

© А.Д. Сыс, 2018

магистрант

© И.В. Боднарь, 2018

д-р хим.наук, профессор

профессор кафедры защиты информации

Белорусский государственный

университет информатики и радиоэлектроники

г. Минск, Республика Беларусь

## ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ ВЕРТИКАЛЬНЫМ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

В статье представлены исследования касательно выращивания объемных 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 в вертикальной одно-зонной печи (вертикальный метод Бриджмена).

**Ключевые слова:** тонкопленочные преобразователи солнечной энергии, соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ .

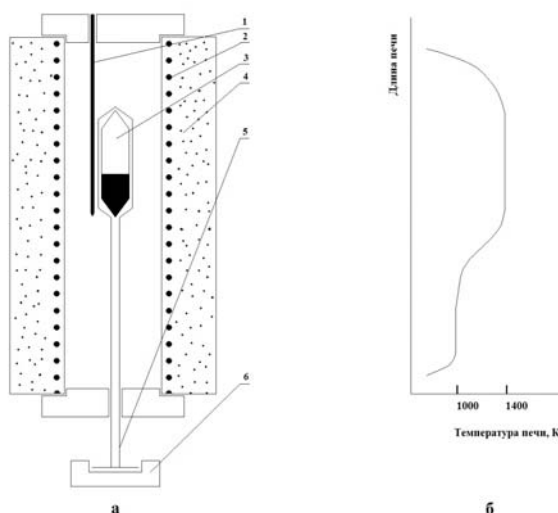
### Введение

Прогресс современной науки и техники неразрывно связан с успехами как в развитии и совершенствовании технологии получения традиционных полупроводниковых материалов, так и в разработке и исследовании новых перспективных полупроводников. Поразительные возможности современной полупроводниковой электроники и особенно микроэлектроники реализуются только по мере разработки и освоения выпуска полупроводниковых материалов с разнообразными физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. Получение и исследование соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$  является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. Соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$  обладает подходящими физическими свойствами для применения в качестве основного поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии, кроме того, они не содержат таких дорогих и ограниченных в запасе элементов как индий и галлий.

В данной статье проведено исследование касательно выращивания объемных 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 в вертикальной одно-зонной печи (вертикальный метод Бриджмена).

### Синтез и выращивание кристаллов

Объемные 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 (рисунок 1) [1].



1 - термopа; 2 - проволочный нагреватель; 3 - ампула с расплавом; 4 - корпус печи с теплоизолирующей засыпкой; 5 - шток ампулы; 6 - вибратор

Рис. 1. Схема печи для выращивания кристаллов методом Бриджмена (а) и ее температурный профиль (б)

Исходными веществами служили медь, цинк, германий, олово и селен чистотой > 99.999%. Элементные 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, состоящую в травлении сначала в концентрированной плавиковой кислоте в течение 15-20 мин, затем в “царской водке“ ( $HNO_3:HCl=1:3$ ) - 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 от неконтролируемых центров кристаллизации [1].

После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  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. Схема помещения навески в ампулы для выращивания кристаллов направленной кристаллизацией расплава в вертикальной однозонной печи представлена на рисунке 2 [1].

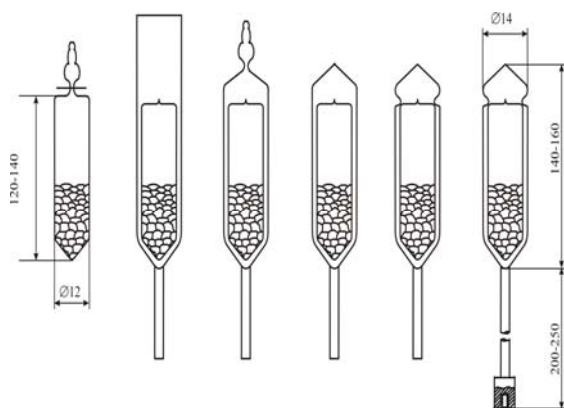


Рис. 2. Схема подготовки ампулы для синтеза в вертикальной однозонной печи

К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем, который присоединяли к вибратору. В процессе нагревания ампулы в печи применяли виб-

рациональное перемешивание, которое в значительной мере ускоряет образование соединения и препятствует взрыву ампулы.

В начальный период температуру в печи повышали со скоростью  $\sim 50$  К/ч до  $\sim 1000 - 1020$  К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение  $\sim 2$  ч с включением вибрации. Это необходимо для того, чтобы наиболее летучее вещество - селен при этой температуре, когда давление пара его не превышает 1 атм, успело прореагировать частично или полностью с медью, цинком и германием.

Дальнейшее нагревание после такой выдержки становится практически безопасным. Затем с той же скоростью температуру повышали до  $\sim 1200$  К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч [2].

При больших скоростях нагрева происходило неконтролируемое повышение давление паров селена в ампуле, что проводило к ее взрыву и потере шихты. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до  $\sim 1020$  К и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг полученных слитков в течение 500 ч [3].

### Заключение

Выращенные в таких условиях монокристаллы соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  имели диаметр  $\sim 18-20$  мм и длину  $\sim 40$  мм, были гомогенными и однородными, что было установлено с помощью микронного рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

### Список литературы

1. He J., Sun L., Chen S., Chen Y., Yang P., Chu J. Composition dependence of structure and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solid solutions: An experimental study. In: Journal of Alloys and Compounds, 2012, vol. 511, p. 129-132.
2. Levcenco S., Dumcenco D., Wang Y. P., Huang Y. S., Ho C. H., Arushanov E., Tezlevan V., Tiong K. K. Influence of anionic substitution on the electrolyte electroreflectance study of band edge transitions in single crystal  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$  solid solutions. In: Optical Materials, 2012, vol. 34, p. 1362-1365.
3. León M., Levcenko S., Serna R., Nateprov A., Gurieva G., Merino J. M., Schorr S., Arushanov E. Spectroscopic ellipsometry study of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  poly-crystals. In: Materials Chemistry and Physics, 2013, vol. 141, p. 58-62.

*Статья поступила в редакцию 20.06.2018 г.*

*Статья рекомендована к публикации 23.06.2018 г.*

© A.D. Sys, I.V. Bodnar, 2018

## GROWING CRYSTALS OF COMPOUNDS $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ AND SOLID SOLUTIONS $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ BY VERTICAL BRYJMAN METHOD

The paper presents studies on the growth of bulk crystals of  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and solid solutions  $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  by directional crystallization of the melt in a vertical single-zone furnace (vertical Bridgman method).

**Keywords:** thin-film solar energy converters,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  compounds.

*Received for edition on 20.06.2018*

*Recommended for publication on 23.06.2018*