

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$

Калита О.В., Ящук В.А.

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

Боднарь И.В. – Д-р хим.наук, профессор

Направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены кристаллы твердого раствора $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$. Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав полученных кристаллов, рентгеновским методом – их структура. Установлено, что полученные твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной структуре. Методом наименьших квадратов рассчитаны параметры элементарной ячейки указанных кристаллов.

Четверные соединения типа $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_4$ (где A^{I} — Cu, Ag; B^{II} — Zn, Cd; C^{IV} — Si, Ge, Sn; X^{VI} — S, Se, Te) являются перспективными материалами для создания солнечных элементов, широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК области спектра и других устройств [1–4]. К материалам относятся соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnCdS}_4$. В данной работе представлены результаты получения кристаллов твердого раствора $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$, определения его состава и структуры.

Кристаллы $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$, выращивали направленной кристаллизацией расплава в однозонной вертикальной печи. Исходными веществами служили медь, цинк, кадмий, олово и сера чистотой > 99.999%. Элементарные компонент, взятые в количестве ~ 25 г, загружали в двойные кварцевые ампулы. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления ~ 10^{-3} Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу. Перед загрузкой компонентов ампулы подвергали химико – термической обработке. 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

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 ~ 1280 К (без выключения вибрационного перемешивания) 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.

Состав полученных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке "Сатеса-МВХ100" Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах составляет Cu:Zn:Cd:Sn:S = 25.48:7.12:4.78:12.97:49.65 ат. % и хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте Cu:Zn:Cd:Sn:S=25.00:7.50:12.50:50.00 ат. %.

Гомогенность и структуру полученных кристаллов $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{SnS}_4$ устанавливали рентгеновским методом на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{CuK}\alpha$ –излучении с графитовым монохроматором. На дифрактограмме указанных кристаллов присутствует система линий, характерная для тетрагональной структуры. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов равны: $a=5.493 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c=10.83 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Список использованных источников:

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 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells / T.K. Todorov [et al.] // *Adv. Energy Mater.*, 3, 34, 2013. – P. 1-5.
3. Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices / I. Repins [et al.] // *Sol. Energy Mater. Solar. Cells.*, 101, 2012. – P. 154-159.
4. 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.