

Рост кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из раствор-расплава KI-KCl в градиенте температуры

А.М. Бахадур^{1*}, Б.М. Уралбеков^{1,2},
К.А. Кох³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²ТОО «EcoRadSM», г. Алматы, Казахстан

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

В данной работе впервые был продемонстрирован двухэтапный способ получения монокристаллов CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) путем перекристаллизации поликристаллического материала в раствор-расплаве KI-KCl в градиенте температуры. На первом этапе поликристаллический материал, состоящий из смеси селенидов металлов, был синтезирован прямым сплавлением элементарных Cu, Zn, Sn и Se при 1000°C. Далее проводили перекристаллизацию при градиенте температуры в 100°C при этом температура холодной зоны равнялась 750°C. Фазовый и химический состав кристаллов были изучены методами энергодисперсионной рентгеновской и рамановской спектроскопии. Показано отсутствие влияния состава шихты на состав получаемых кристаллов. По количеству оставшейся шихты в горячей зоне можно говорить об очень низкой скорости перекристаллизации и низком выходе продукта. Анализ элементного состава кристаллов из холодной зоны выявил высокую неоднородность даже в одном эксперименте, что говорит о необходимости оптимизации параметров эксперимента. С другой стороны, по значению ширины линии на полувысоте основного пика можно утверждать, что полученные образцы обладают высокой степенью упорядоченности в структуре и подходят для проведения измерения физических характеристик.

Ключевые слова: кестерит; $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; CZTSe; CZTS; раствор-расплав; солнечная энергетика.

Температура градиентіндегі KI-KCl ерітінді балқымасынан $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ кристалдарының өсуі

А.М. Бахадур^{1*}, Б.М. Уралбеков^{1,2},
К.А. Кох³

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²«EcoRadSM» ЖШС, Алматы қ., Қазақстан

³РФА СБ В.С. Соболев атындағы геология-минералогия институты, Новосибирск қ., Ресей

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

Бұл жұмыста алғаш рет температура градиентіндегі KI-KCl ерітінді-балқымасында поликристалды материалды қайта кристаллдау жолымен CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) монокристаллдарын алудың екі кезеңдік әдісі көрсетілді. Бірінші кезеңде металл селенидтерінің қоспасынан тұратын поликристалды материал 1000°C-та элементарлы Cu, Zn, Sn және Se тікелей балқытумен синтезделді. Әрі қарай, 100°C температура градиентінде қайта кристалдану жүргізілді, осы кезде суық аймақтың температурасы 750°C болды. Кристалдардың фазалық және химиялық құрамы энергодисперсиялық рентген және раман спектроскопия әдістерімен зерттелді. Алынған кристалдардың құрамына шихта құрамының әсер етпейтіндігі көрсетілген. Ыстық аймақтағы қалған шихтаның мөлшері бойынша қайта кристалдану жылдамдығының өте төмен және өнімнің шығымы аз болуы туралы айтуға болады. Тіпті бір экспериментте суық аймақтағы кристалдардың элементтік құрамын талдау нәтижесі жоғары гетерогенділікті көрсетті, бұл эксперимент параметрлерін оңтайландыру қажеттілігін байқатады. Екінші жағынан, негізгі шыңның жарты биіктігіндегі сызық енінің мәні бойынша алынған үлгілер құрылымдары жоғары реттілікке ие және физикалық сипаттамаларды өлшеуге жарамды деп айтуға болады.

Түйін сөздер: кестерит; $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; CZTSe; CZTS; ерітінді-балқыма; күн энергетикасы.

Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals from a KI-KCl melt-solution in a temperature gradient

А.М. Bakhadur^{1*}, B.M. Uralbekov^{1,2},
K.A. Kokh³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²EcoRadSM LLP, Almaty, Kazakhstan

³Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

In this work, a two-step method for preparation of CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) single crystals was demonstrated for the first time by recrystallization of a polycrystalline material in a KI-KCl melt-solution in a temperature gradient. At the first step, a polycrystalline material consisting of a mixture of metal selenides was synthesized by direct fusion of elemental Cu, Zn, Sn, and Se at 1000°C. Next, recrystallization process was carried out at a temperature gradient of 100°C, while the temperature of the cold zone was 750°C. The phase and chemical composition of the crystals were studied by energy dispersive X-ray and Raman spectroscopy. It was shown that the charge composition does not affect the composition of the obtained crystals. According to the amount of the remaining charge in the hot zone, one can speak of a very low recrystallization rate and a low product yield. Analysis of the elemental composition of crystals from the cold zone revealed a high inhomogeneity even in one experiment, which indicates the need to optimize the experimental parameters. On the other hand, according to the full line width at half height of the main peak, it can be argued that the obtained samples have a high degree of order in the structure and are suitable for measuring of physical characteristics.

Keywords: kesterite; $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; CZTSe; CZTS; melt-solution; solar energy.



Рост кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из раствор-расплава KI-KCl в градиенте температуры

А.М. Бахадур^{1*} , Б.М. Уралбеков^{1,2} , К.А. Кох³ 

¹Казакский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

²ТОО «EcoRadSM», мкр. Орбита-1, 21, 050043 Алматы, Казахстан

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга 3, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

1. Введение

Кестерит считается перспективным полупроводниковым материалом в сфере тонкопленочных солнечных элементов, не содержащий в своем составе токсичные и дорогие элементы [1]. Одной из основных проблем в разработке высокоэффективного фотовольтаического элемента на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) и его твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ (CZTSSe) является сложность получения чистого материала. При синтезе кестерита легко образуются такие побочные фазы, как ZnS(Se) , $\text{Cu}_2\text{SnS(Se)}_3$ (CTS(Se)), SnS(Se) , $\text{Cu}_2\text{S(Se)}$ и т.д., что связано с перитектическим плавлением кестерита и низкой скоростью диффузии при умеренных температурах [2]. Несмотря на это, были достигнуты показатели эффективности в 12,6% для солнечного элемента на основе поликристаллической тонкой пленки CZTSSe [3].

Дальнейшее улучшение эффективности требует более фундаментального изучения свойств кестерита. В литературе приводится несколько теоретических описаний физических свойств и структурных данных, в то время как экспериментальные данные не так однозначны, так как большая часть из них были измерены поликристаллического материала. Например, только для значения ширины запрещенной зоны варьируются в диапазоне 0,9-1,1 эВ для CZTSe и 1,4-1,6 эВ для CZTS [4]. Таким образом, для получения более достоверных и точных данных необходимо проводить исследования основных свойств кестерита с монокристаллического материала.

В то же время, количество работ по получению монокристаллов довольно низко, что связано с особенностью процесса роста кристаллов кестерита через перитектическую реакцию $\text{ZnSe} + \text{L} \Rightarrow \text{CZTSe}$. Классические методы роста кристаллов из расплава является не

подходящими. На практике были испробованы методы роста инконгруэнтно плавящихся соединений, в которых рост монокристаллов осуществляется при температуре ниже температуры перитектического разложения кестерита. К ним относятся, например, раствор-расплавные методы и методы химических транспортных реакций с использованием йода в качестве транспортирующего агента [5,6]. В данной работе впервые продемонстрирован двухэтапный способ получения монокристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из раствор-расплава в условиях градиента температуры.

2. Эксперимент

В качестве начального материала был использован поликристаллический материал, который получили на первом этапе путем сплавления элементарных Cu, Sn (Wuhan Xinrong New Materials Co. Ltd, 99,99%), Zn (Fox Chemicals, 99,99%) и Se (Уральский завод химических реактивов, 99,99%) в стехиометрическом соотношении. Синтез проводился в запаянной кварцевой ампуле, отмытой в концентрированной азотной кислоте, при температуре 1000°C.

На втором этапе для процесса перекристаллизации были использованы ампулы с длиной до 25 см, в один конец которых помещался поликристаллический материал, а оставшееся пространство заполнялся растворителем. После этого ампулы вакуумировались и запаивались. Из предыдущих исследований было выявлено, что эвтектическая смесь солей KI-KCl ($T_{пл} = 591^\circ\text{C}$) является оптимальным растворителем среди других смесей галогенидов металлов (NaCl-KCl , $\text{PbCl}_2\text{-NaCl}$, $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$, CsCl-NaCl , CsCl-KCl , LiCl-KCl , ZnCl_2 , SnCl_2 , CuCl_2) для проведения перекристаллизации [7]. Далее ампулы помещались в двухзонную печь с градиентом температуры в 100°C, при

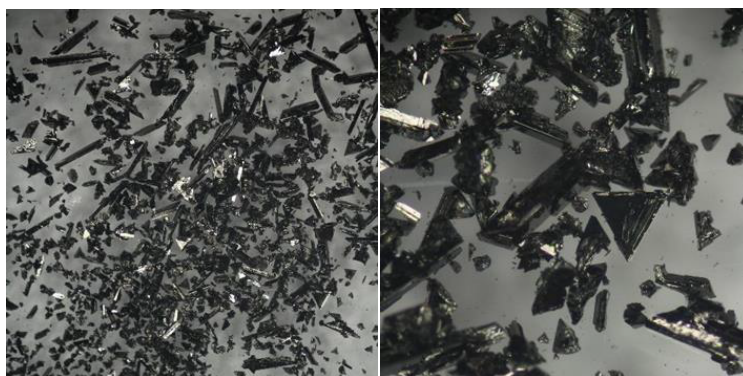
этом температура холодной зоны была равна 750°C . Выбор величины градиента был связан с особенностями использованной горизонтальной печи, а температура в 750°C был ранее определен как оптимальный, так как данная температура ниже температуры перитектического разложения CZTSe и, при этом, перекристаллизация проходит наиболее быстро. Перекристаллизацию проводили до тех пор, пока в холодной части ампулы не образовалось достаточное количество монокристаллов. Весь процесс занял 144 часа, по окончании которого печь отключали и ампулы остужали до комнатной температуры естественным путем. В целях добиться цинк-обогащенного состава и выявления влияния состава шихты на состав кристаллов, в некоторые ампулы был добавлен порошок ZnSe в таком количестве, чтобы содержание цинка в образцах увеличилось с 25 ат.% до 27, 33 и 37 ат.%. Полученные в итоге кристаллы отделяли путем растворения растворителя в дистиллированной воде и этиловом спирте.

Для проведения химического анализа полученных кристаллов был использован сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX) INCA EDS 450. Погрешность определения элементного состава не более 2

отн.% достигалась за счет калибровки прибора с использованием стандартного образца в виде высококачественного кобальта. Измерения проводились на полированных срезах кристаллов. Качественный анализ был проведен при помощи рамановской спектрометра Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с детектором LN/CCD и длиной волны возбуждения 532 нм. Погрешность определения волнового числа составляла $< 1 \text{ см}^{-1}$. Все исследования проводилось при комнатной температуре. Микроскопические съемки проводили на оптическом микроскопе Olympus.

3. Результаты и обсуждение

Полученные после перекристаллизации образцы представляли из себя множество игольчатых кристаллов длиной до нескольких мм. Судя по количеству шихты, оставшейся в горячей зоне ампулы, можно заключить, что процесс перекристаллизации идет очень медленно (рисунок 1). Для более удобной демонстрации все результаты химического анализа, полученных методом EDX, были вынесены на тройную диаграмму Cu-Zn-Sn (рисунок 2), где на ребрах треугольника обозначены атомные содержания соответствующего металла.



1



2

Примечание: 1 – в холодной зоне; 2 – в горячей зоне

Рисунок 1 – Микрофотографии образовавшихся кристаллов CZTSe

При этом содержание Se остается постоянной и меняется только соотношение катионов. Было выявлено, что каждый отдельный монокристалл сформировался со своим индивидуальным элементным составом. К примеру, у образца без добавки селенида цинка содержание цинка на разных кристаллах колеблется от 22,5 до 27,3 ат.%. Данное явление объясняется неравномерным распределением компонентов кристаллизующего вещества в раствор-расплаве, диффундирующего из горячей зоны ампулы в холодную. Вследствие этого на каждый центр кристаллизации CZTSe соответствующие компоненты доходят неодинаково. Но при этом состав в объеме отдельно взятого кристалла однороден. Таким образом, можно сделать вывод, что данным способом можно получать монокристаллы CZTSe, но без возможности контроля над стехиометрией. Вероятно, для решения этой проблемы необходимо подобрать оптимальные параметры перекристаллизации, такие как температура перекристаллизации, тип растворителя, величина градиента и длительность опыта. По цветовому контрасту кристаллов на снимках СЭМ можно судить об однородности состава (рисунок 3).

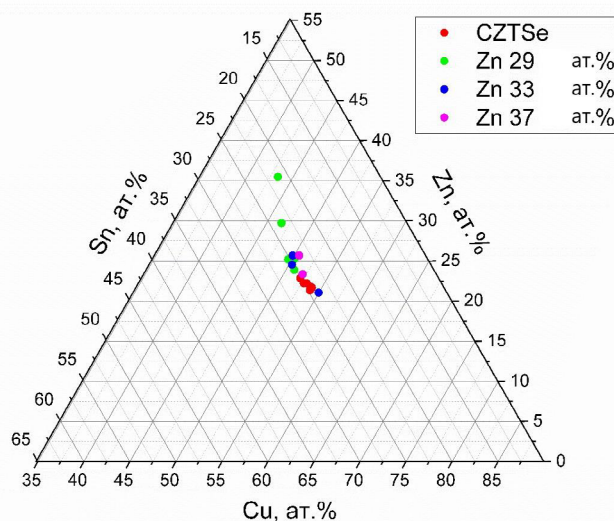
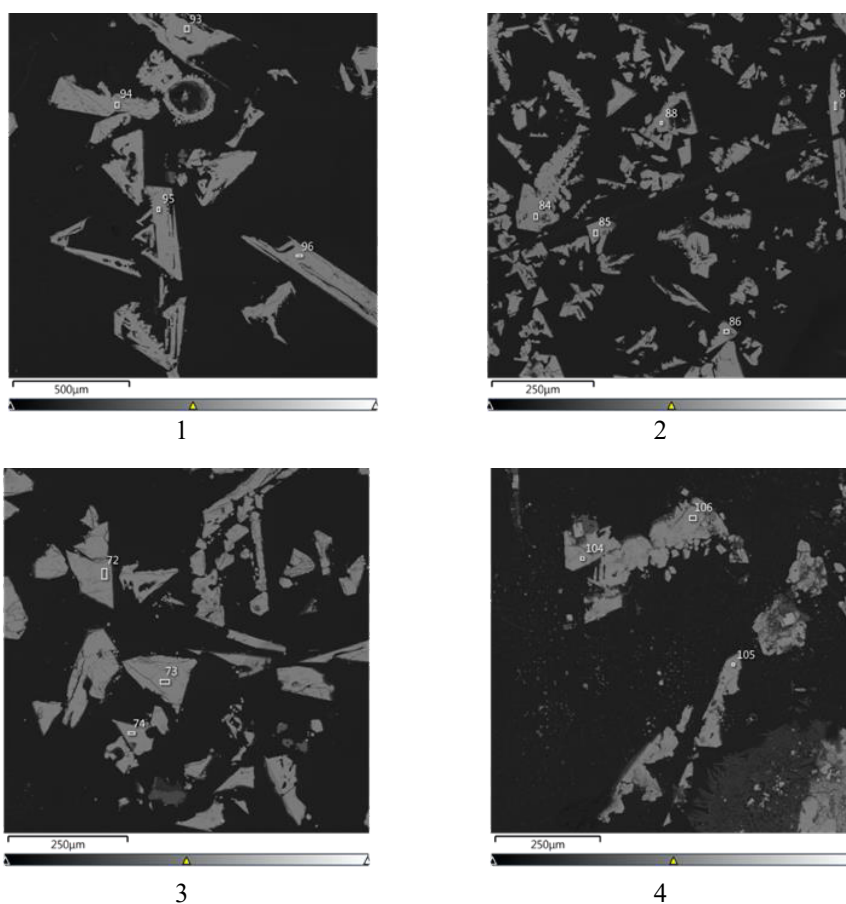
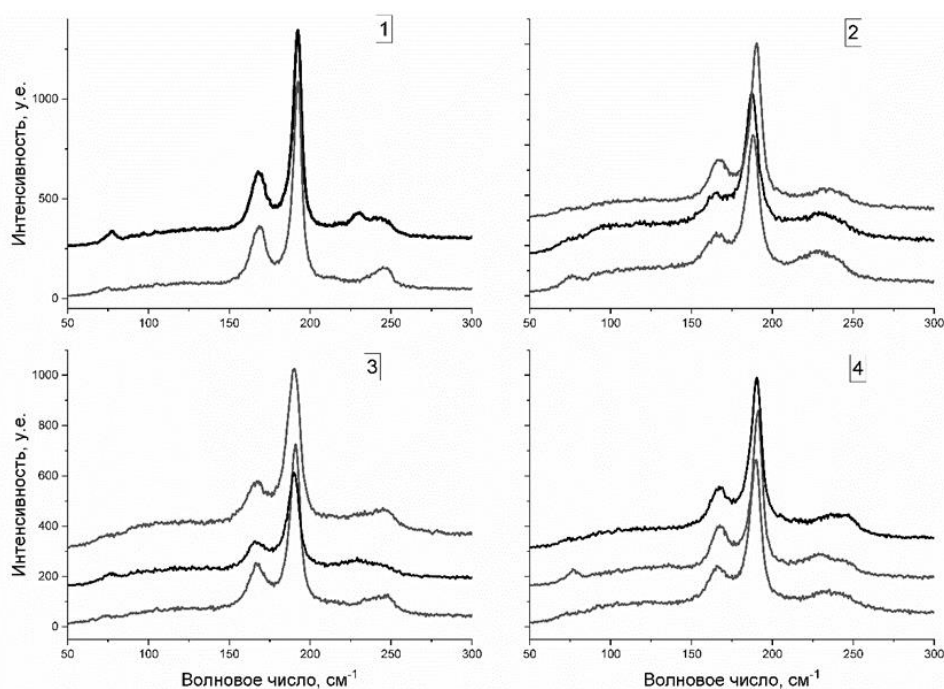


Рисунок 2 – Тройная диаграмма Cu-Zn-Sn, показывающая состав кристаллов, полученных после 144 часов перекристаллизации



Примечание: 1 – эталонный образец; 2 – Zn 29 ат.%; 3 – Zn 33 ат.%; 4 – Zn 37 ат.%

Рисунок 3 – Снимки СЭМ монокристаллов CZTSe



Примечание: 1 – эталонный образец; 2 – Zn 29 ат.%; 3 – Zn 33 ат.%; 4 – Zn 37 ат.%

Рисунок 4 – Рамановские спектры монокристаллов CZTSe

В предыдущей работе [8] было выявлено, что порошковый рентгенофазовый анализ не подходит для уточнения фазового состава, вследствие перекрытия основных пиков кестерита с пиками побочных соединений. В то же время, рамановская спектроскопия оказалась более информативным инструментом. Так, фазовый анализ, проведенный методом рамановской спектроскопии подтвердил, что кристаллы, полученные в холодной зоне ампулы содержат только фазу кестерита без примеси побочных соединений.

На рамановских спектрах можно выделить пики при 166-170, 189-192, 229-235, 243-248 cm^{-1} , которые, по литературным данным, принадлежат фазе кестерита [9]. Известно, что характеристический пик на 189-192 cm^{-1} , относится к моде A, связанной с колебанием Se в структуре CZTSe. Пик, расположенный на 166-170 cm^{-1} , относится к перекрытым между собой двум A и двум B колебательным модам, возникающим из-за колебаний атомных плоскостей Se и Cu/Zn-Cu/Sn, соответственно [10]. Колебания в значениях волнового числа связаны с тем, что измерения проводились на разных кристаллах с индивидуальными составами.

Из рамановских спектров, помимо фазового состава, можно определить степень неупорядоченности в кристаллической структуре кестерита. Экспериментальным путем было выявлено, что величина ширины линии на полувысоте основного пика связана со степенью разупорядоченности в структуре. Например, в

литературных данных приводятся значения в 11-14 и 10-11 cm^{-1} для тонких пленок и монокристалла CZTS, соответственно [11,12]. В предыдущей работе [8] нам удалось получить монокристалл CZTS с шириной линии равной в 9,6 cm^{-1} . В данной работе ширина линии колеблется от 6,7 до 11 cm^{-1} , что говорит о высокой степени упорядоченности.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе показан способ получения монофазных монокристаллов CZTSe путем перекристаллизации в растворе-расплаве с эвтектической смесью солей KI-KCl в градиенте температуры. По результатам анализа энергодисперсионной и рамановской спектроскопии была выявлена неоднородность в составах кристаллов даже в одном эксперименте, что говорит о необходимости более тщательного подбора параметров эксперимента. По количеству оставшейся шихты в горячей зоне ампулы можно судить о низкой доле выхода целевого продукта. Тем не менее, качество и размеры получаемых монокристаллов считаются достаточными для проведения на них различных физических измерений.

Благодарности

Авторы благодарят проект ГФ МОН РК ИРН AP08052719 и госзадание ИГМ СО РАН за финансовую поддержку.

Литература

- 1 Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J., Yokota, T. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E B evaporated precursors // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1997. – Vol.49, Is.1-4. – P.407-414.
- 2 Dudchak I.V., Piskach L.V. Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 - SnSe_2 - ZnSe system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol.351, Is.1-2. – P.145-150.
- 3 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, Is.7. – P.1301465.
- 4 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, Is.7. – P.1328-1331.
- 5 Nagaoka A., Yoshino K. Chapter 6. Growth of CZTS Single Crystals in Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells (ed. Kentaro Ito). – John Wiley & Sons, Ltd., 2015. – P.135-137.
- 6 Colombara D., Delsante S., Borzone G., Mitchels J.M., Molloy K.C. et al. Crystal growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell absorber by chemical vapor transport with I2 // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – Vol.364. – P.101-110.
- 7 Бахадур А.М., Климов А.О., Кох К.А. Синтез однофазного материала $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ в расплаве солей щелочных металлов // *Вестник ЕНУ*. – 2020. – Т.3(132). – С.27-33.
- 8 Kokh K.A., Atuchin V.V., Adichtchev S.V., Gavrilova T.A., Bakhadur A.M. et al. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal growth using an SnCl_2 based flux // *CrystEngComm*. – 2021. – Vol.23, Is.4. – P.1025-1032
- 9 Bakhadur A.M., Uralbekov B.M., Atuchin V.V., Mukherjee S., Kokh K.A. Single-phase CZTSe via isothermal recrystallization in a KI–KCl flux // *CrystEngComm*. – 2022. – Vol.24, Is.12. – P.2291-2296.
- 10 Dimitrievska M., Fairbrother A., Saucedo E., Perez-Rodriguez A., Izquierdo-Roca V. Influence of compositionally induced defects on the vibrational properties of device grade $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorbers for kesterite based solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2015. – Vol.106, Is.7. – P.073903.
- 11 Tanaka T., Kawasaki D., Nishio M., Gu Q.X., Ogawal H.F. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation // *Physica Status Solidi C*. – 2006. – Vol.3, Is.8. – P.2844-2847.
- 12 Oishi K., Saito G., Ebina K., Nagahashi M., Jimbo K. et al. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol.517, Is.4. – P.1449-1452.

References

- 1 Katagiri H, Sasaguchi N, Hando S, Hoshino S, Ohashi J, Yokota T (1997) Sol ENERGY Mater Sol CELLS 49:407-414. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00119-0)
- 2 Dudchak IV, Piskach LV (2003) J Alloys Compd 351:145-150. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01024-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01024-1)
- 3 Wang W, Winkler MT, Gunawan O, Gokmen T, Todorov TK, Zhu Y et al (2014) Adv ENERGY Mater 4:1301465. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
- 4 Nagaoka A, Yoshino K, Taniguchi H, Taniyama T, Kakimoto K, Miyake H (2013) Phys Status Solidi A 210:1328-1331. <https://doi.org/10.1002/pssa.201200815>
- 5 Nagaoka A, Yoshino K (2015) Chapter 6. Growth of CZTS Single Crystals in Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells (ed. Kentaro Ito). John Wiley & Sons, Ltd., USA. P.135-137. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch6>
- 6 Colombara D, Delsante S, Borzone G, Mitchels JM, Molloy KC, Thomas LH, et al (2013) J Cryst Growth 364:101-110. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.037>
- 7 Bakhadur AM, Klimov AO, Kokh KA (2020) BULLETIN of the L.N. Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series 3(132):27-33. <https://doi.org/10.32523/2616-68-36-2020-132-3-27-33>. (In Russian)
- 8 Kokh KA, Atuchin V V, Adichtchev S V, Gavrilova TA, Bakhadur AM, Klimov AO et al (2021) CrystEngComm 23:1025-1032. <https://doi.org/10.1039/d0ce01264e>
- 9 Bakhadur AM, Uralbekov BM, Atuchin V V, Mukherjee S, Kokh KA (2022) CrystEngComm 24:2291-2296. <https://doi.org/10.1039/d1ce01653a>
- 10 Dimitrievska M, Fairbrother A, Saucedo E, Perez-Rodriguez A, Izquierdo-Roca V (2015) Appl Phys Lett 106:073903. <https://doi.org/10.1063/1.4913262>
- 11 Tanaka T, Kawasaki D, Nishio M, Gu Q, Ogawal H (2006) Phys Status Solidi C 3:2844-2847. <https://doi.org/10.1002/pssc.200669631>
- 12 Oishi K, Saito G, Ebina K, Nagahashi M, Jimbo K, Maw WS et al (2008) Thin Solid Films 517:1449-1452. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.056>