

УДК 537.9;538.91

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{--Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

И.В. БОДНАРЬ, И.А. ВИКТОРОВ, Л.В. ВОЛКОВА, Р.Л. БУНЦЕВИЧ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013, ул. П. Бровки, 6, Минск, Беларусь**Поступила в редакцию 15 декабря 2014*

Направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_{4(1-x)}$. Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав полученных кристаллов, рентгеновским методом – их структура. Установлено, что как исходные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в тетрагональной структуре. Параметры элементарной ячейки a и c изменяются линейно в соответствии с законом Вегарда. Методом ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{--Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, которая характеризуется небольшим интервалом кристаллизации, и ее можно отнести к первому типу по классификации Розебома. Измерена микротвердость и плотность указанных кристаллов. Установлено, что микротвердость с составом x изменяется с максимумом, плотность – линейно.

Ключевые слова: кристаллы, структура, параметры элементарной ячейки, плотность, микротвердость, диаграмма состояния.

Введение

Исследование соединений $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (где B^{II} – Zn, Cd; C^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. К таким материалам относятся и соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ обладающие физическими свойствами, которые дают возможность использовать их в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии [1–4]. Кроме того, указанные соединения не содержат таких дорогостоящих элементов как индий и галлий. 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 твердых растворов на основе соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{--Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [5–7].

Методика эксперимента

Кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_{4(1-x)}$ выращивали направленной кристаллизацией расплава в однозонной вертикальной печи (метод Бриджмена). Исходными веществами служили медь, цинк, олово, сера и селен чистотой $> 99,999\%$. Элементарные компоненты, взятые в количестве ~ 25 г, загружали в двойные кварцевые ампулы. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу. Перед загрузкой компонентов ампулы подвергали химико-термической обработке (травление в концентрированной HF в течение 15–

20 мин, затем в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 1:3$ – 30 мин, после чего их многократно промывали в дистиллированной воде, а затем отжигали в вакууме при 1270 К. Такая обработка ампул способствует устранению примесей, содержащихся на поверхности кварцевого стекла. После вакуумирования внутренней ампулы 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 –1000 К (в зависимости от соединения или от состава твердого раствора). При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение ~ 2 ч с включением вибрации. Это необходимо для того, чтобы такие летучие вещества как сера и селен при этой температуре, когда давление их паров не превышает 1 атм, успели прореагировать частично или полностью с медью, цинком и оловом. Дальнейшее нагревание после такой выдержки становится практически безопасным. Затем с той же скоростью температуру повышали до ~ 1280 К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. При больших скоростях нагрева происходило неконтролируемое повышение давления паров серы и селена в ампуле, что приводило к ее взрыву и потере шихты. 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 выращенных кристаллов определяли с помощью микронзондового 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 $\pm 5\%$.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов 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 рентгеновских измерений готовили путем растирания кристаллов с последующим прессованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при 650 К в течение ~ 3 ч.

Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), который проводили на установке, позволяющей вести запись зависимости $\Delta T = f(T)$, где ΔT – разность температур между исследуемым образцом и эталоном. Для записи термограмм выращенные кристаллы растирали в порошок и загружали в кварцевые сосудики Степанова. Свободный объем в указанных сосудиках заполняли балластом из кварцевого порошка для предотвращения диссоциации соединений или твердых растворов, после чего их вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия, который, как и исследуемое соединение, загружали в аналогичные сосудики Степанова. Идентичность температурных условий образца и эталона достигали помещением их в гнезда держателя, сделанного из жаропрочной стали. Равномерный нагрев держателя в печи со скоростью ~ 5 К/мин обеспечивали с помощью прецизионного регулятора температуры РИФ – 101. Установку ДТА периодически подвергали градуировке.

Измерения микротвердости проводили на микротвердомере «LEICA VMHT MOT» с моторизованным револьвером и ручным управлением столиком, и фокусировкой по методу Кнуппа. Индентором в этом методе является четырехсторонняя пирамида с ромбическим основанием и осевыми углами. Величина нагрузки на образец составляла 10 г, время – 10 с, длина большей диагонали индентора ~ 40 мкм.

Микротвердость определяли посредством ввода индентора в материал вместе со специфической нагрузкой и задержкой времени. После удаления индентора, получившийся отпечаток измеряется и рассчитывается коэффициент твердости. Изменения, получаемые в результате введения индентора, определяются как упруго-гибкими характеристиками материала, так и внутренними напряжениями, силами сцепления.

Результаты и их обсуждение

Данные микрорентгеноспектральных исследований представлены в таблице.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$.

Состав, x	Cu, ат. %		Zn, ат. %		Sn, ат. %		S, ат. %		Se, ат. %	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
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

Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными величинами.

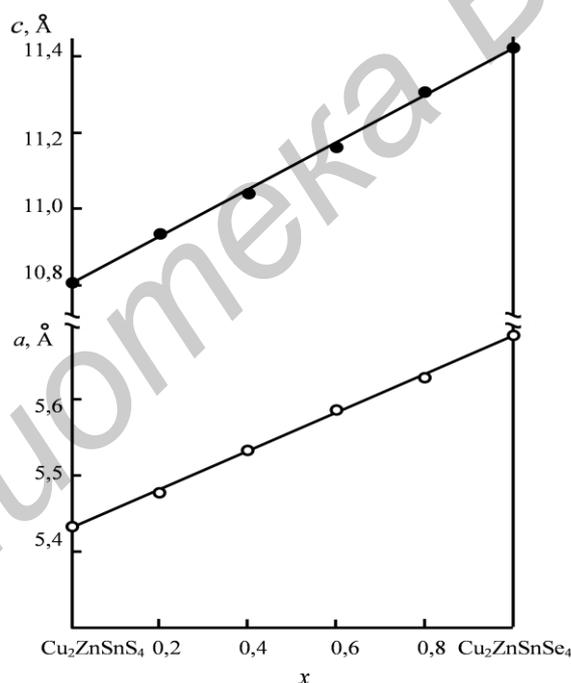


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c от состава x для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$

Проведенные рентгеновские исследования показали, что как исходные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в тетрагональной структуре. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, для соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ представлены на рис. 1. Видно, что изменение параметров элементарной ячейки с составом x осуществляется линейно, т.е. в исследованной системе выполняется закон Вегарда и описывается следующим соотношениями:

$$a = 5,432 + 0,25x,$$

$$c = 10,81 + 0,61x.$$

Результаты ДТА представлены на рис. 2.

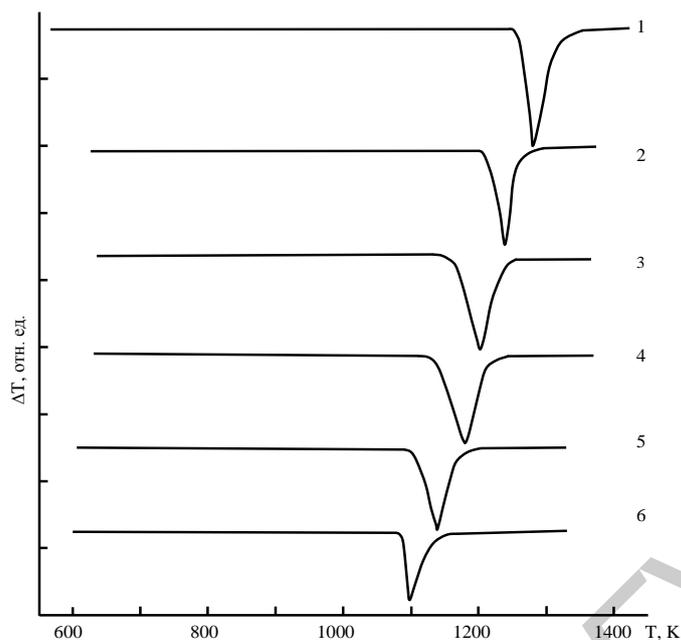


Рис. 2. Термограммы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (1), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (6) и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_{4(1-x)}$: 2 – 0,8; 3 – 0,6; 4 – 0,4; 5 – 0,2

Видно, что на термограммах как соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, так и на термограммах твердых растворов присутствует один тепловой эффект. Для соединений он соответствует температуре плавления соединений, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса. Полученные в настоящей работе температуры плавления согласуются с данными авторов [8].

По результатам РФА и ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (рис. 3). Видно, что она характеризуется небольшим интервалом кристаллизации и ее можно отнести к первому типу по классификации Розебома.

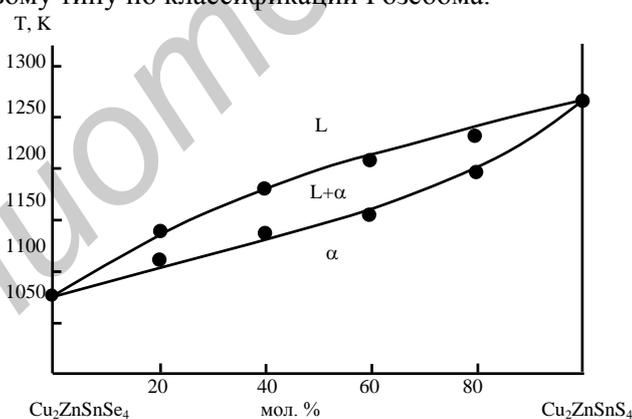


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Для измерения микротвердости из кристаллов вырезали пластинки перпендикулярно оси роста толщиной ~ 3 мм. Их механически шлифовали и полировали с одной стороны, а затем травили в составе $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$ для снятия механических напряжений.

Число твердости каждого образца определяли как среднее арифметическое значение из 20 отпечатков и рассчитывали по формуле:

$$H = 14229 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

где d – диагональ отпечатка на поверхности образца после снятия нагрузки, F – нагрузка на пирамиду.

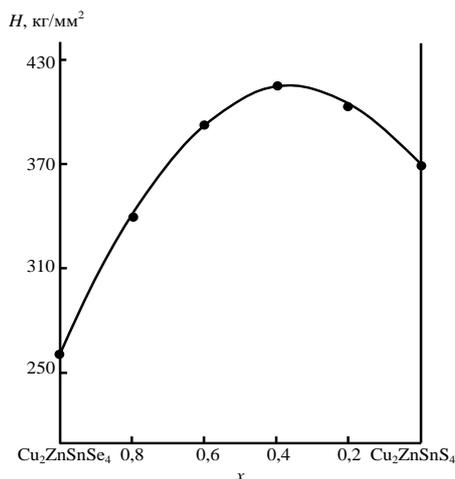


Рис. 4. Концентрационная зависимость микротвердости для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 4. Из представленной зависимости следует, что для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ выполняется закон Курнакова, в соответствии с которым в случае образования в системе непрерывного ряда твердых растворов, зависимость $H(x)$ описывается плавной кривой с максимумом, который для исследованных твердых растворов соответствует составу $x = 0,6$.

Для описания указанной зависимости было использовано следующее выражение [9]:

$$H = H_1 + (H_2 - H_1)x + (H_2 - H_1) \frac{1}{1 - 4 \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}} x(1-x), \quad (2)$$

где H , H_1 и H_2 – микротвердость твердого раствора, первого и второго (с большей микротвердостью) исходных компонентов, соответственно; x – мольная доля второго компонента.

Расчетные величины на рис. 4 показаны сплошными линиями. Видно, что экспериментальные и расчетные величины согласуются между собой.

Плотность кристаллов определяли пикнометрическим методом, по методике, описанной в [10]. Плотность $d_{\text{пикн}}$ рассчитывали по соотношению:

$$d_{\text{пикн}} = \frac{mD_{\text{ж}}}{P_{\text{ж}} + m - P_{\text{м.ж}}}, \quad (3)$$

где m – вес образца, $P_{\text{м.ж}}$ – вес пикнометра с образцом и CCl_4 .

По результатам измерений плотности была построена ее концентрационная зависимость (рис. 5). Видно, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно.

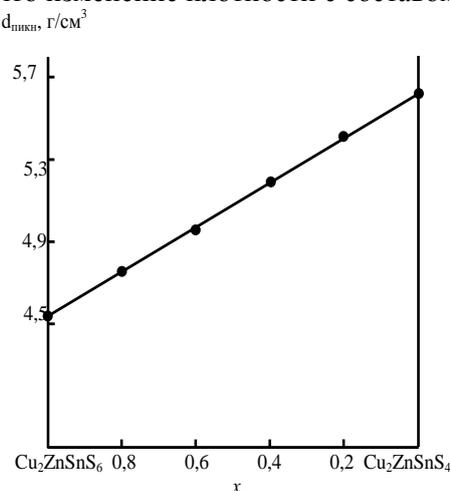


Рис. 5. Концентрационная зависимость плотности для твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$

Заклучение

Методом Бриджмена выращены кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$. Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав полученных кристаллов, рентгеновским методом их структура. Показано, что как исходные соединения, так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в тетрагональной структуре. Установлено, что параметры элементарной ячейки и плотность с составом x изменяются линейно, микротвердость с максимумом для $x = 0,6$. Методом ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований проект (X13МЛД-002).

INVESTIGATION OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ SYSTEM

I.V. BODNAR, I.A. VICTOROV, L.V. VOLKOVA, R.L. BUNTSEVICH

Abstract

Crystals of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compounds and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ solid solutions have been grown by directional crystallization of the melt. The composition of the grown crystals was determined by X-ray microprobe analyses, XRD was used for determination of their structure. It was established, that both starting compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ solid solutions on their base are crystallized in tetragonal structure. Unit cell parameters a and c change linearly in accordance with Vegard's law. State diagram was built using DTA method, which are characterized with small temperature interval of crystallization and it can be attributed to the first type on Rozeboom's classification. Microhardness and density of the indicated crystals have been measured. It has been established, that microhardness changes with maxima on composition x , density – linearly.

Список литературы

1. Todorov T.K., Tang J., Bag S. et al. // Adv. Energ. Mater. 2012. Vol. 4, № 1. P. 1–5.
2. Brammertz G., Buffiere M., Oueslati S. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103, № 16. P. 163904. P. 1–8.
3. Repins I., Beall C., Vora N. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. Vol. 101. P. 154–159.
4. Ozaki S., Namba T. // Phys. Status Solidi C. 2012. Vol. 9, № 12. P. 2403–2406.
5. He J., Sun L., Chen Sh. et al. // J. Alloys Compounds. 2012. Vol. 511, № 1. P. 29–134.
6. Gao F., Yamazoe S., Maeda T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 2012. Vol. 51, № 10S. P. 28–32.
7. Salome P.M.P., Malaquias J., Fernandes P.A. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. Vol. 101. P. 147–153.
8. Matsushita H., Ichikawa T., Katsui A. // J. Mater. Scien. 2005. Vol. 40, № 8. P. 2003–2005.
9. Bodnar I.V., Korzun B.V., Chernyakova A.P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. Vol. 101, № 2. P. 409–419.