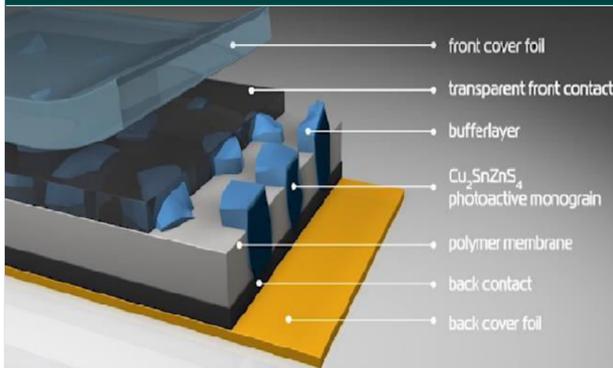


# Особенности синтеза монокристаллических кестеритных порошков методом перекристаллизации из расплавов KI с использованием $Cu_{2-\delta}SnS_3$ и $ZnS$ в качестве прекурсоров

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.

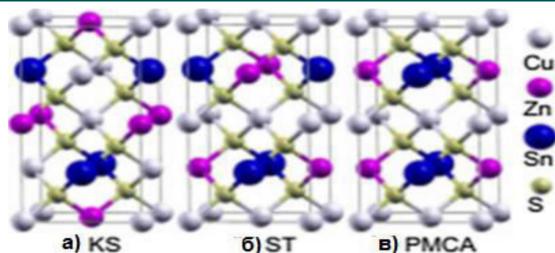
\*рис. взят с

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

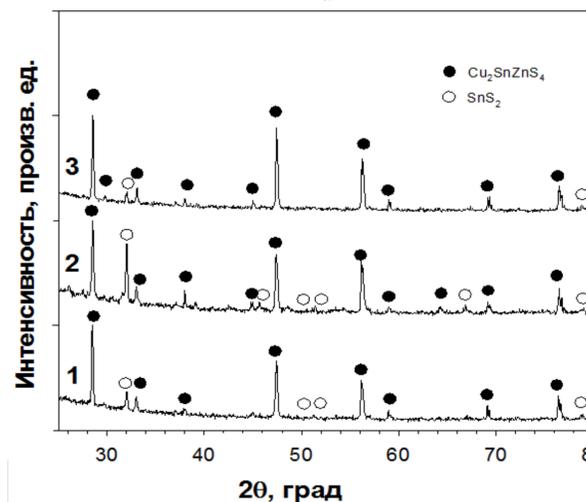
Синтез проводился в несколько этапов. На первом этапе требуемые количества  $Cu_{2-\delta}SnS_3$  и  $ZnS$  запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу и отжигали при  $T=1100^\circ C$  в течение 10 ч. После охлаждения ампулу вскрывали, ее содержимое растирали в агатовой ступке и вновь помещали вновь 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 $\alpha$ .



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-  $Cu_{1,7}ZnSnS_4$ .

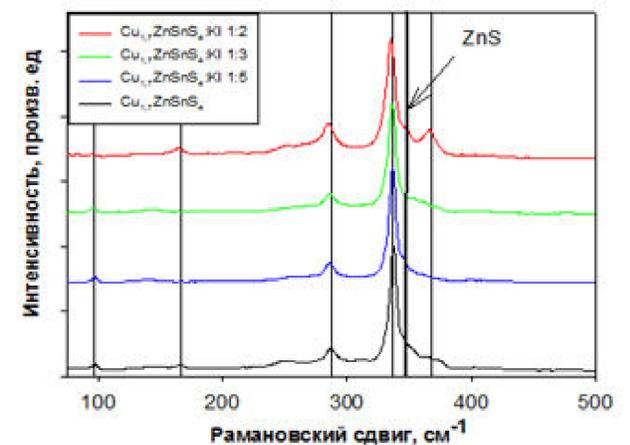
Из рисунка видно, что на рентгенограммах всех соединений наиболее яркими являются пики CZTS.

Однако при этом присутствуют слабые линии, характерные для примесной фазы -  $SnS_2$ . При этом с увеличением  $\delta$  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 ( $287\text{cm}^{-1}$  и  $337\text{cm}^{-1}$ ). 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.