

ВЫРАЩИВАНИЕ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

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

Шейко Е. А., Кныш В. Г.

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

Предложен метод выращивания кристаллов $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$. Представлены температурные режимы выращивания указанных кристаллов. Определен их состав и структура.

Кристаллы соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ выращивали направленной кристаллизацией расплава в однозонной вертикальной печи. Исходными веществами служили медь, кадмий, олово и сера чистотой > 99.999%. Элементарные компоненты, взятые в количестве ~ 20 г, загружали в двойные кварцевые ампулы. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления ~ 10^{-3} Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу, которая заканчивалась цилиндрическим капилляром. 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 на протяжении 3 ч). Такая обработка ампул способствует устранению примесей, содержащихся на поверхности кварцевого стекла. 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 проводилась изотермическая выдержка в течение ~ 2 ч с включением вибрации. Это необходимо для того, чтобы такое летучее вещество как сера, успело частично прореагировать с металлическими компонентами. Дальнейшее нагревание после такой выдержки становится практически безопасным. Затем с той же скоростью температуру повышали до ~ 1220 К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. При больших скоростях нагрева происходило неконтролируемое повышение давления паров серы 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 300 ч.

Состав полученных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке "Сатеса – MBX 100". Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$. Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах составляет $\text{Cu}:\text{Cd}:\text{Sn}:\text{S} = 15.62:15.45:13.21:55.72$ ат.% и хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте $\text{Cu}:\text{Cd}:\text{Sn}:\text{S} = 15.88:14.02:14.02:56.08$ ат.%.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных монокристаллов 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 ~ 670 К в течение 2 ч.

Дифрактограмма соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ представлены на рисунке 1.

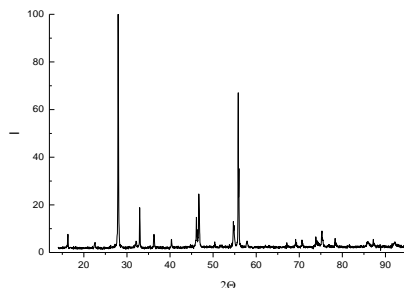


Рисунок 1 – Дифрактограмма соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

Соединение кристаллизуется в тетрагональной структуре. Параметры элементарной ячейки a и c , рассчитанные методом наименьших квадратов равны: $a = 5.432 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 10.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$.