

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 658.5.012.1

ЛАВРЕНОВА
Ольга Александровна

**СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ И
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ И ИХ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ
магистерской диссертации на соискание степени
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 18 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Научный руководитель
доктор хим.наук, профессор
Боднарь И.В.

Минск 2018

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие оптоэлектроники ставит задачу разработки и исследования новых полупроводниковых материалов с физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. Получение и исследование соединений типа $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ обладает подходящими физическими свойствами для применения в качестве основного поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии, кроме того, оно не содержит таких дорогих элементов как индий и галлий. Этот материал также может найти практическое применение при создании широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК – области спектра и других устройств опто- и микроэлектроники. Однако на практике 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. Проблема выращивания однородных по составу и свойствам кристаллов и пленок соединений данного типа до сих пор не решена. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о выращивании кристаллов и методах получения тонких пленок. Кроме того, нет сведений о систематических исследованиях электрических и оптических свойств вышеупомянутых материалов. Имеется скудная информация о свойствах соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Часть имеющейся информации достаточно противоречива.

Для преобразования солнечной энергии выбор материала поглотителя – ключевой фактор, который, в конечном счете, определяет эффективность, которая может быть достигнута солнечным элементом, поэтому исследование оптических свойств материалов, перспективных для использования в солнечной энергетике, является необходимым и для прикладных разработок.

Все вышесказанное определило направление данной работы, задачей которой являлось определение оптимальных режимов синтеза и выращивания однородных кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов на их основе, определение состава и структуры полученных кристаллов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Исследование соединений $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (где $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd}$; $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. К таким материалам относится и соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ обладающие физическими свойствами, которые дают возможность использовать его в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии. 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. Проблема выращивания однородных по составу и свойствам монокристаллов этих соединений до сих пор не решена. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о выращивании кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Еще более скудная информация имеется по получению свойств твердых растворов на основе этих соединений.

Степень разработанности проблемы

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Совета учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (протокол № от).

Диссертационная работа выполнялась на кафедрах химии, защиты информации БГУИР и НИЛ 5.1 БГУИР «Монокристаллы сложных полупроводниковых соединений».

Цель и задачи исследования

Вырастить монокристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$, а также определить их состав, структуру, параметры элементарной ячейки, построить диаграмму состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, измерить плотность, микротвердость, по спектрам пропускания в области края собственного поглощения определить ширину запрещенной зоны E_g , построить концентрационные зависимости $E_g(x)$ и провести расчет $E_g(x)$.

В результате проведенных исследований выращены монокристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ различных форм (пластинчатые, игольчатые, призматические) во всем ин-

тервале концентраций, определен их состав, кристаллическая структура, определены температуры фазовых превращений и построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

На выращенных кристаллах проведены измерения плотности и микротвердости, а также построены их концентрационные зависимости. Установлено, что параметры элементарной ячейки и плотности с составом изменяются линейно, микротвердость – с максимумом, который соответствует составу $x=0.2$.

Объектом исследования являются соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$, образующиеся на разрезе $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Предметом работы являются монокристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Научная новизна диссертационной работы

1. Разработаны температурные режимы синтеза и выращивания кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ направленной кристаллизацией расплава, которые позволили получить однородные кристаллы диаметром.

2. Определен состав полученных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ и кристаллическая структура, параметры элементарной ячейки (a), плотность (d), и построена диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Показано, что a и d с составом x изменяются линейно.

3. Определена плотность полученных соединений и построена ее концентрационная зависимость.

4. Определена микротвердость полученных соединений и построена ее концентрационная зависимость.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально обоснованные температурные режимы синтеза и выращивания кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов на их основе методом Бриджмена (вертикальный вариант), которые позволили получить однородные кристаллы указанных соединений и твердых растворов.

2. Экспериментально установленные фундаментальные физико-химические параметры кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ (параметры элементарной ячейки, плотность, диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$), что позволяет полученные новые справочные данные использовать в области полупроводни-

кового материаловедения, а также для проектирования приборов опто- и микроэлектроники.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 84-я научная конференция студентов и магистрантов “Микро- и наноэлектроника” (Минск, Республика Беларусь 2018).

Публикации

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в одной опубликованной работе общим объемом 1,0 п.л. (авторский объем 2,0 п.л.).

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 70 страниц. Работа содержит 9 таблиц, 7 рисунков. Библиографический список включает 78 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определены основные направления исследований, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** представлен анализ научной литературы по теме диссертации.

В первом разделе представлены основные характеристики кристаллической структуры соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

Во втором разделе рассмотрены диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{ZnSe}$, на которой образуется соединение $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

В третьем разделе рассмотрены диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{ZnSe}$, на которой образуется четверное соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Во **второй главе** представлены методы синтеза и выращивания кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

В **третьей главе** приведено описание методик исследования физико-химических и физических свойств: состав кристаллов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа на установке “Stereoscan-360”, дифрактограммы записывали на рентгеновском аппарате ДРОН – 3М в $\text{CuK}\alpha$ – излучении с графитовым монохроматором, плотность измеряли пикнометрическим методом.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования состава, структурных свойств указанных соединений и их твердых растворов. Приведены методы синтеза и выращивания кристаллов указанных соединений. Анализ физико-химических и физических свойств указанных соединений показал, что данные различных авторов существенно отличаются между собой, что связано, вероятнее всего с тем, что большинство измерений проводилось на поликристаллических образцах. Отсутствие надежной информации о методах выращивания кристаллов ставит задачу разработки оптимальных температурных режимов выращивания однородных кристаллов как соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, так и твердых растворов на их основе.

В **приложении** приведен графический материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ литературы по кристаллической структуре соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, диаграммам состояния Cu_2GeSe_3 - ZnSe , Cu_2SnSe_3 - ZnSe .

1. Разработаны оптимальные температурные режимы выращивания кристаллов, методом Бриджмена выращены кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ во всем интервале концентраций, определен их состав (методом микрорентгеноспектрального анализа), структура (рентгеновским методом), параметры элементарной ячейки и плотность. Экспериментальные данные химического состава веществ согласуются с расчетными.

2. Определена пикнометрическая и рентгеновская плотности полученных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ и построены их концентрационная зависимость. Установлено, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно.

3. Определена микротвердость соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ и построена ее концентрационная зависимость. Зависимость $H(x)$ описывается плавной кривой с максимумом, который для исследованных твердых растворов соответствует составу $x=0.2$.

Список опубликованных работ

Привести список собственных публикаций по теме диссертации