

Перекристаллизация кестерита в галогенидных расплавах.

Бахадур А.М., Уралбеков Б.М., Кох К.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан,

askar.bakhadur@gmail.com

Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Россия

Эффективное преобразование солнечной энергии при помощи фотоэлектропреобразователей (ФЭП) приведёт к решению ряда энергетических проблем. В настоящее время, перспективными в исследовании являются тонкопленочные ФЭП на основе CIGS(Se), благодаря своей высокой эффективности преобразования, вплоть до 22,6% [1]. Однако, наличие в составе редких и токсичных элементов препятствует удешевлению и крупномасштабному производству солнечных батарей на его основе. Поиск материалов со схожей структурой привел к обнаружению соединений четверных халькогенидов состава $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ (CZTS(Se)) со структурой минерала кестерита. Предложенные соединения содержат нетоксичные и широко распространенные в природе элементы, при этом обладают оптимальными значениями шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1.5$ эВ и показателя поглощения $>10^4$ см⁻¹.

Ранее сообщалось, что наиболее высокие показатели эффективности конверсии показывают нестехиометрические, обедненные медью и обогащенные цинком [2,3] составы. Попытки синтеза кристаллов с заданной стехиометрией указали на трудоемкость процесса, что обусловлено инконгруэнтным характером плавления и широкой областью гомогенности [4]. При синтезе CZTS(Se) начинается процесс улетучивания компонентов с Zn и Sn и нарушается заданная стехиометрия. К тому же при недостатке некоторых элементов в составе образуются побочные продукты в виде двойных и тройных халькогенидов, что сильно сказывается на эффективности солнечных батарей.

В данной работе показана возможность получения однофазного продукта CZTSe путем перекристаллизации в расплавах солей галогенидов. Методика синтеза сводилась к следующему: все процессы проводились в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом, что позволяет исключить процесс улетучивания элементов. В качестве флюса был взят эвтектический состав солей KI-KCl. Далее были проведены изотермические перекристаллизации перетертых в порошок CZTSe в смеси KI-KCl при температурах 650°, 750°, 835° С в течении 9,5 ч., 14 ч и 13,5 ч., соответственно. В целях увеличения эффективности процесса перекристаллизации было проведено механоактивирование порошка CZTSe в планетарной мельнице (Активатор 2SL, Россия).

Фазовый состав полученных кристаллов исследовался методом комбинационного рассеяния (КР) света. Сплавлением элементарных веществ в стехиометрическом соотношении, прямым синтезом и в расплаве KI-KCl были получены кристаллы CZTSe с неоднородной фазой в обоих случаях. Кроме того, в составе кристаллов, полученных после перекристаллизации механоактивированного порошка, содержались побочные продукты. В то время как по наличию трех пиков при 194, 172 и 233 см⁻¹ на спектре КР (см. рис. 1) можно сделать вывод, что после изотермической перекристаллизации порошков CZTSe в расплаве KI-KCl получается монофазный целевой продукт.

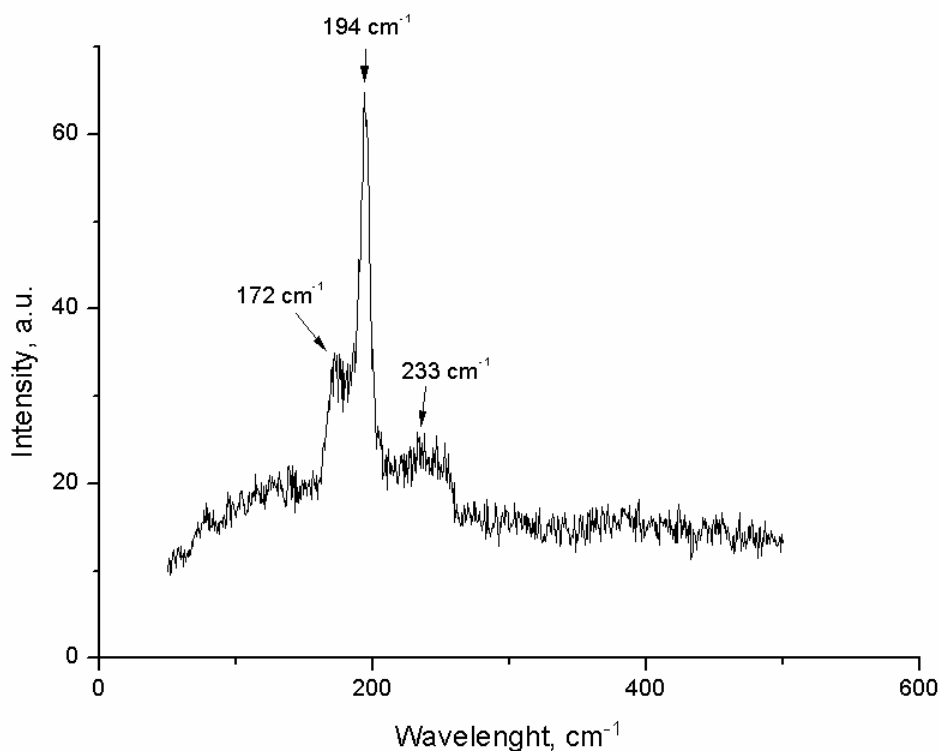


Рис. 1. Спектр КР кристаллов CZTSe, перекристаллизованных в KI-KCl.

Литература.

- 1) Green M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52) //Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2018. – Т. 26. – №. 7. – С. 427-436.
- 2) Katagiri H. et al. The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells //MRS Online Proceedings Library Archive. – 2009. – Т. 1165.
- 3) Platzer-Björkman C. et al. Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in Cu₂ZnSnS₄ films and solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2012. – Т. 98. – С. 110-117.
- 4) Chen S. et al. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄ //Physical Review B. – 2010. – Т. 81. – №. 24. – С. 245204.