

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.5, 539.26, 538.913, 538.953

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ © 2019 г. А. У. Шелег¹, В. Ф. Гременок¹, А. С. Середя², В. Г. Гуртовой^{1,*},
В. А. Чумак¹, И. Н. Цырельчук²¹НП НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Белоруссия²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Белоруссия

*E-mail: hurtavu@physics.by

Поступила в редакцию 24.08.2017 г.

После доработки 20.02.2018 г.

Принята к публикации 26.04.2018 г.

Из элементарных компонентов Cu, Cd, Ge, Sn и Se методом однотемпературного синтеза получены высокотемпературная ромбическая фаза четверного соединения $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, тетрагональная фаза $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$. Рентгенографическим методом при комнатной температуре определены параметры элементарной ячейки полученных соединений и твердых растворов. Показано, что в системе $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов в области $0 \leq x \leq 0.8$ на основе соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, система $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ с $x \geq 0.9$ представляет собой ромбическую кристаллическую фазу.

DOI: 10.1134/S0023476119020267

ВВЕДЕНИЕ

Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ являются представителями большого семейства халькогенидных полупроводников на основе Cu с общей формулой $\text{Cu}_2B^{\text{II}}C^{\text{IV}}X_4$ ($B = \text{Zn, Cd, Hg}$; $C = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se}$). Соединения этого семейства перспективны не только с научной точки зрения, но и в плане практического применения. Они обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами и представляют значительный интерес для использования их в оптоэлектронике, нелинейной оптике и фотовольтаике в качестве преобразователей солнечного излучения в электрический ток [1–8]. Отметим, что большинство соединений этого семейства кристаллизуется в тетрагональной (пр. гр. $I\bar{4}2m$) и ромбической (пр. гр. $Pmn2_1$) сингонии.

Соединение $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ – типичный полупроводник p -типа с шириной запрещенной зоны 1.20–1.29 эВ [9, 10], что является оптимальной величиной для эффективного использования его в качестве элементов в солнечной энергетике (1.2–1.5 эВ) [10]. Соединение $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ также является полупроводником p -типа с шириной запрещенной зоны 0.96 эВ [10]. В последнее время в ряде работ показано, что соединения $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ – перспективные материалы для термоэлектрических элементов [7, 11–13]. В [14] впервые было установлено, что соединение

$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пр. гр. $I\bar{4}2m$, параметры элементарной ячейки: $a = 5.657$, $c = 10.988$ Å. Авторы [10] получили соединение $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ с ромбической кристаллической решеткой с параметрами $a = 8.088$, $b = 6.875$, $c = 6.564$ Å. В [15] показано, что соединение $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ обладает полиморфизмом и имеет две модификации – низкотемпературную (НТ) и высокотемпературную (ВТ). НТ-модификация $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 5.748$, $c = 11.053$ Å, пр. гр. $I\bar{4}2m$. ВТ-модификация характеризуется ромбической решеткой с параметрами $a = 8.097$, $b = 6.893$, $c = 6.626$ Å, пр. гр. $Pmn2_1$.

ВТ-модификация $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ в [15] получена методом закалки в холодной воде сплава при 673 К, в [10] – методом горизонтального градиентного охлаждения. НТ-модификация $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ в [15] получена методом медленного охлаждения сплава с последующим длительным отжигом. Соединение $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 5.832$, $c = 11.389$ Å, пр. гр. $I\bar{4}2m$ [10].

Поскольку кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ обладают интересными физическими свойствами и разными структурами, значительный интерес представляют твердые растворы на их основе, так как, варьируя состав,

можно получать новые материалы с непрерывно изменяющимися физическими свойствами. Поэтому цель настоящей работы – синтез соединений $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ и определение их кристаллографических характеристик в зависимости от состава.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для синтеза четверных соединений $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ использовали однетемпературный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты: медь, кадмий, олово и германий чистоты 99.999% и селен марки ОСЧ. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах, прошедших предварительную химико-термическую обработку (ампулы были протравлены в “царской водке”, тщательно промыты дистиллированной водой и высушены в термощкафу при $T \sim 120^\circ\text{C}$). Двойные ампулы используют для того, чтобы предохранить синтезируемый состав от окисления на воздухе в случае, если внутренняя ампула при кристаллизации растрескается. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих определенному формульному составу, в количестве $\sim 10\text{--}12$ г загружали в ампулу, откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па и отпаивали от вакуумной системы. Затем данную ампулу помещали в другую ампулу с предварительно припаянным к ней кварцевым штоком и также откачивали и отпаивали, после чего размещали ее в вертикальной однозонной печи.

На первоначальном этапе температуру печи повышали со скоростью ~ 200 град/ч до 600°C и поддерживали ее в течение 2 ч. Затем со скоростью ~ 100 град/ч температуру поднимали до 860°C . За этим следовало двухчасовое выдерживание. Затем температуру поднимали до $880\text{--}890^\circ\text{C}$. При достижении данной температуры включали вибрационное перемешивание, и систему выдерживали в таком состоянии в течение 12 ч. Затем вибрацию отключали и понижали температуру со скоростью ~ 5 град/ч до $\sim 550^\circ\text{C}$, после чего печь отключали от сети. Для гомогенизации полученных слитков соединений и твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при $\sim 710^\circ\text{C}$ в течение 500 ч.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгенографические исследования полученных соединений и твердых растворов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). В качестве монохроматора использо-

вали монокристаллическую пластинку графита. Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений записывали автоматически с шагом 0.03° по шкале 2θ . Образцами служили порошки полученных соединений и твердых растворов, запрессованные в пластмассовые кюветы. Параметры элементарной ячейки исследуемых образцов определяли на основе записанных дифрактограмм с использованием программного пакета Fullprof [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ различного состава с $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.8, 0.9, 1$ при комнатной температуре. Как видно из рисунка, при $x = 0\text{--}0.75$ на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для тетрагональной фазы. Дифрактограммы системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ с $x \geq 0.9$ полностью соответствуют ромбической фазе. Обращает на себя внимание то, что на дифрактограмме $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ в случае $x = 0.8$ наблюдаются рефлексы, характерные как для тетрагональной, так и для ромбической фазы, т.е. в сплаве присутствуют две фазы. Таким образом, в системе $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ наблюдается непрерывный ряд твердых растворов в широкой области составов на основе соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ с тетрагональной кристаллической решеткой, а в области составов $x \geq 0.8$ система $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ принадлежит ромбической сингонии. Отметим, что на дифрактограммах некоторых образцов этой системы наблюдались следы двойных соединений, таких как CdSe , SnSe .

Из рис. 1 видно, что в системе $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ при замещении атомов Sn атомами Ge с меньшим атомным радиусом все рефлексы на дифрактограммах с ростом x смещаются в область больших углов, т.е. происходит сжатие кристаллической решетки. По полученным дифракционным спектрам определены параметры элементарной ячейки исследованной системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$.

На рис. 2 приведены зависимости параметров a , c и объема элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ от состава. Как видно из рисунка, параметры a и c с ростом значений x плавно уменьшаются по линейному закону, что соответствует правилу Vegarda и свидетельствует об образовании в системе $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ непрерывного ряда твердых растворов в области $0 \leq x \leq 0.8$. Хотя при $x = 0.8$ в системе $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ наблюдаются рефлексы как НТ тетрагональной модификации, так и рефлексы ВТ ромбической модификации. Из рис. 2 видно, что объем эле-

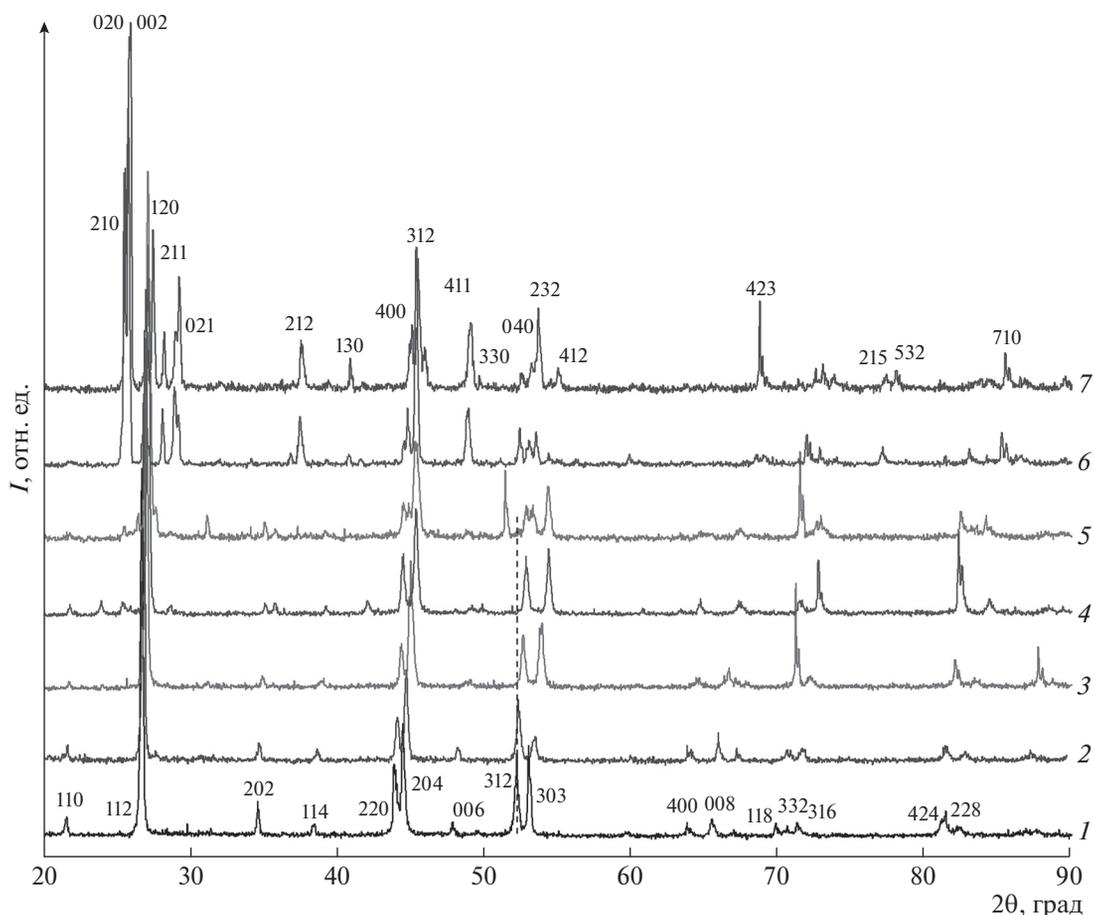


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ для x : 1 – 0, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 0.75, 5 – 0.8, 6 – 0.9, 7 – 1.

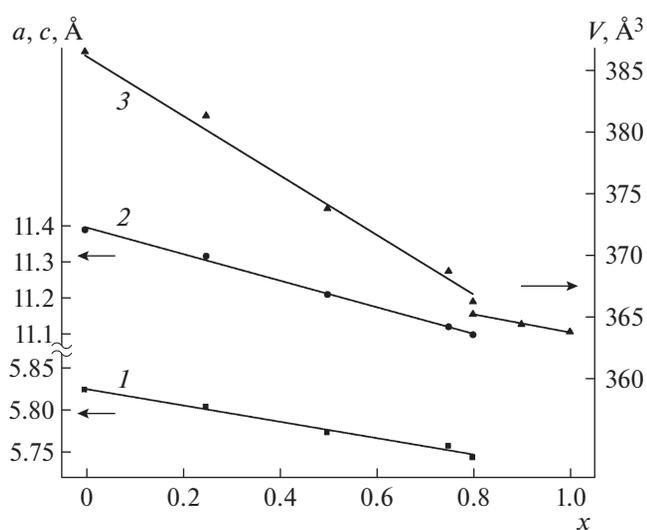


Рис. 2. Параметры и объем элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$: 1 – a , 2 – c , 3 – V .

ментарной ячейки обеих фаз $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ с ростом x плавно уменьшается.

В таблице 1 приведены параметры элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ для твердых растворов тетрагональной фазы в области $0 \leq x \leq 0.8$ и ромбической фазы в области составов $x \geq 0.8$. Обращает на себя внимание очень незначительное изменение параметров a , b и c ромбической фазы с изменением состава.

Полученные в настоящей работе значения параметров элементарной ячейки кристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ($a = 8.051$, $b = 6.862$, $c = 6.586$ Å) и $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ($a = 5.825$, $c = 11.389$ Å) при комнатной температуре хорошо согласуются с данными [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы четырехкомпонентные соединения $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ с ромбической кристаллической решеткой, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ с тетрагональной ре-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Тетрагональная				
0	5.825	5.825	11.389	386.502
0.25	5.804	5.804	11.316	381.327
0.5	5.774	5.774	11.209	373.815
0.75	5.758	5.758	11.120	368.752
0.8	5.745	5.745	11.098	366.289
Ромбическая				
0.8	8.062	6.868	6.597	365.274
0.9	8.057	6.863	6.591	364.450
1	8.051	6.862	6.586	363.849

шеткой и система $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$. Измерены параметры элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ в зависимости от состава. Показано, что с ростом концентрации x параметры элементарной ячейки a, b и c системы $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ плавно уменьшаются. Установлено, что в системе $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ в области $0 \leq x \leq 0.8$ образуются твердые растворы на основе соединения $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$. При дальнейшем изменении состава при $x = 0.8$ в системе наряду с тетрагональной фазой появляется ромбическая, и затем система $\text{Cu}_2\text{CdGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4$ полностью переходит в ромбическую фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen S., Gong X.G., Walsh A., Wei S.-H.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 16. P. 165211.
2. *Bhaskar P.U., Babu G.S., Kumar Y.B.K., Raja V.S.* // Thin Solid Films. 2013. V. 534. P. 249.
3. *Todorov T.K., Tang J., Bag S. et al.* // Adv. En. Mater. 2013. V. 3. № 1. P. 34.
4. *Grossberg M., Krustok J., Raudoja J., Raadik T.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 10. P. 102102.
5. *León M., Levchenko S., Serna R. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 141. № 1. P. 58.
6. *Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Мудрый А.В. и др.* // Журн. прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81. № 5. С. 704.
7. *Chetty R., Bali A., Mallik R.C.* // Intermetallics. 2016. V. 72. P. 17.
8. *Singh A., Singh S., Levchenko S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 35. P. 9120.
9. *Мкртчян С.А., Довлетов К., Жуков Э.Г. и др.* // Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 7. С. 1094.
10. *Matsushita H., Maeda T., Katsui A., Takizawa T.* // J. Crystal Growth. 2000. V. 208. № 1–4. P. 416.
11. *Chetty R., Dadda J., de Boor J. et al.* // Intermetallics. 2015. V. 57. P. 156.
12. *Liu F.S., Zheng J.X., Huang M.J. et al.* // Scientific Rep. 2014. V. 4. P. 5774.
13. *Ibáñez M., Cadavid D., Zamani R. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. № 3. P. 562.
14. *Parthe E., Yvon K., Deitch R.H.* // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 1164.
15. *Gulay L.D., Romanyuk Y.E., Parasyuk O.V.* // J. Alloys Compds. 2002. V. 347. № 1–2. P. 193.
16. *Rodríguez-Carvajal J.* // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. V. 26. P. 12.