glaustai supažindinama su elektrochemijos teorija ir saulės elemento veikimo principu. Pagrindiniame ketvirtajame skyriuje pateikiami svarbiausi rezultatai. Iš pradžių pateikiami elektrocheminio CZT dangų nusodinimo tyrimo rezultatai ir nusodintų dangų SEM tyrimai. Toliau pristatomi fazinės sudėties nekaitintų ir preliminariai iškaitintų CZT pirmtakų tyrimai RSD ir SEM metodais. Galiausiai aprašomas CZT pirmtako selenidinimas ir gautų CZTSe sluoksnių ypatumų bei saulės elemento charakteristikų priklausomybės nuo pirmtako sudėties ir selenidinimo sąlygų.

1 Metodika

Elektrocheminės sąsėdos būdu formuojamų dangų elektrolito tirpalą sudarė $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (grynumas 99%), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (grynumas 99%), SnSO_4 (grynumas 99%) ir natrio citratas ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, grynumas 99%). Dangos buvo nusodintos standartinėje elektrolitinėje celėje, kambario temperatūroje $-1,1 - -1,4$ V potencialų intervale (visos šiame darbe pateiktos elektrocheminio potencialo vertės yra pateiktos Ag/AgCl/KCl palyginamojo elektrodo atžvilgiu, jei nenurodyta kitaip). Darbinis elektrodas buvo magnetroninio dulkinimo būdu suformuotas $0,7 - 1,0$ μm storio Mo sluoksnis ant poliruoto stiklo padėklo. Elektrolitas buvo maišomas su magnetine maišykle. Prieš dengimą Mo/stiklas padėklas 10-20 min išlaikomas 10 % NH_4OH tirpale, po to 5 – 10 min valomas etilo alkoholyje ultragarsinėje vonelėje ir nudžiovinamas Ar dujų srove.

Atskiri metalai elektrochemiškai pasluoksniui nusodinti naudojant elektrocheminio nusodinimo sistemą su pratekama elektrolitinė cele (žr. pav. 1). Atrinktos elektrolitų tirpalų sudėtyis kiekvieno metalo nusodinimui pateiktos lentelėje 1. Pasluoksnio CZT

1 lentelė. Cu, Sn ir Zn elektrolitų tirpalų sudėtyis ir jų pH.

Pavadinimas	Me^{2+}	Kompleksodaris	Priedai	pH
Cu-Cit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	5,6
Sn-MSA	SnSO_4	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	TritonX-100	1
Zn-Com	ZnCl_2	Nežinomas	Nežinomi	5,7

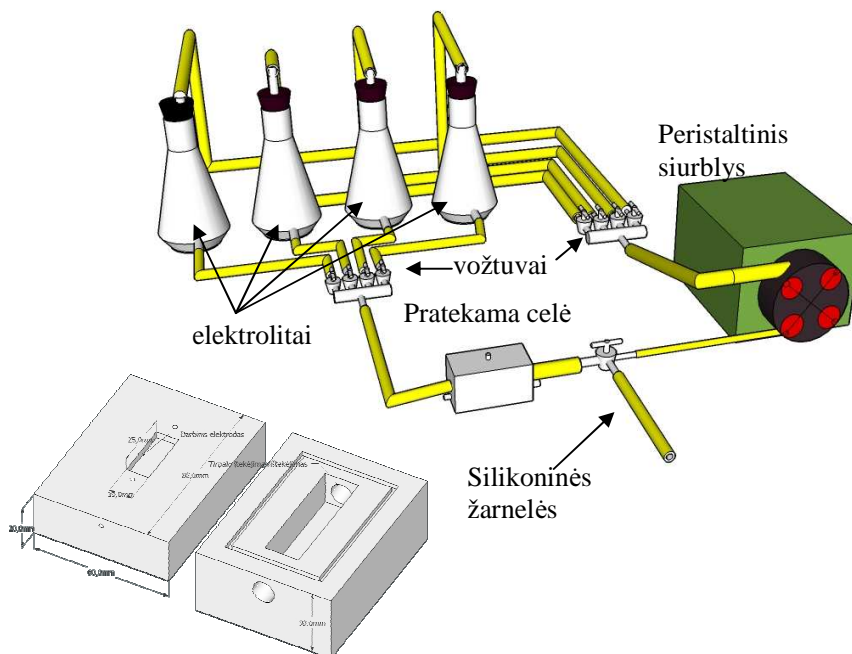
pirmtako nusodinimo eiliškumas buvo Cu, Sn, Cu, Zn. Sluoksniai nusodinti ant Mo/stiklas padėklo. Prieš dengimą naudota tokia pati Mo paviršiaus paruošimo procedūra kaip elektrocheminės sąsėdos atveju.

Preliminaraus CZT pirmtakų iškaitinimo tyrimai atlikti temperatūrose nuo 200 iki 350 °C zoninėje krosnyje Ar dujų atmosferoje keičiant kaitinimo trukmę nuo 10 iki 120 min. Selenidinimas tirtas taip pat zoninėje krosnyje patalpinus CZT pirmtaką į grafitinę dėžutę, į kurią dedamas ir reikiamas kiekis Se miltelių. Tyrimai atlikti keičiant

temperatūrą nuo 450 iki 560 °C, kaitinimo trukmę nuo 5 iki 30 min, o kameros slėgis buvo 1 arba 1000 mbar.

Fazinės sudėties matavimai atlikti Rentgeno spindulių difraktometrais D8 Advance (Bruker AXS) ir SmartLab (Rigaku). Aukštos skyros RSD tyrimuose naudotas CALSA analizatorius. Bandinių paviršiaus morfologija ir skersiniai pjūviai tirti dviejų spindulių sistema Helios Nanolab 650 (FEI) - skenuojančiu elektronų mikroskopu su fokusuotų jonų pluošto (FJP) įrenginiu. Elementinė sudėtis tirta elektronų mikroskope Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru X-Max (Oxford Instruments). CZTse sluoksnių fazinė sudėtis tirta ir Ramano sklaidos spektroskopijos metodu inVia (Renishaw) Raman mikroskopu naudojant 632,8 nm ir 442 nm bangos ilgių žadinančias lazerio spinduliuotes. Mo apatinio kontakto ir CZT pirmtako paviršiaus elementinė sudėtis ir elementų oksidacinė būseną tirta Rentgeno fotoelektronų spektrometru su dvigubu Mg/Al anodu ESCALAB 250 MK-II (VG Scientific).

CZTse saulės celės pagamintos taikant standartines procedūras: ant suformuoto $Cu_2ZnSnSe_4$ absorberio sluoksnio chemiškai nusodintas plonas (~50 nm) CdS sluoksnis ir ant jo magnetroniškai uždulintos ZnO (~50 nm) ir ITO (~400 nm) dangos – viršutinis saulės celės kontaktas.



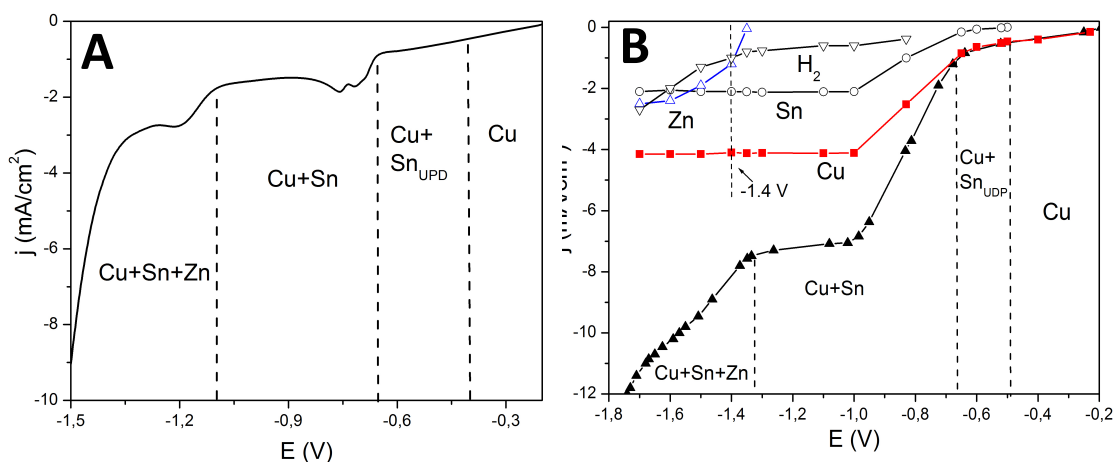
1 pav. Elektrocheminio nusodinimo sistemos su pratekama cele schema ir trimatis pratekamos celės brėžinys.

2 Rezultatai ir jų aptarimas

2.1 Elektrocheminės sąsėdos būdu suformuotos CZT dangos

Pav. 2 parodytos Mo darbinio elektrodo voltamperogramos Cu-Zn-Sn sąsėdžio elektrolite potencialų intervale nuo -0,1 iki -1,7 V (2 pav.).

Grafikuose vertikaliomis punktyrinėmis linijomis atskirtos potencialų sritys, kuriose sėda skirtingos sudėties dangos. Nuo -0,2 iki -0,4 V vyksta tikrai vario elektrocheminė redukcija, o potencialui paneigiamėjus prasideda ikipotencialinis (*angl.* underpotential) Sn sėdimas, kurio metu formuojasi geltonoji bronz – Sn kietasis tirpalas varyje. Toliau augant neigiamam potencialui prasideda Sn^{2+} elektrocheminė redukcija ir vadinamosios pilkosios bronzos susidarymas. Zn^{2+} redukcija ir Cu-Sn-Zn trigubo lydinio formavimasis prasideda nuo -1,1 V. Matome, jog potencialui toliau neigiamėjant prasideda greitas

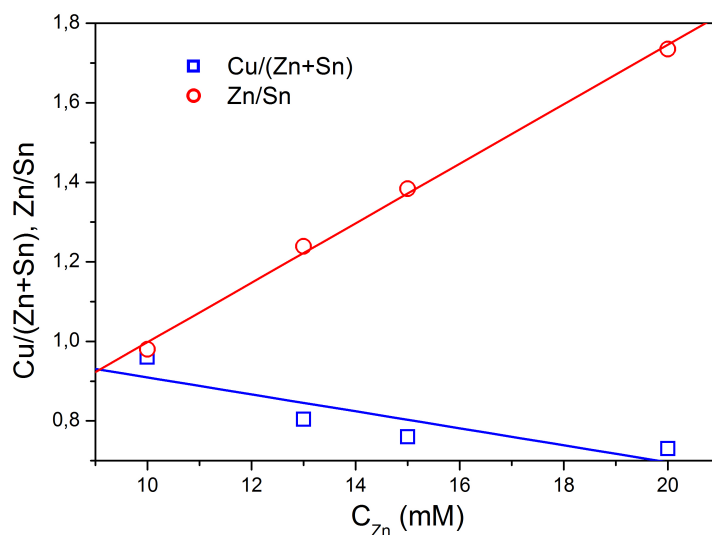


2 pav. Mo elektrodo voltamperogramos. (A) be tirpalo maišymo, elektrolito sudėtis: 20 mM CuSO_4 , 14 mM ZnSO_4 , 10 mM SnSO_4 ir 100 mM Na_3Cit , pH 5,75; $v = 5$ mV/s, (B) su tirpalo maišymu, elektrolito sudėtis: 20 mM CuSO_4 , 18 mM ZnSO_4 , 10 mM SnSO_4 ir 100 mM Na_3Cit , pH 5,75.

rovės tankio didėjimas, susijęs su spartėjančia vandenilio skyrimosi reakcija. Trigubo metalų lydinio nusodinimo potencialo intervalas yra nuo -1,1 V iki -1,4 V. Tačiau CZT

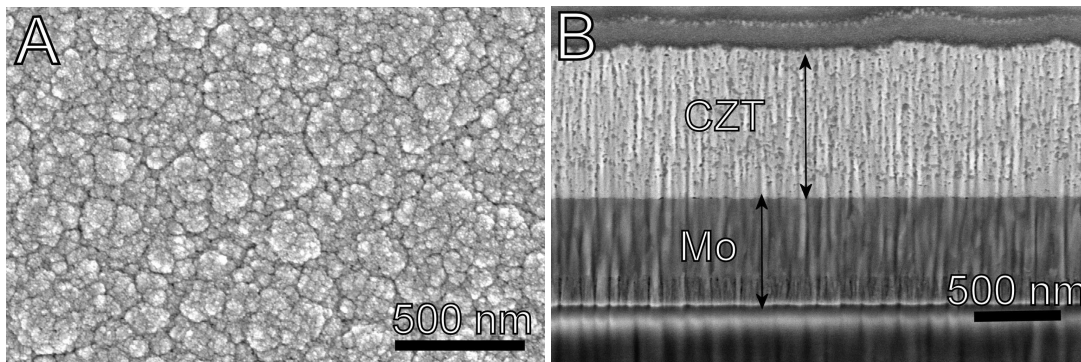
dangos nusodintos nenaudojant maišymo buvo labai nevienodo storio ir nehomogeniškos elementinės sudėties. Tirpalą maišant magnetine maišykle, elektrolizės sąlygos pakito. Kaip matyti pav. 2 B, srovė išaugo 2-3 kartus, o polarizacinė kreivė pasislinko per 0,2 V į neigiamą pusę. Šiomis sąlygomis trigubo lydinio sąsėda prasideda ties -1,3 V potencialu. Potencialas, kuriam esant nusodintoje CZT dangoje buvo 25 – 30 at.% Zn ir elektrocheminio nusodinimo metu dar nevyko intensyvus vandenilio skirimas, buvo lygus -1,4 V.

Reikiamą CZT dangos sudėtį galima gauti ne tik didinant neigiamą nusodinimo potencialą, bet ir keičiant Zn^{2+} koncentraciją tirpale. Pav. 3 pavaizduota šiame darbe nustatyta Cu/(Zn+Sn) ir Zn/Sn santykių CZT sluoksnyje priklausomybė nuo Zn^{2+} koncentracijos nemaišomame elektrolito tirpale. Matome, jog Cu/(Zn+Sn) ir Zn/Sn santykiai tiesiškai priklauso nuo Zn^{2+} koncentracijos tirpale, vadinasi, parenkant Zn^{2+} koncentraciją galima nesunkiai keisti Cu, Zn ir Sn kiekius CZT dangoje. Be to, didinant koncentraciją, o ne neigiamą nusodinimo potencialą galima tikėtis nusodinti kokybiškesnes, t.y., mažiau poringas CZT dangas.



3 pav. Santykių Cu/(Zn+Sn) ir Zn/Sn CZT sluoksnyje priklausomybė nuo Zn^{2+} koncentracijos tirpale: 20 mM Cu + 10 mM Sn + 100 mM Na3Cit, pH=5,75, T=20 °C, E=-1,3 V. Metalų atominės koncentracijos nustatytos EDX.

Nusodintos CZT dangos buvo blizgančios, tamsiai pilkos spalvos. Tai rodo, jog dangų paviršius yra ganėtinai lygus, galimai sudarytas iš mažų grūdelių. Paviršiaus ir FJP padaryto skersinio pjūvio SEM nuotraukos pateiktos pav. 4. Iš paviršiaus nuotraukos



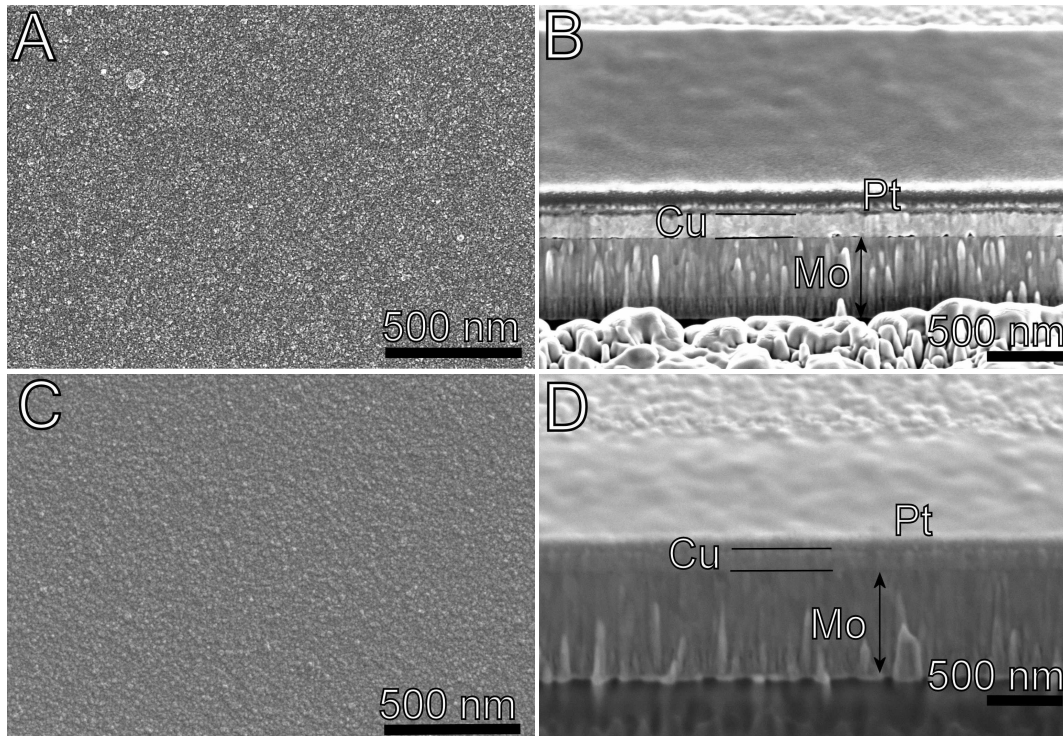
4 pav. CZT dangų, nusodintų maišomame elektrolite, paviršiaus (A) ir skersinio pjūvio (B) SEM nuotraukos.

matyti, jog CZT danga sudaryta iš mažų nanometrinių dydžio kristalų, kurie yra suaugę į didesnius įvairaus dydžio ir formos klasterius. Tokia morfologija buvo tipiška CZT dangoms, nusodintoms $-1,3 \div -1,4$ V potencialų intervale maišomame tirpale. Skersinio pjūvio SEM nuotraukoje matome, jog CZT sluoksnis gerai sukibęs su Mo apatiniu kontaktu, CZT/Mo sąlyčio zonoje nėra tarpų ar skylių, tačiau akivaizdu, jog pati CZT danga yra porėta. Dangų poringumą galima ženkliai sumažinti jas iškaitinant (tai bus aptarta 2.4 skyrelyje).

2.2 Elektrocheminis atskirų metalų nusodinimas pratekamoje celėje

Dėl pratekamos elektrolitinės celės specifinės konstrukcijos kaip palyginamasis elektrodas naudota Pt vielutė (žr. pav. 1), todėl šiame paragrafe potencialų vertės pateiktos Pt palyginamojo elektrodo atžvilgiu. Pratekamoje celėje naudoti kambario temperatūros elektrolitų tirpalai.

Iš pradžių buvo ištirtos atskirų metalų elektrocheminio nusodinimo sąlygos, o tik paskui formuojamas pasluoksnis Cu-Sn-Zn pirmtakas.



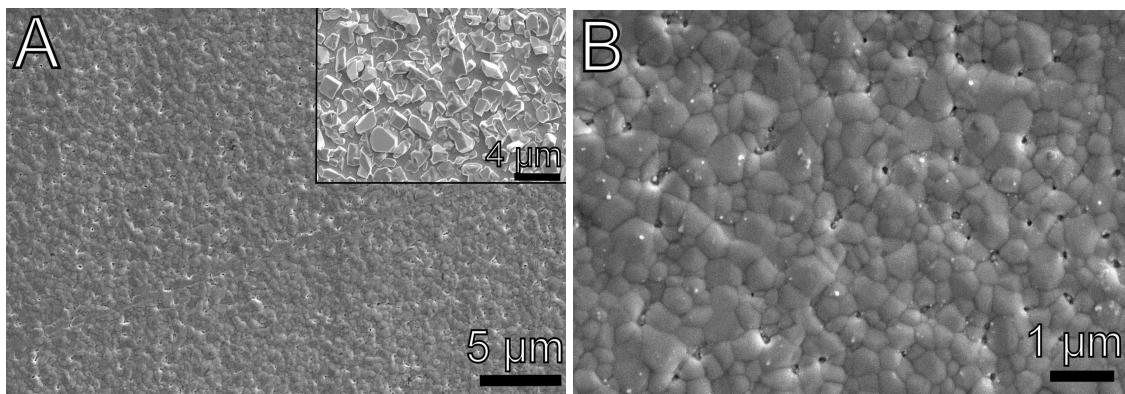
5 pav. Cu dangų paviršiaus ir skersinio pjūvio SEM nuotraukos. Nusodinimo sąlygos (A, B) $j = 3,2 \text{ mA/cm}^2$, (C, D) $E = -1,0 \text{ V}$ Pt palyginamojo elektrodo atžvilgiu, tirpalo tekėjimo srautas $S = 400 \text{ ml/min}$.

Elektrocheminio vario nusodinimui pasirinktas citratinis elektrolito tirpalas, kurio sudėtis buvo: $0,075 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Na_3Cit). Cu dangų nusodinimui buvo išbandyti tiek galvanostatinis tiek potenciostatinis režimai. Cu dangos paviršiaus ir FJP padaryto skersinio pjūvio SEM nuotraukos pavaizduotos pav. 5. Vizualiai Cu dangų paviršius veidrodinis, lygus, raudonai-rudo atspalvio. Iš SEM nuotraukų matome, jog abiem režimais nusodinta Cu danga yra vientisa, lygi ir sudaryta iš smulkių grūdelių. Tačiau galvanostatiškai nusodintos Cu dangos morfologija (pav. 5 A) pasižymi ryškesniu grūdėtumu negu potenciostatinėmis sąlygomis nusodintos Cu dangos (pav. 5 C). Tai gali būti susiję su skirtingomis nusodinimo sąlygomis. Potenciostatinio režimo atveju vidutinis srovės tankis ($4,4 \text{ mA/cm}^2$) buvo didesnis negu galvanostatinio atveju ($3,2 \text{ mA/cm}^2$) ir tai lėmė didesnę pradinę užuomazgų tankį bei smulkesnių Cu grūdelių augimą. Galvanostatinėmis sąlygomis įjungus pastovią srovę potencialas palaipsniui neigiamėjo kol pasiekė pastovią vertę. Tai galima būtų aiškinti palaipsniui didėjančiais

elektrocheminio proceso difuziniais apribojimais, kuriems esant pradiniu momentu susidarę Cu užuomazgos auga netolygiai, todėl danga sudaryta iš įvairaus dydžio Cu grūdelių ir joje yra daugiau didesnių grūdelių, ką ir matome Cu dangų paviršiaus SEM vaizduose (pav. 5). Cu danga yra kompaktiška ir pakankamai gerai sukibusi su Mo sluoksniu, kaip matyti skersinio pjūvio SEM nuotraukose (pav. 5 B, D). Kita vertus, dangose, nusodintose galvanostatinėmis sąlygomis, Cu ir Mo tarp sluoksnyje matyti 15-20 nm dydžio poros, kurios galėjo atsirasti grūdeliams pilnai nesuaugus.

Pagal gautus SEM tyrimų rezultatus, tinkamiausios elektrocheminio Cu nusodinimo pratekamoje celėje sąlygos būtų: potenciostatinis režimas (-0,94÷-1,0 V), tirpalo srautas 350 – 400 ml/min, o elektrolito sudėtis – 0.075 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0.25 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Alavo elektrocheminiam nusodinimui išbandyti du elektrolitų tirpalai: citratinis (Cit) ir metansulfoninės rūgšties (MSA). Sn galvanostatiškai ir potenciostatiškai nusodintas ant Mo/stiklas padėklo, prieš tai elektrochemiškai padengto plonu (80 – 100 nm) Cu sluoksniu. Daugumoje atveju Sn dangos, nusodintos iš MSA elektrolito, buvo tolygesnės ir geriau padengdavo visą elektrodo paviršiaus plotą, todėl toliau tik jos ir nagrinėjamos. Tipiška Sn dangų morfologija pateikta pav. 6 A. Matome, jog Sn danga yra tolygi, vientisa, sudaryta iš įvairaus dydžio grūdelių. Pav. 6 B galime aiškiau išskirti grūdelius

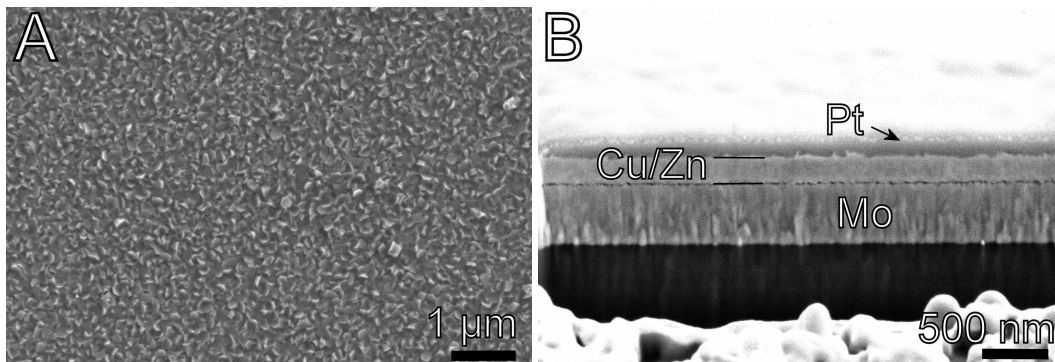


6 pav. Sn dangos paviršiaus SEM vaizdai. Nusodinimo sąlygos: $j = 4,5 \text{ mA/cm}^2$, MSA elektrolitas. Įterptinis pav. Sn danga, nusodinta iš MSA elektrolito be tritonX-100 priedo.

(0,2 – 0,8 μm) ir jų ribas. Vietomis grūdeliai nėra visiškai suaugę ir tarp jų susiformavo tarpai (skylutės). Apskritai, elektrochemiškai nusodintas alavas yra linkęs augti atskirais

dideliais (2-3 μm) grūdeliais, nesuformuodamas ištisinės dangos (pav. 6 A įterptas pav.), todėl paprastai į Sn elektrolito tirpalus dedami organiniai priedai. Mes pabandėme medžiagą tritonX-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$), o jos įtaka Sn dangų morfologijai matyti pav. 6 A. Akivaizdu, kad be priedo Sn danga yra sudaryta iš atskirų nesuaugusių grūdelių, o su priedu kompaktiška, ištisinė ir sudaryta iš mažesnių grūdelių.

Sunkiausia buvo parinkti elektrolitą elektrocheminiam Zn nusodinimui. Išbandyti trys elektrolitų tirpalai: citratinis, MSA ir komercinis. Kaip ir Sn nusodinimo atveju, Zn elektrochemiškai tiek galvanostatinėmis tiek potenciostatinėmis sąlygomis buvo nusodinamas ant Mo/stiklo padėklo, elektrochemiškai padengto plonu (80 – 100 nm) vario sluoksniu. Zn dangos, nusodintos iš citratinio elektrolito, paviršiaus ir skersinio pjūvio SEM nuotraukos pateiktos pav. 7. Matome, jog dangą sudarantys grūdeliai yra cinkui būdingos heksagoninės formos ir tankiai suaugę tarpusavyje, suformuodami vientisą dangą. Tačiau paviršius akivaizdžiai šiurkštus, o sprendžiant pagal skerspjūvį Cu/Zn dangos sukibimas su Mo plėvele prastas, neretai Cu/Zn danga atsilupdavo nuo Mo.

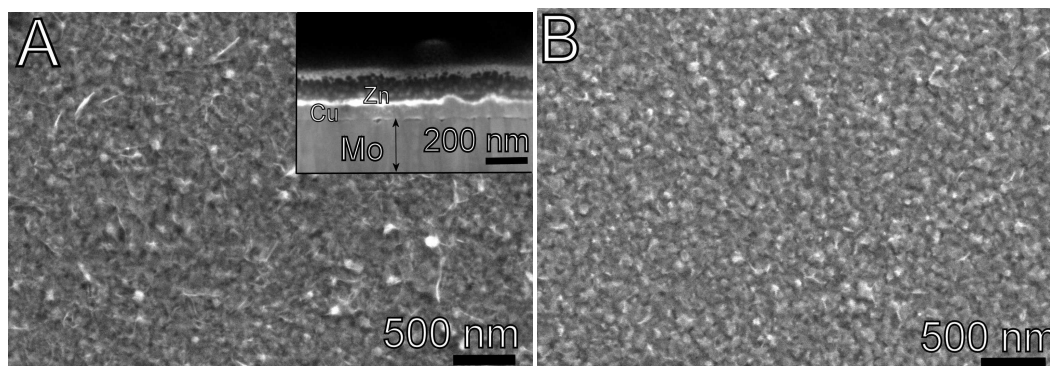


7 pav. Zn dangos (A) paviršiaus ir (B) skersinio pjūvio SEM nuotraukos. Zn nusodintas iš citratinio elektrolito, $j = 2,3 \text{ mA/cm}^2$, tirpalo srautas 120 ml/min.

Zn dangos, nusodintos iš MSA elektrolitinio tirpalo, morfologija ir skersinis pjūvis, pavaizduoti pav. 8. Zn danga kompaktiška, sudaryta iš mažų apie 100 nm dydžio grūdelių. Kuo mažesnis elektrolito srautas, tuo lygesnis dangos paviršius (pav. 8 B), tačiau Zn dangos storis tesiekė 15-30 nm, nors pagal pratekėjusio elektros krūvio kiekį

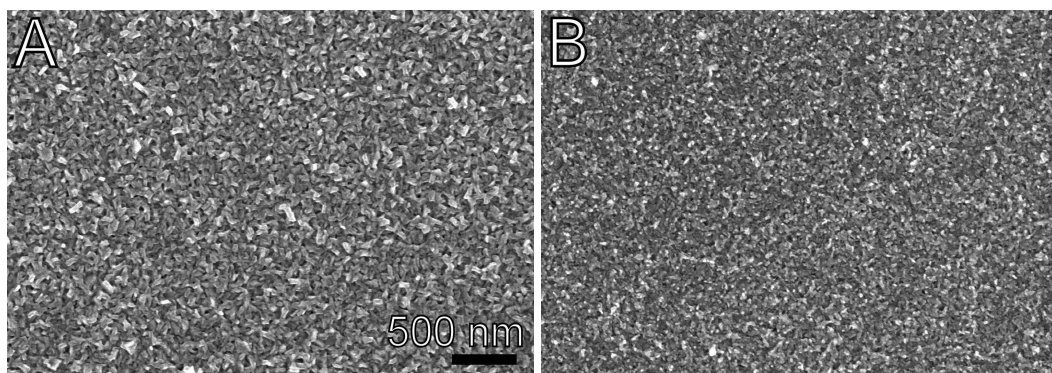
turėjo būti ~140 nm. Tai rodo, jog nusodinant Zn dangą vyko intensyvus vandenilio skirimas, kuris galėjo lemti ir vietomis atsilupusią Cu/Zn dangą.

Elektrochemiškai nusodintų Zn dangų kokybė tiek iš citratinio tiek iš MSA tirpalų ženkiai priklausė nuo nusodinimo sąlygų, o rezultatų atsikartojimas buvo prastas. Dėl išvardintų priežasčių išbandytas komercinis (UAB Chromtech) cinkavimo elektrolitas, sukurtas specialiai plonų sluoksnių elektrocheminiam nusodinimui. Šiame elektrolite nusodinto Zn ant Cu pasluoksnio dangos neatsilupdavo nuo Mo, o atsikartojamumas



8 pav. Zn dangos paviršiaus morfologijos SEM vaizdai, nusodintos iš MSA tirpalo esant skirtingiems elektrolito tekėjimo srautams: (A) 320 ml/min (B) 40 ml/min. Įterptinis pav.: Cu/Zn dangos skersinio pjūvio SEM nuotrauka.

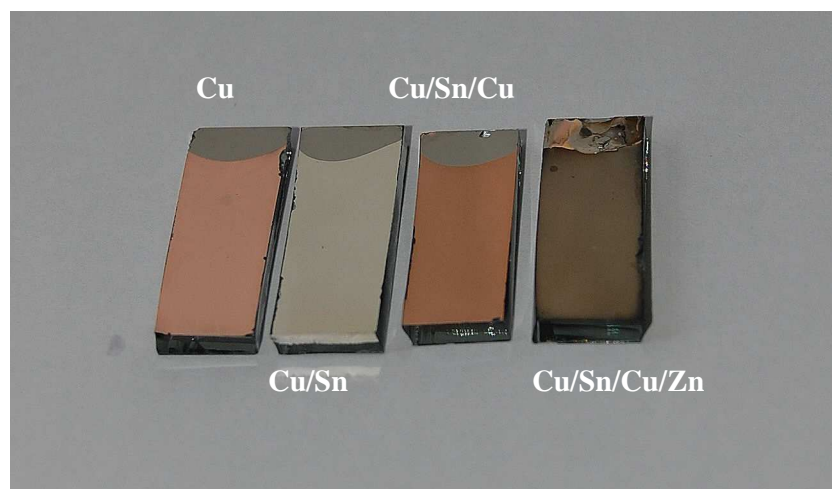
buvo patenkinamas. Šiuo atveju Zn dangos buvo nusodinamos tik galvanostatinėmis sąlygomis ($j = 3-30 \text{ mA/cm}^2$). Zn dangų, nusodintų iš komercinio tirpalo, paviršius



9 pav. Zn dangų, nusodintų komerciniame elektrolite, paviršiaus SEM vaizdai. Srovės tankis: 3 mA/cm^2 (A) ir 30 mA/cm^2 (B); tirpalo tekėjimo srautas abiem atvejais 320 ml/min.

parodytas pav. 9. Esant mažesniam srovės tankiui formuojasi didesni ir tobulesni grūdeliai. Kita vertus, kai grūdeliai yra didesni, tarpai tarp grūdelių, taip pat ir dangos porėtumas yra didesnis. Matome, jog Zn dangos, nusodintos esant 30 mA/cm^2 yra tankesnės ir mažesni tarpai tarp grūdelių (pav. 9 B). Šie kraštutiniai atvejai rodo, jog Zn dangos iš komercinio tirpalo gali būti nusodintos plačiame srovės tankių intervale ženkliai nepakeičiant dangų morfologijos. Elektrocheminio nusodinimo trukmė buvo tuo trumpesnė, kuo didesnis srovės tankis, tačiau kai $j > 20 \text{ mA/cm}^2$ prasidėdavo intensyvus H_2 skirimas ir tai lemdavo porėtas Zn dangas. Taigi elektrocheminiam Zn nusodinimui buvo pasirinktas 20 mA/cm^2 srovės tankis.

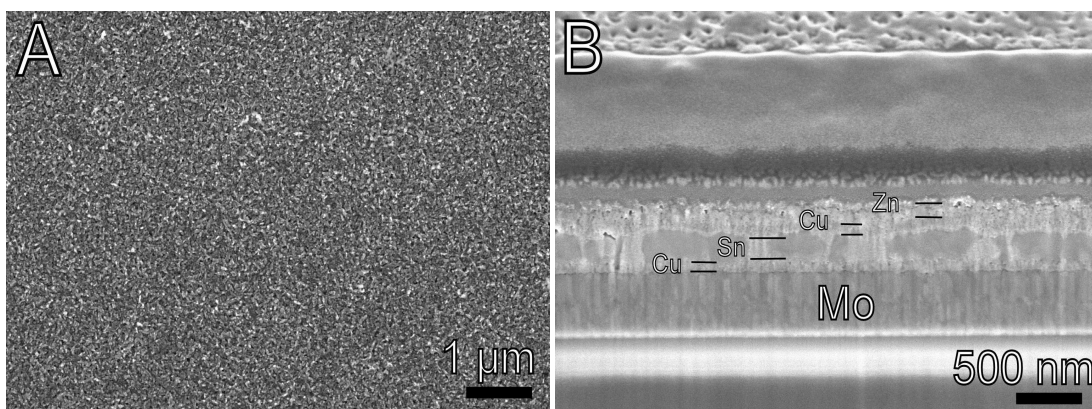
Dengiant skirtingus metalus pasluoksniui labai svarbus jų eiliškumas, kurio pasirinkimas gali būti suvaržytas. Pirmas apribojimas susijęs su tuo, jog iš visų trijų metalų Cu pasižymi geriausiu sankabumu su Mo, todėl visada turi būti dengiamas pirmas. Paviršiaus morfologijos tyrimai atskleidė, jog Zn elektrokristalizacija ant Sn paviršiaus yra labai prasta: nesusiformuoja vientisas Zn sluoksnis. Kadangi Sn pusiausvyris potencialas MSA tirpale teigiamesnis negu Zn, nusodinant Sn ant Zn dangos, prasidėdavo Zn tirpimas, patvirtintas Cu/Zn/Sn dangų elementinės sudėties EDX tyrimų rezultatais, rodančiais ženklų Zn trūkumą. Taigi, norint pasluoksniui suformuoti tinkamos sudėties, kokybišką CZT dangą buvo pasirinktas vienintelis galimas



10 pav. Cu/Sn/Cu/Zn bandinių optinė fotografija po kiekvieno žingsnio. Elektrodo dydis $1 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

eiliškumo variantas – Cu/Sn/Cu/Zn (CTCZ). Po kiekvieno etapo pasluoksniui nusodintų dangų fotografija pateikta pav. 10, kur matyti, jog dangos yra tolygios ir vienodai padengia visą elektrodo plotą.

CTCZ sluoksnių paviršiaus ir skersinio pjūvio SEM nuotraukos pateiktos pav. 11. Natūralu, jog CTCZ paviršiaus morfologija yra tokia pati, kaip jau aptarto Zn nusodinimo ant Cu atveju. Skersiniame pjūvyje atsispindi visi sluoksniai, tačiau ribos tarp jų yra išplaukusios dėl metalų interdifuzijos, vykusios kambario temperatūroje dengimo metu ir po jo. Taip pat matome, jog CTCZ gerai sukibęs su Mo sluoksniu, o atskiri CTCZ sluoksniai tarpusavyje yra gerai suaugę, be tarpų. Viršutinis Zn sluoksnis, kaip ir tikėtasi, yra šiek tiek poringas dėl H_2 skyrimosi dengimo metu kaip ir elektrocheminės sąsėdos atveju. Taigi, elektrocheminėje sistemoje su pratekama cele pasluoksniui suformuota CTCZ danga yra kokybiška, vientisa, gerai sukibusi su Mo padėklu ir turėtų būti tinkamas pirmtakas $Cu_2ZnSnSe_4$ sluoksniui suformuoti.



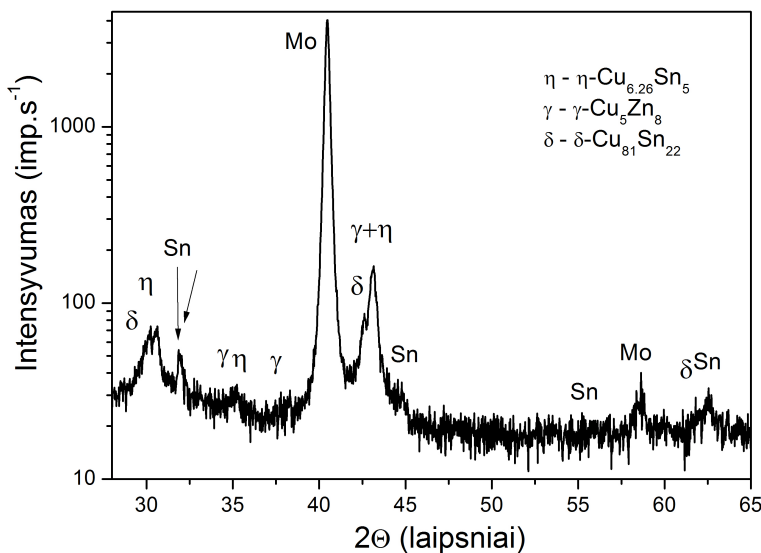
11 pav. Optimaliomis sąlygomis pasluoksniui nusodinto Cu/Sn/Cu/Zn pirmtako paviršiaus (A) ir skersinio (B) pjūvio SEM vaizdai.

2.3 Cu-Zn-Sn pirmtako preliminarus kaitinimo tyrimai

Kaip jau buvo pastebėta, tiek elektrocheminės sąsėdos tiek pasluoksniui nusodinimo būdais nusodintos CZT dangos yra poringos. Norint sumažinti dangų poringumą, padidinti homogeniškumą bei paviršiaus lygumą, atlikti CZT dangų preliminarus (prieš selenidinimą) kaitinimo tyrimai temperatūrų intervale 200 – 350 °C ir naudojant įvairias

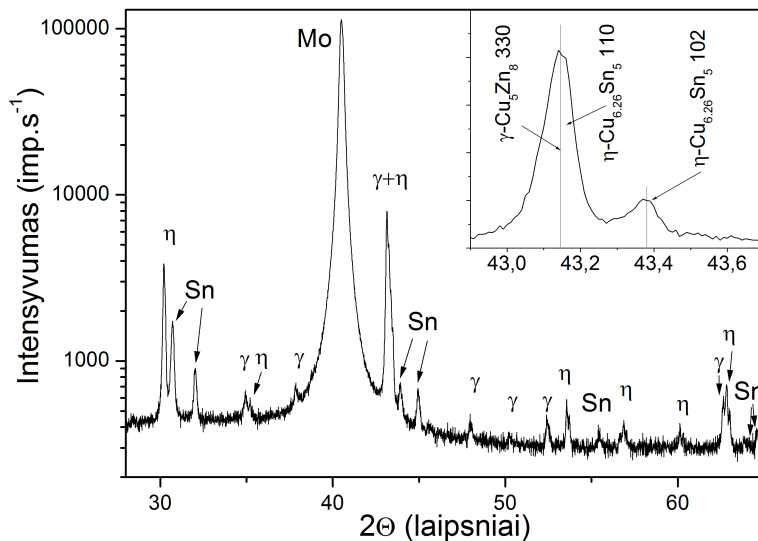
trukmes (10 – 120 min). Pagal mūsų rezultatus, kurie bus pateikti skyrelyje 2.5, preliminarus iškaitinimas ne tik sumažina CZT dangų porėtumą, bet ir pagerina CZTSe dangų morfologijos kokybę taip pat ir CZTSe saulės elementų charakteristikas.

Siekiant nustatyti CZT dangų fazinės sudėties pokyčius, pirmiausia RSD metodu buvo ištirta nekaitinto CZT pirmtako fazinė sudėtis. Elektrocheminio sąsėdžio būdu suformuoto CZT sluoksnio rentgenograma pateikta pav. 12. Nustatytos šios metalinės fazės arba intermetaliniai junginiai (IMJ): heksagoninė η -Cu_{6,26}Sn₅ (# 00-047-1575), tetragoninė Sn (# 00-004-0673), kubinė γ -Cu₅Zn₈ (# 00-025-1228) ir kubinė δ -Cu_{40,5}Sn₁₁ (# 01-071-0121). Verta paminėti, jog Sn praturtintose CZT dangose (Zn/Sn santykis < 1,0) šalia jau minėtų metalinių fazių buvo aptikta ir heksagoninė ϵ -Cu₃Sn fazė (a = 2,76, c = 4,316 Å). Pastebėta, jog Zn praturtintose CZT dangose (Zn/Sn > 1,0) γ -Cu₅Zn₈ ir metalinio Sn difrakcinės smailės buvo intensyvesnės negu Zn nuskurdintuose bandiniuose. Tai reiškia, jog Zn praturtintuose CZT dangose didesnis kiekis Cu susinaudojo susidarant γ -Cu₅Zn₈, o ne Cu-Sn intermetaliniams junginiams.



12 pav. Elektrocheminio sąsėdžio būdu suformuoto CZT pirmtako rentgenograma. Cu/(Zn+Sn)=0,89, o Zn/Sn=1,16.

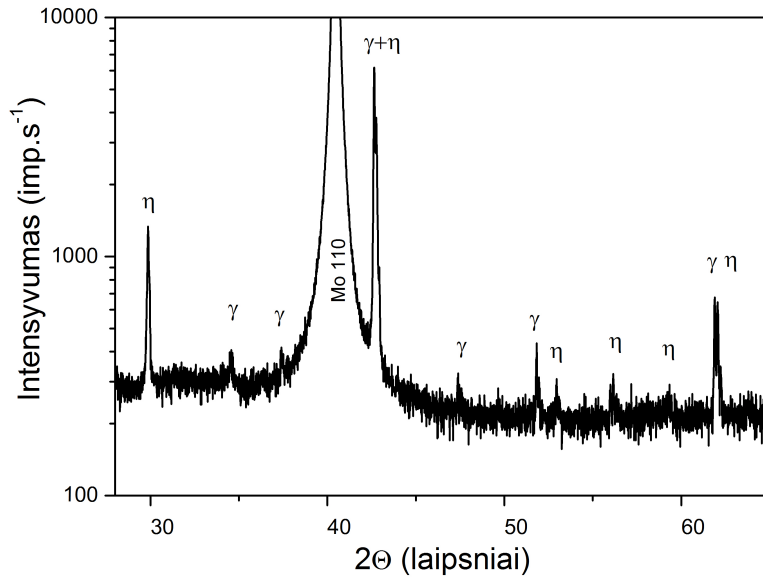
Rentgenograma CZT sluoksnio, preliminariai iškaitinto 230 °C temperatūroje, pateikta pav. 13. Matome, jog intermetalinių junginių difrakcinės smailės suintensyvėjo ir susiaurėjo. Fazinė dangų sudėtis po iškaitinimo iš esmės nepasikeitė – tai γ -Cu₅Zn₈,



13 pav. Iškaitintos 230 °C temperatūroje CZT dangos rentgenograma, užrašyta naudojant Bragg-Brentano geometriją. $Cu/(Zn+Sn)=0,77$, o $Zn/Sn=1,21$. Įterptas pav. - to pačio bandinio Rentgenogramos fragmentas užrašytas su CALSA analizatoriumi.

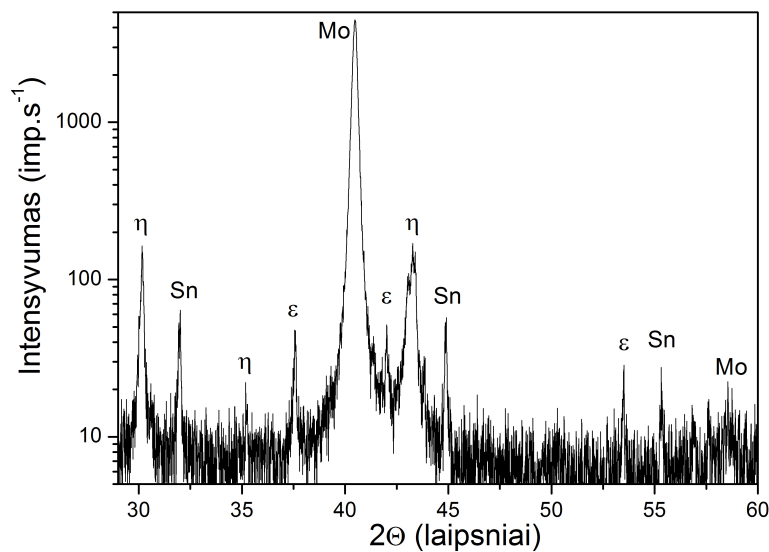
η - $Cu_{6,26}Sn_5$ ir gryno Sn fazės, kurios buvo aptiktos ir nekaitintuose bandiniuose. Išmatavus γ - Cu_5Zn_8 ir η - $Cu_{6,26}Sn_5$ fazių gardelių konstantas paaiškėjo, jog γ fazės gardelė yra šiek tiek išsiplėtusi, o η gardelė susitraukusi. γ gardelės išsiplėtimą galima sieti su Sn pakeitimo kietojo tirpalo formavimusi Cu_5Zn_8 gardelėje, o η gardelės sumažėjimą su daliniu Sn atomų pakeitimu Zn arba Cu atomais (Cu ir Zn atominiai radiusai yra mažesni negu Sn).

Pav. 14 pavaizduota rentgenograma CZT sluoksnių, 30 min kaitintų 350 °C temperatūroje. Po iškaitinimo gryno Sn difrakcinių smailių neliko ir aptinkamos tik dvi pagrindinės IMJ fazės: γ ir η . Pastarųjų fazių gardelių konstantos smarkiai padidėjusios. Tai rodo, jog susiformavo Sn kietasis tirpalas tiek γ - Cu_5Zn_8 , tiek η - $Cu_{6,26}Sn_5$ intermetaliniuose junginiuose. To paties bandinio RSD tyrimai, pakartotinai atlikti po dviejų dienų parodė, jog CZT dangoje vėl yra gryno Sn fazė. Tai reiškia, jog po iškaitinimo praėjus ilgesniam laikotarpiui persotintas kietasis alavo tirpalas γ ir η fazėse skyla, ir Sn segreguoja, paviršiuje suformuodamas į siūlus panašius gryno Sn darinius dar žinomus kaip „viskeriai“.



14 pav. Rentgenograma CZT sluoksnio, iškaitinto 350 °C. $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,82$, $\text{Zn}/\text{Sn}=0,89$.

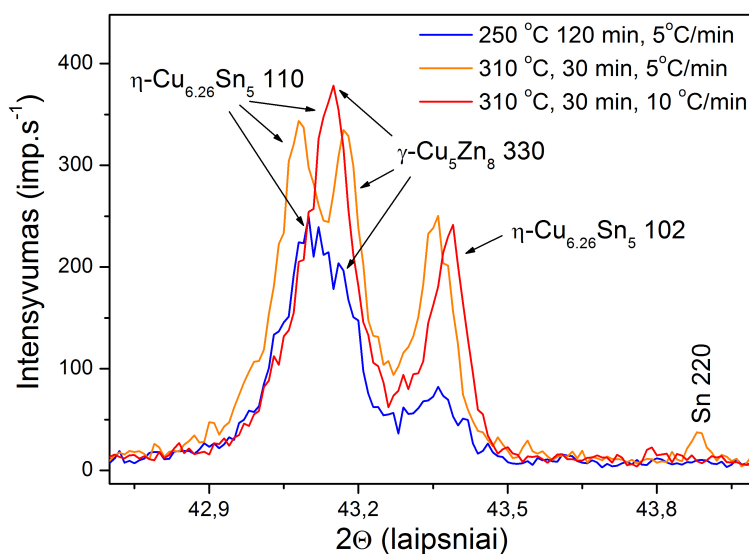
Pasluoksniui nusodinto ir nekaitinto CTCZ bandinio rentgenograma pateikta pav. 15. Šiuo atveju aptinkamos heksagoninė $\eta\text{-Cu}_{6,26}\text{Sn}_5$ (# 00-047-1575), tetragoninė Sn (# 00-004-0673) ir heksagoninė $\varepsilon\text{-CuZn}_5$ ($a = 2.76$, $c = 4.316 \text{ \AA}$) fazės. Skirtingai negu sąsėdos būdu suformuotose CZT dangose $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ fazė neaptikta, o $\varepsilon\text{-CuZn}_5$ fazė randama visuose bandiniuose, nepriklausomai nuo jų sudėties. Pastarasis IMJ būdingas Zn dangoms, elektrochemiškai nusodintoms ant vario [6]. Tokiu atveju kambario tempe-



15 pav. Pasluoksniu būdu suformuotos ir nekaitintos CTCZ dangos rentgenograma. $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,78$, $\text{Zn}/\text{Sn}=1,33$.

-ratūroje visada pradžioje susidaro ϵ -CuZn₅ fazė ir tik po keliasdešimt parų ji virsta γ -Cu₅Zn₈ faze.

Iš pradžių CTCZ pirmtakai buvo iškaitinti 350 °C temperatūroje, tačiau SEM nuotraukose buvo matyti, jog danga atsilupinėjo ir susiformavo pusiau sferinės struktūros (pūslelės). Todėl CTCZ dangoms atkaitinti išbandytos mažesnės temperatūros ir skirtingi jų kėlimo greičiai. Skirtingomis sąlygomis iškaitintų CTCZ bandinių Rentgenogramų fragmentai pateikti pav. 16. Po iškaitinimo CTCZ sluoksniuose aptiktos γ ir η fazės ir tik vienu atveju buvo nustatyta gryno alavo fazė (žr. pav. 16). Verta paminėti, jog kaitinimo proceso metu susiformavo γ -Cu₅Zn₈ fazė, kurios nebuvo aptikta nekaitintuose bandiniuose. Didinat iškaitinimo temperatūrą intermetalinių junginių difrakcinės smailės intensyvėjo ir siaurėjo. Pav. 16 pavaizduoti Rentgenogramų fragmentai, vaizduojantys pagrindines γ ir η fazių difrakcines smailes, pagal kurias buvo skaičiuojamos gardelės konstantos. Visais atvejais po iškaitinimo γ fazės gardelė buvo padidėjusi, o η - sumažėjusi lyginant su etaloninėmis γ ir η gardelių konstantų vertėmis. Kaip ir elektrocheminio sąsėdžio būdu suformuotuose bandiniuose γ -Cu₅Zn₈ gardelės išsiplėtimą lėmė Sn kietojo tirpalo formavimasis šioje gardelėje, o η gardelės susitrauki-



16 pav. CTCZ bandinių, iškaitintų skirtingomis sąlygomis, Rentgenogramos fragmentas užrašytas CALSA analizatoriumi.

-mą - dalinis Sn atomų pakeitimas, greičiausiai, Cu atomais. Įdomu, kad CTCZ pirmtake, iškaitintame 310 °C temperatūroje ją keliant lėčiau (5°/min.), aptikta gryno Sn, o γ -Cu₅Zn₈ gardelė buvo mažiau išsiplėtusi negu greičiau (10 °/min.) keliant temperatūrą. Be to, pastaruoju atveju neaptikta ir gryno Sn. Sąsėdžio būdu nusodintuose CZT pirmtakuose gryno Sn nebeaptinkama po iškaitinimo jau 270 °C temperatūroje. Tai susiję su geresniu pradiniu Cu, Sn ir Zn susimaišymu sąsėdžio atveju negu nusodinant pasluoksniui. Gauti rezultatai patvirtina, kad bent jau preliminaraus iškaitinimo režimas turi būti skirtingas skirtingai suformuotiems CZT pirmtakams.

Naudojant CALSA analizatorių pavyko įrodyti, kad, priešingai nei teigia dauguma kitų autorių, tiek elektrocheminio sąsėdžio tiek ir pasluoksnių elektrocheminio nusodinimo būdu suformuotuose CZT pirmtakų sluoksniuose susidaro heksagoninis, o ne monoklininis η' -Cu₆Sn₅ intermetalinis junginys. Norint homogenizuoti CZT pirmtaką reikia tinkamai parinkti preliminaraus kaitinimo temperatūrą, o tarp preliminaraus iškaitinimo ir selenidinimo turi būti kuo trumpesnis laiko tarpas norint išvengti Sn segregacijos.

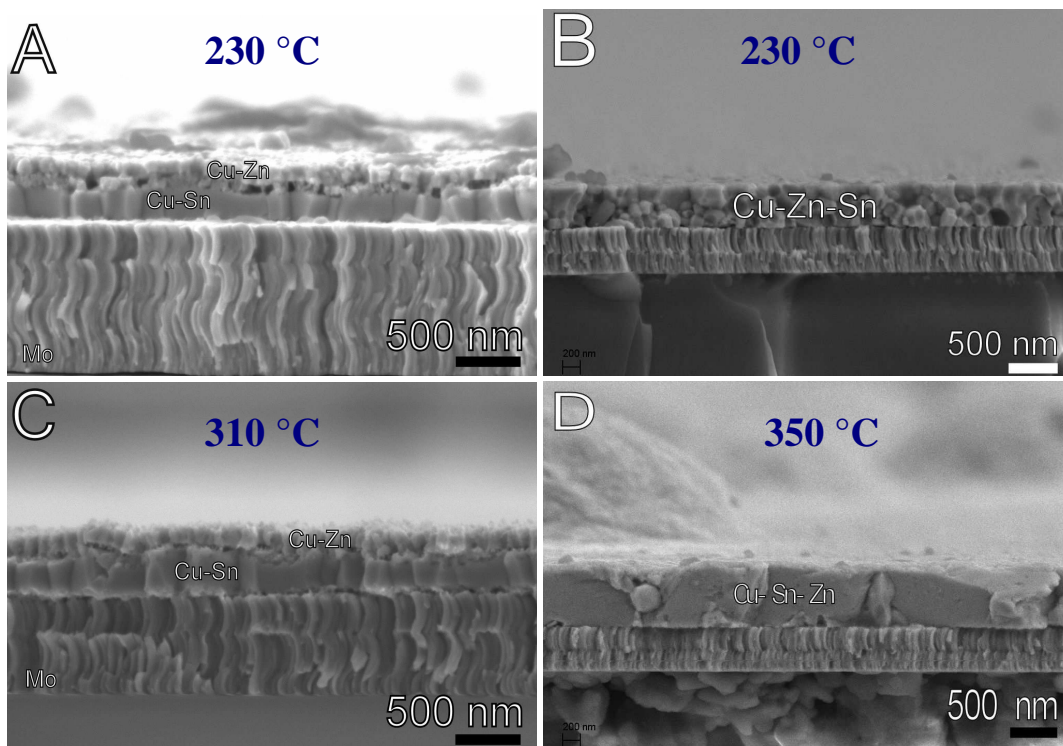
2.4 Preliminaraus iškaitinimo įtaka paviršiaus morfologijai ir vidinei struktūrai

Paviršiaus morfologijos SEM tyrimai atskleidė, jog IMJ grūdėliai tiek CZT, tiek CTCZ dangose, iškaitintose aukštesnėje nei 300 °C temperatūroje, suauga suformuodami ištisinį, be tarpų sluoksnį. Bandinių, iškaitintų iki 300 °C temperatūroje, paviršiaus morfologija išliko panaši į nekaitintų. CTCZ (A, C) ir CZT (B, D) skersinių pjūvių SEM nuotraukos po iškaitinimo pateiktos pav. 17. Sąsėdžio būdu ir pasluoksniui nusodintų CZT dangų vidinė struktūra po iškaitinimo ženkliai skiriasi. Pasluoksniui nusodintuose bandiniuose (17 pav. A, C) aiškiai galima išskirti du sluoksnius. Viršutinis sluoksnis sudarytas iš mažų γ -Cu₅Zn₈ fazės grūdelių, o apatinis iš didelių, virš 0,5 μ m dydžio kompaktiškai suaugusių η -Cu_{6,26}Sn₅ fazės grūdelių. Tačiau tarp šių sluoksnių matomos tuštumos ir tarpai. Tai gali būti susiję su sparčia Cu difuzija į Zn sluoksnį. Kadangi pasluoksniui nusodinimo atveju Cu yra tarp Sn ir Zn, iškaitinimo metu Cu difunduoja į Zn ir Sn formuodamas IMJ, o jo vietoje lieka vakansijos, kurios vėliau susilieja ir suformuoja

tuštumas. Aukštesnėje temperatūroje užauga didesni IMJ grūdėliai, sumažėja ir tuštumos tarp sluoksnių (pav. 17 C).

Sąsėdžio būdu suformuotose dangose po iškaitinimo 230 °C temperatūroje susiformavo sąlyginai nedideli γ -Cu₅Zn₈ ir η -Cu_{6,26}Sn₅ grūdėliai. Nei tarp jų, nei tarp CZT ir Mo sluoksnių tarpų nematyti (pav. 17 B). CZT dangos, iškaitintos 350 °C temperatūroje, buvo sudarytos iš didelių (1-3 μ m) abiejų fazių grūdėlių (pav. 17 D).

Skersinių pjūvių SEM tyrimai patvirtino, kad iškaitinimo sąlygos CZT ir CTCZ dangoms šiek tiek skiriasi, tačiau matome, jog abiem atvejais reikalinga aukštesnė temperatūra (>300 °C) norint suformuoti stambiagrūdiškesnę struktūrą ir visą gryną Sn

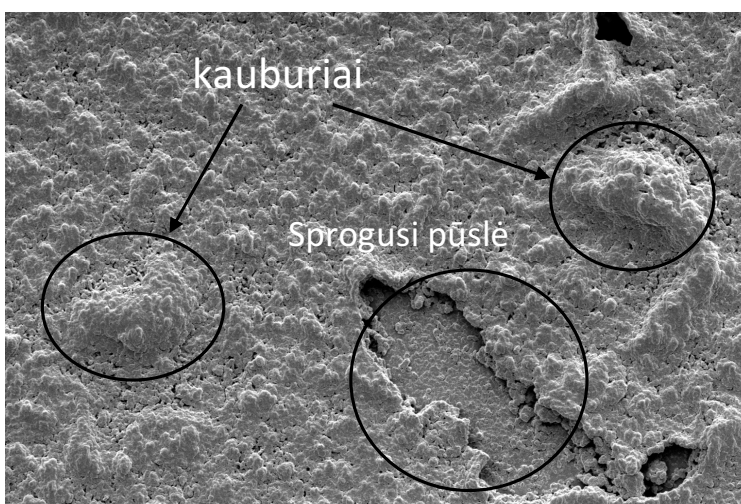


17 pav. Cu/Sn/Cu/Zn (A, C) ir Cu-Zn-Sn (B, D) dangų skersinio pjūvio SEM nuotraukos po preliminarus iškaitinimo. Temperatūros nurodytos nuotraukose.

pervesti į kietojo tirpalo būseną, o pasluoksnių nusodinimo atveju dar ir norint sumažinti tuštumų tankį Cu-Sn ir Cu-Zn IMJ tarp sluoksnyje.

2.5 CZT pirmtako sudėties įtaka CZTSe sluoksnių kokybei

Norint įvertinti pirmtako sudėties įtaką CZTSe dangų formavimuisi, metalų santykiai CZT pirmtake buvo keičiami atitinkamai parenkant elektrocheminio nusodinimo sąlygas. Visos CZT dangos buvo variu nuskurdintos, t.y., $Cu/(Zn+Sn)=0,8\pm 0,9$. Zn ir Sn santykis buvo keičiamas: a) Zn praturtintos dangos, $Zn/Sn=1,2\pm 1,3$ b) Zn nuskurdintos (Sn praturtintos) $Zn/Sn=0,75\pm 0,85$ ir c) stechiometrinės, $Zn/Sn=1\pm 0,07$. Atliekant šį tyrimą visi CZT pirmtakai įselenidinti tomis pačiomis sąlygomis: $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ar dujų slėgis 1 mbar, trukmė 30 min. ir Se kiekis - 50 mg. Visų bandinių dangos buvo vietose atsilupusios (sprogusios pūslės), kauburiuotos, nevienodo storio, tačiau šių defektų



18 pav. CZTSe suformuoto iš Zn praturtinto CZT precursoriaus paviršiaus SEM vaizdas.

tankis priklausė nuo pradinės CZT pirmtako sudėties. CZTSe dangų kokybę kiekybiškai pabandėme įvertinti išskiriant dvi morfologinių defektų rūšis (pav. 18) ir suskaičiuoti jų tankį remiantis SEM vaizdais. Pav. 18 pavaizduota kaip sprogučių pūslė ir kauburių defektai atsispindi SEM paviršiaus vaizde. Lentelėje 2 pateikta kaip priklauso minėtų defektų tankis nuo pirminės CZT sudėties ir selendavimo sąlygų. Matome, kad didžiausias ($403 / \text{mm}^2$) bendras (pūslė ir kauburių) defektų tankis yra bandiniuose, suformuotose iš Sn praturtinto CZT pirmtako ir esant stechiometriniam Zn/Sn santykiui. CZTSe dangose, suformuotose iš Zn praturtinto CZT pirmtako, defektų tankis yra ženkliai

mažesnis ($\sim 190 / \text{mm}^2$) ir pačios dangos buvo kompaktiškesnes nei tos, kurios suformuotos iš Sn praturtintų CZT pirmtakų.

2 lentelė. CZT pirmtako sudėtis, selenidinimo sąlygos ir morfologinių defektų skaičius.

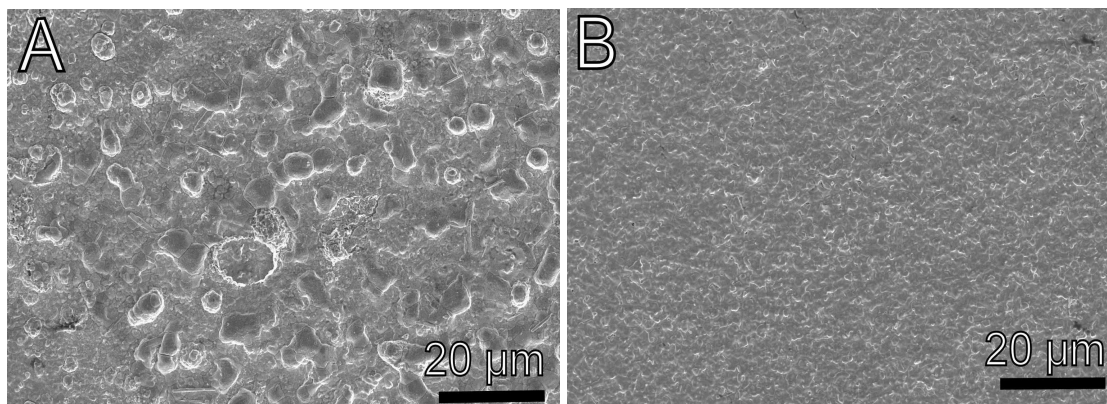
CZT pirmtako sudėtis	Selenidinimo sąlygos	Sprogusių pūslių skaičius 1 mm^2	Kauburių skaičius 1 mm^2
Sn praturtintas (Zn/Sn=0.75)	450 °C, 1 mbar, 30 min	260	143
Stechiometrinis (Zn/Sn=1.05)	450 °C, 1 mbar, 30 min	54	340
Zn praturtintas (Zn/Sn=1.11)	450 °C, 1 mbar, 30 min	81	107
Stechiometrinis (Zn/Sn=1.05)	550 °C, 1 bar, 30 min	18	36

Šie CZTSe sluoksnių ypatumai gali būti susieti su selenidinimo metu aukštose temperatūrose vykstančiomis cheminėmis reakcijomis. Žinoma, jog po padengimo CZT dangose yra gryno Sn, kuris selenidinimo metu, viršijus 230 °C laipsnių temperatūrą, išsilydo ir dėl didesnio tankio skystas alavas grimzta link padėklo (Mo). Toliau kylant temperatūrai skystas alavas pradeda reaguoti su Se garais ir formuojasi SnSe, kuris aukštoje temperatūroje yra lakus junginys. Tokiu būdu virš skysto alavo paviršiaus pradeda kauptis SnSe dujos ir, kai vidinis SnSe dujų slėgis viršija išorinį slėgį kameroje, susiformuoja pūslelė, kuri galiausiai sprogsta. Pagal šią prielaidą sprogusių pūslių ir atšokusių dangų defektų bus daugiau tuose bandiniuose, kuriuose pradinis Sn kiekis buvo didesnis, ką ir matome lentelėje 2.

Selenidinimo metu SnSe garavimas, žinoma, ženkliai priklausys nuo dujų slėgio krosnies vamzdyje. Kuo didesnis Ar dujų slėgis vamzdyje, tuo mažiau intensyvus SnSe garavimas. Selenidinant CZT dangas esant aukštam Ar dujų slėgiui CZTSe dangose turėtume matyti mažiau morfologijos defektų. Lentelėje 2 paskutinėje eilutėje pateikta CZTSe sluoksnio, suformuoto iš CZT pirmtako, kuriame Zn/Sn=1,05 ir selenidinta 1 bar Ar dujų slėgyje, 30 min, 550 °C temperatūroje, morfologinių defektų tankiai. Kaip matyti, defektų tankis yra daug mažesnis ($54 / \text{mm}^2$) nors pradinė cheminė sudėtis selenidinant tiek 450 °C 1 mbar, tiek 550 °C 1 bar sąlygomis buvo vienoda. Tai patvirtina

prielaidą, jog CZTSe dangų morfologinių defektų priežastis yra lakaus SnSe susidarymas alavui susikaupus CZT sluoksnio apačioje.

Norint išvengti pūslių susiformavimo, reikia kad prieš selenidinimą CZT pirmtake nebūtų metalinės Sn fazės, o tai galima padaryti CZT dangas preliminariai iškaitinant $T > 300$ °C. Kaip matėme skyrelyje 2.4, CZT dangoje po preliminaraus iškaitinimo 350 °C temperatūroje susiformavo η -Cu_{6,25}Sn₅ ir γ -Cu₅Zn₈ fazės, o η -Cu_{6,25}Sn₅ lydymosi temperatūra yra 415 °C (Sn-232 °C). Šiuo atveju selenidinimo metu taip pat susiformuoja alavo selenidas, tačiau išvengiama skysto alavo kaupimosi prie Mo paviršiaus, todėl pūslių susiformavimo tikimybė ženkliai sumažėja. Pav. 19 pateikti

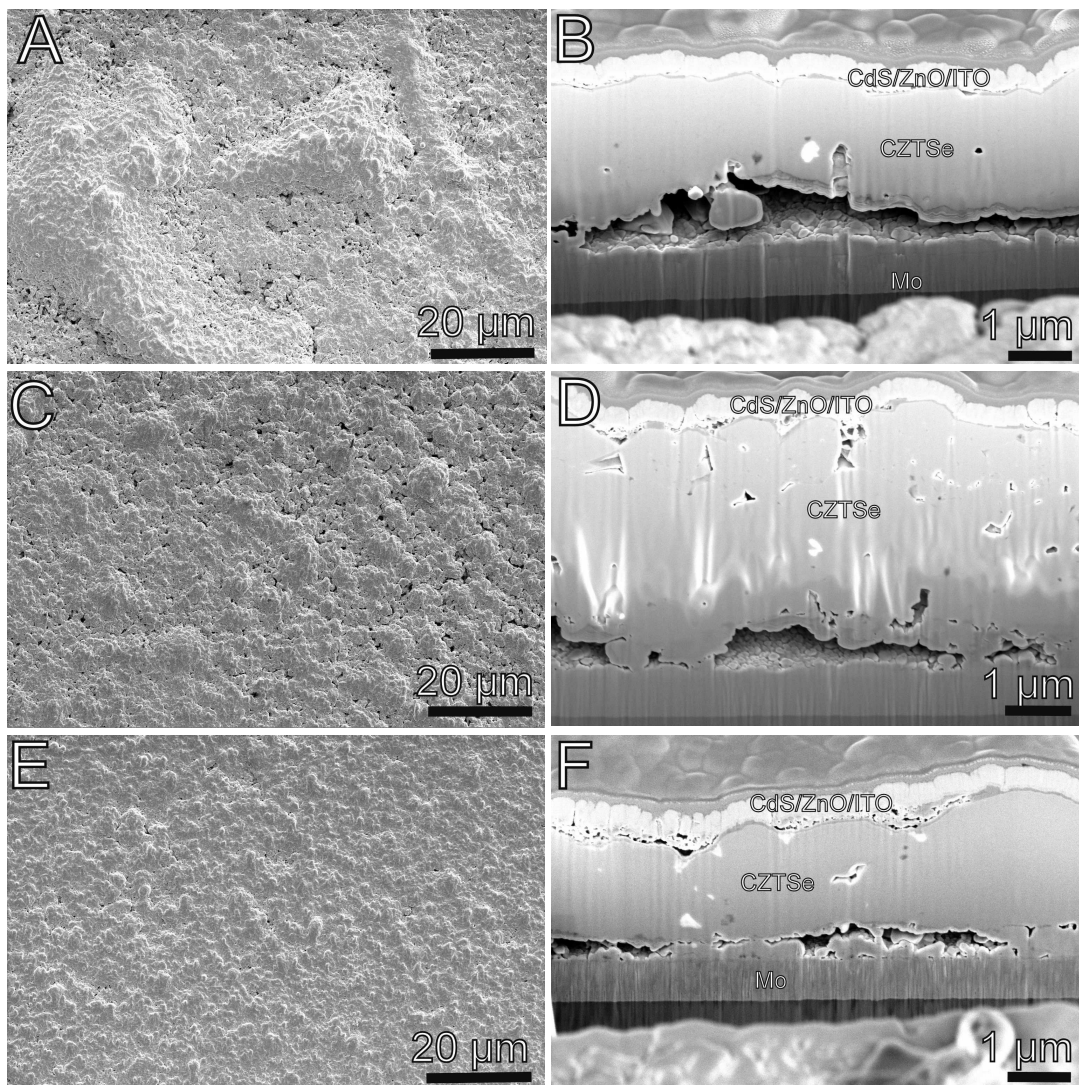


19 pav. CZTSe dangų paviršiaus SEM nuotraukos. CZT pirmtakas 15 min. selenidintas 510 °C temperatūroje: CZT be pradinio preliminaraus iškaitinimo (A), CZT preliminariai 10 min. kaitintas 350 °C temperatūroje (B).

CZTSe dangų paviršiaus vaizdai, kurie akivaizdžiai patvirtina preliminaraus iškaitinimo įtaką CZTSe dangų kokybei. CZTSe dangų, suformuotų be preliminaraus iškaitinimo, paviršius yra nelygus, vietomis matosi sprogiųjų pūslelių žymės (pav. 19 A), o preliminariai iškaitinus CZT pirmtaką, susiformuoja lygus, be morfologinių defektų CZTSe sluoksnis.

2.6 CZT pirmtako sudėties įtaka CZTSe sluoksnio ir iš jo pagamintos saulės celės kokybei

Saulės celės pagamintos iš sąsėdžio būdu nusodintų CZT pirmtakų, preliminariai 120 min iškaitintų 250 °C temperatūroje. Norėdami suformuoti kiek galima plonesnį MoSe₂ sluoksnį sumažinome Se kiekį ir Ar dujų slėgį krosnyje, o T padidinome iki 550 °C. CZTSe saulės elementų paviršiaus ir skersinio pjūvio nuotraukos pateiktos pav. 20. Pav. 20 A, C

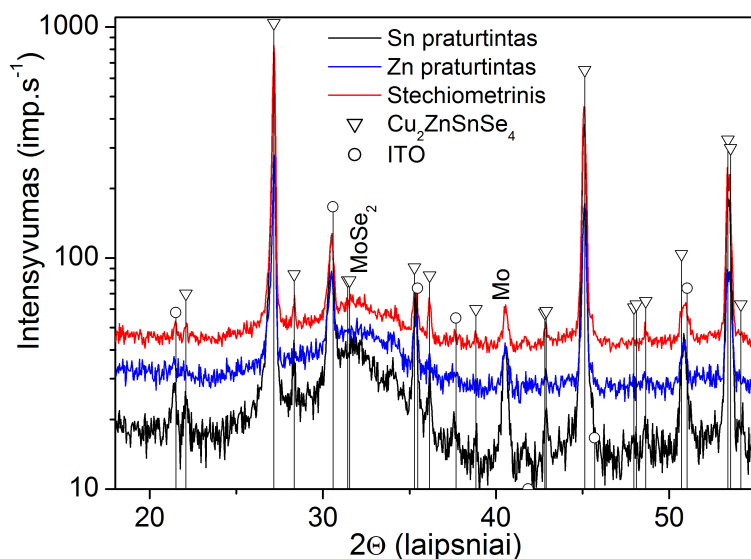


20 pav. CZTSe saulės elementų paviršiaus ir FJP padarytų skersinių pjūvių SEM nuotraukos. CZTSe sluoksniai suformuoti iš skirtingos sudėties CZT pirmtakų: Zn/Sn=1 (A, B), Zn/Sn < 1 (C, D), Zn/Sn > 1 (E, F).

, E nuotraukose matomi paviršiaus ypatumai siejasi su prieš tai aptartais CZTSe bandiniais, suformuotais iš skirtingos cheminės sudėties CZT pirmtakų. CZTSe sluoksnis, suformuotas iš Zn praturtintos ($Zn/Sn > 1$) CZT dangos (pav. 20 E), yra lygus, be įtrūkimų, o dangos, suformuotos iš Sn turtingų CZT pirmtakų (pav. 20 A, C), yra labiau poringos, matosi dangos atsisluoksniavimas. Skersinio pjūvio nuotraukose (pav. 20 B, D, F) matyti, jog visais atvejais Mo ir CZTSe sandūroje yra dideli tarpai ir tuštumos, vietomis CZTSe danga visiškai atšokusi nuo Mo pagrindo. Šie Mo ir CZTSe sandūros ypatumai dažnai sutinkami ir literatūroje [7, 8], tačiau jų prigimtis nėra tiksliai žinoma. Scragg susiejo tarpų atsiradimą su Cu difuzija [9]. Pasak jo, selenidinimo metu Cu difunduoja į paviršių sudarydamas CuSe, o Cu vietoje lieka vakansijos, kurios laikui bėgant susijungia ir suformuoja tuštumas. Cu difuzijos koeficientas yra pats didžiausias lyginant su Zn ir Sn. Tačiau šis paaiškinimas labiau tinka tada, kai CZTSe formuojamas iš pasluoksniu būdu nusodintų CZT pirmtakų, nes pirmas ant Mo visada dengiamas Cu, paskui seka kitų metalų sluoksniai. Verta paminėti, jog sąsėdžio būdu suformuotos CZT dangos dėl geresnio sukibimo su pagrindu dengimo pradžioje taip pat yra praturtintos variu, taigi atsiradusios tuštumos gali būti siejamos su Cu difuzija į paviršių selenidinimo metu.

CZTSe saulės elemento skersinio pjūvio nuotraukose matyti, kad CZTSe dangą sudaro dviejų skirtingų struktūrų sluoksniai. Apatinis sluoksnis sudarytas iš smulkių, netaisyklingos formos grūdelių, o viršutinis iš didelių kelių mikrometrų skersmens kompaktiškų grūdelių (žr. pav. 23 B). Scragg remdamasis termodinamika tvirtina, jog esant aukštai temperatūrai ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) CZTSe gali skilti į atskirų metalų selenidus ir dujinį Se, su kuriuo reaguoja Mo sudarydamas MoSe_2 [10]. Kadangi Mo ir CZTSe sandūroje galimai vyksta minėta cheminė reakcija, ties Mo ir CZTSe riba mes ir matome sluoksnį, sudarytą iš smulkių grūdelių.

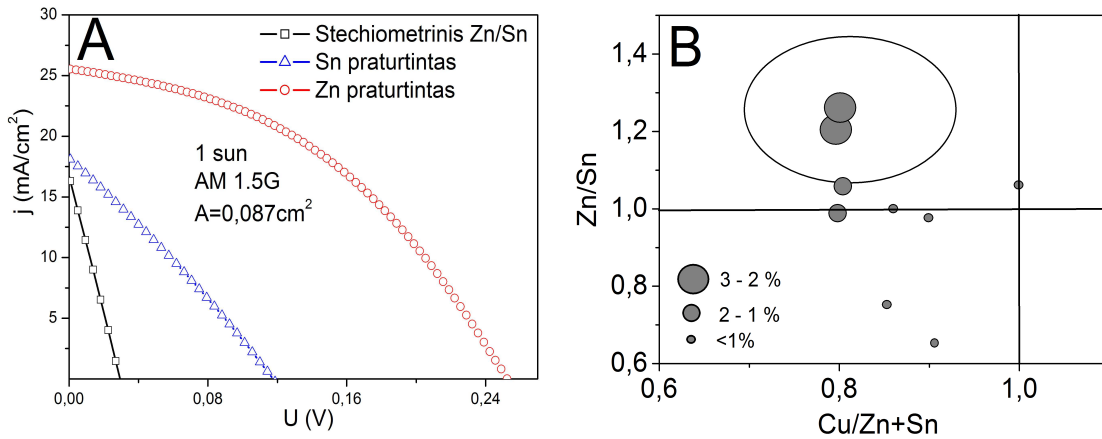
CZTSe sluoksnių fazinė sudėtis ir fazinis grynumas įvertinti RSD metodu. Pav. 21 pateiktos CZTSe saulės elementų difraktogramos. RSD metodu aptiktos fazės buvo: kesteritas - $\text{Cu}_2\text{SnZnSe}_4$ (# 04-0101-6295), Mo, MoSe_2 (# 04-005-6604) ir ITO (# 01-089-4597). ITO tai viršutinis skaidrusis CZTSe saulės elemento kontaktas. Nepaisant pradinės sudėties visų CZTSe saulės elementų difraktogramos yra labai panašios. Jos patvirtina, kad visais atvejais susidarė gana grynas kesteritas. Kadangi CZT pirmtake buvo Cu trūku-



21 pav. CZTSe saulės elementų, pagamintų iš skirtingos elementinės sudėties CZT pirmtakų, Rentgenogramos.

-mas, tai CuSe liekanos mažai tikėtinos, bet Sn praturtintuose dangose galėjo likti SnSe. Tačiau ir SnSe difrakcinių smailių neaptikta, nes kaip jau buvo minėta, selenidinimo metu SnSe gali būti dujinio pavidalo. Todėl, esant mažesniai nei atmosferinis Ar dujų slėgiui, SnSe pašalinama. Nestechiometrinės sudėties CZT pirmtako atveju selenidinimo metu galėtų likti perteklinio ZnSe, tačiau aptikti šį junginį kesterite naudojant įprastą RSD optiką neįmanoma dėl intensyviausių ZnSe ir $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ difrakcinių smailių sutapimo. Tokiais atvejais pasitelkiama Raman spektroskopija, kuri leidžia aptikti CZTSe ir ZnSe fazes ir tai bus aptarta vėliau.

Voltamperinės saulės elementų charakteristikos esant 1000 W/m^2 apšvietimui pateiktos pav. 22. Matyti, jog saulės elementas, pagamintas iš Zn praturtinto CZT pirmtako, pasižymi geriausiomis charakteristikomis (žr. lentelė 3). Kai saulės elementas buvo pagamintas iš Sn praturtintų pirmtakų, voltamperinės charakteristikos buvo beveik tiesinės, vadinasi saulės elementas buvo šuntuotas. Kadangi kristalinė struktūra ir fazinė sudėtis visų CZTSe dangų buvo labai panašios, prastos saulės elementų charakteristikos labiausiai sietinos su CZTSe dangų morfologiniais defektais. Kita vertus, neatmestina ir pradinės pirmtako sudėties įtaka, nes nuo jos priklauso, kokio tipo taškiniai defektai susiformuoja CZTSe puslaidininkyje. Teoriniu požiūriu, esant Cu



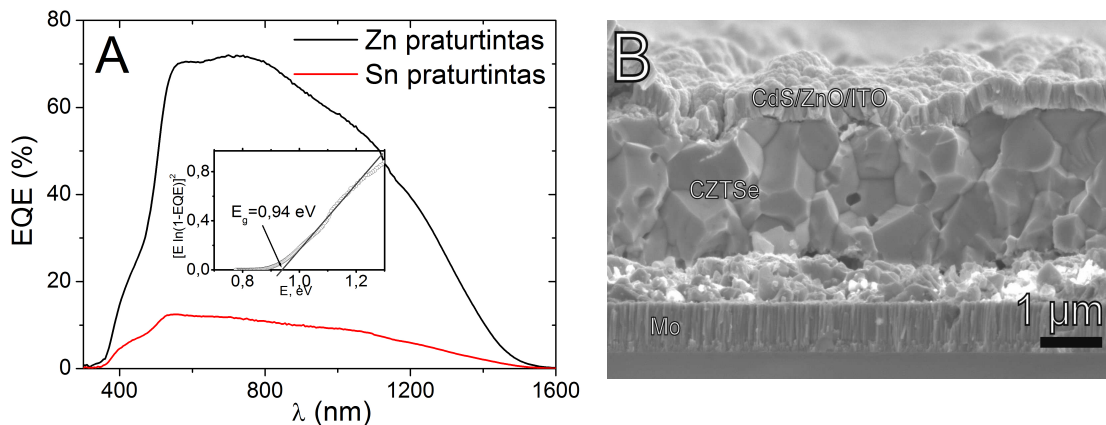
22 pav. Voltamperinės CZTSe saulės elementų charakteristikos (A) ir saulės elementų efektyvumo priklausomybė nuo pradinės CZT pirmtako sudėties (B).

3 lentelė. CZTSe saulės elementų parametrai.

Bandinys	j_{SC} , mA/cm ²	V_{OC} , mV	FF , %	η , %	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{sh} , $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Zn-praturtintas	25,23	252	43	2,7	2,9	44,7
Sn-praturtintas	17,63	117	28	0,6	0,72	7,64
Stechiometrinis	16	29	26	0,12	0,26	1,7

nuskurdintai ir Zn praturtinai CZT sudėčiai, lengviau susidaro V_{Cu} tipo defektai [11], kurie, anot literatūros, lemia didesnį saulės elemento efektyvumą. Esant stochiometrinei arba Sn praturtinai CZT sudėčiai, mažiausia formavimosi energija yra Cu_{Zn} (pakaitiniam) defektams. Tai, jog efektyvesni saulės elementai gaunami esant Cu nuskurdintai ir Zn praturtinai sudėčiai, patvirtinta ir diagrama, pateikta pav. 22 B. Taigi, mažas saulės elementų, pagamintų iš Sn praturtinto CZT pirmtako, efektyvumas sietinas su prastos kokybės dangų morfologija ir nepalankių defektų susidarymu CZTSe puslaidininkyje.

Pav. 23 A parodytos saulės elementų kvantinio našumo (KN) priklausomybės nuo šviesos bangos ilgio. Idealiu atveju, KN kreivė yra stačiakampio formos. Tačiau dėl šviesos atspindėjimo ir sugerties viršutiniame ITO ir CdS sluoksniuose, taip pat dėl krūvininkų rekombinacijos pav. 23 A parodyta KN kreivė yra netaisyklingos formos.



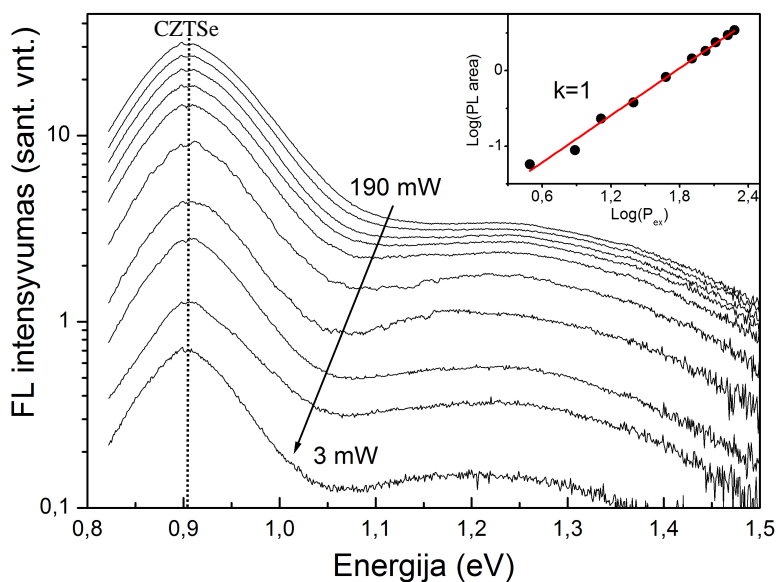
23 pav. CZTSe saulės elementų, pagamintų iš Zn praturtinto ir Sn praturtinto CZT pirmtakų, kvantinio našumo kreivės (A). Našiausio saulės elemento skersinio pjūvio SEM atvaizdas (B). Įterptinis pav.: grafinis CZTSe E_g įvertinimas iš KN kreivės.

Trumpų bangų srityje KN kreivė pakyla iki 70% ir išlieka pastovi iki 800 nm, paskui pradeda ženkliai kristi. Matome, jog KN kritimas prasideda nuo 800 nm ir tampa spartesnis nuo ~1000 nm. Tai rodo, jog foto srovės nuostoliai yra CZTSe tūryje ir/arba Mo/CZTSe sandūroje. Iš skersinių pjūvių (pav. 20 ir pav. 23 B) matėme, jog Mo ir CZTSe sandūroje yra didelės tuštumos ir galimai susiformavę atskirų metalų selenidai, kurie ir gali lemti sparčią krūvininkų rekombinaciją prie apatinio kontakto. Saulės elemento, pagaminto iš Sn praturtinto CZT pirmtako, KN pasiekia tik ~13%, o KN kreivės pobūdis panašus į prieš tai aptartą. Tai reiškia, jog foto srovės nuostoliai apatinėje saulės elemento dalyje atsiranda dėl tų pačių priežasčių, nepaisant iš kokių pirmtakų (Sn ar Zn praturtintų) elementas pagamintas. Mažą absoliutinę KN vertę galimai lemia prastesnė CZTSe morfologija lyginant su CZTSe iš Zn praturtinto pirmtako.

CZTSe draustinės juostos tarpas, apskaičiuotas iš KN kreivės, pavaizduotas pav. 23 A interpe. Jo vertė $0,94 \pm 0,2$ eV gerai sutampa su vertėmis, aptinkamomis literatūroje [12].

2.7 CZTSe fotoluminescencijos tyrimai

Norėdami geriau suprasti defektų formavimosi ypatumus ir rekombinacijos procesus vykstančius CZTSe puslaidininkyje, buvo atlikti CZTSe fotoluminescencijos tyrimai kambario temperatūroje. Pirmiausia, norint nustatyti krūvininkų rekombinacijos tipą, pamatuota CZTSe fotoluminescencijos (FL) smailės intensyvumo priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės galios ir pateikta pav. 24. Matome, jog FL CZTSe smailės (ties 0,9 eV) intensyvumas mažinant žadinančios spinduliuotės galią nuo 190 mW iki 3 mW laipsniškai mažėjo, o smailės centro padėtis nekito. FL smailės intensyvumo priklausomybę galima išreikšti kaip $I \sim P_{ex}^k$, kur I - FL intensyvumas, P_{ex} - žadinančios spinduliuotės galia, k - konstanta. Schmitdh ir Lischka parodė, jog rekombinacijos tipą, kai žadinančios spinduliuotės energija didesnė nei puslaidininkio draustinės juostos tarpas, galima įvertinti apskaičiavus k vertę [13]. Remiantis jų rezultatais, kai $1 < k < 2$ dominuoja eksitotinė rekombinacija, o kai $k \leq 1$ gali vykti donorų-akceptorių poros rekombinacija arba laisvo krūvininko į priemaišinį lygmenį rekombinacija. Mūsų skaičiavimais gauta k vertė buvo $1,03 \pm 0,03$ (pav. 24 įterptas pav.) ir tai rodo, jog vyksta



24 pav. CZTSe fotoluminescencijos spektro priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės galios. Žadinančios spinduliuotės bangos ilgis 533 nm. Įterptinis pav. – FL intensyvumo priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės logaritminėje skalėje.

arba donorų-akceptorių poros, arba laisvo krūvininko į priemaišinį lygmenį rekombinacija. Pagal teorinius skaičiavimus donorinių defektų formavimosi energijos CZTSe yra sąlyginai didelės [11]. Nėgana to, jeigu dominuotų donorų-akceptorių rekombinacija, didinant žadinančios spinduliuotės galią turėtume matyti FL smailės mėlynąjį poslinkį. Vadinasi šiame darbe tirtuose CZTSe bandiniuose labiausiai tikėtina, jog dominuoja laisvo krūvininko į priemaišinį lygmenį rekombinacijos tipas. Grossberg taip pat tyrė CZTSe FL spektrus ir nustatė, jog dominuojanti krūvininkų rekombinacija yra juosta į priemaišinį lygmenį [14]. Tačiau kiti autoriai teigė, jog stipriai legiruotose puslaidininkuose taip pat gali egzistuoti ir kiti rekombinacijos tipai [15]. Taigi, norint tiksliai nustatyti, koks yra pagrindinis rekombinacijos tipas CZTSe sluoksniuose, reikėtų atlikti papildomus FL tyrimus (pvz, temperatūrinius) ir išmatuoti legiravimo laipsnį CZTSe puslaidininkuose.

Atliekant fotoluminescencijos tyrimus buvo pastebėta, jog CZTSe FL smailės centro padėtis priklausė nuo CZTSe cheminės sudėties: kai $Cu/(Zn+Sn) > 0,88$ o $Zn/Sn < 1,15$ FL smailės centro padėtis buvo ties $\sim 0,85$ eV. Kitu atveju, esant labiau Cu nuskurdintai ir Zn praturtintai CZTSe cheminei sudėčiai, FL smailės centro padėtis pasislinko į didesnių energijų pusę ($> 0,9$ eV). Minėti ypatumai siejami su skirtingų defektų tipų formavimusi CZTSe puslaidininkyje. Kai CZTSe sudėtis yra artima stechiometriniams metalų santykiui ($Cu/(Zn+Sn)=1$, o $Zn/Sn=1$) mažiausia yra Cu_{Zn} defektų formavimosi energija, kurių jonizacijos potencialas yra 0,11 eV. Priešingu atveju, kuo CZTSe cheminė sudėtis labiau Cu nuskurdinta ir Zn praturtinta, tuo palankesnės sąlygos V_{Cu} defektų formavimuisi, kurių jonizacijos potencialas $\sim 0,02$ eV. Ankščiau buvo parodyta, jog rekombinacija CZTSe vyksta iš juostos į priemaišinį lygmenį, todėl FL smailės centro padėtis priklausys nuo priemaišinio lygmens energetinės padėties draustinės juostos tarpe ($E_g^{CZTSe} \sim 1,0$ eV). Taigi, kai dominuoja Cu_{Zn} tipo defektai stebima CZTSe FL smailės centro padėtis yra sąlyginai nutolusi nuo E_g^{CZTSe} , o, atsiradus palankios sąlygoms formuotis V_{Cu} tipo defektams, CZTSe FL smailės centro padėtis pasislenka arčiau E_g^{CZTSe} .

2.8 Selenidinimo sąlygų įtaka CZTSe saulės elementams

Saulės celės našumas priklauso ne tik nuo CZT pirmtako sudėties, tačiau ir nuo jo selenidinimo sąlygų. Šios sąlygos lemia ir MoSe₂ sluoksnio storį. Jas keičiant bandyta nustatyti, kada susidaro minimalaus storio MoSe₂ sluoksnis. Lentelėje 4 pateikti duomenys rodo, jog selenidinimo temperatūra, trukmė ir Se garų slėgis (Se kiekis grafitinėje dėžutėje) daro didelę įtaką MoSe₂ sluoksnio formavimuisi. Mažinant temperatūrą ir selenidinimo trukmę MoSe₂ sluoksnis plonėja. Jei MoSe₂ sluoksnis nesusidarytų, tiriant CZTSe/Mo elementinę sudėtį RSF metodu Se koncentracija būtų lygi 50 at%. Kai ši vertė viršijama, tikėtina, jog susidarė MoSe₂. Pagal tai, kiek ši vertė viršijama, galima apytiksliai įvertinti MoSe₂ sluoksnio storį. Lentelėje 3 MoSe₂ sluoksnio storis d_{MoSe_2} , nustatytas pagal skerspjūvio SEM vaizdą, gerai koreliuoja su Se pertekliumi, kurį galima įvertinti pagal lentelėje pateiktą bendrą Se kiekį CZTSe/Mo sluoksniuose. Ištinis Cu₂ZnSnSe₄ sluoksnis be ženklaus Mo įselenidinimo susiformuoja, kai $T = 510 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ min.}$, 10 mg Se.

4 lentelė. Selenidinimo sąlygos, Se kiekis įvertintas RSF (at.%) CZTSe/Mo sluoksniuose ir MoSe₂ sluoksnio storis.

Bandinys	Temperatūra, °C	Laikas, min.	Se, mg	Se, at.% ¹	d_{MoSe_2} , nm
V5	550	30	20	76 ±1,7	2400
V7	550	30	10	68 ±3,5	2000
V8	530	15	10	63 ±5,2	1480
V12	510	15	10	53 ±1,9	50-60

1-pateiktas 6 matavimo taškų verčių vidurkis ir standartinis nuokrypis

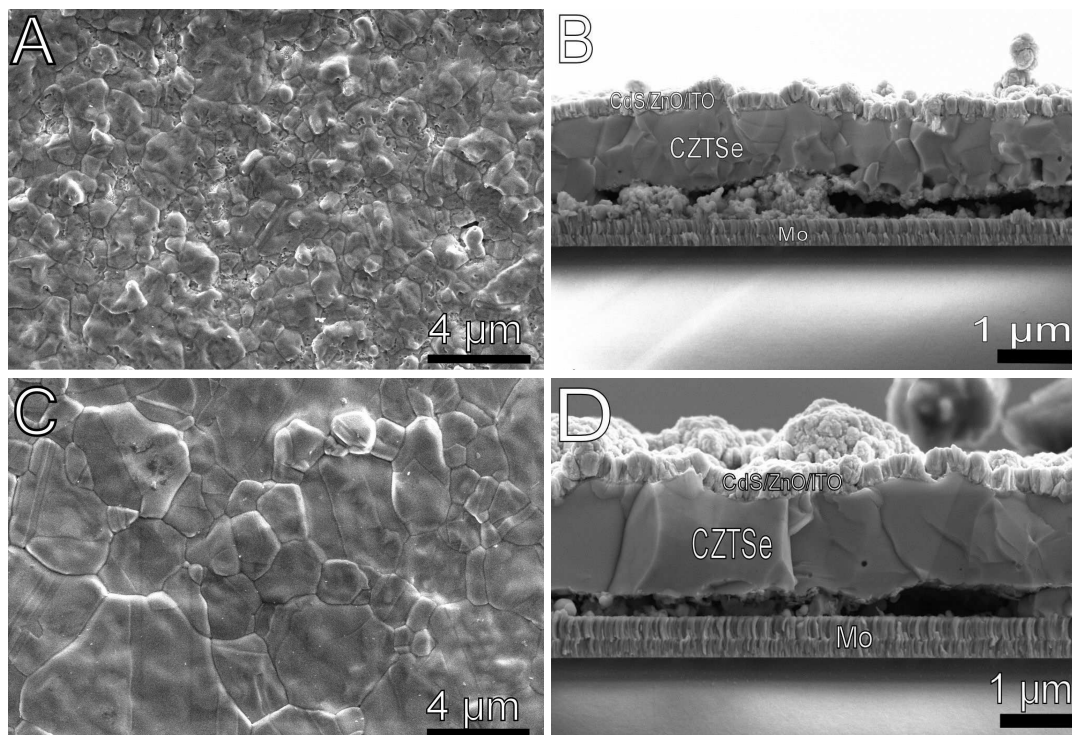
Bandinių V8 ir V12 paviršiaus ir skersinio pjūvio SEM nuotraukos pateiktos pav. 25. Matyti, jog bandinio V8 CZTSe sluoksnį sudaro mažesni grūdėliai, o V12 bandinyje jų dydis kinta nuo 500-5000 nm. Paprastai, norint suformuoti CZTSe dangą su dideliais 2-3 μm dydžio grūdėliais, selenidinama 550 °C temperatūroje pusę valandos [16]. CZTSe augimas iš elektrochemiškai suformuotų CZT pirmtakų, tikėtina, yra spartesnis, nes 510

°C ir 15 min. buvo pakankamos sąlygos susiformuoti iki 5 μm dydžio CZTSe grūdeliams. Vis tik žinoma, kad aukštesnėje T susidaro didesni kesterito grūdeliai, o pav. 25 matome

5 lentelė. Pusiausvyrinis (p_{eq}) bei parcialinis (p_{Se}) Se dujų slėgiai esant konkrečioms selenidinimo sąlygoms.

Nr.	Bandiniai	Selenidinimo sąlygos	p_{eq}^1 , Pa	p_{Se} , Pa	$\Delta(p_{\text{Se}}-p_{\text{eq}})$
1	V5	550 °C, 20 mg Se	13740	15524	+1784
2	V7	550 °C, 10 mg Se	13740	7762	-5978
3	V8	530 °C, 10 mg Se	9660	7597	-2063
4	V12	510 °C, 10 mg Se	6760	7378	+618

priešingą vaizdą. Tai gali būti susiję su skirtingais Se garų slėgiais. Lentelėje 5 pateiktos selenidinimo sąlygos ir parcialiniai bei sočiųjų Se garų slėgiai. Parcialinis Se garų slėgis

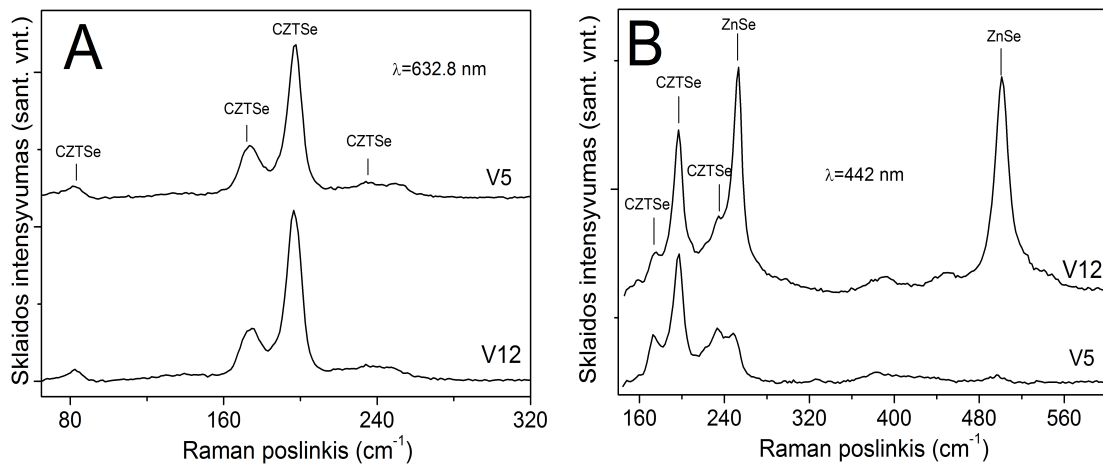


25 pav. CZTSe sluoksnių paviršiaus ir skersinio pjūvio SEM nuotraukos. Selenidinimo sąlygos: (band. V8) 530 °C, 15 min, 10 mg Se (A, B) ir (band. V12) 510 °C, 15 min, 10 mg Se (C, D).

buvo apskaičiuotas pagal idealių dujų lygtį, o pusiausvyrinio Se garų slėgio vertės buvo paimtos iš literatūros [17]. Matome, jog 1 ir 4 atveju, iškaitinimo metu apskaičiuotas parcialinis Se garų slėgis viršija pusiausvyrinį Se garų slėgį ($\Delta(p-P_{eq}) > 0$), vadinasi selenidinimo metu CZTSe skylimas neturėtų vykti. Tačiau 2 ir 3 atveju $\Delta(p-P_{eq}) < 0$ ir nepakankamas Se kiekis gali lemti CZTSe irimą ar daugiau defektų turinčius grūdelius. Tai patvirtina SEM tyrimų rezultatai. V12 bandinio grūdelių kokybė tiek paviršiuje tiek skersiniame pjūvyje yra geresnė negu V8 (pav. 25). Be abejo, šis Se dujų slėgio įvertinimas yra apytikslis, nes grafitinė dėžutė nėra idealiai hermetiška, bet išorinis Ar dujų slėgis buvo 1 bar, todėl Se dujų pasišalinimas iš grafitinės dėžutės neturėtų būti labai spartus.

Norint įvertinti CZTSe sluoksnio fazinį grynumą pasitelkta Raman spektroskopija. Pav. 26 pateikti V5 ir V12 bandinių Ramano spektrai. Iš seniau pateiktų RSD rezultatų matėme, jog CZTSe dangose, suformuotose iš Cu nuskurdintų ir Zn praturtintų pirmtakų, nei vario nei alavo selenidų neaptikta, tačiau liko neaišku ar yra ZnSe. Naudojant Ramano spektroskopiją ir atitinkamą žadinančios spinduliuotės bangos ilgį, galima aptikti ZnSe fazę.

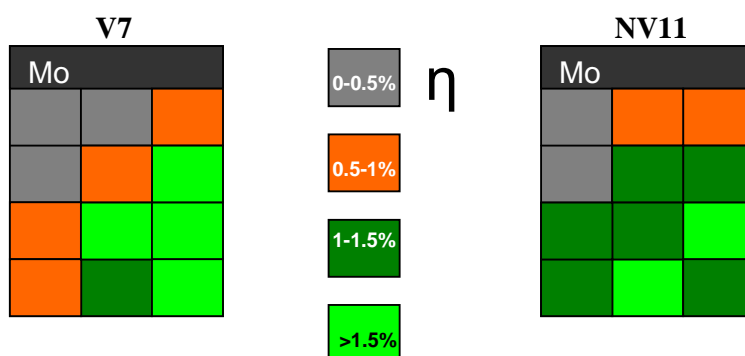
Pav. 26 A pateiktas CZTSe dangų Ramano spektras, užrašytas naudojant 632,8 nm bangos ilgio žadinančią spinduliuotę, o pav. 25 B - 442 nm. Matome, jog pirmu atveju pagal Ramano spektrą abiejuose bandiniuose susiformuoja grynas kesteritas, tačiau,



26 pav. V12 ir V5 bandinių Ramano spektrai žadinant 632,8 nm (A) ir 442 nm (B) bangos ilgio lazerinę spinduliuotę.

žadinant su 442 nm bangos ilgiu, V12 bandinyje ties $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ ir 500 cm^{-1} atsiranda intensyvios smailės, kurios atitinka ZnSe fazę. Abiejų bandinių CZT pirmtakų cheminė sudėtis buvo panaši, todėl ZnSe susidarymas negali būti siejamas su CZT cheminės sudėties skirtumais. Pagal vieną iš kesterito formavimosi reakcijos eigių paskutinis kietafazės reakcijos etapas yra Cu_2SnSe_3 junginasis su ZnSe. Ši reakcija gali vykti esant 400 – 530 °C temperatūrai. Pagal mūsų rezultatus ZnSe kiekis eksponentiškai mažėja nuo 400 iki 500 °C temperatūros, o visiškai nebeaptinkamas, kai $T = 560 \text{ °C}$, ir tai rodo, jog visas ZnSe buvo sunaudotas suformuoti CZTSe. Taigi, manome, jog V12 bandinio atveju, kai selenidinimas buvo vykdomas 510 °C temperatūroje 15 min., buvo per mažai laiko, kad sureaguotų visas ZnSe.

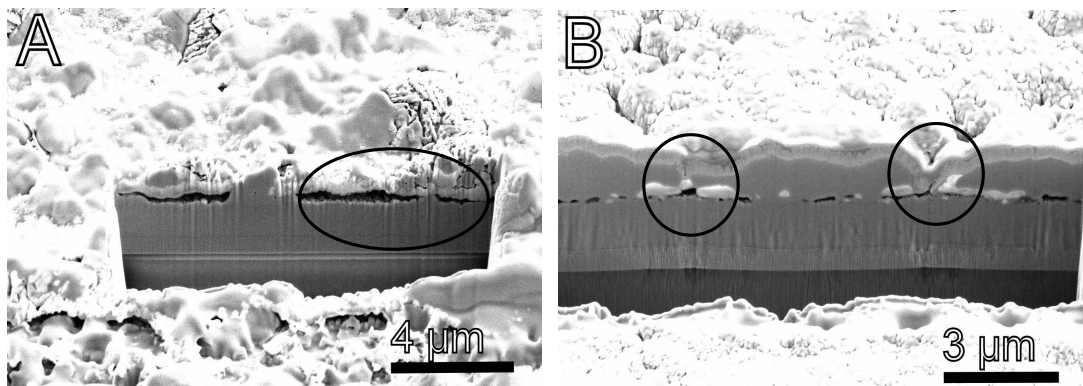
CZTSe saulės elementai buvo pagaminti iš visų, aukščiau aptartų, CZTSe dangų, tačiau nei vienas, kurio absorberio sluoksnis buvo įselenidintas mažesnėje nei 550 °C temperatūroje, neveikė. Pagrindinės priežastys, manoma, buvo CZTSe dangos morfologijos defektai ir/arba galimai susidarę atskirų metalų selenidai Mo ir CZTSe tarp sluoksnyje. Pastebėta, jog įselenidinant CZT dangas žemame slėgyje tiek pagal sudėtį, tiek vizualiai (pagal spalvą) dangos buvo tolygesnės. Kita vertus, kaip buvo aptarta skyrelyje 2.5, iškaitinant žemame slėgyje vyksta intensyvus alavo selenido garavimas. Ieškant kompromiso, buvo išbandytos dviejų etapų įselenidinimo sąlygos: pirmajame CZT dangos su Se 30 min kaitinamos 400 °C temperatūroje esant 1 mbar Ar dujų slėgiui; antrajame - kamera užpildoma Ar dujomis iki 1 bar slėgio, temperatūra



27 pav. Našumo koeficientai saulės elementų, pagamintų iš skirtingomis sąlygomis užaugintų CZTSe sluoksnių: (V7) 550 °C, 30 min, 1 bar Ar; (NV11) 400 °C, 30 min, 1 mbar ir 550 °C, 15 min, 1 bar Ar. Langelio dydis 3x3 mm².

pakeliama iki 550 °C ir kaitinama dar 15 min. Tokiu ir įprastiniu būdu suformuotų CZTSe saulės elementų celių efektyvumai schematiškai pateikti pav. 27. NV11 bandinys buvo įselenidintas dviem etapais, o V7 įprastai (žr. lentelę 4). Matome, jog prastai veikiančių arba visai neveikiančių celių (pilka ir oranžinė spalvos) V7 bandinyje yra beveik dvigubai daugiau nei NV11. Tai rodo, jog atkaitinant dviem etapais gaunamos tolygesnės CZTSe dangos tiek morfologinių, tiek fizikinių savybių požiūriu. Kita vertus, našesnių saulės celių skaičius ($\eta > 1.5\%$) yra didesnis V7 bandinyje. Vidutinis j_{SC} (skaičiuojant iš žalių ir šviesiai žalių langelių verčių) V7 bandinyje buvo 26,7 mA/cm², o NV11 bandinyje 21,3 mA/cm². Kiti saulės elemento parametrai (V_{OC} , R_{sh} , FF , R_s) abiem bandiniams buvo panašūs, taigi galime teigti, jog didesnę V7 saulės elemento našumą lėmė didesnis j_{SC} . Bandinys V7 550 °C temperatūroje buvo kaitintas 30 min., tuo tarpu NV11 tik 15 min. Ilgesnė kaitinimo trukmė aukštoje temperatūroje sąlygoja didesnių CZTSe grūdelių augimą. Kuo didesni grūdeliai, tuo mažiau grūdelių ribų ir krūvininkų sklaidos centrų, tuo didesnis foto srovės tankis.

Apskritai, šiame darbe tirti saulės elementai iš pirmo žvilgsnio struktūriškai atrodė kokybiški, bet jų našumo koeficientai buvo maži. Vienareikšmiškai įvardinti priežastis yra sudėtinga, tačiau visų tirtų saulės elementų šunto varža (R_{sh}) buvo labai maža 10-30 Ω·cm². Teoriniuose modeliuose, taikomuose Si saulės elementams, parodyta, jog R_{sh} daro didelę įtaką kitiems saulės elemento parametrams. Jeigu nuosekloji varža (R_s) yra pastovi (2.3 Ω·cm²), o šunto varža padidinama nuo 10 Ω·cm² iki 20 Ω·cm², V_{OC} padidėja 47% , o j_{SC} ~13%. R_{sh} padidinus nuo 20 iki 40 Ω·cm² V_{OC} ir j_{SC} padidėja 10% ir 6% atitinkamai. Tai rodo, kad saulės elementų parametrai yra labai jautrūs R_{sh} varžos pokyčiams mažų R_{sh} verčių srityje. Šiame darbe tyrinėtų saulės elementų mažos R_{sh} priežastys nėra tiksliai nustatytos, tačiau labiausiai tikėtina, jog tai morfologijos defektai. Iš visų galimų atskirtų metalų selenidų, aptiktas tik ZnSe, kuris yra izoliatorius ($E_g^{ZnSe} \sim 2,7$ eV) ir negali būti saulės elemento šuntavimo priežastis. Pav. 28 pateikti FJP daryti saulės elementų skersiniai pjūviai. Apskritimu pažymėtos vietos, kuriose galimai saulės elementas yra šuntuojamas. Pav. 28 A matome, jog apskritai nėra CZTSe sluoksnio, o pav. 28 B CZTSe grūdeliai nėra visiškai suaugę.



28 pav. CZTSe saulės elementų skersinių pjūvių SEM nuotraukos.

Šių morfologinių defektų prigimtis gali būti sietina su CZT elektrocheminiu nusodinimu. Prieš sodinimą Mo padėklas yra įmerkiamas į NH_4OH tirpalą pašalinti viršutinį MoO_x sluoksnį. Jeigu visas Mo paviršius nėra vienodai paveikiamas, vietomis gali būti likę MoO_x , o H_2 skyrimosi potencialas ant MoO_x yra mažesnis negu ant metalinio Mo. Taigi, vykstant CZT elektrocheminiam nusodinimui vandenilis intensyviau skirsis tose vietose, kur liko MoO_x , o tai lems kitokias sąsėdžio sąlygas. Tose vietose CZT danga bus plonesnė ir, tikėtina, dėl pakitusio pH, CZT sudėtis bus nuskurdinta Sn ir praturtinta Zn. Vadinasi, šios vietos iš tikrųjų gali būti sietinos su CZTSe dangose aptinkamais morfologiniais defektais ir lemti prastas saulės elementų charakteristikas.

Pagrindiniai darbo rezultatai ir išvados

1. Nustatyta, kad maišomame elektrolite, kurio sudėtis 20 mM CuSO_4 , 18 mM ZnSO_4 , 10 mM SnSO_4 ir 100 mM Na_3Cit , optimalus elektrocheminio nusodinimo potencialas yra -1,4 V pagal $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ elektrodą. Nusodintos CZT dangos buvo lygios, gerai sukibusios su Mo padėklu, o nusodinimo greitis panaudojus maišymą padidėjo nuo 0,83 nm/s iki 4 nm/s ir dengimo trukmė sumažėjo apytiksliai 4,8 karto.
2. Parodyta, kad šiame darbe sukurta ir pagaminta elektrocheminio nusodinimo sistema su pratekama elektrolitine cele yra tinkama plonų Cu, Sn ir Zn sluoksnių

pasluoksniui elektrocheminiam nusodinimui. Iš išbandytų alavavimo ir cinkavimo tirpalų, tolygios ir gerai tarpusavyje sukibusios Sn ir Zn dangos buvo suformuotos atitinkamai iš metansulfoninės rūgšties ir komercinio elektrolitų. Optimalus elektrolito pratekėjimo srautas Cu, Sn, ir Zn pasluoksniui nusodinimui buvo intervale 300 – 400 ml/min, Sn bei Cu nusodinimo potencialas buvo tarp –0,93 ir –1,0 V Pt palyginamojo elektrodo atžvilgiu, o Zn nusodinimo srovės tankis – 20 mA/cm².

3. Nekaitintuose CZT pirmtakuose buvo nustatytos šios intermetalinių junginių fazės: heksagoninė η -Cu_{6,26}Sn₅, kubinė γ -Cu₅Zn₈ ir heksagoninė ϵ -CuZn₅. Tik Sn buvo aptiktas gryno metalo būsenoje. Remiantis aukštos skyros RSD tyrimais patvirtinta, jog nekaitintuose CZT pirmtakuose susiformuoja heksagoninė η -Cu_{6,26}Sn₅ fazė, priešingai negu literatūroje dažnai pateikiama monokloninė η' -Cu₆Sn₅ fazė. Cu nuskurdintuose (Cu/(Sn+Zn)<1), Zn praturtintuose (Zn/Sn >1) CZT pirmtakuose, preliminariai iškaitinus $T > 300$ °C, buvo nustatytos tik dvi fazės: η -Cu_{6,26}Sn₅ ir γ -Cu₅Zn₈. Preliminariai iškaitinus CZT pirmtakus $T > 200$ °C, γ -Cu₅Zn₈ gardelė buvo padidėjusi, nes susiformavo kietas Sn tirpalas γ fazėje.
4. Prastos CZTSe sluoksnių kokybės (nelygus, porėtas paviršius, atsisluoksniavimai, pūslės) priežastis gali būti dujinio SnSe susidarymas Mo/CZT sąlyčio zonoje selenidinimo metu. Daugiausia šių morfologinių defektų nustatyta CZTSe sluoksniuose, suformuotuose iš Sn praturtintų (Zn/Sn \leq 1) CZT pirmtakų ir esant žemam Ar dujų slėgiui vamzdyje.
5. CZTSe sluoksnių morfologinių defektų (pūslių, kauburių) ženkliai sumažėja CZT pirmtakus prieš selenidinimą iškaitinus $T > 300$ °C. Manoma, jog pagrindinė to priežastis yra gryno Sn perėjimas į kietąjį tirpalą intermetaliniuose lydiniuose.
6. Preliminarus iškaitinimas ir Cu nuskurdinta, bei Zn praturtinta CZT pirmtako cheminė sudėtis buvo būtinos sąlygos norint suformuoti sąlyginai efektyvius ($\eta > 2$ %) CZTSe saulės elementus.
7. Geriausias CZTSe saulės elementas buvo suformuotas iš Cu nuskurdinto bei Zn praturtinto CZT pirmtako preliminariai 10 minučių iškaitinto 350 °C

temperatūroje ir 30 minučių selenidinto su 10 mg Se 550 °C temperatūroje, esant 1 bar Ar dujų slėgiui. Šio saulės celės parametrai buvo: $\eta = 2,7 \%$, $V_{OC} = 233$ mV, $j_{SC} = 28,8$ mA/cm² ir $FF = 39\%$.

8. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad šiame darbe suformuotų saulės elementų maža šunto varža ($10 - 30 \Omega \text{ cm}^2$, kai literatūroje CZTSe saulės celių $R_{sh} \sim 100 - 400 \Omega \text{ cm}^2$) buvo labiausiai jų efektyvumą ribojantis faktorius. Morfolginiai defektai ir CZTSe sluoksnio nevientisumas, galimai sukeltas CZT elektrocheminio nusodinimo metu besiskiriančio H₂, yra pagrindinės mažos šunto varžos priežastys.

Literatūros šaltiniai

1. „Intergovernmental panel on climate change“, www.ipcc.ch. Paskutinį kartą lankytas 2014.10.18.
2. BP apžvalga „Pasaulio energijos suvartojimas“ birželio mėn. 2014, 63-asis leidimas.
3. K. Ito, T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 2094-2097 (1988).
4. J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, D. B. Mitzi, *Adv. Mater.* **26**(44) 7427-7431 (2014).
5. M. Powalla, P. Jackson, D. Hariskos, S. Paetel, W. Wittle, R. Wurz, E. Lotter, R. Menger, W. Wischmann, *29th European PV solar energy conference and exhibition* (Amsterdam, 2014.09).
6. R. Juškėnas, V. Pakštas, A. Sudavičius, V. Kapočius, V. Karpavičienė, *Appl. Surf. Sci.* **229**, 402-408 (2004).
7. A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kotschau, H. W. Schick, R. Schurr, A. Holzing, S. Jost, R. Hock, T. Vob, J. Schulze, A. Kirbs, *Thin solid films* **517**, 2511-2514 (2009).
8. J. Li, T. Ma, M. Wei, W. Liu, G. Jiang, C. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 6261-6265 (2012).
9. J.J. Scragg, PhD thesis, University of Bath (2010).
10. J. J. Scragg, P. J. Dale, D. Colombara, L. M. Peter, *ChemPhysChem* **13**, 3035-3046 (2012).
11. S. Chen, A. Walsh, X. Gong, S. Wei, *Adv. Mater.* **25**, 1522-1539 (2013).
12. J. Jeon, K. D. Lee, L. S. Oh, S. Seo, D. Lee, H. Kim, J. Jeong, M. J. Ko, B. Kim, H. J. Son, J. Y. Kim, *ChemSusChem* **7**(4), 1073-1077 (2014).
13. T. Schmidt, K. Lischka, *Phys. Rev. B* **45**, 8989-8994 (1992).
14. M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altosaar, *Thin Solid Films* **517**, 2489-2492 (2009).
15. J. P. Leitao, N. M. Santos, P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. da Cunha, J. C. Gonzalez, G. M. Ribeiro, F. M. Martinaga, *Phys. Rev. B* **84**, 024120 (2011).
16. He, J. Tao, X. Meng, Y. Dong, K. Zhang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, *Mater. Lett.* **126**, 1-4 (2014).
17. E. H. Baker, *The J. Chem. Soc. A*, 1089-1092 (1968).

Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. R. Kondrotas, R. Juškėnas, A. Naujokaitis, G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, B. Čechavičius, K. Juškevičius, E. Saucedo, Y. Sanchez, Investigation of selenization process of electrodeposited Cu-Zn-Sn precursor for $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells, *Thin solid Films* (pateiktas redakcijai).
2. R. Kondrotas, R. Juškėnas, A. Naujokaitis, A. Selskis, R. Giraitis, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, G. Niaura, H. Xie, Y. Sanchez, E. Saucedo, Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells prepared from electrochemically co-deposited Cu-Zn-Sn alloy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132** 21-28 (2015).
3. R. Juškėnas, D. Avižinis, P. Kalinauskas, A. Selskis, R. Giraitis, V. Pakštas, V. Karpavičienė, S. Kanapeckaitė, Z. Mockus, R. Kondrotas, XRD, SEM and photoelectrochemical characterization of ZnSe electrodeposited on Cu and Cu-Sn substrates, *Electrochim. acta* **70**, 118-123 (2012).

Pranešimų tarptautinėse mokslinėse konferencijose tezės

1. V. Pakštas, Z. Mockus, R. Giraitis, R. Kondrotas, A. Naujokaitis, G. Stalnionis, S. Stanionytė, V. Karpavičienė, R. Juškėnas, XRD studies of homogenization and selenization of electrochemically co-deposited Cu-Zn-Sn, *Chemija ir Cheminė Technologija 2015*, 2015 (Vilnius).
2. R. Juškėnas, G. Niaura, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, R. Giraitis, R. Kondrotas, A. Naujokaitis, Advanced XRD studies of CZTSe and Cu-Zn-Sn precursor layer, 29th European PV solar energy conference and exhibition (Amsterdam, 2014.09) p. 237.
3. A. Naujokaitis, R. Kondrotas, R. Juškėnas, K. Arlauskas, R. Giraitis, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, H. Xie, Y. Sanchez, E. Saucedo, CZTSSe solar cells fabricated from electrochemically co-deposited precursor, 29th European PV solar energy conference and exhibition (Amsterdam, 2014.09.) p. 234.

4. R. Kondrotas, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, A. Naujokaitis, V. Karpavičienė, R. Juškėnas, Formation and characterization of Cu, Zn, Sn layers for a thin film photovoltaics, 11-oji Lietuvos chemikų tarptautinė konferencija CHEMIJA 2013 (Vilnius, 2013.11) p. 3.
5. R. Juškėnas, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, A. Selskienė, R. Giraitis, G. Niaura, R. Kondrotas, A. Koroliov, High quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ layer formed using electrochemically co-deposited Cu-Zn-Sn precursor, 27th European PV solar energy conference and exhibition (Frankfurt, 2012.09) p. 242.

Pranešimų nacionalinėse mokslinėse konferencijose tezės

6. R. Kondrotas, Elektrochemiškai suformuotų CZTSe, CZTS ir CZTSSe saulės elementų tyrimas, Doktorantų stažuotės užsienio mokslo centruose 2012-2013, 2013.
7. R. Kondrotas, R. Juškėnas, K. Juškevičius, A. Selskis, V. Pakštas, Saulės elemento Mo apatinio kontakto magnetroninis formavimas ir charakterizavimas, Medžiagų inžinierija 2012 (Kaunas 2012) p. 5.

SUMMARY

In this study $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) solar cells have been fabricated from electrochemically deposited Cu-Zn-Sn (CZT) precursor. Two approaches were used to deposit CZT: (i) co-deposition and (ii) stacked layer deposition using flow cell. Co-deposition parameters (potential, electrolyte composition, pH) were optimized in stirred solution so as to reduce the deposition time and obtain well-adherent to Mo substrate, uniform in thickness and composition CZT layer. Appropriate electrolytes and deposition parameters (potential/current density, flow rate) were selected for Cu, Sn, Zn sequential deposition. CZT was successfully deposited using deposition setup with flow cell which also allowed to minimize exposure to the air of deposited layers.

The morphology, cross-sections, phase and chemical compositions of CZT films were examined by SEM-FIB, EDX and XRD methods. The determined phase composition of CZT was more accurate than in literature.

Preheating effect on CZT phase composition, morphology and porosity was investigated. The as-deposited CZT films contained $\eta\text{-Cu}_{6.26}\text{Sn}_5$, $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ and $\varepsilon\text{-CuZn}_5$ intermetallic phases and only Sn was observed in pure metallic form. After preheating at $T > 300$ °C only $\eta\text{-Cu}_{6.26}\text{Sn}_5$ and $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ intermetallic phases were detected. For the first time, it was demonstrated that during preheating Sn solid solution forms in $\eta\text{-Cu}_{6.26}\text{Sn}_5$ and $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ compounds, which at room temperature decomposes and Sn segregation occurs.

The influence of selenization parameters (temperature, duration, amount of Se) and CZT composition on the CZTSe morphology, phase composition and CZTSe solar cell performance was investigated. It was found that the main reason of the observed collapsed bubbles and hillocks in the CZTSe morphology is the formation of volatile tin selenide during selenization. It was shown that appropriate CZT composition and preheating is necessary to obtain high quality CZTSe layer and in turn relatively efficient CZTSe solar cell. The champion solar cell, which demonstrated $\eta = 2.7$ %, $V_{oc} = 233$ mV, $j_{sc} = 28.8$ mA/cm² and $FF = 39$ % was prepared from Cu-poor ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0.85$) and Zn-

rich (Zn/Sn=1.2) CZT precursor, preheated at 350 °C for 10 min. The selenization conditions of particular CZT precursor were 550 °C, 30 min, 10 mg of Se and 1 bar Ar pressure.

Curriculum vitae

Vardas ir pavardė	Rokas Kondrotas
Gimimo data, vieta	1985 Gegužės 24, Klaipėda
Adresas	Tverečiaus 10-20, LT- 10217, Vilnius
Kontaktai	epaštas: kondrotasrokas@gmail.com, tel. +37061687912
Šeimyninė padėtis	Nevedęs

Aukštasis išsilavinimas		
Aukštoji mokykla	baigimo metai	įgyta kvalifikacija
Vilniaus universitetas	2008	Kompiuterinė fizika, fizikos bakalauras.
Vilniaus universitetas	2010	Medžiagotyra ir puslaidininkių fizika, fizikos magistras (cum laude)

Darbo veikla		
Metai	darbovietė	pareigos
2008 – 2010	Chemijos institutas	Inžinierius
2010 iki dabar	Fizinių ir technologijos mokslų centras, chemijos institutas	Inžinierius
2011-2013	Projektas „Iksaedrinė ZnMgRE Kvakristalų elektroninė struktūra“	j.m.d.
2012-2015	Projektas „Medžiagos ir technologijos fotoelektriniam elementams ir jutikliams“	j.m.d.

Mokslinės stažuotės užsienyje		
Vieta	Trukmė	Metai
Catalonia Institute for Research Energy, Ispanija	1 mėn.	2013
Catalonia Institute for Research Energy, Ispanija	1 mėn.	2014

Mokamos užsienio kalbos (nurodant jų mokėjimo lygį – puikiai, gerai, silpnai)			
Kalba	Anglų	Rusų	Ispanų
Mokėjimo lygis	puikiai	silpnai	silpnai

Pasiekimai, apdovanojimai	Metai
Geriausio standinio pranešimo „Formation and characterization of Cu, Zn, Sn layers for a thin film photovoltaics“ apdovanojimas 11-oje Lietuvos chemikų tarptautinė konferencijoje.	2013
2010 ir 2014 metų Lietuvos vyrų plažinio tinklinio vicečempionas	2010 ir 2014
2012 metų Lietuvos vyrų plažinio tinklinio bronzos medalininkas	2013
2014 metų Respublikinės studentų tinklinio lygos plažinio tinklinio čempionas	2014