

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

ALGIMANTAS IVANAUSKAS

**VARIO IR INDŽIO SELENIDŲ SLUOKSNIŲ ANT STIKLO
GAVIMAS NAUDOJANT SELENOPOLITIONATŲ RŪGŠTIS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2012–2017 metais Kauno technologijos universiteto cheminės technologijos fakultete fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Ingrida ANCUTIENĖ (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Anglų kalbą redagavo:

Dovilė Dumbrasuskaitė (Leidykla “Technologija”).

Lietuvių kalbą redagavo:

Aurelija Gražina Rukšaitė (Leidykla “Technologija”).

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P) – **pirmininkas**;

prof. dr. Jonas BALTRUŠAITIS (Lehigh universitetas, JAV, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T);

prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Vytas MARTYNAITIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Eugenijus NORKUS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. vasario 23 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. sausio 23 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Globalinis klimato pokytis dėl šiltnamio efekto dujų yra plačiai pripažinta problema. Todėl išsivysčiusios šalys ieško neišskiriančių CO₂ atsinaujinančių, aplinkos neteršiančių energijos gavimo būdų. Dar viena iš priežasčių, kodėl atsinaujinančių šaltinių vystymas Lietuvoje yra svarbus, yra poreikis sumažinti priklausomybę nuo importuojamo kuro. Atsinaujinančių šaltinių vystymas pastaruoju metu didėjo tiek Lietuvoje, tiek visame pasaulyje. Populiariausi atsinaujinančios energijos šaltiniai yra vėjo, geoterminiai, vandenynų bei saulės.

Saulės elementai yra vienas perspektyviausių atsinaujinančių, švarių energijos šaltinių. Juos galima pritaikyti plačiu mastu, konstrukcija neturi judančių dalių, todėl darbo metu nėra triukšmo, priežiūra minimali, ji aplinką neišskiria teršalų ar dujų. Taip pat gautą saulės energiją yra lengva paskirstyti, nes nėra būtina elektros tinklų infrastruktūra. Saulės energija yra laikoma labiausiai paplitusia energija žemėje.

Per pastaruosius metus puslaidininkinių chalkogenidų sluoksnų gavimas ant įvairių substratų buvo plačiai tiriamas. Naujų medžiagų gavimas ir esamų seleno pirmtakų, įskaitant selenopolitionatus, optimizavimas yra svarbus norint gauti tinkamų savybių sluoksnius.

Trinaris (I–III–VI₂) vario indžio selenidas yra viena iš plačiausiai naudojamų puslaidininkinių medžiagų gaminant didelio paviršiaus ploto saulės elementus. Jis pasižymi tiesioginiu draustinės juostos šuoliu, gera šviesos absorbcija, terminiu stabilumu ir atsparumu aukšto intensyvumo radiacijai. Vario indžio selenidas yra puslaidininkinė medžiaga, pasižyminti optinėmis ir elektrinėmis savybėmis, tinkančiomis gaminant saulės elementus.

Šis darbas yra susijęs su naujų efektyvių būdų gauti vario ir indžio selenidų sluoksnius paieškomis. Paprastu nebrangiu nuoseklosios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos (SILAR) metodu gauti vario ir indžio selenidų sluoksniai ant stiklo. Šiuo būdu nesunkiai galima gauti didelio ploto homogeninius sluoksnius.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas buvo ištirti $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgštis kaip galimą seleninimo agentą ir ant stiklo sudaryti vario ir indžio selenidų sluoksnius.

Tikslui pasiekti suformuluoti uždaviniai:

1. Susintetinti ir ištirti $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgštis.
2. Gauti seleno, vario selenidų, vario ir indžio selenidų sluoksnius ant stiklo, naudojant selenopolitionatų rūgštis kaip seleninimo agentą.
3. Įvairiais analizės metodais ištirti sluoksnių fazinę ir cheminę sudėtį, morfologiją bei optines savybes.
4. Išsiaiškinti vario ir indžio selenidų sluoksnių sudarymo dėsninumus ir mechanizmą.

Mokslinis naujumas

Pirmą kartą parodyta, kad $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgštys gali būti naudojamos selenidų sluoksniams ant stiklo sudaryti. Darbe pavyko nesudėtingu SILAR metodu gauti vario ir indžio selenidų sluoksnius panaudojus selenopolitionatų rūgčių tirpalus kaip seleninimo agentą. Gauti sluoksniai apibūdinti RDA, RFES, SEM/EDS ir AAS tyrimo metodais. Nustatytos gautų vario ir indžio selenidų sluoksnių optinės savybės.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacijos tema yra paskelbta 6 publikacijose: 2 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į duomenų *Thomson Reuters™ Web of Science* bazę; 4 straipsniai konferencijų pranešimų medžiagoje. Darbo medžiaga išdėstyta 81 puslapyje, iliustruota 11 lentelių ir 23 paveikslais.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, eksperimentinė dalis, rezultatai ir aptarimas, išvados, publikacijų disertacijos tema sąrašas. Literatūros sąrašą sudaro 161 šaltinis.

Ginamieji teiginiai

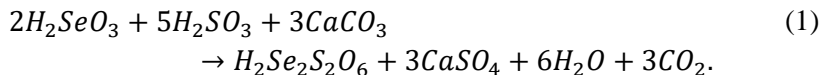
1. Tiesiogine reakcija galima susintetinti $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgštis.
2. $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgščių tirpalai gali būti naudojami seleno sluoksniui ant stiklo gauti.
3. Vario ir indžio selenidų sluoksniai ant stiklo gali būti gauti pritaikius trijų žingsnių mechanizmą.
4. Nuosekliosios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos (SILAR) metodas yra tinkamas preparatyvinis metodas metalų selenidų sluoksniams gauti.

2. EKSPERIMENTAS

2.1. Seleninimo agento sintezė ir analizė

2.1.1. $H_2Se_nS_2O_6$ sintezė naudojant H_2SeO_3 su $CaCO_3$ priedu

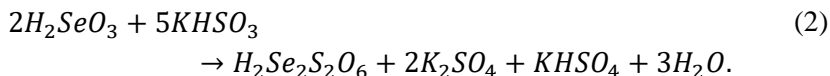
$CaCO_3$ priedas buvo naudojamas norint nusodinti reakcijos metu išsiskyrusią sieros rūgštį:



Į 10,4 g H_2SeO_3 , ištirpintos 10 ml distiliuoto vandens, įdedama 12 g $CaCO_3$. Norint pašalinti CO_2 ir gauti kalcio selenito suspensiją, mišinys aktyviai maišomas. Toliau, maišant ir aušinant tirpalą stiklinėje su ledu, supilamas 150 ml 1,4 mol/l H_2SO_3 tirpalas. Reakcijos pradžioje susidaro $H_2SeS_2O_6$, kuris kambario temperatūroje palaipsniui virsta $H_2Se_2S_2O_6$. Titravimui atlikti imti bandiniai skiedžiami distiliuotu vandeniu iki 100 ml.

2.1.2. $H_2Se_nS_2O_6$ sintezė į H_2SeO_3 pilant $KHSO_3$

$H_2Se_nS_2O_6$ buvo bandoma gauti į H_2SeO_3 pilant $KHSO_3$:



$H_2Se_nS_2O_6$ rūgštys gaunamos į 50 ml 0,4 mol/l H_2SeO_3 tirpalą lėtai pilant ir maišant 50 ml 1 mol/l $KHSO_3$ tirpalą. Reakcijos metu tirpalai įkaista, todėl būtina juos šaldyti inde su ledu arba naudoti jau atšaldytus tirpalus (1–4 °C). Tirpalas įgauna gelsvai žalsvą atspalvį, kuris yra būdingas $Se_nS_2O_6^{2-}$ jonams. Toliau tirpalas keičia spalvą į oranžinę ir į raudoną, išsiskiriant koloidiniam, amorfiniam selenui. Šaldomas (1–4 °C) tirpalas lieka stabilus kelias savaites. Titravimui atlikti paimti bandiniai skiedžiami distiliuotu vandeniu iki 100 ml.

2.1.3. $H_2Se_nS_2O_6$ sintezė į $KHSO_3$ pilant H_2SeO_3

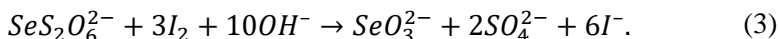
Šis $H_2Se_nS_2O_6$ gavimo būdas yra identiškas, skiriasi tirpalų supylimo eiliškumas: į 50 ml 1 mol/l $KHSO_3$ tirpalą maišant lėtai supilamas 50 ml 0,4 mol/l H_2SeO_3 tirpalas. Reakcijos metu tirpalai įkaista, todėl būtina juos

šaldyti inde su ledu arba naudoti jau atšaldytus tirpalus (1–4 °C). Per dešimt minučių tirpalas įgauna žalsvą atspalvį. Šaldomas (1–4 °C) tirpalas lieka stabilus apie mėnesį. Reakcijos kinetiniai tyrimai atlikti 25 °C, naudojant termostatą.

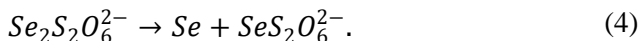
2.1.4. Analizė

Gautų $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgščių tirpalų analizės metu buvo nustatyta: bendra $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionatų rūgščių koncentracija, monoselenotritionato ir diselenotetrationato rūgščių koncentracijos, vidutinis skaičius n $H_2Se_nS_2O_6$ tipo selenopolitionato molekulėje, išsiskyrusio elementinio seleno kiekis, nesureagavusios selenito rūgšties H_2SeO_3 koncentracija bei sieros ir sulfito rūgščių koncentracijos.

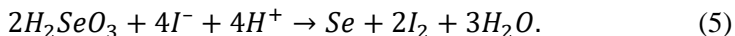
Monoselenotritionato rūgštis oksiduojama jodu karbonato terpėje:



SO_3^{2-} jonai karbonato terpėje oksiduojami dviem molekvivalentais jodo. Titruojant karbonato terpėje su formalino priedu blokuojami SO_3^{2-} jonai ir taip nustatoma monoselenotritionato rūgšties koncentracija. Diselenotetrationato rūgštis ir diselenotetrationato jonas skyla į monoselenotritionatą ir elementinį seleną:



Nustačius išsiskyrusio seleno koncentraciją tirpale, galima apskaičiuoti $H_2SeS_2O_6$ ir $H_2Se_2S_2O_6$ koncentracijas reakcijos tirpale. Selenito rūgšties H_2SeO_3 koncentracija apskaičiuojama ją oksidavus I_2 ir nutitrus natrio tiosulfatu:



Naudojant šią reakciją nustatomas elementinio seleno kiekis, kuris oksiduojamas elementiniu Br_2 į selenito rūgštį H_2SeO_3 . Selenito rūgštis nustatoma turbidimetriniu metodu arba apskaičiuojama iš reakcijos balanso tirpale pagal sierą.

2.2. Stiklo substratų paruošimas

Naudojamas stiklinis substratas yra $10 \times 10 \times 1$ mm ir $20 \times 20 \times 1$ mm dydžio, viena puse matinė. Visi substratai buvo nuplauti skystu muilu ir distiliuotu vandeniu, nuplovus išdžiovinti. Tada jie buvo valyti ultragarsinėje vonelėje *Sonoswiss SW 3 H* acetone 10 min. 40°C temperatūroje, valymo (angl. *sweep*) režimu. Visi bandiniai buvo džiovinami atmosferoje, vėliau naudojami tiriamiems sluoksniams gauti.

2.3. Vario ir indžio selenidų sluoksnių gavimas

Vario ir indžio selenidų sluoksniai buvo gauti trimis žingsniais ir iškaitinimu. Pirma, seleno sluoksnis gautas panardinus substratą į $0,4$ mol/l H_2SeO_3 ir 1 mol/l KHSO_3 $1 : 1$ mišinį 2 ir 3 val. 60°C temperatūroje. Tada bandinys buvo nuplaunamas distiliuotu vandeniu ir dedamas į vario(I/II) druskos tirpalą, susidedantį iš $0,4$ mol/l CuSO_4 su 1% hidrochinono priedu. Gaunamas $0,34$ mol/l Cu(II) ir $0,06$ mol/l Cu(I) druskų mišinys. Vario selenidų sluoksniai gaunami bandinius apdorojant vario(I/II) druskos tirpalu 10 min. ar 20 min. 40°C temperatūroje ir 5 min. ar 10 min. 60°C temperatūroje. Tada bandiniai vėl nuplaunami distiliuotu vandeniu. Toliau, apdorojant bandinius $0,1$ mol/l InCl_3 tirpalu 10 min. ar 20 min. 40°C temperatūroje, gaunami mišrūs vario ir indžio selenidų sluoksniai. Bandiniai vėl nuplaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami eksikatoriuje virš CaCl_2 . Galiausiai bandiniai iškaitinami 12 val. inertinėje azoto atmosferoje 100°C temperatūroje.

2.4. Naudotos medžiagos

Atliekant eksperimentus naudojami komerciniai analitiškai ir chemiškai švarūs reagentai. Buvo naudojamas kalio hidrosulfitas (KHSO_3) ($\geq 98,0\%$ iš *Sigma-Aldrich*), selenito rūgštis (H_2SeO_3) ($99,999\%$ iš *Sigma-Aldrich*), kristalinis vario sulfatas ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (kristalų gabaliukai, $99,9999\%$ iš *Sigma-Aldrich*), hidrochinonas ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) (ploni gabaliukai, $\geq 99\%$ *ReagentPlus*® iš *Sigma-Aldrich*) ir indžio(III) chloridas (InCl_3) (milteliai, 98% iš *Sigma-Aldrich*).

2.5. RDA analizė

Gaunamų vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo po kiekvieno žingsnio rentgenodifrakcinė analizė atlikta D8 rentgenodifraktometru (*Bruker AXS*, Karlsrūhė, Vokietija). Įtampa vamzdelyje 40 kV, o srovė 40 mA. Difrakcija užrašyta Brago-Brentano geometrija, naudojant 1-dimensinį *Bruker LynxEye* detektorių. Bandiniai skenuoti $2\theta = 3\text{--}70^\circ$ intervalu, skenavimo greitis 6° 1/min. Rentgenodifraktometras veikia naudojant programinės įrangos paketą *DIFFRAC.SUITE*. Rentgenografiniai duomenys apdoroti kompiuterinėmis programomis Search Match, Xfit, ConvX, Microsoft Office Excel.

2.6. RFES analizė

Vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo RFES analizė atlikta *VG Scientific* firmos (Anglija) spektrometru *ESCALAB MKII*, kurio galia 300 W, naudojant Mg anodo spinduliuotę ($\text{MgK}_\alpha - 1253,6$ eV). Analizinėje kameroje buvo palaikomas $1,33 \times 10^{-8}$ Pa vakuumas. Elementų pasiskirstymui įvairiuose gyliuose nustatyti buvo naudojama Ar^+ jonų patranka, kurios jonų srauto energija – apie 2,0 keV. Pavyzdžiai buvo ėsdinami preparaciniame kameroje, esant $9,31 \times 10^{-3}$ Pa vakuumui ir 20 mA srovei: tai atitinka 20 Å/min ėsdinimo greitį. Ėsdinimo laikas – 10, 30 ir 90 s. Maksimalus metodo tikslumas - 0,1 at. %. Spektrų kalibravimas ir apdorojimas atliktas naudojant *Avantage software 5.918 (Thermo VG Scientific)*. Se3d, Cu2p, In3d, O1s, Cl2p ir C1s smailės buvo analizuojamos naudojant nelinijinį Širlei tipo foną. Elementų sudėtis apskaičiuota remiantis Skotfildo reliatyviais jautrumo faktoriais.

2.7. SEM / EDS analizė

Morfologiniai vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo tyrimai atlikti naudojant skenuojamąją elektroninę mikroskopą (SEM) *Quanta 200 FEG (FEI, Olandija)*. Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija (EDS) atlikta naudojant *Bruker XFlash 4030* detektorių. Elementų kiekiams apskaičiuoti buvo naudotas standartinis ZAF metodas.

2.8. Optinių savybių analizė

Optinės absorbcijos spektrai buvo tirti kambario temperatūroje naudojant *PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS* su *The Labsphere RSA-PE-20* difuzine atspindžio sfera 400–900 nm spektro dalyje. Draustinės juostos plotis E_g apskaičiuotas pagal šią formulę:

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^n; \quad (6)$$

čia α – absorbcijos koeficientas;

hv – fotono energija;

B – konstanta, susijusi su absorbcija.

$$\alpha = \frac{\ln 10 \cdot A}{d}; \quad (7)$$

čia A – absorbcija;

d – sluoksnio storis.

Sluoksnio storis nebuvo matuojamas, A yra proporcingas α , todėl išmatuota A vertė yra naudojama skaičiavimams atlikti. E_g apskaičiuota abscisės ašyje fotono energija hv , o ordinačių ašyje $(\alpha hv)^n$. Galimos n vertės:

$n = 2$ tiesioginiams leidžiamiems perėjimams;

$n = 2/3$ tiesioginiams draudžiamiems perėjimams;

$n = 1/2$ netiesioginiams leidžiamiems perėjimams;

$n = 1/3$ netiesioginiams draudžiamiems perėjimams.

Grafike tiesinė dalis gaunama, kai $n = 2$, tai parodo tiesioginį leidžiamąjį perėjimą. E_g vertė gauta ekstrapolijuojant linijinę grafiko dalį iki jos susikirtimo su fotono energijos ašimi ($A = 0$). Taigi $E_g = hv$, kai $A = 0$.

2.9. AAS analizė

Elementų kiekis gautuose vario ir indžio selenidų sluoksnuose ant stiklo nustatytas atlikus atominę absorbcinę spektroskopinę analizę. Sluoksniai buvo ištirpinti 1 : 1 koncentruotos azoto rūgšties ir distiliuoto vandens mišinyje.

Seleno, vario ir indžio kiekiai gautam tirpale nustatyti atominiu absorbcimetru *Shimadzu AA-7000*. Naudotas bangos ilgos $\lambda = 196,0$ nm, plyšio plotis 1,3 nm, lempos srovė 23 mA nustatyti seleniui; bangos ilgos $\lambda = 324,8$ nm, plyšio plotis 0,7 nm, lempos srovė 6 mA nustatyti variui; bangos ilgos $\lambda = 303,9$ nm, plyšio plotis 0,7 nm, lempos srovė 6 mA nustatyti indžiui. Liepsnai gauti naudojama beelektrodė iškrovos lempa bei oro ir acetileno dujų mišinys. Metodo jautrumas yra 0,5 $\mu\text{g/ml}$ seleniui, 0,09 $\mu\text{g/ml}$ variui ir 0,7 $\mu\text{g/ml}$ indžiui vienam procentui absorbcijos.

Gautos koncentracijos buvo naudojamos apskaičiuoti seleno, vario ir indžio elementų kiekius ($\mu\text{mol/cm}^2$) sluoksniuose. Bandinių plotai apskaičiuoti iš bandinių masės, lyginant su 1 m^2 substrato mase.

3. REZULTATAI IR APTARIMAS

3.1. $H_2Se_nS_2O_6$ sintezė ir analizė

Buvo tirti keli skirtingi selenopolitionato rūgščių gavimo būdai. Vienas iš jų atliktas pridėdant kalcio karbonato, kuris nusodinta reakcijos metu gautą sieros rūgštį. Reakcija pateikta lygtyje (1). Reakcijos pradžioje gaunamas $H_2SeS_2O_6$, kuris toliau kambario temperatūroje virsta į $H_2Se_2S_2O_6$. Reakcijos metu susidaro nedidelis kiekis triselenopentationato rūgšties $H_2Se_3S_2O_6$, kuri greitai suskyla. Didžiausias n ($n = 1,9-2,1$) gaunamas praėjus 3,5–8,5 val. nuo reakcijos pradžios. Praėjus 10 val., $H_2Se_2S_2O_6$ pradeda skilti į $H_2SeS_2O_6$, išsiskiriant elementiniam selenui.

Atlikti selenito rūgšties reakcijos su kalio hidrosulfitu tyrimai pateikti lygtyje (2). Reakcijos pradžioje susidaro $H_2SeS_2O_6$ su dideliais kiekiais $H_2Se_2S_2O_6$ (0,03–0,05 mol/l). Seleno atomų skaičius n molekulėje $H_2Se_nS_2O_6$ didėja nuo 1,0 iki 1,4, kartu išsiskiriant elementiniam selenui. Vėliau tirpalas keičia spalvą iš gelsvai žalsvos į oranžinę, iškrenta raudonas elementinis selenas. Tirpalą laikant 25 °C temperatūroje, jis lieka stabilus 20 val., tik tada pradeda skirtis elementinis selenas. Atliekant tą pačią reakciją 0 °C temperatūroje, per pirmą valandą n kinta nuo 1,00 iki 1,17. Tirpalas išlieka stabilus keletą savaičių.

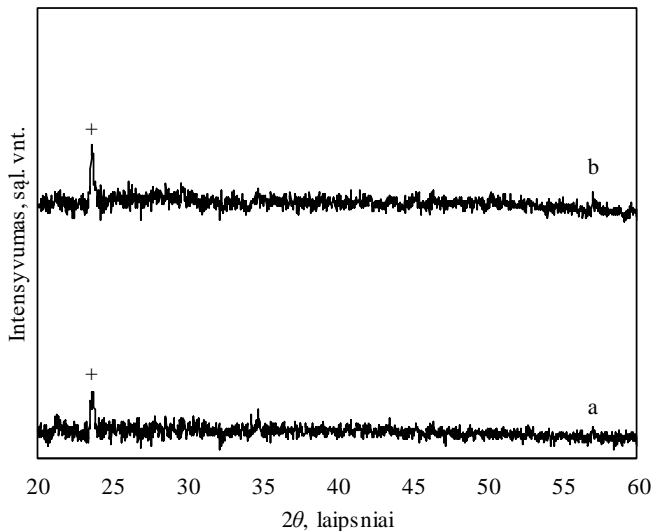
1 lentelė. $H_2Se_nS_2O_6$ ($n = 1-2$) susidarymo kinetinės charakteristikos 0 ir 25 °C temperatūroje

Reakcijos tipas	Koncentracijų santykiai, mol/l $H_2SeO_3 : H_2SO_3$	Temperatūra, °C	Reakcijos greitis	Vidutinė reakcijos greičio konstanta $k \cdot 10^3, s^{-1}$
H_2SO_3 pilta į $CaSeO_3$ suspensiją	0,08 : 0,2	0	$v = k_t [H_2SeO_3]$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
$KHSO_3$ pilta į H_2SeO_3 perteklių	0,02 : 0,05	25	$v = k_t [H_2SeO_3]$	1,85
H_2SeO_3 pilta į $KHSO_3$ perteklių	0,02 : 0,05	0	$v = k_t [H_2SeO_3]$	5,09

Kadangi reakcija yra labai komplikuota, bandyta izoliuoti susidarančią rūgštį ir naudoti pradinių medžiagų perteklių (1 lentelė). Tyrimų rezultatai parodė, kad reakcijos eiga labai priklauso nuo pradinių medžiagų koncentracijos, priedų, temperatūros ir reakcijos trukmės. Esant standartinėms sąlygoms, susidaro 0,02 mol/l $H_2Se_2S_2O_6$ ir triskart tiek H_2SO_4 . Naudojant kalcio karbonato priedą, $H_2Se_2S_2O_6$ susidaro dešimt kartų daugiau. Naudojant $KHSO_3$ vietoje H_2SO_3 , gaunama suminė $H_2SeS_2O_6$ ir $H_2Se_2S_2O_6$ koncentracija apie 0,2 mol/l. Naudojant trijų tipų pirmtakus: naudojant kalcio karbonato priedą ($n = 2,10$), $KHSO_3$ pilama į H_2SeO_3 perteklių ($n = 1,40$), H_2SeO_3 pilama į $KHSO_3$ perteklių ($n = 1,04$). Gaunamas panašus nusodinto seleno kiekis, kaip ir naudojant $H_2SeS_2O_6$ ar $H_2Se_2S_2O_6$ (atitinkamai 33,64 %, 40,54 % ir 49,65 %) ir apie 10 % didesnis, palyginti su kalio selenopolitionatų druskomis. Atsižvelgiant į reakcijų kinetinius skaičiavimus, tinkamiausias būdas seleno pirmtakui ant stiklo gauti yra pilant $KHSO_3$ į H_2SeO_3 perteklių. Šis būdas taip pat yra pranašesnis už kalio druskas dėl savo paprastumo, selenas gaunamas iškart tirpale ir nereikia papildomai ruošti selenopolitionatų druskų.

3.2. Seleno sluoksniai ant stiklo

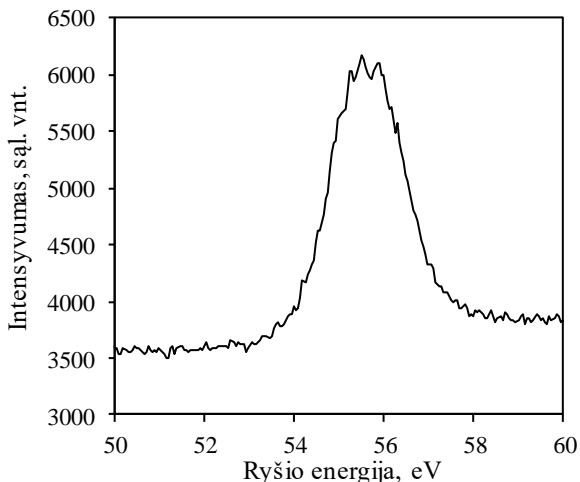
Rentgenograma, gauta nusodinus elementinio seleno sluoksnį ant stiklo, yra pateikta 1 pav. Pirmas žingsnis sluoksniui gauti yra stiklo substrato įmerkimas į H_2SeO_3 ir KHSO_3 tirpalų mišinį 60°C dviem (a) arba trimis (b) valandoms.



1 pav. Nusodinto seleno sluoksnio ant stiklo rentgenogramos. Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b). Identifikuota smailė (+) – Se (24-714) monoklininis selenas

Matoma vienintelė monoklininio seleno (JCPDS: 24-714) fazės smailė (+) ties $2\theta = 23,5^\circ$. Iš rentgenogramų matyti, kad 3 val. nusodinimo smailė (1 pav. (b)) yra intensyvesnė nei 2 val. (1 pav. (a)), tai parodo, kad ant jo nusėdo daugiau elementinio seleno. Vienintelė smailė rentgenogramoje gali reikšti, kad didelė dalis nusėdusio ant stiklo seleno yra amorfinės būsenos. Šis selenas yra raudonos spalvos. Žinoma, kad raudonas amorfinis selenas yra aktyvesnis už judą kristalinį seleną, todėl jis turėtų aktyviau reaguoti su vario jonais. Elementinis selenas susidaro vykstant reakcijai (2) ir sklynt diselenotetratonato jonui pagal lygtį (4).

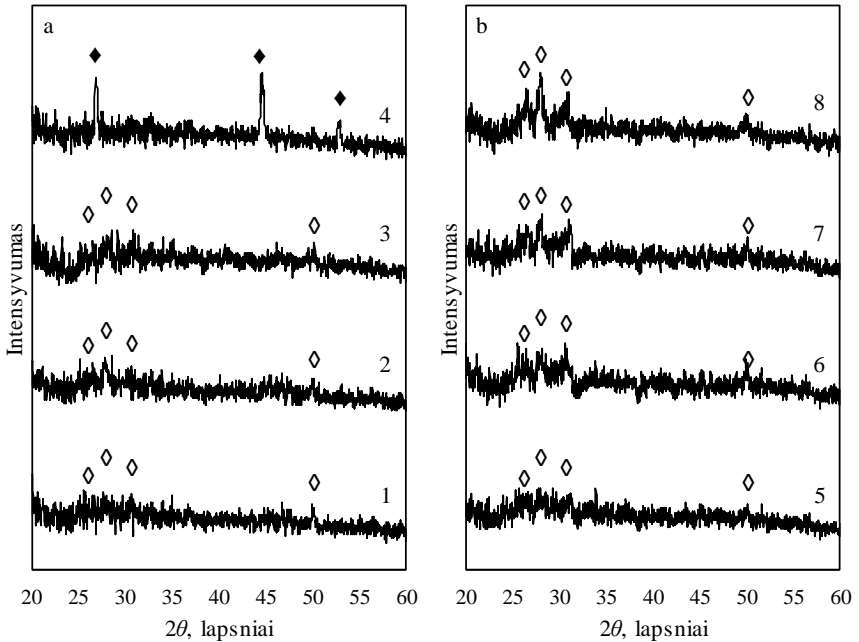
Norint gauti daugiau informacijos apie gautą seleno sluoksnį ant stiklo, buvo atlikti tyrimai naudojant rentgeno fotoelektroninę spektroskopiją. Buvo tiriami gilesni sluoksniai po nuėsdinimo. Tik seleninto sluoksnio spektras pateiktas 2 pav. Jame matyti signalo smailė ties 55,7 eV, kuri atitinka seleną elementinės būsenos (Se^0).



2 pav. Nusodinto seleno sluoksnio ant stiklo aukštos rezoliucijos RFES spektras $\text{Se}3d_{5/2}$ srityje. Seleninta 3 val. Bandinys ėsdintas

3.3. Vario selenidų sluoksniai ant stiklo

Vario selenido sluoksnis ant stiklo gaunamas antrame žingsnyje, apdorojant gautą seleno sluoksnį vario(I/II) druskos tirpalu.



3 pav. Vario selenidų sluoksnių ant stiklo rentgenogramos

Identifikuotos smailės (\diamond) – $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (83-1814) heksagoninis klokmanitas ir (\blacklozenge) – Cu_{2-x}Se (6-680) kubinis berzelianitas. Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b).

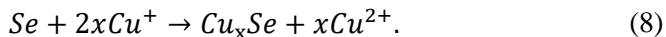
Apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė: 1, 5 – 40 °C 10 min.; 2, 6 – 40 °C 20 min.; 3, 7 – 60 °C 5 min.; 4, 8 – 60 °C 10 min.

Iš gautų rentgenogramų matyti, kad smailės, atitinkančios monoklininį seleną, išnyko (3 pav.). Trys bandiniai (3 pav. (1), (2) ir (3)), kurie buvo seleninti 2 val., turi keturias naujas smailes (\diamond) ties $2\theta = 26,6$; $28,1$; $31,1$ ir $50,0^\circ$, kurios priklauso vario selenido fazei – heksagoniniam klokmanitui $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (JCPDS: 83-1814). Keturtaame bandinyje (3 pav. (4)) buvo aptikta kita vario selenido fazė (\blacklozenge) ties $2\theta = 26,75$; $44,6$; $52,9^\circ$ – kubinis berzelianitas Cu_{2-x}Se (JCPDS: 6-680). Panašūs rezultatai matomi

bandiniuose, selenintuose 3 val.: išnyko monoklinio seleno smailė ir atsirado keturios heksagoninio klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ smailės visuose keturiuose bandiniuose (3 pav. (5), (6), (7) ir (8)).

Iš rentgenogramų matyti, kad apdoravimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė turi įtakos gautų sluoksnių sudėčiai. Rentgenogramos gaunamos intensyvesnės ten, kur apdoravimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra aukštesnė ir trukmė ilgesnė (3 pav.).

Išnykusios monoklinio seleno smailės rodo, kad selenas sureagavo su vario(I) jonais ir suformavo mišrų vario selenidų sluoksnį Cu_xSe (Cu_{2-x}Se ir $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$).



Norint nustatyti vario ir seleno kiekius gautuose sluoksniuose ant stiklo, buvo atlikta atominė absorbcinė spektrinė analizė. Iš jos matyti, kad bandiniuose, selenintuose 2 val., yra mažiau seleno ($1,201\text{--}1,230 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) nei selenintuose 3 val. ($2,861\text{--}2,924 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Tai taip pat patvirtina seleno sluoksnių ant stiklo rentgenogramos (1 pav.).

AAS rezultatai patvirtina, kad apdoravimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė turi įtakos gautų sluoksnių sudėčiai. Duomenys pateikti 2 lentelėje. Bandiniai, kurie buvo apdoroti 10 min. ($0,787$ ir $0,861 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$), turi mažiau vario nei tie, kurie buvo apdoroti 20 min. ($0,868$ ir $0,933 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) 40°C temperatūroje. Taip pat 5 min. bandiniai turi mažiau vario ($0,903$ ir $0,950 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) nei tie, kurie buvo apdoroti 10 min. ($0,922$ ir $1,028 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) 60°C temperatūroje. O bandiniai, apdoroti 40°C temperatūroje ($0,787$ ir $0,861 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$), turi mažiau vario nei tie, kurie buvo apdoroti 60°C ($0,922$ ir $1,028 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$) tiek pat laiko – 10 min. Aptarti rezultatai sutampa su RDA analizės duomenimis.

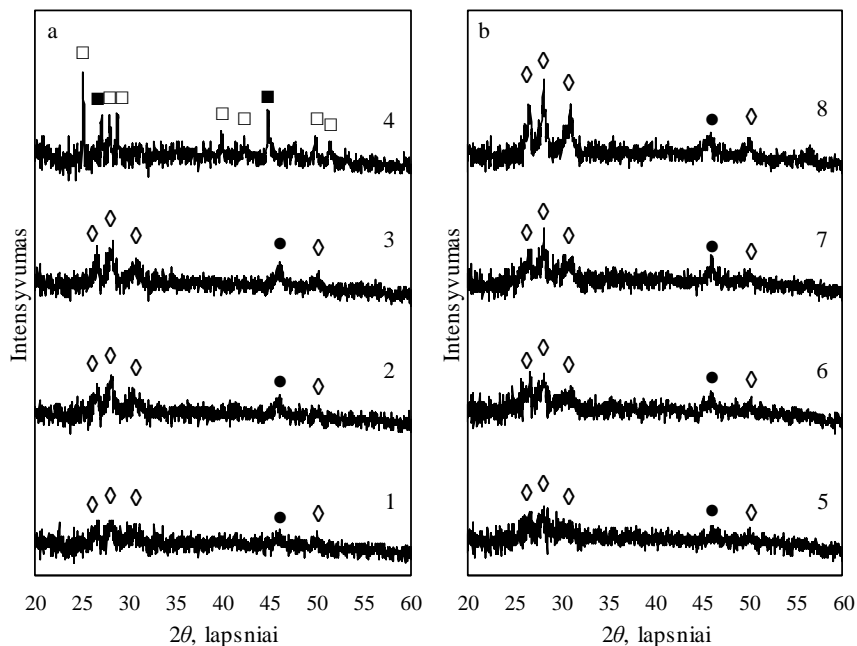
2 lentelė. Apskaičiuotas seleno ir vario kiekis vario selenido sluoksniuose

Sąlygos				Elementų kiekis, $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$		
				Se	Cu	
Seleninimas	2 val.	Veikimas vario(I/II) druskos tirpalu	40 °C	10 min.	1,209	0,787
				20 min.	1,201	0,868
			60 °C	5 min.	1,230	0,903
				10 min.	1,227	0,922
	3 val.	Veikimas vario(I/II) druskos tirpalu	40 °C	10 min.	2,924	0,861
				20 min.	2,899	0,933
			60 °C	5 min.	2,886	0,950
				10 min.	2,861	1,028

3.4. Vario ir indžio selenidų sluoksniai ant stiklo

3.4.1. RDA analizė

Toliau visi gauti bandiniai buvo apdoroti indžio(III) druskos tirpalu 10 min. arba 20 min. 40 °C temperatūroje. Bandinių, apdorotų 10 min., rentgenogramos pateiktos 4 pav.



4 pav. Vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo rentgenogramos

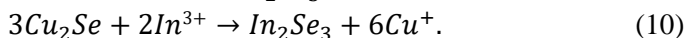
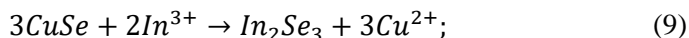
Identifikuotos smailės: (◇) – Cu_{0.87}Se (83-1814) heksagoninis klokmanitas; (□) – Cu₃Se₂ (71-45) tetragonalinis umangitas; (■) – Cu₇Se₄ (26-557) kubinis vario selenidas; (●) – In₂Se₃ (20-492) kubinis indžio selenidas. Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b). Apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė: 1, 5 – 40 °C 10 min.; 2, 6 – 40 °C 20 min.; 3, 7 – 60 °C 5 min.; 4, 8 – 60 °C 10 min.

Apdorota 10 min. indžio(III) druskos tirpalu

Vienoje rentgenogramoje (4 pav. (4)) matome, kad visos trys kubinio berzelianito Cu_{2-x}Se smailės išnyko, vietoje jų atsirado dvi naujos fazės. Pirmoji, tetragonalinis umangitas Cu₃Se₂ (JCPDS: 71-45), turi septynias

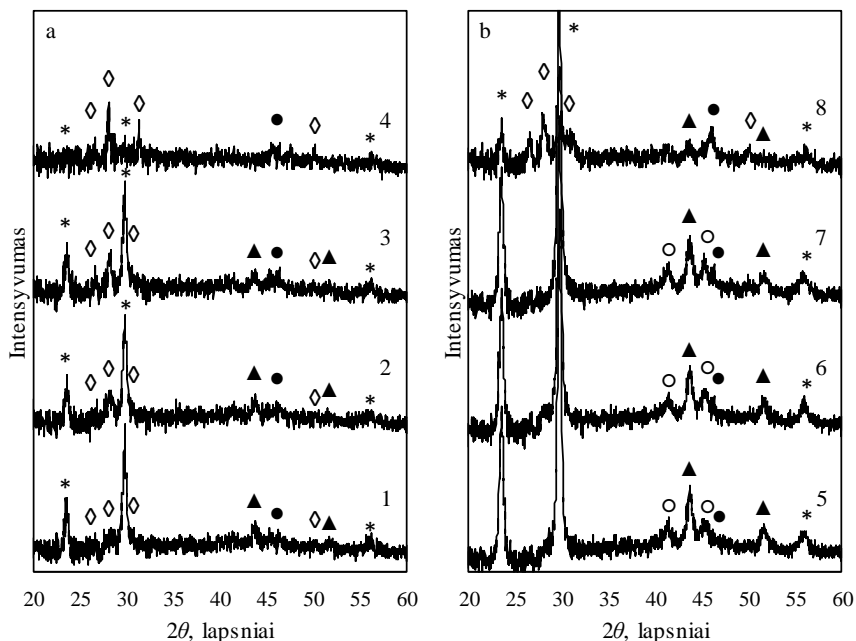
smailės (□) ties $2\theta = 25,0; 27,8; 28,7; 39,8; 42,2; 49,8; 51,3^\circ$. Kita fazė, kubinis vario selenidas Cu_7Se_4 (JCPDS: 26-557), turi dvi smailės (■) ties $2\theta = 27,1; 44,9^\circ$. Šis bandinys neturi indžio junginių, arba jie yra amorfinės būsenos.

Visose kitose rentgenogramose rezultatai panašūs, atsirado naujos indžio selenido In_2Se_3 (JCPDS: 20-492) fazės smailės (●) ties $2\theta = 46,0^\circ$ (4 pav. (1), (2), (3), (5), (6), (7), (8)). Nauja indžio selenido fazė susidarė reaguojant esamiems vario selenido sluoksniams su indžio jonais:



Visuose bandiniuose, apdorotuose indžio(III) druskos tirpalu 20 min., rezultatai panašūs į apdorotus 10 min.: vyrauja heksagoninio klokmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazė su nedideliais kiekiais indžio selenido In_2Se_3 . Intensyvesnės smailės vyrauja bandiniuose, apdorotuose vario(I/II) druskos tirpalu aukštesnėje 60°C temperatūroje. Sprendžiant iš rezultatų, būtinas iškaitinimas, norint gauti vario indžio selenido fazę.

Galiausiai visi bandiniai buvo iškaitinti 12 val. 100°C temperatūroje inertinėje azoto atmosferoje. Po iškaitinimo rentgenogramose matyti daugybė naujų fazių smailių (5 pav.).



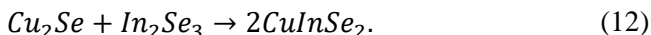
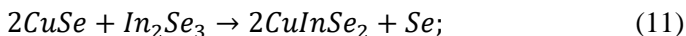
5 pav. Vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo rentgenogramos. Identifikuotos smailės: (*) – Se (73-465) heksagoninis selenas; (◇) – $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (83-1814) heksagoninis klockmanitas; (●) – In_2Se_3 (20-492) kubinis indžio selenidas; (○) – In_2Se_3 (17-356) indžio selenidas; (▲) – CuInSe_2 (23-207) kubinis vario indžio selenidas. Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b). Apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė: 1, 5 – 40 °C 10 min.; 2, 6 – 40 °C 20 min.; 3, 7 – 60 °C 5 min.; 4, 8 – 60 °C 10 min. Apdorota 10 min. indžio(III) druskos tirpalu ir iškaitinta

Visose rentgenogramose matomos trys naujos heksagoninio seleno (JCPDS: 73-465) smailės (*) ties $2\theta = 23,5; 29,7$ ir $56,3^\circ$. Tai reiškia, kad amorfinio seleno fazė pakito į kristalinę būseną. Natūralu, kad bandiniai, kurie buvo seleninti 3 val. (5 pav. (b)), turi intensyvesnes smailes nei tie, kurie buvo seleninti 2 val. (5 pav. (a)). Taip pat bandiniai, kurie buvo apdoroti vario(I/II) druskos tirpalu 10 min. 60 °C temperatūroje (5 pav. (4), (8)), turi daug mažesnes smailes, palyginti su kitais bandiniais. Tai parodo, kad didžioji dalis buvusio seleno sureagavo su kitomis fazėmis.

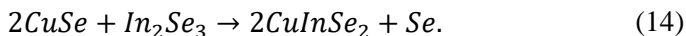
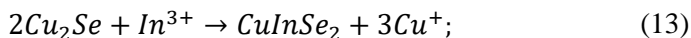
Matyti, kad dauguma bandinių, selenintų 3 val. (išskyrus 5 pav. (8)), nebeturi klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazės, kuri galimai sureagavo su kitomis fazėmis. Panašiai ir indžio selenidas (JCPDS: 20-492) taip pat turi šiek tiek mažiau intensyvias smailes (5 pav.) nei prieš iškaitinimą (4 pav.), jis taip pat galimai sureagavo arba perėjo į kitos fazės būseną.

Po iškaitinimo atsirado dvi naujos difrakcijos smailės (\blacktriangle) ties $2\theta = 43,6$ ir $51,8^\circ$, priklausančios kubiniam vario indžio selenidui CuInSe_2 (JCPDS: 23-207), ir dvi naujos indžio selenido In_2Se_3 (JCPDS: 17-356) smailės (\circ) ties $2\theta = 41,3$ ir $45,3^\circ$. Bandiniai, kurie buvo seleninti 2 val. (5 pav. (a)), turi daug mažesnes smailes arba jų išvis neturi, palyginti su bandiniais, selenintais 3 val. (5 pav. (b)). O šios dvi naujos CuInSe_2 ir In_2Se_3 fazės nesusiformavo bandiniuose, kurie buvo seleninti 2 val. ir apdoroti vario(I/II) druskos tirpalu 60°C temperatūroje (5 pav. (3), (4)), ir minimalūs kiekiai gauti bandiniuose, kurie buvo apdoroti vario(I/II) druskos tirpalu 60°C temperatūroje (5 pav. (1), (2)). Intensyviausios CuInSe_2 ir In_2Se_3 smailės buvo gautos trijuose bandiniuose, selenintuose 3 val., o apdorota vario(I/II) druskos tirpalu buvo 10 min. ir 20 min. 40°C ir 5 min. 60°C temperatūroje (5 pav. (5), (6), (7)).

Manoma, kad iškaitinimo metu galėjo vykti kietafazės reakcijos:



Taip gaunamos heksagoninio seleno (JCPDS: 73-465) ir vario indžio selenido (JCPDS: 23-207) fazės. Vykstant šiai reakcijai, sluoksnyje esantis klockmanitas $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ reaguoja su kieta indžio selenido faze. Manoma, kad susidaro elementinis selenas ir vario(I) jonai vykstant reakcijai (10) ir šioms reakcijoms:



Toliau jie gali reaguoti tarpusavyje pagal reakciją (8). Gautas vario selenidas toliau reaguoja su indžio(III) jonais vykstant reakcijoms (9) ir (10).

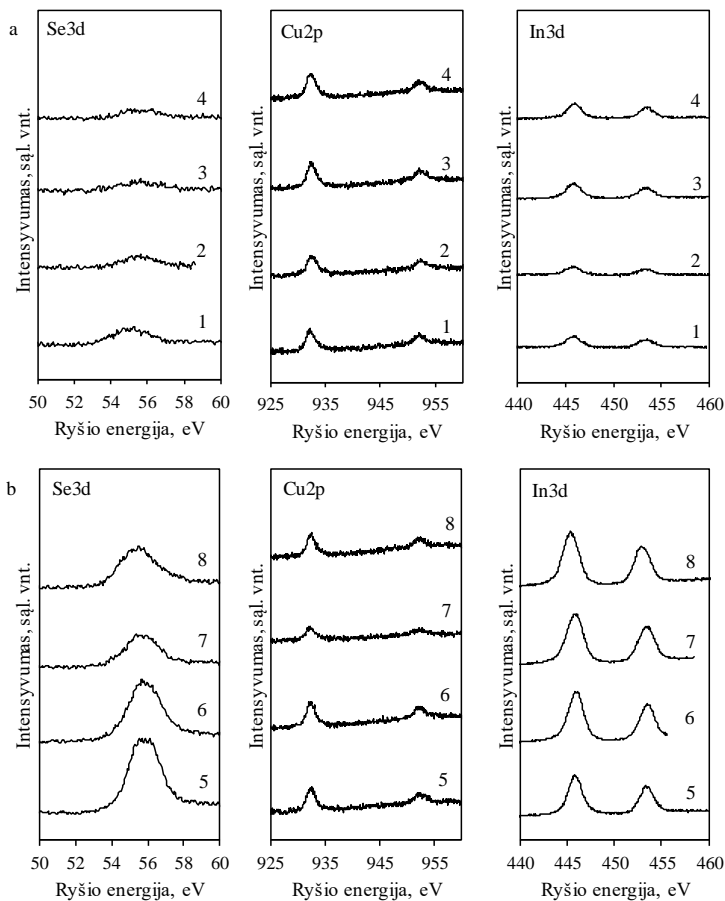
Jonų mainai yra galimi dėl žymiai mažesnės In_2Se_3 tirpumo sandaugos $5,6 \cdot 10^{-92} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$. CuSe ir Cu_2Se yra labiau tirpūs, jų tirpumo sandaugos yra $1,4 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ir $1,1 \cdot 10^{-51} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$. Taip gaunama indžio selenido (JCPDS: 17-356) fazė.

Taigi tinkamiausios sąlygos gauti norimus sluoksnius, turinčius CuInSe_2 ir In_2Se_3 , yra: seleninimas 3 val., apdorojimas vario(I/II) druskos tirpalu 40°C temperatūroje 10 min. ar 20 min. ir 60°C temperatūroje 5 min., toliau apdorojimas indžio(III) druskos tirpalu 40°C 10 min. arba 20 min. ir galiausiai iškaitinimas 100°C inertinėje azoto atmosferoje. 2 val. seleninimo trukmė nėra tinkama dėl galimai per mažai nusėdusio elementinio seleno. Bandiniai apdoroti vario(I/II) druskos tirpalu aukštesnėje 60°C temperatūroje taip pat nėra optimalūs, nes jie yra linkę sudaryti klokmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazę.

Siekiant gauti didesnius kiekius norimos vario indžio selenido fazės, būtini tolimesni tyrimai, skirti optimizuoti ir tobulinti sluoksnių gavimo procesą ir sąlygas.

3.4.2. RFES analizė

Gautų vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo aukštos rezoliucijos RFES spektrai pateikti neėsdintų (6 pav.) ir ėsdintų (7 pav.) sluoksnių. Sluoksniai buvo ėsdinami, norint iširti jų gilesnius sluoksnius.



6 pav. Vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo aukštos rezoliucijos RFES spektrai Se3d3/2 ir Se3d5/2, Cu2p3/2 ir Cu2p1/2, In3d5/2 ir In3d3/2 srityse.

Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b). Apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė: 1, 5 – 40 °C 10 min.; 2, 6 – 40 °C 20 min.; 3, 7 – 60 °C 5 min.; 4, 8 – 60 °C 10 min. Apdorota 10 min. indžio(III) druskos tirpalu.

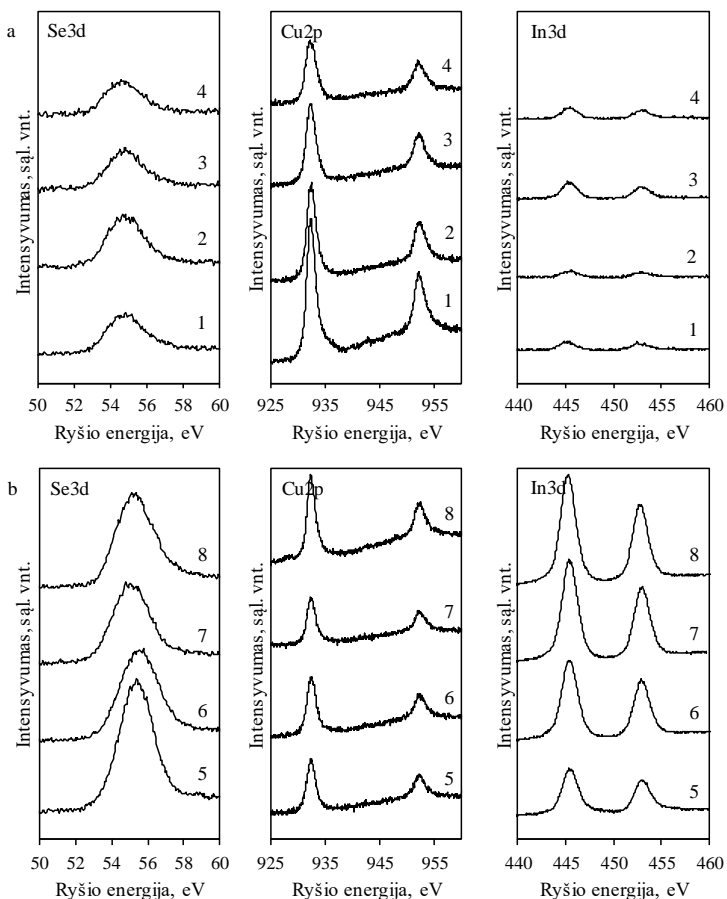
Bandiniai neėsdinti

Bandiniai, kurie buvo seleninti 2 val. (6 pav. (a) ir 7 pav. (a)), turi daug mažesnio intensyvumo smailes Se3d srityje nei tie, kurie buvo seleninti 3 val. (6 pav. (b) ir 7 pav. (b)). Taip pat neėsdinti bandiniai (6 pav.) turi mažesnio intensyvumo smailes nei jų ėsdinti atitikmenys (7 pav.). Gilesni sluoksniai turi daugiau seleno, palyginti su sluoksnių paviršiumi, galimai dėl to, kad tiek po apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu, tiek po apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu paviršiuje susidarė daugiau vario ir indžio junginių, o junginiai, turintys daugiau seleno, liko giliau.

Visi 2 val. ėsdinti seleninimo bandiniai (7 pav. (a)) Se3d srityje turi panašias ryšio energijos smailių vertes ties 54,6–54,8 eV. Tai atitinka In₂Se₃ ryšio energiją, kuri yra 54,8 eV. Trijų valandų seleninimo bandiniai (7 pav. (b)) turi ryšio energijas, pasislinkusias į aukštesnę verčių pusę, palyginti su dviejų valandų (7 pav. (a)). Tai gali būti dėl didesnio elementinio seleno kiekio, esančio 3 val. seleninimo bandiniuose, nes elementinis selenas turi aukštesnę ryšio energiją 55,7 eV. Se3d srities smailių vertės, esančios 3 val. bandiniuose (7 pav. (b)), atitinka CuInSe₂ ryšio energiją 55,0–55,18 eV. Aptarti rezultatai sutampa su rentgenogramų rezultatais.

Neėsdinti bandiniai, 2 ir 3 val. seleninimo trukmės, turi gana mažas panašaus intensyvumo smailes Cu2p srityje (6 pav.). Ėsdinti bandiniai turi daug intensyvesnes smailes (7 pav.). Kaip ir seleno atveju, tai gali būti paaiškinta trečiu sluoksnių gavimo žingsniu: po apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu paviršiuje yra daugiau indžio turinčių junginių (kaip In₂Se₃), gilesniuose lieka daugiau vario turintys junginiai (kaip Cu_{0.87}Se). Taip pat viršutiniai sluoksniai gali būti užteršti oksidais ar druskomis iš tirpalų.

Visos ėsdintų bandinių ryšių smailės Cu2p_{3/2} srityje turi artimas vertes 932,3–932,5 eV (7 pav.). Jos atitinka keletą junginių CuInSe₂ (931,8–932,49 eV), Cu₂Se (931,9–932,5 eV) ir Cu₂O (932,3–932,5 eV). Smailių vertės Cu2p_{3/2} srityje yra apie 952,2–952,4 eV, jos atitinka CuInSe₂ (932,31 eV) ir Cu₂O (932,5 eV). Neėsdinti bandiniai turi panašias Cu2p_{3/2} vertes ties 932,2–932,4 eV. Tai reiškia, kad sluoksniai turi panašią sudėtį tiek gilumoje, tiek ir paviršiuje.



7 pav. Vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo aukštos rezoliucijos RFES spektrai Se3d_{3/2} ir Se3d_{5/2}, Cu2p_{3/2} ir Cu2p_{1/2}, In3d_{5/2} ir In3d_{3/2} srityse. Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b). Apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra ir trukmė: 1, 5 – 40 °C 10 min.; 2, 6 – 40 °C 20 min.; 3, 7 – 60 °C 5 min.; 4, 8 – 60 °C 10 min. Apdorota 10 min. indžio(III) druskos tirpalu. Bandiniai išdinti

Paveikslėliuose pateikti aukštos rezoliucijos RFES spektrai $\text{In}3d_{5/2}$ ir $\text{In}3d_{3/2}$ neėsdintų (6 pav.) ir ėsdintų (7 pav.) vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo. Bandiniai, kurie buvo seleninti 2 val. (6 pav. (a) ir 7 pav. (a)), turi mažiau intensyvias $\text{In}3d$ smailes nei tie, kurie buvo seleninti 3 val. (6 pav. (b) ir 7 pav. (b)). Taip pat 2 val. seleninimo bandiniai, tiek neėsdinti (6 (a)), tiek ėsdinti (7 pav. (a)), turi panašaus intensyvumo $\text{In}3d$ smailes. Ėsdinti 3 val. seleninimo bandiniai turi šiek tiek intensyvesnes smailes (7 pav. (b)) nei neėsdinti (6 pav. (b)). Tai gali būti dėl paviršiuje susikaupusių nešvarumų, tokių kaip oksidai ar tirpalų likučiai.

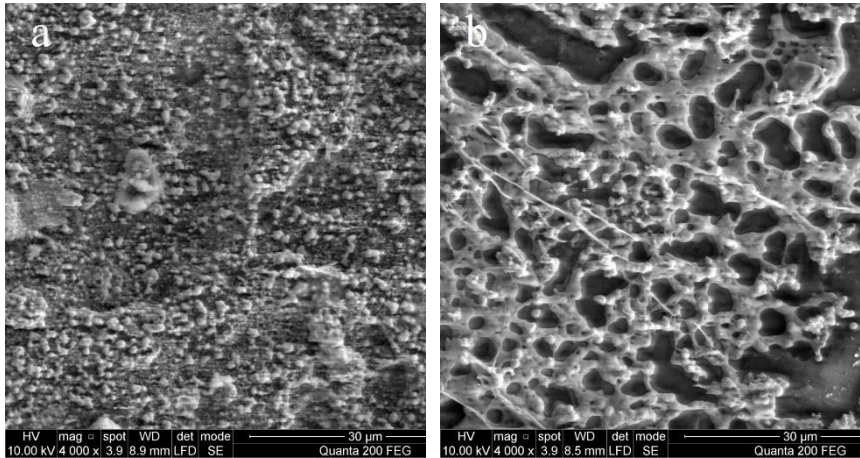
Visų ėsdintų bandinių smailės $\text{In}3d_{5/2}$ spektro dalyje turi panašią ryšio energiją 445,1–445,5 eV (7 pav.). Šios vertės atitinka In_2Se_3 (445,1 eV). Neėsdintų bandinių smailės yra pasislinkusios į aukštesnės energijos pusę ir yra apie 445,8–446,0 eV (6 pav. išskyrus (8)). Šios vertės atitinka $\text{In}(\text{OH})_3$ (445,0–445,2 eV) ir InCl_3 (445,9 eV). Tai parodo, kad sluoksnių paviršiuje yra likę InCl_3 likučių nuo apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu žingsnio, kurių nėra sluoksniu gilumoje.

$\text{In}3d_{3/2}$ spektro dalies ryšio energijos smailių vertės yra apie 452,8–453,7 eV. Artimiausias atitikmuo yra InCl_3 (454,1 eV). Panašiai į $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{In}3d_{3/2}$ srityje smailės taip pat yra intensyvesnės ėsdintuose bandiniuose, ir tai rodo, kad InCl_3 yra daugiau sluoksniu paviršiuje nei sluoksniu gilumoje. NIST XPS duomenų bazė turi labai mažai rezultatų $\text{In}3d_{3/2}$ srityje, todėl rezultatai yra negalutiniai.

Atliekant RDA ir RFES analizes buvo bandoma nustatyti reakcijų eigas, gaunamus vario ir indžio selenidų sluoksnius ant stiklo, naudojant nuosekliosios joninio sluoksniu adsorbcijos ir reakcijos (SILAR) metodą. Matoma, kad, esant pirmam žingsniui, nusodinamas raudonas amorfinis elementinis selenas Se^0 . Tada sluoksniu veikiamas vario(I/II) druskos tirpalu ir gaunama $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazė. Toliau, paveikus indžio(III) druskos tirpalu, nustatyta, kad egzistuoja $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ ir In_2Se_3 fazės. Po iškaitinimo sluoksniuose randami šie junginiai: Se^0 , $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$, In_2Se_3 ir CuInSe_2 . Tai patvirtina RDA ir RFES analizės.

3.4.3. SEM/EDS analizė

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) yra patogus būdas nustatyti sluoksnių paviršiaus mikrostruktūrą. Iš šių nuotraukų matyti, kad bandiniai, kurie buvo seleninti 2 val., yra tolygesnės struktūros nei tie, kurie buvo seleninti 3 val. Taip pat matyti, kad juose gana tankiai grupėmis susiglaudę grūdėliai. Atskiri grūdėliai yra ryškios sferinės formos, panašaus dydžio, apie 0,5–1,0 μm . Bandinių, panardintų į H_2SeO_3 ir KHSO_3 tirpalų mišinį 60 $^\circ\text{C}$ 3 val., grūdėliai yra aglomeravę, dendritinės struktūros, negalima išskirti individualių grūdėlių. SEM nuotraukos pateiktos 8 pav.



8 pav. Gauto vario ir indžio selenidų sluoksnių ant stiklo SEM nuotraukos.

Seleninta 3 val. Apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūra 40 $^\circ\text{C}$ ir trukmė 10 min. Apdorota 20 min. indžio(III) druskos tirpalu

Atlikus rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopiją (EDS), be pagrindinių elementų (Se, Cu, In), taip pat buvo aptikta O, Mg, Si, Cl, Na, Ca, S. O gali būti priskirtas oksidams, paviršiui reaguojant su atmosferos deguonimi. Taip pat deguonis iš atmosferos gali būti adsorbuotas tarp paviršiuje esančių nelygumų. Si ir Mg galima rasti stiklo substrate. Likę elementai Cl, Na, Ca, S gali būti likučiai iš tirpalų, formuojant sluoksnius.

3.4.4. AAS analizė

Atominė absorbcinė spektroskopija buvo naudojama seleno, vario ir indžio kiekiams gautuose sluoksniuose nustatyti. Duomenys pateikti 3 lentelėje. Gauti duomenys koreliuoja su duomenimis, gautais kitais metodais.

Ilgesnė seleninimo trukmė lemia didesnę nusėdusio seleno kiekį. Tas pats galioja ir apdorojant vario(I/II) druskos tirpalu. Vario nusėda daugiau, kai apdorojimo trukmė ilgesnė ir temperatūra aukštesnė. Seleno ir vario rezultatai jau aptarti vario selenidų sluoksnių AAS analizės dalyje.

Apdorojimas indžio(III) druskos tirpalu (kaip ir vario ir seleno atveju) priklauso nuo trukmės. Apdorojant ilgiau, gaunami sluoksniai turi didesnę kiekį indžio junginių. Bandiniai, veikti tirpalu 10 min., turi 0,218–0,244 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, o 20 min. bandiniai turi 0,233–0,66 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ indžio.

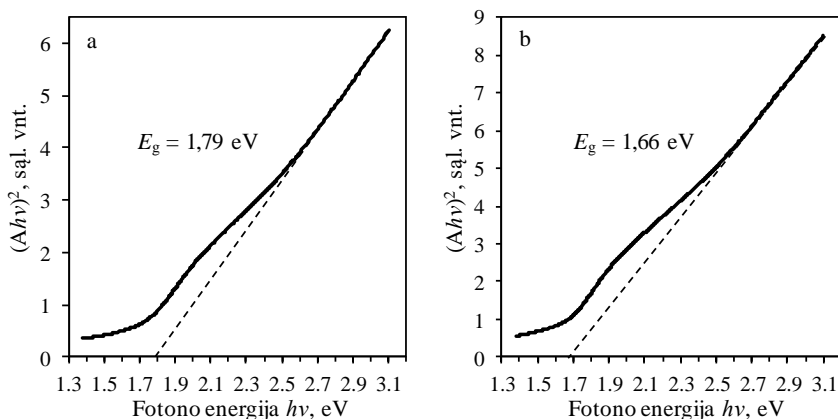
Taip pat iš AAS duomenų pastebėta, kad vario kiekis yra mažesnis (0,368–0,808 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) bandiniuose po apdorojimo indžio(III) druskos tirpalu, palyginti su bandiniais prieš apdorojimą (0,787–1,028 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$). Tai gali būti dėl reakcijos tarp vario selenido ir indžio jonų, kaip jau minėta vertinant RDA analizės rezultatus reakcijose (9) ir (10).

3 lentelė. Apskaičiuotas seleno, vario ir indžio kiekis vario ir indžio selenidų sluoksniuose

Sąlygos					Elementų kiekis, $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$				
					Se	Cu	In		
Veikimas indžio(III) druskos tirpalu	10 min	Seleninimas	2 val.	40 °C	10 min.	1,165	0,368	0,218	
					20 min.	1,203	0,520	0,229	
			60 °C	5 min.	1,197	0,537	0,231		
				10 min.	1,199	0,720	0,244		
			40 °C	10 min.	2,835	0,530	0,227		
				20 min.	2,949	0,615	0,237		
	60 °C		5 min.	2,797	0,723	0,238			
			10 min.	2,886	0,808	0,241			
	20 min		Seleninimas	2 val.	40 °C	10 min.	1,218	0,348	0,233
						20 min.	1,196	0,487	0,244
				60 °C	5 min.	1,208	0,503	0,273	
					10 min.	1,228	0,687	0,278	
		40 °C		10 min.	2,861	0,502	0,237		
				20 min.	2,848	0,587	0,273		
	60 °C	5 min.		2,949	0,690	0,294			
		10 min.		2,886	0,775	0,366			
	Veikimas vario(I/II) druskos tirpalu	10 min		2 val.	40 °C	10 min.	1,165	0,368	0,218
						20 min.	1,203	0,520	0,229
				60 °C	5 min.	1,197	0,537	0,231	
					10 min.	1,199	0,720	0,244	
			40 °C	10 min.	2,835	0,530	0,227		
				20 min.	2,949	0,615	0,237		
		60 °C	5 min.	2,797	0,723	0,238			
			10 min.	2,886	0,808	0,241			
20 min		Seleninimas	2 val.	40 °C	10 min.	1,218	0,348	0,233	
					20 min.	1,196	0,487	0,244	
			60 °C	5 min.	1,208	0,503	0,273		
				10 min.	1,228	0,687	0,278		
	40 °C		10 min.	2,861	0,502	0,237			
			20 min.	2,848	0,587	0,273			
60 °C	5 min.		2,949	0,690	0,294				
	10 min.		2,886	0,775	0,366				

3.4.5. Optinės savybės

Draustinės juostos pločiui nustatyti buvo naudotas Tauc'o grafikas. Abscisės ašyje atidedama šviesos energijos vertė $h\nu$, o ordinačių ašyje – absorbuotos šviesos kiekis $(\alpha h\nu)^n$. Gauti grafikai turi linijinę atkarpą, kai $n = 2$, tai parodo tiesioginį leidžiamą perėjimą. Jis parodo absorbcijos pradžia. Ekstrapoliuodami tiesinę dalį iki abscisės ašies susikirtimo, gauname sluoksnio draustinės juostos plotį E_g (9 pav.).



9 pav. Vario ir indžio selenidų sluoksnio ant stiklo Tauc'o grafikas. Seleninta 2 val. (a) ir 3 val. (b). Apdoravimo vario(III) druskos tirpalu temperatūra 40 °C ir trukmė 20 min. Apdorota 10 min. indžio(III) druskos tirpalu ir iškaitinta

Apskaičiuotos draustinės juostos pločiai kinta nuo 1,60 eV iki 1,87 eV. Jos atitinka gautas medžiagų draustines juostas: Se (1,60 eV), $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ (1,67–1,81 eV), In_2Se_3 (1,70 eV) ir CuInSe_2 (1,04 eV).

Bandiniai, kurie buvo seleninti 2 val. ir apdoroti indžio(III) druskos tirpalu 10 min., turi aukštesnės vertės draustinės juostas (1,78–1,87 eV), palyginti su bandiniais, kurie buvo seleninti 3 val. (1,62–1,76 eV). Tai parodo, kad 3 val. bandiniuose yra daugiau nusėdusio elementinio seleno, kurio draustinės juostos plotis yra mažesnis (1,60 eV). 3 val. seleninimo bandiniai turi didesnę draustinės juostos plotį dėl juose esančio didesnio kiekio $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ (1,67–1,81 eV) ir In_2Se_3 (1,70 eV), turinčių didesnius draustinės juostos pločius. Panašūs rezultatai vertinant bandinius,

apdorotus indžio(III) druskos tirpalu 20 min. Bandiniai, seleninti 3 val., taip pat turi mažesnes E_g vertes (1,60–1,64 eV) nei 2 val. bandiniai (1,66–1,74 eV). Seleninimo trukmė daro didelę įtaką gautų sluoksnių draustinės juostos vertėms.

Ir priešingai – skirtingos apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu temperatūros ir trukmės neturi didelės įtakos E_g vertėms.

Panašiai galima teigti ir apie apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu trukmę, nors bandiniai, kurie buvo apdoroti indžio(III) druskos tirpalu 10 min., turi šiek tiek aukštesnės vertės draustines juostas (1,62–1,87 eV) nei tie, kurie buvo apdoroti 20 min. (1,60–1,87 eV). Skirtumas tarp draustinių juostų gali reikšti, kad, esant ilgesnei apdorojimo vario(I/II) druskos tirpalu trukmei, gaunama daugiau In_2Se_3 (1,70 eV) ir mažiau $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (1,67–1,81 eV).

IŠVADOS

1. Naudojant paprastus metodus, tiesioginių reakcijų metu gaunamos $H_2Se_nS_2O_6$ selenopolitionatų tipo rūgštys. Išanalizavus gautų rūgščių sudėtį, gautą trimis metodais, nustatyta, kad n kinta tarp 1,04 ir 2,1. Darbe buvo tirta selenopolitionatų susidarymo ir skilimo kinetika, buvo nustatyta, kad selenopolitionatų junginių išsiskyrimas labai priklauso nuo reakcijos sąlygų: koncentracijos, temperatūros ir priedų. Naudojant $KHSO_3$ vietoje H_2SO_3 , padidėja monoselenotritionato ir diselenotetrationato rūgščių tirpalų koncentracija iki 0,2 mol/l ir jų stabilumas, išvengiant H_2SO_4 susidarymo.

2. Buvo gauti seleno, vario selenido, vario ir indžio selenidų sluoksniai nuosekliosios joninio sluoksnio adsorbicijos ir reakcijos (SILAR) metodu, naudojant $H_2Se_nS_2O_6$ kaip seleninimo agentą.

3. Ištyrus gautus sluoksnius rentgeno difrakcinės analizės metodu, juose identifikuotos tokios fazės: monoklininis selenas, heksagonalinis klokmanitas $Cu_{0.87}Se$, kubinis berzelianitas $Cu_{2-x}Se$, tetragonalinis umangitas Cu_3Se_2 , kubinis vario selenidas Cu_7Se_4 , kubinis indžio selenidas In_2Se_3 . Po iškaitinimo inertinėje atmosferoje matomos naujos fazės: heksagonalinis selenas, indžio selenidas In_2Se_3 ir vario indžio selenidas $CuInSe_2$.

4. Vario ir indžio selenidų sluoksnius galima gauti trijų žingsnių metodu:

- Seleno sluoksnis (1 žingsnis);
- $Cu_{0.87}Se$, $Cu_{2-x}Se$ (2 žingsnis);
- In_2Se_3 , $Cu_{0.87}Se$, Cu_3Se_2 , Cu_7Se_4 (3 žingsnis);
- $CuInSe_2$, In_2Se_3 , $Cu_{0.87}Se$, Se (iškaitinimas inertinėje azoto atmosferoje).

5. Rentgeno fotoelektroninė spektrinė analizė patvirtina, kad gauti mišrūs sluoksniai, turintys $CuInSe_2$, In_2Se_3 , $In(OH)_3$, Cu_2Se , Cu_2O ir elementinio seleno. Taip pat sluoksnio paviršiuje lieka adsorbuoto $InCl_3$.

6. SEM nuotraukos parodė, kad bandiniai, kurie buvo seleninti 2 val., turi tolygesnę struktūrą, palyginti su 3 val. bandiniais. EDS analizė parodo, kad bandiniai, kurie buvo seleninti ilgiau, turi daugiau seleno. Bandiniai, kurie buvo veikti vario(I/II) druskos tirpalu aukštesnėje 60 °C temperatūroje, turi daugiau vario nei tie, kurie buvo veikti 40 °C temperatūroje.

7. Optinių savybių analizė parodė, kad gautų sluoksnių tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertė kinta tarp 1,60 ir 1,87 eV. Gauti sluoksniai yra mišrūs ir jų optinės savybės yra būdingos vario ir indžio selenidų optinėms savybėms.

Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas:

1. ŠUKYTE, J., IVANAUSKAS, A. ir ANCUTIENĖ, I. Comparative study of selenopolythionic acids $H_2Se_nS_2O_6$ as precursors for formation of chalcogenides layers. *Chalcogenide Letters*. 2015. Vol. 12, no. 11, p. 569–578.
2. IVANAUSKAS, A., IVANAUSKAS, R. ir ANCUTIENĖ, I. The deposition of $CuInSe_2$ layer on glass substrate by silar method. *Chalcogenide letters*. 2016. Vol. 13, no. 8, p. 373–380.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. IVANAUSKAS, A., ANCUTIENĖ, I., IVANAUSKAS, R. ir SAMARDOKAS, L. Selenium containing precursor for semiconducting materials. *Advanced materials and technologies*. Palanga, Lietuva, rugpjūčio 27–31, 2013. p. 72.
2. ŠUKYTĖ, J., IVANAUSKAS, A. ir ANCUTIENĖ, I. Comparative study of selenopolythionic acids $H_2Se_nS_2O_6$ as precursors for formation of chalcogenides layers. *Chemistry and chemical technology*. Kaunas, Lietuva, balandžio 25, 2014. p. 124–127.
3. BAKUTYTĖ, A., IVANAUSKAS, R., IVANAUSKAS, A. ir ANCUTIENĖ, I. XRD studies of copper sulfide layers on glass. *Chemistry and chemical technology 2015*. Vilnius, Lietuva, sausio 23, 2015. p. 62–64.
4. IVANAUSKAS, A. ir ANCUTIENĖ, I. XPS studies of Cu-In-Se layers on glass. *Chemistry and chemical technology*. Vilnius, Lietuva, balandžio 28–29, 2016. p. 207.
5. IVANAUSKAS, A., IVANAUSKAS, R. ir ANCUTIENĖ, I. XRD studies of copper and indium selenide layers on glass. *Chemistry and chemical technology 2017*. Kaunas, Lietuva, balandžio 28, 2017. p. 68.

Autoriaus mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas:

1. IVANAUSKAS, A., ŠULČIŪTĖ, A. ir VALATKA, E. Photoelectrochemical activity of electrophoretically deposited zinc oxide coatings on stainless steel substrates. *Chemija : mokslo darbai*. 2013. Vol. 24, no. 2, p. 97–102.
2. IVANAUSKAS, R., SAMARDOKAS, L., ANCUTIENĖ, I. ir IVANAUSKAS, A. Study of formation and phase composition of thallium selenide layers on polycapromamide. *Materials science*. 2015. Vol. 21, no. 1, p. 13–17.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Gimimo data: 1988 m. sausio 25 d. Gimimo vieta: Žodino, Baltarusija.

Išsilavinimas:

Metai	Aukštoji mokykla	Įgyta kvalifikacija
2006–2010	Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas	chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis
2010–2012	Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas	chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis
2012–2016	Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas	doktorantūros studijos

Darbo patirtis:

Metai	Darbovietė	Pareigos
2012–dabar	Kauno technologijos universitetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra	inžinierius

SUMMARY

Global climate change and greenhouse gas emissions are widely recognized problems. Developed countries are looking for ways to deliver electricity which would be carbon neutral, environmentally friendly and renewable. Another reason why the development of renewable energy resources in Lithuania is important is a need to reduce the country's dependency on imported fuel. The development of renewable energy sources has been growing in recent years. At the moment, the leading options of renewable energy sources are: wind, geothermal, marine and solar.

Solar cells are one of the most prominent and promising energy technologies today. It is sustainable, renewable, clean, completely noise-free, scalable, requires minimal amount of maintenance and produces zero emissions. Moreover, energy obtained using solar cells is easy to distribute and allows to skip expensive grid infrastructure. The sun is considered as the most abundant source of energy in existence.

The formation of semi-conductive chalcogenide layers on different substrates has been intensively studied over the last years. The development of new materials and optimization properties of the known selenide precursors, including selenopolythionates, are of great importance to obtaining layers with the optimal properties.

The ternary compound (I–III–VI₂) semi-conductor CuInSe₂ is one of the leading materials for large-scale solar applications. It has a direct band gap, a high absorption coefficient, stability against photodegradation and good thermal stability. Copper selenide is a semi-conducting material, which exhibits electrical and optical properties suitable for photovoltaic application.

This thesis is related to the search of new effective methods to obtain copper and indium selenide layers. Copper and indium selenide layers were obtained on glass using a low cost, simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. This method produces homogeneous layers and allows for easy scalability for large surface area coatings.

Aim of the work

The aim of this work is to study the $H_2Se_nS_2O_6$ type selenopolythionate acids as a selenization agent and obtain copper and indium selenide layers on glass.

To achieve our task, the following objectives were formed:

1. To synthesize and study the $H_2Se_nS_2O_6$ type selenopolythionate acids.
2. To obtain selenium, copper selenide, copper and indium selenide layers on glass using selenopolythionate acids.
3. Using various analysis methods, to study the physical and chemical composition, morphology and optical properties of the obtained layers.
4. To study and determine the formation mechanisms of copper and indium selenide layers.

Scientific novelty

This research has shown for the first time that it is possible to obtain selenium layers on glass using the $H_2Se_nS_2O_6$ type selenopolythionate acids. Using selenopolythionate acids as a selenization agent and a simple SILAR method, copper and indium selenide layers were obtained. Layers were described using XRD, XPS, SEM/EDS and AAS methods. The optical properties of the aforementioned layers were determined.

Approval and publication of research results

Results of the research were presented in 6 publications: 2 of them were presented in journals listed in the *Thomson Reuters™ Web of Science* publication database; 4 articles were reported in the proceedings of conferences.

Structure and content of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, a literature review, the experimental part, results and discussion, conclusions, a list of references, a list of publications and proceedings on the topic of the dissertation. The

list of references includes 161 bibliographic sources. The results are discussed in 81 pages, illustrated in 11 tables and 23 figures.

Statements presented for the defence:

1. $H_2Se_nS_2O_6$ type selenopolythionate acids can be synthesized directly.

2. This type of selenopolythionate acids can be used as a precursor for selenium layer deposition on glass.

3. Copper and indium selenide layers can be obtained using a three-step method.

4. The successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method is suitable for the formation of metal selenide layers.

CONCLUSIONS

1. Using simple methods, $\text{H}_2\text{Se}_n\text{S}_2\text{O}_6$ -type acids are formed. Upon analysing acids using three methods, it was determined that n varies between 1.04 and 2.1. The formation and decomposition of selenopolythionates was studied and it was determined that these processes depend greatly on the concentration, temperature and additives. Using KHSO_3 instead of H_2SO_3 allows increasing the concentration of selenotrichionate and diselenotetrathionate acid solution to 0.2 mol/l and its stability, as H_2SO_4 was eliminated.

2. Selenium, copper selenide, copper and indium selenide layers were obtained through successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method using $\text{H}_2\text{Se}_n\text{S}_2\text{O}_6$ as a selenium precursor.

3. Multiple phases were identified using XRD analysis method: monoclinic selenium, hexagonal klockmannite $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$, cubic berzelianite Cu_{2-x}Se , tetragonal umangite Cu_3Se_2 , cubic copper selenide Cu_7Se_4 , cubic indium selenide In_2Se_3 . Copper selenide peaks are most dominant with hexagonal klockmannite phase. New intense hexagonal selenium, more intense indium selenide In_2Se_3 and new cubic copper indium selenide CuInSe_2 phases are observed after annealing in an inert nitrogen atmosphere.

4. Copper and indium selenide layers can be formed using a three-step method:

- Selenium layer (step 1);
- $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$, Cu_{2-x}Se (step 2);
- In_2Se_3 , $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$, Cu_3Se_2 , Cu_7Se_4 (step 3);
- CuInSe_2 , In_2Se_3 , $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$, Se (after annealing in an inert nitrogen atmosphere).

5. XPS analysis confirms that multiphase layers are formed containing CuInSe_2 , In_2Se_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, Cu_2Se , Cu_2O and elemental selenium. Also, adsorbed InCl_3 can be found on the surface of the layer.

6. SEM analysis shows that layers that were selenized for two hours are grainy, more uniform compared to three hours. EDS analysis shows that layers that were selenized for longer contain more selenium and samples that were treated with copper solution in higher temperature (60°C) have more copper compared to the ones treated in lower temperature (40°C).

7. Optical analysis showed that direct band gap values are between 1.60 and 1.87 eV. Obtained layers are multiphase and their optical properties are characteristic to the optical properties of copper and indium selenide.

UDK 546.23 +546.228 +539.216](043.3)

SL344. 2018-01-09, 2,25 leidyb. apsk. l. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas