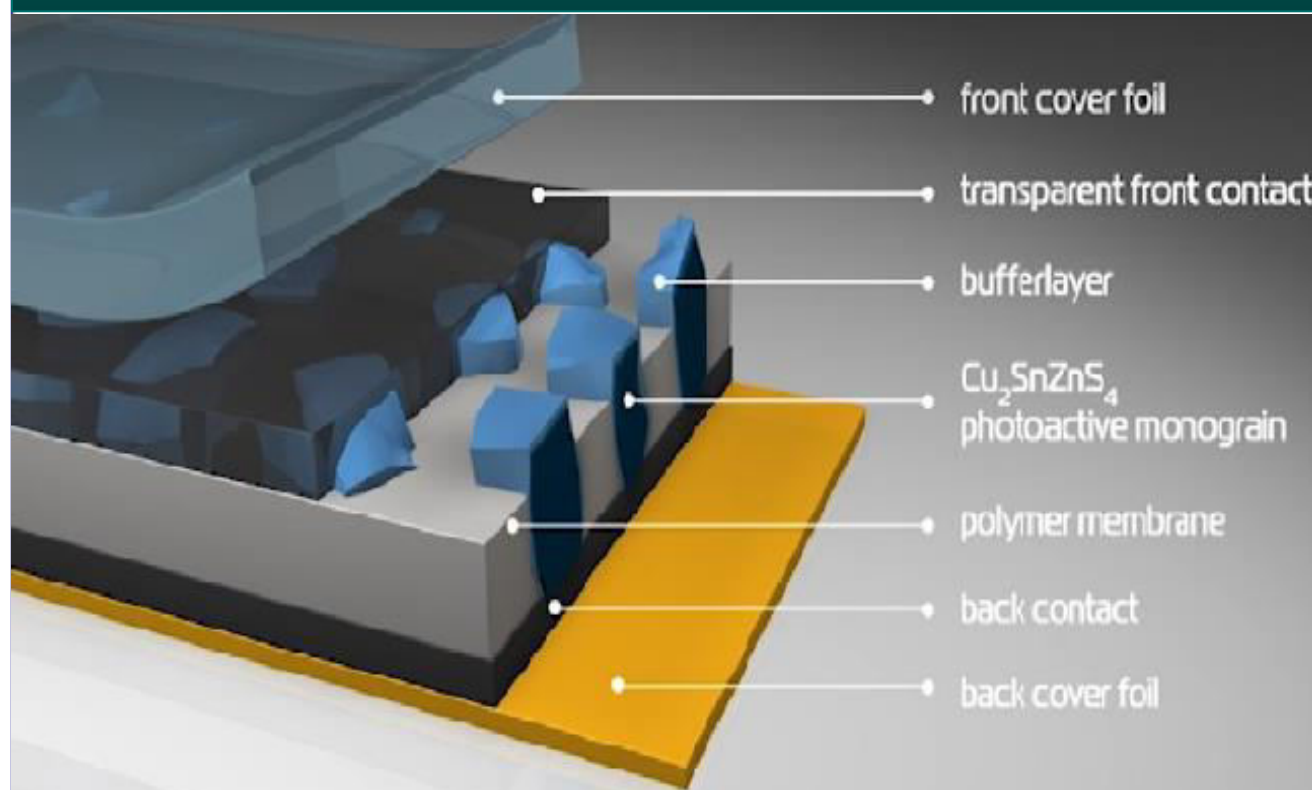


Особенности синтеза монокристаллических кестеритных порошков методом перекристаллизации из расплавов KI с использованием $Cu_{2-\delta}SnS_3$ и ZnS в качестве прекурсоров

Гапанович М.В., Урханов О.Ю., Новиков Г.Ф.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
Факультет физико-химической инженерии МГУ, Москва

Солнечные элементы на основе монокристаллических порошков



Кестеритные монокристаллические порошки $Cu_{2-\delta}Zn_{2-x}Sn_xS_4$ (CZTS) являются основным светопоглощающим элементом в гибких солнечных батареях нового поколения, которые выпускаются компанией CRYSTALSOL. Преимуществами данного солнечного элемента является гибкость и возможность наносить в виде пленки на любую поверхность.

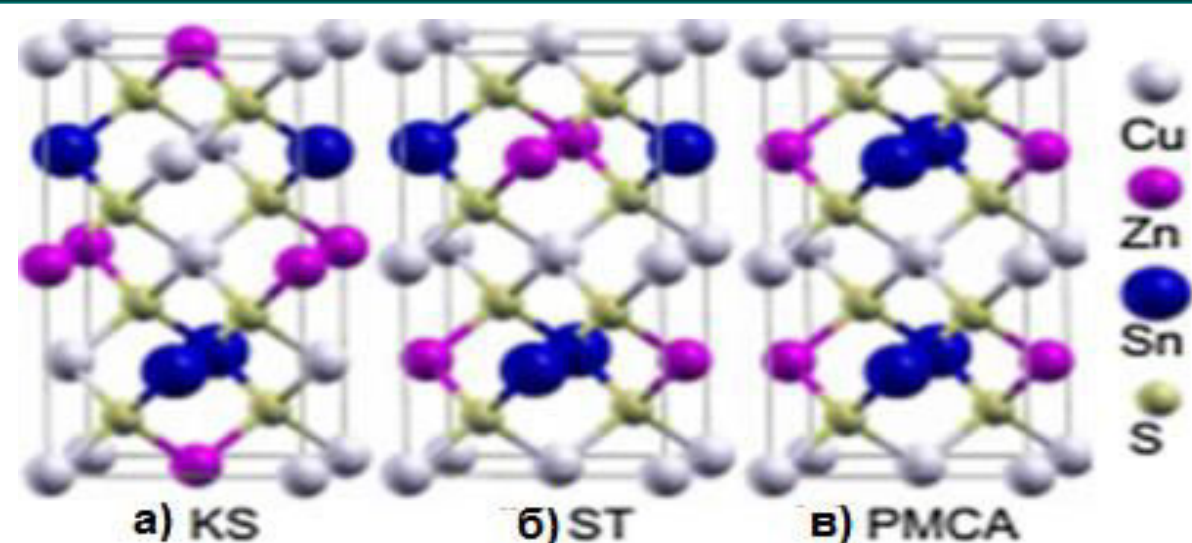
*рис. взят с

www.crystalsol.com

Синтез порошков сейчас производится в расплаве KI сульфидов ZnS , CuS и SnS . В настоящей работе сравниваются два способа синтеза кестеритных порошков – прямой синтез из ZnS и $Cu_{2-\delta}SnS_3$ и в расплаве KI.

Структура CZTS

Кестериты CZTS имеет структуру сходную с таковой для халькопиритов $Cu_{1-\delta}In_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS). Она является устойчивой структурой при комнатной температуре. В ней слой Cu-Zn чередуется с Cu-Sn, пространственная группа I-42m.



Тем не менее, исследования показывают наличие структуры типа Cu-Au. Таких структур две: станнит и псевдосмешанная Cu-Au(PMCA) структура P-42. Данные конфигурации имеют весьма близкие значения кристаллической решетки, а потому с помощью метода РФА бывает невозможно различить эти две структуры.

Метод синтеза

Синтез $Cu_{2-\delta}SnS_3$

$Cu_{2-\delta}SnS_3$ получался путем отжига в вакуумированной кварцевой ампуле меди, олова и серы в две стадии: отжиг при $1100^\circ C$ в течении 10 часов и отжиг при $750^\circ C$ в течении 100 часов.

Синтез поликристаллических образцов CZTS

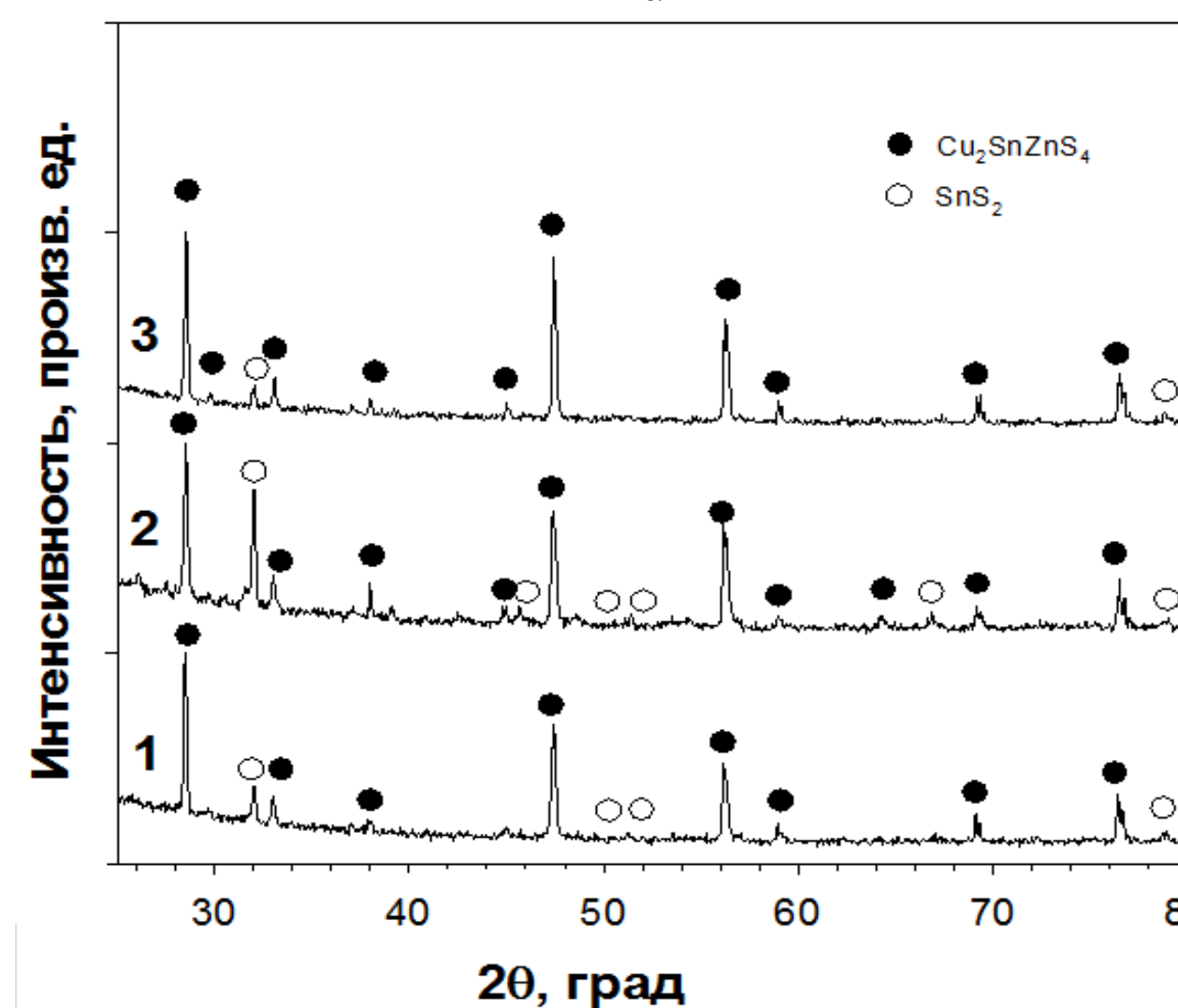
Синтез проводился в несколько этапов. На первом этапе требуемые количества $Cu_{2-\delta}SnS_3$ и ZnS запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу и отжигали при $T=1100^\circ C$ в течение 10 ч. После охлаждения ампулу вскрывали, ее содержимое растирали в агатовой ступке и вновь помещали вновь запаивали под вакуумом. На следующем этапе проводился отжиг при $T=750^\circ C$ в течение 100 ч. Были синтезированы образцы $Cu_{2-\delta}Zn_{2-x}Sn_xS_4$ с отклонениями $\delta=0,3; 0,45$ и $0,6$.

Синтез монокристаллических образцов CZTS

Для синтеза монокристаллических порошков требуемые количества $Cu_{1,7}SnS_3$ и ZnS запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу вместе с обезвоженным KI и отжигали при $T=750^\circ C$ в течение 100 ч. При этом мольные соотношения CZTS:KI варьировались от 1:2 до 1:5. После синтеза содержимое ампулы промывали дистиллированной и деионизированной водой и высушивали под вакуумом..

Измерения

Фазовый состав был определен методом РФА на дифрактометре ДРОН-4, излучение Cu-K α .

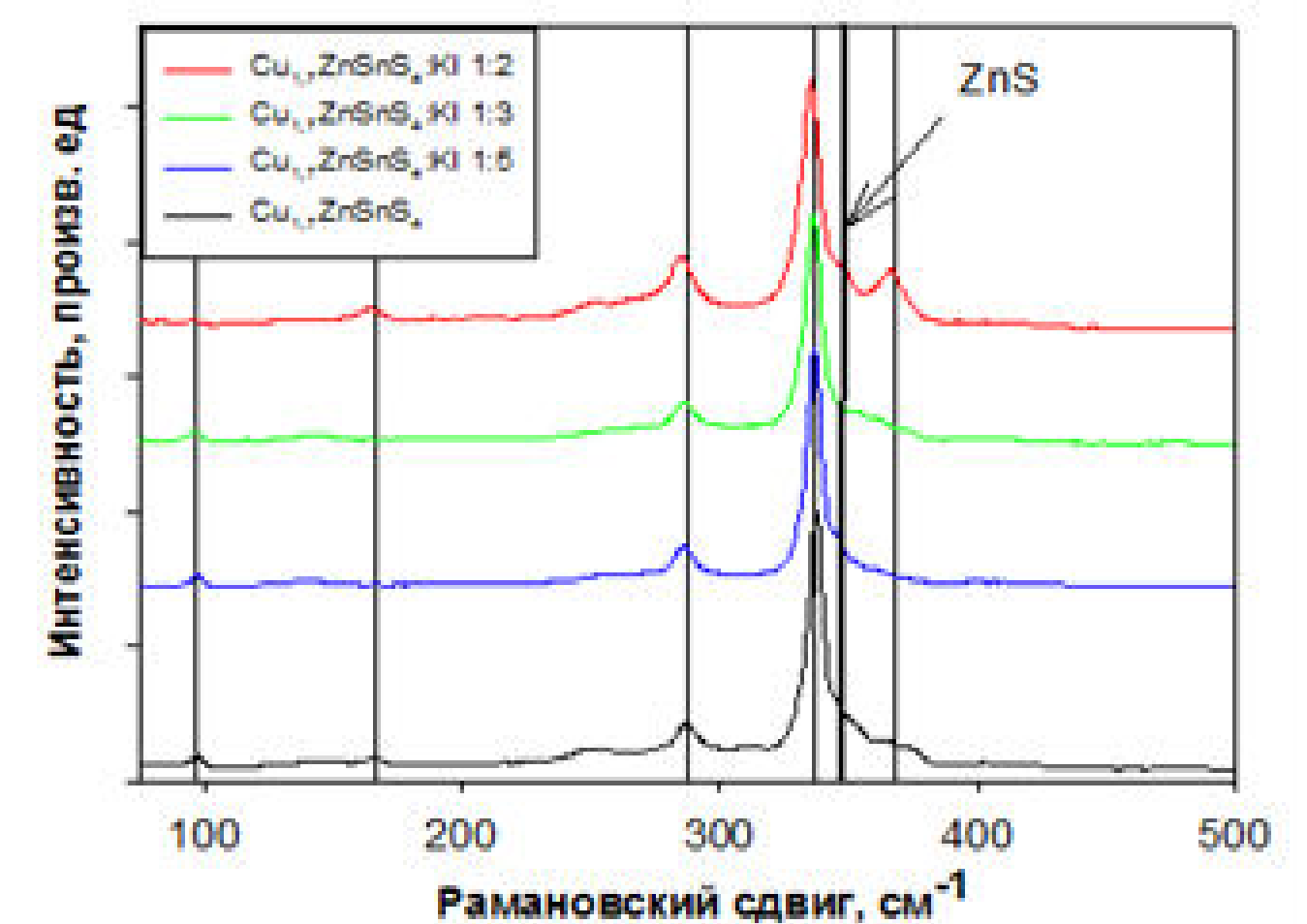


Для определения фазового состава использовали электронную базу рентгенографических данных PC-PDF-2. На рисунке представлены данные РФА. 1- $Cu_{1,4}ZnSnS_4$; 2- $Cu_{1,55}ZnSnS_4$; 3- $Cu_{1,7}ZnSnS_4$. Из рисунка видно, что на рентгенограммах всех соединений наиболее яркими являются пики CZTS.

Однако при этом присутствуют слабые линии, характерные для примесной фазы - SnS_2 . При этом с увеличением δ интенсивность линий сульфида олова возрастает. По-видимому, фазы с большим отклонением от стехиометрии в сторону уменьшения содержания меди являются неустойчивыми уже для $\delta < 0,3$.

Запись рамановских спектров

проводили на спектрометре Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм. Из рисунка видно, что на всех спектрах присутствуют яркие линии CZTS (287см^{-1} и 337см^{-1}). При этом также наблюдаются слабые пики ZnS , яркость которых зависит от содержания флюса в шихте: при соотношении 1:5 примесных фаз не наблюдается, в остальных случаях на рамановских спектрах наряду с линиями кестерита наблюдаются характерные для ZnS линии.



Выводы

1. Методом твердофазного ампульного синтеза получены поликристаллические и монокристаллические образцы $Cu_{2-\delta}ZnSnS_3$ в диапазоне $0,6 \leq \delta \leq 0,3$. При помощи РФА и рамановской спектроскопии исследован их фазовый состав.
2. Установлено, что фазы с $\delta < 0,3$, по-видимому являются нестабильными при использованных нами условиях синтеза
3. Показано, что механизм формирования кестеритной фазы при прямом синтезе из $Cu_{2-\delta}SnS_3$ и ZnS и при использовании флюса KI, по-видимому, различен.