

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.5, 539.26, 538.913, 538.953

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ © 2019 г. А. У. Шелег¹, В. Г. Гуртовой^{1,*}, В. А. Чумак¹¹ ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

* E-mail: hurtavy@physics.by

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

После доработки 28.05.2018 г.

Принята к публикации 01.06.2018 г.

Из элементарных компонентов Cu, Zn, Sn, Si и Se однократным методом синтезированы четверные полупроводниковые соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и твердые растворы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ на их основе. Рентгенографическим методом определены параметры элементарной ячейки полученных соединений и твердых растворов при комнатной температуре. Установлено, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ образуется два ряда твердых растворов: один на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с тетрагональной структурой в области $x \leq 0.5$ и другой на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с орторомбической структурой в области $x \geq 0.7$.

DOI: 10.1134/S0023476119060183

ВВЕДЕНИЕ

Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ являются представителями большой группы халькогенидных полупроводников $\text{Cu}_2B^{II}C^{IV}X_4$ (где $B = \text{Zn, Cd}$; $C = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se}$), которые в последние годы исследуются очень интенсивно. Значительный интерес к соединениям вызван тем, что они обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами и могут быть использованы в оптоэлектронике, нелинейной оптике и фотовольтаике в качестве поглощающих слоев преобразователей солнечного излучения в электрический ток [1–14]. В отличие от кремния, который широко применяется в солнечной энергетике, соединения этого класса являются прямозонными полупроводниками с большим коэффициентом поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра. Но, несмотря на усилия исследователей и значительное количество работ, посвященных как получению, так и исследованию различных физических свойств этих соединений, к настоящему времени максимальный КПД преобразования солнечного излучения достигнут на уровне ~11.1–12.6% для $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [15]. Поскольку это четверные соединения, то при существующих технологиях очень трудно получить тонкие пленки данных соединений с высоким качеством структуры и оптимальными для солнечных элементов электрическими свойствами. Как правило, наблюдается значительное отклонение состава от стехиометрического, что приводит к высокой концентрации собственных структурных дефектов разной природы и образованию примесей в виде двойных или тройных фаз.

Отметим, что большинство соединений семейства $\text{Cu}_2B^{II}C^{IV}X_4$ кристаллизуются в орторомбическую (пр. гр. $Pmn2_1$) или тетрагональную (пр. гр. $\bar{I}42m$) кристаллические структуры. Как показано в [16], соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ кристаллизуется в орторомбическую структуру типа вюрцит-станнит (пр. гр. $Pmn2_1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8208(2)$, $b = 6.73380(10)$, $c = 6.45290(10)$ Å. Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $\bar{I}42m$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.6955(2)$, $c = 11.3847(3)$ Å [4].

Поскольку кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ имеют разные кристаллические структуры и интересны не только с научной точки зрения, но и перспективны в плане практического применения, значительный интерес представляют их твердые растворы, так как, варьируя состав, можно получать новые материалы с непрерывно изменяющимися физическими свойствами.

Целью данной работы были синтез соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, а также твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ на их основе и определение изменения их структурных характеристик в зависимости от состава.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для синтеза четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ использовали однократный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веще-

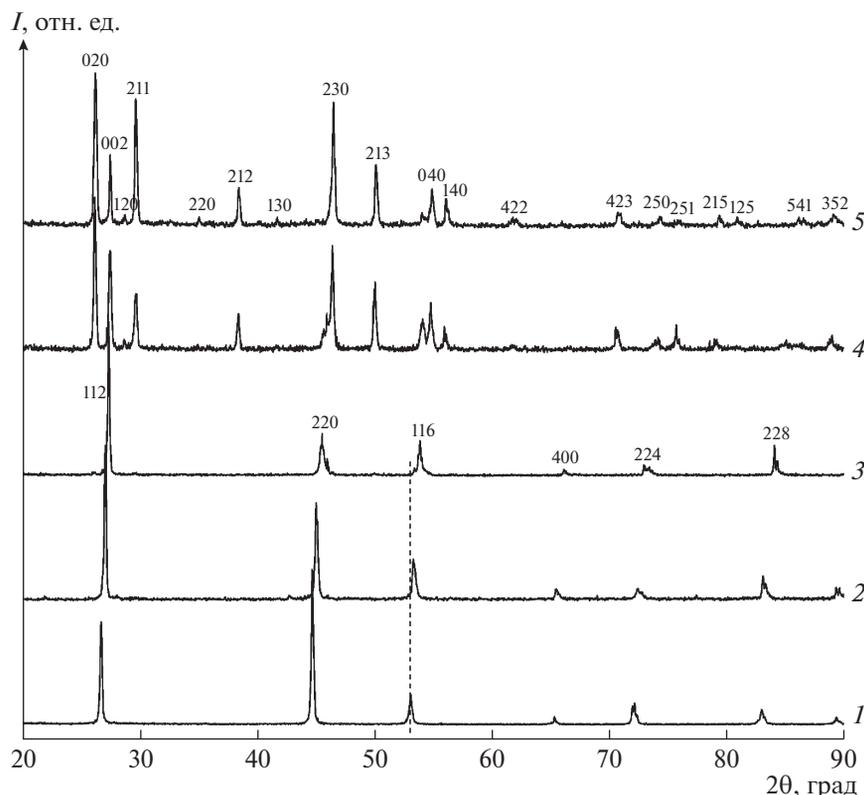


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ для x : 1 – 0, 2 – 0.3, 3 – 0.5, 4 – 0.7, 5 – 1.

ствами служили элементарные компоненты: медь, цинк, олово, кремний чистоты 99.999% и селен марки “ос. ч.”. Синтез проводили в двойных кварцевых ампулах, прошедших предварительную химико-термическую обработку. Двойные ампулы используются для того, чтобы предотвратить синтезируемый состав от окисления на воздухе в случае, если внутренняя ампула при кристаллизации растрескается. Исходные компоненты в соотношениях, соответствующих определенному формульному составу, в количестве ~10–12 г загружали в ампулу, откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па и отпайвали от вакуумной системы. Затем данную ампулу помещали в другую ампулу и также откачивали и отпайвали, после чего ее размещали в вертикальной однозонной печи.

На первоначальном этапе температуру печи повышали со скоростью ~200 град/ч до 600°C, после чего следовала двухчасовая выдержка. Затем со скоростью ~50 град/ч температуру поднимали до 960°C. При достижении данной температуры включали вибрационное перемешивание и выдерживали в таком состоянии в течение 24 ч. Затем вибрацию отключали и понижали температуру со скоростью ~5 град/ч до ~700°C. Для гомогенизации полученных слитков соединений и твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при ~700°C в течение 300 ч. По-

сле отжига полученные слитки охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~5 град/ч.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные исследования синтезированных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического CuK_α -излучения. В качестве монохроматора использовали монокристаллическую графитовую пластинку, которую устанавливали на отраженном пучке рентгеновских лучей. Дифрактограммы порошковых образцов исследуемых соединений и твердых растворов записывали автоматически с шагом 0.03° по шкале 2θ с выдержкой 3 с. Образцами для рентгенографических съемок служили порошки полученных соединений и твердых растворов, запрессованные в пластмассовые кюветы. Кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки исследуемых образцов определяли на основе записанных дифрактограмм методом Ритвельда с использованием программного пакета Fullprof [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы твердых растворов системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ различного

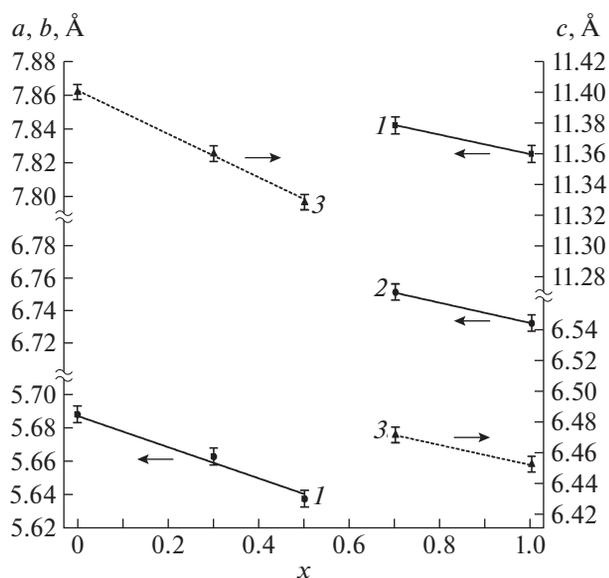


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ от состава: 1 – a , 2 – b , 3 – c .

состава с $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ при комнатной температуре. Из рисунка видно, что на дифрактограммах при $x = 0, 0.3$ и 0.5 наблюдаются рефлексы только тетрагональной структуры, что свидетельствует об однофазности этих образцов. Однако при $x \approx 0.6$ в системе происходит структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в орторомбическую. При $x = 0.7$ и 1 на дифрактограммах наблюдаются рефлексы только орторомбической структуры.

Из приведенных дифрактограмм видно, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ при замещении атомов олова атомами кремния с меньшим атомным радиусом все рефлексы с ростом x смещаются в область больших углов, т.е. происходит сжатие кристаллической решетки.

По полученным дифрактограммам определены параметры элементарной ячейки синтезированных

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$\eta = c/2a$
Тетрагональная					
0	5.688	5.688	11.401	368.86	1.0022
0.3	5.663	5.663	11.361	364.32	1.0030
0.5	5.638	5.638	11.329	360.12	1.0047
Орторомбическая					
0.7	7.842	6.752	6.471	342.63	
1	7.825	6.733	6.452	339.93	

твердых растворов системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$. На рис. 2 приведены зависимости параметров элементарной ячейки системы от состава. Как видно из рисунка, параметры тетрагональной и орторомбической фаз с ростом значений x уменьшаются по линейному закону, что соответствует правилу Vegard и свидетельствует об образовании в системе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ двух рядов твердых растворов: одного на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с тетрагональной структурой в области $x \leq 0.5$ и другого на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с орторомбической структурой в области $x \geq 0.7$.

Для образцов с тетрагональной структурой при анализе их качества, что важно для эффективности преобразования солнечного излучения, часто оценивают степень дефектности, которую связывают с параметром тетрагональных искажений кристаллической решетки. Этот параметр определяется как отклонение от единицы соотношения $\eta = c/2a$, где a и c – параметры элементарной ячейки [18].

В табл. 1 приведены значения параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ для обеих фаз. Для исследованных твердых растворов с тетрагональной структурой значения η близки к единице, что свидетельствует о малых искажениях кристаллической решетки соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ и твердых растворов на его основе, полученных одготемпературным методом.

Отметим, что значения параметров элементарной ячейки синтезированных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($a = 5.688, c = 11.401 \text{ Å}$) и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ($a = 7.825, b = 6.733, c = 6.452 \text{ Å}$) хорошо согласуются с данными [4, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одготемпературным методом синтезированы четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с тетрагональной кристаллической структурой, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с орторомбической кристаллической структурой и система $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$. Рентгенографическим методом определены параметры элементарной ячейки полученной системы. Установлено, что при значении $x \approx 0.6$ в системе $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ происходит структурный фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую фазу. Показано, что с ростом концентрации x параметры и объем элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ плавно уменьшаются по линейному закону, что свидетельствует об образовании в системе двух рядов твердых растворов: одного в области $x \leq 0.5$ на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с тетрагональной структурой и другого в области $x \geq 0.7$ на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с орторомбической структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mitzi D.B., Gunawan O., Todorov T.K. et al.* // Solar Energy Materials Solar Cells. 2011. V. 95. № 6. P. 1421.
2. *Walsh A., Chen S., Wei S.-H. et al.* // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. № 4. P. 400.
3. *Grossberg M., Krustok J., Raudoja J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 10. P. 102102.
4. *He J., Sun L., Chen S. et al.* // J. Alloys Compd. 2012. V. 511. № 1. P. 129.
5. *Todorov T.K., Tang J., Bag S. et al.* // Adv. Energy Mater. 2013. V. 3. № 1. P. 34.
6. *Syrbu N.N., Zalamai V., Guc M. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 635. P. 188.
7. *Litvinchuk A.P., Dzhanan V.M., Yukhymchuk V.O. et al.* // Phys. Status Solidi. B. 2016. V. 253. № 9. P. 1808.
8. *Lai F.-I., Yang J.-F., Wei Y.-L. et al.* // Green Chemistry. 2017. V. 19. № 3. P. 795.
9. *Rey G., Babbe F., Weiss T.P. et al.* // Thin Solid Films. 2017. V. 633. P. 162.
10. *Schelhas L.T., Stone K.H., Harvey S.P. et al.* // Physica Status Solidi. B. 2017. V. 254. № 9. P. 1770247.
11. *Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Мудрый А.В. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. № 5. С. 704.
12. *Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Мудрый А.В. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 10. С. 1332.
13. *Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 826.
14. *Гуртовой В.Г., Шелег А.У.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 2. С. 236.
15. *Wang W., Winkler M.T., Gunawan O. et al.* // Adv. Energy Mater. 2014. V. 4. № 7. P. 36.
16. *Gurieva G., Levchenko S., Kravtsov Victor C. et al.* // Z. Kristallographie – Crystalline Materials. 2015. V. 230. № 8. P. 507.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* // Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. V. 26. P. 12.
18. *Siebentritt S., Schorr S.* // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2012. V. 20. № 5. P. 512.