

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

И.В. БОДНАРЬ¹, И.А. ВИКТОРОВ², Л.В. КОТКОВЕЦ¹, С.А. ПАВЛЮКОВЕЦ¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь
chemzav@bsuir.by

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Методом Бриджмена выращены кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$. Определен состав и структура полученных кристаллов. Установлено, что параметры элементарной ячейки с составом x изменяются линейно. Методом ДТА определены температуры фазовых превращений в указанных кристалла и построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Ключевые слова: твердые растворы, параметры элементарной ячейки, методы РФА и ДТА, диаграмма состояния.

Кристаллы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ выращивали методом Бриджмена (вертикальный вариант). Исходными веществами служили медь, цинк, олово, сера и селен. Элементарные компоненты взятые в соотношениях $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 = 2:1:1:4$ в количестве ~ 25 г, загружали в двойные кварцевые ампулы с плоским дном. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления $\sim 10^3$ Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. 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 соединений или твердых растворов и препятствует взрыву ампул.

В начальный период температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до 870 К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение ~ 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до ~ 1280 К и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до ~ 1020 К и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг полученных слитков в течение 600 ч.

Результаты микрозондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных кристаллах соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворах $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Равновесность кристаллов тройных соединений и гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН – 3М в CuK_α – излучении с графитовым монохроматором. Проведенные исследования показали, что на всех снятых дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для тетрагональной структуры. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны $a = 5,432 \pm 0,005$ Å;

$c = 10,81 \pm 0,01 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $a = 5,682 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c = 11,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Установлено, что изменение указанных параметров с составом x изменяется линейно.

Для определения температур фазовых превращений соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и твердых растворов на их основе, а также построения диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ использовали рентгенофазовый (РФА) и дифференциальный термический (ДТА) анализы.

Проведенные исследования показали, что на термограммах как соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, так и на термограммах твердых растворов присутствует один тепловой эффект (рис. 1). Для соединений он соответствует температуре плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

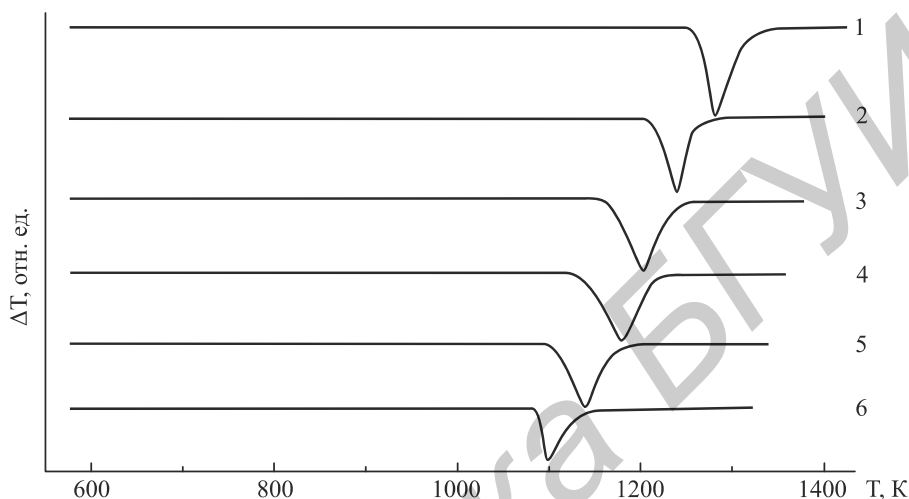


Рис. 1. Термограммы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$:
 1 – $x = 1.0$; 2 – $x = 0.8$; 3 – $x = 0.6$; 4 – $x = 0.4$; 5 – $x = 0.2$; 6 – $x = 0.0$

По результатам РФА и ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ (рис. 2).

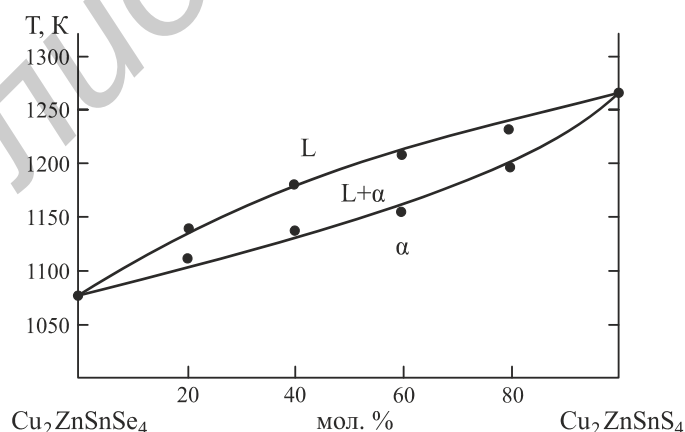


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Видно, что построенная диаграмма состояния характеризуется небольшим интервалом кристаллизации и её можно отнести к первому типу по классификации Розебома.