

УДК 550.4.02

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2019 г. **Т. А. Столярова**¹, **Е. А. Бричкина**¹, **А. В. Баранов**^{1,2}, **Е. Г. Осадчий**^{1, *}

¹Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук,
Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы

*e-mail: euo@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 21.02.2019 г.

Стандартная энтальпия образования соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ получена измерением теплоты его образования в калориметре из элементов согласно реакции $2\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Sn} + 4\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$:

$$\Delta_f H_{298.15\text{K}}^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = -(392.00 \pm 2.56) \text{ кДж/моль.}$$

Ключевые слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, энтальпия, термохимия, калориметрия, фотовольтаика

DOI: 10.1134/S0002337X19080165

ВВЕДЕНИЕ

Четырехкомпонентное соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ является селеновым аналогом природного минерала кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Согласно работе [1], существует непрерывный ряд твердых растворов между кестеритом и Se-кестеритом. В работе [1] также изучено распределение Fe–Zn и S–Se между сфалеритовым и кестеритовым твердыми растворами. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ считается перспективным прямозонным полупроводниковым материалом для использования в качестве поглощающих фотоны слоев в тонкопленочных солнечных элементах [2–5]. Соединение характеризуется высоким коэффициентом поглощения излучения в видимом диапазоне ($>104 \text{ см}^{-1}$), *p*-типом проводимости, а также предельно достижимой эффективностью фотоэлектрического преобразования 32.2%.

Обычно тонкопленочные материалы содержат дорогостоящие компоненты: индий, галлий, теллур и токсичный кадмий. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ состоит из широко распространенных и менее токсичных компонентов, что удешевляет производство и позволяет решить вопрос с утилизацией отработанных солнечных элементов на их основе.

В сравнении с дорогостоящими и трудоемкими вакуумными методами более привлекательным представляется метод электрохимического осаждения прекурсоров с их последующей селенизацией [6]. При этом возможно получение тонких пленок или прекурсоров в широком диапазоне со-

ставов по сере и селену, а также использование различных типов подложек, включая рулонные.

Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (кестерит), его структурный аналог $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, а также их твердые растворы могут найти практическое применение при создании широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК-области спектра и других устройств опто- и микроэлектроники. Однако реализация потенциальных возможностей этих соединений встречает определенные трудности. Отсутствие надежной информации о методах получения, физико-химических свойствах и связи технологии получения с физическими свойствами указанных кристаллов является одним из основных факторов, сдерживающих прикладные разработки на основе этих материалов [7]. В литературе имеются лишь теоретические расчеты стандартной энтальпии образования $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [8].

Цель настоящей работы – калориметрическое определение стандартной энтальпии реакции образования $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартная энтальпия образования данного соединения определялась методом сравнения значения теплоты, переданной образцу в виде электрической энергии для прохождения реакции образования $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из элементов, и значения теплоты, полученной в ходе охлаждения системы, включающей в себя теплоту, выделив-

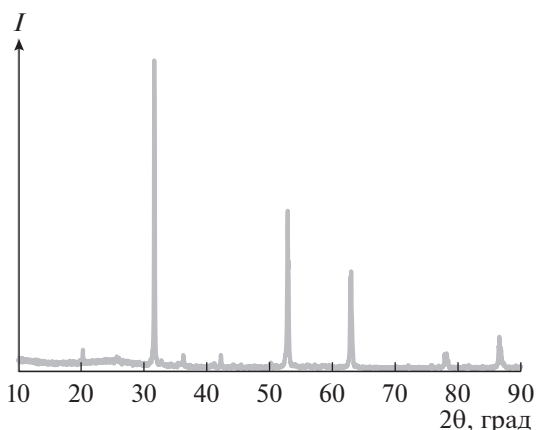


Рис. 1. Дифрактограмма селенового кестерита ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) после опыта (опыт 3 в табл. 1).

шуюся (поглощенную) во время прохождения реакции. Предварительными исследованиями было установлено, что синтез $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из элементов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла проходит при температуре $\sim 750^\circ\text{C}$ в течение 6–7 мин:



Синтез проводился из элементов высокой и особо высокой чистоты: медь особой чистоты (99.999%) электролитическая в виде пластины; цинк (99.9999%, Alfa Aesar), дробь; олово особой чистоты (99.999%), брусок, изготовлен в Институте полупроводников и сверхчистых материалов РАН; селен (99.999%, Alfa Aesar), дробь. Взвешивание элементов проводилось на аналитических весах Sartorius ED224-RCE с ценой деления 0.1 мг. Атомные массы элементов взяты из работы [9].

Калориметрические исследования проводились в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, изготовленном и усовершенствованном в лаборатории термодинамики минералов ИЭМ РАН (лабораторный номер VBC-3) и описанном в работах [10, 11]. Процесс управления работой калориметра, визуализация и обработка данных осуществлялись с помощью специально разработанного интерфейса и компьютерной программы.

Ампула со смесью элементов заданного состава откачивалась до остаточного давления 10^{-2} Па, герметизировалась в пламени кислородной горелки и помещалась в печь сопротивления внутри массивного медного блока. Блок заполнялся аргоном под давлением 10^6 Па. Вакуумный блок (изотермическая оболочка), куда помещался массивный блок, откачивался до остаточного давления 10^3 Па, которое поддерживалось постоянным в процессе всего опыта. Температура изотермической оболочки (298.15 ± 0.02 К) поддерживалась

водяным термостатом объемом 300 л, снабженным пропеллерной мешалкой. Заданная температура термостата поддерживалась с помощью специального термоконтроллера.

Электрическая энергия измерялась с точностью 0.02%. Подъем температуры во время опыта контролировался термометром сопротивления, состоящим из девяти миниатюрных платиновых датчиков температуры, расположенных равномерно по образующей массивного блока, общее сопротивление — 988 Ом при 298.15 К. Калориметр калибровался с помощью электрической энергии с ампулой в печи сопротивления, в которой исследуемая реакция уже произошла в условиях (время нагрева, количество электрической энергии и начальная температура), идентичных условиям опыта.

Время нагрева во всех опытах фиксировалось автоматически (360 с). Также фиксировалось общее время проведения опыта (50 мин). Точность определения теплового значения 0.05%. Повторное нагревание не давало дополнительного теплового эффекта, что подтверждает полное прохождение реакции за время первого нагрева.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Bruker D2 PHASER, $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.78897$ Å) продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие только заданного вещества $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (пр. гр. $I\bar{4}2m$). Параметры кристаллической решетки: $a = 5.682$ Å, $c = 11.342$ Å, $c/a = 1.996$, $V = 366.1761$ Å³. Полученная рентгенограмма (рис. 1) практически полностью совпадает с таковой в работе [12]: карточка JCPDS #52-0868 ($a = 5.693$ Å, $c = 11.333$ Å). Из этой же работы были взяты индексы рефлексов для расчета параметров решетки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [8] приводится теоретический расчет энтальпии $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ с использованием экспериментально полученных значений энтальпий Cu_2Se , ZnSe , SnSe_2 (источник данных для бинарных селенидов авторы не указывают). В результате была получена величина $\Delta_f H^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = -312.2$ кДж/моль.

В настоящей работе величина энтальпии образования из элементов определена экспериментально. Результаты калориметрических измерений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ приведены в табл. 1. Среднеквадратичная погрешность измерений рассчитывалась для доверительного интервала 95% [13].

В результате была определена стандартная ($p = 10^5$ Па) энтальпия селенового кестерита (CZTSe):

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298.15\text{K}}^0(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) &= \\ &= -(391.91 \pm 2.34) \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Таблица 1. Энтальпия образования $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ из элементов (молекулярная масса = 627.0647 г/моль [9])

Опыт	Навеска, г	$\Delta R + \sigma$, Ом	Количество тепла, выделившегося в опыте, Дж			$-\Delta_f H_{298.15\text{K}}^0$, кДж/моль
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	2.0000	11.8503	68910.7	67650.1	1260.6	395.24
2	1.9896	11.8413	68858.6	67622.1	1236.5	389.71
3	1.9967	11.8264	68992.8	67737.5	1256.3	394.23
4	2.0014	11.8157	68931.6	67699.2	1232.4	386.13
5	2.0000	11.8139	68921.1	67671.1	1250.0	391.92
6	1.8023	11.7934	68801.5	67668.4	1133.1	394.23
7	2.0007	11.8385	68958.1	67711.1	1247.0	390.84
8	1.8017	11.8055	68765.8	67636.6	1129.2	393.01
Среднее						391.91 ± 2.34

Примечание. $\Delta R + \sigma$ – изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен; в опытах 1, 2 тепловое значение калориметра $W = 5815.1 \pm 2.0$ Дж/Ом, 3–6 – $W = 5833.9 \pm 2.0$ Дж/Ом, 7–9 – $W = 5824.9 \pm 2.0$ Дж/Ом.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-05-00700.

Авторы благодарят М.В. Фокеева и Н.Н. Жданова за проведение калориметрических опытов, а также Т.Н. Докина за проведение РФА образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Станнинсодержащие сульфидные системы / Под ред. Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. М.: Наука, 1989. 136 с.
- Баширов С.А., Кондротас Р., Гременок В.Ф., Юшкенас Р.Л., Тюхов И.И. Тонкие пленки для использования в солнечных элементах третьего поколения $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ // Альтернативная энергетика и экология. 2016. № 15. С. 31–53.
- Ahmed S., Kathleen B. Reuter, Gunawan O., Guo L., Romankiw L.T., Deligianni H. A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. № 2. P. 253–259.
- Gunawan O., Gokmen T., Warren C.W., Cohen J.D., Todorov T.K. et al. Electronic Properties of the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Absorber Layer in Solar Cells as Revealed by Admittance Spectroscopy and Related Methods // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 25. P. 253–238.
- Shi L., Pei C., Xu Y., Li Q. Template-Directed Synthesis of Ordered Single-Crystalline Nanowires Arrays of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 27. P. 10328–10331.
- Станчик А.В., Гременок В.Ф., Баширов С.А., Тиванов М.С., Юшкенас Р.Л., Новиков Г.Ф., Герайтис Р., Саад А.М. Микроструктура и комбинационное рассеяние света тонких пленок $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, осажденных на гибкие металлические подложки // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. С. 229–234.
- Боднарь И.В., Викторов И.А., Волкова Л.В., Бунцевич Р.Л. Исследование системы $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // Докл. БГУИР. 2015. № 4. С. 10–15.
- Tsuyoshi M., Satoshi N., Takahiro W. First-Principles Calculations of Vacancy Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 21. P. 7513–7516.
- Wieser M.E. Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Technical Report) // 2006 IUPAC, Pure and Applied Chemistry 78, 2051–2066.
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки // Измерительная техника. 1978. Т. 2. С. 60–61.
- Васильев Я.В., Соболева М.С. Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 907–909.
- Matsushita H., Maeda T., Katsui A., Takizawa T. Thermal Analysis and Synthesis from the Melts of Cu-Based Quaternary Compounds Cu-III-IV-VI₄ and Cu₂-II-IV-VI₄ (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se) // J. Cryst. Growth. 2000. V. 208. P. 416–422.
- Применение математической статистики при анализе вещества / Под ред. Налимов В.В. М.: Наука, 1960. 354 с.