



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Alavo selenidų sluoksnių legiruotų metalais poliamido paviršiuje sudarymas ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Aistė Kunciūtė

Projekto autorė

Doc. dr. Remigijus Ivanauskas

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Alavo selenidų sluoksnių legiruotų metalais poliamido paviršiuje sudarymas ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Aistė Kunciūtė

Projekto autorė

Doc. dr. Remigijus Ivanauskas

Vadovas

Doc. dr. Edita Paluckienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Aistė Kunciūtė

Alavo selenidų sluoksnių legiruotų metalais poliamido paviršiuje sudarymas ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Aistės Kunciūtės, baigiamasis projektas tema „Alavo selenidų sluoksnių legiruotų metalais poliamido paviršiuje sudarymas ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

Aistė Kunciūtė

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Kunciūtė, Aistė. Alavo selenidų sluoksnių legiruotų metalais poliamido paviršiuje sudarymas ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Remigijus Ivanauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: alavo selenidas, legiravimas, metalai, poliamidas.

Kaunas, 2020. 56 p.

Santrauka

Neorganiniai sluoksniai, sudaryti tam tikro substrato, pavyzdžiui, stiklo, plastiko ar metalo paviršiuje, gali būti naudojami fotovoltiniuose prietaisuose. Antros kartos saulės elementai, kuriuose aktyvusis sluoksnis siekia nuo kelių nanometrų iki keliolikos dešimčių mikrometrų, pasižymi tokiais privalumais kaip elastingumas ar mažas svoris. Šiuo metu didžiausias efektyvumas pasiekiamas naudojant tuos antros kartos saulės elementus, kuriuose krūvininkai yra generuojami kadmio telūrido ar vario indžio galio selenido sluoksniuose.

Šių sluoksnių sudarymas gali būti susijęs su toksiškų elementų, pavyzdžiui, kadmio, išsiskyrimu į aplinką, taip pat žaliavų ribotumu ir sudėtingais sluoksnių sudarymo metodais. Atsižvelgiant į šias priežastis, siekiama tirti alternatyvias medžiagas ir sluoksnių sudarymo metodus. Kadangi alavo selenidas nėra toksiškas ir pasižymi optinėmis bei elektrinėmis savybėmis, kurios būtų tinkamos minėto junginio pritaikymui antros kartos saulės elementuose, projekto metu gilinamasi į šio junginio nusodinimą hidrofilinio polimero poliamido 6 paviršiuje.

Nusodinimas atliekamas taikant ekonomišką ir sudėtingos įrangos ar sąlygų nereikalaujantį adsorbcinį-difuzinį metodą. Taip pat siekiama nustatyti, kaip skirtingų metalų jonų (vario, sidabro, indžio, galio) įterpimas į SnSe sluoksnį modifikuoja pirmines jo savybes. Procesas susideda iš trijų etapų. Pirmame etape poliamido 6 plokštelės veikiama divalentį seleną turinčių anijonų tirpalu. Antrame etape įseleninta poliamido 6 plokštelė veikiama alavo (II) jonų turinčiu tirpalu, paviršiuje susidarant alavo selenido sluoksniui. Trečiajame etape poliamido 6 plokštelės, su paviršiuje susidariusiu SnSe sluoksniu, merkiamos į sidabro, vario (II/I), indžio ir galio jonų pirmtakų tirpalus.

Atlikti tyrimai parodė, jog visi tirti metalų jonai gali būti įterpti į pirminį SnSe sluoksnį taikant adsorbcinį-difuzinį metodą. Lengviau į polimero matricą difundavo sidabro ir vario jonai, sunkiau galio ir indžio. Visų sluoksnių sudarymui įtakos turėjo proceso sąlygos: pirmtakų tirpalų koncentracija, pH vertė, temperatūra, proceso trukmė. Metalų jonų įterpimas turėjo įtakos pirminio SnSe sluoksnio draustinės juostos energijos vertei, t. y., sidabro jonų įterpimas sumažino draustinės juostos energijos vertę, o vario, galio ir indžio padidino. Metalų jonų įterpimas taip pat turėjo įtakos ir sluoksnio storiui, t. y., didesnė metalų priedų koncentracija lėmė storesnio sluoksnio susidarymą.

Kunciūtė, Aistė. Formation and Investigation of Metal-Doped Tin Selenide Layers on Polyamide Surface. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Remigijus Ivanauskas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: tin selenide, doping, metal, polyamide

Kaunas, 2020. 56 pages.

Summary

Inorganic layers deposited onto substrate, such as glass, plastic or metal, are widely used in photovoltaic devices. Second generation solar cells, in which thickness of active layer range from a few nanometers to several micrometers, have such benefits as elasticity and low weight. Nowadays, the highest efficiency is achieved by using CdTe or (Cu(In,Ga)Se₂) solar cells.

These layers are associated with toxic elements release into atmosphere, limitation of raw materials and complicated methods of layer formation. Due to this, it is really important to search new materials and simpler method. Tin selenide is one of potential material for application in solar cell, because it has suitable optical and electrical properties, also it is non-toxic. In this project, tin selenide layers are formed onto polyamide 6 substrate.

Tin selenide layers are deposited by using simple and cost-efficiency adsorption-diffusion method. Also, it was investigated how different dopants of metal ions change primary tin selenide properties. There are three stages of this method. Firstly, polyamide 6 sheets are immersed into precursor solution of selenium ions. Secondly, selenized PA 6 sheets are immersed into precursor solution of tin (II) ions. Finally, polyamide 6 sheets with tin selenide layer are doped with different metal ions.

Silver, gallium, indium, copper ions could easily enter into primary tin selenide layer by using adsorption-diffusion method. Silver and copper ions diffuse into tin selenide layer the most easily. All layers were affected by layer formation conditions such as concentration of precursor solutions, pH value, temperature, time of process. Metal ion incorporation into primary tin selenide layer changed its band gap value. Silver ions decreased band gap value, copper, gallium and indium – increased. Metal ions also affected thickness of layers. Higher concentration of metal additives resulting in formation of a thicker layer.

Turinys

Santrumpų sąrašas.....	7
Įvadas	8
1. Literatūros apžvalga	9
1.1 Chalkogenidai ir jų panaudojimas fotovoltiniuose prietaisuose	9
1.2 Chalkogenidinių sluoksnių sudarymo metodai	11
1.3 Politionatai	16
1.4 Poliamidai. Chalkogenidinių sluoksnių substratai	18
1.5 Pradinių chalkogenidinių sluoksnių legiravimas metalais	20
1.6 Apibendrinimas	23
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	24
2.1 Reagentai ir medžiagos	24
2.2 Kalio selenotritionato druskos sintezė	25
2.3 Alavo (II) pirmtako tirpalo paruošimas.....	26
2.4 Alavo selenidų sluoksnių sudarymas	26
2.4.1 Poliamido 6 plokštelių įseleninimas.....	26
2.4.2 Alavo selenidų sluoksnių sudarymas	27
2.5 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas metalų priedais	27
2.5.1 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas sidabru	27
2.5.2 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas variu.....	27
2.5.3 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas indžiu	28
2.5.4 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas galiu	28
2.6 Sluoksnių iškaitinimas inertinėje atmosferoje	29
2.7 Tiriamoji dalis	29
2.7.1 Spalvos pokyčio stebėjimas stereoskopiniu mikroskopu	29
2.7.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	29
2.7.3 Elektroninės dispersinės spektroskopijos ir skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė.....	30
2.7.4 Atominės absorbcinės spektroskopijos analizė	30
2.7.5 Optinių savybių analizė UV/VIS spektroskopija	32
2.7.6 Kita naudota aparatūra.....	33
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	34
3.1 Chalkogenidinių sluoksnių sudarymas poliamido 6 paviršiuje.....	34
3.2 Kiekybinė chalkogenidinio sluoksnio analizė visame bandinio gylyje	37
3.3 Kokybinė ir kiekybinė analizė chalkogenidinio sluoksnio paviršiuje.....	39
3.4 Alavo selenidų sluoksnių ir šių sluoksnių legiruotų metalų priedais struktūrinė analizė	40
3.5 Alavo selenidų sluoksnių ir šių sluoksnių legiruotų metalų priedais morfologijos tyrimas	43
3.6 Alavo selenidų sluoksnių ir šių sluoksnių legiruotų metalų priedais draustinės juostos energijos vertės nustatymas	48
Išvados.....	52
Literatūros sąrašas.....	53

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

PA 6 – poliamidas 6, nailonas 6;

TEA – trietanolaminas;

RSDA – rentgeno spindulių difrakcinė analizė;

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija;

EDS – elektroninė dispersinė spektroskopija;

AAS – atominės absorbcinės spektroskopijos.

Įvadas

Metalų chalkogenidai – tai junginiai, turintys potencialų pritaikymą daugelyje elektroninių prietaisų, taip pat ir antros kartos saulės elementuose [1]. Tyrimai atsinaujinančios energetikos srityje yra ypač svarbūs sprendžiant vieną iš svarbiausių šių laikų problemų – atmosferos užterštumą anglies dioksidu [2]. Antros kartos saulės elementuose naudojami tokie chalkogenidiniai sluoksniai kaip kadmio telūridas ar kadmio sulfidas, kurie naudojami p-n sandūros, leidžiančios saulės spinduliuotės energiją konvertuoti į elektros energiją, sudarymui [3].

Minėti sluoksniai dažnai sudaromi naudojant fizinius ar cheminius metodus, reikalaujančius sudėtingos įrangos ar specialių sąlygų užtikrinimo [4]. Taip pat atkreipiamas dėmesys į galimą elementinio kadmio išsiskyrimą ir jo neigiamą įtaką aplinkai [5]. Atsižvelgiant į tai, projekto metu siekiama naudoti netoksiškų elementų, tokių kaip selenas bei alavas, pirmtakų tirpalus, taip pat tobulinamas ekonomišką, didelių sąnaudų nereikalaujantis adsorbacinis-difuzinis sluoksnių sudarymo metodas.

Pastaruoju metu didelis dėmesys yra skiriamas pradinių sluoksnių legiravimui pridėtiniais elementais, kurie leidžia modifikuoti pradinio sluoksnio savybes (mechanines, elektrines, optines) [6]. Atsižvelgiant į tai projekto metu sudaryti alavo selenido sluoksniai veikiami sidabro, vario, galio bei indžio legiravimo tirpalais bei tiriama šių jonų įtaką pradinio sluoksnio morfologijai bei optinėms savybėms (draustinės juostos energijos vertei).

Projekto tikslas – legiruoti polimero poliamido 6 (PA 6) paviršiuje adsorbaciniu-difuziniu metodu sudarytus alavo selenidų sluoksnius bei nustatyti optimalias sluoksnių sudarymo sąlygas.

Projekto uždaviniai:

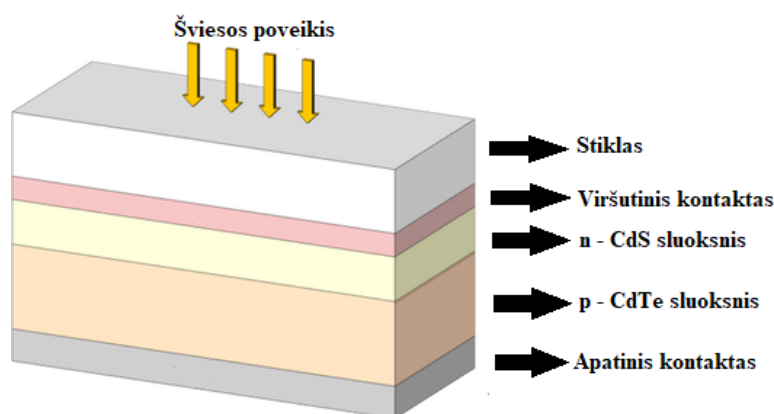
1. susintetinti kalio selenotritionato druską ir jos tirpale įseleninti PA 6 plokšteles;
2. nustatyti optimalias sąlygas alavo selenido sluoksnių sudarymui PA 6 plokštelės paviršiuje;
3. skirtingomis sąlygomis paveikti pradinius alavo selenidų sluoksnius sidabro, vario, galio bei indžio legiravimo tirpalais;
4. ištirti susidariusių sluoksnių fazinę sudėtį;
5. ištirti susidariusių sluoksnių kiekybinę sudėtį visame susidariusio sluoksnio storiuje;
6. ištirti susidariusių sluoksnių paviršiaus sudėtį, morfologiją bei nustatyti sluoksnių storį;
7. ištirti alavo selenido bei skirtingais elementais legiruotų alavo selenidų sluoksnių optines savybes, t. y., draustinės juostos vertę;
8. pasiūlyti geriausias sąlygas alavo selenidų sluoksnių legiravimui.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Chalkogenidai ir jų panaudojimas fotovoltiniuose prietaisuose

Chalkogenidai – tai cheminiai junginiai, sudaryti bent iš vieno chalkogenidinio anijono (sieros, seleno, telūro) ir elektriškai teigiamo katijono. Šiuo metu yra atlikta daugybė tyrimų, susijusių su sieros chalkogenidų sudarymu ir pritaikymu fotovoltiniuose prietaisuose [1, 7]. Tokį susidomėjimą lemia šių junginių naudingos optinės savybės. Pavyzdžiui, alavo monosulfido optinis absorbcijos koeficientas lygus 10^5 cm^{-1} , draustinės juostos energijos vertė, elektronams tiesiogiai pereinant iš valentinio į laidų sluoksnį, siekia 1,3 eV [8].

Šiuo metu polikristaliniuose plonasluoksniuose saulės elementuose naudojami Cu(In,Ga)Se_2 bei CdTe sluoksniai. Tipinė kadmio telūrido saulės elemento schema pavaizduota 1.1 paveiksle. Kaip matyti, šiame modelyje naudojami du metalų chalkogenidiniai sluoksniai (kadmio sulfido ir kadmio telūrido), kuriais sukuriama p-n sandūra. Šiuo atveju kadmio telūridas atlieka absorbcinio sluoksnio, absorbuojančio šviesos fotonus ir sukuriiančio judrius krūvininkus, funkciją [9, 10].



1.1 pav. CdTe saulės elemento schema [10]

Šiam sluoksniui keliami trys pagrindiniai reikalavimai [11, 12]:

- 1) draustinės juostos energijos vertė turi būti intervale nuo 1,3 eV iki 1,7 eV;
- 2) didelė absorbcijos koeficiento vertė;
- 3) didelė krūvininkų difuzijos nuotolio vertė.

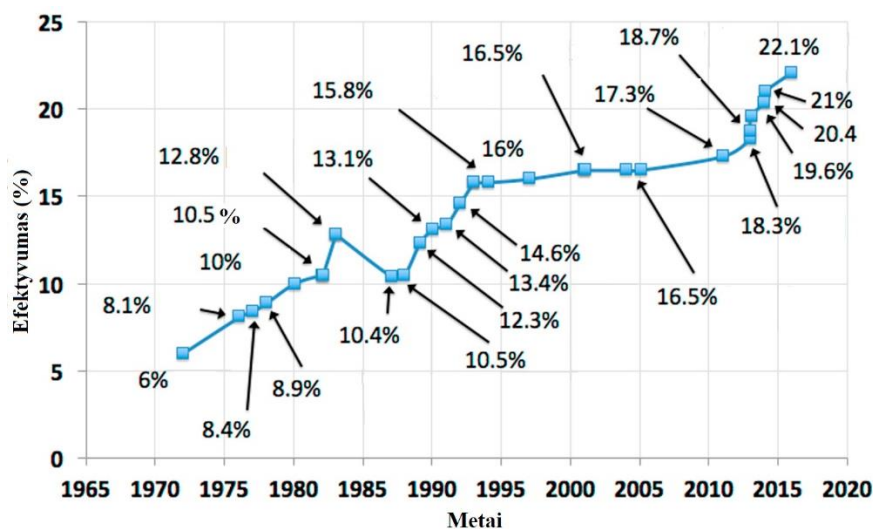
Atsižvelgiant į pirmąją sąlygą, absorbcinio sluoksnio draustinės juostos energijos vertė turi būti pakankamai maža, kad būtų absorbuojama didžioji dalis saulės spinduliuotės, bet tuo pačiu ir pakankamai didelė, kad būtų minimalizuotas atvirkštinės sotes srovės tankis. Antrasis punktas siejamas su kritusios spinduliuotės energijos dalimi, kurią absorbuoja saulės elemente esantis absorbcinis sluoksnis. Dažniausiai šis koeficientas skaičiuojamas absorbcinio sluoksnio masės ar storio vienetui. Trečiasis punktas teigia, jog krūvininkų difuzijos nuotolis turi būti pakankamai didelis, kad jie galėtų pasiekti saulės elemento kontaktus be didesnių nuostolių (krūvininkų rekombinacijos).

Kadmio sulfidas yra n tipo puslaidininkinis sluoksnis, atliekantis šias funkcijas: dalyvauja p-n sandūros susidaryme, užtikrina mažesnės energijos fotonų praskverbimą iki absorbcinio sluoksnio

(draustinės juostos vertė siekia apie 2,4 eV). Kadmio sulfido sluoksniui keliami šie pagrindiniai reikalavimai:

- 1) sluoksnio storis ≤ 100 nanometrų;
- 2) ypač tolygi struktūra;
- 3) struktūrinių defektų nebuvimas;
- 4) n tipo $> 50 \Omega\text{cm}$ varža;
- 5) santykinis optinis pralaidumas, esant bangos ilgiui didesniai nei 500 nm, turi būti didesnis nei 90 %.

Vienas svarbiausių parametru, apibūdinančių saulės elementus, yra efektyvumas, parodantis kokia dalis saulės spinduliuotės energijos yra paverčiama elektros energija. Maksimalus teoriškai apskaičiuotas kadmio telūrido saulės elementų efektyvumas gali siekti $\sim 32\%$ (kuomet draustinės juostos energijos vertė apytiksliai lygi 1,47 eV). Nuo 1970 metų, siekiant pagerinti šio tipo saulės elementų efektyvumą, buvo atlikta daugybė tyrimų (žr. 1.2 pav.). Ypač didelis proveržis pasiektas 2010–2017 metais, kuomet laboratorinių saulės elementų efektyvumas buvo padidintas nuo 18,3 % iki 22,1 %. Komercinių kadmio telūrido pagrindu sudarytų saulės elementų efektyvumas nesiekia šios maksimalios vertės. Amerikiečių kompanija „First Solar“ sukūrė CdTe saulės elementą, kurio efektyvumas lygus 18,6 %. Visgi dažniausiai naudojami CdTe saulės elementai, kurių efektyvumas siekia nuo 10 % iki 13 % [13, 14, 15].



1.2 pav. CdTe saulės elementų efektyvumo raida [13]

Reikia paminėti, kad pagrindinis šių saulės elementų trūkumas ir viena pagrindinių priežasčių, skatinančių ieškoti kitų, alternatyvių medžiagų, yra kadmio toksiškumas, susijęs su galimu elementinio kadmio išsiskyrimu į atmosferą gamybos metu, gaisro atveju, atliekų šalinimo ar netinkamo perdirbimo metu. Ilgalaikis kadmio poveikis gali sukelti daugybę rimtų sveikatos sutrikimų, t. y., gali pasireikšti centrinės ir periferinės nervų sistemos pažeidimai, reprodukcijos procesų sutrikimai, vėžinių susirgimų rizikos padidėjimas [16, 17]. Kita priežastis - kadmio ir telūrido šaltinių ribotumas [15, 18].

Atsižvelgiant į anksčiau išvardintus kadmio telūrido trūkumus, pradėta koncentruotis į seleno pagrindu sudarytus puslaidininkinius sluoksnius. Šiuo metu fotovoltiniuose prietaisuose kaip aktyvusis sluoksnis dažnai naudojamas trinaris vario indžio selenido bei keturnaris vario indžio galio

selenido ar vario cinko alavo selenido sluoksnis. Tačiau masinę šių elementų gamybą riboja tokie faktoriai kaip problematiškas elementų stochiometrinio santykio išlaikymas bei kai kurių elementų, pavyzdžiui, indžio ir galio, ribotumas.

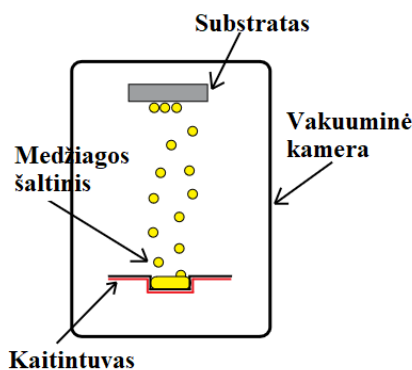
Šios problemos gali būti išspręstos kaip aktyvųjų sluoksnį saulės elementuose naudojant netoksišką, nebrangų, pradinių medžiagų gausa pasižymintį binarinį junginį, kuris atitiktų fotovoltiniams prietaisams keliamus reikalavimus, t. y., pasižymėtų tinkamu laidumo tipu (p), tiesioginiais leidžiamaisiais elektronų perėjimais, bei turėtų tinkamą draustinės juostos pločio intervalą. Būtent šiuos kriterijus atitinka alavo selenidas, kurio absorbcijos koeficiento vertė siekia 10^5cm^{-1} , o draustinės juostos vertė, esant tiesioginiams leidžiamiesiems perėjimams, apytiksliai lygi 1,3 eV [19].

Šiuo metu didelis dėmesys skiriamas saulės elementų, sudarytų alavo selenido pagrindu, efektyvumui didinti. Maksimalus teoriškai apskaičiuotas šių elementų efektyvumas gali siekti 32 %, tačiau laboratorijoje tiriamų elementų efektyvumas dažniausiai siekia apie 1 % ar 1,5 %. Manoma, jog mažą efektyvumą gali lemti sluoksnio metu susidarantys šalutiniai junginiai, pavyzdžiui, keturvalenčio alavo selenido fazė, ar kiti struktūriniai defektai, struktūros netolygumas [19, 20].

1.2 Chalkogenidinių sluoksnių sudarymo metodai

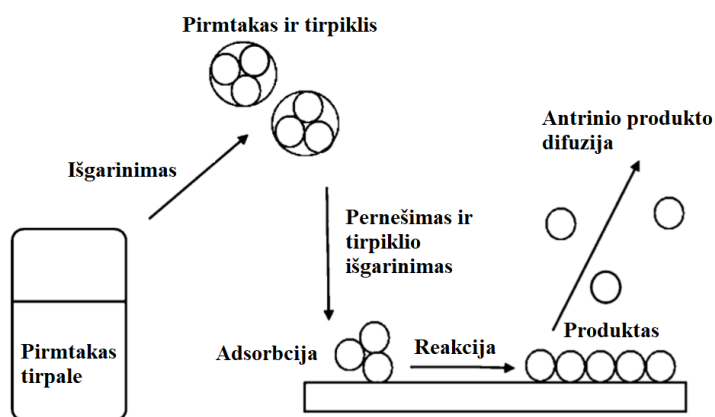
Chalkogenidinių sluoksnių tyrimuose labai svarbu vystyti šių sluoksnių sudarymo metodus, leidžiančius užtikrinti tinkamas sluoksnių savybes bei kokybę. Šie metodai turi būti ekologiški, technologiškai paprasti, nereikalaujantys sudėtingos įrangos, didelių žaliavų resursų bei energijos sąnaudų. Galima išskirti šiuos dangų sudarymo metodus: terminis nusodinimas iš garų fazės, elektrocheminis nusodinimas, iš medžiagos išmuštų atomų nusodinimas (angl. *sputter deposition*), cheminis nusodinimas iš tirpalų [20].

Terminis nusodinimas iš garų fazės gali būti fizinis ir cheminis. Fizinis nusodinimas iš garų fazės remiasi tuo, jog medžiagos šaltinis yra kaitinamas susidarant garams, kurie vakuuminėje kameroje kondensuojasi ant tam tikro substrato, pavyzdžiui, stiklo (žr. 1.3 pav.). Sudarant alavo selenido sluoksnius, kaip pradinis medžiagos šaltinis gali būti naudojamas iki miltelių susmulkintas alavo selenidas. Šiuo metodu substrato paviršiuje susidarantis sluoksnis pasižymi kristaline struktūra bei stochiometrinio santykio tikslumu, t. y., alavo ir seleno kiekis pasiskirsto santykiu 1:1. Susidarancio sluoksnio kokybei ypatingą reikšmę turi substrato paruošimas, t. y., prieš sudarant sluoksnį nuo substrato turi būti pašalinami visi nešvarumai [4, 21].



1.3 pav. Fizinio nusodinimo iš garų fazės schema [4]

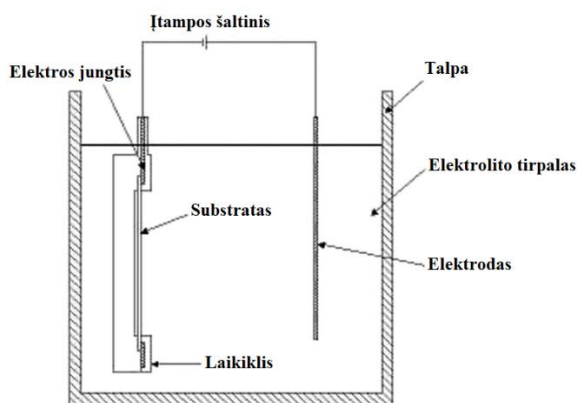
Cheminio nusodinimo iš garų fazės principas yra panašus į fizinio nusodinimo iš garų fazės principą, tačiau šiuo atveju papildomai naudojamos pagalbines dujas, kurios reaguoja su išgarinta medžiaga. Reakcijos metu susidaro kietos dalelės, kurios nusėda ant substrato. Susidarant alavo selenido sluoksniui, naudojamas modifikuotas cheminio nusodinimo iš garų fazės metodas, kurio metu išgarinti pradinės medžiagos lašeliai pasiskirsto aerolyje, t. y., pradinė medžiaga yra tirpalo būsenoje. Minėtas metodas vadinamas cheminiu nusodinimu iš garų fazės, naudojant aerosolį (angl. *aerosol – assisted chemical vapour deposition*). Principinė šio metodo schema pateikiama 1.4 paveiksle [21, 22].



1.4 pav. Modifikuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės schema [22]

Sudarant alavo selenido sluoksnius, kaip pradiniai medžiagų šaltiniai gali būti naudojami $[\text{Sn}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_2]$ ar $[\text{Bu}_2\text{Sn}(2\text{-SeC}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ tirpalai, sudaryti tolueno ar tetrahydrofurano pagrindu. Sluoksnio sudarymo temperatūra priklauso nuo pasirinktos pradinės medžiagos ir gali kisti nuo 350 °C iki 530 °C. Naudojant kelis pradinių medžiagų tirpalus, galima gauti sudėtingesne elementine sudėtimi pasižyminčius junginius, pavyzdžiui, naudojant $[\text{Sn}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_2]$ ir $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ gaunamas $(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)$ sluoksnis [22].

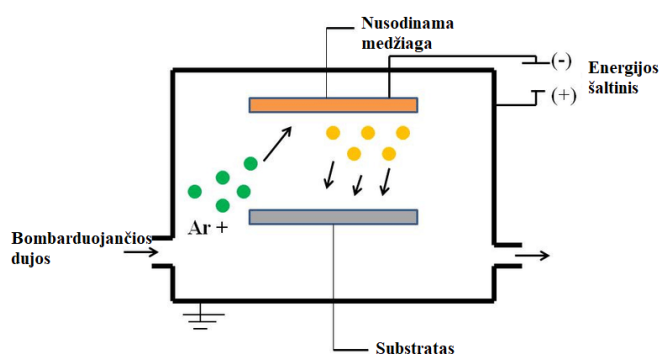
Elektrocheminio nusodinimo metu norimas sluoksnis sudaromas ant elektrodų, leidžiant elektros srovę per pradinės medžiagos tirpalą (žr. 1.5 pav.). Sudarant alavo selenido sluoksnius minėtu metodu, substrato funkciją gali atlikti aukso plokštelė. Elektrolito tirpalo sudarymui naudojamos šios medžiagos: SnCl_2 , Na_2SeO_3 , EDTA. Nusodinimas vykdomas kambario temperatūroje, esant 0,5 V įtampai. Tokia įtampa leidžia užtikrinti stochiometrinį alavo ir seleno santykį susidarantiame sluoksnyje [23, 24].



1.5 pav. Elektrocheminio nusodinimo principinė schema [23]

Iš medžiagos išmuštų atomų nusodinimo metode ypatingas dėmesys skiriamas pagalbinėms, t. y., bombarduojančioms dujoms, pavyzdžiui, argonui. Šių dujų plazmos atomai ar jonai bombarduoja pradinę medžiagą išmušdami iš jos atomus, kurie nusėda substrato paviršiuje sudarydami atitinkamos elementinės sudėties sluoksnius (žr. 1.6 pav.). Minėtas metodas leidžia sudaryti tokius sluoksnius, kuriuose išlaikomas reikiamas elementų santykis, taip pat kontroliuojamas susidarančio sluoksnio storis [25, 26].

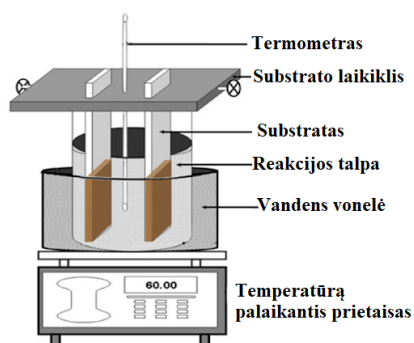
Iš medžiagos išmuštų atomų nusodinimo metodu galima sudaryti $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sluoksnius, kurie gali būti panaudojami antros kartos saulės elementų gamybai. Pradinės medžiagos šaltiniui paruošti naudojami chemiškai gryni vario, cinko, alavo ir seleno milteliai. Siekiant gauti minėtų elementų mišinį, milteliai malami rutuliniais malūnais ir džiovinami. Išdžiovinti mišinio milteliai presuojami ir iškaitinami azoto atmosferoje, 300 °C temperatūroje. Taip paruošta medžiaga yra tinkama sluoksnio sudarymui ant stiklinio substrato. Procese naudojamos argono dujos turi pasižymėti dideliu grynumu, pavyzdžiui, 99,999 %. Procesas atliekamas kambario temperatūroje 0,0026 mbar slėgyje [25, 26].



1.6 pav. Iš medžiagos išmuštų atomų nusodinimo schema [26]

Visi aptarti sluoksnių sudarymo metodai reikalauja gana sudėtingos aparatūros, palaikančios reikiamas sąlygas, pavyzdžiui, reikiamą slėgį ar aukštą temperatūrą. Tai lemia didesnes finansines išlaidas bei tinkamai apmokytų žmonių poreikį. Siekiant supaprasti sluoksnių sudarymo procesą, pradėtas naudoti cheminis nusodinimas iš tirpalų.

Naudojant šį metodą reikalinga paprasta įranga, t.y., talpa, kurioje atliekamas nusodinimas, termostatas, palaikantis reikiamą tirpalo temperatūrą, bei substrato laikiklis. Nusodinimo procesą galima suskirstyti į du etapus (žr. 1.7 pav.). Pirmajame etape vykstant cheminei reakcijai pradinė medžiagų tirpale susidaro kietosios dalelės, antrajame etape šios dalelės nusėda ant substrato paviršiaus, pavyzdžiui, ant stiklo plokštelės, įmerkto į reakcijos mišinį [4].



1.7 pav. Nusodinimo iš tirpalų principinė schema [27]

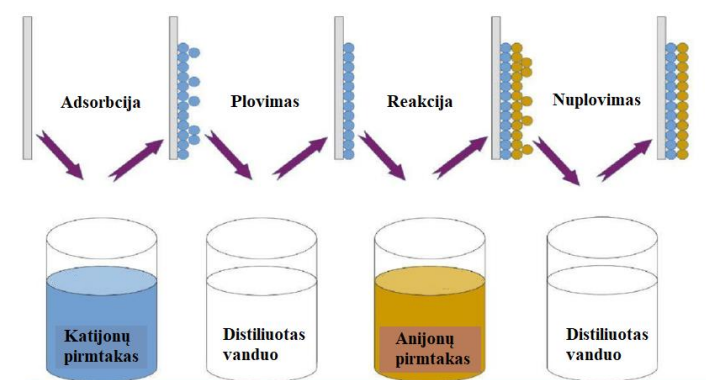
Sudarant alavo selenido sluoksnius ant stiklinio paviršiaus, pradiniam reakcijos tirpalui paruošti gali būti naudojamos Na_2SeSO_3 bei SnCl_2 druskos, kurios šiame tirpale yra alavo ir seleno jonų pirmtakai. Minėti jonai reaguoja tarpusavyje, susidaro nuosėdos, kurios adsorbuojasi stiklo paviršiuje. Atlikus tyrimus nustatyta, jog taip sudarytas alavo selenido sluoksnis yra kristalinis ir turi ortorombinę struktūrą, o draustinės juostos pločio vertė – 1,73 eV [28].

Šiuo būdu taip pat galima sudaryti kelių sluoksnių dangas, pavyzdžiui, ant stiklinio pagrindo iš pradžių gali būti nusodinamas kristalinis alavo sulfido sluoksnis, ant kurio vėliau sudaromas kristalinis alavo selenido sluoksnis. Prieš sudarant sluoksnius, stiklas ~ 12 valandų laikomas natrio sulfido tirpale. Toks stiklo paruošimas vėlesniais etapais leidžia gauti taisyklingesnės kristalinės struktūros alavo sulfido ir alavo selenido sluoksnius.

Ruošiant tirpalą alavo sulfido sluoksniui sudaryti, iš pradžių paruošiamas alavo (II) jonų pirmtako tirpalas. Tam tikslui alavo (II) chlorido dihidratas ištirpinamas ledinėje acto rūgštyje. Į šį tirpalą, siekiant išvengti alavo (II) druskos hidrolizės, įpilamas nedidelis kiekis druskos rūgšties. Paruoštas alavo (II) jonų pirmtako tirpalas sumaišomas su atitinkamais kiekiais trietanolamino, koncentruoto amoniako ir tioacetamido tirpalais. Kubinės struktūros, 90 nanometrų alavo sulfido sluoksnis gaunamas vykdant procesą 6 valandas, 25 °C temperatūroje. Prieš sudarant alavo selenido sluoksnį, stiklinė plokštelė su nusodintu alavo sulfido sluoksniu plaunama distiliuotu vandeniu ir džiovinama kambario temperatūroje.

Ortorombinės struktūros alavo selenido gavimui naudotas reakcijos tirpalas, paruoštas atitinkamais kiekiais sumaišius natrio selenosulfido, alavo (II) chlorido, natrio šarmo, trietanolamino, polivinilpirolidono tirpalus. Polivinilpirolidonas naudojamas sudaromo sluoksnio kokybei pagerinti. Alavo selenido sluoksnio sudarymas vykdomas 1 valandą 30 minučių, 17 °C temperatūroje. Procesas kartojamas dar du kartus, kol sluoksnio storis pasiekia 200 nanometrų. Tyrimo metu taip pat pastebėta, kad sluoksnio storiui įtakos turi proceso temperatūra. Bazinis 90 nanometrų alavo sulfido sluoksnis gaunamas 15 °C–45 °C temperatūrų intervale. Esant aukštesnei temperatūrai maksimalus alavo sulfido sluoksnio storis siekia 75 nanometrus, žemesnėje temperatūroje – 180 nanometrų [29].

Kitas paprastas ir sudėtingos aparatūros nereikalaujantis sluoksnių sudarymo metodas yra jonų adsorbcijos ir reakcijos metodas (angl. *successive ionic layer adsorption and reaction*). Šio metodo esmę sudaro tai, jog pagrindas, ant kurio sudaromas sluoksnis, į katijono ir anijono pirmtakų tirpalus merkiamas paeiliui. Dažniausiai procesas vykdomas keliais ciklais, t. y., pagrindas kelis kartus merkiamas į katijonų ir anijonų pirmtakų tirpalus (žr. 1.8 pav.).



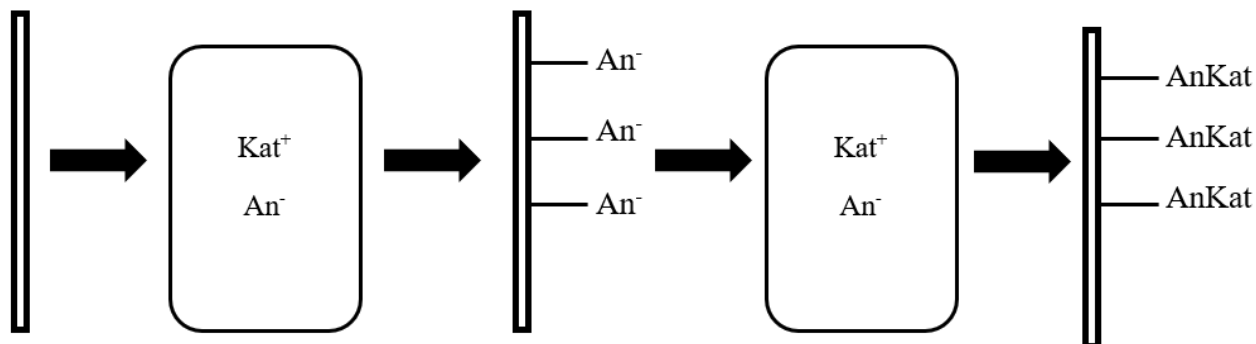
1.8 pav. Jonų adsorbcijos ir reakcijos metodo principinė schema [30]

Šiuo metodu gali būti sudaryti trinariai chalkogenidiniai sluoksniai, pavyzdžiui, Cu_2SnSe_3 sluoksnis stiklo paviršiuje. Katijonų pirmtakų tirpalai paruošiami lygiais tūrio santykiais sumaišant 0,05 mol/l koncentracijos vario (II) chlorido dihidrato ir 0,1 mol/l koncentracijos alavo (II) chlorido dihidrato tirpalus. Siekiant reguliuoti jonų koncentraciją ir išvengti divalenčio alavo hidrolizės, į gautą tirpalą pilamas kompleksinis agentas (vyno rūgštis), kol tirpalo pH vertė pasiekia 1,5. Kaip seleno anijonų pirmtakas naudojamas 0,13 mol/l Na_2SeSO_3 tirpalas. Vieną proceso ciklą sudarė šie etapai:

- 1) 15 s substratas merkiamas į katijonų pirmtako tirpalą;
- 2) 40 s substratas merkiamas į distiliuotą vandenį;
- 3) 25 s substratas merkiamas į anijonų pirmtako tirpalą;
- 4) 40 s substratas merkiamas į distiliuotą vandenį.

Ciklai kartojami aštuoniasdešimt kartų. Toks ciklų skaičius leidžia nusodinti tolygius, gera adhezija pasižyminčius sluoksnius. Šių sluoksnių storis siekia 1,4 mikrometrus, t. y., kiekvieno ciklo metu sluoksnio storis padidėja 17,5 nanometrais. Norint gauti grynesnį ir tvarkingesnės vidinės struktūros sluoksnį, atliekamas iškaitinimas inertinėje atmosferoje, 350 °C temperatūroje [30].

Kauno technologijos universitete, fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje dažnai taikomas chalkogenidinių sluoksnių sudarymas adsorbciniu-difuziniu metodu (žr. 1.9 pav.). Šis metodas pagrįstas dviem pagrindiniais etapais. Pirmame etape anijonai ar katijonai adsorbuojasi substrato, pavyzdžiui, PA 6 ar stiklo, paviršiuje, vėliau šie jonai difunduoja į gilesnius substrato sluoksnius. Difuzijos procesas yra pagrįstas laisvos erdvės buvimu tarp polimero makromolekulių.



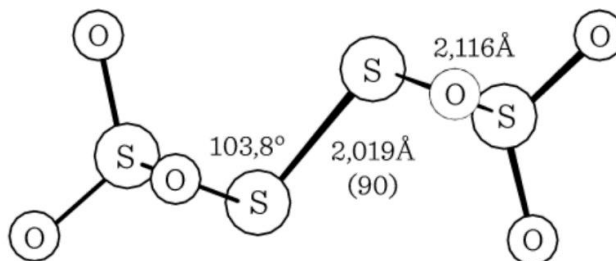
1.9 pav. Adsorbcinio-difuzinio metodo principinė schema

Šiuo metodu jau yra sudaryti tokie sluoksniai kaip vario selenidas, kadmio selenidas, sidabro selenidas, talio sulfidas [31, 32, 33, 34]. Šiuo atveju substratas, ant kurio sudaromas sluoksnis, į katijonų ar anijonų pirmtakų tirpalus taip pat merkiamas atskirai. Pavyzdžiui, sudarant vario selenido sluoksnius, PA 6 plokštelės pirmame etape veikiamos kalio selenotritronato tirpalu, antrame etape – vario (II/I) jonų tirpalais.

Apibendrinant visus aprašytus chalkogenidinių sluoksnių sudarymui naudojamus būdus, matyti, jog patys paprasčiausi ir mažiausiai resursų reikalaujantys metodai yra cheminis nusodinimas iš tirpalų bei į jį panašūs metodai, tokie kaip jonų adsorbcijos ir reakcijos ar adsorbcijos-difuzijos metodai. Atsižvelgiant į tai, yra ypač svarbu ir toliau tobulinti šiuos procesus, bei ieškoti sąlygų, leidžiančių minėtais metodais gauti pakankamai kokybiškus sluoksnius.

1.3 Politionatai

Politionatai – tai oksoanijoniniai junginiai, aprašomi bendrine formule $S_n(SO_3)_2$, kur $n > 0$ (žr. 1.10 pav.). Pirmoji tritionato rūgštis ($H_2S_3O_6$) buvo susintetinta XIX amžiaus viduryje, kuomet kalio tritionatas buvo paveiktas perchlorato rūgštimi [33].



1.10 pav. Tetrathionato anijono struktūra [33]

Nustatyta, jog tritionato jonui būdingi tam tikri skilimai [35], kurie priklauso nuo terpės pH. Neutralioje ir silpnai rūgštinėje terpėje, minėtasis jonas skyla pagal lygtį:

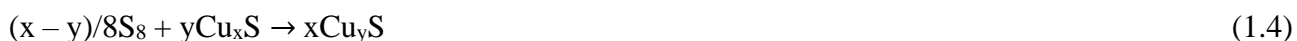


Kaip matyti iš lygties, skilimo metu susidaro sulfato ir tiosulfato anijonai. Taip pat galimas tritionato jono skilimas stipriai rūgštinėje terpėje. Šiuo atveju skilimas yra dalinis ir jo metu susidaro vandenilio sulfito anijonas ir elementinė siera:



Politionatinės rūgštys gali būti naudojamos anijonų pirmtako tirpalui paruošti. Sieros grandinės ilgio indeksas n politionatinėse rūgštyse priklauso nuo pasirinkto substrato, kurio paviršiuje sudaromas sluoksnis. Pavyzdžiui, poliamidai veikiami žemesnėmis politionatinėmis rūgštimis ($n = 3, 4, 5, 12$) nei polietilenas ($n = 12, 33, 45$). Naudojant šias rūgštis polimeras sorbuoja sieros junginius, susidarant skilimo metu [33].

Nustatyta, jog į polietileno substratą adsorbuojasi-difunduoja elementinė siera, kurios koncentracija minėtame polimere priklauso nuo proceso temperatūros, trukmės, sieros atomų skaičiaus politionatinės rūgšties molekulėje, t.y., didėjant temperatūrai, proceso trukmei, sieros atomų skaičiui, sieros koncentracija polimere didėja. Jei substrato funkciją atlieka poliamidas, į jį difunduoja ne elementinė siera, o $S_nO_6^{2-}$ jonai [33]. Įvykdžius substrato sierinimą, substratas gali būti veikiamas tam tikro metalo, pavyzdžiui, vario, druskos tirpalais, susidarant chalkogenidiniais sluoksniais.



Vario atomų kiekis chalkogenido molekulėje priklauso nuo įsierinimo proceso ir veikimo vario druskų tirpalais trukmės. Ilgesnė įsierinimo trukmė lemia mažesnę vario atomų kiekį vario sulfido molekulėje, o ilgesnė veikimo metalo druskos tirpalais trukmė, priešingai, padidina minėtų atomų kiekį molekulėje [36].

Kito chalkogenido, seleno, pirmtaku adsorbcijos-difuzijos procese gali būti naudojami selenopolitionatai, kuriuose tam tikro ilgio grandinę sudaro ne sieros atomai, bet seleno atomai. Seleninimo procesuose gana dažnai naudojama kalio selenotritionato druska, kuri buvo susintetinta XIX amžiaus viduryje, vokiečių chemiko Heinricho Bernhardo Rathkès [37]. Sintzei buvo naudojama selenito rūgštis bei kalio hidrosulfito ir selenosulfatų tirpalai.

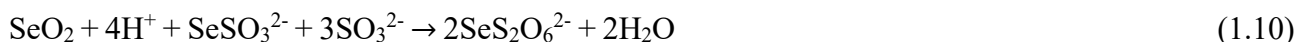
Pirmojoje reakcijos stadijoje selenosulfatas oksiduojamas iki diselenotetrationato ir triselenopentationato:



Antroje stadijoje minėti junginiai reaguoja su sulfitu susidarant selenotritionatui:



Vykstantį procesą galima užrašyti sumine reakcijos lygtimi:



Proceso metu, kaip vienintelį produktą siekiant gauti selenotritionatą, naudojamas hidrosulfito perteklius. Nustatyta, jog vandeniniuose selenopolitionato tirpaluose, esant rūgštinei terpei, hidrolizės metu susidaro selenosulfatas, kuris reaguoja su selenotritionatu. Šios reakcijos metu susidaro diselenotetrationatas [38].



Esant pakankamam diselenotetrationato kiekiui ir suskilus didžiajai daliai selenotritionatui, prasideda seleno sulfato skilimas, susidarant elementiniam seleniui:



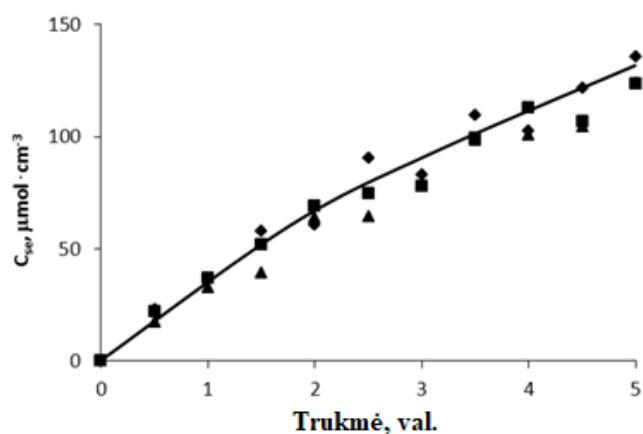
Bendrą selenotritionato skilimo procesą rūgštinėje terpėje galima užrašyti tokia sumine reakcijos lygtimi:



Atlikus pasirinkto substrato įseleninimą, jis gali būti veikiamas įvairių metalo druskų tirpalais, susidarant atitinkamo chalkogenido sluoksniui [31, 34].



Įseleninimas gali būti atliekamas paruošiant 0,05 mo/l kalio selenotritionato tirpalą 0,1 mol/l druskos rūgšties tirpale. Procesas vykdomas esant pastoviai 60 °C temperatūrai. Proceso metu anijonas $\text{O}_3\text{S-Se-SO}_3^-$, turintis divalentį seleno atomą, adsorbuojasi-difunduoja į polimero matricą. Seleno koncentracija polimere priklauso nuo įseleninimo trukmės, t. y., ilgėjant proceso trukmei seleno koncentracija polimero plokštelėje didėja eksponentiškai (žr. 1.11 pav.).



1.11 pav. Seleno koncentracijos priklausomybė nuo išseleninimo trukmės [34]

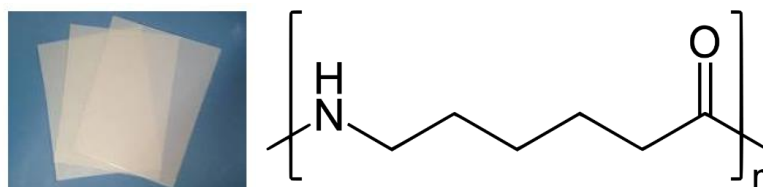
Nustatyta, jog optimali išseleninimo trukmė yra 2 valandos. Ilgesnė trukmė lemia mažesnę pasirinkto katijono koncentraciją, kuomet mėginys tam tikromis sąlygomis yra veikiamas katijono pirmtako tirpalu [33, 34].

1.4 Poliamidai. Chalkogenidinių sluoksnių substratai

Poliamidai – tai polimeriniai junginiai, kuriuose pasikartojantys struktūriniai vienetai yra sujungti amidiniais ryšiais (-CO-NH-). Iš šio polimero gauti produktai pasižymi kietumu ir atsparumu įvairiems aplinkos poveikiams.

Poliamidų amidinėms grupėms būdingos hidrolizės reakcijos. Hidrolizė gali vykti veikiant minėtą polimerą vandeniu, rūgštimis, ar šarmais. Hidrolizė vandeniu vyksta tik esant tam tikroms sąlygoms, pavyzdžiui, 150 °C temperatūrai ir dideliame slėgiui. Siekiant gauti šio polimero tirpalus, gali būti naudojamos organinės ir mineralinės rūgštys, pavyzdžiui, skruzdžių ar azoto rūgštis. Pastaroji rūgštis pasižymi oksiduojančiomis savybėmis ir sukelia greitą poliamido destrukciją. Destrukcijos procesus taip pat gali sukelti šie poveikiai: saulės šviesa, ultravioletinė spinduliuotė, aplinkos drėgmė, aukšta aplinkos temperatūra.

PA 6 – tai kristalinės struktūros, hidrofilinis poliamidas, kurio cheminė formulė yra $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_n$. Šio polimero baltos spalvos plokštelės arba skaidrios plėvelės sluoksnių sudarymo procese gali atlikti substrato funkciją (žr. 1.12 pav.).

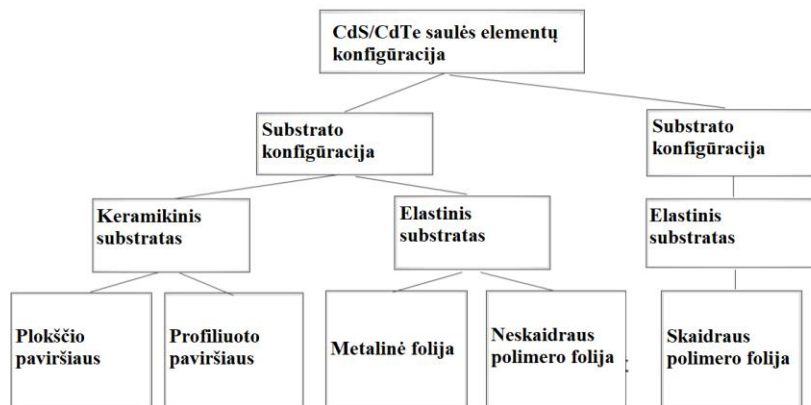


1.12 pav. PA 6 plokštelės ir struktūrinė formulė

Tokį pritaikomumą lemia tai, kad katijonai ir anijonai gali difunduoti iš pirmtakų tirpalų į šio polimero matricą, susidarant neorganinio junginio ir polimero kompozitui, pasižyminčiam specifinėmis savybėmis, kurių neturėjo pavienės pirminės medžiagos [33]. Tiriant PA 6 ir išseleninimo agentų sąveiką nustatyta, kad PA 6 ir seleno junginių kompozitai gaunami susidarant cheminiam ryšiui tarp polimero -NH- funkcinės grupės ir $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ jono bei jo skilimo produktų, savo sudėtyje

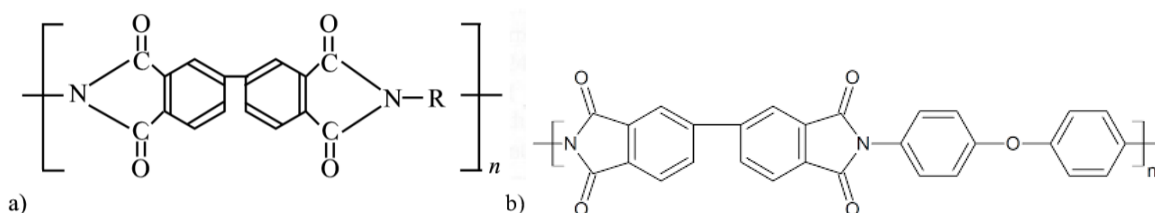
turinčių divalenčio seleno. Taip pat nustatyta, jog susidarant kompozitui pasikeičia draustinės juostos energijos vertė, kuri sumažėja nuo 3,75 eV iki 3,12 eV. Jei į PA 6 plokštelę difunduoja ne tik $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ jonai, bet ir SeSO_3^{2-} jonai, draustinės juostos vertė sumažėja iki 2,66 eV [39].

Sudarant kadmio telūrido/kadmio sulfido saulės elementus, substrato funkciją gali atlikti kelių rūšių medžiagos (žr. 1.13 pav.). Sudarant elastingus polimerinio pagrindo saulės elementus ypač svarbu, kad naudojami polimerai pasižymėtų šiomis savybėmis: dideliu optiniu skaidrumu, dideliu terminiu patvarumu, dideliu atsparumu drėgmės poveikiui, dideliu cheminiu atsparumu. Be šių svarbiausių savybių taip pat atsižvelgiama į substrato svorį, šiluminį plėtimąsi bei kainą.



1.13 pav. Substratų klasifikavimas [40]

Šiuo metu išskiriamos dvi komercinės poliamidinės medžiagos, pasižyminčios dideliu terminiu patvarumu, t. y., KAPTON ir UPILEX, kurių struktūrinės formulės pateikiamos 1.14 paveikslėlyje. Dėl didelio mechaninio, terminio, ultravioletinės spinduliuotės atsparumo bei didelės dielektrinės konstantos, šie polimerai gana dažnai naudojami kosmoso pramonėje [40].



1.14 pav. KAPTON (a) ir UPILEX (b) struktūrinės formulės

PA 6 būdingos šios savybės [33]:

- 1) fizikinės savybės:
 - neorientuoto polimero tankis – 1,13 g/cm³;
 - vandens sugertis iki prisotinimo – 10,90 %;
 - plastiškumo pradžios temperatūra – 160 °C;
- 2) orientuotų pluoštų mechaninės savybės:
 - tvirtumas tempiant – 4000–8500 kg/cm²;
 - pailgėjimas tempiant – 20–30 %;
- 3) elektrinės savybės:
 - dielektrinis pralaidumas, esant 106 ciklų/s – 3,6;

- lyginamoji paviršinė varža – $2,1 \cdot 10^{14} \Omega$;
- drėgmės sugertis verdant vandenyje 1 valandą – 3,5 %.

Dėl minėtų savybių PA 6 dažnai naudojamas automobilių pramonėje, kaip alternatyva metalui. Toks pasirinkimas leidžia sumažinti bendrą automobilio svorį ir tuo pačiu anglies dioksido emisiją. Taip pat jis pritaikomas elektronikos, paviršiaus padengimų, baldų, maisto pakavimo pramonėse [41].

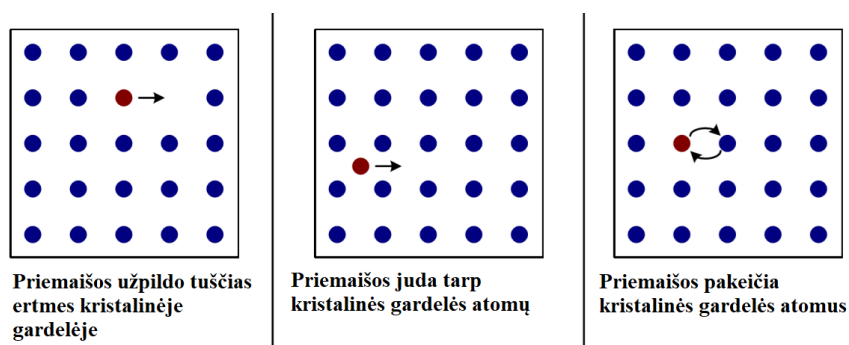
1.5 Pradinių chalkogenidinių sluoksnių legiravimas metalais

Legiravimas – tai procesas, kurio metu į pradinį puslaidininkinį sluoksnį yra įterpiami priemaišiniai atomai, siekiant pakeisti pradines optines, elektrines, struktūrines ar kitas medžiagos savybes. Legiravimas dažniausiai grindžiamas dviem procesais, t. y., jonų difuzija arba jonų implantacija.

Difuzijos metu jonai atsitiktinėmis kryptimis juda pagal koncentracijos gradientą, t. y., jonai pereina iš aplinkos, kurioje yra didesnė šių jonų koncentracija, į aplinką, kurioje šių jonų koncentracija yra mažesnė. Silikono padėkle priemaišiniai atomai gali judėti trimis būdais:

- 1) tuščiomis kristalinės gardelės ertmėmis;
- 2) tarp kristalinės gardelės atomų;
- 3) pakeičiant kristalinės gardelės atomus.

Pirmuoju atveju priemaišiniai atomai užpildo kristalinės gardelės tuščias ertmes, šios ertmės egzistuoja visais kristalų sudarymo atvejais. Antruoju atveju priemaišiniai jonai juda tarp kristalinės gardelės atomų. Trečiuoju atveju priemaišiniai atomai pakeičia pradinius kristalinės gardelės atomus ir įsitvirtina kristalo struktūroje (žr. 1.15 pav.).



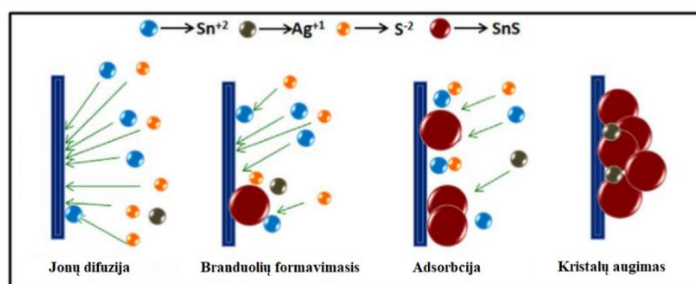
1.15 pav. Priemaišinių atomų judėjimo būdai

Difuzijos procesas vyksta tol, kol pasiekiamas koncentracijos gradiento balansas arba temperatūra sumažinama iki tokios vertės, kuriai esant priemaišiniai jonai praranda judrumą. Difuzijos greičiui įtakos turi tokie faktoriai kaip temperatūra, priemaišų prigimtis, koncentracijos gradientas, substrato prigimtis [42].

Priemaišiniai jonai gali difunduoti iš skirtingos būsenos (dujinės, kietosios, skystosios) šaltinių. Į silicio kristalinę gardelę įterpinėjant boro ar fosforo jonus, kaip priemaišinių jonų šaltiniai gali būti naudojami BBr_3 ir $POCl_3$ tirpalai. Proceso metu silicio padėklas patalpinamas į kvarco kamerą, kuri kaitinama iki atitinkamos temperatūros ($900\text{ }^\circ\text{C}$ – $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Jei norima apsaugoti tam tikras padėklo vietas nuo priemaišų difuzijos, tos vietos yra padengiamos silicio dioksidu, kadangi priemaišiniai jonai negali prasiskverbti pro oksido sluoksnį [42].

Atliekant pradinių sluoksnių legiravimą jonų implantacijos būdu, krūvį turinčios priemaišos (jonai), įgreitinamos elektriniame lauke, tokios greitai judančios dalelės apšvitina pradinį sluoksnį ir įsiskverbia į jo struktūrą. Šis metodas leidžia labai tiksliai reguliuoti priemaišinių jonų įsiskverbimo į sluoksnį gyli. Šis reguliavimas atliekamas didinant arba mažinant įtampą, kuri lemia jonų judėjimo greitį. Galima išskirti šiuos pagrindinius metodo privalumus: žemos proceso temperatūros, aukštas rezultatų atkartojamumo rodiklis; bei trūkumus: brangi technologija, sudėtinga įranga, ribotas priemaišinių jonų įsiskverbimo gylis (iki 1µm) [42, 43].

Priemaišinių atomų įterpimas į pradinį puslaidininkinį sluoksnį gali būti paremtas cheminio nusodinimo iš tirpalų procesais. 2016 metais Gedi ir kiti [44] aprašė sidabro priemaišų įterpimo į alavo sulfido sluoksnį mechanizmą (žr. 1.16 pav.). Šiuo atveju reakcijos tirpalą sudarė atitinkamais kiekiais sumaišyti alavo (II) chlorido, sidabro chlorido, tioacetamido, vyno rūgšties tirpalai.



1.16 pav. Sidabro priemaišų įterpimo mechanizmas [44]

Susidarant alavo sulfido sluoksniams vyno rūgštis atlieka kompleksodario funkciją, t.y., palaiko reikiamą alavo (II) jonų koncentraciją tirpale, bei užtikrina tirpią šio junginio būseną. Sluoksnio susidarymas prasideda tuomet, kai tirpale esantys alavo (II) ir sulfido jonai pradeda kondensuotis substrato, pavyzdžiui, stiklo, paviršiuje.



Vyno rūgštis sudaro kompleksinius jonus su alavo (II) ir sidabro jonais. Proceso metu alavo (II) jonai atpalaiduojami kontroliuojamu greičiu, šie laisvi jonai reaguoja su sulfido jonais, susidariusiais tioacetamido hidrolizės metu.



Nustatyta, jog alavo sulfido sluoksnio legiravimas sidabro priemaišomis pakeičia pradines šio sluoksnio optines ir elektrines savybes, pavyzdžiui, draustinės juostos energijos vertė sumažėja nuo 1,31 eV iki 1,26 eV, o krūvininkų koncentracija padidėja iki $1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Naudojant cheminio nusodinimo iš tirpalų metodą taip pat atliekamas chalkogenidinių sluoksnių legiravimas galio priemaišomis [45]. Šiuo atveju pradinis reakcijos tirpalas ruošiamas atitinkamais santykiais sumaišius pradinius kadmio sulfato, amonio sulfato, amoniakinio vandens, tiokarbamido

tirpalus. Legiravimui naudotas galio nitrato tirpalas, kurio atitinkamas kiekis lašinamas į pradinį reakcijos tirpalą. Po legiravimo atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, jog proceso metu susidaro kubinę arba heksagoninę kristalinę gardelę turintis kadmio sulfidas. Kadangi rentgenogramoje nėra fiksuojamos charakteringosios Ga, GaS, Ga₂S₃ smailės, daroma prielaida, jog galio priemaišos neturi įtakos kadmio sulfido kristalinei struktūrai.

Tyrimais taip pat nustatyta, jog galio priemaišų koncentracija turi įtakos optinėms sluoksnio savybėms, t. y., priklausomai nuo [Ga]/[Cd] santykio kinta ir sluoksnio draustinės juostos pločio vertė. Didėjant šiam santykiui draustinės juostos energijos vertė didėja. Pavyzdžiui, padidėjus santykiui nuo 0,017 iki 0,060, draustinės juostos vertė padidėja nuo 2.26 eV iki 2.32 eV, šie pokyčiai yra siejami su struktūriniais pakeitimais.

Legiravimas taip pat gali būti atliekamas naudojant elektrocheminio nusodinimo metodą. Tokiu būdu 2017 metais Hoseinas ir kiti [46] indžiu legiravo alavo sulfido dangą. Reakcijos tirpalas buvo sudarytas sumaišius atitinkamus kiekius alavo sulfido, natrio tiosulfato, indžio chlorido tirpalus, rūgštinė terpės pH palaikoma sulfito rūgštimi. Proceso sąlygos: trukmė 30 minučių, temperatūra 60 °C, įtampa 1 V. Šiuo atveju kaip substratas (darbinis elektrodas) naudojamas stiklas, padengtas fluoru legiruotu alavo oksido sluoksniu.



Atlikus rentgeno spindulių difrakcinę analizę nustatyta, jog tokio proceso metu susidaro ortorombinė alavo sulfido danga. Rentgenogramose nefiksuojamos charakteringosios In, In₂O₃, In₂S₃, todėl, kaip ir ankstesniu atveju, daroma prielaida, jog indžio priemaišos neturi žymios įtakos alavo sulfido kristalinei gardelei.

Ištyrus optines legiruotų sluoksnių savybes, nustatyta, jog indžio koncentracijos įtaką draustinės juostos pločiui galima suskirstyti į tris sritis. Pirmojoje srityje didėjant indžio priemaišų koncentracijai draustinės juostos energijos vertė mažėja. Šis mažėjimas gali būti siejamas su kristalinės gardelės iškraipymais, kurie atsiranda dėl skirtingų In⁺³ ir Sn²⁺ joninių spindulių. Antrajame etape didėjant indžio priemaišų koncentracijai draustinės juostos energijos vertė didėja. Šį dėsningumą gali lemti keletas priežasčių:

1. mažas dalelių skersmuo – kuomet dalelių dydis tampa mažesnis nei 100 nanometrų, pasireiškia kvantiniai efektai;
2. skirtingų fazių valentinės ir laidumo juostos hibridizacija;
3. kristalinės gardelės gniuždymas (angl. *compressive strain*) atsirandantis dėl mažesnio indžio joninio spindulio, lyginant su alavo joniniu spinduliu.

Trečiojo etapo metu draustinės juostos energijos vertė vėl sumažėja. Daroma prielaida, jog šis mažėjimas susijęs su metalinio alavo susidarymu.

Tyrinėjant alavo sulfido sluoksnius taip pat pastebėta, jog optines sluoksnio savybes keičia ir vario priemaišos, t. y., dažniausiai jos sukelia draustinės juostos pločio susiaurėjimą. Taip pat nustatyta, jog tokie sluoksniai pasižymi gana didele absorbcijos koeficiento verte (> 10⁴ cm⁻¹), todėl yra potencialiai tinkami saulės elementų absorbcinio sluoksnio gamybai [47].

1.6 Apibendrinimas

Kaip matyti iš literatūros, chalkogenidiniai sluoksniai, tokie kaip kadmio telūridas, plačiai naudojami antros kartos saulės elementų gamyboje. Šie sluoksniai atlieka absorbcinio sluoksnio, generuojančio krūvininkus, funkciją. Šiuo metu didelis dėmesys skiriamas alternatyvių sluoksnių, kuriuose nebūtų toksiškų elementų, sintezei. Potencialiai tokiais sluoksniais galėtų būti alavo selenidų sluoksniai.

Sudarant sluoksnius svarbu atsižvelgti į jų sudarymo metodą. Atsižvelgiant į tai, labai svarbu tobulinti tuos metodus, kurie ne tik leidžia gauti pakankamai geros kokybės sluoksnius, bet ir pasižymi technologiniu paprastumu, t. y., nereikalauja sudėtingos įrangos, aukštos temperatūros, didelio slėgio, inertinės aplinkos ar gilaus vakuumo. Minėti metodai taip pat turi būti ekonomiškai, reikalaujantys mažiausių energijos ir žaliavų sąnaudų, jų naudojimas turi užtikrinti mažiausią atliekų susidarymą. Taip pat svarbu, jog chalkogenidiniai sluoksniai ir jų gamybai naudojamos medžiagos būtų netoksiškos bei neturėtų neigiamo poveikio aplinkai.

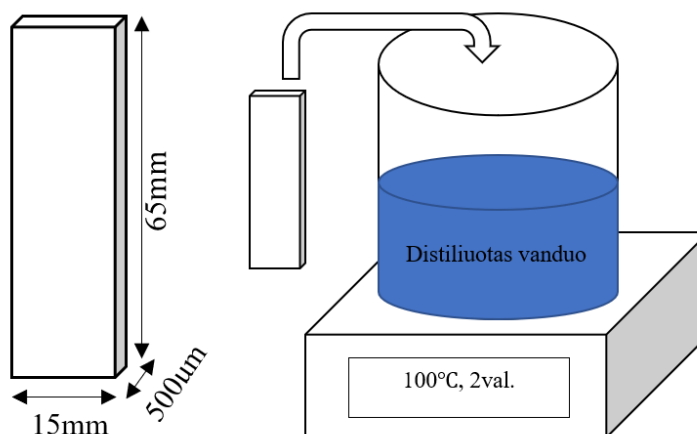
Daugumą aukščiau išvardintų reikalavimų, keliamų chalkogenidinių sluoksnių sudarymo metodams, atitinka cheminio nusodinimo iš tirpalų bei jonų adsorbcijos ir reakcijos ant įvairių substratų metodai, kurie yra aprašyti daugelyje mokslinių straipsnių. Taip pat didelis dėmesys skiriamas pradinių sluoksnių optinių, elektrinių, struktūrinių savybių modifikavimui, kuomet į pradinį sluoksnį įterpiami metalų, pavyzdžiui, galio, indžio, sidabro, vario, jonai. Tokios modifikacijos lemia ir pradinio sluoksnio draustinės juostos energijos vertės pokytį.

Alavo selenidas yra netoksiškas puslaidininkinis junginys, galintis tapti alternatyva kadmio telūridui. Šio darbo metu siekiama ekonomišku adsorbcijos-difuzijos metodu sudaryti alavo selenido sluoksnį hidrofiliinio polimero PA 6 paviršiuje. Taip pat siekiama nustatyti, kokią įtaką šio sluoksnio savybėms turi legiravimas metalų (sidabro, vario, galio, indžio) jonais. Šiuo metu literatūroje neradome duomenų apie metalo jonų įtaką alavo selenidų sluoksniams, kuomet sluoksnių sudarymui ir legiravimui taikomas adsorbcijos-difuzijos metodas.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1 Reagentai ir medžiagos

Baigiamojo projekto metu alavo selenido sluoksniai adsorbciniu-difuziniu būdu buvo sudaryti ant polimerinio pagrindo – poliamido PA 6 plokštelių (Tecamid 6, Vokietija, porų dydis – 1,5 nm), kurių išmatavimai pateikiami 2.1 paveikslėlyje. Pirmiausia PA 6 plokštelės virinamos distiliuotame vandenyje. Virinimo metu pašalinami likę monomerai.



2.1 pav. PA6 plokštelių apdorojimas

Darbe naudotos chemiškai grynos medžiagos, kurių sąrašas pateikiamas 2.1 lentelėje. Įseleninimo procese ir kalio selenotritionato druskos grynumo nustatyme naudota 0,1 mol/l (0,1 N) druskos rūgštis, paruošta skiedžiant fiksantinio tirpalą santykiu 1:100.

2.1 lentelė. Darbo metu naudotos medžiagos

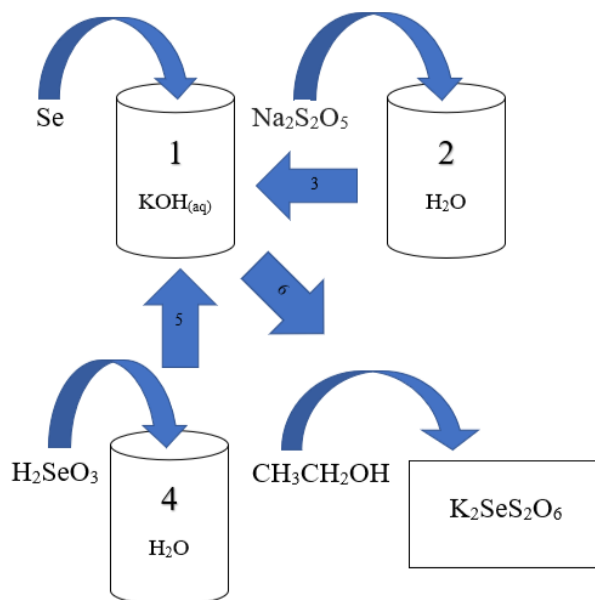
Medžiaga	Molekulinė formulė	Tiekėjas	Grynumas, %
Kalio selenotritionato druska	$K_2SeS_2O_6$	Sintetinta laboratorijoje	99
Alavo (II) chlorido dihidratas	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Sigma Aldrich	> 98
Alavas	Sn	Sigma Aldrich	99,95
Druskos rūgštis	HCl	Eurochemicals	37
Ledinė acto rūgštis	CH_3COOH	Eurochemicals	99,9
Trietanolaminas	$C_6H_{15}NO_3$	Chempur	98
Amoniakas	$NH_3 \cdot H_2O$	Chempur	25
Vario sulfato pentahidratas	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Eurochemicals	99
Hidrochinonas	$C_6H_4(OH)_2$	Sigma Aldrich	$\geq 99,95$
Indžio chloridas	$InCl_3$	Sigma Aldrich	98,00
Galio nitrato hidratas	$Ga(NO_3)_3 \cdot H_2O$	Sigma Aldrich	99,90
Sidabro nitratas	$AgNO_3$	Sigma Aldrich	$\geq 99,00$
Kalio hidroksidas	KOH	Chemapol	85

2.1 lentelės tęsinys. Darbo metu naudotos medžiagos

Medžiaga	Molekulinė formulė	Tiekėjas	Grynumas, %
Vyno rūgštis	C ₄ H ₆ O ₆	Sigma Aldrich	99,5
Hidrazinas	N ₂ H ₄	Sigma Aldrich	98
Amorfinis selenas	Se	Sigma Aldrich	99,99
Selenitinė rūgštis	H ₂ SeO ₃	Sigma Aldrich	98
Natrio metabisulfitas	Na ₂ S ₂ O ₅	Sigma Aldrich	≥ 97
Etanolis	CH ₃ CH ₂ OH	Stumbras	96,3

2.2 Kalio selenotritionato druskos sintezė

Įseleninimui naudota kalio selenotritionato druska sintetinta pagal Rathkės metodiką [37], pagal kurią 8 g amorfinio seleno ištirpinami 10 mol/l kalio šarmo tirpale (20 ml). Į šį tirpalą lėtai supilamas hidrosulfito tirpalas. Pastarasis paruošiamas tirpinant natrio metabisulfitą (67 g) distiliuotame vandenyje. Tirpalas filtruojamas ir atvėšinamas iki ~ 35 °C temperatūros. Tuomet supilamas selenitinės rūgšties (H₂SeO₃) tirpalas, paruoštas 12,896 g rūgšties ištirpinant distiliuotame vandenyje (20 ml). Iš tirpalo palaipsniui išsiskiria kalio selenotritionato kristalai, kurie nufiltruojami ir perplaunami 50 % etanoliumi. Siekiant gauti didesnio grynumo druską, kalio selenotritionatas ištirpinamas ~ 45 °C temperatūros distiliuotame vandenyje. Atliekama filtracija ir gautas filtratas atšaldomas ledo-natrio chlorido mišiniu. Iškrinta adatėlių pavidalo kristalai (žr. 2.2 pav.).



2.2 pav. Principinė kalio selenotritionato druskos sintezės schema

Susintetintos kalio selenotritionato druskos grynumas nustatomas jodometrinio titravimo metodu. Pirmiausia paruošiamas 0,05 N kalio selenotritionato druskos tirpalas. Tam tikslui 25 ml tūrio matavimo kolbutėje 0,1 N druskos rūgšties tirpale ištirpinami 0,0991 g kalio selenotritionato druskos. 20 ml paruošto tirpalo titruojama standartiniu 0,05 N jodo tirpalu. Titravimo metu vyksta reakcija:



Atlikus titravimą (indikatorius krakmolos) kalio selenotritionato grynumas apskaičiuojamas pagal formules:

$$N_{K_2SeS_2O_6} \cdot V_{K_2SeS_2O_6} = N_{I_2} \cdot V_{I_2} \quad (2.1)$$

$$\frac{N_p}{N_t} \cdot 100 \% . \quad (2.2)$$

2.3 Alavo (II) pirmtako tirpalo paruošimas

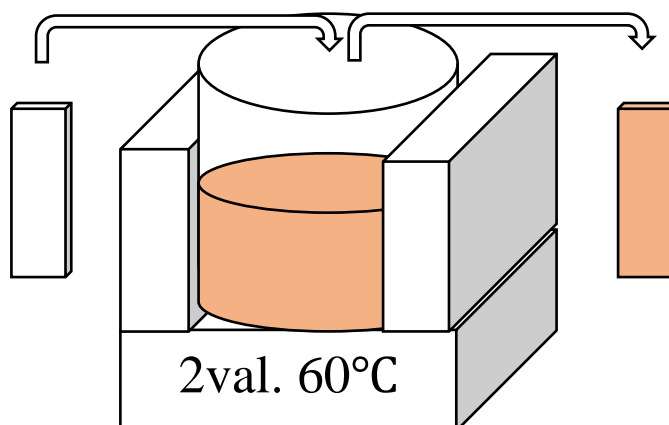
Pirmiausia, ištirpinant alavo (II) chlorido dihidrato druską ledinėje acto rūgštyje, paruošiamas 0,3 mol/l alavo (II) chlorido dihidrato tirpalas (tirpinimo metu palaikoma 95 °C temperatūra bei pastovus maišymas). Į šį tirpalą, siekiant išvengti alavo (II) druskos hidrolizės, įpilamas nedidelis kiekis druskos rūgšties. Skiedžiant distiliuotu vandeniu gaunamas 0,1 mol/l alavo (II) chlorido dihidrato tirpalas (pH = 0,25).

Atskirai paruošiamas trietanolamino (TEA) tirpalas. Tam tikslui, TEA skiedžiamas distiliuotu vandeniu masės santykiu 1:1. Alavo (II) chlorido dihidrato tirpalas (0,1 mol/l) sumaišomas su praskiestu TEA tirpalu tūrio santykiu 1:3.

2.4 Alavo selenidų sluoksnių sudarymas

2.4.1 Poliamido 6 plokštelių įseleninimas

Kalio selenotritionato druskos tirpalas paruošiamas šią druską ištirpinus 0,1 mol/l druskos rūgšties tirpale. Vykdamt įseleninimą išvirintos PA 6 plokštelės dviem valandom merkiamos į 0,1 mol/l koncentracijos, 60 °C temperatūros kalio selenotritionato druskos tirpalą, kurio pH 2,15 (žr. 2.3 pav.).



2.3 pav. PA6 plokštelių įseleninimas

Po to įselenintos plokštelės plaunamos distiliuotu vandeniu, 24 valandas džiovinamos kambario temperatūroje ir laikomos eksikatoriuje virš kalcio chlorido granulių. Proceso metu tirpalo temperatūra palaikoma termostatu Julabo 5 (Vokietija), kurio pagrindiniai parametrai yra: darbinė temperatūra nuo 20 °C iki 100 °C, palaikomos temperatūros tikslumas ± 0,03 °C.

2.4.2 Alavo selenidų sluoksnių sudarymas

Alavo selenidų sluoksniai PA 6 paviršiuje sudaromi merkiant įselenintas plokšteles į alavo pirmtako tirpalus. Sluoksnių sudarymo metu, siekiant nustatyti optimalias sąlygas, keičiama pirmtako tirpalo temperatūra, pH vertė, proceso trukmė bei ciklų skaičius (žr. 2.2 lentelę). Pirmtako tirpalo pH vertė koreguojama druskos rūgštimi arba amoniakiniu vandeniu.

2.2 lentelė. Įselenintų PA 6 plokštelių apdorojimo alavo pirmtako tirpalais sąlygos

Nr.	Temperatūra, °C	pH vertė	Proceso trukmė, val.	Ciklų skaičius
1	20	5,04	24	1
2		10,40		
3		11,05		
4	30	10,40	2	2
5	40			
6	40			

Po to plokštelės plaunamos distiliuotu vandeniu, džiovinamos kambario temperatūroje ir laikomos eksikatoriuje virš kalcio chlorido granulių.

2.5 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas metalų priedais

2.5.1 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas sidabru

Atliekant sluoksnių legiravimą sidabro jonais, alavo selenidu padengtos PA 6 plokštelės merkiamos į legiravimo tirpalus, paruoštus ištirpinant atitinkamą kiekį sidabro nitrato druskos distiliuotame vandenyje. Siekiant nustatyti optimalias proceso sąlygas buvo keičiama tirpalo koncentracija, temperatūra ir proceso trukmė (žr. 2.3 lentelę).

2.3 lentelė. SnSe sluoksniu padengtų PA 6 plokštelių veikimo sidabro legiravimo tirpalais sąlygos

Nr.	AgNO ₃ tirpalo koncentracija, mol/l	Temperatūra, °C	Proceso trukmė, min
7	0,1	40	10
8		80	15
9			10
10			3
11	0,4	40	10
12		80	

Po legiravimo plokštelės plaunamos distiliuotu vandeniu, džiovinamos kambario temperatūroje ir laikomos eksikatoriuje virš kalcio chlorido granulių.

2.5.2 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas variu

Vario legiravimo tirpalas ruošiamas ištirpinant vario sulfato pentahidrato druską distiliuotame vandenyje ir į gautą tirpalą suberiant atitinkamą kiekį hidrochinono miltelių. Vario sulfato

pentahidratas, distiliuotas vanduo ir hidrochinonas atitinkamai sumaišomi masės santykiu 10:100:1. Plokštelių legiravimo sąlygos pateikiamos 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. SnSe sluoksniu padengtų PA 6 plokštelių veikimo vario legiravimo tirpalais sąlygos

Nr.	CuSO ₄ · 5H ₂ O tirpalo koncentracija, %	Temperatūra, °C	Proceso trukmė, min
13	9	80	5
14			10
15			15

Alavo selenidu padengtos PA 6 plokštelės veikiamos vario legiravimo tirpalais, plaunamos distiliuotu vandeniu, džiovinamos kambario temperatūroje ir laikomos eksikatoriuje virš kalcio chlorido granulių.

2.5.3 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas indžiu

Pirmiausia paruošiami 0,2 mol/l indžio chlorido, 1 mol/l vyno rūgšties ir 10 % hidrazino tirpalai distiliuotame vandenyje. Šie tirpalai bei distiliuotas vanduo sumaišomi tūriniu santykiu 4:1:4:31. Plokštelių legiravimo sąlygos pateikiamos 2.5 lentelėje.

2.5 lentelė. SnSe sluoksniu padengtų PA 6 plokštelių veikimo indžio legiravimo tirpalais sąlygos

Nr.	InCl ₃ tirpalo koncentracija, mol/l	Temperatūra, °C	Proceso trukmė, min
16	0,02	80	30
17			45
18			60

Atliekant legiravimą alavo selenidu padengtos PA 6 plokštelės merkiamos į indžio legiravimo tirpalus ir pasibaigus procesui plaunamos distiliuotu vandeniu, džiovinamos kambario temperatūroje bei laikomos eksikatoriuje virš kalcio chlorido granulių.

2.5.4 Alavo selenidų sluoksnių legiravimas galiu

SnSe sluoksnių legiravimui galiu buvo naudojamas $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l galio (III) nitrato hidrato tirpalas, kurio pH vertė buvo koreguojama kalio hidroksidu iki 13,4. Plokštelių legiravimo sąlygos pateikiamos 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. SnSe sluoksniu padengtų PA 6 plokštelių veikimo galio legiravimo tirpalais sąlygos

Nr.	Ga(NO ₃) ₃ · H ₂ O tirpalo koncentracija, mol/l	Temperatūra, °C	Proceso trukmė, min
19	0,005	80	45
20			60

Atliekant legiravimą alavo selenidu padengtos PA 6 plokštelės merkiamos į galio legiravimo tirpalus ir pasibaigus procesui plaunamos distiliuotu vandeniu, džiovinamos kambario temperatūroje bei laikomos eksikatoriuje virš kalcio chlorido granulių.

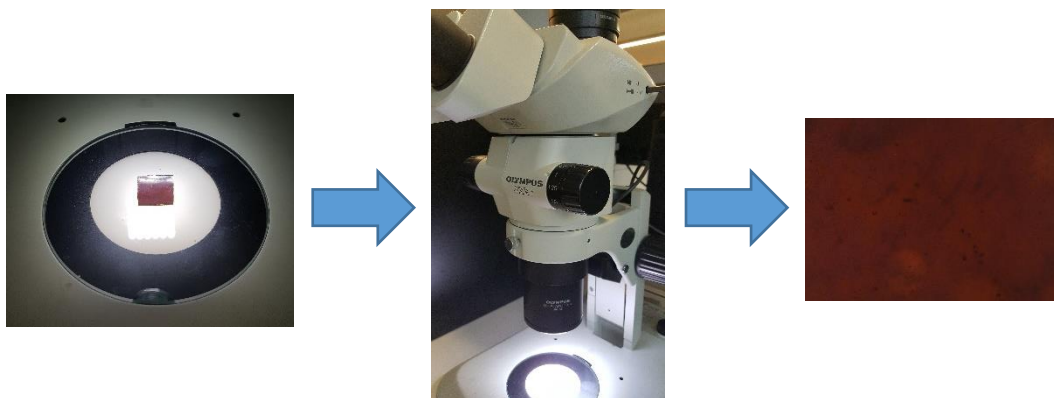
2.6 Sluoksnių iškaitinimas inertinėje atmosferoje

PA 6 paviršiuje po išseleninimo susidarę sluoksniai (PA 6/Se), SnSe sluoksniai (Nr. 5) bei SnSe sluoksniai legiruoti sidabro (Nr. 8, Nr. 10, Nr. 11, Nr. 12), vario (Nr. 15), indžio (Nr. 18) ir galio (Nr. 20) jonais 24 valandas kaitinami azoto atmosferoje, 100 °C temperatūroje.

2.7 Tiriamoji dalis

2.7.1 Spalvos pokyčio stebėjimas stereoskopiniu mikroskopu

PA 6 plokštelių pasidengimui ir spalviniams pokyčiams stebėti naudotos mikrografijos nuotraukos, gautos optiniu stereo mikroskopu OLYMPUS SZX7 (DF PLATO 1X_(-4) objektyvas, Japonija) (žr. 2.4 pav.)



2.4 pav. Spalvos pokyčio stebėjimas stereo mikroskopu

Optiniu mikroskopu gauti duomenys apdorojami kompiuterine programa Q Capture Pro. Stereo mikroskopo didinimas siekia nuo 0,8×4 iki 5,6×4. Šiuo atveju naudojamas 3,2×4 didinimas.

2.7.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

PA 6 paviršiuje susidariusių sluoksnių struktūra tiriama rentgeno spindulių difrakcine analize (RSDA). Tam tikslui naudotas rentgeno difraktometras Advance D8 (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija) (žr. 2.5 pav.), kurio parametrai yra: darbinė įtampa vamzdelyje – 40 kV, srovė – 40 mA, naudojama spinduliuotė – CuK α , filtras – Ni, monochromatorius – kampinis, matavimo kampų diapazonas: $-110^\circ < 2\theta \leq 168^\circ$, mažiausias matavimo žingsnis 0,0001 $^\circ$).



2.5 pav. RSD analizės principinė schema

Difrakcijos modeliai fiksuojami Brago-Brentano geometrijoje, naudojant greito skaičiavimo Bruker LynxEye detektorių. Siekiant slopinti $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotę, rentgeno spinduliai filtruojami 0,02 mm nikelio filtru ir skenuojami diapazone $2\theta = 3\text{--}70^\circ$. Skenavimo greitis $6^\circ/\text{min}$, skenavimo tipas teta/teta. Duomenis apdorojami naudojant DIFFRAC.SUITE bei Search Match programinę įrangą.

Rentgenogramos užrašomos nekaintintoms ir azoto atmosferoje iškaitintoms PA 6 plokštelėms. Kaitinimo metu siekiama gauti taisyklingesnės vidinės struktūros medžiagas, kurių rentgenogramose būtų matomos aiškios charakteringosios smailės, t. y., siekiama gauti kristalinės struktūros medžiagas.

2.7.3 Elektroninės dispersinės spektroskopijos ir skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė

PA 6 paviršiuje sudarytų sluoksnių morfologija tirta skenuojančia elektronine mikroskopija (SEM) su instrumentine Raith GmbH e-Line sistema (Kinija, aukštos rezoliucijos elektronų srauto litografija, įtampa siekia nuo 2 kV iki 10 kV). Tyrimo metu bandiniai papildomai plonu, elektrai laidžiu sluoksniu nėra dengiami.

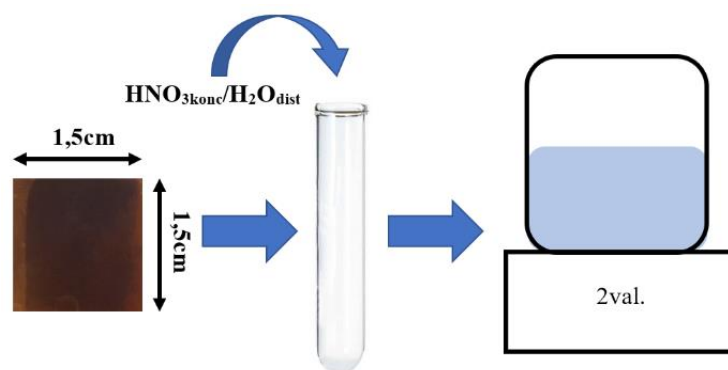
Siekiant nustatyti susidarančių sluoksnių elementinę sudėtį $\sim 1\ \mu\text{m}$ gylyje ir $\sim 0,5\ \mu\text{m}$ plotyje [48], atliekama elektroninės dispersinės spektroskopijos (EDS) analizė. Šia analize gali būti identifikuojami elementai, kurių atomis skaičius ≥ 5 , tai reiškia, kad šia analize negalima identifikuoti vandenilio, helio, ličio ir berilio. Duomenų gavimui naudojama QUANTAX EDS sistema, kurioje taikomas X-Flash 3001 rentgeno spindulių energijos dispersijos detektorius, bei rezultatų analizės programa ESPRIT. Nustatant tiriamuosius elementus pasirinktas diapazonas nuo 0 keV iki 10 keV/12 keV. Šio diapazono užtenka elektronų šuolių metu emituojamai energijai fiksuoti. Atliekant kiekybinę analizę, duomenys pateikiami atominiais procentais, kurie apskaičiuojami pagal formulę:

$$\frac{X}{Y} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

kur X – identifikuojamo elemento atomų skaičius, Y – bendras visų elementų atomų skaičius. Dydis X gaunamas svorio procentus padalinus iš atitinkamo elemento atominės masės.

2.7.4 Atominės absorbcinės spektroskopijos analizė

Elementų kiekiai ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) sluoksniuose nustatyti atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS) analize. Tam tikslui $3\ \text{cm}^2$ ploto PA 6 plokštelės, su paviršiuje susidariusiais sluoksniais, ištirpinamos distiliuoto vandens ir azoto rūgšties mišinyje (tūrio santykis 1:1) ir dvi valandas virinamos, siekiant pilnai suardyti polimerą (žr. 2.6 pav.). Priešingu atveju, skiedžiant tirpalus, juose išsiskiria baltos polimero nuosėdos, apsunkinančios analizę.



2.6 pav. Bandinių AAS analizei paruošimas

Po virinimo tirpalas atvėsina iki kambario temperatūros ir iki reikiamo tūrio praskiedžiamas 5 % azoto rūgštimi. Praskiedimas įvertinamas tolimesniuose elemento koncentracijos skaičiavimuose.

AAS analizės metu taip pat naudojami standartų tirpalai, kuriais remiantis sudaromos tiriamųjų elementų kalibracinės kreivės, rodančios absorbcijos priklausomybę nuo tam tikro elemento koncentracijos (žr. 2.7 lentelę). Paruošiami visų sluoksniuose nustatomų elementų standartiniai tirpalai.

2.7 lentelė. Kalibracinių kreivių sudarymui naudoti tirpalai

Elementas	Koncentracija, µg/ml				
Sn	200	100	50	20	10
Se	20	10	5	2	0,5
Ag	100	1	0,5	0,2	-
Cu	2	1	0,5	0,1	-
In	15	10	5	2	-
Ga	80	40	20	10	-

Alavo tirpalas paruošiamas 0,5000 g elementinio alavo ištirpinant koncentruotoje druskos rūgštyje (50 ml). Gautas tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu 500 ml tūrio matavimo kolboje. Mažesnės koncentracijos tirpalai paruošiami skiedžiant didesnės koncentracijos tirpalus 10 % druskos rūgšties tirpalu.

Seleno tirpalas paruošiamas ištirpinant 0,5000 g elementinio seleno koncentruotoje azoto rūgštyje. Atliekamas išgarinimas iki sausumo, įpilami 1 ml distiliuoto vandens ir išgarinimas pakartojamas dar du kartus. Praskiedinimui iki 500 ml naudojama 10 % druskos rūgštis.

Sidabro tirpalas paruošiamas ištirpinant 0,7873 g AgNO₃ druskos 0,1 % HNO₃ (tirpinimas vykdomas 500 ml tūrio matavimo kolboje). Mažesnės koncentracijos tirpalai paruošiami skiedžiant pradinį tirpalą distiliuotu vandeniu.

Vario tirpalas paruošiamas ištirpinant 0,5000 g elementinio vario koncentruotoje azoto rūgštyje. Praskiedimui iki 500 ml naudojama 1 % azoto rūgštis.

Indžio tirpalas paruošiamas ištirpinant 0,9637 g InCl₃ druskos 0,1 % azoto rūgštyje (tirpinimas vykdomas 500 ml tūrio matavimo kolboje).

Galio tirpalas paruošiamas ištirpinant 1,9629 g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ druskos 0,1 % azoto rūgštyje (tirpinimas vykdomas 500 ml tūrio matavimo kolboje).

Tiriamųjų elementų koncentracijai nustatyti naudojamas spektrofotometras Shimadzu AA-7000 (žr. 2.7 pav.). Bangos ilgiai ir difrakciniai plyšiai atitinkamai yra 286,3 nm ir 0,7 nm alavui, 196,0 nm ir 1,3 nm selenui, 328,1 nm ir 0,7 nm sidabruvi, 324,8 nm ir 0,7 nm variui, 287,4 nm ir 0,7 nm galiui bei 303,9 nm ir 0,7 nm indžiui. Naudojamos dujinio išlydžio lempos, oro–acetileno mišinio oksiduojanti liepsna.

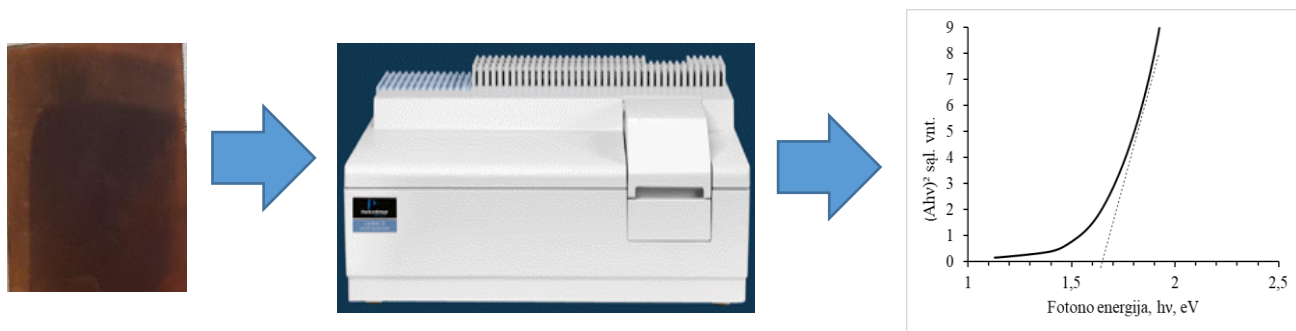


2.7 pav. Spektrofotometras AAS analizei

Metodo jautrumas nustatant esant 1 % absorbcijai yra: Sn – 2,4 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Se – 0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Ag – 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Cu – 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Ga – 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$, In – 2,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

2.7.5 Optinių savybių analizė UV/VIS spektroskopija

PA 6 paviršiuje sudarytų sluoksnių optinės savybės tirtos UV/VIS spektroskopine analize, naudojant spektrofotometrą Lambda 35 UV/VIS (PerkinElmer) (žr. 2.8 pav.).



2.8 pav. Spektrofotometras naudojamas optinių savybių nustatymui

Draustinės juostos energijos vertė (plotis) apskaičiuojama naudojant 2.3 formulę:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2.4)$$

kur α – absorbcijos koeficientas;

$h\nu$ – fotono energija;

B – konstanta, susijusi su absorbcija.

Absorbcijos koeficientas \propto apskaičiuojamas pagal 2.4 formulę:

$$\alpha = \frac{\ln 10 \cdot A}{d} \quad (2.5)$$

kur A -absorbcijos vertė;
d – sluoksnio storis.

Kadangi tiksli sluoksnių storių vertė nebuvo išmatuota, skaičiavimuose (2.4 formulėje), α vertę atitinka absorbcijos vertė. Laipsnis n priklauso nuo elektronų perėjimo rūšies. Vykstant tiesioginiams leidžiamiesiems perėjimams $n = 2$, vykstant netiesioginiams leidžiamiesiems perėjimams $n = 0,5$.

2.7.6 Kita naudota aparatūra

Analitės svarstyklės KERN ABS/ABJ-BA-defsi-0413 (Vokietija) (žr. 2.9 pav.). Jų svėrimo intervalas – nuo 10 mg iki 120 g, darbinė temperatūra – nuo 5 °C iki 40 °C.

Vanduo distiliuotas GFL 2008 (Vokietija) distiliatoriumi, kurio rezervuaro talpa 16 l, distiliavimo greitis – 8 l/h.

Termostatas Julabo 5 (Vokietija), kurio palaikomos temperatūros intervalas yra nuo 20 °C iki 100 °C, tikslumas – $\pm 0,03$ °C.

Kaitinimo plytelė IKA C-MAG HS 4 (Vokietija). Minimali šios kaitinimo plytelės pasiekiamą temperatūra – 50 °C, maksimali – 500 °C, maksimalus maišymo apsisukimų skaičius 1500 aps/min.



2.9 pav. Kita naudota aparatūra

Tirpalų pH vertės matuotos pH-metru Knick 766 (Vokietija), kurio pH matavimo ribos yra nuo - 2 iki + 16, tikslumas – $< 0,01$. Šis pH-metras taip pat parodo tiriamųjų tirpalų temperatūrą, kuri gali siekti nuo - 50 °C iki 150 °C, matavimo tikslumas – 0,3 °C. pH-metre naudotas Knick SE100N stiklo elektrodas (Vokietija), pripildytas 3 mol/l kalio chlorido elektrolito.

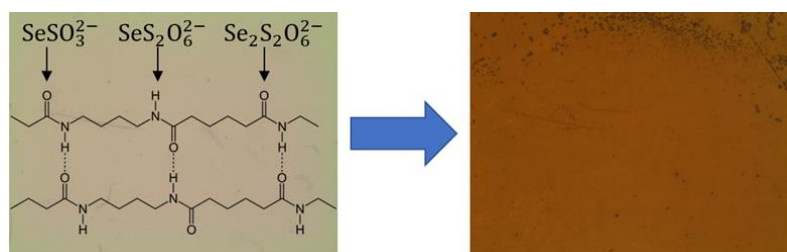
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Chalkogenidinių sluoksnių sudarymas poliamido 6 paviršiuje

Baigiamojo projekto metu legiruoti metalų chalkogenidų sluoksniai buvo sudaromi adsorbciniu-difuziniu metodu, kurį sudarė trys etapai. Pirmajame etape vyko PA 6 plokštelių išseleninimas. Kaip minėta 2.4.1 skyrelyje šio proceso metu PA 6 plokštelės apdorojamos rūgštiniu kalio selenotritionato tirpalu. Rūgščioje terpėje selenotritionato anijonas polimero išseleninimo metu stabilus išlieka iki 30 minučių. Vėliau dalinai hidrolizuojasi, susidarant seleno sulfitui, kuris toliau reaguoja su hidrolizės metu nesuskilusiu selenotritionatu susidarant diselenotetrationatui. Pastarasis vėl skyla į pirminius jonus [38].

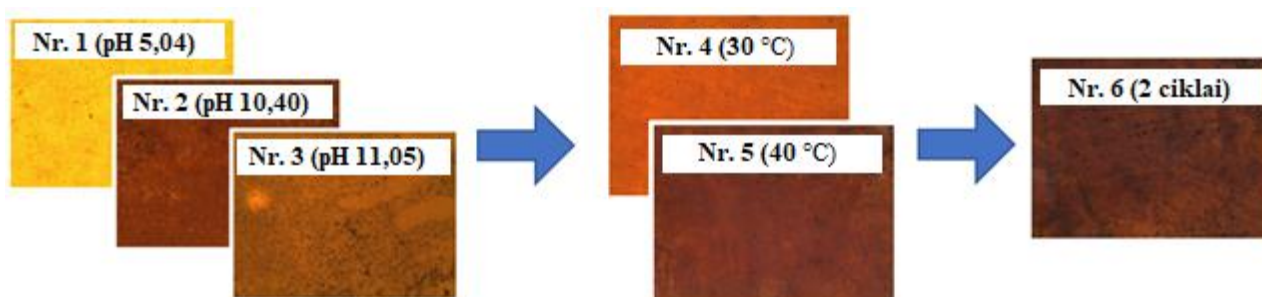


Įseleninimo procese selenotritionato ir jo hidrolizės metu susidarę jonai adsorbuojasi polimero paviršiuje ir difunduoja į PA 6 matricą. Vykstant šiam procesui, PA 6 plokštelių spalva pakinta iš baltos į rudai rausvą. Spalvos pokytis fiksuojamas optiniu stereo mikroskopu.



3.1 pav. PA 6 plokštelių spalvos pokytis po išseleninimo

Antrajame etape PA 6 plokštelės merkiamos į tirpalus, turinčius alavo (II) jonų, t. y., merkiamos į alavo (II) pirmtako tirpalus. Alavo (II) jonams difunduojant į polimerą ir reaguojant su divalentę seleną turinčiais anijonais, plokštelių spalva kinta nuo rudai rausvos (gautos pirmajame etape) iki įvairaus intensyvumo rudos spalvos (žr. 3.2 pav.).



3.2 pav. Įselenintų plokštelių spalvos pokytis po veikimo alavo pirmtakų tirpalais

Pirmiausia buvo tirta alavo (II) pirmtakų tirpalų pH vertės įtaka sluoksnių spalvos intensyvumui, kadangi daryta prielaida, jog tamsesnio sluoksnio susidarymą lemia didesnė SnSe koncentracija. Kaip matyti iš mikrografijų, tamsiausias sluoksnis susidarė esant pH vertei 10,40, todėl kituose tyrimuose naudoti šios pH vertės alavo (II) pirmtako tirpalai.

Tolimesniame etape buvo siekiama nustatyti optimalią proceso trukmę ir temperatūrą. Kadangi tarp plokštelių Nr. 2 ir Nr. 5 nebuvo matyti ryškaus skirtumo, sluoksnių sudarymui pasirinkta 40 °C temperatūra, o proceso trukmė sumažinta iki 2 valandų. Taip pat buvo išbandytas ciklinis padengimas, kuomet įseleninta PA 6 plokštelė pakartotinai apdorojama alavo (II) pirmtako tirpalu. Kadangi ir šiuo atveju nebuvo pastebėta didesnių spalvinių skirtumų tarp plokštelių Nr. 5 ir Nr. 6, SnSe sluoksnių legiravimui pasirinkti sluoksniai, sudaryti pagal plokštelės Nr. 5 sąlygas.

Ezenva ir kiti [49] cheminio nusodinimo iš tirpalų metodu sudarė polikristalinius alavo selenidų (SnSe) sluoksnius stiklinio substrato paviršiuje. Gautiems sluoksniams buvo būdinga ruda spalva, kurios intensyvumas priklausė nuo kompleksinio agento, tai yra, etilendiaminotetraacto rūgšties, kiekio. Didesnis kompleksinio agento kiekis, iki tam tikros ribos, lėmė tamsesnės spalvos sluoksnių susidarymą. Vėliau stebimas priešingas dėsningumas, kuomet didėjant kompleksinio agento kiekiui, susidarančio sluoksnių spalvos intensyvumas mažėja. Baigiamojo projekto metu kompleksodario TEA koncentraciją parinkome pagal sluoksnių spalvos intensyvumą. Pasirinktas kompleksodario kiekis (žr. 2.3 skyrelį) leido gauti alavo selenidų sluoksnius (žr. 3.3 pav. Nr. 5), savo spalva artimus Ezenvos aprašytiems polikristaliniams alavo selenidų (SnSe) sluoksniams (žr. 3.3 pav. Nr. 21).

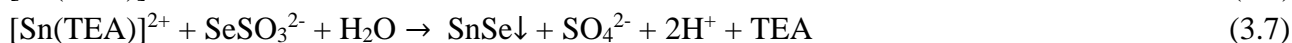
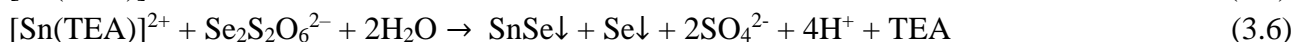
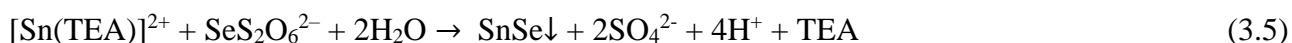


3.3 pav. Baigiamojo projekto metu sudaryto sluoksnių (Nr.5) spalvos palyginimas su literatūroje aprašytais SnSe sluoksniams (Nr. 21)

Iš mokslinių straipsnių yra žinoma [50], jog kompleksinis agentas (TEA), kontroliuodamas reakcijos greitį ir alavo (II) jonų koncentraciją pirmtako tirpale, leidžia gauti plonus ir tolygius SnSe sluoksnius PA 6 paviršiuje. Šiuo atveju laipsniškas alavo (II) jonų atpalaidavimas vyksta pagal 3.4 reakcijos lygtį:



Tirpale atpalaiduoti alavo (II) jonai reaguoja su PA 6 matricoje esančiais $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, SeSO_3^{2-} , $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ jonais:

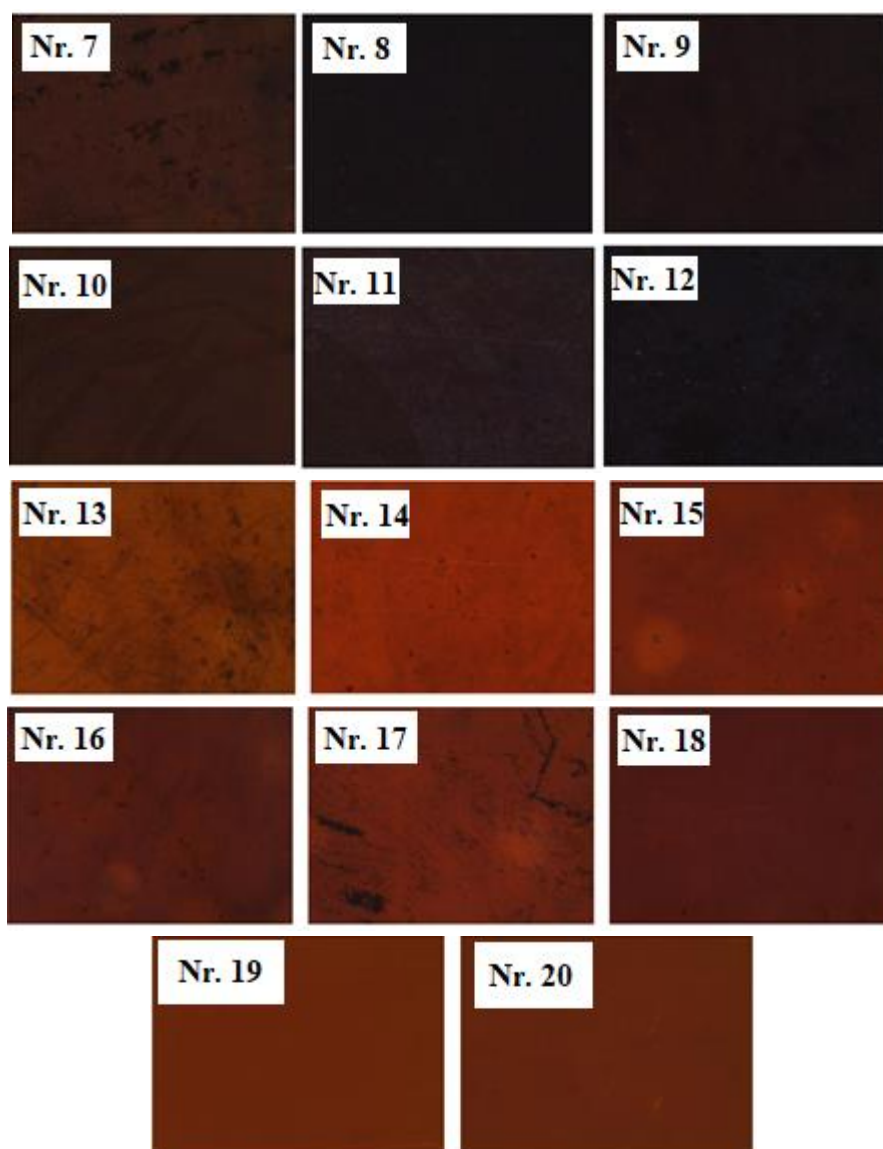


Trečiajame etape PA 6 plokštelės su alavo selenido sluoksniu buvo apdorotos legiravimo tirpalais, turinčiais sidabro, vario (II/I), galio ir indžio jonų. Šio proceso metu, vykstant pakaitų reakcijai tarp sluoksnyje esančių katijonų ir legiravimo tirpaluose esančių metalų katijonų, metalų jonai įterpiami į SnSe sluoksnį. Kad vyktų minėta „katijonas-katijonas“ reakcija, sluoksnių sudarančio chalkogenido tirpumo sandaugos vertė turi būti didesnė už legiravimo metu susidarančio chalkogenido tirpumo sandaugos vertę. Mūsų darbui svarbios metalų selenidų tirpumo sandaugos vertės yra šios: $\text{SnSe} - 3,98 \cdot 10^{-39}$, $\text{Ag}_2\text{Se} - 3,1 \cdot 10^{-65}$, $\text{CuSe} - 1,4 \cdot 10^{-36}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - 1,1 \cdot 10^{-51}$, $\text{In}_2\text{Se}_3 - 5,6 \cdot 10^{-92}$ [51, 52, 53]. Ga_2Se_3 tirpumo sandaugos vertės literatūros šaltiniuose rasti nepavyko, bet, remiantis tuo, kad

Ga yra IIIA grupės elementas kaip ir In, daroma prielaida, kad Ga₂Se₃ tirpumo sandaugos vertė yra mažesnė už SnSe vertę ir katijonų mainai tarp sluoksnio ir galio druskos legiravimo tirpalo vyksta. Kaip matyti iš pateiktų tirpumo sandaugos verčių, visų selenidų, išskyrus CuSe, vertės yra ženkliai mažesnės už SnSe tirpumo sandaugos vertę, todėl sluoksnių legiravimo metu vyksta šios reakcijos:



Vykstant pakaitų reakcijoms, stebimas spalvos pokytis (žr. 3.4 pav.). Po legiravimo sidabro jonais, plokštelių spalva pakinta į tamsiai rudą (Nr. 7, Nr. 10) arba juodą (Nr. 8, Nr. 9, Nr. 11, Nr. 12). Legiruojant vario (Nr. 13, Nr. 14, Nr. 15), indžio (Nr. 16, Nr. 17, Nr. 18) ir galio (Nr. 19, Nr. 20) jonais gaunami tamsesnės rudos spalvos sluoksniai nei prieš tai.



3.4 pav. Alavo selenidų sluoksnių spalvinis pokytis po veikimo sidabro (Nr. 7–Nr. 12), vario (Nr. 13–Nr. 15), indžio (Nr. 16–Nr. 18), galio (Nr. 19, Nr. 20) legiravimo tirpalais

Kaip matyti iš mikrografijų, ilgesnė proceso trukmė ar aukštesnė temperatūra lėmė intensyvesnę spalvos pokytį. To priežastimi gali būti didesnis į SnSe sluoksnį difundavusių pridėtinių jonų kiekis, kadangi aukštesnėje temperatūroje polimeras labiau išbrinksta ir jonams lengviau į jį išiskverbti. Be to, didėjant temperatūrai galimai didėja ir šių jonų judrumas, bei greitėja reakcijos tarp SnSe sluoksnio ir jį legiruojančių jonų.

3.2 Kiekybinė chalkogenidinio sluoksnio analizė visame bandinio gylyje

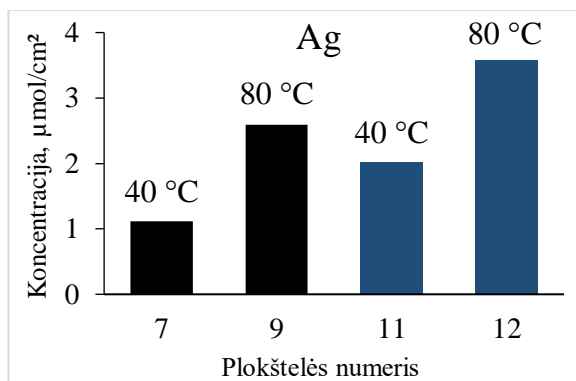
Tiksli kiekybinė viso polimero paviršiuje susidariusių sluoksnių elementinė sudėtis tirta AAS metodu. Šios analizės metu nustatytas visas alavo, seleno ir legiruojančių elementų kiekis, esantis PA 6 paviršiuje susidariusiuose sluoksniuose. Gauti rezultatai pateikiami mikromoliais 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Kiekybinė sluoksnių, sudarytų PA 6 plokštelių paviršiuje, sudėtis

Nr.	Elemento koncentracija, $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$					
	Sn	Se	Ag	Cu	In	Ga
5	$0,459 \pm 0,037$	$2,569 \pm 0,086$	-	-	-	-
7			1,117	-	-	-
8			2,825	-	-	-
9			2,587	-	-	-
10			1,273	-	-	-
11			2,021	-	-	-
12			3,583	-	-	-
13			-	0,363	-	-
14			-	0,640	-	-
15			-	1,143	-	-
16			-	-	0,047	-
17			-	-	0,051	-
18			-	-	0,899	-
19			-	-	-	0,159
20			-	-	-	0,294

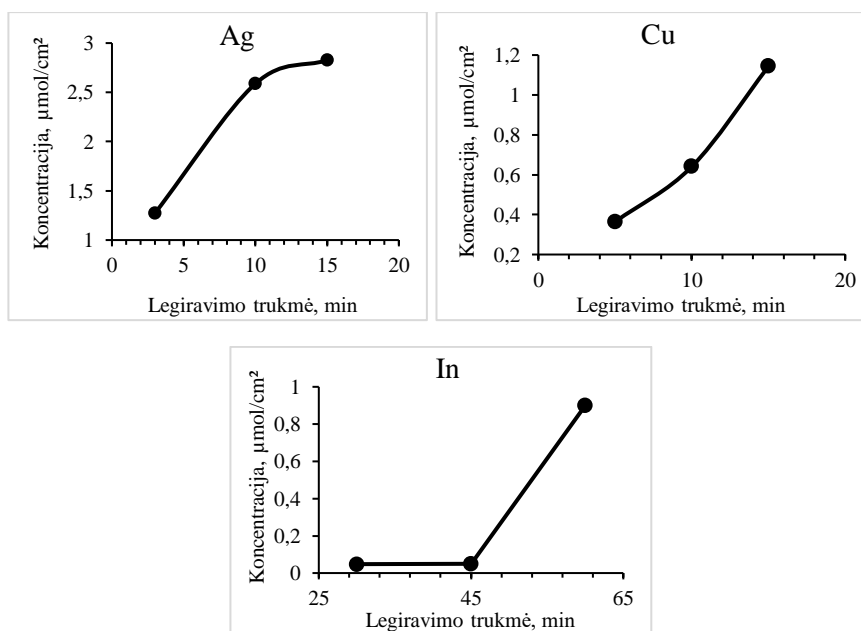
Kaip matyti iš 3.2 lentelės, seleno kiekis tirtose plokštelėse buvo ~ 5,5 karto didesnis nei alavo kiekis. Tokį kiekių skirtumą galėjo lemti tai, jog divalentį seleną turintys jonai ($\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, SeSO_3^{2-}) difundavo į gilesnius PA 6 sluoksnius nei alavo (II) jonai. Skirtingų pridėtinių jonų koncentracija susidariusiuose sluoksniuose nėra vienoda ir didėja šiuo eiliškumu: galis, indis, varis, sidabras. Sidabras ir varis yra pereinamieji metalai, kurių koncentracijos skirtumą susidarančiuose sluoksniuose galimai lemia skirtingos tirpumo sandaugos vertės. Kadangi Ag_2Se tirpumo sandaugos vertė yra mažesnė už Cu_2Se tirpumo sandaugos vertę, tai sidabro priedo koncentracija yra didesnė už vario priedo koncentraciją. Galio ir indžio koncentracija susidarančiuose sluoksniuose buvo mažesnė nei vario ir sidabro jonų. Galimai šie elementai sunkiau difundavo į pradinius SnSe sluoksnius.

Legiruoiant alavo selenidų sluoksnius sidabro jonų tirpalu, pasitvirtino prielaida, jog intensyvesnę sluoksnio spalvą lemia didesnis legiruojančio elemento kiekis tame sluoksnyje (žr. 3.4 pav. Nr. 7 ir Nr. 12). Toliau tirta legiravimo sąlygų įtaka šių priedų koncentracijai susidariusiuose sluoksniuose.



3.5 pav. Legiravimo tirpalo temperatūros ir koncentracijos įtaka sidabro priedo koncentracijai plokštelėse. AgNO₃ tirpalas: juoda spalva - 0,1 mol/l, mėlyna spalva - 0,4 mol/l.

Nustatyta, jog 10 minučių sidabro legiravimo tirpalu veiktose plokštelėse, sidabro kiekis priklauso nuo legiravimo tirpalo temperatūros ir koncentracijos (žr. 3.5 pav.). Didėjant sidabro druskos tirpalo koncentracijai, didėja sidabro koncentracija tiriamojoje plokštelėje, analogiškas dėsningumas stebimas ir didėjant legiravimo tirpalo temperatūrai, t. y., sidabro koncentracija plokštelėse didėja.



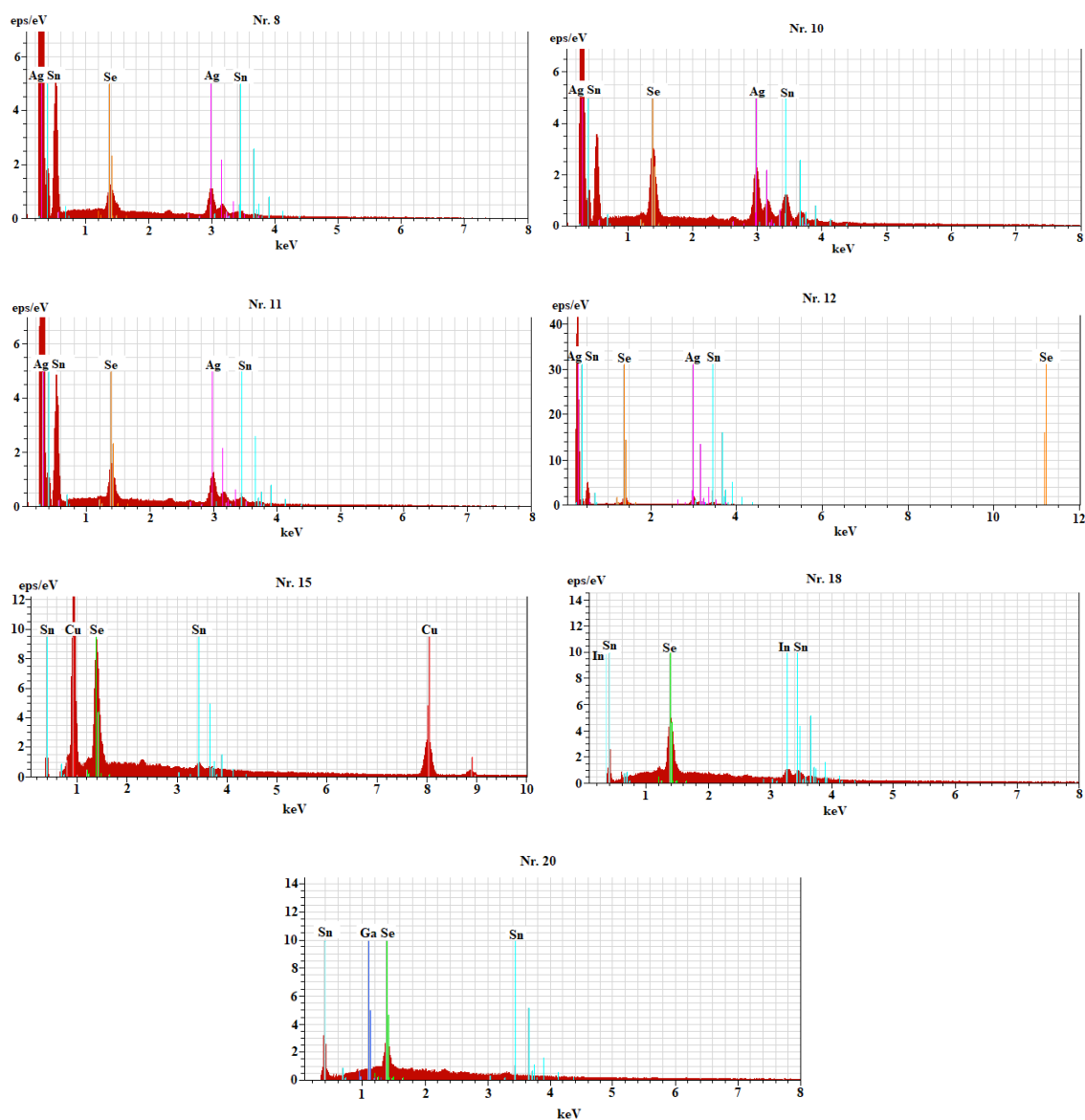
3.6 pav. Legiravimo trukmės įtaka legiruojančių elementų koncentracijai

Taip pat nustatyta, jog ilgėjant legiravimo proceso trukmei, didėja ir legiruojančių priedų koncentracija plokštelėse (žr. 3.6 pav.). Sidabro ir indžio priedų koncentracijų kitimo grafikuose galima išskirti dvi sritis – staigaus didėjimo ir nežymaus didėjimo. Sidabro atveju didžiausias koncentracijos pokytis fiksuojamas legiravimo proceso trukmės intervale nuo 3 minutės iki 10 minutės, vėliau koncentracijos didėjimas yra nežymus. Indžio atveju, priešingai, legiravimo pradžioje koncentracija kinta nežymiai, vėliau (ties 45 minute) fiksuojamas staigus koncentracijos šuolis. Tuo tarpu, vario priedų koncentracija tirtose plokštelėse visame laiko intervale (nuo 5 minutės iki 10 minutės) didėjo tolygiai. Galio priemaišų koncentracija, ilgėjant legiravimo trukmei, taip pat didėjo.

Didžiausia sidabro koncentracija nustatyta plokštelėje Nr. 12, kuri buvo legiruota maksimaliose sąlygose, t. y., pasirinkta didžiausia legiravimo tirpalo koncentracija (0,4 mol/l), aukščiausia temperatūra (80 °C) bei ilgiausia legiravimo trukmė (15 min). Taip pat didžiausios SnSe sluoksnį legiruojančių priedų (vario, indžio, galio) koncentracijos nustatytos tose plokštelėse, kurios ilgiausiai veiktos šių elementų pirmtakų tirpalais, atitinkamai: vario – 15 min, indžio – 60 min, galio – 60 min.

3.3 Kokybinė ir kiekybinė analizė chalkogenidinio sluoksnio paviršiuje

Ant PA 6 plokštelių sudarytų sluoksnių paviršiaus kokybinė ir kiekybinė sudėtis (~ 1 μm gylyje ir ~ 0,5 μm plote) tirta EDS metodu. Alavo ir seleno kiekis atominiais procentais buvo nustatytas plokštelėje Nr. 5, nes šios plokštelės sluoksniai buvo veikiami legiravimo tirpalais. Taip pat tirtos plokštelės Nr. 8, Nr. 12, Nr. 15, Nr. 18, Nr. 20, kadangi pagal AAS duomenis šių plokštelių sluoksniuose buvo fiksuota didžiausia pridėtinių elementų koncentracija. Palyginimui pasirinktos plokštelės Nr. 10 ir Nr. 11, kadangi šiose plokštelėse AAS metodu nustatyta mažesnė sidabro priedų koncentracija.



3.7 pav. EDS analizės grafikai

Plokštelės Nr. 5 grafike fiksuojamos alavo (~ 0,480 keV (M) ir 3,443 keV (L_{α})) ir seleno (1,380 keV (L_{α})) charakteringosios smailės (žr. 3.7 pav.). Gauti duomenys patvirtino, jog PA 6 paviršiuje, po dviejų pirmųjų proceso etapų, susidariusių sluoksnių sudėtyje, ~ 1 μm gylyje ir ~0,5 μm plote, yra alavo ir seleno. Legiruotų plokštelių grafikuose (Nr. 15, Nr. 18, Nr. 20) be alavo ir seleno smailių taip pat fiksuojamos sidabro (2, 984 keV (L_{α})), vario (0,930 keV (K_{α}) ir 8,040 keV (L_{α})), indžio (0,368 keV (L_{α}) ir 3,284 keV (M)) bei galio (1,098 keV (L_{α})) charakteringosios smailės, patvirtinančios, kad trečiojo etapo metu iš legiravimo tirpalų į PA 6 paviršiuje susidariusį sluoksnį difunduoja atitinkamo metalo jonai ir šiuos jonus taip pat galima fiksuoti tiriamojoje srityje.

3.2 lentelė. Sluoksnių sudarytų PA 6 plokštelių paviršiuje sudėtis atominiais %

Nr.	Koncentracija, atominiais %			Atominių % santykis
	Sn	Se	Ag	Sn:Se:Ag
5	43,01	56,99	-	1:1:0
8	16,47	32,95	50,58	1:2:3
10	26,61	30,92	42,47	1:1:2
11	10,95	39,84	49,21	1:4:5
12	16,28	32,47	51,25	1:2:3
	Sn	Se	Cu	Sn:Se:Cu
15	5,17	38,30	56,53	1:7:11
	Sn	Se	In	Sn:Se:In
18	15,00	50,00	35,00	1:3:2
	Sn	Se	Ga	Sn:Se:Ga
20	36,36	45,46	18,18	2:3:1

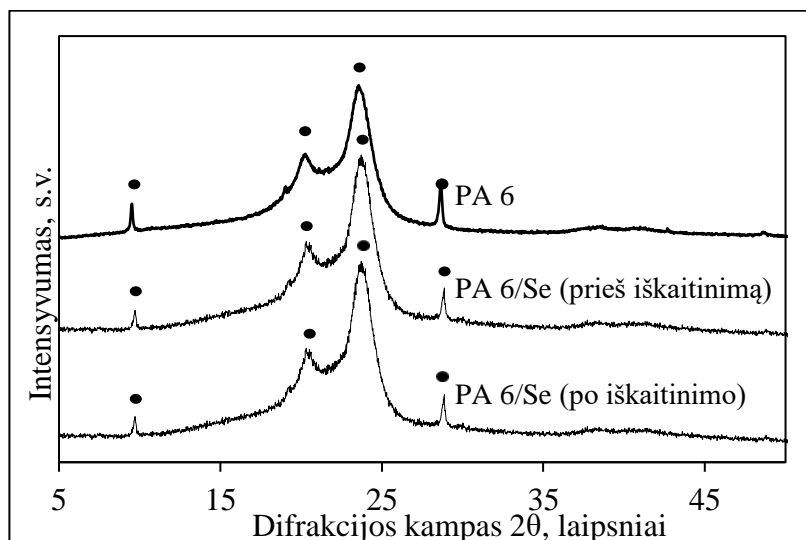
Iš EDS kiekybinės analizės rezultatų (žr. 3.2 lentelę) matyti, jog PA 6 paviršiuje alavo ir seleno atominių % santykis yra ~ 1:1. Toks santykis parodo, jog tirtoje srityje, alavo (II) jonams reaguojant su divalentį seleną turinčiais $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, SeSO_3^{2-} jonais, susidaro alavo selenidas (SnSe). Tam tikra dalis $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, SeSO_3^{2-} jonų lieka nesureagavusi, kadangi tirtoje srityje seleno 13,98 atominiais % yra daugiau nei alavo. Tai galėjo įvykti dėl to, jog divalentį seleną turintys jonai difundavo į gilesnius PA 6 sluoksnius nei alavo (II) jonai.

Legiruotų plokštelių kiekybinės EDS analizės rezultatai parodė, jog pridėtinių elementų koncentracija atominiais % kinta šia tvarka: galis, indis, sidabras, varis. Lyginant šiuos rezultatus su AAS analizės rezultatais, kuriuose priedų koncentracija kito šia tvarka: galis, indis, varis, sidabras, galima daryti prielaidą, jog sluoksniai legiruoti sidabro priedais yra storesni nei 1 μm , todėl dalis sidabro priedų nėra fiksuojami EDS analizės metu. Taip pat, tarpusavyje lyginant sidabro legiravimo tirpalais veiktas plokšteles, matyti, kad legiravimo sąlygos turi įtakos priedų koncentracijai susidarantiame sluoksnyje. Ši įtaka yra analogiška 3.2 skyrelyje aprašytiems dėsniumams.

3.4 Alavo selenidų sluoksnių ir šių sluoksnių legiruotų metalų priedais struktūrinė analizė

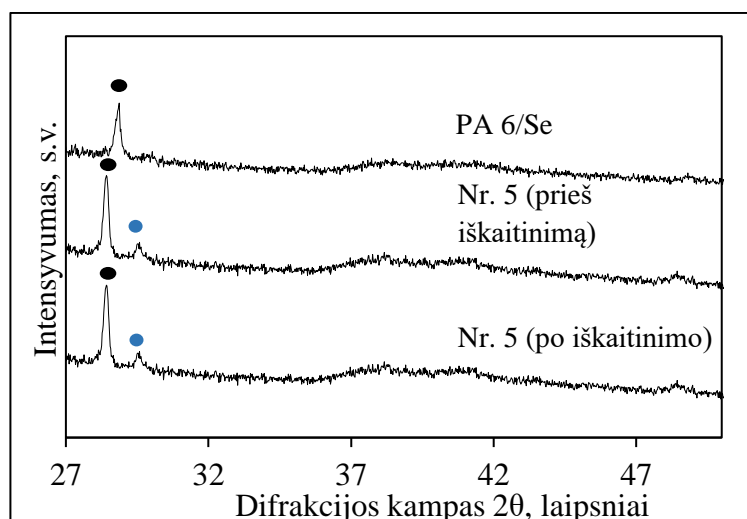
Remiantis anksčiau atliktais tyrimais [54] nustatyta, kad polimero PA 6, kuris baigiamojo projekto metu naudotas kaip metalų selenidų sluoksnių substratas, refleksiniai maksimumai rentgeno spindulių

difraktogramose fiksuojami 2θ intervale nuo 18° iki 28° . Dėl labai didelio intensyvumo (žr. 3.8 pav.) PA 6 smailės gali persidengti su metalų selenidų sluoksnių smailėmis arba visiškai jas užgožti, todėl minėtas intervalas tolimesniame rezultatų aptarime nėra vertinamas.



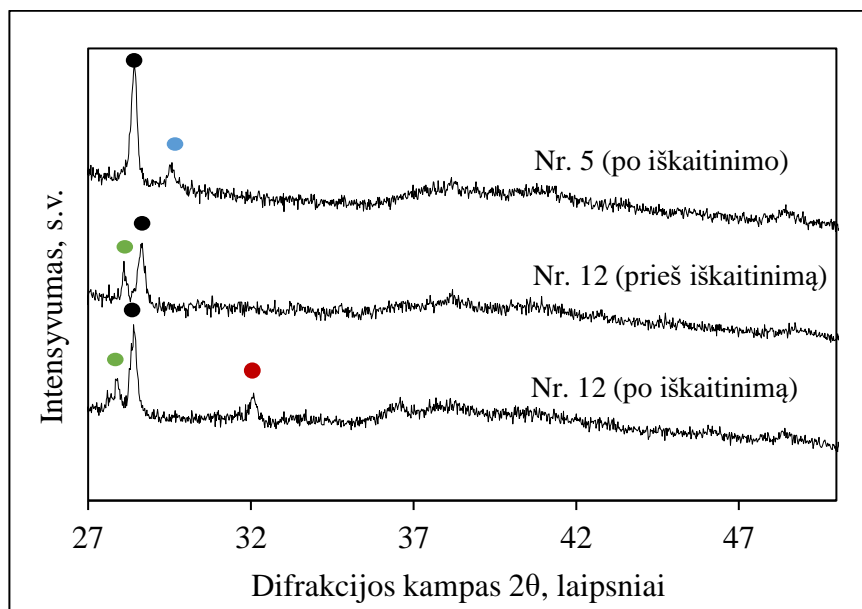
3.8 pav. PA 6 plokštelių rentgenogramos prieš ir po išseleninimo
Identifikuotos smailės (●) priskiriamos polimerui PA 6

Paveikslėlyje 3.8 pateikiamos PA 6 plokštelės rentgenogramos prieš (PA 6) ir po (PA 6/Se) išseleninimo. Siekiant gauti tvarkingesnę seleninimo metu susidariusio sluoksnio struktūrą, išseleninta plokštelė 24 valandas kaitinama 100°C temperatūroje, azoto atmosferoje. Visose rentgenogramose buvo fiksuotos charakteringosios PA 6 smailės (●). Išselenintų plokštelių rentgenogramose nebuvo fiksuotos naujos charakteringosios smailės, todėl galima daryti išvadą, jog seleninimo metu susidarė amorfiniai junginiai, dėl kurių plokštelės spalva pasikeitė iš baltos į rudai rausvą. Atliktas kaitinimas azoto atmosferoje taip pat neturėjo pastebimos įtakos susidariusių sluoksnių struktūrai, t. y., junginiai išliko amorfinės būsenos. Tai, jog seleninimo metu PA 6 sluoksnis padengiamas seleno junginiais parodo ne tik pakitusi plokštelių spalva, bet ir PA 6 charakteringųjų smailių (ties $2\theta = 9,48^\circ$; $28,68^\circ$) intensyvumo sumažėjimas.



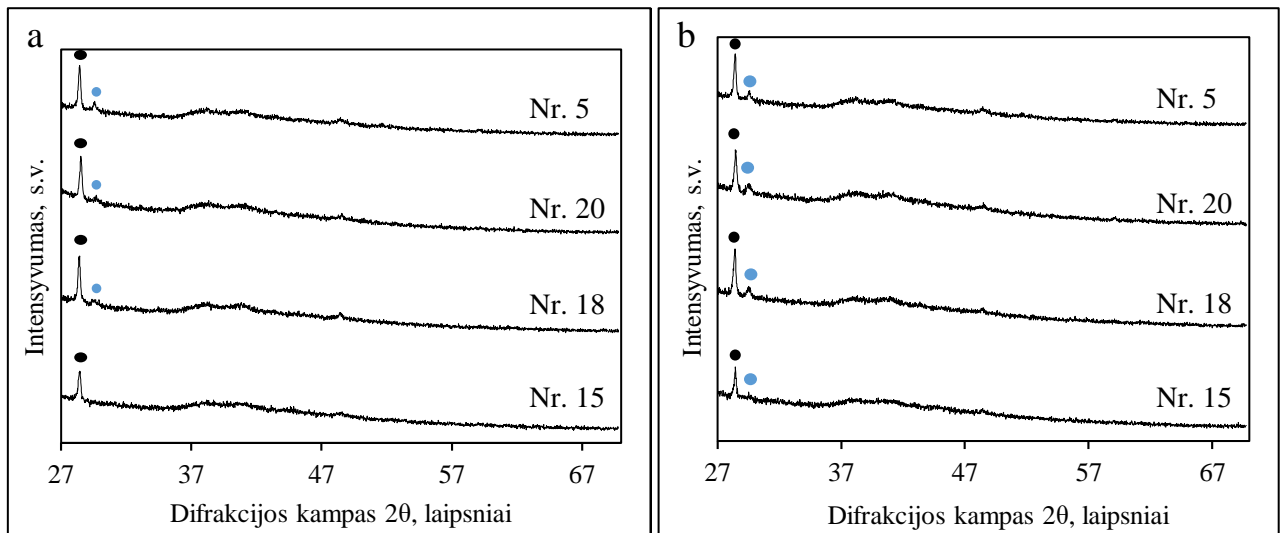
3.9 pav. Alavo (II) tirpalais veiktų plokštelių rentgenogramos
Identifikuotos smailės (●) – PA 6 ir (●) – SnSe (48 – 1224) ortorombinis alavo selenidas

Atlikus antrą proceso etapą, t. y., įmerkus įselenintą PA 6 plokštelę į alavo (II) pirmtako tirpalą buvo gauta rentgenograma, kurioje matoma viena nauja smailė (●) (ties $2\theta = 29,57^\circ$, $d = 3,301 \text{ \AA}$) (žr. 3.9 pav.). Šią smailę pagal JCPDS (angl. *Joint Committee on Powder diffraction standards*) duomenis galima priskirti ortorombiniam SnSe (48 – 1224). Pagal JCPDS duomenis šios smailės tarpplotūminis atstumas lygus $3,367 \text{ \AA}$. Iškaitinus plokštelę Nr. 5 struktūriniai pokyčiai rentgenogramoje nebuvo fiksuojami. Įvertinus gautus rezultatus galima daryti prielaidą, jog antrojo etapo metu plokštelėje esantys seleno jonai reaguoja su alavo (II) jonais susidarant alavo selenido sluoksniui.



3.10 pav. Sidabro legiravimo tirpalu veiktų plokštelių rentgenogramos
Identifikuotos smailės (●) – PA 6, (●) – ortorombinis SnSe (48 – 1224), (●) – kubinis Ag_8SnSe_6 (19-1133), (●) – elementinis Sn

Atlikus legiravimą sidabro jonais, nekaitintos plokštelės Nr. 12 rentgenogramoje matoma viena nauja smailė (●) (ties $2\theta = 28,10^\circ$, $d = 3,171 \text{ \AA}$), kuri pagal JCPDS duomenis gali būti priskiriama kubiniam Ag_8SnSe_6 (19-1133) (žr. 3.10 pav.). Pagal JCPDS duomenis šios smailės tarpplotūminis atstumas lygus $3,030 \text{ \AA}$. Iškaitintos plokštelės rentgenogramoje atsiranda dar viena papildoma smailė (●) ties $32,08^\circ$ ($d = 2,78 \text{ \AA}$). Pagal literatūros duomenis [55], ši smailė gali būti priskiriama elementiniam alavui (JCPDS 01-065-0296). Taip pat pastebėta, jog sidabro legiravimo tirpalais veiktų plokštelių rentgenogramose išnyksta smailė (●), priskiriama ortorombiniam alavo selenidui. Pagal pateiktus pastebėjus daroma išvada, jog legiravimo metu sidabro priedai įsiterpia į pradinio sluoksnio (alavo selenido) kristalinę gardelę susidarant $\text{Ag}_x\text{Sn}_y\text{Se}_z$ tipo junginiams.



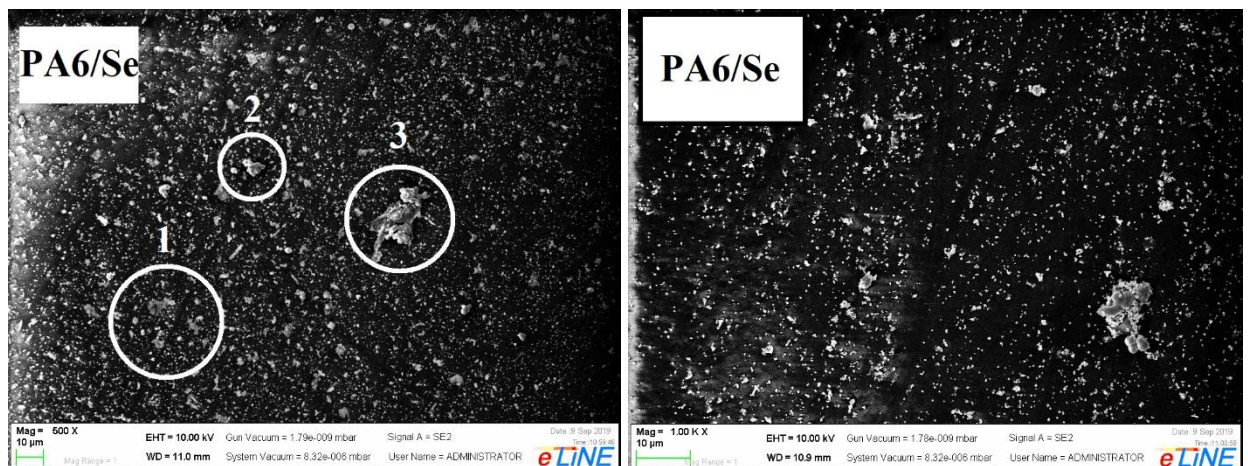
3.11 pav. Vario (Nr. 15), indžio (Nr. 18), galio (Nr. 20) tirpalais veiktų plokštelių rentgenogramos (a – prieš iškaitinimą; b – po iškaitinimo)

Identifikuotos smailės (●) – PA 6 ir (●) – ortorombinis SnSe (48 – 1224)

Plokštelėms, legiruotoms vario, indžio bei galio priedais, taip pat atlikta RSD analizė (žr. 3.11 pav. a). Šių plokštelių rentgenogramose nebuvo fiksuojamos naujos charakteringosios smailės, tačiau pastebimas alavo selenido smailės (●) (ties $2\theta = 29,57^\circ$) intensyvumo sumažėjimas. Tokį pokytį gali lemti pažeista alavo selenido kristalinė struktūra vario, galio ir indžio jonams difunduojant į polimero paviršiuje susidariusį sluoksnį. Variu legiruotos plokštelės rentgenogramoje ši smailė visiškai išnyksta. Iškaitinus legiruotas plokšteles azoto atmosferoje (žr. 3.11 pav. b), naujos smailės rentgenogramoje taip pat nėra fiksuojamos, tačiau šiuo atveju vėl matoma alavo selenido smailė (●), kurios intensyvumas yra artimas smailėi, esančiai nelegiruotos plokštelės rentgenogramoje.

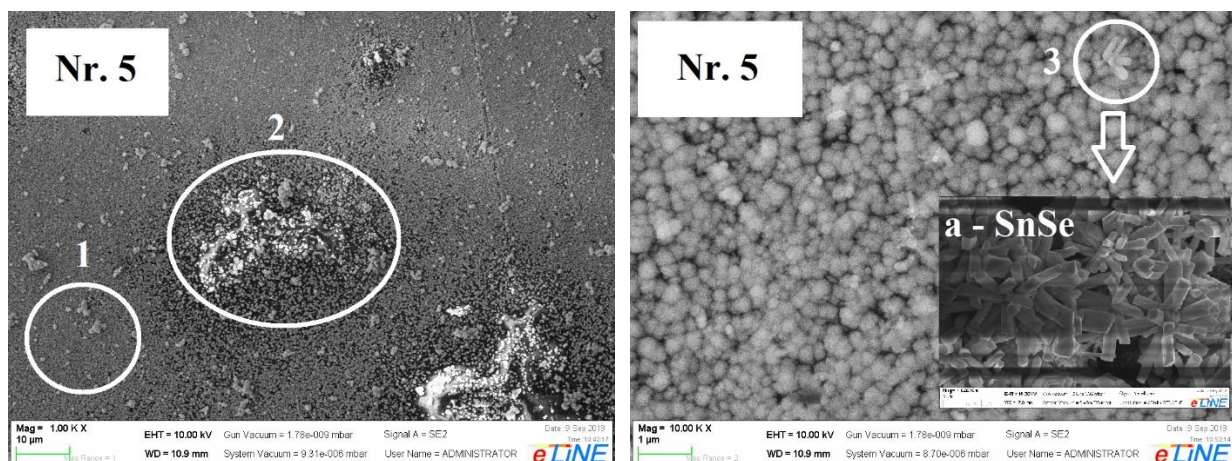
3.5 Alavo selenidų sluoksnių ir šių sluoksnių legiruotų metalų priedais morfologijos tyrimas

PA 6 paviršiuje susidariusių sluoksnių paviršiaus morfologija buvo tirta SEM metodu. Sluoksniai buvo tirti po kiekvieno proceso etapo, t. y., po išseleninimo, SnSe sluoksnių susidarymo ir jų legiravimo.



3.12 pav. Išselenintos plokštelės (PA 6/Se) SEM nuotraukos

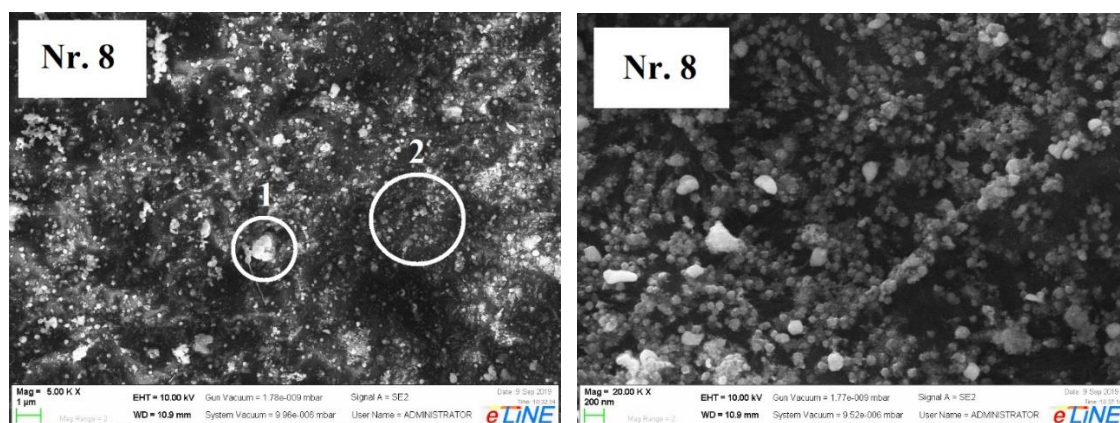
Įselenintos plokštelės paviršiuje galima išskirti tris pagrindines sritis (žr. 3.12 pav.). Pirmoji sritis (1) žymi apytiksliai 1,5–2,5 mikrometrų dydžio netaisyklingos formos daleles, kurios padengia didžiąją dalį polimero paviršiaus. Antrojoje srityje išskiriamos didesnės apytiksliai 8–10 mikrometrų dalelės. Trečioji sritis žymi dalelių sankaupas, kurių matmenys siekia nuo 15 iki 20 mikrometrų, tačiau tokių dalelių sankaupų kiekis polimero paviršiuje yra nedidelis.



3.13 pav. SnSe sluoksnio (Nr. 5) SEM nuotrauka

Apdoravimo alavo pirmtako tirpalu temperatūra – 40 °C, trukmė – 2 val., pH – 10,40

Įselenintos ir alavo (II) jonų pirmtako tirpalu paveiktos plokštelės (Nr. 5) paviršiuje išskiriamos dvi pagrindinės zonos (žr. 3.13 pav.). Pirmoji zona, užimanti didžiausią paviršiaus plotą, yra sudaryta iš apytiksliai 200 nanometrų sferinių dalelių. Antroji zona žymi paviršiaus nelygumus, susidarančius dėl dalelių sankaupų tam tikrose paviršiaus vietose. Numeriu trys pažymėtos taisyklinga forma išsiskiriančios struktūros (kristalai). Remiantis ankstesniuose darbuose [56] gautais rezultatais (a – SnSe) galima daryti prielaidą, jog šie dariniai yra besiformuojantys ortorombinio alavo selenido kristalai, tačiau jų kiekis, lyginant su sferinėmis 200 nanometrinėmis dalelėmis, yra nedidelis. Taip pat matyti, jog paveikus įselenintas PA 6 plokšteles alavo (II) pirmtakų tirpalais, paviršiuje susidaręs sluoksnis buvo žymiai tolygesnis nei prieš šį etapą. Toliau tiriami legiruoti sluoksniai.



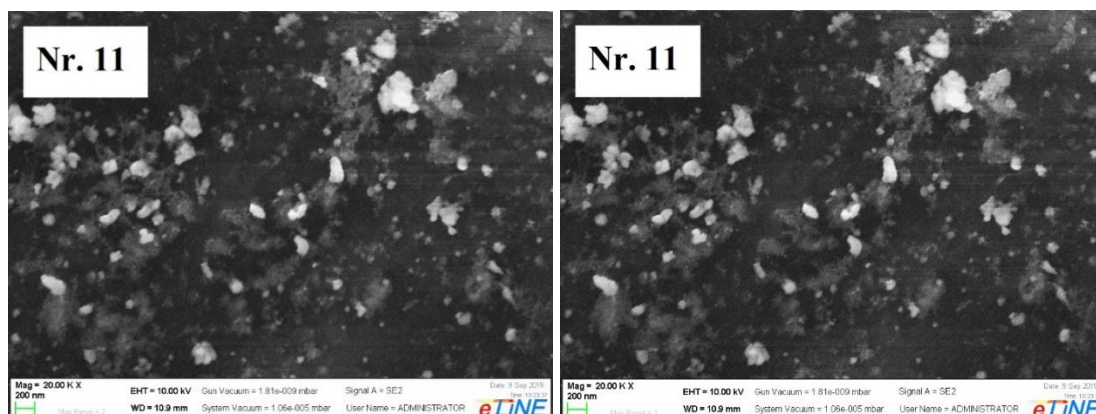
3.14 pav. Sidabro legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 8) SEM nuotraukos
Apdoravimo sidabro druskos tirpalu (0,1 mol/l) trukmė – 15 min, temperatūra – 80 °C

Plokštelės Nr. 8 paviršiuje susidariusių dalelių dydis siekė nuo 100 nanometrų (1) iki 1 mikrometro (2) (žr. 3.14 pav.). Didžioji dalis susidariusių dalelių buvo nano eilės dydžio, šios dalelės išsidėsto ypač mažais atstumais viena kitos atžvilgiu, taip pat pastebimas paviršiaus nelygumas.



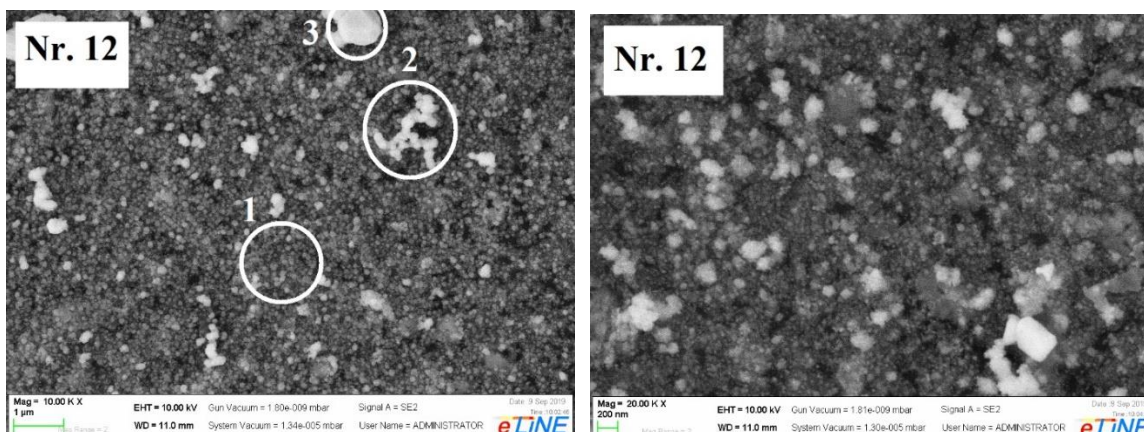
3.15 pav. Sidabro legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 10) SEM nuotraukos Apdorojimo sidabro druskos tirpalu (0,1 mol/l) trukmė – 3 min, temperatūra – 80 °C

Plokštelėje Nr. 10 atskirų zonų neišskiriama, kadangi visas paviršius buvo tolygiai padengtas apytiksliai 300 nanometrų dydžio sferinėmis dalelėmis (žr. 3.15 pav.). Dauguma šių dalelių jungėsi į didesnius aglomeratus. Paviršiuje matomos tik nano eilės dydžio nepadengtos vietos.



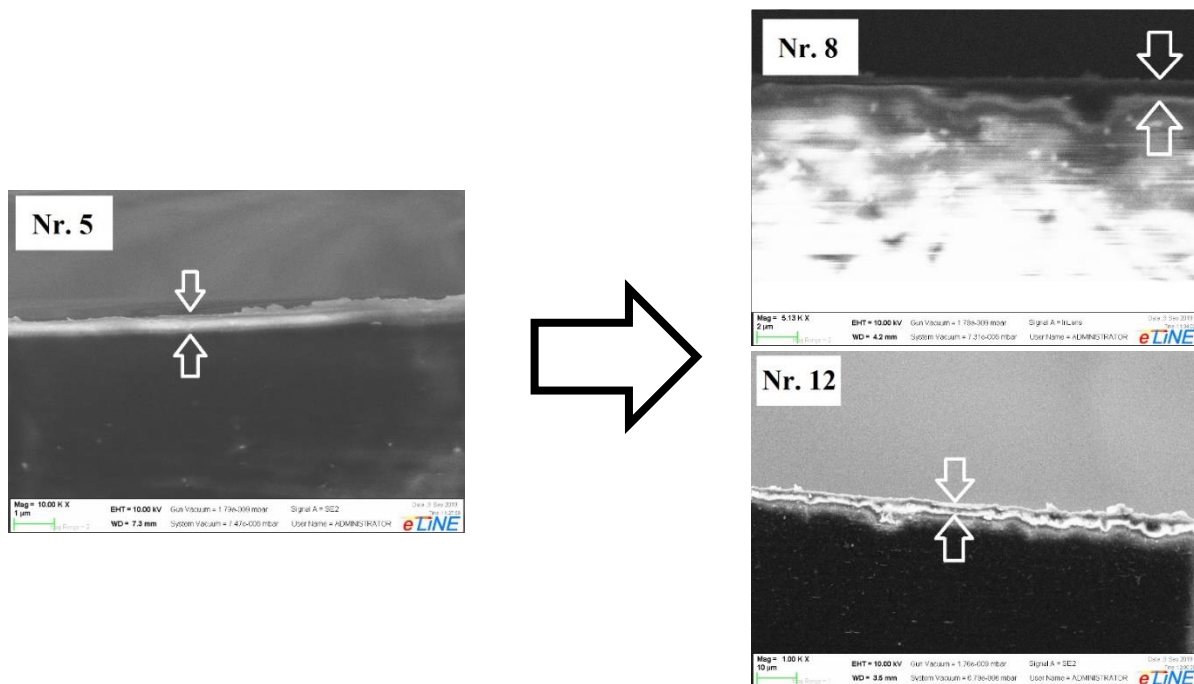
3.16 pav. Sidabro legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 11) SEM nuotraukos Apdorojimo sidabro druskos tirpalu (0,4 mol/l) trukmė – 10 min, temperatūra – 40 °C

Plokštelės Nr. 11 paviršiaus mikrostruktūra yra artima plokštelės Nr. 8 mikrostruktūrai, tai yra, daugelis dalelių yra nano eilės dydžio (~ 200 nm) ir pasižymi netaisyklinga forma (žr. 3.16 pav.).



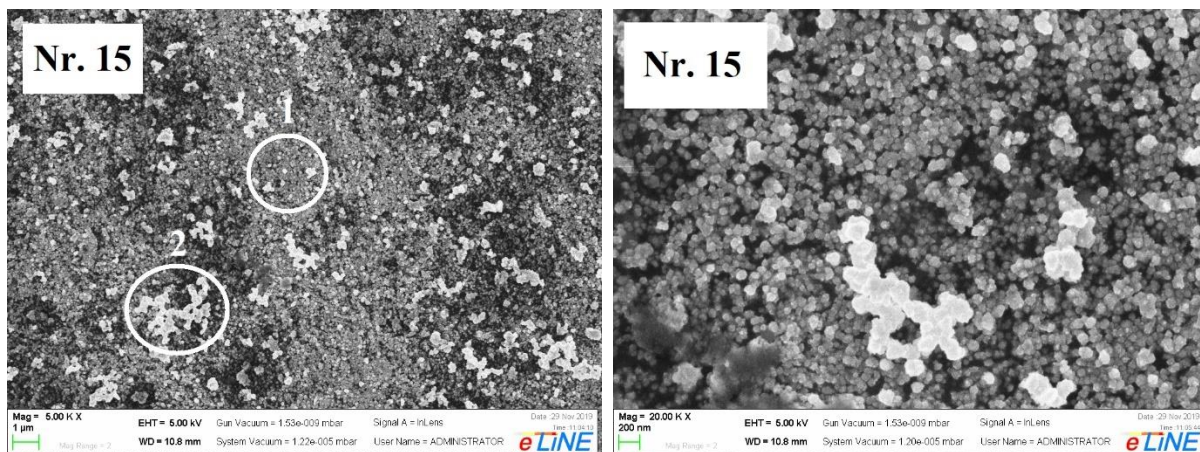
3.17 pav. Sidabro legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 12) SEM nuotraukos Apdorojimo sidabro druskos tirpalu (0,4 mol/l) trukmė – 10 min, temperatūra – 80 °C

Plokštelės Nr. 12 paviršiuje išskiriamos trys zonos (žr. 3.17 pav.). Pirmoje zonoje fiksuojamos pavienės, apytiksliai 100–200 nanometrų dydžio sferinės dalelės, kurios jungiasi tarpusavyje sudarydamos didesnius aglomeratus. Taip pat fiksuojami didesni apytiksliai 1 mikrometro dariniai, tačiau bendras jų kiekis visame polimero paviršiuje yra ypač mažas. Susidaręs sluoksnis yra tolygus, taip pat nefiksuojamos nepasidengusios sritys.



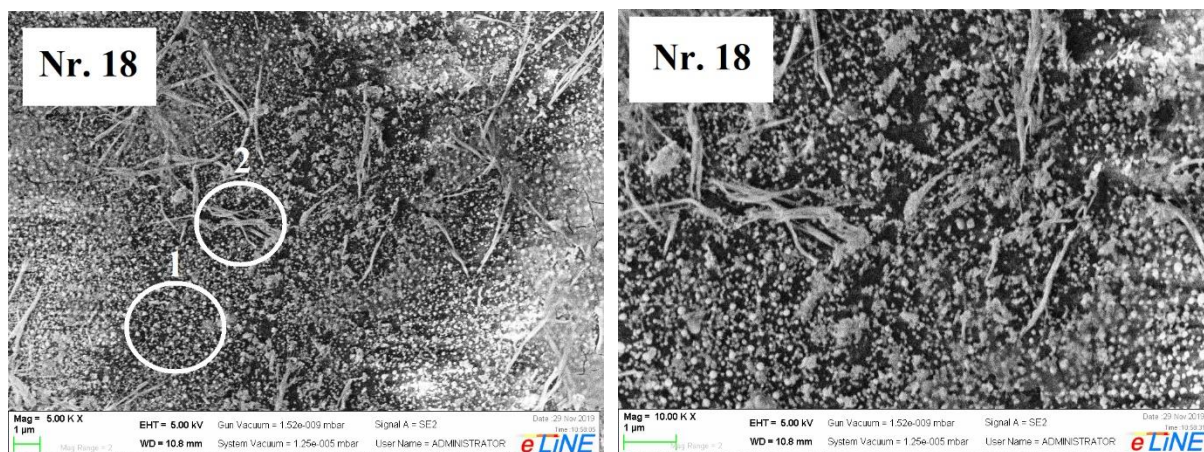
3.18 pav. SnSe sluoksnio (Nr. 5) storio pokytis po 15 min legiravimo 80 °C, 0,1 mol/l sidabro druskos tirpalu (Nr. 8) ir po 10 min legiravimo 80 °C, 0,4 mol/l sidabro druskos tirpalu (Nr. 12)

Sudarytų sluoksnių storis išmatuotas remiantis plokštelių skerspjūvio SEM nuotraukomis (žr. 3.18 pav.). Siekiant įvertinti, kaip pasikeičia SnSe sluoksnių storis po legiravimo sidabro jonų pirmtako tirpalais ir kokią įtaką tam turi sidabro koncentracija juose, SnSe sluoksnis (Nr. 5) palygintas su sidabro turinčiais sluoksniais (Nr. 8 (Ag: 2,82 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) ir Nr. 12 (Ag: 3,58 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)). Iš pateiktų nuotraukų matyti, jog plokštelės Nr. 5 sluoksnio storis siekė $\sim 0,4 \mu\text{m}$, plokštelės Nr. 8 – $\sim 0,9 \mu\text{m}$, plokštelės Nr. 12 – $\sim 2,3 \mu\text{m}$. Tai patvirtina, jog didėjant sidabro koncentracijai sluoksnyje jo storis taip pat didėja. Toliau tirti SnSe sluoksniai legiruoti vario (II/I), indžio ir galio jonų tirpalais.



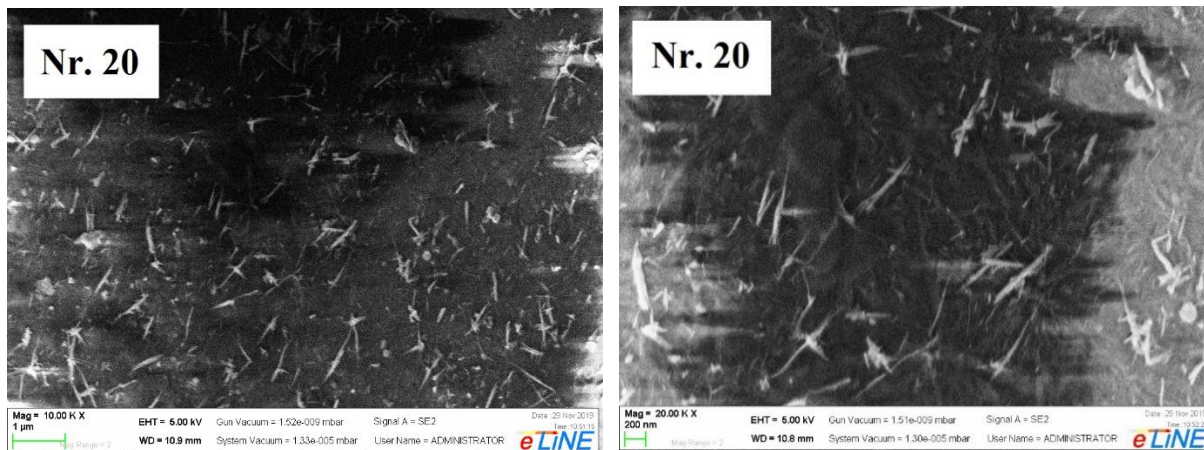
3.19 pav. Vario legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 15) SEM nuotraukos Apdorojimo vario (II/I) druskos tirpalu (9 %) trukmė – 15 min, temperatūra – 80 °C

Vario (II/I) jonų tirpalu legiruotame SnSe sluoksnyje (Nr. 15) išskiriamos dvi zonos (žr. 3.19 pav.). Pirmąją zoną sudaro sferinės, apytiksliai 100 nanometrų dalelės, kurios glaudžiai išsidėstydamos viena kitos atžvilgiu sudaro vientisą sluoksnį polimero PA 6 paviršiuje. Antroji zona žymi šių dalelių jungimąsi į atskirus, stambesnius darinius, išsiskiriančius iš bendro sluoksnio paviršiaus.



3.20 pav. Indžio legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 18) SEM nuotraukos
Apdoravimo indžio druskos tirpalu (0,02 mol/l) trukmė – 60 min, temperatūra – 60 °C

Indžio jonų tirpalu legiruotame SnSe sluoksnyje (Nr. 18) taip pat išskiriamos dvi zonos (žr. 3.20 pav.). Kaip ir ankstesnių sluoksnių SEM nuotraukose pirmojoje zonoje fiksuojamos sferinės, didžiąją dalį paviršiaus padengiančios, apytiksliai 150 nanometrų dalelės. Antrojoje zonoje fiksuojami kristalai, kurie, remiantis literatūra [57], galimai atitinka 4–5 mikrometrų indžio selenido kristalus.

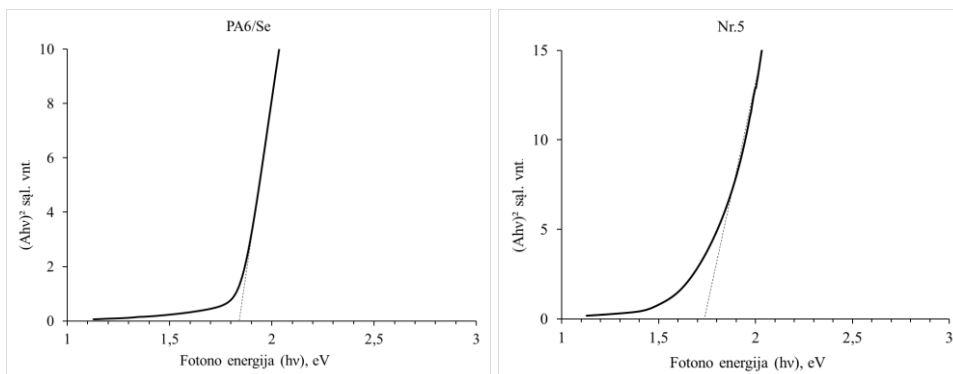


3.21 pav. Galio legiravimo tirpalu veiktų SnSe sluoksnių (Nr. 20) SEM nuotraukos
Apdoravimo galio druskos tirpalu (0,005 mol/l) trukmė – 60 min, temperatūra – 60 °C

Galio jonų tirpalu legiruotas SnSe sluoksnis (Nr. 20) pasižymėjo panašia mikrostruktūra kaip ir indžiu legiruotas sluoksnis, t. y., jų paviršiuje taip pat buvo fiksuojami 1 mikrometro kristalai, kurie galimai, remiantis literatūra [58], atitinka galio selenido kristalus (žr. 3.21 pav.).

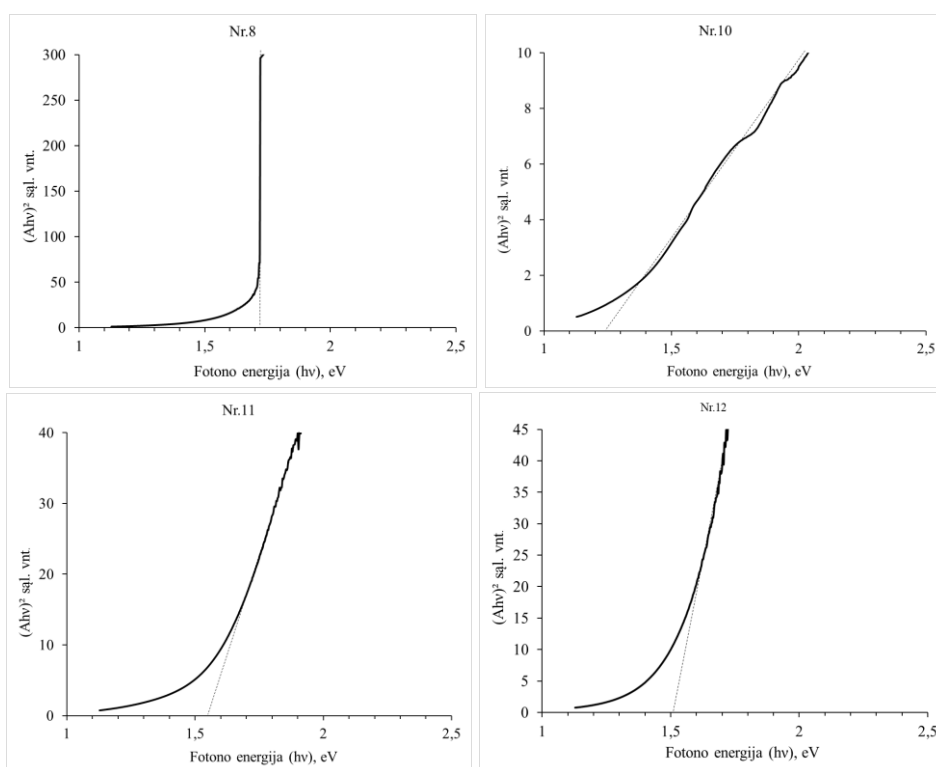
3.6 Alavo selenidų sluoksnių ir šių sluoksnių legiruotų metalų priedais draustinės juostos energijos vertės nustatymas

PA 6 plokštelių paviršiuje sudarytų sluoksnių optinės savybės, t. y., draustinės juostos energijos vertė buvo apskaičiuota išmatavus jų pralaidumą UV/VIS spinduliuotės atžvilgiu. Taip pat buvo tirta, kaip keičiasi minėta vertė po kiekvieno proceso etapo.



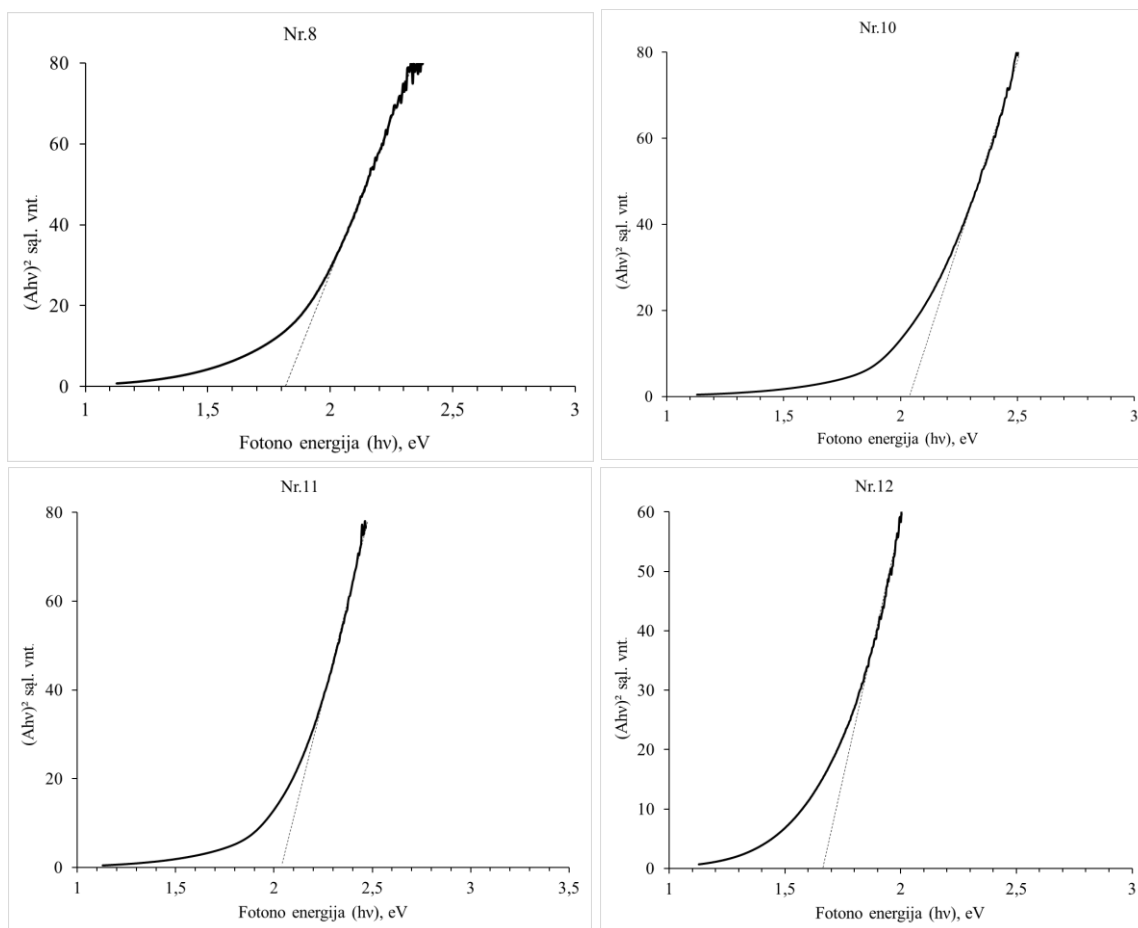
3.22 pav. Įselenintos (PA 6/Se) ir alavo pirmtako tirpalu veiktos plokštelės (Nr. 5) draustinės juostos energijos vertė

Po įseleninimo gautų sluoksnių draustinės juostos energijos vertė siekė 1,82 eV, o PA 6 paviršiuje sudarius SnSe sluoksnius šio dydžio vertė sumažėjo iki 1,75 eV (žr. 3.22 pav.). Ši vertė yra artima alavo selenido sluoksniams, terminio išgarinimo metodu sudarytiems ant stiklinio pagrindo ir turintiems potencialų panaudojimą saulės elementuose. Tokių alavo selenidų draustinės juostos energijos vertė kinta intervale nuo 1,71 eV iki 1,76 eV [59]. Toliau buvo tirta legiravimo priedų įtaka alavo selenido sluoksnio, sudaryto PA 6 paviršiuje, optinėms savybėms.



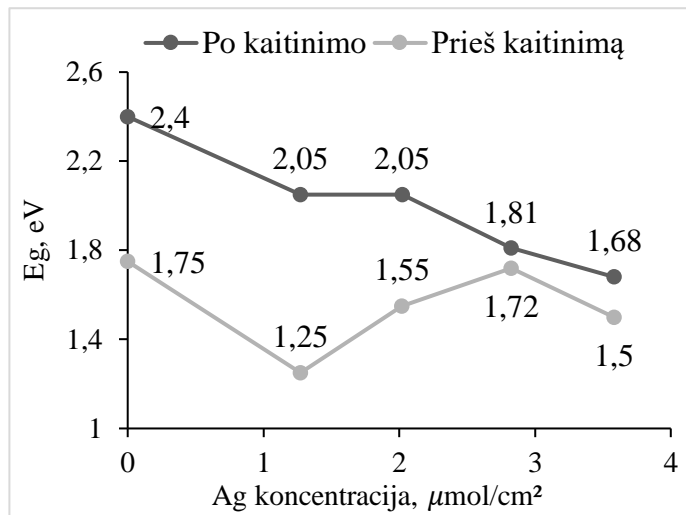
3.23 pav. Sidabro priedo įtaka draustinės juostos energijos vertei

Sidabro priedų įterpimas į pradinį alavo selenido sluoksnį (1,75 eV) lėmė draustinės juostos energijos vertės sumažėjimą iki 1,72 eV–1,25 eV (žr. 3.23 pav.). Tokia sidabro priedų įtaka draustinės juostos energijos vertei pastebima ir kituose moksliniuose tyrimuose. Pavyzdžiui, legiruoto priedo įterpimas į alavo sulfido sluoksnį (1,31 eV), nusodintą ant stiklinio pagrindo, sumažino pradinio sluoksnio draustinės juostos energijos vertę iki 1,26 eV. Įtaka draustinės juostos energijos vertei priklauso nuo sidabro priedų, įsiterpusių į kristalinę gardelę, koncentracijos. Kuo didesnė šių priedų koncentracija pradiniam sluoksnyje, tuo ryškesnis draustinės juostos energijos sumažėjimas [44]. Todėl, norint patvirtinti šio dėsningumo priklausomybę nuo šių sluoksnių struktūros, atliktas sluoksnių iškaitinimas azoto atmosferoje (siekiant padidinti kristališkumą) ir pakartotina UV/VIS analizė.



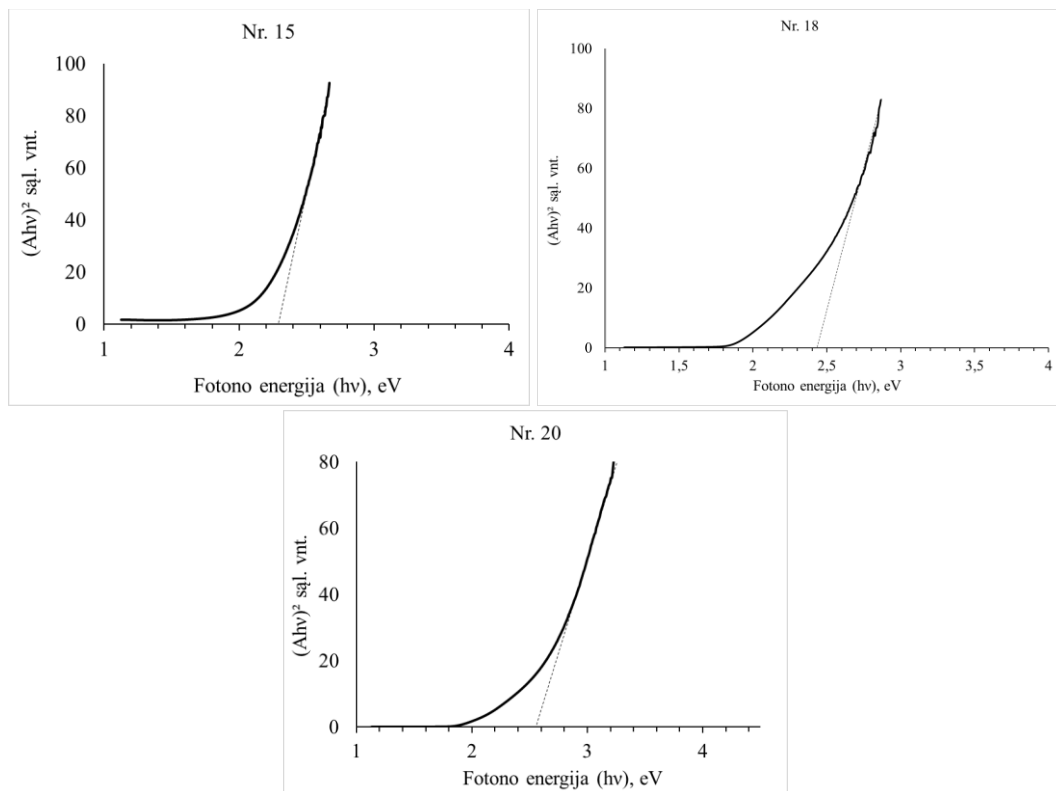
3.24 pav. Sidabro priedų įtaka draustinės juostos energijos vertei (po iškaitinimo)

Kaip matyti iš grafikų (žr. 3.24 pav.) sluoksnių kaitinimas azoto atmosferoje lėmė draustinės juostos energijos vertės padidėjimą, taip pat pastebėtas dėsningumas tarp minėto dydžio ir sidabro priemaišų koncentracijos, t. y., didėjant koncentracijai draustinės juostos energijos vertė mažėjo. Kaitinimo metu galimai įvyko struktūriniai pokyčiai, kurių metu PA 6 paviršiuje esantys sluoksniai įgavo tvarkingesnę vidinę struktūrą. Temperatūros poveikis taip pat galėjo inicijuoti ir paspartinti sidabro jonų sąveiką su PA 6 paviršiuje esančiais junginiais, t. y., alavo selenido sluoksniais. Šias prielaidas leidžia daryti ankstesni moksliniai tyrimai. Pavyzdžiui, siekiant į kadmio sulfido sluoksnį įterpti sidabro priemaišas, sluoksniai 24 valandas kaitinami 150 °C temperatūroje. Toks poveikis pagerina sidabro jonų difuziją į kadmio sulfido kristalinę gardelę [60]. Atsižvelgiant į tai galima teigti, jog draustinės juostos energijos vertė priklauso ne tik nuo priedų koncentracijos pradiniam sluoksnyje, bet ir nuo sluoksnio struktūros.



3.25 pav. Sidabro priedų įtaka SnSe sluoksnių draustinės juostos pločiui

Tirtame sidabro priedų koncentracijos intervale draustinės juostos energijos vertės kitimą galima suskirstyti į tris etapus, kuriuose draustinės juostos energijos vertė mažėja, išlieka pastovi ir vėl mažėja (žr. 3.25 pav.). Pirmasis etapas apima sidabro priedų koncentraciją nuo 0,00 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ iki 1,27 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, antrasis – nuo 1,27 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ iki 2,02 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, trečiasis – nuo 2,02 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ iki 3,58 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Toliau atliekamas tyrimas su sluoksniais, į kuriuos buvo įterpti vario, indžio ir galio priedai.



3.26 pav. Vario, indžio, galio priedų įtaka draustinės juostos energijos vertei

Atlikus analizę paaiškėjo, jog vario, indžio ir galio priedų įterpimas į pradinį alavo selenido sluoksnį padidina draustinės juostos energijos vertę, kuri atitinkamai lygi 2,15 eV (Nr. 15), 2,41 eV (Nr. 18) ir 2,28 eV (Nr. 20) (žr. 3.26 pav.). Literatūroje taip pat aprašomi atvejai, kuomet minėtų priedų

įterpimas lemia draustinės juostos energijos vertės padidėjimą, pavyzdžiui, į alavo sulfido sluoksnį įterpus vario priedų draustinės juostos energijos vertė padidėda nuo 1.72 eV iki 2.2 eV [61].

Visais nagrinėtais atvejais absorbuotos šviesos kiekio lygtyje $(Ah\nu)^n$ n yra prilyginama dviem, kadangi esant šiai vertei gaunama tiesinė kreivių atkarpa. Atsižvelgiant į tai daroma išvada, jog sluoksniams buvo būdingi tiesioginiai leidžiamieji elektronų perėjimai. Puslaidininkinių absorbcinių sluoksnių, naudojamų vienasluoksniuose saulės elementuose, teoriškai apskaičiuota optimali draustinės juostos energijos vertė, kuriai eant pasiekiamas didžiausias efektyvumas, apytiksliai lygi 1,40 eV. Esant didesnei ar mažesnei vertei efektyvumas mažėja [62]. Įvertinus šią priklausomybę, galima daryti išvadą, jog geriausiomis optinėmis savybėmis pasižymėjo plokštelė Nr. 12. Šios plokštelės sluoksnis buvo gautas pradinį alavo selenido sluoksnį 10 minučių veikiant 0,4 mol/l sidabro nitrato tirpalu, esant 80 °C temperatūrai.

Išvados

1. Pagal Rathkės metodiką susintetinta kalio selenotritionato druska yra tinkama seleno pirmtako tirpalui paruošti. Įseleninimo metu rūgštinėje terpėje susidarę $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, SeSO_3^{2-} jonai difunduoja į poliamido 6 matricą.
2. Optimalios įselenintų poliamido 6 plokštelių veikimo alavo pirmtako tirpalais sąlygos yra šios: pH – 10,40, temperatūra – 40 °C, proceso trukmė – 2 valandos, ciklų skaičius – 1. Esant šioms sąlygoms gaunami intensyviausios rudos spalvos sluoksniai, kurie, pagal moksliniuose straipsniuose pateiktus rezultatus, priskiriami alavo selenidui.
3. Skirtingos legiravimo sąlygos lemia skirtingas sluoksnių morfologines, optines savybes bei skirtingą legiravimo priedų koncentraciją susidariusiuose sluoksniuose. Legiravimo tirpalų koncentracijos didinimas, temperatūros kėlimas ir proceso trukmės ilginimas padidina legiravimui naudotų priedų koncentraciją susidarančiuose sluoksniuose.
4. Poliamido 6 plokštelių, veiktų seleno ir alavo pirmtako tirpalais, rentgenogramose fiksuojama charakteringoji SnSe (48 - 1224) smailė. Veikiant pirminius alavo selenido sluoksnius sidabro legiravimo tirpalais, sidabro priedai galimai įsiterpia į kristalinę gardelę, susidarant Ag_3SnSe_6 junginiams. Veikiant pirminius alavo selenido sluoksnius vario, indžio ir galio legiravimo tirpalais, pastebimas SnSe (48 - 1224) smailės intensyvumo sumažėjimas arba visiškas šios smailės išnykimas, todėl galima daryti prielaidą, jog šių priedų įterpimas keičia pirminių sluoksnių struktūrą.
5. Seleno kiekis ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) visame sluoksnio gylyje yra ~ 5,5 karto didesnis nei alavo kiekis. Legiravimo priedų kiekis ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) pradiniam alavo selenido sluoksnyje didėja šia tvarka: galis, indis, varis, sidabras. Tokį eiliškumą galimai lemia skirtingos junginių tirpumo produktų konstantos bei legiravimo priedų prigimtis.
6. Susidariusio sluoksnio paviršiuje (~ 0,5 μm plotyje ir ~ 1 μm gylyje) alavo ir seleno atominių procentų santykis apytiksliai lygus 1:1. Legiravimo priedų kiekis (atominiais %) didėjo šiuo eiliškumu: galis, indis, sidabras, varis. Susidariusiuose sluoksniuose vyrauja netaisyklingos arba sferinės formos dalelės, kurių dydis siekia nuo kelių mikrometrų iki keliolikos nanometrų. Galio ir indžio legiravimo tirpalais veiktuose alavo selenido sluoksniuose išskiriami indžio selenidui ir galio selenidui būdingi kristalai. Susidariusių alavo selenidų sluoksnių storis siekė ~ 0,4 μm , legiravimo tirpalais veiktų sluoksnių storis priklauso nuo legiravimo priedo koncentracijos tiriamuosiuose sluoksniuose.
7. Įselenintų sluoksnių draustinės juostos energijos vertė siekia 1,82 eV, alavo selenido – 1,75 eV. Sidabro priedai sumažina draustinės juostos energijos vertę, o vario, galio, indžio priedai padidina. Priedų įtaka draustinės juostos vertei priklauso nuo legiravimo sąlygų. Sluoksnių iškaitinimas azoto atmosferoje didina draustinės juostos energijos vertes.
8. SnSe sluoksniai 10 minučių legiruoti 0,4 mol/l koncentracijos sidabro pirmtako tirpalais 80 °C temperatūroje, turi tolygiausią paviršiaus morfologiją. Jų draustinės juostos energijos vertė sumažėja iki 1,5 eV.

Literatūros sąrašas

1. MANE, R.S, LOKHANDE, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2000, 65, 1-31. ISSN: 0254-0584.
2. CALDEIRA, K., JAIN, A. K., HOFFERT, M. I. Climate Sensitivity Uncertainty and the Need for Energy without CO₂ Emission. *Science*. 2003, 299(5615), 2052-2054. ISSN: 00368075.
3. DHARMADASA, I.M., OJO, A.A. Unravelling complex nature of CdS/CdTe based thin film solar cells. *Mater Sci: Mater Electron*. 2017, 28, 16598–16617. DOI 10.1007/s10854-017-7615-x.
4. WEIRAN, Sh., MINXUAN, G., JINPING, W., *et al.* Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties, and Applications. *Advanced Science*. 2018, 5(4). ISSN: 2198-3844.
5. VELLINI, M., GAMBINI, M., PRATTELLA, V. Environmental impacts of PV technology throughout the life cycle: Importance of the end-of-life management for Si-panels and CdTe-panels. *Energy*. 2017, 138, 1099-1111. ISSN: 0360-5442.
6. JULIUS, Dudonis. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos: mokomoji knyga. Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9986-38-867-8.
7. WU, J., LEE, G.J. Advanced nanomaterials for water splitting and hydrogen generation. *Nanomaterials for Green Energy*. 2018, 145 – 163. ISBN: 978-0-12-813731-4.
8. SUGIYAMA, M., REDDY, K.T.R., REVATHI, N. *et al.* Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2011, 519 (21), 7429-7431. ISSN: 0040-6090.
9. DHARMADASA, I.M., OJO, A.A. Unravelling complex nature of CdS/CdTe based thin film solar cells. *Mater Sci: Mater Electron*. 2017, 28, 16598–16617. DOI 10.1007/s10854-017-7615-x.
10. CdTe solar cell material. Peržiūrėta: 2020, balandžio 8, Max – Planck – Institut tinklalapyje: https://www.mpie.de/3091258/Materials_CdTe.
11. Significance of absorber layer in thin film solar cells. Peržiūrėta: 2020, balandžio 5, tinklalapyje: https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/6987/5/05_contents.pdf.
12. SHARMA, R.K., KIRAN JAIN, RASTOGI, A.C. Growth of CdS and CdTe thin films for the fabrication of n-CdS/p-CdTe solar cell. *Current Applied Physics*. 2003, 3(2), 199-204. ISSN: 1567-1739.
13. LEE, T. D, EBONG, A. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 70, 1286-1297. ISSN: 1364-0321.
14. GEISTHARDT, R. M, TOPIC, M.SITES, J. R. Status and Potential of CdTe Solar-Cell Efficiency. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2015, 5(4), 1217-1221.
15. VELLINI, M., GAMBINI, M., PRATTELLA, V. Environmental impacts of PV technology throughout the life cycle: Importance of the end-of-life management for Si-panels and CdTe-panels. *Energy*. 2017, 138, 1099-1111. ISSN: 0360-5442.
16. TINKOV, A., GRITSENKO, V., SKALNAYA, M., *et al.* Gut as a target for cadmium toxicity. *Environmental Pollution*. 2018, 235, 429-434. ISSN: 0269-7491.
17. MARINI, H. R., PUZZOLO, D., MICALI, A., *et al.* Neuroprotective Effects of Polydeoxyribonucleotide in a Murine Model of Cadmium Toxicity. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2018, 2018. ISSN: 1942-0900.
18. MEHRDAD R. R., MEHRAVAR R.R., SOHRAB K., *et al.* Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian Journal of Internal Medicine*. 2017, 8(3), 135-145. ISSN: 2008-6164.

19. REDDY, M., REDDY, V., SREEDEVI, G., *et al.* Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016, 27(6), 5491-5508. ISSN: 0957-4522.
20. REDDY, V., REDDY, M., LINDWALL, G., *et al.* α -SnSe thin film solar cells produced by selenization of magnetron sputtered tin precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, 176, 251-258.
21. Evaporation Techniques. Peržiūrėta: 2020, balandžio 10, University of Cambridge tinklalapyje: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/deposition/techniques.php>.
22. KNAPP, C., CARMALT, C. Solution based CVD of main group materials. *Chemical Society Reviews*. 2016, 45(4), 1036-1064. ISSN: 0306-0012.
23. MONTEBELLI, A., VISCONTI, C. G., GROPPI, G., *et al.* Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates. *Catalysis Science & Technology*. 2014, 4(9), 2846-2870. ISSN: 2044-4753.
24. BIÇER, M., ŞIŞMAN, İ. Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films. *Applied Surface Science*. 2011, 257(7), 2944-2949. ISSN: 0169-4332.
25. JO, Y. H., MOHANTY, B., C., *et al.* Single elementary target-sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015, 132, 136-141. ISSN: 0927-0248.
26. MURALIDHAR SINGH, M., VIJAYA, G., KRUPASHANKARA, M., S., *et al.* Deposition and Characterization of Aluminium Thin film Coatings using DC Magnetron Sputtering Process. *Materials Today: Proceedings*. 2018, 5(1), 2696-2704. ISSN: 2214-7853.
27. TYONA, M. D., OSUJI, R. U., LOKHANDE, C. D., *et al.* Photovoltaic Properties of Aluminum Doped Zinc Oxide Electrodes Based on Variation of Aluminum Impurities in the Semiconductor. *Journal of Materials Physics and Chemistry*. 2018, 6(1), 9-16.
28. SOLANKI, V., R., Parmar, R. J., PATHAK, R. J. *et al.* Structural and optical properties of tin selenide thin films prepared by chemical bath deposition method. *AIP Conference Proceedings*. 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4982103>.
29. NAIR, P. K., BARRIOS-SALGADO, E., NAIR, M. T. S. Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber. *Physica status solidi*. 2016, 213(8), 2229-2236. ISSN: 1862-6300.
30. KUMAR, M.C., JOSE, E. Room-temperature wide-range luminescence and structural, optical, and electrical properties of SILAR deposited Cu-Zn-S nano-structured thin films. *Proc. of SPIE*. 2016, 9929. doi: 10.1117/12.2236883.
31. IVANAUSKAS, R., JANICKIS, V., JASULAITIENĖ, V. Comparison characterization of copper selenide thin layers prepared on polyamide 6 films by sorption-diffusion method. *Central European journal of chemistry*. 2013, 11(4), 636-643. ISSN: 1895-1066.
32. IVANAUSKAS, R., ANCUTIENĖ, I. Formation of Silver Selenide Layers on Polyamide 6 Films by the Use of Potassium Selenotrithionate. *Medžiagotyra*, 2011, 17(4), 396-398. ISSN: 1392-1320.
33. JANICKIS, Vitalijus, BRUŽAITĖ, Ingrida, STOKIENĖ, Rūta. *Polimerų modifikavimas talio sulfidų sluoksniais*. Kaunas: KTU leidykla „Technologija“, 2017. ISBN 978-609-02-1389-6.
34. PETRAŠAUSKIENĖ, N., ŽALENKIENĖ, S., JANICKIS, V., *et al.* Formation of Cadmium Selenide Containing Layers on the Polyamide Film Surface by the Use of Potassium Selenotrithionate. *Materials science*. 2015, 21(1), 7-12. ISSN: 1392-1320.
35. FOERSTER F., HORNIG A. Zur Kenntnis der Polythionsauren. *Z. Anorg.allg. Chem.* 125, 86-146. The decomposition of selenotrithionate.

36. JANICKIS, V., ANCUTIENĖ, I, IVANAUSKAS, R. et al. Formation and characterization of conductive thin layers of copper sulfide (Cu_xS) on the surface of polyethylene and polyamide by the use of higher polythionic acids. *Applied Surface Science*. 2006, 252, 12, 4218-4225.
37. RATHKE, B. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg. XV. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Aehnlichkeit von Schwefel und Selen. Selendithionige Säure .Selen-trithionsäure, J. Für Prakt. Chemie. 1865, 95, 1–30.
38. ZELIONKAITĖ, V., JANICKIS, V., ŠULIAKIENĖ, I. The decomposition of selenotrithionate. Transactions of Lithuanian Academy of Sciences Chemistry and Chemical technology. 1963, 93 – 101.
39. KRYLOVA, V., DUKŠTIENĖ, N., ŽALENKIENĖ, S., et al. Chemical and structural changes in polyamide based organic–inorganic hybrid materials upon incorporation of $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ precursor. *Applied Surface Science*. 2017, 392, 634-641. ISSN: 0169-4332.
40. SIBIŃSKI, M., LISIK, Z. Polycrystalline CdTe solar cells on elastic substrates. *Bull. Pol. Ac.: Tech*. 2007, 55(3).
41. Polyamide (PA) or Nylon: Complete Guide (PA6, PA66, PA11, PA12...). Peržiūrėta: 2020, balandžio 12, Omnexus tinklalapyje: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyamide-pa-nylon>.
42. Wafer Fabrication: Doping techniques. Peržiūrėta: 2020, balandžio 14, Semiconductor Technology tinklalapyje: <https://www.halbleiter.org/en/waferfabrication/doping/>.
43. JULIUS, Dudonis. Plonų dangų fizika ir nanotechnologijos: mokomoji knyga. Kaunas: VšĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2007. ISBN 978-9986-38-867-8.
44. SREEDEVI, G., REDDY, M., KOTTE, R., et al. Chemically Synthesized Ag-doped SnS Films for PV Applications. *Ceramics International*. 2016, 42(16), 19027-19035. ISSN: 0272-8842.
45. KHALLAF, H., CHAI, G., LUPAN, O., et al. Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*. 2009, 255(7), 4129-4134. ISSN: 0169-4332.
46. HOSEIN, K., ZOHRE, B. Preparation and characterization of electrodeposited SnS:In thin films: Effect of In dopant. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017, 184, 151-162. ISSN: 1386-1425.
47. SANTHOSH, K., GOWRI, M., LOU, Ch., et al. Influence of Cu dopant on the optical and electrical properties of spray deposited tin sulphide thin films. *Vacuum*. 2016, 128, 226-229. ISSN: 0042-207X.
48. Depth of Information. Peržiūrėta: 2020, balandžio 15, Nanolab Technologies tinklalapyje: <https://www.nanolabtechnologies.com/depth-of-information/>.
49. EZENWA, I. A., OKOLI, N. L., OKEREKE, N. A. Effect of complexing agent on tin selenide (SnSe) thin films prepared by solution growth techniques in an alkaline bath. *Nigerian Journal Of Solar Energy*. 2019, 30 (1), 58 – 64. ISSN: 0794-9537.
50. PREETHA, K., C., DEEPA, K., DHANYA, A. C. Role of complexing agents on chemical bath deposited PbS thin film characterization. *Materials Science and Engineering*. 2015, 73. doi:10.1088/1757-899X/73/1/012086.
51. REN, X., WANG, J., ZHU, D., et al. Sn-C bonding riveted SnSe nanoplates vertically grown on nitrogen-doped carbon nanobelts for high-performance sodium-ion battery anodes. *Nano energy*. 2018, 54, 322-330. ISSN: 2211-2855.
52. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева, Справочник по неорганической химии, 1987.

53. KRYLOVA, V., ŽALENKIENĖ, S., DUKŠTIENĖ, N., *et al.* Modification of polyamide-CdS-CdSe composite material films with Ag using a cation-cation exchange reaction. *Applied Surface Science*. 2015, 351, 203-208.
54. IVANAUSKAS, R., JANICKIS, V., MACIULEVIČIUS, R. *Rentgenografiniai polikaproamidinės (PA) plėvelės pokyčių politioninių rūgščių ir kalio selenotritionato tirpalų poveikyje tyrimai*. *Cheminė technologija*. 1999, 4(13), 71-75. ISSN: 1392-1231.
55. MOHRI, N., OSCHMANN, B., LASZCZYNSKI, N., *et al.* Synthesis and characterization of carbon coated sponge-like tin oxide (SnO_x) films and their application as electrode materials in lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, 4(2), 612-619. DOI: 10.1039/c5ta06546a.
56. KUNCIŪTĖ, Aistė. Plonų alavo selenidų sluoksnių poliamido paviršiuje sudarymas ir tyrimas. Vadovas: Remigijus Ivanauskas. Kauno Technologijos Universitetas. Bakalauro darbas: 2018.
57. HSU, Y. Ch., HUNG, Y.Ch., WANG, Ch.Y. Controlling Growth High Uniformity Indium Selenide (In₂Se₃) Nanowires via the Rapid Thermal Annealing Process at Low Temperature. *Nanoscale research letters*. 2017, 12(1), 532. ISSN: 1931 – 7573.
58. ŘIČICA, T., DOSTÁL, L., RŮŽIČKOVÁ, Z., *et al.* Synthesis, structure and application of intramolecularly coordinated gallium chalcogenides: Suitable single source precursors for Ga_xSe_y materials. *Chemistry – A European Journal*. 2018. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201802688>.
59. MAKORI, N. E., AMATALO, I. A., KARIMI, P. M., *et al.* Optical and Electrical Properties of SnSe Thin Films for Solar Cell Applications. *American Journal of Condensed Matter Physics*. 2014, 4(5), 87-90. doi: 10.5923/j.ajcmp.20140405.01.
60. M. Ristova, M., M. Ristov. Silver-doped CdS films for PV application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998, 53, 95-102.
61. RODRÍGUEZ-CASTRO, S., RÍOS, J. N., ESCALANTE, G., *et al.* Deposition and characterization of SnS:Cu thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique to applications in photovoltaic devices. *2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. doi: 10.1109/PVSC.2018.8548268.
62. ZDANOWICZ, T., RODZIEWICZ, T., ZABKOWSKA-WACLAWEK, M. Theoretical analysis of the optimum energy band gap of semiconductors for fabrication of solar cells for applications in higher latitudes locations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005, 87(1), 757-769. ISSN: 0927-0248.