

А.М. Бахадур¹, А.О. Климов^{2,3}, К.А. Кох^{2,3}¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан²Институт Геологии и Минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия³Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

(E-mail: askar.bakhadur@gmail.com, klimow_alexandr@mail.ru, k.a.kokh@gmail.com)

Синтез однофазного материала $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в расплаве солей щелочных металлов

Аннотация. В данной работе был проведен синтез CZTSe прямым сплавлением химических элементов в кварцевой ампуле. Метод РФА оказался неэффективным для оценки однофазности продукта, вследствие перекрывания характерных пиков CZTSe с пиками побочных фаз. В то время как КР спектроскопия позволила выявить наличие таких фаз как Cu_2SnSe_3 , ZnSe и SnSe в образце. При повторной перекристаллизации в раствор-расплаве солей щелочных металлов при температуре 750о С был получен однофазный продукт. В качестве растворителя была выбрана эвтектическая смесь KI-KCl. По результатам КР спектроскопии и СЭМ было показано, что после перекристаллизации в раствор-расплаве в течении 14 часов, достигается однофазность и гомогенность состава CZTSe.

Ключевые слова: кестерит, CZTS, CZTSe, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, раствор-расплавный рост, тонкие пленки, солнечные батареи.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-68-36-2020-132-3-27-33>

Введение. В последнее время соединения со структурой кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), а также их твердые растворы привлекают большое внимание как перспективные материалы для замены тонких пленок на основе CIGSSe ($(\text{Cu},\text{In})\text{Ga}(\text{S},\text{Se})_2$) в качестве адсорбирующего слоя в солнечных батареях. Несмотря на высокие достижения технологии производства CIGSSe солнечных батарей с эффективностью выше 20%, они коммерчески и экологически бесперспективны из-за дефицита In и Ga и, как следствие, высокой стоимости готового продукта.

Использование CZTSSe в качестве адсорбирующего слоя очень перспективно благодаря высокому коэффициенту поглощения (104 см⁻¹), оптимальной ширине запрещенной зоны ($\approx 1,5$ эВ) прямозонного типа и содержанию не токсичных и распространенных в природе составляющих элементов (1). Опубликовано большое количество работ по получению тонких пленок CZTSSe различными методами, например, спрей пиролиз (2), (3), (4), термическое напыление (5), химическое осаждение (6) (7), магнетронное напыление (8) (9), нанесение покрытия методом центрифугирования (10), электроосаждение (11) и уже были достигнуты эффективности в 12,6% для CZTSSe (12) и 8,4% для CZTS (13). Эффективность получаемых поликристаллических пленок намного ниже теоретического максимума в 32% согласно уравнению Шокли-Квайссера (12). Большим недостатком данных методов является трудность контроля стехиометрии на разных этапах получения в связи с высокой летучестью соединения олова и цинка при нагревании (14). Было выявлено большое влияние отклонения от стехиометрии CZTSSe на эффективность работы батареи (15). Таким образом, разработка процесса получения тонких пленок с большими площадями монофазного кристаллического слоя и оптимальными электрофизическими характеристиками остается актуальной задачей.

Инконгруэнтное плавление CZTSSe не позволяет выращивать кристаллы монофазного состава прямым сплавлением из расплава. При синтезе ниже температуры плавления этих соединений, эту проблему можно обойти. Так, в работе (13) показали процесс синтеза монокристаллов CZTS из раствор-расплава с оловом. Авторы (16), используя растворители KI, CdI₂, успешно внедрили технологию монокристаллов (Monocrystal layer solar cell) с эффективностью 9.1% монокристаллических порошков CZTS (17).

В данной работе подтверждена невозможность получения чистой фазы CZTSe прямым сплавлением элементарных веществ и продемонстрирован способ получения однофазного порошка CZTSe из раствор-расплава солей щелочных металлов KI-KCl.

Экспериментальная часть. Процесс синтеза проводился прямым сплавлением чистых Cu, Zn, Sn и Se взятых в рассчитанных массовых соотношениях в соответствии со стехиометрическим составом. Опыт проводился в кварцевой ампуле, вымытой в концентрированной азотной кислоте и затем в бидистиллированной воде. Вакуумированную ампулу с шихтой поместили в горизонтальную печь и ступенчато нагревали до 1000°С. После окончания синтеза ампула была изъята из печи и охлаждена на воздухе до комнатной температуры естественным путем. В результате синтеза был получен цельный слиток черного цвета. После отбора образцов для изучения фазового состава, слиток был растерт в агатовой ступке для перекристаллизации во флюсе KI-KCl.

Изотермическая перекристаллизация проводилась в откачанной кварцевой ампуле при температуре 750°С в течение 14 часов в печи. Для приготовления шихты использовали тщательно перетертую эквимольную смесь порошка CZTSe со смесью KI-KCl эвтектического состава. После окончания процесса перекристаллизации полученный порошок был отмыт от флюса дистиллированной водой и этиловым спиртом.

Данные рентгеновской дифракции были получены с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku MiniFlex 600. Спектры комбинационного рассеяния, возбуждаемые 532 нм излучением, были получены с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с детектором LN/CCD. Также использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira 3 LMU.

Результаты и обсуждения. Микроскопические исследования образцов после синтеза показали наличие нескольких фаз (Рис.1.). Для детального изучения фазового состава был проведен РФА анализ растертого слитка (Рис. 2). Здесь можно выделить три четких пика при 2θ 27,14°, 45,08° и 53,34° которые относятся, соответственно, к плоскостям (112), (204) и (312) фазы CZTSe. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими литературными данными. Также можно заметить слабый пик, соответствующий плоскости (200), при $2\theta = 31,1^\circ$ отвечающий за примесь селена в образце (18). Дополнительно на рис. 2. предоставлены стандартные PDF карты наиболее возможных побочных продуктов. При детальном сравнении рентгенограммы со стандартами можно заметить перекрывание пиков CZTSe с пиками таких побочных фаз, как Cu_2SnSe_3 , Cu_2Se и Cu_2SnSe_4 .



Рис. 1. Снимок образца CZTSe сделанный на оптическом микроскопе (x10).

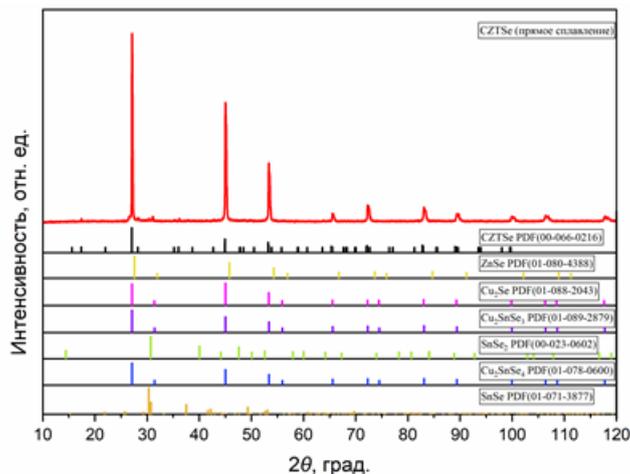


Рис. 2. Рентгенограмма образца из слитка, синтезированного прямым сплавлением.

Вследствие неопределенности результатов РФА анализа было необходимо провести дополнительный качественный анализ. Для этого была выбрана спектроскопия комбинационного рассеяния, в целях подтвердить образование фазы CZTSe, наряду с другими побочными фазами. На рис. 3. изображены спектры Раман образца, синтезированного при условии прямого сплавления. Для получения достоверных данных, съемка проводилась на полированном срезе, что позволило четко различать границы раздела между фазами. Как видно из Рис. 3, в слитке присутствует смесь фазы CZTSe с ZnSe (251 cm^{-1}), SnSe (130 и 150 cm^{-1}) и Cu_2SnSe_3 (180 и 236 cm^{-1}). Среди спектров можно различить два типа кривых, соответствующих фазе CZTSe с главным пиком при 196 cm^{-1} . В одном случае присутствует характерный для ZnSe пик при 251 cm^{-1} и дополнительный пик CZTSe при 398 cm^{-1} , а в другом нет. При этом, данным методом не удалось найти абсолютно чистую фазу ZnSe. Это может быть связано с тем, что фаза ZnSe имеет малый размер, и луч лазера всегда захватывает часть фазы CZTSe, которая находится вокруг.

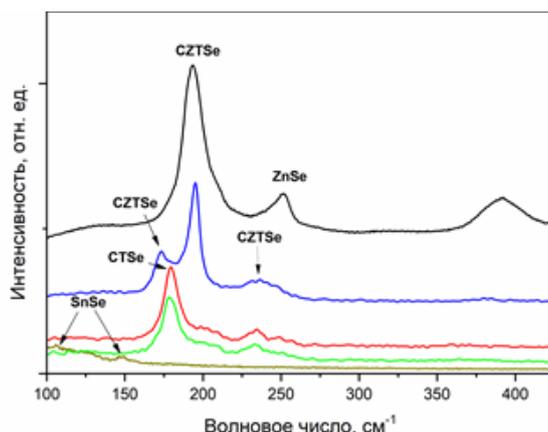


Рис. 3. Спектры Раман образцов в отполированной шашке.

На рис. 4. изображены спектры Раман CZTSe после изотермической перекристаллизации во флюсе KI-KCl. Наблюдается полная гомогенность и однофазность состава, так как все спектры соответствуют фазе кестерита с пиками 173 cm^{-1} , 194,4 cm^{-1} , 235,2 cm^{-1} и 244 cm^{-1} . Для достоверности съемки Раман проводилась на разных отполированных зернах. На рис. 5. изображен снимок СЭМ, подтверждающий однофазность состава.

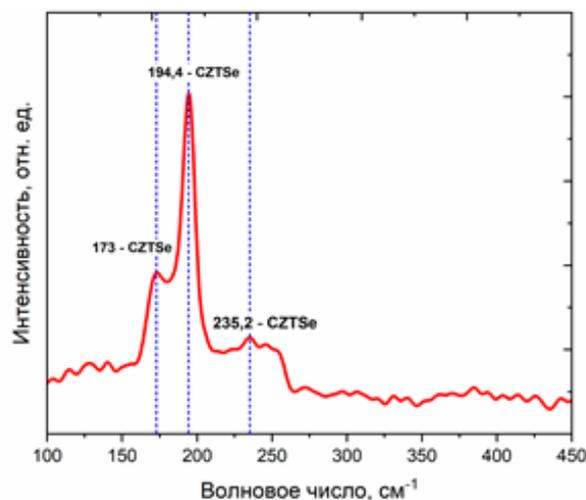


Рис. 4. Спектры Раман образца, полученного после перекристаллизации.

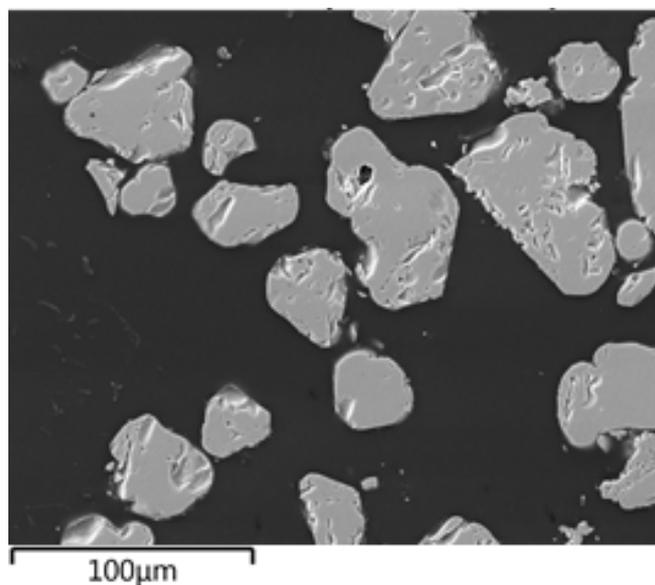


Рис. 5. Снимок СЭМ образца после перекристаллизации.

Таким образом, в данной работе экспериментальным путем показана невозможность синтеза однофазного CZTSe прямым сплавлением составляющих элементов. Результаты РФА, спектры комбинационного рассеяния и СЭМ показали, что перекристаллизацией CZTSe в смеси солей KI-KCl эвтектического состава была достигнута однофазность и полная гомогенность состава.

Благодарности: Авторы благодарят проекты ГФ МОН РК ИРН АР05130794 и ИРН АР08052719 за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Yin, X., Tang, C., Sun, L., Shen, Z., & Gong, H. Study on phase formation mechanism of non-and near-stoichiometric $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ film prepared by selenization of Cu-Sn-Zn-S precursors //Chemistry of Materials. – 2014. – Vol. 26. – №. 6. – P. 2005-2014
2. Thiruvankadam, S., Prabhakaran, S., Chakravarty, S., Ganesan, V., Sathe, V., Kumar, M.S., & Rajesh, A. L.

Effect of Zn/Sn molar ratio on the microstructural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ thin films prepared by spray pyrolysis technique //Physica B: Condensed Matter. – 2018. – Vol. 533. – P. 22-27.

3. Babichuk, I.S., Golovynskiy, S., Brus, V.V., Babichuk, I.V., Datsenko, O., Li, J., ... & Qu, J. Secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films obtained by spray pyrolysis at different substrate temperatures and Cu contents //Materials Letters. – 2018. – Vol. 216. – P. 173-175.

4. Chandel, T., Halaszova, S., Prochazka, M., Hasko, D., Velic, D., Thakur, V., Rajaram, P. Growth of nanocrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using the spray pyrolysis technique and their characterization //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – Vol. 1953. – №. 1. – P. 100004.

5. Mise, T., Tajima, S., Fukano, T., Higuchi, K., & Katagiri, H. In situ process monitoring during multistage coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2015. – Vol. 33. – №. 2. – P. 021206.

6. Huse, N.P., Dive, A.S., Gattu, K.P., & Sharma, R. One step synthesis of kestarite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by simple and economic chemical bath deposition method //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2017. – Vol. 1832. – №. 1. – P. 080082

7. Rana T.R., Shinde N.M., Kim J.H. Novel chemical route for chemical bath deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films with stacked precursor thin films //Materials Letters. – 2016. – Vol. 162. – P. 40-43.

8. Yoo, D., Choi, M., Heo, S. C., Kim, D., Chung, C., & Choi, C. RF-magnetron sputtered kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film using single quaternary sputtering target prepared by sintering process //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2013. – Vol. 13. – №. 11. – P. 7734-7740.

9. Ferdaous, M. T., Chelvanathan, P., Shahahmadi, S. A., Sapeli, M. M. I., Sopian, K., & Amin, N. Compositional disparity in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film deposited by RF-sputtering from a single quaternary compound target //Materials Letters. – 2018. – Vol. 221. – P. 201-205.

10. Ziti, A., Hartiti, B., Labrim, H., Fadili, S., Ridah, A., Belhorma, B., ... & Thevenin, P. Study of kesterite CZTS thin films deposited by spin coating technique for photovoltaic applications //Superlattices and Microstructures. – 2019. – Vol. 127. – P. 191-200.

11. An C., Lu H., Chen X. Preparation and Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Electrodeposition and Sulfurization //Supplemental Proceedings: Materials Processing and Interfaces. – 2012. – Vol. 1. – P. 625-632.

12. Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency //Advanced Energy Materials. – 2014. – Vol. 4. – №. 7. – P. 1301465.

13. Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T., Kakimoto, K., & Miyake, H. Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals //physica status solidi (a). – 2013. – Vol. 210. – №. 7. – P. 1328-1331.

14. Olekseyuk I. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ system //Journal of alloys and compounds. – 2004. – Vol. 368. – №. 1-2. – P. 135-143.

15. Katagiri, H., Jimbo, K., Tahara, M., Araki, H., & Oishi, K. The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells //MRS Online Proceedings Library Archive. – 2009. – Vol. 1165.

16. Altosaar, M., Raudoja, J., Timmo, K., Danilson, M., Grossberg, M., Krunks, M. & Mellikov, E. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograin powders for solar cell application //2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference. – IEEE, 2006. – Vol. 1. – P. 468-470.

17. Timmo, K., Kauk-Kuusik, M., Pilvet, M., Raadik, T., Altosaar, M., Danilson, M. & Ernits, K. Influence of order-disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ powders on the performance of monograin layer solar cells //Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 633. – P. 122-126.

18. Liu, K., Ji, N., Shi, L., & Liu, H. The Phase and Morphology of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanopowders by Hydrothermal Method //Journal of Nanomaterials. – 2014.

А.М. Бахадур¹, А.О. Климов^{2,3}, К.А. Кох^{2,3}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

²В. С. Соболев атындағы Геология және Минералогия институты РФА СБ, Новосібір, Ресей

³Новосібір мемлекеттік университеті, Новосібір, Ресей

Сілтілік металдар тұздарының балқымасында бір фазалы $Cu_2ZnSnSe_4$ материалды синтездеу

Аңдатпа. Бұл жұмыста кварц ампуласында химиялық элементтерді тікелей балқыту арқылы CZTSe синтезі жүргізілді. CZTSe сипаттамалық шыңдарының жанама фазалардың шыңдарымен қабаттасуына байланысты рентгендік фазалық талдау әдісі өнімнің бір фазалы сипатын бағалау тиімсіз болып шықты. Алайда Раман спектроскопиясы үлгіде Cu_2SnSe_3 , ZnSe және SnSe сияқты фазаларды анықтауға мүмкіндік берді. Сілтілік металл тұздарының балқыма ерітіндісінде қайта кристалдауды қайтадан жүргізу арқылы 750 °C температурада бір фазалы өнім алынды. Еріткіш ретінде KI-KCl эвтектикалық қоспасы таңдалды. Раман спектроскопиясы мен СЭМ нәтижелері бойынша, балқыма ерітіндісінде 14 сағат бойы қайта кристалдауды жүргізу нәтижесінде бір фазалы және біртекті құрамды CZTSe қол жеткізілетіні көрсетілген.

Түйін сөздер: кестерит, CZTS, CZTSe, Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2ZnSnS_4 , балқыма ерітіндісінде өсуі, жұқа пленкалар, күн панельдері .

А.М. Bakhadur¹, А.О. Klimov^{2,3}, К.А. Kokh^{2,3}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Synthesis of single-phase material $Cu_2ZnSnSe_4$ in a melt of alkali metal salts

Annotation. In this work, CZTSe was synthesized by direct fusion of chemical elements in a quartz ampoule. XRD method was ineffective for evaluating the single-phase nature of the product, due to overlapping characteristic CZTSe peaks with peaks of secondary phases. While Raman spectroscopy revealed the presence of phases like Cu_2SnSe_3 , ZnSe and SnSe in the sample. By recrystallization in a melt-solution of alkali metal salts at a temperature of 750° C, a single-phase product was obtained. As a solvent, a KI-KCl eutectic mixture was selected. According to the results of Raman spectroscopy and SEM, it was shown that after recrystallization in a melt-solution for 14 hours, single-phase and homogeneous composition of CZTSe is achieved.

Key words: kesterite, CZTS, CZTSe, Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2ZnSnS_4 , melt-solution growth, thin films, solar cell.

References

1. Yin, X., Tang, C., Sun, L., Shen, Z., & Gong, H. Study on phase formation mechanism of non-and near-stoichiometric Cu_2ZnSn (S, Se) 4 film prepared by selenization of Cu-Sn-Zn-S precursors, Chemistry of Materials, 26(6), 2005-2014(2014).
2. Thiruvenkadam, S., Prabhakaran, S., Chakravarty, S., Ganesan, V., Sathe, V., Kumar, M. S., & Rajesh, A. L. Effect of Zn/Sn molar ratio on the microstructural and optical properties of $Cu_2Zn_{1-x}Sn_xS_4$ thin films prepared by spray pyrolysis technique, Physica B: Condensed Matter., 533, 22-27(2018).
3. Babichuk, I. S., Golovynskiy, S., Brus, V. V., Babichuk, I. V., Datsenko, O., Li, J., ... & Qu, J. Secondary phases in Cu_2ZnSnS_4 films obtained by spray pyrolysis at different substrate temperatures and Cu contents, Materials Letters, 216, 173-175(2018).
4. Chandel, T., Halaszova, S., Prochazka, M., Hasko, D., Velic, D., Thakur, V., Rajaram, P. Growth of nanocrystalline Cu_2ZnSnS_4 thin films using the spray pyrolysis technique and their characterization , AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 1953(1), P. 100004(2018).

5. Mise, T., Tajima, S., Fukano, T., Higuchi, K., & Katagiri, H. In situ process monitoring during multistage coevaporation of Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(2), P. 021206 (2015).
6. Huse, N. P., Dive, A. S., Gattu, K. P., & Sharma, R. One step synthesis of kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin film by simple and economic chemical bath deposition method, *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 1832(1), P. 080082(2017).
7. Rana T. R., Shinde N. M., Kim J. H. Novel chemical route for chemical bath deposition of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films with stacked precursor thin films, *Materials Letters*, 162, 40-43(2016).
8. Yoo, D., Choi, M., Heo, S. C., Kim, D., Chung, C., & Choi, C. RF-magnetron sputtered kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin film using single quaternary sputtering target prepared by sintering process, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13(11), 7734-7740(2013).
9. Ferdaous, M. T., Chelvanathan, P., Shahahmadi, S. A., Sapeli, M. M. I., Sopian, K., & Amin, N. Compositional disparity in Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film deposited by RF-sputtering from a single quaternary compound target, *Materials Letters*, 221, 201-205(2013).
10. Ziti, A., Hartiti, B., Labrim, H., Fadili, S., Ridah, A., Belhorma, B., ... & Thevenin, P. Study of kesterite CZTS thin films deposited by spin coating technique for photovoltaic applications, *Superlattices and Microstructures*, 127, 191-200(2019).
11. An C., Lu H., Chen X. Preparation and Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Electrodeposition and Sulfurization, *Supplemental Proceedings: Materials Processing and Interfaces*, 1, 625-632(2012).
12. Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, *Advanced Energy Materials*, 4(7), 1301465(2014).
13. Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T., Kakimoto, K., & Miyake, H. Growth and characterization of Cu₂ZnSnS₄ single crystals, *physica status solidi (a)*, 210(7), 1328-1331(2013).
14. Olekseyuk I. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the Cu₂S–ZnS–SnS₂ system, *Journal of alloys and compounds*, 368(1-2), 135-143(2004).
15. Katagiri, H., Jimbo, K., Tahara, M., Araki, H., & Oishi, K. The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2009. Vol. 1165.
16. Altosaar, M., Raudoja, J., Timmo, K., Danilson, M., Grossberg, M., Krunk, M. & Mellikov, E. Cu₂ZnSnSe₄ monograin powders for solar cell application, *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*. IEEE, 1, 468-470(2006).
17. Timmo, K., Kauk-Kuusik, M., Pilvet, M., Raadik, T., Altosaar, M., Danilson, M. & Ernits, K. Influence of order-disorder in Cu₂ZnSnS₄ powders on the performance of monograin layer solar cells, *Thin Solid Films*, 633, 22-126(2017).
18. Liu, K., Ji, N., Shi, L., & Liu, H. The Phase and Morphology of Cu₂ZnSnSe₄ Nanopowders by Hydrothermal Method, *Journal of Nanomaterials*. 2014.

Сведения об авторах:

Бахадур А.М. – автор для корреспонденции, Ph.D. студент Казахского Национального Университета им. ал-Фараби, Алматы, Казахстан.

Климов А.О. – студент бакалавра Новосибирского Государственного Университета, Новосибирск, Россия.

Кох К.А. – кандидат геолого-минералогических наук, Старший научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия.

Bahadur A.M. – corresponding author, Ph.D. student of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Klimov A.O. – Bachelor student of Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia.

Kokh K.A. – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Researcher at V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia.