

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

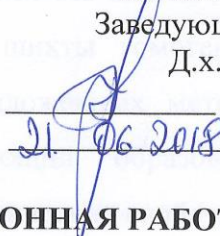
Кафедра неорганической и физической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой

Д.х.н., профессор

О.В. Андреев


21.06.2018 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ CuScS_2 ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ
БАТАРЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
очной формы обучения



Середина
Юлия
Викторовна

Научный руководитель
К.х.н., доцент



Разумкова
Иллари
Андреевна

Рецензент
(доцент кафедры общей и
специальной химии
Строительного института
Тюменского индустриального
университета, к.х.н.)



Нестерова
Елена
Леонидовна

г. Тюмень, 2018

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ВИДЫ, СПОСОБЫ СИНТЕЗА И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ	7
1.1 Виды солнечных батарей	7
1.2 Методы изготовления солнечных элементов.....	13
1.2.1 Методы выращивания кристаллов для солнечных элементов.....	13
1.2.2 Методы получения плёночных солнечных элементов	16
1.3 Экологические аспекты производства и использования солнечных батарей.....	24
1.4 Соединение CuScS_2 как перспективное вещество для солнечных батарей	29
1.4.1 Легирование соединения CuScS_2 . Образование p- и n- типов проводимости	32
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I.....	35
ГЛАВА II. МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	36
2.1 Характеристики используемых реактивов	36
2.2 Методы синтеза	36
2.2.1 Ампульный метод	36
2.2.2 Синтез в потоке сульфидирующих агентов	37
2.3 Методы синтеза прекурсоров	38
2.3.1 Керамический метод.....	38
2.3.2 Метод осаждения	39
2.3.3 Термолиз нитратов.....	40
2.4 Методы физико-химического анализа	41
2.4.1 Рентгенофазовый анализ	41
2.4.2 Растровая электронная микроскопия.....	42
2.4.3 Методы измерения электрических свойств	43
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ II.....	47
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	48
3.1. Метод получения CuScS_2 путем сплавления Cu_2S и Sc_2S_3	48
3.1.1 Синтез сульфидов Cu_2S и Sc_2S_3	48

3.1.2 Сплавление Cu_2S и Sc_2S_3	49
3.2 Керамический метод	52
3.2.1 Прессование смеси оксида скандия и оксида меди (II)	52
3.2.2 Отжиг таблеток	52
3.2.3 Сульфидирование шихты продуктами разложения роданида аммония CS_2 и H_2S	55
3.3 Метод осаждения	61
3.3.1 Синтез шихты осаждением в присутствии мочевины	62
3.3.2 Сульфидирование шихты продуктами разложения роданида аммония CS_2 и H_2S	65
3.4. Метод получения $CuScS_2$ термоллизом нитратов с последующим сульфидированием	65
3.4.1 Термоллиз нитратов.....	66
3.4.2 Сульфидирование шихты продуктами разложения роданида аммония CS_2 и H_2S	68
3.5 Измерение электропроводности и удельного сопротивления ...	72
3.6 Прессование таблетки $CuScS_2$ и ее высокотемпературный отжиг.....	73
ВЫВОДЫ	76
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	77

ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергетика является альтернативой [1-4] традиционным способам получения энергии на основе топливно-энергетических ресурсов. Во-первых, нефть, природный газ, уголь относятся к исчерпаемым и невозобновляемым природным ресурсам [5]. Во-вторых, при их сжигании образуются вещества, осложняющую экологическую обстановку не только в районах работы объектов энергетике, но и на всей планете. Выбросы углекислого газа усиливают парниковый эффект, что ведет к изменению климата [6]. Образующиеся при сгорании угля и мазута оксиды серы и азота вредят здоровью человека и приводят к образованию кислотных дождей [7]. Зола, попадающая в атмосферу, снижает её прозрачность, что негативно сказывается на процессе фотосинтеза, вызывает заболевания дыхательных путей.

После ряда серьёзных аварий на атомных электростанциях многие страны отказываются от использования этого многообещающего вида энергии. Еще одной проблемой, связанной с эксплуатацией атомных станций, является необходимость обезвреживания и утилизации высокорadioактивных отходов. Производство электроэнергии на гидроэлектростанциях, особенно на равнинных реках, приводит к серьёзным экологическим проблемам в результате деградации речных экосистем. Не все регионы обладают достаточным количеством гидроресурсов, пригодных для получения электроэнергии [5].

На фоне этих проблем солнечная энергия кажется разумной заменой традиционным энергетическим ресурсам [8]. Это неисчерпаемый источник энергии, при поглощении солнечного излучения не причиняется вред природным экосистемам. Но до сих пор развитие солнечной энергетике происходит малыми темпами. Причин этого несколько. Это и периодичность поступления энергии, зависимость её от погодных условий. времени суток и времени года. И, пожалуй, главная причина – очень дорогое производство солнечных панелей, что делает электроэнергию, произведенную на солнечных

электростанциях, неконкурентоспособной по сравнению с электроэнергией, произведенной традиционными способами. Нужны новые технологии производства фотоэлементов, которые сделают этот вид электроэнергии доступным потребителю [9].

Состав и устройство солнечной батареи, ее элементов определяют эффективность выработки энергии готовым изделием. В настоящее время, для генерации электрической энергии используются солнечные панели на основе кремния (с-Si, mc-Si, кремниевые тонкопленочные батареи), теллурида кадмия CdTe, соединения $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$, а также концентраторные батареи на основе арсенида галлия (GaAs) [10-15].

Батареи, основой которых служит кремний, на сегодняшний день являются самыми популярными. Объясняется это широким распространением кремния в земной коре. Их КПД в зависимости от типа (аморфные, моно-, поликристаллические) варьируется от 6 до 22% [15]. Однако кремнийсодержащие батареи отличаются высокой себестоимостью. Актуальной задачей на сегодняшний день является поиск новых перспективных соединений для элементов солнечных батарей и разработка их методов синтеза.

Цель работы: Разработка способа получения порошка CuScS_2 и получение таблетки для магнетронного напыления.

Согласно цели были поставлены следующие **задачи:**

1. Изучить возможность получения однофазных образцов CuScS_2 топохимическими методами с различными способами формирования прекурсоров;
2. Оценить электрохимические свойства соединения CuScS_2 ;
3. Создать таблетку для магнетронного напыления.

ГЛАВА I. ВИДЫ, СПОСОБЫ СИНТЕЗА И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

1.1 Виды солнечных батарей

Солнечная батарея – устройство, состоящее из солнечных панелей, электронного инвертора, преобразующего постоянный ток, который вырабатывают солнечные фотоэлементы, в переменный, контроллера заряда, аккумуляторной батареи, соединительных кабелей. Солнечный свет поглощают солнечные панели, образованные большим количеством солнечных фотоэлементов [16]. В зависимости от принципа преобразования солнечного излучения в электрическую энергию различают фотоэлектрохимические элементы, элементы диодного типа и термофотовольтаические преобразователи. Самыми распространенными являются элементы диодного типа. Условно их можно разделить на две группы:

- 1) кремниевые монокристаллические, поликристаллические и аморфные (Рис. 1.1);
- 2) тонкоплёночные: изготовленные из теллурида кадмия [17], селенида меди-индия или галлия [18-19] и полимерные, фотосенсибилизированные органическими красителями [20].

Батареи на основе монокристаллического кремния собраны из большого числа ячеек – монокристаллов сверхчистого кремния. Готовый монокристалл разделяют на тонкие пластины толщиной 250 – 300 мкм, между ними размещают тонкую сетку из металлических электродов [21].

В монокристаллическом фотоэлементе зёрна кристаллов строго параллельны и ориентированы в одном направлении. Производство фотоэлементов таким способом дорого, так как для этого требуется нагрев до 1400 °С, но КПД солнечных батарей на основе монокристаллического кремния находится в пределах 17 – 22%.

Поликристаллический кремний образуется при медленном охлаждении расплава. Энергозатраты при этом способе производства меньше, так как температура, необходимая для получения расплава 800 – 1000 °С, но наличие внутри фотоэлемента областей с зернистыми границами, непараллельность зерен кристалла, различная ориентация кристаллов снижают эффективность его работы, КПД находится в пределах 12 – 18%.

Элементы из аморфного кремния занимают переходное положение между двумя видами фотоэлементов. Они изготовлены из кремния, но по технологии производства, применяемой при изготовлении пленочных элементов. Аморфный кремний осаждается на подложку при разложении силана (SiH_4). Толщина такого элемента не более 1 мкм, пластина гибкая, поглощение солнечного излучения происходит в 20 раз эффективнее, даже в пасмурную погоду. Но КПД батарей на основе аморфного кремния составляет 5 – 6% [22].

Известны и солнечные элементы на основе осаждения гидрогенизированного кремния, содержащего от 5 до 20% водорода. Аморфный гидрогенизированный кремний может поглощать солнечное излучение с энергией больше 1,7 эВ [23]. На основе гидрогенизированного кремния и германия разработаны каскадные элементы с шириной запрещенной зоны до 2,1 эВ.

Для повышения эффективности использования солнечного излучения, поглощенного фотоэлементом, буферный слой между *p*- и *n*-слоями дополняют отражающими поверхностями. Луч света, войдя в буферный слой, многократно отражается от этих поверхностей, в результате чего возрастает коэффициент поглощения, в первую очередь в длинноволновой области спектра. В результате КПД солнечной батареи увеличивается [24].

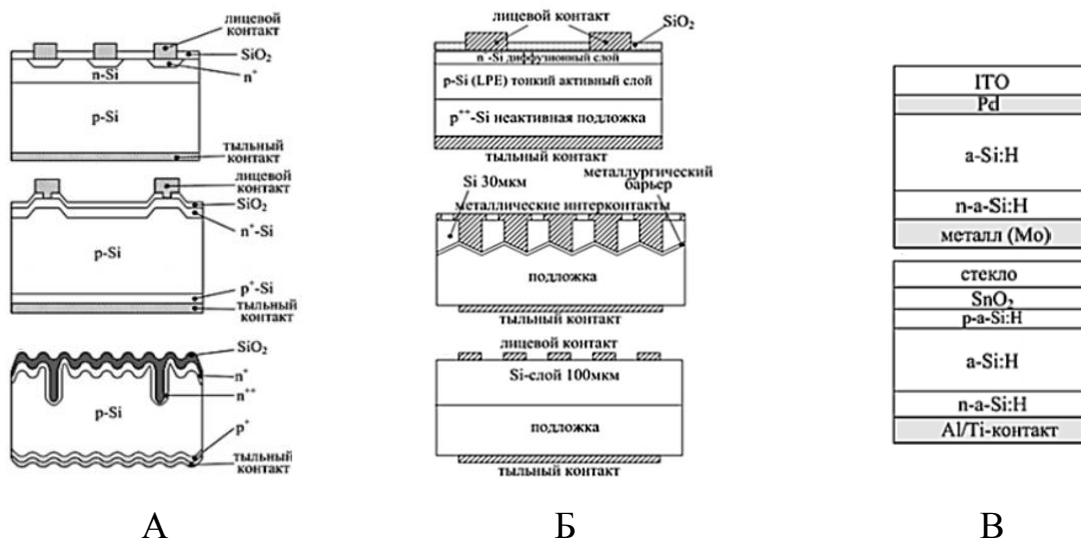


Рисунок 1.1. Примеры кремниевых монокристаллических (а), поликристаллических (б) и аморфных (в) солнечных элементов диодного типа.

Изготавливают и гибридные кремниевые элементы, в которых аморфный кремний комбинируется с микро- и нанокристаллами кремния. По своим свойствам гибридные элементы близки к поликристаллическим [25].

Высокого КПД (порядка 43%) удалось достичь в каскадных многопереходных модулях [26]. Каскадный солнечный элемент состоит из нескольких слоев, в которых осуществляются *p-n*-переходы. Наружный слой, на который падает солнечное излучение, характеризуется наибольшей шириной запрещенной зоны, в нижележащих слоях эта величина постепенно уменьшается. Такая схема позволяет уменьшить потери в результате теплового рассеяния, эффективность использования всего спектра солнечной энергии увеличивается. К каскадным относятся солнечные элементы на основе соединений типа А(III)В(V), например, GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InSb, InP (Рис. 1.2).



Рисунок 1.2. Каскадные солнечные элементы.

Тонкие плёнки из этих материалов получают осаждением металлоорганических паров. Чаще всего используют тройные структуры типа (Al)GaInP/(In)GaAs/Ge [27]. Но стоимость этих элементов настолько высока, что они, несмотря на высокий КПД, не выдерживают конкуренции с кремниевыми элементами. Подобные солнечные элементы применяют только в космической технике [25].

Новый класс солнечных элементов основан на нанесении на подложку тонких слоев халькогенидов некоторых металлов. Первыми в этом классе появились элементы на основе теллурида кадмия (Рис. 1.3). Его использование обусловлено большим значением ширины запрещенной зоны (1,45 эВ) и коэффициента оптического поглощения ($5 \cdot 10^{-4}$), что оптимально для использования в фотоэлементах, преобразующих солнечную энергию в электрическую [17, 28]. Кроме того, в зависимости от условий обработки CdTe может проявлять как электронную, так и дырочную проводимость [29]. При нагревании до 900 °С и давлении паров кадмия больше 560 мм.рт.ст. теллурид кадмия обладает *n*-проводимостью, а при более низких давлениях – *p*-проводимостью. Толщина слоя может быть всего 5... 10 мкм, что позволит сократить расход материалов для изготовления солнечных батарей, уменьшить вес модуля, значительно снизить стоимость производства. КПД таких батарей чуть больше 10%, но стоимость на 20 – 30% меньше, чем кремниевых. Хорошие показатели имеют элементы *n*-CdS/*p*-CdTe.

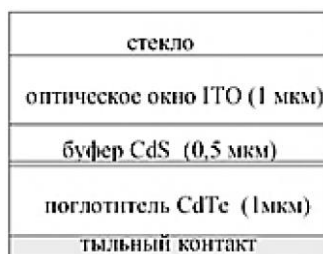


Рисунок 1.3 Каскадные солнечные элементы на основе соединений типа A(III)B(V).

Второй вид пленочных элементов на основе халькогенидов изготавливают из селенида меди – индия с примесью атомов галлия (Рис. 1.4). Диселенид

меди-индия-галлия обозначают формулой $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Соединение кристаллизуется по типу халькопирита. Ширина запрещенной зоны в зависимости от количества примесных атомов галлия лежит в диапазоне от 1,0 до 1,7 эВ. Толщина слоя пленки на основе $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ обычно составляет от 1,5 до 4 мкм [30, 31].

КПД элемента существенно зависит от ориентации зерен кристаллов и максимально при одинаково ориентированных зернах. Оптимальным считается соотношение атомов $\text{Cu} : \text{In} = 0,86 : 0,96$, КПД такого элемента составляет 13%. Замена части атомов индия галлием увеличивает ширину запрещенной зоны, в результате КПД повышается до 20%. Лицевой (прозрачный для солнечных лучей) слой обычно делают из оксида цинка ZnO , имеющего ширину запрещенной зоны 3,2 эВ и низкое удельное сопротивление. Он выполняет функцию верхнего контакта. Дальше напыляют тонкий буферный слой сульфида кадмия CdS . Слой с p -проводимостью состоит из Cu , In , Ga и Se , его создают последовательным термическим осаждением из газовой фазы отдельных элементов. Нижним контактным слоем служит нанесенный на стеклянную подложку методом ионно-плазменного напыления слой молибдена толщиной 1 мкм. После выдерживания такого элемента в течение 5 мин при температуре 550 °С из нанесенных последовательно слоев образуется $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ [32].

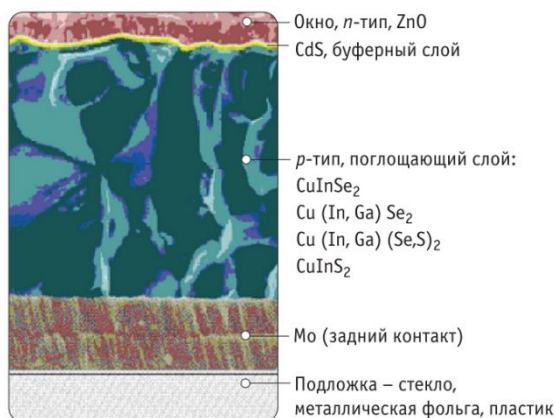


Рисунок 1.4 Пленочный элемент на основе халькогенидов из селенида меди – индия с примесью атомов галлия.

Производство полимерных пленочных элементов значительно дешевле кремниевых и халькогенидных. Светопоглощающим материалом являются органические полупроводники полифенилен, фуллерены, фталоцианин меди. Полимеры можно нанести на подложку слоем толщиной 100 нм. Материалы для их изготовления доступны, не оказывают вредного воздействия на окружающую среду. Механические свойства полимеров позволяют легко их обрабатывать, а вышедшие из употребления – подвергать утилизации. Полупроводники на основе полимеров имеют высокий коэффициент поглощения света в широком диапазоне [33]. Но пока КПД представленных образцов всего 5 – 6% [34].

Для повышения долговечности фотоэлементов на основе фуллеренов создаются композитные материалы состава $C_{60} - A_2B_6$. Исследуется возможности материалов, соединяющих в себе два вида соединений, используемых в производстве солнечных элементов. Это фуллерены с включением в них наночастиц селенида и теллурида кадмия CdSe и CdTe. Оба элемента характеризуются большой шириной запрещенной зоны (2 эВ для C_{60} и 1,5 эВ для CdTe) [36]. Их совместное применение расширяет диапазон поглощаемого солнечного излучения, а низкая температура возгонки CdTe в вакууме позволяет разработать простую технологию нанесения таких пленок. Отмечено, что фуллерены с добавкой CdTe от 10 мол. % и более меньше подвержены старению и полимеризации. Объясняется это встраиванием молекул CdTe в пустоты кристаллической решетки C_{60} , из-за чего вращение молекулы фуллерена, необходимое для протекания реакции полимеризации, становится затруднительным. Кроме того, молекулы CdTe затрудняют диффузию кислорода внутрь кристалла фуллерена, в результате скорость окисления снижается [35].

В России есть разработки солнечных элементов, в которых излучение поглощают молекулы органического красителя, затем энергия передается слою из кристаллов оксида титана, но КПД такого элемента также невысокое. В разработке находятся фотоэлементы, содержащие диоксид кремния в

сочетании с диоксидом титана. Они могут поглощать энергию в широком диапазоне электромагнитного спектра (до 97% падающей на них солнечной энергии), поэтому из КПД достигает 40% [37].

В США создана солнечная батарея, фотоэлементы которой состоят из кристаллической решетки, образованной наночастицами. Частицы выполняют функцию наноантенн и способны поглощать инфракрасное излучение, испускаемое не только Солнцем, но и Землей, и другими нагретыми предметами. Инфракрасные лучи создают в наноантеннах электрический ток не за счет фотоэффекта, а по аналогии с действием обычных металлических антенн. Заявлено, что КПД такой батареи составляет 36% [38]. Стоимость таких батарей гораздо ниже, чем кремниевых и пленочных аналогов. Предполагается, что в качестве сырья для их изготовления можно использовать полимерные отходы. Элемент за счет малой толщины является гибким, что значительно расширяет возможности его использования.

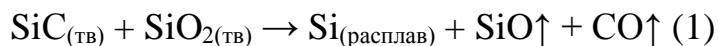
В 2006 году российские ученые из Научного центра прикладных исследований и Объединенного института ядерных исследований в Дубне создали солнечную батарею на основе гетерозоектрика, содержащего наночастицы золота и серебра [38]. Элемент поглощает волны в видимом и инфракрасном диапазоне, преобразует их в излучение одной частоты, которое в фотоэлементе создает электрический ток, накапливаемый в конденсаторе большой ёмкости. За счет этого элемент может работать круглосуточно. КПД опытного образца гетерозоемента при поглощении видимого света составляет 54%, а для инфракрасного излучения – 31%.

1.2 Методы изготовления солнечных элементов

1.2.1 Методы выращивания кристаллов для солнечных элементов

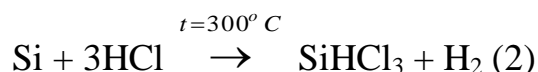
Сырьем для производства кремния являются кварц и кварциты. Один из способов производства металлургического кремния – восстановление кремния из его оксида углем или коксом. Реакцию проводят в дуговой печи с погруженным в неё электродом при температуре 1800 °С. При плавлении

кварцитов и кокса происходит образование карбида кремния SiC, который участвует в процессе восстановления кремния из кварцита:

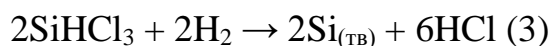


Полученный по этому методу металлургический кремний имеет степень чистоты 98% [39, 40].

Очистка кремния происходит через стадию транспортной реакции: из кремния воздействием газообразного хлороводорода в присутствии катализатора получают газообразный трихлорсилан:



При понижении температуры парогазовой смеси равновесие в реакции смещается в обратную сторону – происходит восстановление кремния водородом:



Кремний, полученный таким образом, отличается сверхвысокой чистотой и отвечает требованиям не только «солнечного», но и «электронного» кремния. По своей структуре он поликристаллический, то есть образовавшийся в результате многочасового осаждения кремниевый стержень состоит из множества мелких кристаллов [39].

Трихлорсилановый метод производства сверхчистого кремния (сименс-процесс) заключается в обработке кремнийсодержащего сырья газообразным хлороводородом, получением в качестве продукта трихлорсилана. В дальнейшем процесс получения сверхчистого кремния совпадает с описанным выше методом очистки кремния. Метод требует большого расхода электроэнергии, в 4 раза превышающий затраты на получение металлургического кремния. Выход продукта реакции – кремния, составляет в этом методе не более 40%. К тому же использование в производстве газообразного хлороводорода представляет угрозу для окружающей среды [41].

Метод Чохральского заключается в вытягивании тонкой нити из расплава вверх над поверхностью с затравкой кристаллом требуемой

структуры и кристаллографической ориентации. При расплавлении материала, предназначенного для получения кристаллов, материал может загрязняться элементами, переходящими в расплав при контакте со средой: кислородом, бором, фосфором, алюминием и железом [42].

По степени чистоты монокристаллы, выращенные по методы Чохральского, уступают кристаллам, полученным методом зонной плавки, но значительно превосходят их по размерам. Диаметр кристаллов, выращенных методом Чохральского, достигает 400 мм, а размеры кристаллов, полученных методом бестигельной зонной плавки, не превышают 150 мм.

Монокристаллы кремния распиливают с помощью алмазного инструмента или методом проволочной резки алмазно-импрегнированной проволокой, или стальной проволокой в суспензии из карбида кремния [43]. При этом большая часть кремния переходит в отходы. После разделения монокристаллического слитка на тонкие пластины их промывают от тонкодисперсных продуктов, образовавшихся при разрезании кристалла.

Поликристаллический кремний получают методом направленной кристаллизации. Плавление кремниевой шихты ведут в высоком тигле, температура в котором с увеличением высоты уменьшается. В результате начинается рост кристаллов. Методом вертикально направленной кристаллизации выращивают и монокристаллы CdZnTe_2 [36, 44].

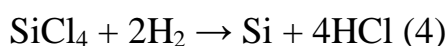
Для получения сверхчистого монокристаллического кремния используют метод бестигельной зонной плавки. В процессе роста кристаллов одновременно происходит его очистка. Скорость выращивания монокристаллического кремния методом бестигельной зонной плавки в два раза выше, чем в методе Чохральского. Затравка в этом методе подводится снизу к зоне расплава. Для создания стабильных условий в зоне расплава индукционная катушка, нагревающая исходный слиток, остается неподвижной, а поликристаллический стержень и растущий кристалл перемещаются относительно неё.

1.2.2 Методы получения плёночных солнечных элементов

Более дешевым является производство пленочных солнечных элементов. Плёнки наносят на подложку методами термического испарения в вакууме, электронно-лучевым методом, мгновенным (взрывным) испарением, проводят химическое и электролитическое осаждение из растворов [28]. Большое распространение получили методы эпитаксии.

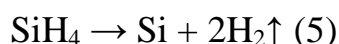
Эпитаксия – процесс выращивания (осаждения) на подложке монокристаллов аморфного кремния или халькогенидов металлов.

Различают несколько методов образования тонких монокристаллических пленок. Первый из них – эпитаксия из газовой фазы. В реакторе на пьедестале (держателе) под небольшим наклоном размещают подложку. Через реактор пропускают парогазовую смесь силана (или его хлорпроизводных) и водорода. При этом происходит реакция



Образующийся кремний оседает на поверхности подложки. Изменяя давление силана, можно влиять на скорость роста пленки, на её толщину. Для образования монокристаллической пленки подложка должна быть нагрета до температуры 900 – 1250 °С, чтобы атомы кремния могли достраивать кристаллическую решетку подложки, образуя с ней ковалентные связи. Чтобы слой начинал формироваться только после образования кристаллической решетки первого слоя, скорость роста пленки должна быть не более нескольких микрон в минуту [32].

Поликристаллический кремний получают пиролизом силана при температуре 600 – 650 °С при пониженном давлении [45]:



Скорость осаждения растет с увеличением температуры. При высоких температурах лимитирующим процессом становится химическая реакция в газовой фазе, а не диффузионные процессы на подложке. Понижение давления смещает равновесие в сторону образования кремния. Повышение концентрации силана в исходной газовой смеси выше определенного значения

неэффективно, так как при его превышении кремний начинает образовываться не на поверхности подложки, а в газовой фазе, что нежелательно.

Структура образующейся на подложке пленки кремния зависит от температуры процесса. При температуре ниже 575 °С образуется аморфный кремний. Повышение температуры выше 625 °С приводит к формированию столбчатой кристаллической структуры. Если после образования пленки провести её отжиг при температуре 700 °С, начинается рост кристаллов.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии основан на взаимодействии в вакууме молекулярных пучков на нагретой до 400 – 800 °С монокристаллической подложкой. Глубина вакуума составляет 10^{-6} – 10^{-8} Па. Достоинствами метода является более низкая температура реакции и возможность точного управления количеством легирующих примесей.

Основные достоинства покрытий, наносимых в условиях вакуума – высокая степень чистоты, возможность регулировать скорость осаждения и толщину образующейся пленки, изменение химического состава пленки в широких пределах [46].

При электронно-лучевом напылении испарение материала для формирования покрытия происходит в вакууме под действием электронного луча. Возможность точной фокусировки электронного луча позволяет получить большую мощность (до $5 \cdot 10^8$ Вт/см²). В результате материал нагревается до высокой температуры, что позволяет перевести в пар даже тугоплавкие материалы. Этим методом можно напылять пленки металлов, сплавов и диэлектриков. Метод отличается высокой скоростью испарения. Управление направлением потока электронов, температурой нагрева и скоростью осаждения позволяют автоматизировать процесс получения покрытий. Пленочное покрытие, нанесенное таким методом, однородно и имеет высокую степень чистоты [47].

К достоинствам метода относятся:

Высокая скорость осаждения; возможность получения пленки до 200 мкм толщиной; высокая чистота покрытия.

Недостатки метода:

Подача высокого (10 кВ) напряжения для ускорения электронов; низкий КПД установки; выделение газов в рабочей камере из-за бомбардировки вторичными электронами материала подложки, стенок камеры, оборудования; возникновение радиационных дефектов в покрытии, образующихся под действием вторичных электронов; не происходит ионизации частиц осаждаемого вещества; слабая адгезия частиц покрытия к материалу подложки, вызванная низкой энергией осаждаемых частиц [48].

Лазерное напыление

В отличие от предыдущего метода, при лазерном напылении нагрев и атомизация вещества происходят под действием лазерного излучения. При этом оптический квантовый генератор расположен вне камеры, где происходит нанесение покрытия. Лазерное облучение можно точно сфокусировать, за счет чего поток энергии обладает высокой (до $10^8 - 10^{10}$) плотностью; возможно управлять мощностью излучения и дозировать энергию.

К достоинствам метода относятся:

Отсутствие в камере посторонних веществ, в результате создаются условия для сверхчистого испарения; можно испарять даже самые тугоплавкие материалы и при этом сохраняется стехиометрия многокомпонентных соединений; очень высокая ($10^3 - 10^5$ нм/с) скорость напыления, сплошной слой покрытия при минимальной, практически мономолекулярной толщине; использование низкоэнергетической части плазмы позволяет избежать образования дефектов в пленках; аппаратная совместимость лазерного испарителя с методом молекулярно-лучевой эпитаксии; стабильность образующихся слоев, что позволяет строго контролировать толщину покрытия; высокая производительность.

Недостатком метода является сложность используемой аппаратуры [49].

Метод магнетронного напыления

В настоящее время развиваются методы ионно-плазменного и магнетронного напыления, которые позволяют вести напыление с большой скоростью, получать пленки различного состава и структуры.

При магнетронном распылении мишень изготавливают из материала, который должен образовать пленочное покрытие. На мишень направляют поток ионов рабочего газа, которые образуются в плазме тлеющего разряда.

Магнетронный распылитель состоит из катода, анода и магнитной системы, удерживающей плазму у поверхности мишени-катода. Центральный и периферийный магниты располагаются под катодом [50]. На катод подается постоянное напряжение от внешнего источника питания. Над катодом рабочий газ (обычно аргон) под действием потока электронов ионизируется. В результате возникает плазма в виде кольца. Для интенсификации процесса ионизации под катодом размещают магнит. Электроны вращаются в магнитном поле, частота их столкновений с атомами аргона многократно возрастает, а образующаяся плазма оказывается локализована в пространстве [51]. Ионы аргона притягиваются к катоду и выбивают из мишени, которая закреплена на катоде, атомы вещества.

На состав образующейся пленки влияет не только состав материала катода, но и состав рабочей газообразной атмосферы. На скорость конденсации материала влияет сила тока разряда и давление рабочего газа. Частицы, испарившиеся с поверхности катода, со скоростью несколько сотен метров в секунду летят к подложке и при столкновении с ней отдают ей часть своей энергии. Качество сформированного первого слоя имеет большое значение для образования следующих слоев.

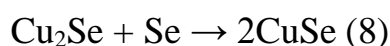
В работе [52] описано получение аморфных плёнок кремния методом магнетронного напыления. Используемая установка имела напряжение 1000-1500 В, ток постоянный; напряжение разряда 300-700 В, давление рабочего газа изменяли от 10^{-2} до 1 Па. Использовали подложки из сеталла. Аморфный кремний напыляли в виде однослойного покрытия. Толщина полученной плёнки составила 2,3 мкм.

В работе [53] описано получение тонкой пленки CuInSe_2 на стеклянной подложке методом магнетронного распыления. Давление в камере понижалось до $0,6 \cdot 10^{-6}$ Па. В качестве распыляющего газа использовался аргон чистотой 99,99%. Медно-индиевая мишень изготовлялась путем сплавления компонентов со степенью чистоты 99,999%. Полученный сплав измельчали до размеров 0,1 мкм, затем прессованием была изготовлена мишень размером 70 x 3 мм. Температура подложки в процессе напыления составляла 150 °С. Ток разряда варьировался от 50 до 100 мА. Напыление проводили в течение 5 мин. Полученный слой меди-индия подвергался селенизации путем термодиффузии с последующей рекристаллизацией. Для проведения термодиффузии подложку с нанесенным слоем металлов нагревали от 150 до 400 °С. Процесс продолжался 30 мин. Рекристаллизацию проводили в течение 20 мин с постепенным (через 10 мин от начала этапа) понижением температуры от 400 °С до комнатной температуры. Исследования показали, что с повышением температуры селенизации увеличивается средний размер микровключений на пленочном покрытии. При температуре 400 °С получена плотная однородная пленка. Её химический состав соответствует стехиометрическому в формуле CuInSe_2 . Можно выделить следующие этапы роста пленки:

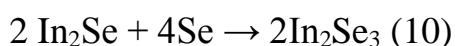
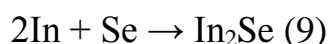
На первом этапе (напыление меди и индия) происходит реакция



На стадии селенизации сначала образуется селенид меди:



Следующая стадия – образование селенида индия:



На заключительной стадии образуется селенид меди-индия:



Схематически процесс представлен на рисунке 1.5.

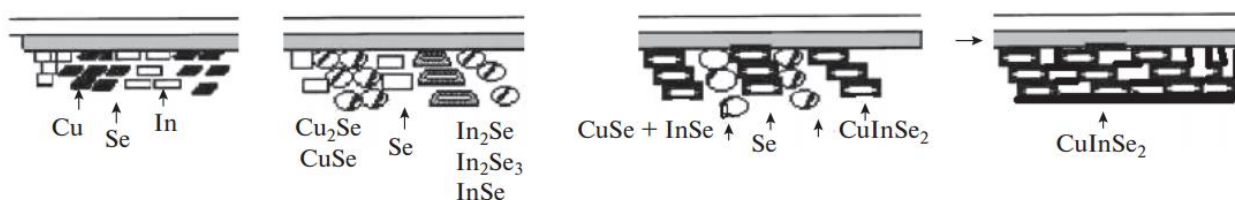


Рисунок 1.5. Процесс образования пленки CuInSe_2 [53].

Полученная методом селенизации при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ пленка является поликристаллической и соответствует стехиометрическому составу.

В работе [54] пленки CuInSe_2 получали методом одновременного магнетронного распыления материала из мишени, содержащей медь, индий и селен в соотношении $1 : 1 : 2$. Материал для изготовления мишени предварительно синтезировали при температуре 1470 K . Пленку наносили на кварцевую пластину, которая предварительно не нагревалась. Давление в камере поддерживали на уровне $3 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$. Полученные пленки представляли собой аморфный селенид меди-индия CuInSe_2 с примесями кристаллической фазы Cu_2Se . Причем при температуре 300 K в пленке присутствовали только аморфные фазы с размером частиц 50 нм , при последующем проведении отжига при 520 K начиналась рекристаллизация селенида меди Cu_2Se , размер кристаллов $50 - 100\text{ нм}$. При 570 K образовывались кристаллы CuInSe_2 . При дальнейшем повышении температуры до 670 K доля фазы CuInSe_2 увеличивается, размер кристаллов составляет 100 нм , доля селенида меди снижается. Шероховатость пленки при этом значительно снижается. С увеличением доли кристаллической фазы CuInSe_2 проводимость пленки увеличивается.

В работах [55, 56] методом магнетронного напыления получали кремниевое наноструктурное покрытие. Для этого использовали медную подложку. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. При этом толщина полученных пленок составила $54 - 2000\text{ нм}$.

В работе [57] описано получение пленки оксида индия, легированного оловом методом реактивного высокочастотного напыления. Эффективность преобразования солнечного излучения в электрическую энергию для In_2O_3

составляет 12%. Высокочастотное магнетронное напыление с последующей ионной обработкой позволяет наносить покрытия на термочувствительные подложки при низких температурах. Источником материала служил сплав с соотношением $\text{In} : \text{Sn} = 94 : 6$. В качестве рабочей газовой смеси использовали смесь аргона с кислородом в соотношении 9:1. Давление в камере поддерживалось $2,5 \cdot 10^{-1}$ Па, мощность магнетронного разряда 300 Вт. Для дополнительного воздействия на формирующиеся пленки проводили ионную обработку при давлении 10^{-1} Па, напряжении ионного источника 1,5 кВ, токе разряда от 0 до 70 мА. Температуру подложки варьировали в диапазоне от 25 до 150 °С. Полученные пленки пропускают до 80% излучения в диапазоне от 450 до 1100 нм, ширина запрещенной зоны составляет 3,5 – 3,6 эВ [35].

Преимуществами метода магнетронного напыления являются:

Плотная микро- или нанокристаллическая структура покрытия; возможность нанесения покрытия при низких температурах в случае невысокой термостабильности материала подложки; возможность варьирования состава покрытия в широком диапазоне; высокая скорость осаждения материала; высокое качество образующегося покрытия при его минимальном загрязнении, ровная по толщине пленка; возможность получения покрытия на большой площади.

К недостаткам метода относятся:

Высокая стоимость оборудования; сложность технического исполнения; необходимость создания глубокого вакуума, создание напряжения, достаточного для возникновения тлеющего разряда, использование системы магнитов.

Метод термического вакуумного напыления

В этом методе атомизация вещества происходит за счет нагрева до высокой температуры. Образовавшийся поток атомов распространяется прямолинейно; атомы, ударяясь о поверхность, конденсируются на ней.

В работе [28] описано получение пленок CdSe и CdTe методом термической эпитаксии в газовой фазе при остаточном давлении 0,133 мПа.

Конденсация на подложку (керамическую и германиевую – проходила при 298 К. Образовавшаяся пленка имела поликристаллическую структуру, характерную для CdSe и CdTe. Толщина пленок была от 1 до 5 мкм.

В работе [58] описано получение пленок CdTe методом квазизамкнутого объёма. Напыление проводили в вакууме при давлении $4,5 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре источника 898 К. Подложку нагревали до 823 К. Источником материала для напыления служил дисперсный порошок монокристаллического CdTe. В работе использовали как неориентирующие стеклянные, так и ориентирующее сапфировые и кремниевые подложки. Пленки, химический состав которых наиболее близок к стехиометрическому, получены на кремниевых подложках.

В работе [59] описано получение пленки Ga₂Se₃ при температуре источника 690 °С, температуре подложки 640 °С в течение 30 минут. Показано, что состав пленки зависит от её толщины: объемная фаза стехиометрического состава образуется при большей толщине пленки.

Достоинства метода:

Возможность нанесения пленок металлов, сплавов, полупроводников и диэлектрических пленок; достаточно простое оборудование; высокая скорость испарения вещества, возможность её регулирования в широком диапазоне за счет изменения температуры испарителя; возможность получения сверхчистых покрытий.

К недостаткам метода относятся:

Недостаточно плотная структура покрытия; низкая механическая прочность покрытия.

Электродуговое напыление

В этом методе атомизация материала происходит в электрической дуге. Можно использовать разные способы получения стационарной дуги в вакууме: дугу с холодным расходуемым катодом, с распределенным разрядом на горячем катоде, с нерасходуемым полым катодом, горящую в парах анода. Чаще всего используют дугу с холодным расходуемым катодом [60].

Достоинствами метода являются:

Возможность влияния на скорость образования покрытия изменением тока дуги; варьирование состава покрытия за счет использования нескольких катодов из разных материалов или использование многокомпонентных катодов; плазменная струя обладает высокой энергией, за счет чего обеспечивается высокая адгезия покрытия; высокая степень ионизации, в результате образуется сплошная пленка минимальной толщины; возможность введения в камеру газов, которые образуют с атомами металла соединения, образующие пленку на подложке; возможность автоматизации процесса получения пленок.

Все методы вакуумного напыления не наносят вред окружающей среде, так как процесс напыления происходит в вакууме в изолированной камере.

1.3 Экологические аспекты производства и использования солнечных батарей

Выработка электрической и тепловой энергии за счет поглощения солнечного излучения преподносится как «экологически чистая» [61]. Рассмотрим влияние всех этапов на состояние окружающей среды и здоровье человека.

Для производства солнечных батарей сырье: кремнезем, кварцит, руды, содержащие редкоземельные индий, галлий, селен и теллур, необходимо добыть из недр Земли. На данном этапе на окружающую среду оказывается такое же воздействие, как и во всей добывающей промышленности. Добыча минерального сырья приводит к разрушению среды обитания, уничтожению естественных биоценозов. Большие площади оказываются занятыми карьерами, отвалами пустой породы, насыпями и траншеями. В результате проведения горных работ происходит деформация поверхности. Процесс добычи руды на 90% осуществляется с использованием буровзрывных работ. При этом образуется до 0,2 кг пыли на 1 кг используемого взрывчатого вещества. После взрыва в течение нескольких часов в радиусе 2 – 4 км рассеивается до 500 т мелкодисперсной пыли [62]. Мелкодисперсные пылевые

частицы образуются при бурении взрывных скважин, при погрузочно-разгрузочных процессах. Автотранспорт, занятый при перевозке добытой руды, обычно движется по грунтовым дорогам, в результате запылённость воздуха составляет до 100 мг/м^3 . Вдыхание пыли, содержащей высокие концентрации соединений кремния, может приводить к заболеванию лёгких – силикозу. Установленный законом гигиенический норматив содержания пыли, содержащей от 20 до 70% SiO_2 , в атмосферном воздухе населенных мест составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$. [63].

Процесс производства металлургического кремния происходит при высоких температурах. Это затратный энергетический процесс. Выделение в окружающую среду тепла от работающих печей приводит к тепловому загрязнению.

Очистка металлургического кремния через стадию образования трихлорсилана включает в себя несколько экологически опасных стадий. В производстве используется газообразный хлороводород. Это вещество относится ко второму классу опасности. Предельно допустимая концентрация его в воздухе рабочей зоны составляет 5 мг/м^3 [64], а среднесуточная ПДК в атмосфере населенных мест – $0,02 \text{ мг/м}^3$ [63].

Образующийся промежуточный продукт трихлорсилан является токсичным соединением 2 класса опасности, для него ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 1 мг/м^3 , а в атмосфере населенных городских и сельских поселений его наличие недопустимо [63].

Для уменьшения коэффициента отражения кремниевых солнечных панелей их поверхность протравливают плавиковой кислотой (HF). Фтороводород относится ко 2 классу опасности. ПДК в воздухе рабочей зоны составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$, а в атмосферном воздухе населенных пунктов – $0,005 \text{ мг/м}^3$. В последнее время для травления поверхности используют лазерное излучение.

Для производства плёночных солнечных элементов не требуется кремний (за исключением элементов с аморфным кремнием). Покрытия наносят на

подложку, что исключает стадии выплавки металлургического кремния, его очистки, выращивание монокристаллов из расплава, нарезки тонких пластин. Но в этом производстве есть свои факторы экологического риска. В производстве покрытий на основе CdTe используется кадмий – тяжелый металл, относящийся к первому классу опасности, к тому же он обладает канцерогенным эффектом. Особенно опасным является оксид кадмия, концентрация мелкодисперсных частиц оксида кадмия в воздухе $2,5 \text{ г/м}^3$ является летальной. ПДК кадмия в воздухе рабочей зоны составляет $0,05 \text{ мг/м}^3$, а в атмосферном воздухе населенных пунктов – $0,0003 \text{ мг/м}^3$. Опасно попадание сточных вод, содержащих кадмий, в природные водоемы, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения. ПДК соединений кадмия в питьевой воде составляет $0,001 \text{ мг/дм}^3$ [65]. ПДК для CdTe, напыляемого в виде тонкого покрытия при изготовлении солнечных элементов, в воздухе рабочей зоны составляет 1 мг/м^3 [64].

Теллур – тяжелый аналог серы, также относится к веществам первого класса опасности. Его токсичность выше, чем кадмия, так как для него ПДК в воздухе рабочей зоны составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$ [64], а в атмосферном воздухе населенных пунктов $0,0005 \text{ мг/м}^3$ [63]. Содержание теллура в земной коре составляет всего 10^{-6} масс. %. Ограниченность ресурсов теллура уже привело к его подорожанию на мировом рынке с \$10 до \$200 за грамм. Рост стоимости исходных материалов, необходимость оборудования производства мощными очистными сооружениями ведет к увеличению стоимости солнечных батарей на основе теллурида кадмия [66].

Сейчас плёночные покрытия из CdTe заменяют менее токсичными, состоящими из диселенидов меди-индия и меди-галлия. Медь, как и кадмий, относится к тяжёлым металлам, ПДК в воздухе рабочей зоны для её соединений составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$ [64], в атмосферном воздухе населенных пунктов - $0,001 \text{ мг/м}^3$ [63]. Относится к веществам второго класса опасности. Недопустим сброс сточных вод, содержащих соединения меди. ПДК в воде для хозяйственно-питьевых целей для меди составляет 1 мг/дм^3 [65].

Индий и галлий относятся к рассеянным элементам. Содержание галлия в земной коре составляет 19 г/т, а индия – 0,25 г/т. Оба металла относятся к 3 классу опасности. В воздухе рабочей зоны допустимо содержание 3 мг/м³ галлия и 4 мг/м³ индия [64]. В атмосферном воздухе городских и сельских поселений содержание этих металлов не должно превышать 0,005 мг/м³ [63].

Более токсичными являются соединения селена. Молекулярный селен относят к третьему классу опасности, допускается содержание 2 мг/м³ [64] этого неметалла в воздухе рабочей зоны, но диоксид селена SeO₂ (а для нанесения покрытий используются соединения четырехвалентного селена) – сильнейший яд, относится к 1 классу опасности, ПДК в атмосферном воздухе городских и сельских поселений составляет всего 0,05 мкг/м³ (5·10⁻⁵ мг/м³) [63]. Содержание соединений селена в воде для хозяйственно-питьевых нужд не должно превышать 0,01 мг/дм³ [65]. Содержание селена в земной коре составляет 0,5 г/т.

Применяемый в космических технологиях арсенид галлия содержит в своем составе мышьяк. Этот неметалл относится к рассеянным элементам, его содержание в земной коре составляет 1,7·10⁻⁴ масс. %, относится к первому классу опасности, его содержание в воздухе рабочей зоны не должно превышать 0,01 мг/дм³ [64], в атмосферном воздухе городских и сельских поселений – не более 0,003 мг/м³ [63]. В воде, предназначенной для хозяйственных и питьевых нужд содержание соединений мышьяка не должно превышать 0,01 мг/дм³ [65]. Даже в малых дозах мышьяк обладает канцерогенным действием.

В производстве тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей кроме токсичных химических соединений используются электромагнитные поля. Согласно действующим в Российской Федерации нормативным документам, для индукционных печей, работающих в диапазоне 20 – 22 кГц, ПДУ напряженности электрического поля составляет 500 В/м, а напряженность магнитного поля – 4 А/м на расстоянии 0,3 м от корпуса печи.

Солнечные панели поглощают часть солнечного излучения, которое предназначено для нагревания земной поверхности и оказывает влияние на испарение влаги, силу и направление ветра, то есть участвует в формировании климата. Если солнечных панелей станет слишком много, не приведет ли это к глобальному изменению климата, как это происходит из-за выбросов парниковых газов? С другой стороны, в тех районах, которые получают избыточное количество солнечного излучения, установка значительного количества солнечных батарей уменьшит перегрев [67].

Но влияние на окружающую среду проявляется не только в перераспределении и преобразовании солнечной энергии. Экологи из университета Теннеси утверждают, что при производстве солнечных установок используется до 80% общемировых запасов свинца. В Китае, который лидирует в области производства солнечных батарей, и в Индии загрязнение свинцом составляет более 2,4 млн. тонн. Для накопления электрической энергии, полученной за счет солнечного излучения, используются аккумуляторы. Самые распространенные из них – свинцовые кислотные аккумуляторы. Они дешевле щелочных аналогов, их КПД составляет 70 – 80%. При производстве и утилизации (срок работы свинцового аккумулятора не превышает 5 лет) аккумуляторных батарей существует реальная угроза загрязнения окружающей среды свинцом и серной кислотой. Например, в процессе добычи и выплавки свинца в Китае в окружающую среду попадает до одной трети обрабатываемого металла, в Индии количество производственных потерь свинца составляет более одной пятой от добываемого количества.

В США (завод MEMC, Пасадена) кремний производят по фторидно-гидридной технологии. В результате на одну тонну произведенного кремния образуется четыре тонны гексафторалюмината натрия. Это соединение опасно для окружающей среды. Частично его используют как флюс в производстве алюминия, но проблемы утилизации опасного отхода это не решает [67].

Производство кремния, используемого для изготовления солнечных батарей, не является экологически чистым. Одним из опасных факторов является образование частиц наноразмеров, которые могут длительное время находиться в атмосфере и не оседать. Наночастицы за счет своих размеров имеют высокую площадь поверхности, что делает их чрезвычайно реакционно способными. Частицы могут принимать участие в образовании радикалов, разрушительно действующих на живые клетки. Наночастицы кремния могут с воздухом проникать в легкие и оседать на поверхности ткани, вызывая силикоз. Современное газоочистительное оборудование не может улавливать частицы таких небольших размеров. Законодательно нормирование выбросов наночастиц не предусмотрено [68].

1.4 Соединение CuScS_2 как перспективное вещество для солнечных батарей

Соединение CuScS_2 было впервые синтезировано в 1971 году [69]. В данной работе сульфид был получен путем нагревания стехиометрической смеси порошков меди и сульфида скандия при 1050°C в вакуумированной кварцевой ампуле в течении 16 часов в присутствии стехиометрического количества серы. По рассчитанным данным в соединении содержится 36,8% Cu, 26,1% Sc, 37,1% S. Экспериментальные исследования показали, что содержание меди в полученном образце составляет $37,0\pm 0,3\%$, скандия – $25,9\pm 0,2\%$, серы – $37,3\pm 0,3\%$. CuScS_2 стабилен при комнатной температуре и медленно реагирует с сильными кислотами.

В работе [70] описано три возможных структуры для неизвестного тогда соединения CuScS_2 . Это: (I) структура CuCrS_2 , (II) структура CuScS_2 , которую мы определили, и (III) более сложная структура, в которой чередуются области кубической и гексагональной плотной упаковки, в результате чего образуется двенадцатислойная сера последовательной укладки. Автор статьи Гортер предполагал структуру (III), поскольку она минимизирует реактивные силы между вторыми ближайшими соседями.

Кристаллическая структура, найденная J.P. Dismukes и R.T. Smith для соединения CuScS_2 , представлена на рисунке 1.6. Структура представляет собой шестиугольную плотноупакованную решетку атомов серы, в которой атомы меди занимают тетраэдрические, а атомы скандия октаэдрические положения. Атом S(1) тетраэдрически координирован с одной медью и тремя атомами скандия, а атом S(2) октаэдрически координируется в тремя атомами меди и тремя атомами скандия. Что доказывает, что структура соединения CuScS_2 относится к новому структурному типу, промежуточному между структурами NiAs и ZnS [69].

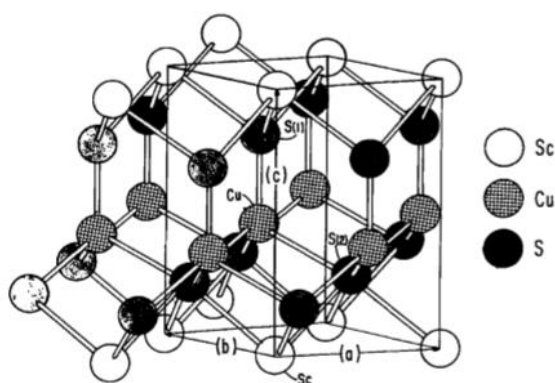


Рисунок 1.6. Кристаллическая структура CuScS_2 , показывающая одну элементарную ячейку, очерченную осями (a), (b) и (c). Указаны один атом Cu, один атом Sc и два кристаллографически независимых атома серы, S (1) и S (2) в элементарной ячейке.

Возникновение типа структуры CuScS_2 , вероятно, ограничивается парами атомов металлов, один из которых имеет очень сильное предпочтение тетраэдрического положения, а другое - очень сильное предпочтение октаэдрического положения. В CuScS_2 кратчайшее расстояние Cu-Sc составляет 3,31 Å, по сравнению с суммой металлических радиусов 2,92. Наличие металлической связи между Cu и Sc не установлено и вряд ли произойдет, потому что Cu^+ имеет полностью заполненную d-оболочку, а Sc^{3+} имеет полностью пустую d-оболочку.

На рисунке 1.7 показан типичный график коэффициента оптического поглощения CuScS_2 в зависимости от длины волны λ при 300К. Существует

резкий фронт поглощения при 2,30 эВ и слабая граница поглощения при $1,8 \pm 0,1$ эВ. Известно, что коэффициент поглощения в полупроводнике изменяется с энергией фотона как:

$$(h\nu - E_g)^n \quad [71] \quad (13)$$

где E_g - энергетическая щель, $n = 1/2$ для прямой, и $n = 2$ для косвенного перехода.

Следовательно, графики данных a^n от $h\nu$ были построены по данным на рис.3. Линейная зависимость между a^2 и $h\nu$ на рисунке 1.8 указывает на то, что энергетическая щель при 2,30 эВ является прямой. J.P. Dismukes и R.T.Smith предположили, что слабая граница поглощения при $1,8 \pm 0,1$ эВ представляет собой внутреннюю непрямую энергетическую щель в CuScS_2 , а не внешний эффект, такой как хвостовая примесь. Это доказано измерениями на кристалле толщиной 230 мкм, для которого слабая граница поглощения покрывала весь диапазон спектрометра и наблюдалось линейное соотношение между $a^{1/2}$ и $h\nu$, показанное на рисунке 1.9. Указанная неопределенность характерна для комнатной температуры при измерении непрямой энергетической щели.

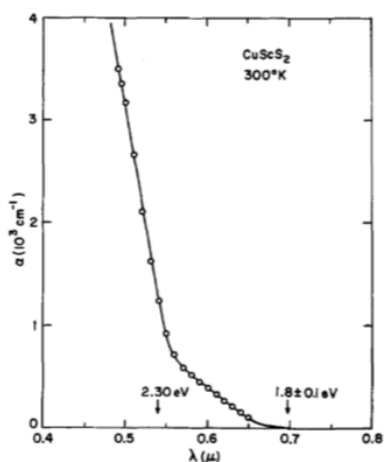


Fig. 3. The dependence of the optical absorption coefficient (α) of CuScS_2 upon wavelength (λ) at 300°K measured on a $15\text{-}\mu$ -thick crystal. Values of direct bandgap (2.30 eV) and of indirect bandgap (1.8 ± 0.1 eV) are indicated.

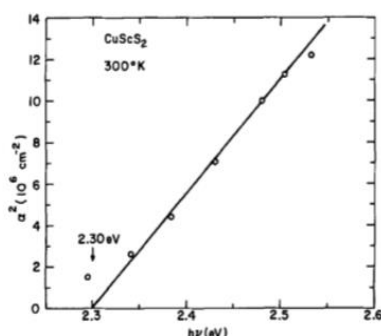


Fig. 4. The dependence of the square of the optical absorption coefficient (α^2) of CuScS_2 at 300°K upon photon energy ($h\nu$) in the range 2.25–2.55 eV. Data are taken from Fig. 3.

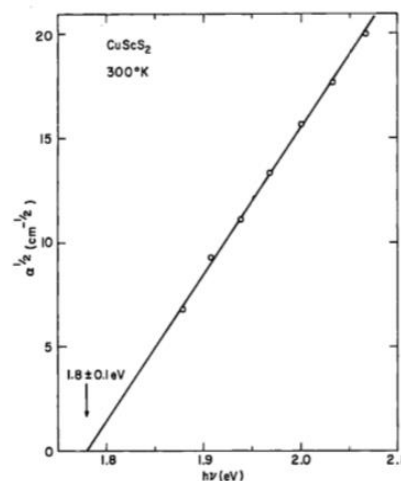


Fig. 5. The dependence of the square root of the optical absorption coefficient ($\alpha^{1/2}$) of CuScS_2 at 300°K upon photon energy ($h\nu$) in the range 1.75–2.1 eV. Data were taken on a $230\text{-}\mu$ -thick crystal.

Ширина запрещенной зоны CuScS_2 (2,30 эВ) лежит в диапазоне, ожидаемом для CuGaS_2 , путем интерполирования между CuAlS_2 (3,35 эВ) и CuInS_2 (1-2 эВ) [72].

1.4.1 Легирование соединения CuScS_2 . Образование p- и n- типов проводимости

Электросопротивление нелегированных кристаллов CuScS_2 составляет около $2 \cdot 10^3$ Ом · см, измеренное методом четырехточечного зонда [46]. Тип проводимости нелегированного CuScS_2 ранее не определялся.

Тетраэдрическая координация Cu и октаэдрическая координация Sc в соединении CuScS_2 предполагают, что легирование p- и n-типа может быть достигнуто путем использования цинка для легирования n-типа, как элемента, предпочитающего тетраэдрическое положение, и кальция для легирования p-типа, как элемента, предпочитающего октаэдрическое положение.

Кристаллы CuScS_2 , отожженные в парах Zn при 900°C , обладают высокопроводящими свойствами и относятся к n-типу с удельным сопротивлением около 10^{-3} Ом-см. Легирование n-типа связано с замещением Cu на Zn.

Кристаллы CuScS_2 , отожженные в парах P_4 или в парах P_4+S_2 , остаются высоко устойчивыми. Постепенный химический перенос CuScS_2 в присутствии Ca или P не позволяет получать кристаллы p-типа.

Поэтому CuScS_2 , как представляется, является хорошим полупроводником n-типа при легировании, но до сих пор проводимость p-типа не была реализована. Это довольно удивительно, так как ожидается, что CuScS_2 будет иметь максимум валентной зоны, состоящий из Cu 3d-состояний, смешивающихся с состояниями S 3p, что обычно приводит к материалам с хорошей полупроводниковой способностью p-типа, например, Cu_2S [73], группа 13 I-III -VI₂ [74], и слоистые оксихалкогенидные материалы [75].

В более поздней работе [76] проведен анализ парциальных электронных плотностей состояний (Рис. 1.10). Как и ожидалось, в верхней валентной зоне CuScS_2 преобладают состояния Cu 3d и S 3p, причем основной Cu 3d-пик происходит при -3 эВ. Этот тип смешивания характерен для других материалов, содержащих Cu-S, таких как CIGS и слоистых оксихалогенидов. Sc 3d состояния присутствуют в валентной зоне только от максимума

валентной зоны до -7 эВ. Как видно из графика, интенсивность очень мала, поэтому Sc 3d состояния не будут оказывать существенной роли в любой проводимости p-типа.

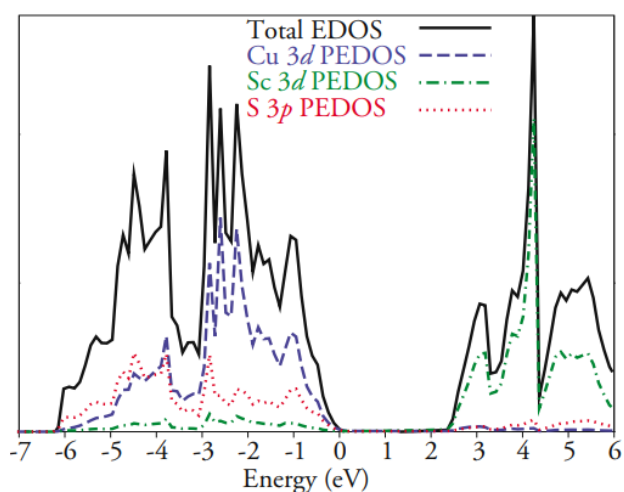


Рисунок 1.10. Электронные плотности состояний: общие электронные плотности, Cu 3d частичные электронные плотности, Sc 3d частичные электронные плотности, и S 3p частичные электронные плотности состояний.

Расчетная структура зон показана на рисунке 1.11, а. Максимум валентной зоны происходит в точке Г, при этом минимальный уровень проводимости в точке L. Вычисленная косвенная запрещенная зона равна 1,99 эВ, при этом основная прямая полоса пропускания, возникающая при Г составляет 2,72 эВ. Из полосовой структуры видно, что существует значительная кривизна валентной зоны CuScS₂ и что минимум зоны проводимости не является дисперсным на максимуме валентной зоны. Этот простой визуальный анализ обычно указывает, что материалу более свойственен тип p, а не n-типа.

Спектры оптического поглощения HSE06 для CuScS₂ показаны на рисунке 1.11, б. Используя отношение $E_g \propto \alpha^2$, было обнаружено, что оптические полосовые разрывы CuScS₂ составляют 2,72 эВ. Это начало поглощения соответствует прямой запрещенной зоне в точке Г от зонной структуры, а расчет матричных элементов дипольного перехода между состояниями валентной зоны и зоны проводимости подтверждает, что прямая

оптическая ширина полосы действительно имеет место в точке Γ [76]. Это переоценка по сравнению с единственным экспериментально зарегистрированным прямым оптическим зазором 2,3 эВ [69].

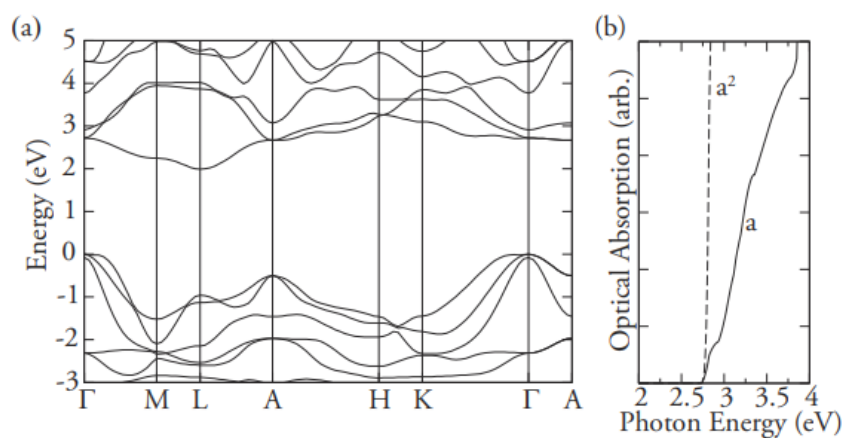


Рисунок 1.11. А) Рассчитанная структура зон для CuScS_2 . Значение максимума валентной зоны равно 0 эВ. В) Рассчитанный оптический спектр поглощения CuScS_2 , суммированный по всей возможной прямой валентности переходам зоны проводимости.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I

1. В настоящее время широко распространены кристаллические кремниевые солнечные элементы, имеющие КПД до 22%, срок службы до 50 лет, но высокую стоимость. Производство сверхчистого кремния – энергозатратный процесс, в нем используются токсичные реагенты, что не позволяет относить энергию, произведенную с помощью таких элементов к экологически чистой.
2. Солнечные тонкопленочные элементы дешевле в изготовлении, но в качестве сырьевых компонентов используют токсичные кадмий, теллур, селен. Технология их производства достаточно сложна, связана с использованием электромагнитных полей высокой напряженности. Эти технологии также нельзя отнести к экологически чистым.
3. Солнечные элементы на основе органических полимеров, а также гибридные элементы, содержащие как органические, так и неорганические элементы, перспективны с точки зрения возможности управления их свойствами. Технология их производства несложная, но КПД таких элементов пока находится на уровне 5 – 6%.
4. Наибольшее КПД (до 43%) получено у каскадных солнечных элементов, но их производство дорого, технологии сложны и связаны с применением токсичного мышьяка.
5. В настоящее время не существует идеальной технологии, позволяющей получать солнечные элементы невысокой стоимости, с высоким КПД, и не оказывающей опасного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

ГЛАВА II. МЕТОДОЛОГИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1 Характеристики используемых реактивов

Наименование реактива. Хим. формула	Марка	Нормативный документ	Содержание основного компонента, %	Факт. доля масс. примесей, %
Сера техническая, S	Сорт 9995	ГОСТ 127.1-93.	99,95	0,0033
Медь, Cu	М1к	ГОСТ 859-2014 с изм. №1	99,95	0,0065
Оксид скандия, Sc ₂ O ₃	ОС-99,9	ТУ 95.148-77	99,9	0,003
Оксид меди (II) CuO	Ч.Д.А.	ГОСТ 16539-79	99,95	0,0023
Кислота азотная, HNO ₃	Х.Ч.	ГОСТ 4461-77 с изм. №1 и 2	65,0	0,000147
Аргон газообразный, Ar	Высший сорт	ГОСТ 10157-79	99,993	0,007
Роданид аммония, NH ₄ SCN	Ч.	ГОСТ 27067-86	92	0,1215
Карбамид, CH ₄ N ₂ O	А	ГОСТ 2081-2010	46,2	0,16
Этиловый спирт, C ₂ H ₅ OH	Высший сорт	ГОСТ 18300-72	96,2	0,023

2.2 Методы синтеза

2.2.1 Ампульный метод

Ампульным методом из элементов S и Cu был получен сульфид меди. Медь подвергалась обработке концентрированной азотной кислотой и механической очистке надфилем для удаления оксидных, гидроксидных и нитратных примесей.

Навески исходных компонентов, взятые в стехиометрических количествах, переносятся в кварцевую ампулу. Ампулу вакуумируют до остаточного давления 10^{-3} мм. рт. ст. и запаивают. Термообработку ампулы проводят в печах электронагрева (Рис. 2.1) в режиме ступенчатого нагрева. Во время первой ступени нагрева до температуры 750 К сера переходит в

парообразное состояние. После исчезновения паров ампулу нагревают до 1430 К. При данной температуре вещество находится в состоянии расплава. Выдерживают ампулу при 1430 К один час и охлаждают в режиме выключенной печи. После синтеза в ампуле наблюдается однородный образец серого цвета.

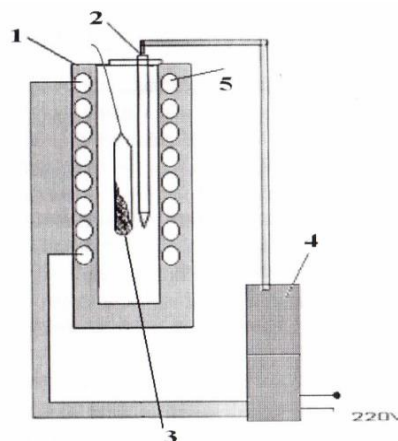


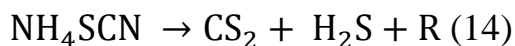
Рисунок 2.1. Схема установки термообработки ампул в печах электроннагрева. 1- муфельная печь, 2- терморпара, 3- ампула с веществом, 4- регулятор температуры, 5- нагревательный элемент.

2.2.2 Синтез в потоке сульфидирующих агентов

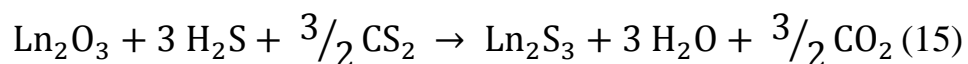
Синтез сульфидных соединений проводился с помощью метода синтеза в потоке сульфидирующих агентов: H_2S , CS_2 на лабораторной установке (рис. 2.2). Установка для синтеза состоит из реактора синтеза сульфидирующих фаз, электропечи регулируемого нагрева, реактора для синтеза сульфидирующих агентов. Для синтеза сульфидных фаз используют вертикальный реактор, в котором поток газов проходит сквозь слой обрабатываемого вещества, что позволяет улучшить взаимодействие между шихтой и сульфидирующими газами.

Сульфидирующие агенты получают через разложение родонита аммония при температуре $786^{\circ}C$. Роданид аммония помещают в круглодонную колбу и нагревают на колбонагревателе до температуры разложения. Из расплава выделяются газообразные сероводород, сероуглерод, аммиак и другие соединения. В реактор синтеза сульфидирующих агентов

подается аргон. Это позволяет контролировать поток сульфидирующих газов. Скорость потока составляет 0,5 – 1,0 мл/сек.



В общем случае уравнение реакции сульфидирования оксидов можно представить в следующем виде:



Прошедшие через шихту газы подлежат утилизации. Температура синтеза варьируется в зависимости от вещества шихты в интервале 900 – 1100°C.

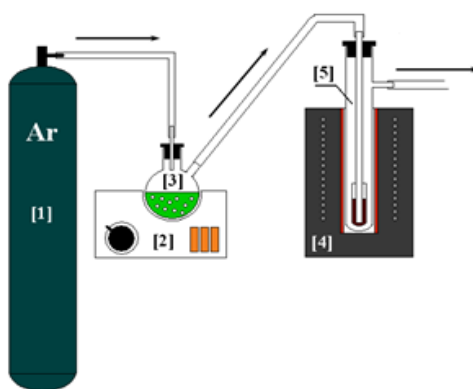


Рисунок 2.2. Лабораторная установка для синтеза в потоке сульфидирующих агентов. Баллон с газonosителем (1), колбонагреватель (2), двугорлая колба для синтеза сульфидирующих агентов (3), печь с регулируемым электронагревом (4), кварцевый реактор для синтеза сульфидных фаз (5).

2.3 Методы синтеза прекурсоров

2.3.1 Керамический метод

Реализация метода спекания подразумевает механическое смешение необходимых оксидов с последующим прессованием смеси. Уплотнение исходных оксидов позволяет создать большую площадь взаимодействия. Последующим этапом проводят термообработку полученных спрессованных таблеток в интервале температур 700-1000°C.

Для прессования таблетки использовали гидравлический пресс Atlas, серия Automatic T40 и пресс-форму на 20 мм (Рис. 2.3).

Состав получающихся образцов напрямую зависит от степени перемешивания и прессования исходных компонентов. Достаточно трудной задачей данного метода является эффективное смешивание твердых веществ, поэтому процесс синтеза обычно осуществляют в несколько стадий с промежуточным измельчением.



Рисунок 2.3. Гидравлический пресс Atlas, серия Automatic T40 и пресс-форма на 20 мм.

Метод находит широкое применение в создании объемных керамических изделий сложного состава [77,78].

2.3.2 Метод осаждения

В статьях [80, 81] описан метод синтеза наночастиц оксидов РЗЭ. Метод основан на реакции термического разложения карбамида. Нитраты РЗЭ и карбамид растворяют в растворителе и помещают в колбу. Растворителем является спиртоводный раствор с содержанием этанола до 40%. Колба с раствором помещается на плитку с термодатчиком на 30-120 минут. Нагрев плитки устанавливается на 450-500°C, термодатчик на 85°C – температура разложения карбамида. В процессе нагрева видоизменяется цвет раствора, происходит образование частиц гидрокарбонатов, в следствии чего раствор становится мутным. Центрифугирование полученного раствора в течении 10 минут при 6000 об/мин позволяет выделить твердое вещество, которое в дальнейшем подвергают сушке при 80°C в течении 10-12 часов [80].

Скандий проявляет близость химических свойств к РЗЭ. Ионный радиус Sc^{3+} (КЧ=6) равен 0,0745 нм, что позволяет расположить его в ряду РЗЭ после лютеция ($r(\text{Lu}^{3+}$ (КЧ=6))=0,0848 нм).

Соединение $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, более известное как малахит, подтверждает возможность образования гидрокарбонатов меди.

На основе вышесказанного можно предположить возможность использования метода синтеза сложного оксида CuScO_2 , основанного на разложении карбамида при температуре выше 80°C. Предположительно при использовании данного метода с нитратами скандия и меди твердым остатком может являться как смесь гидрокарбонатов меди и скандия, так и их совместный сложный комплекс.

2.3.3 Термолиз нитратов

Нитраты получают действием азотной кислоты на металлы, оксиды, гидроксиды, соли. При нагревании солей азотной кислоты происходит разложение, образование продуктов зависит от положения солеобразующего металла в ряду стандартных электродных потенциалов (Рис.2.4). Ряд можно разделить на три группы, основными продуктами разложения в которых являются нитриты, оксиды и свободные металлы.

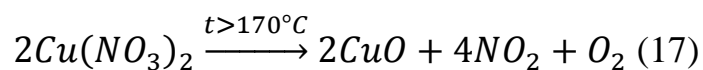
$-\bar{e}$	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
	-3,02	-2,91	-2,84	-2,84	-2,84	-2,38	-1,05	-0,74	-0,40	-0,23	-0,13	+0,34	+0,85	+1,50									
		-2,93	-2,89	-2,71	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,14	0,00	+0,80	+1,20											

Рисунок 2.4. Ряд стандартных электродных потенциалов металлов.

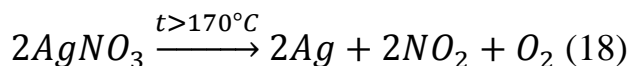
Нитраты металлов (Me = K – Na) относятся к первой группе. При термическом разложении они образуют нитриты соответствующих металлов и кислород.



Ко второй группе относятся нитраты металлов (Me = Mg – Cu, Li), которые при термическом разложении переходят в оксид металла, оксид азота (IV) и кислород.



К третьей группе относят нитраты металлов, расположенные после Cu, которые при разложении образуют свободный металл, оксид азота (IV) и кислород.



Стандартный электрохимический потенциал φ^0 скандия Sc равен -2,077 В. Таким образом нитрат скандия можно отнести ко второй группе, которые в результате разложения основным продуктом образуют оксид металла.

На основе вышесказанного можно предположить возможность синтеза сложного оксида $CuScO_2$ методом разложения нитратов скандия и меди.

Получение нитратов из соответствующих металлов и оксидов возможно поводить отдельным и совместным растворением прекурсоров в азотной кислоте.

В первом способе, навески меди и оксида скандия растворяют в концентрированной азотной кислоте в отдельных емкостях. Растворы нитратов смешивают в пропорции 1 $Cu(NO_3)_2$: 1 $Sc(NO_3)_3$, впрыскивают в раскаленный реактор и выдерживают при температуре 1000°C до полного выделения оксида азота (IV).

Во втором способе навески меди и оксида скандия совместно растворяют в концентрированной азотной кислоте и упаривают до сухого остатка. Сухой остаток термически обрабатывают при температуре 1000°C в течении 2-3 часов.

2.4 Методы физико-химического анализа

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ применяется для определения фазового состава образца, идентификации фаз, определения кристаллохимических параметров элементарной ячейки. Идентификация фаз проведена с использованием дифрактометрических данных, представленных в литературных источниках,

картотеках ASTM, PDF-2, JCPDS, а также представленных в базе данных комплексов рентгенофазового анализа POWDER 2.0 и PDWin 4.0.

Рентгенофазовый анализ проведён с использованием метода «порошка». Съёмку проводили на приборах «ДРОН-6», «ДРОН 7».

Принцип действия дифрактометра рентгеновского общего назначения основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решётки исследуемого образца. Пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ , попадая на кристалл, отражается от плоскости hkl , соответствующей уравнению Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta$, где d – межплоскостное расстояние, Θ – угол отражения дифракционного пучка, n – порядок отражения. В дифрактометре ДРОН – 6 используется фокусировка с плоским образцом по Бреггу – Brentano.

Образцы изучены в медном фильтрованном излучении ($CoK\alpha$ – излучение, Fe – фильтр). Параметры элементарных ячеек фаз определены из рефлексов в области углов $2\theta = 20^{\circ} - 60^{\circ}$ с точностью ± 0.0001 нм. Для соединений, имеющих более низкую симметрию, параметры э.я определяли с точностью $\pm 0.001 - 0.003$ нм.

2.4.2 Растровая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) использовали для определения формы, размеров частиц и энергодисперсионного анализа распределения элементов в выбранных участках поверхности порошкообразных образцов соединений. Исследования выполнены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM6510LV с рентгеновским энерго-дисперсионным анализатором, общий вид прибора представлен на рисунке 2.5. Рабочие параметры ускоряющего напряжения при съёмке на РЭМ JEOL JSM6510LV составляют 20 - 30 кВ. При ускоряющем напряжении 30кВ с параметром SpotSize, равным 30 – 50 отн. ед достигается разрешающая способность (во вторичных электронах) до 3 нм.



Рисунок 2.5. Растровый электронный микроскоп JSM-6510LV.

Исследуемые порошки наносили на токопроводящий скотч. При съемке образец находится в горизонтальном положении на позиционном столике на расстоянии 10 мм от линзы. Съемка образцов проводилась в вакууме под действием сфокусированного пучка электронов. Формирование изображения поверхности образца происходит во электронах с помощью сцинтилляционного детектора Эверхарта-Торнли (SEI – Secondary Electron Imaging), при этом на контраст получаемого изображения оказывает влияние топология поверхности образца и его проводимость.

2.4.3 Методы измерения электрических свойств

2.4.3.1 Электрическое сопротивление материалов

Омический контакт между двумя материалами характеризуется линейной и симметричной зависимостью постоянного (во времени) тока от приложенного напряжения (разности электрических потенциалов).

Электрическое сопротивление пластины материала (Рис. 2.6) с двумя омическими контактами определяется выражением:

$$R = \rho \frac{a}{bl} \quad (19)$$

где ρ – удельное сопротивление, a – длина проводящего слоя, b – ширина проводящего слоя, l – толщина проводящего слоя.

Рассеянием носителей заряда на поверхности пластины можно пренебрегать, поскольку предполагается, что удельное сопротивление не

зависит от длины, ширины и толщины проводящего слоя.

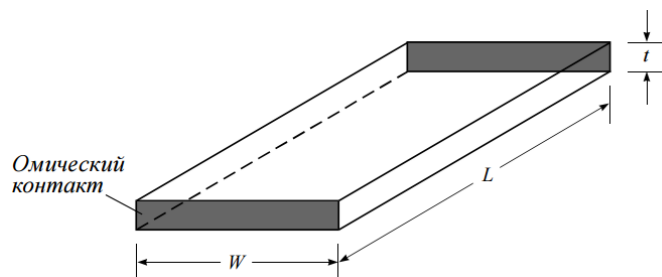


Рисунок 1.6. Геометрия образца для измерения электрического сопротивления.

2.4.3.2 Четырехзондовый метод

Четырехзондовый метод используется для измерения поверхностного сопротивления тонких слоев. Четырехзондовое устройство показано на рисунке 2.7. Сущность метода заключается в явлении растекания тока в точке контакта металлического острья с полупроводником.

Если толщина слоя t гораздо меньше расстояния между зондами и край пластины находится на достаточно большом расстоянии от зондов, то поверхностное сопротивление при расположении зондов вдоль прямой линии определяется из приближенного выражения:

$$R = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \frac{U}{I} \approx 4,53 \frac{U}{I} \quad (20)$$

где I - ток, возбуждающийся через два внешних зонда, U - разность электрических потенциалов, измеряемая между двумя внутренними зондами с помощью вольтметра с высоким входным сопротивлением.

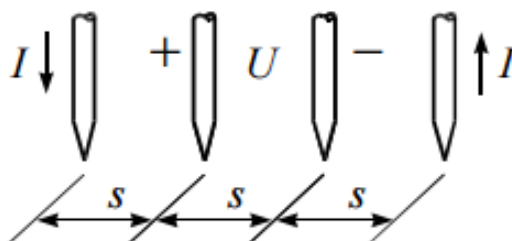


Рисунок 2.7. Четырехзондовая головка для измерения поверхностного сопротивления.

2.4.3.4 Методика измерение электропроводности и термоЭДС

Электропроводностью называется способность вещества проводить электрический ток, обусловленная наличием свободных зарядов в веществе.

Для определения электропроводности используют удельное электрическое сопротивление – ρ и электрическую проводимость – σ , которые соотносятся между собой как:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (22)$$

Значение удельной электрической проводимости вещества определяется как произведение суммарного заряда свободных носителей в единице объема:

$$\sigma = nq \times u \quad (23)$$

где n – концентрация свободных зарядов, q – заряд носителя, u – подвижность зарядов.

При измерении удельной проводимости используют два типа спаев – холодный и горячий. Разность температур на спаях термоэлемента вызывает термодиффузию носителей. В результате термодиффузии происходит нарушение электрической нейтральности, горячие спаи ветвей обедняются соответственно электронами и дырками, которые концентрируются на холодных спаях. Данное нарушение создает поле, направленное от холодных участков к горячим, которое препятствует дальнейшей термодиффузии носителей. Это поле и носит название термоэлектродвижущая сила E (термоЭДС).

Установка для измерения температурных зависимостей электропроводности и термоЭДС представлена на рисунке 2.9.

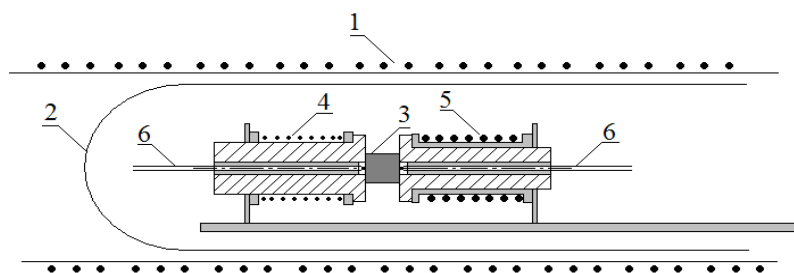


Рисунок 2.9. Схема установки измерения электропроводности и термоЭДС (1-горизонтальная муфельная печь, 2-кварцевый реактор, 3-исследуемый

образец, 4-медный пружинящий шток, 5-градиентный нагреватель, 6-термопреобразователи хромель-алюмель).

Исследуемый образец фиксируется в корундовой электроизолирующей рамке между пружинящим медным штоком, обеспечивающим компенсацию теплового расширения образца, и цилиндрическим градиентным нагревателем, после чего измерительная рамка устанавливается в кварцевом реакторе в горячей зоне основного нагревателя. Кварцевый реактор может вакуумироваться до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. или заполняться инертным газом, в зависимости от целей исследования. Общий нагрев и создание перепада температур на образце осуществляются путем изменения силы тока, протекающего через нагреватели, фехралевый и нихромовый соответственно. Измерение температур осуществляется двумя хромель-алюмелевыми термопарами, зафиксированными на торцах образца.

Измерения проводились на постоянном токе электронным мультиметром Agilent 34401A. Точность значений измерений сопротивления 0,01 % и термоЭДС 0,005 % от показаний мультиметра.

Удельное сопротивление рассчитывается по формуле:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (24)$$

где R – сопротивление образца, измеренное мультиметром; S – площадь поперечного сечения образца; l – длина образца.

Величина электропроводности определяется из величины удельного сопротивления образца, измеренной независимо четырехзондовым методом.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ II

Синтез образцов проводился с использованием различных методов: спекание сульфидов, керамический метод, метод осаждения в присутствии мочевины, разложение нитратов. Исследование образцов проводилось высокотехнологичном оборудовании: дифрактометры рентгеновские общего назначения ДРОН-6, ДРОН-7, растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV, оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer. Образцы анализировались с использованием следующих методов: метод рентгенофазового анализа для установления фазового состава образцов, кристаллографических характеристик соединений и определения параметров э.я.; метод микроструктурного анализа для исследования размера кристаллов и подтверждения одно- и многофазности образцов; метод растровой электронной микроскопии для определения формы и размеров частиц.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

Полученные в ходе исследования результаты отвечают цели и задачам магистерской диссертации.

Наиболее существенными результатами настоящего исследования являются следующие **Выводы:**

1. Выполнен синтез соединения CuScS_2 четырьмя различными способами. Оптимальной методикой синтеза для дальнейшего прессования таблетки для магнетронного напыления был выбран метод термического разложения смеси нитратов меди и скандия с избытком меди и последующим сульфидированием в течении 4 часов при температуре 1000°C и 4 часов при температуре 1050°C .

2. Проведены расчеты удельного электросопротивления и электропроводности соединения CuScS_2 при температуре 27°C . Измеренное удельное электросопротивление образца было принято равным $326,4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Значение электропроводности для соединения CuScS_2 принято равным $\sigma = 0.0306 \text{ См/м}$, что подтверждает его отнесение его к классу полупроводников.

3. Произведена наработка 25 грамм соединения CuScS_2 , из которых была подготовлена таблетка для магнетронного напыления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Mahmood, N. A. Shah. CdZnS thin films sublimated by closed space using mechanical mixing: A new approach. *Optical Materials* 36. 2014. P. 1449–1453
2. D. D. Kirubakaran, S. Pitchaimuthu, C. Ravi Dhas, P. Selvaraj, S.Z. Karazhanov, S. Sundaram. Jet-nebulizer-spray coated copper zinc tin sulphide film for low cost platinum-free electrocatalyst in solar cells. *Materials Letters*. 2018. doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.122
3. K. Kaura, M. Sooda, N. Kumara, H. H. Nazari, G. S. Gudavallib, T. P. Dhakalb, M. Kumara. Critical role of Zn/Sn ratio to enhance Cu-Zn-Sn-S solar cell efficiency by suppressing detrimental Cu_{2-x}S secondary phase. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 179 (2018). P. 22-30.
4. J. Wang, N. Yu, Y. Zhang, Y. Zhu, L. Fu, P. Zhang, L. Gao, Y. Wu, Synthesis and performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ semiconductor as photocathode for solar water splitting, *Journal of Alloys and Compounds* (2016). doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.012.
5. Коротков, С.Е. Экологическое преимущество возобновляемых источников энергии (ветровая и солнечная энергетика) / С.Е. Коротков // *Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов.* – Томск: ТПУ, 2014. - С. 172-174.
6. A. R Brandt, M. S. Masnadi, J. G. Englander, J. Koomey and D. Gordon. Climate-wise choices in a world of oil abundance. *Environ. Res. Lett.* 13 (2018). DOI: 10.1088/1748-9326/aaae76
7. Борисиди С.Ю., Сафошина Т.А. Кислотные дожди: причины, последствия и пути решения проблемы. *Экологическое благополучие и здоровый образ жизни человека в 21 веке: политико-правовые, социально-экономические и психолого-гуманитарные аспекты материалы международной научно-практической конференции.* Новороссийский институт (филиал) АНО ВО МГЭУ. 2018. С. 31-33.

8. Кашкаров, П.К. Тонкопленочные солнечные элементы в прошлом и будущем / П.К. Кашкаров [и др.] // Природа. – 2013. – № 12 – С. 56-64.
9. Ларин, В. Солнечные электростанции России / В. Ларин // Энергия: экономика, техника, экология. – 2015. – № 12 – С. 38-41.
10. Голубятников В.А., Григорьев Ф.И., Лысенко А.П., Строганкова Н.И., Шадов М.Б., Белов А.Г. Особенности фотопроводимости полуизолирующего теллурида кадмия. Известия высших учебных заведений. Электроника. 2014. № 2 (106). С. 16-21.
11. Yamada A., Miyazaki H., Chiba Y., Konagai M. High-efficiency Cu(InGa)Se₂ solar cells with a zinc-based buffer layer. Thin Solid Films. 2005. Vol. 480-481. P. 503-508.
12. Shafarman W.N., Siebentritt S., Stolt L. Cu(InGa)Se₂ solar cells. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering 2011. P. 546-599.
13. Жалнин Б.В., Каган М.Б., Наумов А.В., Плеханов С.И. О развитии фотоэлектротрансформаторов на основе соединений GaInP/GaAs/Ge. Энергия: экономика, техника, экология. 2014. № 1. С. 42-48.
14. Кукушкина С.В. Оценка эффективности солнечной энергетики и способы её повышения. Электроэнергетика тринадцатая международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: в 6 т., Академия электротехнических наук РФ. Т. 3. 2018. – 128 с.
15. Созанов В.Г., Блиев А.П., Кудаков У.Д., Силаев И.В., Радченко Т.И. повышение КПД кремниевых фотоэлектрических модулей активирующим покрытием. Современные наукоемкие технологии. 2012. № 9. С. 75-76.
16. Бессель, В.В. Изучение солнечных фотоэлектрических элементов: учебно-методическое пособие / В.В. Бессель, В.Г. Кучеров, Р.Д. Мингалеева. – М. : ИЦ РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2016. – 90 с.
17. Vijayaraghavan S. N., Ashok A., Gopakumar G. All spray pyrolysis-coated CdTe-TiO₂ heterogeneous films for photo-electrochemical solar cells. Materials for renewable and sustainable energy. 2018. Vol. 7, In. 3

18. Gavriluta A., Fix Th., Nonat A. Eu-III-based nanolayers as highly efficient downshifters for CIGS solar cells. *European journal of inorganic chemistry*. 2018. Vol. 44. P. 5318-5326
19. Li W. Yan X., Xu W-L. Efficiency improvement of CIGS solar cells by a modified rear contact. *Solar energy*. 2017. Vol. 157. P. 486-495
20. Fernandes Sara S. M., Castro M. Cidalia R., Pereira A. I. Optical and Photovoltaic Properties of Thieno [3,2-b] thiophene-Based Push-Pull Organic Dyes with Different Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS OMEGA*. 2017. Vol. 2. In. 12. P. 9268-9279
21. Шелег В.К. Повышение эффективности использования монокристаллического кремния при резке слитков на пластины / В.К. Шелег [и др.] // *Наука и техника*. – 2009. – № 2 – С. 20-25.
22. Zaidi B., Saouane I., Shekhar C. Electrical Energy Generated by Amorphous Silicon Solar Panels. *SILICON*. 2018. Vol. 10. In. 3. P. 975-979
23. Афанасьев В. П., Теруков Е. И. Тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния и солнечные модули на их основе. *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. Том 2. 2016. С. 106-113.
24. Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность, 2016// *Материалы Международного конгресса REENCON-XXI «Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность»*, Сколково, 13-14 октября 2016 г./ Под ред. к.ф.-м.н Д.О. Дуникова, д.т.н. О.С. Попеля - Москва: ОИВТ РАН. 2016. - 274 с.
25. Петрушкин, А.А. Инновации в разработке солнечных элементов // *Молодой ученый*. – 2017. – № 18(152) – С.70-78.
26. Аккуратов, А.В. Сопряженные полимеры с фрагментами бензотиадиазола, бензоксадиазола и бензотриазола как перспективные полупроводниковые материалы для органических солнечных батарей / А.В. Аккуратов, П.А. Трошин // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2014. – Т. 56. – № 4 – С. 371.
27. Wu Rui, Wang Jun-Ling, Yan Gang. Photoluminescence Analysis of Electron Damage for Minority Carrier Diffusion Length in GaInP/GaAs/Ge Triple-Junction

Solar Cells. Chinese physics letters. 2018. Vol. 35. DOI: 10.1088/0256-307X/35/4/046101

28. Даньшина, В.В. Сравнительный анализ толщины и электрической проводимости тонких халькогенидных полупроводниковых плёнок / В.В. Даньшина, Л.Ф. Калистратова // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 559. - № 1 – С. 172-175.

29. Нагибина, И.Ю. Получение, оптические и адсорболоминесцентные свойства системы CdTe-ZnS / И.Ю. Нагибина, Е.О. Карпова: монография. – Омск: ОмГТУ, 2015. – 112 с.

30. Alamri S.N., Alsadi H.F. Preparation of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells by electron beam evaporation of powdered evaporants. Materials science in semiconductor processing. 2017. Vol. 66. P.15-20.

31. Lian Ye, Zhang Jinqiu, Ma Xiaochuan. Synthesizing three-dimensional ordered macroporous $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films by template-assisted electrodeposition from modified ionic liquid. Ceramics international. 2018. Vol. 44 In. 2. P. 2599-2602.

32. Наумов, А.В. Развитие солнечной энергетики на основе тонкопленочных CIGS-элементов / А.В. Наумов, С.И. Плеханов // Энергия: экономика, техника, экология. – 2013. - № 7 – с.14-21.

33. Алешин, А.Н. Солнечные элементы на основе полимерных и композитных (органика – неорганика) материалов / А.Н. Алешин // Инновации. – 2012. – № 7 (165) – С. 96-108.

34. Алфимов, М.В. Органическая нанофотоника / М.В. Алфимов // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – №. 9-10 – С. 1-2.

35. Захарова, И.Б. Оптические и структурные свойства плёнок фуллерена с добавлением теллурида кадмия / И.Б. Захарова [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т.56 – № 5 – С. 1024-1029.

36. Dezhurov S. V., Trifonov A. Yu., Lovygin M. V. Synthesis of Highly Photostable NIR-Emitting Quantum Dots $\text{CdTeSe/CdS/CdZnS/ZnS}$. Nanotechnologies in Russia. 2016. Vol. 11. In. 5-6. P. 337-343.

37. Ермолаев, Ф.А. Инновации в области солнечной энергетики / Ф.А. Ермолаев // Вестник магистратуры. – 2016. – № 12-4 (63) – С. 57.
38. Алейник, В.Н. Фотовольтаика и нанотехнологии / В.Н. Алейник // Труды Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: БГТУ, 2015. – С. 3095-3102.
39. Мукашев Б.Н. Исследование процессов получения кремния и разработка технологий изготовления солнечных элементов / Б.Н. Мукашев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – № 10 – С.1421-1428.
40. Chigondo F. From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview SILICON. 2018. Vol. 10. In. 3. P. 789-798.
41. Туджанова И.Н. Перспективы использования фотоэлементов на основе кремния / И.Н. Туджанова // Апробация. – 2014. – № 12 (27) – С. 7-9.
42. Baik S., Pang I., Kim J. Improvement of Minority Carrier Life Time in N-type Monocrystalline Si by the Czochralski Method. 25-th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC). Electronic materials letters. Vol. 12. In. 4. P. 426-430.
43. Давтян А.Ю. Экспериментальное исследование по нарезке монокристаллического кремния / А.Ю. Давтян [и др.] // Наука сегодня: теория и практика. Материалы международной научно-практической конференции. Научный центр «Диспут». – Вологда: ООО «Маркер». – С. 31-32.
44. Кульчицкий Н.А. Современное состояние производства CdTe, ZnTe и Cd_{1-x}Zn_xTe / Н.А. Кульчицкий, А.В. Наумов // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2010. – № 2 – С. 17-24.
45. Li Xue-Gang, Xiao Wen-De. Silane Pyrolysis to Silicon Rod in a Bell-Jar Reactor at High Temperature and Pressure: Modeling and Simulation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. Vol. 55. In. 17. P. 4887-4896
46. Липчанский Д.С. Экологически безопасные технологии получения тонкоплёночных покрытий на поверхности твердого тела / Д.С. Липчанский, Е.А. Ибрагимов // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. Сборник трудов Всероссийской научно-

практической конференции 27-28 ноября 2013. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. – С. 184-187.

47. Xu Zhenhua, Dai Jianwei, Niu Jing. Thermal shock behavior of platinum aluminate bond coat/electron beam-physical vapor deposited thermal barrier coatings. *Journal Of Alloys And Compounds*. Vol. 617. P. 185-191.

48. Смирнов А.И.Б., Ivanov A. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование. *Наноиндустрия*. 2012. № 6 (36). С. 28-35.

49. Кузанын А.С., Петросян В.А., Пилосян С.Х., Нестеров В.М. Лазерное напыление большеразмерных тонких пленок. *Квантовая электроника*. 2011. Т. 41. № 3. С. 253-256.

50. Скрипаченко К.К. Блок магнетронного напыления / К.К. Скрипаченко, А.И. Шумилин, С.Я. Пичхидзе // *Инновации, качество и сервис в технике и технологиях*. Сборник научных трудов 4-ой Международной научно-практической конференции. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2014. – С. 158-159.

51. Сагателян, Г.Р. Анализ распределения толщины тонкопленочного покрытия при магнетронном напылении на установках с планетарным перемещением подложки / Г.Р. Сагателян, А.В. Шишлов // *Машиностроительные и компьютерные технологии*. – 2014. – № 11. – С. 458 – 481.

52. Календеров, А.Ж. Получение аморфных пленок кремния магнетронным напылением / А.Ж. Календеров // *Вестник КГУСТА*. – 2012. – № 1 – С. 106-110.

53. Гаджиев, Т.М. Формирование тонкой пленки CuInSe₂ методом селенизации / Т.М. Гаджиев [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 11 – С. 100-104.

54. Герасименко, Ю.В. Синтез тонких пленок CuInSe₂ магнетронным распылением и их свойства / Ю.В. Герасименко [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т. 12. – № 4 – С. 355-359.

55. Евщик, Е.Ю. Исследование электрохимических свойств тонкопленочных кремниевых анодов, полученных магнетронным напылением / Е.Ю. Евщик и

- [и др.] // Успехи химической физики. Сборник тезисов докладов на III Всероссийской молодежной конференции. – М.: ИД «Граница», 2016. – С. 220.
56. Bachar A., Bousquet A., Mehdi H. Composition and optical properties tunability of hydrogenated silicon carbonitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Applied surface science. 2018. Vol. 444. P. 293-302.
57. Крылов, П.Н. Оптические свойства пленок ИТО, полученных высокочастотным магнетронным напылением с сопутствующей ионной обработкой / П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т.47. - № 10 – С. 1421-1424.
58. Ильчук, Г.А. Морфология, структура и состав поликристаллических пленок CdTe, выращенных на трехмерных подложках / Г.А. Ильчук [и др.] // Неорганические материалы. – 2013. – Т.49. – № 4 – С.341.
59. Картавец, Д.В. Структурные исследования гетероструктур на основе монокристаллического кремния для создания солнечных фотоэлементов / Д.В. Картавец, С.В. Кузубов, А.С. Мальцев // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. – 2015. – Т. 2. – № 1(6) – С. 30-32.
60. Зориктуев В.Ц., Хасанов З.М. Методологические основы автоматизации технологических процессов электродугового плазменного напыления. Вестник Ижевского государственного технического университета. 2009. № 4. С. 148-152.
61. Некрасова, М.Е. Альтернативная энергетика: замена углеводов на энергию Солнца / М.Е. Некрасова // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. Т.1 – Томск: ТПУ, 2015. - С. 117-119.
62. Певзнер, М.Е. Горная экология: учебное пособие / М.Е. Певзнер. – М.: МГГУ, 2003. – 395.
63. ГН 2.1.6.3492-17 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений. – Введ. 2017-12-22. [Электронный ресурс] / Консультант Плюс –

- 1999-2017 – Электрон. дан. – Режим доступа:
<http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=287450&fld=134&dst=100025,0&rnd=0.24255242477146277#0> (дата обращения 23.01.2018)
64. ГН 2.2.5.1313-03 (в ред. от 29.06.2017) Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны – Введ. 2003-04-27. [Электронный ресурс] / Консультант Плюс – 1999-2017 – Электрон. дан. – Режим доступа:
<http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=222882&fld=134&dst=1000000001,0&rnd=0.6142432401541025#0> (дата обращения 23.01.2018).
65. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – Введ. 2003-06-15 (в ред. от 13.07.2017). [Электронный ресурс] / Консультант Плюс – 1999-2017 – Электрон. дан. – Режим доступа:
http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_43149/1a64a219826a8768b01d1c4d813eaa7a6859fa4a/ (дата обращения 23.01.2018).
66. Наумов А.В. О некоторых аспектах развития солнечной энергетики на основе теллурида кадмия / А.В. Наумов, С.И. Плеханов // Экология и промышленность России. – 2010. – № 12 – С. 30-33.
67. Куненко А.В. Миф экологичности солнечной энергетики / А.В. Куненко // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции 27-28 ноября 2013. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. – С. 83-85.
68. Софич Д.О. Утилизация отходов кремниевого производства / Д.О. Софич, А.Я. Машович // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции 27-28 ноября 2013. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. – С. 208-210.

69. J. P. Dismukes, R. T. Smith. Physical properties and crystal structure of a new semiconducting I-III-VI₂ compound, CuScS₂. J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press. 1971. Vol. 32, pp. 913-922.
70. Gorter E.W. J. Solid State Chem. 1, 279 (1970).
71. Osipova M. O. Perlin, E. Yu. Absorption of light by free electrons in semiconductors. I. Processes involving longitudinal optical phonons. J. of Optical Technology. 2016. Vol. 83, In. 11, P. 648-651.
72. Austin I. G., Goodman C. H. L. and Peng-Elly A. E. J. electrochem. Soc. 103, 609 (1956).
73. H. M. Pathan, J. D. Desai, and C. D. Lokhande, Appl. Surf. Sci. 202, 47. 2002.
74. D. Perniu, S. Vouwzee, A. Dutta, and J. Schoonman, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9, 1568 2007.
75. D. O. Scanlon and G. W. Watson, Chem. Mater. 21, 5435 2009
76. D. O. Scanlon, G. W. Watson. Stability, geometry, and electronic structure of an alternative I-III-VI₂ material, CuScS₂: A hybrid density functional theory analysis. Applied Physics Letters 97, 131904 (2010).
77. C-W. Nahm. Sintering Effect on Clamping Characteristics and Pulse Aging Behavior of ESD-Sensitive V₂O₅/Mn₃O₄/Nb₂O₅ Codoped Zinc Oxide Varistors. Transactions on electrical and electronic materials. 2015. Vol. 16, No. 6, pp. 308-311.
78. J. Wang, J. Sun, Q. Jing, B. Liu, H. Zhang, Yu Yongsheng, J. Yuan, Sh. Dong, Xin Zhou, X.Cao. Phase stability and thermo-physical properties of ZrO₂-CeO₂-TiO₂ ceramics for thermal barrier coatings. Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38, I. 7. P. 2841-2850.
80. S. A. Ossen, S. Lechevallier, M. Verelst, C. Dujardin, J. Dexpert-Ghys, D. Neumeyer, M. Leclercq, H. Baaziz, D. Cussac, V. Santran, R. Mauricot. New nanoplatform based on Gd₂O₂S:Eu³⁺ core: synthesis, characterization and use for in vitro bio-labelling. J. Mater. Chem. 2011. V. 21, P. 18365–18372.
81. Matijevic E., Hsu W.P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds .1. Gadolinium, Europium, Terbium, Samarium,

and Cerium(III). *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987. Vol. 118. I. 2. P. 506-523.

82. Угай. Я.А. Введение в химию полупроводников. М.: «Высш. школа», 1975. – 302 с.