

АННОТАЦИЯ

Диссертации на соискание степени доктора
философии (PhD)

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Бахадур Аскар Мухтарулы

Получение функциональных халькогенидных кристаллов из раствора-расплава

Общая характеристика работы. Работа посвящена получению функциональных халькогенидных кристаллов семейства кестерита, которые рассматриваются в качестве перспективного материала для адсорбирующего слоя солнечных батарей. Изучены различные подходы к синтезу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) и их твердого раствора (CZTSSe) в виде монокристаллов и монокристаллических порошков. Определены режимы роста кристаллов, обеспечивающие монофазный продукт с оптимальной стехиометрией.

Актуальность темы исследования. В связи с истощением невозобновляемых ресурсов возрастает интерес к альтернативным способам получения энергии, например, к солнечной энергетике. Несмотря на разработанность данной тематики в виде кремниевых ФЭП, их дороговизна и сложность технологии изготовления вынуждает к поиску более дешевых аналогов, способных обеспечить возрастающий спрос. Наиболее важными преимуществами CZTS(Se) являются их дешевизна, экологичность и распространенность составляющих элементов в природе. При этом CZTS(Se) обладает оптимальными физическими свойствами - ширина запрещенной зоны 1,0–1,6 эВ и высокий коэффициент поглощения (10^4 – 10^5 см⁻¹), благодаря чему теоретическая максимальная эффективность батарей на их основе составляет ~33%.

Степень разработанности темы. В литературе описано большое количество методов получения тонких пленок кестерита, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Рекорд по достигнутой эффективности конверсии солнечного света составляет 12,6% при среднем значении публикуемых результатов на уровне 8-10%. Низкую эффективность связывают с отклонением от стехиометрии и присутствием побочных фаз. Помимо этого, процесс изготовления кестерита характеризуется низкой воспроизводимостью. На данный момент технология монокристаллов является одним из перспективных методов изготовления ФЭП, где слой абсорбера представляет из себя тонкую пленку, которая состоит из монослоя монокристаллического порошка. Данная технология была представлена как альтернатива тонкопленочным ФЭП и, по сути, является неким гибридом между монокристаллическими и тонкопленочными ФЭП. В литературе в качестве флюса, способствующего процессу перекристаллизации, используют

галогениды щелочных и переходных металлов (KI, CdI₂). До настоящего времени остается ряд нерешенных проблем - контроль лишних фаз и стехиометрии в синтезируемом материале. Также, актуальным является снижение трудоемкости процесса синтеза, которая связана с использованием вакуумного оборудования.

Целью диссертационной работы является оптимизация процесса получения кристаллов CZTS, CZTSe (CZTS(Se)) и их твердых растворов.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Поиск новых флюсов, подходящих для перекристаллизации CZTS(Se);
2. Разработка подходов, обеспечивающих отсутствие нецелевых фаз в продуктах синтеза CZTS(Se);
3. Оценка влияния экспериментальных параметров на стехиометрию кристаллов для разработки оптимальных технологий производства;
4. Тестирование метода без вакуумного получения твердых растворов Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x}.

Объекты исследования: Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄, Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x}.

Предмет научного исследования: раствор-расплавный синтез кестерита, фазовый состав, морфология, фазообразование.

Методы исследования. При выполнении исследовании по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и анализа: сухой синтез из элементарных компонентов, раствор-расплавный синтез в изотермических условиях и при градиенте температуры, порошковый рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной приставкой, рамановская спектроскопия.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 207 источников литературы по методам получения тонких пленок, монокристаллов, монокристаллических порошков кестерита, а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

- Предложены и экспериментально протестированы новые растворители для получения кристаллов CZTS(Se).
- Проведено сравнение методов изотермической и неизотермической перекристаллизации CZTSe в ранее не используемом растворителе KI- KCl.
- Разработан эффективный метод двухстадийного синтеза кристаллов семейства кестерита с возможностью изменения стехиометрии за счет добавок элементарных прекурсоров на второй стадии синтеза.
- Впервые опробованы растворители CuCl₂, ZnCl₂, SnCl₂ для получения монофазного CZTS раствор-расплавным методом. Впервые были получены кристаллы CZTS параллельной перекристаллизацией и сульфидизацией поликристаллического CZTSe без использования вакуума.
- Впервые применен метод жидкофазной инкапсуляции серой для сульфидизации монокристаллических порошков с целью получения твердых растворов на основе CZTS и CZTSe.

- Была выявлена зависимость морфологии и композиционного состава зерен от температуры и длительности опыта.

Теоретическая значимость исследования. Найденные условия проведения раствор-расплавной перекристаллизации для получения кристаллов кестерита, а также разработанная безвакуумная технология синтеза кестерита и его твердых растворов представляют значительный теоретический интерес.

Практическая ценность. Научная значимость работы заключается в экспериментальном анализе фазообразования в системах CZTS(Se) - растворитель (KI-KCl, KI-NaCl, CsCl-NaCl, CsCl-KCl, LiCl-KCl). Результаты по безвакуумному отжигу CZTSe в парах серы внесут большой вклад в оптимизацию методов получения кристаллов S-содержащих твердых растворов семейства кестерита. Кроме того, продемонстрированные подходы по выбору оптимального растворителя и условий роста позволят улучшить методы получения других функциональных кристаллов халькогенидов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез однофазного продукта CZTS(Se) эффективно проходит из элементарных соединений в присутствии эвтектического расплава KI-KCl при 1000 °C на первой стадии с промежуточным измельчением шихты перед повторным синтезом при 750 °C.

- Перекристаллизация в растворителе SnCl₂ обеспечивает кристаллам CZTS оптимальную стехиометрию Cu/(Zn + Sn) ~ 0,96, Zn/Sn ~ 1,11, соответствующую составам адсорбирующего слоя солнечных батарей с рекордными характеристиками.

- Инновационный способ получения твердых растворов Cu₂ZnSnS_xSe_{4-x} заключается в отжиге CZTSe в присутствии элементарной серы в открытой кварцевой колбе.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 4 научных работах, в том числе:

- в 1 статье, опубликованной в рецензируемом научном издании, входящим в первый квартиль (Q1) базы данных Web of Science . Личный вклад докторанта в подготовку публикации заключался в проведении экспериментальных работ по получению кристаллов Cu₂ZnSnS₄ путем перекристаллизации из таких растворителей как CuCl₂, ZnCl₂ и SnCl₂; и в участии в характеристизации кристаллов Cu₂ZnSnS₄, а также в участии в интерпретации полученных результатов.

- в 1 статье, опубликованной в журнале, рекомендованном Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (КОКСОН); Личный вклад докторанта в подготовку публикации заключался в проведении экспериментальных работ по получению кристаллов, и в участии в проведении физико-химических исследований, а также в участии в интерпретации полученных результатов.

- в 2 тезисах докладов на международных конференциях и симпозиумах. Личный вклад докторанта в подготовку публикаций заключался в проведении экспериментальных работ по получению кристаллов, и в участии в проведении физико-химических исследований, а также в участии в интерпретации полученных результатов.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 основных разделов, списка литературы, из 207 наименований. Работа изложена на 132 страницах, содержит 73 рисунка и 13 таблиц.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Эвтектические смеси солей CsCl-KCl, CsCl-NaCl, KI-NaCl, KI-KCl, LiCl-KCl, а также SnCl₂ и ZnCl₂ являются потенциальными растворителями для получения кристаллов кестерита вследствие отсутствия каких-либо химических реакции между шихтой и растворителем.

2. Эвтектические смеси солей PbCl₂-NaCl, PbCl₂-KCl и CuCl₂ не подходят для раствор-расплавного роста кестерита. В случае с PbCl₂-NaCl и PbCl₂-KCl в составе были обнаружены халькогениды свинца, а в случае CuCl₂ не было обнаружено образование фазы кестерита.

3. Было выяснено, что фаза Cu₂SnS(Se)₃ может растворять в себе большое количество цинка, что делает его состав очень схожим с составом кестерита и только рамановской спектроскопией можно надежно идентифицировать эти фазы. К тому же данная область твердых растворов не указана на фазовых диаграммах, что требует их повторного изучения.

4. Оптимальной температурой второй стадии перекристаллизации CZTSe в присутствии растворителя KI-KCl является 750 °С. При 650 °С время реакции существенно увеличивается, а при 850 °С происходит перитектическое разложение кестерита.

5. Коррекция стехиометрии кестерита на второй стадии перекристаллизации реализуема за счет добавок металлических прекурсоров в шихту: добавка цинка привела к сдвигу в цинк обогащенную область с соотношениями катионов около Cu/(Zn+Sn)=1,5 и Zn/Sn = 1,2; добавка меди к соотношениям катионов около Cu/(Zn+Sn)=0,8 и Zn/Sn = 0,9; добавка олова к небольшому олово богатому диапазону с соотношениями катионов около Cu/(Zn+Sn)=0,9-1,1 и Zn/Sn = 0,975.

6. Перекристаллизация кестерита в градиенте температур лимитируется, по видимому, диффузией компонентов через растворитель. Экономически целесообразнее проводить процесс в изотермических условиях, когда реакция синтеза полностью завершается за 14 часов при 750 °С.

7. Перекристаллизация поликристаллического CZTS во флюсе SnCl₂ приводит к образованию кристаллов без примеси хлора с оптимальным соотношением катионов; наблюдаются сдвойникованные индивиды у крупных кристаллов.

8. Безвакуумная сульфидизация CZTSe при 675 °С приводит к ухудшению морфологии зерен из-за очень быстрой замены селена на серу, но

снижением температуры процесса до 575 °С удалось сохранить целостность зерен и улучшить распределение атомов серы в структуре зерна.

9. Рамановская спектроскопия является надежным и простым методом идентификации фаз в системах с кестеритом. Порошковая дифрактометрия требует прецизионных измерений на дальних углах 2θ , чтобы отличить CZTS(Se) от CTS(Se).

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме. Были подобраны оптимальные растворители из числа хлоридов щелочных металлов. Был разработан действенный способ получения монофазных монокристаллических порошков кестерита в изотермических условиях по технологии «molten salt assisted», а также способ регулирования стехиометрией кристаллов путем добавки в шихту избытка катионов в виде элементарных веществ. Был разработан инновационный безвакуумный способ получения твердых растворов кестерита в котором атомы селена частично заменены на атомы серы. Определены температурные и временные условия проведения раствор-расплавной перекристаллизации. Физико-химическими методами определены фазовый состав полученных образцов и стехиометрия фазы кестерита.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты – оптимизация процесса получения кристаллов CZTS, CZTSe и их твердых растворов .

Оценка технико-экономической эффективности предложенных в диссертационной работе решений. Решения, предложенные в рамках данной диссертационной работы, могут лечь в основу получения монокристаллических порошков кестерита для изготовления из них тонкопленочных ФЭП по технологии моногрэйн.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнялась в рамках программы грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан «Развитие технологии синтеза халькогенидных кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ для тонкопленочных солнечных элементов» (Grant No. AP08052719).