

АНДАТПА

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Бахадур Асқар Мұхтарұлы

Ерітінді-балқымадан функционалды халькогенидті кристалдарды алу

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Жұмыс күн батареяларының адсорбциялық қабаты үшін перспективті материал ретінде қарастырылатын кестерит отбасының функционалды халькогенидті кристалдарын алуға арналған. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) синтезіне және олардың қатты ерітіндісіне (CZTSSe) монокристалдар мен монокристалды ұнтақтар түрінде әртүрлі тәсілдер зерттелді. Оңтайлы стехиометриямен монофазиялық өнімді қамтамасыз ететін кристалдардың өсу режимдері анықталды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Жаңартылмайтын ресурстардың сарқылуына байланысты энергия алудың балама әдістеріне, мысалы, күн энергиясына деген қызығушылық артып келеді. Кремний ФЭТ түріндегі осы тақырыптың өте жоғары әзірленгеніне қарамастан, олардың қымбаттығы мен өндіріс технологиясының күрделілігі үнемі өсіп келе жатқан жаппай сұранысты қамтамасыз ете алатын қолжетімді аналогтарды іздеуге мәжбүр етеді. CZTS(Se)-нің ең маңызды артықшылығы - олардың арзандығы, экологиялық таза және табиғатта құрамдас элементтердің таралуы. Сонымен қатар, CZTS (Se) оңтайлы физикалық қасиеттерге ие - тыйым салынған аймақтың ені 1,0–1,6 эВ және жоғары сіңіру коэффициенті (10^4 - 10^5 см⁻¹), соның арқасында батареялардың теориялық максималды тиімділігі ~33% құрайды.

Тақырыптың даму дәрежесі. Әдебиетте кестериттің жұқа пленкаларын алудың көптеген әдістері сипатталған, олардың әрқайсысының өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Күн сәулесінің конверсиясының қол жеткізілген тиімділігі бойынша рекорд 12,6%-ге тең, жарияланатын нәтижелердің орташа мәні 8-10% деңгейінде болғанда. Төмен тиімділік стехиометриядан ауытқумен және жанама фазалардың болуымен байланысты. Сонымен қатар, кестеритті өндіру процесі төмен репродуктивтілікпен сипатталады. Қазіргі уақытта моногрейн технологиясы ФЭТ жасаудың перспективті әдістерінің бірі болып табылады, мұнда абсорбер қабаты монокристалды ұнтақтың моноқабатынан тұратын жұқа пленка болып табылады. Бұл технология жұқа пленкалы ФЭТ-ке балама ретінде ұсынылды және шын мәнінде монокристалды және жұқа пленкалы ФЭП арасындағы гибридтің бір түрі болып табылады. Әдебиетте сілтілік және өтпелі металл галогенидтері (KI, CdI₂) қайта кристалдану процесіне ықпал ететін ағын ретінде қолданылады. Осы уақытқа дейін шешілмеген бірқатар проблемалар

бар - синтезделген материалдағы қосымша фазалар мен стехиометрияны бақылау. Сондай-ақ, вакуумдық жабдықты қолданумен байланысты синтез процесінің күрделілігін төмендету өзекті болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты CZTS, CZTSe (CZTS(Se)) кристалдары мен олардың қатты ерітінділерін алу үдерісін оңтайландыру болып табылады.

Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. CZTS(Se) қайта кристалдауға жарамды жаңа еріткіштерді іздеу.
2. CZTS(Se) синтез өнімдерінде мақсатсыз фазалардың болмауын қамтамасыз ететін тәсілдерді әзірлеу.
3. Өндірістің оңтайлы технологияларын жасау үшін кристалдардың стехиометриясына эксперименттік параметрлердің әсерін бағалау.
4. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ қатты ерітінділерін вакуумсыз алу әдісін сынау.

Зерттеу объектілері: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ кристалдары немесе ұнтақтары?

Ғылыми зерттеу пәні: ерітінді-балқымалы синтез, фазалық құрам, морфология, фазаның түзілуі.

Зерттеу әдістері. Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша зерттеу жүргізу кезінде синтездеу мен талдаудың келесі әдістері қолданылды: жай компоненттерді қолдану арқылы құрғақ синтезді жүргізу, изотермиялық жағдайларда және температура градиентінде ерітінді-балқымалы синтез, ұнтақты рентгенофазалық талдау, энергетикалық дисперсиялық тіркемесі бар сканерлейтін электрондық микроскопия, Раман спектроскопиясы.

Дерекнаматану базасы мен зерттеу материалдары жұқа қабықтарды, монокристалдарды, кестериттің монокристалды ұнтақтарын алу әдістері бойынша, сондай-ақ осы зерттеу тақырыбына қатысты жаратылыстанудың басқа салалары бойынша әдебиеттің 206 дереккөзінен тұрады.

Ғылыми жаңалығы:

• CZTSe(Se) кристалдарын алу үшін жаңа еріткіштер ұсынылды және эксперименттік түрде сыналды.

• Бұрын-соңды қолданылмаған KI - KCl еріткішінде CZTSe изотермиялық және изотермиялық емес қайта кристалдау әдістерін салыстыру жүргізілді.

• Синтездің екінші сатысында жай прекурсорларды қосу есебінен стехиометрияны өзгерту мүмкіндігімен кестерит тұқымдас кристалдарды екі сатылы синтездеудің тиімді әдісі әзірленді.

• Алғаш рет CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 еріткіштері ерітінді-балқымалы әдіспен монофазалық CZTS алу үшін сыналды.

• Алғаш рет CZTS кристалдары параллельді қайта кристалдау арқылы және поликристалды CZTSe кристалдарын сульфидтендіру арқылы вакуумсыз жағдайда алынды.

• Алғаш рет CZTS және CZTSe негізіндегі қатты ерітінділерді алу үшін монокристалды ұнтақтарды сульфидтендіру үшін күкіртпен сұйықфазалы инкапсуляция әдісі қолданылды.

• Дәндердің морфологиясы мен композициялық құрамының температура мен тәжірибе ұзақтығына тәуелділігі анықталды.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы. Кестерит кристалдарын алу үшін ерітінді-балқымалы қайта кристалдауды жүргізудің табылған шарттары, сондай-ақ кестерит пен оның қатты ерітінділерін синтездеудің әзірленген вакуумсыз технологиясы айтарлықтай теориялық қызығушылық тудырады.

Практикалық құндылығы. Жұмыстың ғылыми маңыздылығы – CZTS(Se)-еріткіш (KI-KCl, KI-NaCl, CsCl-NaCl, CsCl-KCl, LiCl-KCl) жүйелеріндегі фаза түзілуінің тәжірибелік талдау. Күкірт буларында вакуумсыз жағдайда CZTSe күйдірудің нәтижелері кестерит тұқымдас S-құрамды кристалдардың қатты ерітінділерін алу әдістерін оңтайландыруға үлкен үлес қосады. Сонымен қатар, оңтайлы еріткіш пен өсу жағдайларын таңдау бойынша көрсетілген тәсілдер халькогенидтердің басқа функционалды кристалдарын алу әдістерін жақсартады.

Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар:

• Бір фазалық CZTS(Se) өнімнің синтезі 750°C кезінде қайта синтездеу алдында шикіқұрамды аралық ұсақтаумен бірінші сатыда 1000°C кезінде KI-KCl эвтектикалық балқымасының қатысуымен элементарлық қосылыстардан тиімді өтеді.

• SnCl_2 еріткішінде қайта кристалдау CZTS кристалдарына $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \sim 0,96$, $\text{Zn}/\text{Sn} \sim 1,11$ оңтайлы стехиометрияны қамтамасыз етеді, бұл рекордтық сипаттамалары бар күн батареяларының адсорбциялық қабатының құрамына сәйкес келеді.

• $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ қатты ерітінділерін алудың инновациялық әдісі-ашық кварцты колбада элементар күкірт қатысында CZTSe күйдіру.

Диссертациялық зерттеудің негізгі қорытындылары 4 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- Web of Science деректер қорының бірінші (Q1) квантиліне кіретін рецензияланатын ғылыми басылымда жарияланған 1 мақалада; Докторанттың жарияланымды дайындауға қосқан жеке үлесі CuCl_2 , ZnCl_2 және SnCl_2 еріткіштерден қайта кристалдану арқылы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ кристалдарын алу бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізу болды; және $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ кристалдарын сипаттауға қатысу, алынған нәтижелерді түсіндіруге қатысу.
- БҒСҚК ұсынған журналда жарияланған 1 мақалада; Докторанттың жарияланымды дайындауға қосқан жеке үлесі кристалдар алу бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізу және физика-химиялық зерттеулер жүргізуге қатысу, алынған нәтижелерді түсіндіруге қатысу болды
- Шетелдік және республикалық халықаралық конференциялар мен симпозиумдардың баяндамалардың 2 тезисінде. Докторанттың

жарияланымды дайындауға қосқан жеке үлесі кристалдар алу бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізу және физика-химиялық зерттеулер жүргізуге қатысу, алынған нәтижелерді түсіндіруге қатысу болды

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 4 негізгі бөлімнен, 206 атаудан тұратын әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 124 бетте баяндалған, және 73 сурет пен 13 кестеден тұрады.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша келесі тұжырымдар жасалды:

1. CsCl-KCl, CsCl-NaCl, KI-NaCl, KI-KCl, LiCl-KCl, сондай-ақ SnCl₂ және ZnCl₂ тұздарының эвтектикалық қоспалары шикіқұрам мен еріткіш арасында химиялық реакцияның болмауы салдарынан кестерит кристалдарын алу үшін әлеуетті еріткіштер болып табылады.

2. PbCl₂-NaCl, PbCl₂-KCl және CuCl₂ тұздарының эвтектикалық қоспалары кестеритті ерітінді-балқымалы әдіспен өсіруге жарамайды. PbCl₂-NaCl және PbCl₂-KCl жағдайында құрамында қорғасын халькогенидтері табылды, ал CuCl₂ жағдайында кестерит фазасының түзілуі табылған жоқ.

3. Cu₂SnS(Se)₃ фазасы мырыштың көп мөлшерін ерітетіні анықталды, бұл оның құрамын кестерит құрамына өте ұқсас етеді және тек Раман спектроскопиясы осы фазаларды сенімді түрде анықтай алады. Сонымен қатар, қатты ерітінділердің бұл аймағы фазалық диаграммаларда көрсетілмеген, бұл оларды қайта зерттеуді қажет етеді.

4. KI-KCl еріткішінің қатысуымен CZTSe қайта кристалдаудың екінші сатысының оңтайлы температурасы 750°С құрайды. 650° С кезінде реакция уақыты едәуір артады, ал 850° С кезінде кестериттің перитектикалық ыдырауы жүреді.

5. Қайта кристалдаудың екінші сатысында кестериттің стехиометриясын түзету шихтаға металл прекурсорларды қосу арқылы жүзеге асырылады: мырыш қоспасы Cu/(Zn+Sn)=1,5 және Zn/Sn = 1,2 жуық катиондардың қатынасы бар мырыш байытылған аймаққа ауысуға әкелді; мыс қоспасы катиондардың қатынасы Cu/(Zn+Sn)=0,8 және Zn/Sn = 0,9 жуық болатын аймаққа ауысуға; қалайы қоспасы Cu/(Zn + Sn) = 0.9-1.1 және Zn / Sn = 0.975 жуық катиондардың қатынасы бар қалайы байытылған аймаққа ауысуға әкелді.

6. Температура градиентіндегі кестеритті қайта кристалдау еріткіш арқылы компоненттердің диффузиясымен шектеледі. Синтез реакциясын 14 сағат ішінде 750° С-та толығымен аяқтау изотермиялық жағдайда үдерісті жүргізу экономикалық тұрғыдан орынды.

7. SnCl₂ еріткішінде поликристалды CZTS қайта кристалдау оңтайлы катиондық қатынасы бар хлор қоспасыз кристалдардың пайда болуына әкеледі; ірі кристалдарда телқосақты индивидтер байқалады.

8. CZTSe-нің 675° С-да вакуумсыз сульфидтендіру селенді күкіртке тез ауыстырудың салдарынан дәндердің морфологиясының нашарлауына

әкеледі, бірақ үдеріс температурасының 575°C -қа дейін төмендеуі дәннің тұтастығын сақтап, дәннің құрылымында күкірт атомдарының таралуын жақсартуға мүмкіндік берді.

9. Раман спектроскопиясы – бұл кестерит жүйелеріндегі фазаларды анықтаудың сенімді және қарапайым әдісі. CZTS(Se) пен CTS(Se) бір-бірінен айыру үшін ұнтақты дифрактометрия 2θ (тета) алыс бұрыштарында дәл өлшеуді қажет етеді.

Қойылған міндеттердің шешімдерінің толықтығын бағалау. Осы диссертациялық жұмыстың мақсатын шешу үшін қойылған барлық міндеттер толығымен шешілді. Сілтілік металл хлоридтерінің ішінен оңтайлы еріткіштер таңдалды. "Molten salt assisted" технологиясы бойынша изотермиялық жағдайларда кестериттің монофазалық монокристалды ұнтақтарын алудың пәрменді тәсілі, сондай-ақ шикіқұрамға жайзаттар түрінде катиондардың артық мөлшерін қосу жолымен кристалдардың стехиометриясын реттеу тәсілі әзірленді. Кестериттің құрамында селен атомдары ішінара күкірт атомдарымен алмастырылған қатты ерітінділерді алудың инновациялық вакуумсыз әдісі жасалды, . Ерітінді-балқымалы қайта кристалдаудың температуралық және уақыт шарттары анықталды. Физика-химиялық әдістерді қолдану арқылы алынған үлгілердің фазалық құрамы және кестерит фазасының стехиометриясы анықталды.

Осылайша, диссертациялық зерттеудің мақсатына қол жеткізілді-CZTS, CZTSe кристалдары мен олардың қатты ерітінділерін алу үдерісін оңтайландырылды.

Диссертациялық жұмыста ұсынылған шешімдердің техникалық-экономикалық тиімділігін бағалау. Осы диссертациялық жұмыс аясында ұсынылған шешімдер моногрейн технологиясы бойынша жұқа пленкалы ФЭТ жасау үшін монокристалды кестерит ұнтақтарын алуға негіз бола алады.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің "Жұқа қабатты күн элементтеріне арналған $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ және $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ халькогенидті кристалдарды синтездеу технологиясын дамыту" гранттық қаржыландыру бағдарламасы шеңберінде орындалды (Grant no. AP08052719).