

УДК 537.9, 538.91

**ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$** 

И.В. БОДНАРЬ, И.А. ВИКТОРОВ, Л.В. ВОЛКОВА, С.А. ПАВЛЮКОВЕЦ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 29 декабря 2015*

Методом химических газотранспортных реакций выращены монокристаллы соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Определены состав, структура и температура плавления полученных кристаллов. Исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20–300 К. Определена ширина запрещенной зоны указанных кристаллов и построены ее температурные зависимости.

*Ключевые слова:* монокристаллы, структура, температура плавления, ширина запрещенной зоны.

**Введение**

Соединения типа  $\text{A}_2\text{BCX}_4$ , ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd}$ ;  $\text{X}^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$ ) в последнее время привлекают к себе внимание различных групп исследователей, что связано с перспективностью применения указанных материалов в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных солнечных элементах [1–5]. Связано это с тем, что указанные материалы являются прямозонными и обладают высоким коэффициентом оптического поглощения ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Ширина запрещенной зоны ряда этих соединений изменяется в пределах 1,1–1,6 эВ, что является оптимальным значением для создания солнечных элементов [6–11]. В настоящей работе представлены результаты выращивания монокристаллов соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и исследования их свойств.

**Методика эксперимента**

Объемные кристаллы  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  выращивали методом Бриджмена (вертикальный вариант). Исходными веществами служили медь, цинк, олово и сера чистотой  $> 99,999\%$ . Элементарные компоненты, взятые в соотношениях  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 = 2:1:1:4$  в количестве  $\sim 25\text{--}30$  г, загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. 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. 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  $\sim 50$  К/ч до  $\sim 890$  К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение  $\sim 2$  ч с включением вибрации. Это необходимо для того, чтобы наиболее летучее вещество – сера – при этой температуре, когда давление ее паров не превышает 1 атм, успело 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  $\sim 1280$  К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. При больших

скоростях нагрева происходило неконтролируемое повышение давление паров серы 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  $\sim 1100$  К и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг полученных слитков в течение 300 ч.

Полученные слитки, как описано выше, растирали в порошок и в количестве 3–5 г загружали в кварцевые ампулы, которые предварительно обрабатывали смесью кислот  $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ , промывали в дистиллированной воде и отжигали в вакууме при 1273 К.

Процессы переноса и рост монокристаллов проводили в кварцевых ампулах внутренним диаметром  $\sim 16$ –22 и длиной  $\sim 170$  мм. Первоначально ампула состояла из двух секций. В одну из них загружали соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в виде порошка, в другую – капилляр с йодом, предварительно откачанный и запаенный. Концентрация йода составляла  $4$ – $5$  мг/см<sup>3</sup>. Ампулу откачивали до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па, а затем с помощью «магнитного» молотка вскрывали капилляр с йодом, который перегоняли в секцию с исходным соединением. Подготовленную ампулу размещали в горизонтальной двухзонной печи, установленной под углом  $\sim 20^\circ$ , которую нагревали следующим образом. Вначале температура в зоне реакции (где находился порошок соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) была на  $\sim 100$  К ниже, чем в зоне кристаллизации, что необходимо для протекания реакции между  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и йодом с образованием йодидов металлов, а также для очистки зоны кристаллизации от неконтролируемых примесных центров. Через определенное время температуру в зонах выравнивали и устанавливали  $\sim 990$  К, а затем постепенно, в течение 170 ч, температуру в зоне реакции повышали до 1070–1100 К.

При перепаде температур между зонами 100 – 110 К, внутреннем диаметре ампул  $\sim 16$ –18 мм, длине 170 мм и концентрации йода  $\sim 4$ –5 мг/см<sup>3</sup> растут игольчатые монокристаллы (рис. 1, а). Увеличение внутреннего диаметра ампул до 20–22 мм, при перепаде температур между зонами 70–80 К, концентрации йода  $\sim 5$  мг/см<sup>3</sup> приводит к росту пластинчатых и призматических кристаллов (рис. 1, б).



Рис. 1. Игольчатые (а), пластинчатые и призматические (б) монокристаллы соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбuditеля 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  $\pm 5$  %.

Равновесность кристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН–3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения  $2\theta$  со скоростью 0,5 град/мин. Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч. Полученные дифрактограммы индицировали, определяя значения двойных углов скольжения для всех дифракционных максимумов.

Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), который проводили на установке, позволяющей вести запись зависимости  $\Delta T = f(T)$ , где  $\Delta T$  – разность температур между исследуемым образцом и эталоном. Для записи термограмм кристаллы растирали в порошок и загружали в кварцевые сосудики Степанова. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Идентичность температурных условий образца и эталона достигали помещением их в гнезда держателя, сделанного из жаропрочной стали. Равномерный нагрев держателя в печи со скоростью  $\sim 5$  К/мин обеспечивали с помощью прецизионного регулятора температуры РИФ – 101.

Спектры пропускания в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометрах «Cary-500» и на установке, созданной на основе монохроматора МДР-23, в интервале температур  $T = 20\text{--}300$  К. Для измерений спектров пропускания использовали пластинчатые монокристаллы, которые механически шлифовали и полировали с одной стороны до толщин  $\sim 20$  мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в вращителе состава  $\text{Vt}_2\text{:C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1\text{:}3$ .

### Результаты и их обсуждение

Результаты микронзондового рентгеноспектрального анализа выращенных кристаллов, полученные методами Бриджмена и химических газотранспортных реакций, показали, что содержание элементов в полученных кристаллах удовлетворительно согласуется с расчетными величинами. Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 2.

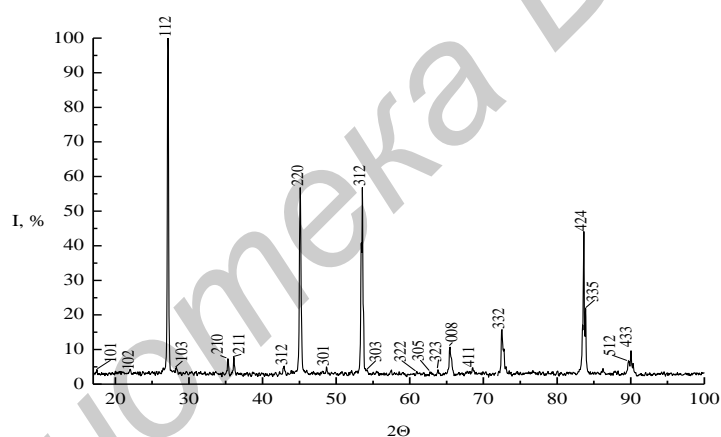


Рис. 2. Дифрактограмма соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Видно, что на представленной дифрактограмме присутствуют индексы отражения, характерные для тетрагональной структуры. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограмме свидетельствует о равновесности выращенных кристаллов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по рефлексам для которых  $2\theta > 50^\circ$ , оказались равными:  $a = 5,432 \pm 0,005$  Å,  $c = 10,41 \pm 0,01$  Å. Результаты ДТА представлены на рис. 3.

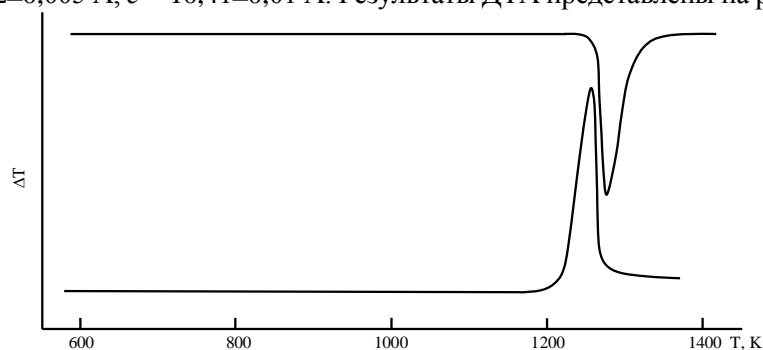


Рис. 3. Термограмма кристаллов соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Видно, что на представленных термограммах как нагревания, так и охлаждения присутствует один тепловой эффект, который соответствует температуре плавления соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , величина которого составляет  $\sim 1265 \pm 2$  К. Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [8].

Спектры пропускания монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  представлены на рис. 4.

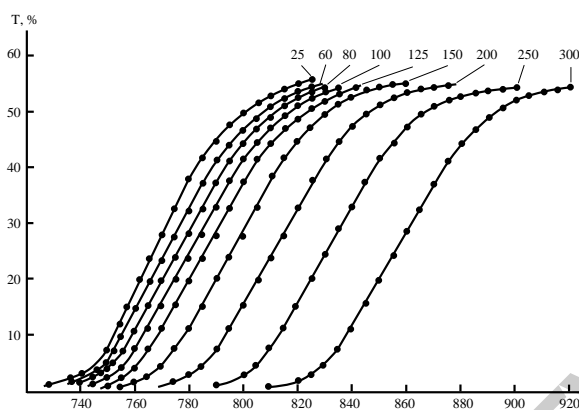


Рис. 4. Спектры пропускания монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

По зарегистрированным спектрам пропускания ( $T$ ) и отражения ( $R$ ) рассчитывали коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [12]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[ \frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где  $d$  – толщина образца, коэффициент отражения  $R \approx 0,27$ .

На рис. 5 представлены спектральные зависимости  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) для соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

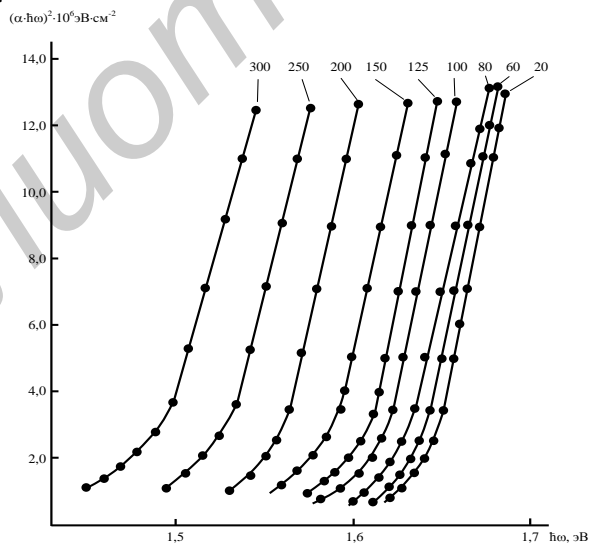


Рис. 5. Спектральные зависимости  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) для соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$  от  $\hbar\omega$  до пересечения с осью абсцисс.

На рис. 6 представлены температурные зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  для монокристаллов  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (экспериментальные данные на рис. 6 показаны точками). Видно, что указанные зависимости имеют вид, характерный для большинства полупроводниковых материалов, с понижением температуры  $E_g$  возрастает [13–15].

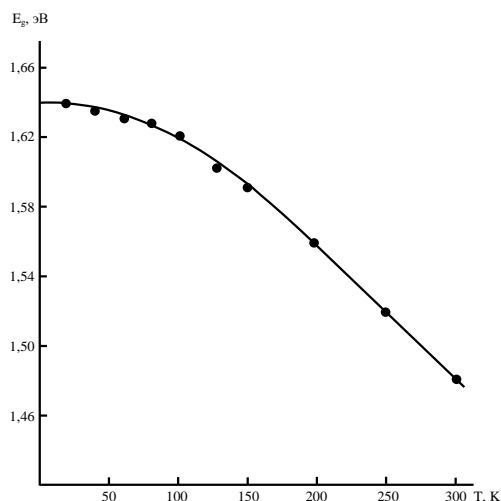


Рис. 6. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  для соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет)

Для описания температурной зависимости  $E_g(T)$  было использовано соотношение, предложенное в работе [16]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\chi \cdot \Theta}{2} \left( \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $E_g(0)$  – ширина запрещенной зоны при 0 К;  $\chi$  – параметр, определяющий тангенс угла наклона к касательной к кривой  $E_g(T)$  ( $\chi = -dE(T)/dT|_{T \rightarrow \infty}$ );  $\theta$  – эффективная фононная температура, связанная с температурой Дебая ( $\theta_D$ ) выражением  $\theta = (3/4)\theta_D$ . В расчетах были использованы следующие величины:  $\chi = 8,08 \cdot 10^{-4}$  эВ/К,  $E(0) = 1,642$  эВ,  $\theta_D = 320$  К. Расчетные величины на рис. 3 показаны сплошной линией. Видно, что расчетные величины согласуются с экспериментальными данными.

### Заключение

Методом Бриджмена выращены поликристаллические слитки, а методом химических газотранспортных реакций монокристаллы соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  различных форм: игольчатые, пластинчатые и призматические. Определены состав, структура и температура плавления полученных кристаллов. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20–300 К определена ширина запрещенной зоны указанных кристаллов и построена температурная зависимость  $E_g(T)$ . Установлено, что ширина запрещенной зоны с понижением температуры увеличивается. Проведен расчет указанной температурной зависимости. Показано, что расчетные и экспериментальные величины согласуются между собой.

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

## GROWTH AND PROPERTIES OF $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ SINGLE CRYSTALS

I.V. BODNAR, I.A. VICTOROV, L.V. VOLKOVA, S.A. PAULIUKAVETS

### Abstract

Polycrystalline ingots bridgman grown and by chemical method reactions of gas-transport connections  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals of different forms: needle-like, plate and prismatic are received. The composition, structure of the grown single crystals was determined and unit cell

parameters were calculated. The melt temperature was determined using DTA method. Transmission spectra in the region of intrinsic absorption edge were studied in temperature interval 20–300 K. The band gap width of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals was determined, its temperature dependency has been built and the calculation of the indicated dependency has been carried out. It was shown, that the experimental and calculated values are in good correlations.

#### Список литературы

1. *Todorov T.K., Tang J., Bag S. et al.* // *Adv. Energ. Mater.* 2013. Vol. 3(1). P. 34–38.
2. *Brammertz G., Buffiere M., Oueslati S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103 (16). 163904.
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. 129–132.
6. *Gao F., Yamazoe S., Maeda T. et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 51. P. 28.
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. *Guen L., Glaunsinger W.S.* // *J. Sol. Stat. Chem.* 1980. Vol. 35 (1). P. 10–21.
10. *Nitsche R., Sargent D.F., Wild P.* // *J. Cryst. Growth.* 1967. Vol. 1 (1). P. 52–53.
11. *Colombara D., Delsante S., Borzone G. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2013. Vol. 364. P. 101–110.
12. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М., 1977.
13. *Боднарь И.В., Павлюковец С.А.* // *ФТП.* 2011. Vol. 45 (11). P. 1450–1453.
14. *Боднарь И.В., Павлюковец С.А., Данильчик А.В. и др.* // *ЖПС.* 2011. Vol. 78 (5). P. 809–812.
15. *Levchenko S., Dumcenco D., Wang Y.P. et al.* // *Optical Mater.* 2012. Vol. 34. (8). P. 1362–1365.
16. *Pässler R.* // *Phys. Stat. Sol.(b).* 1997. Vol. 200 (1). P. 155–172.