

УДК 621.315.592

Теплопроводность твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь
E-mail: chemzav@bsuir.by

Поступила в Редакцию 24 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.

Принята к публикации 30 сентября 2019 г.

Методом Бриджмена (вертикальный вариант) выращены кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$, определен состав и структура полученных кристаллов. Установлено, что как исходные соединения, так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в тетрагональной структуре. Рассчитаны параметры элементарной ячейки a и c указанных кристаллов и построены их концентрационные зависимости. Показано, что изменение параметров a и c с составом x осуществляется в соответствии с законом Вегарда. В интервале температур 300–600 К измерена теплопроводность соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$. Установлено, что теплопроводность с составом x изменяется с минимумом для среднего состава.

Ключевые слова: кристаллы, метод Бриджмена, твердые растворы, закон Вегарда, структура, теплопроводность.

DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48888.9265

1. Введение

В последнее время пристальное внимание исследователей обращено на четверные соединения типа $A_2^I B^II C^IV X_4$ (где A^I — Cu, Ag; B^{II} — Zn, Cd, Hg; C^{IV} — Si, Ge, Sn; X — S, Se, Te). К таким соединениям относятся и соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, обладающие физическими свойствами, которые дают возможность использовать их в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии [1–4]. Ширина запрещенной зоны этих соединений варьируется в пределах 1.1–1.5 эВ, что является оптимальным значением для солнечных ячеек. Кроме того, указанные соединения не содержат таких дорогостоящих элементов, как индий и галлий. Кроме того, указанные соединения также могут найти практическое применение при создании широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК-области спектра и других устройств опто- и микроэлектроники. Однако реализация потенциальных возможностей этих соединений встречает определенные трудности. Отсутствие надежной информации о методах получения, физико-химических свойствах и связи технологии получения с физическими свойствами указанных кристаллов является на сегодняшний день одним из основных факторов, сдерживающих прикладные разработки на основе этих материалов. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о выращивании кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов на основе соединений [5–7].

В данной работе впервые представлены результаты исследования теплопроводности указанных соединений и их твердых растворов.

2. Методика эксперимента

Кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ выращивали направленной кристаллизацией расплава в вертикальной однозонной печи. Исходными веществами служили медь, цинк, германий, олово и селен чистотой > 99.999%. Элементарные компоненты в количестве ~ 25–30 г загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. Перед загрузкой компонентов ампулы проходили предварительную химико-термическую обработку, состоявшую в травлении сначала в концентрированной плавиковой кислоте в течение 15–20 мин, затем в „дарской водке“ ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) — 30 мин, после чего их многократно промывали в дистиллированной воде, а затем отжигали в вакууме при температуре 1270 К на протяжении 2–3 ч. Такая обработка ампул способствует устранению посторонних примесей, содержащихся на поверхности кварцевого стекла, и неконтролируемых центров кристаллизации. 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 при кристаллизации расплава. 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 ампулы.

В начальный период температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до ~ 1000–1050 К. При указанных

Результаты микрорентгеноспектрального анализа кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$

| Состав, x | Cu, ат % | | Zn, ат % | | Sn, ат % | | Ge, ат % | | Se, ат % | |
|----------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
| | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент |
| 1.0 | 25.00 | 26.32 | 12.50 | 11.66 | 12.50 | 12.88 | – | – | 50.00 | 49.19 |
| 0.8 | 25.00 | 25.43 | 12.50 | 12.22 | 12.50 | 12.67 | 40.00 | 39.35 | 10.00 | 10.33 |
| 0.6 | 25.00 | 24.95 | 12.50 | 12.31 | 12.50 | 12.62 | 30.00 | 29.23 | 20.00 | 20.89 |
| 0.4 | 25.00 | 25.12 | 12.50 | 11.88 | 12.50 | 13.03 | 20.00 | 18.79 | 30.00 | 31.18 |
| 0.2 | 25.00 | 26.10 | 12.50 | 12.15 | 12.50 | 12.40 | 10.00 | 9.45 | 40.00 | 39.90 |
| 0.0 | 25.00 | 25.66 | 12.50 | 12.14 | – | – | 12.50 | 12.95 | 50.00 | 49.25 |

температурах проводилась изотермическая выдержка в течение ~ 2 ч с включением вибрации. Это необходимо для того, чтобы такое летучее вещество как селен успело прореагировать частично или полностью с металлическими компонентами. Дальнейшее нагревание после такой выдержки становится практически безопасным. Затем с той же скоростью температуру повышали до ~ 1100 – 1180 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 ~ 1000 К, и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг полученных слитков в течение 500 ч.

Поэлементный состав указанных монокристаллов производился на установке „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Гомогенность и структуру выращенных кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и их последующей запрессовки в специальном держателе. Для снятия механических напряжений в измельченном веществе, возникших при растирании кристаллов, проводилась его термообработка при 650 К в течение 3 ч.

Теплопроводность (κ) указанных соединений и твердых растворов на их основе измеряли абсолютным стационарным методом [8] на образцах размером $10 \times 4 \times 3$ мм в интервале температур 300–600 К.

3. Экспериментальные результаты

Данные микрорентгеноспектральных исследований представлены в таблице. Видно, что между расчетными и экспериментальными величинами имеется удовлетворительное согласие.

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что на всех представленных дифрактограммах присутствует система ли-

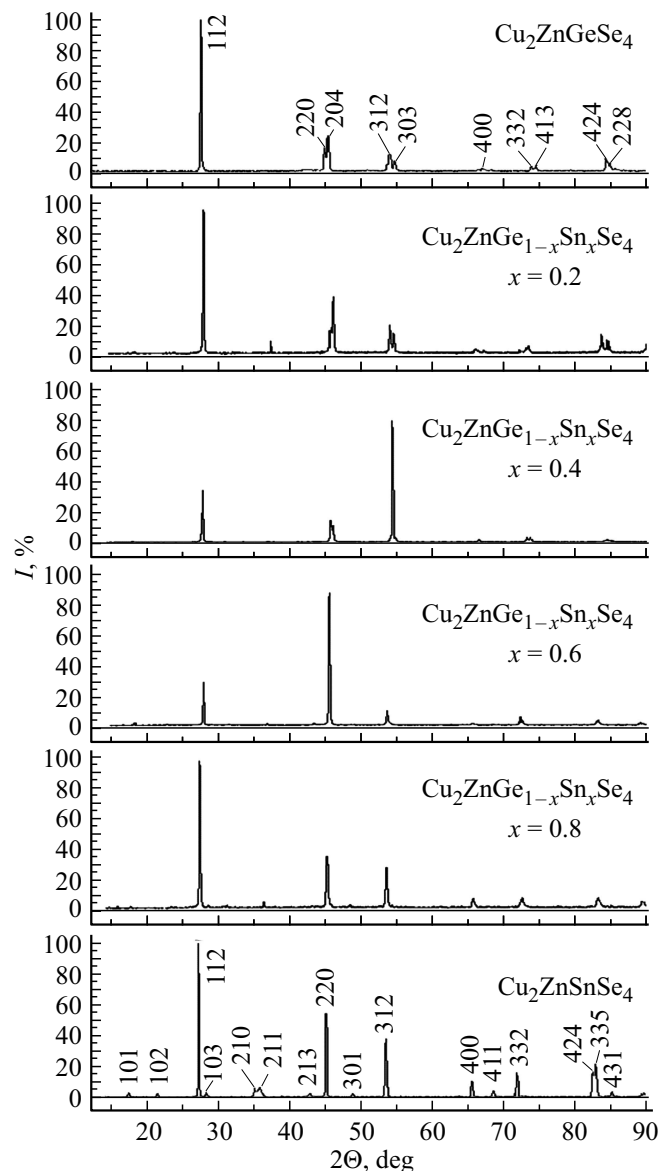


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

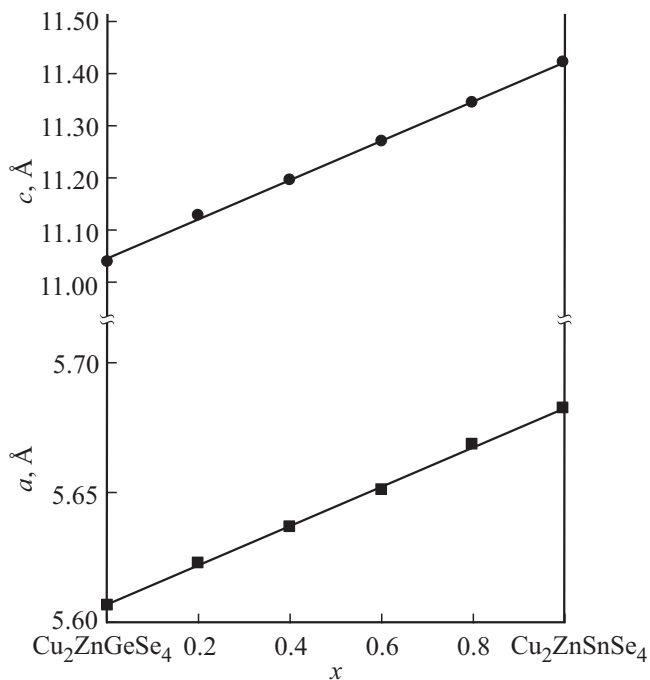


Рис. 2. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c от состава x для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

ний, соответствующая тетрагональной структуре. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. По измеренным значениям углов дифракции рассчитывали межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки, которые равны $a = 5.607 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 11.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$ для $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ 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 значения указанных параметров с составом x изменяются линейно, т.е. в соответствии с законом Vegard (рис. 2).

Температурная зависимость теплопроводности для исследуемых материалов приведена на рис. 3. Для соединений теплопроводность в интервале 300–400 К изменяется пропорционально T^{-1} , что характерно для трехфононных процессов рассеяния. Полученный результат согласуется с теорией Паерлса, согласно которой при температурах выше температуры Дебая теплопроводность должна быть обратно пропорциональна температуре. При этом имеет место фонон-фононное рассеяние, при котором происходит обмен энергией между тремя фононами (трехфононные процессы). В результате таких процессов один фонон аннигилирует, появляются два новых либо два фонона аннигилируют и рождается третий. При более высоких температурах χ описывается выражением вида T^n , где $0 < n < 1$, что указывает на преобладание при таких температурах процессов рассеяния на примесях и дефектах кристаллической решетки. Следствием этого является слабая зависимость χ от температуры. В твердых растворах для теплопроводности

во всем интервале температур наблюдается степенная зависимость T^{-n} , что свидетельствует о преимущественном протекании процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$. Видно, что зависимость χ от состава x имеет минимум, соответствующий среднему составу. Такое поведение χ (значительное снижение χ для твердых растворов по сравнению с исходными соединениями) связано с нарушениями периодичности кристаллической решетки в твердых растворах из-за статического распределения атомов по эквивалентным узлам. В твердых растворах атомы в кристаллической

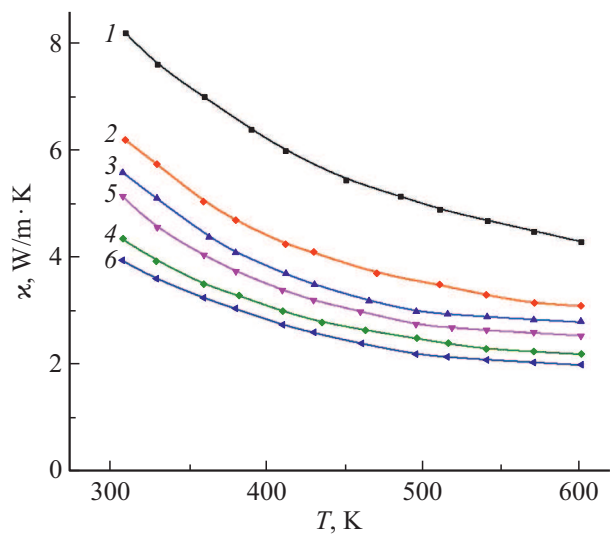


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности для соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$: 1 — $x = 0.0$, 2 — $x = 1.0$, 3 — $x = 0.80$, 5 — $x = 0.6$, 4 — $x = 0.4$, 6 — $x = 0.2$.

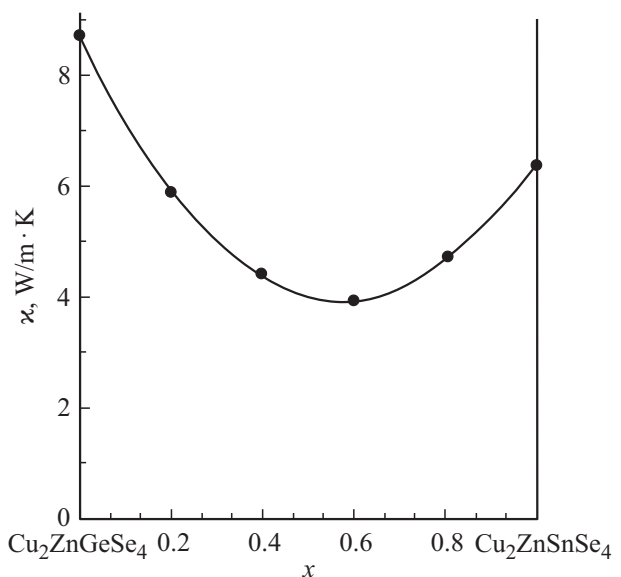


Рис. 4. Концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

решетке хотя и занимают правильное положение в узлах, но порядок расположения атомов разных сортов в ней не соблюдается. Вследствие этого массы атомов и силовые постоянные беспорядочно меняются от узла к узлу, что приводит к рассеянию фононов. В связи с этим твердые растворы можно рассматривать как переходные вещества между кристаллическим состоянием (сохранение кристаллической решетки) и аморфным (из-за наличия беспорядка в расположении атомов). Для твердых растворов максимальное разупорядочение соответствует средним составам, поэтому и теплопроводность для них минимальна.

Для описания поведения $\chi(x)$ для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ была использована квадратичная зависимость следующего вида:

$$\chi(x) = \chi_A + (\chi_B - \chi_A - c)x + cx^2, \quad (1)$$

где χ_A и χ_B — теплопроводность исходных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; c — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости χ для среднего состава ($x = 0.5$), определяемый из выражения

$$c = 4\Delta\chi \quad (x = 0.5), \quad (2)$$

где $\Delta\chi = (\chi_A + \chi_B)/2 - \chi(x = 0.5)$.

Представленная концентрационная зависимость $\chi(x)$ для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ при $T = 300$ К аналитически описывается следующей зависимостью:

$$\chi(x) = 6.4 - 12.25x + 14.5x^2. \quad (3)$$

Расчетные значения $\chi(x)$ для твердых растворов на рис. 4 представлены сплошными линиями. Видно, что экспериментальные данные согласуются с расчетными величинами.

4. Заключение

Методом Бриджмена выращены кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$, определен их состав и кристаллическая структура. Установлено, что полученные кристаллы кристаллизуются в тетрагональной структуре. Рассчитаны параметры элементарной ячейки указанных кристаллов и построена их концентрационная зависимость. Показано, что изменение параметров элементарной ячейки с составом x осуществляется в соответствии с законом Vegarda.

В интервале температур 300–600 К измерена теплопроводность кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$. Установлено, что теплопроводность с составом x изменяется с минимумом для средних составов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Европейского проекта INFINITE-CELL (Ref. H2020-MSCA-RISE-2017-777968, 2017–2021).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. De Hart, D. Kusiauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W-Ch. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **101**, 154 (2012).
- [2] C. Persson. *J. Appl. Phys.*, **107**, 053710, (2010).
- [3] G.S. Babu, P.U. Bhaskar, Y.B.K. Kumar, V.S. Raja. *Thin Sol. Films*, **534**, 249 (2013).
- [4] S. Levchenko, R. Caballero, L. Dermenji, E.V. Telesh, I.A. Victorov, J.M. Merino, E. Arushanov, M. Leon, I.V. Bodnar. *Optical Mater.*, **40**, 76 (2015).
- [5] D.-J. Xue, F. Jiao, H.-J. Yan, W. Xu, D. Zhu, Yu-G. Guo, L.J. Wan. *Chem. Asian J.*, **8**, 2383 (2013).
- [6] M. Ibanez, R. Zamani, R. LaLonde, D. Cadavid, Li W. Shavel, J. Arbiol, J.R. Morante, S. Gorsse, G.J. Snyder, A. Cabot, J. Am. Chem. Soc., **134**, 4060 (2012).
- [7] R.A. Wibowo, W.H. Jung, K.H. Kim. *J. Phys. Chem. Sol.*, **71**, 1702 (2010).
- [8] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).

Редактор Г.А. Оганесян

Thermal conductivity of $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ solid solutions

I.V. Bodnar

Belarussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract The Bridgman method (vertical version) grown crystals of the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compounds and $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ solid solutions. The composition and structure of the crystals obtained are determined. It was established that both the starting compounds and solid solutions based on them crystallize in the tetragonal structure. The parameters of unit cell a and c of the indicated crystals are calculated and their concentration dependences are constructed. It is shown that the change in the parameters a and c with composition x is carried out in accordance with the Vegard law. In the temperature range 300–600 K, the thermal conductivity of the compounds $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and solid solutions $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ was measured. It was found that thermal conductivity with composition x varies with a minimum for the average composition.