

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

Калита О.В., Яцук В.А.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научный руководитель: Боднарь И.В. – д-р хим. наук

Аннотация. Кристаллы $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ предварительно синтезировали в однозонной вертикальной печи. Исходными веществами служили медь, кадмий, олово и сера чистотой > 99.999%. Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр “AVALON-8000”. Структуру и параметры элементарной ячейки полученных монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{CuK}\alpha$ – излучении с графитовым монохроматором.

Ключевые слова: монокристаллы, состав, структура, дифрактограмма.

Введение. Кристаллы $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ предварительно синтезировали в однозонной вертикальной печи. Исходными веществами служили медь, кадмий, олово и сера чистотой > 99.999%. Элементарные компоненты, взятые в стехиометрических соотношениях в количестве ~ 25 г, загружали в двойные кварцевые ампулы. Перед загрузкой компонентов ампулы подвергали химико – термической обработке (травление в смеси кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$, промывали в дистиллированной воде и отжигали в вакууме при 1273 К). После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления ~ 10^{-3} Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. Это предохраняет синтезируемое вещество от окисления на воздухе в случае нарушения целостности внутренней ампулы. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем, который присоединяли к вибратору. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое в значительной мере ускоряет образование соединения и препятствует взрыву ампул.

Основная часть. В начальный период температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до ~ 870 К. При указанной температуре проводили изотермическую выдержку в течение ~ 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до ~ 1220 К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 50 К/ч до ~ 1020 К и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг полученных слитков в течение 240 ч.

Полученные поликристаллические слитки соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ растирали в порошок и в количестве ~ 3 г загружали в кварцевые ампулы. Процессы переноса и рост монокристаллов проводили в ампулах внутренним диаметром ~ 18 - 22 и длиной ~170 мм. Первоначально ампула состояла из двух секций. В одну из них загружали $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ в виде порошка, в другую - капилляр с йодом, предварительно откачанный и запаянный. Йод использовали в качестве переносчика. Ампулу откачивали до остаточного давления ~ 10^{-3} Па, а затем с помощью “магнитного” молотка вскрывали капилляр с йодом, который перегоняли в секцию с исходными веществами и вторую секцию отпаивали. Подготовленную ампулу размещали в горизонтальной двухзонной печи, установленной под углом, которую нагревали следующим образом. Вначале температура в зоне реакции (где находился порошок соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$) была на ~ 100 К ниже, чем зоны кристаллизации, что необходимо для протекания реакции между исходными веществами и йодом с образованием йодидов металлов, а также для очистки зоны от неконтролируемых примесных центров кристаллизации. Через

определенное время температуру в зонах выравнивали и устанавливали ~ 990 К, а затем постепенно, в течение 170 ч, температуру в зоне реакции повышали до 1070 - 1100 К.

При перепаде температур между зонами ~ 110 К, внутреннем диаметре ампул 18 мм, длине 170 мм и концентрации йода $\sim 4 - 5$ мг/см³ растут игольчатые монокристаллы (рисунок 1).

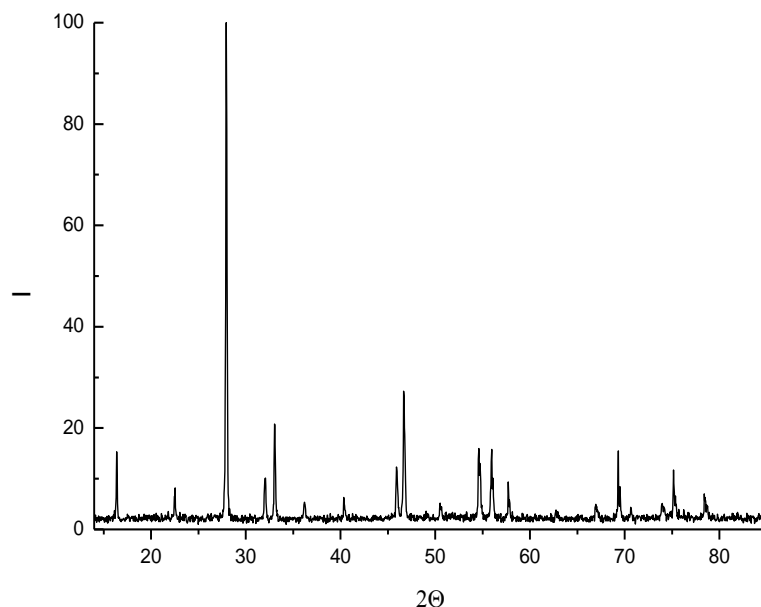


Рисунок 1 – Дифрактограмма соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

Увеличение внутреннего диаметра ампул до 22 мм, при перепаде температур между зонами ~ 80 К, концентрации йода ~ 5 мг/см³ приводит к росту пластинчатых монокристаллов (рисунок 2).

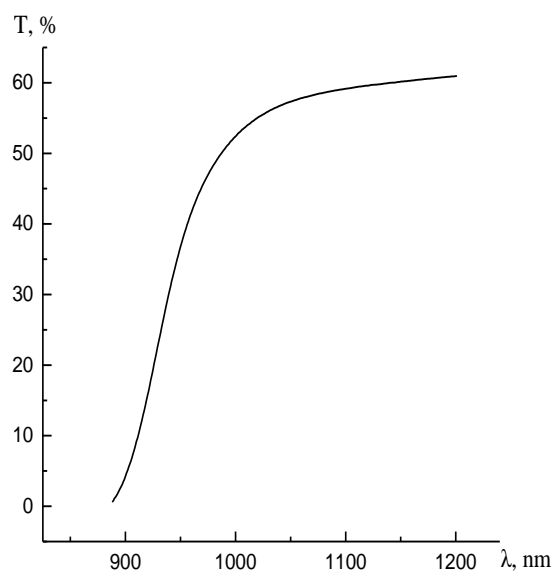


Рисунок 2 – Спектр пропускания монокристаллов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа “Stereoscan-360”. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр “AVALON-8000”. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Таблица 1- Результаты рентгеновского анализа монокристаллов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

$2\theta_{\text{экс.}}$, deg.	$2\theta_{\text{рас.}}$, deg.	$d_{\text{exp.}}$, Å	$d_{\text{calc.}}$, Å	hkl	I/I_0 , %	$2\theta_{\text{экс.}}$, deg.	$2\theta_{\text{рас.}}$, deg.	$d_{\text{exp.}}$, Å	$d_{\text{calc.}}$, Å	hkl	I/I_0 , %
16.38	16.34	5.41	5.42	002	15	55.95	55.93	1.6420	1.6426	116	16
22.55	22.50	3.93	3.95	110	8	57.71	57.72	1.5961	1.5958	224	9
27.95	27.93	3.1894	3.1917	112	100	62.71	62.74	1.4803	1.4797	314	4
32.07	32.02	2.7885	2.7927	200	10	66.96	66.96	1.3963	1.3963	400	5
33.03	33.03	2.7096	2.7096	201	21	69.31	69.31	1.3546	1.3546	410	16
36.19	36.16	2.4799	2.4819	202	5	70.63	70.60	1.3325	1.3329	226	4
40.35	40.33	2.2333	2.2344	114	6	73.90	73.88	1.2807	1.2794	118	5
45.91	45.92	1.9750	1.9746	220	12	75.15	75.16	1.26311	1.2630	316	12
46.67	46.66	1.9446	1.9449	221	27	78.51	78.53	1.2173	1.2170	422	7
50.51	50.48	1.8053	1.8063	006	5	85.55	85.55	1.1342	1.1342	424	7
54.60	54.61	1.6794	1.6791	312	16	87.19	87.19	1.1170	1.1170	228	6

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН–3 М в $\text{CuK}\alpha$ – излучении с графитовым монохроматором. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при 650 К в течение ~2 ч. Спектры пропускания (T_{opt}) в области края полосы собственного поглощения регистрировали на спектрофотометре МС-121 Proscan Special. Для проведения измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси слитка, которые затем шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм. Для снятия напряжений, образующихся при механической обработке, образцы подвергали обработке в травителе состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Br}_2 = 3:1$.

Данные микронзондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание элементов в монокристаллах $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ составляет $\text{Cu}:\text{Cd}:\text{Sn}:\text{S}=25.47:12.74:12.15:49.64$, что удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте $\text{Cu}:\text{Cd}:\text{Sn}:\text{S}=25.00:12.50:12.50:50.00$.

Результаты рентгеновских исследований представлены на рисунке 1. Видно, что на представленной дифрактограмме $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ присутствуют максимумы отражения, характерные для тетрагональной структуры.

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ представлены в таблице 1. Там же приведены рассчитанные значения указанных величин. Видно, что имеется хорошее соответствие между экспериментальными (экс.) и расчетными (расч.) величинами. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны - $a=5.585 \pm 0.005$ Å, $c=10.84 \pm 0.01$ Å.

Спектры пропускания монокристаллов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ в области края собственного поглощения представлены на рисунке 2. Величина пропускания указанных монокристаллов составляет 60%.

По спектрам пропускания (T) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\} \quad (1)$$

где d – толщина образца, R – коэффициент отражения.

На рисунке 3 представлена спектральная зависимость $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$).

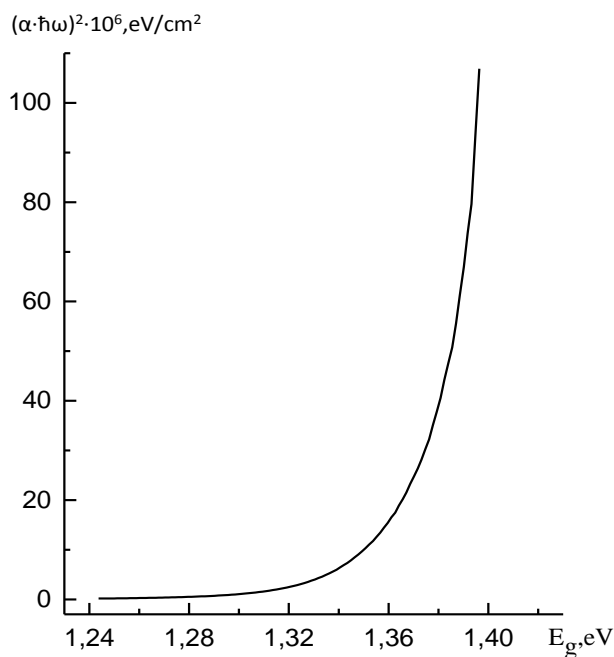


Рисунок 3 – Спектральная зависимость $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона $(\hbar\omega)$

Ширину запрещенной зоны определяли путем экстраполяции прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ до пересечения с осью абсцисс. Таким образом значения E_g для монокристаллов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ составляет 1.377 ± 0.005 эВ.

Список литературы

1. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency / W. Wang [et al.] // *Adv. Energy Mater.*, 4, 2014. – P. 1301465.
2. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ Solar Cells / T.K. Todorov [et al.] // *Adv. Energ. Mater.*, 3, 34, 2013. – P. 1-5.
3. Earth Abundant Element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication / G.M. Ford [et al.] // *Chem. Mater.*, 10, 23, 2011. – P. 2626-2629.
4. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М., 1977.
5. Боднар И.В., Павлюковец С.А. // *ФТП*. 2011. Vol. 45 (11). P. 1450–1453.

UDC 537.9, 538.91

GROWING $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ SINGLE CRYSTALS

Kalita O. V., Yashchuk V. A.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus (style T-institution)

I.V. Bodnar-Doctor of Chemical Sciences Annotation.sor

Annotation. $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ crystals were previously synthesized in a single-zone vertical furnace. The starting materials were copper, cadmium, tin, and sulfur with a purity of > 99.999%. The composition of the grown single crystals was determined using microprobe X-ray spectral analysis. An X-ray spectrometer “AVALON-8000” was used as an X-ray spectrum analyzer. The structure and parameters of the unit cell of the obtained single crystals were determined by X-ray method. The diffractograms were recorded on a DRON-3 M X-ray diffractometer automatically controlled by a computer in $\text{CuK}\alpha$ radiation with a graphite monochromator.

Keywords. single crystals, composition, structure, diffractogram.