

УДК 548.736.5, 539.26, 538.913, 538.953

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$

© 2019 г. А. У. Шелег¹, В. Г. Гуртовой^{1, *}, В. А. Чумак¹

¹Государственное научно-производственное объединение
“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”,
220072 Минск, Беларусь

*E-mail: hurtavy@physics.by

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

После доработки 23.05.2018 г.

Принята к публикации 26.05.2018 г.

Методом однотемпературного синтеза из элементарных компонентов Cu, Zn, Ge, Si и Se синтезированы четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и твердые растворы на их основе. Рентгенографическим методом при комнатной температуре определены параметры элементарной ячейки полученных соединений и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$. Показано, что с ростом x параметры элементарной ячейки a , b и c уменьшаются. Обнаружено, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ образуются два ряда твердых растворов: один — на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, а другой — на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$.

Ключевые слова: два ряда твердых растворов на основе соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, рентгенографические исследования, кристаллографические характеристики, однотемпературный синтез.

DOI: 10.1134/S0207352819050184

ВВЕДЕНИЕ

Четверные соединения $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ относятся к большому семейству халькогенидных полупроводников типа $\text{Cu}_2B^{\text{II}}C^{\text{IV}}X_4$ (где $B = \text{Zn, Cd}$; $C = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{S, Se, Te}$), которые представляют не только научный, но и практический интерес. Ряд кристаллов этого семейства обладает нелинейными оптическими характеристиками и может представлять интерес для оптоэлектроники. Представители этого семейства являются перспективными материалами для солнечной энергетики — они могут быть использованы в качестве преобразователей солнечного излучения в электрический ток [1–9]. Кроме того, некоторые кристаллы этой группы — хорошие высокотемпературные термоэлектрические материалы [10, 11]. Четверные халькогенидные полупроводники семейства $\text{Cu}_2B^{\text{II}}C^{\text{IV}}X_4$ исследуются несколько десятилетий. Однако до сих пор продолжается изучение их физических свойств и уточняется природа их кристаллической структуры [12–18].

Известно, что некоторые соединения этого семейства, в частности $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, в зависимости от упорядочения катионов цинка и меди могут иметь структуру типа кестерита, станнита и вюрцита—станнита. Авторы [15], исследуя

фазовую стабильность соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и состояние электронной структуры типа кестерита, станнита и вюрцита—станнита, рассчитали наиболее стабильные с энергетической точки зрения структуры. Сделано заключение, что в этих соединениях фаза кестерита является более стабильной, чем станнита и вюрцита—станнита, вопреки экспериментальным результатам [17]. Одной из причин такого расхождения между теоретическими и экспериментальными данными может быть то, что атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей меди и цинка очень близки и это усложняет точное определение положений этих атомов в структуре.

В [17] проведены прецизионные рентгенографические исследования структурных характеристик соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ как на монокристаллах, так и на поликристаллах. Показано, что соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ имеет ромбическую структуру типа вюрцита—станнита (пр. гр. $Pmn2_1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8208(2) \text{ \AA}$, $b = 6.73380(10) \text{ \AA}$, $c = 6.45290(10) \text{ \AA}$.

Соединение $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ имеет тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 5.61043(8) \text{ \AA}$, $c = 11.0457(3) \text{ \AA}$ (пр. гр. $I42m$) [18]; $a = 5.6112(1) \text{ \AA}$, $c = 11.0473(3) \text{ \AA}$ [19].

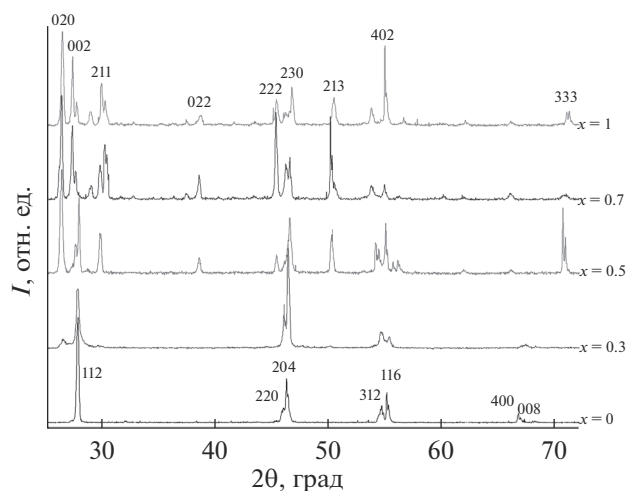


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ различного состава.

Поскольку кристаллы соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ обладают уникальными физическими свойствами как с научной, так и с практической точек зрения и различной структурой, большой интерес вызывают твердые растворы на их основе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$.

Твердые растворы привлекательны тем, что, варьируя их состав, можно получать материалы с непрерывно изменяющимися физическими свойствами, что дает возможность синтезировать материалы с заранее заданными практически важными характеристиками.

В связи с этим целью настоящей работы был синтез соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, а также твердых растворов на их основе и определение кристаллографических характеристик полученных материалов в зависимости от состава.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для синтеза четверных соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ использовался однократный метод, обеспечивающий чистоту получаемого вещества и отсутствие потерь компонентов. Исходными веществами служили элементарные компоненты: медь, цинк, германий и кремний чистоты 99.999% и селен марки ОСЧ. Исходные элементарные компоненты в соотношениях, соответствующих определенному формульному составу, в количестве 15 г загружали в двойные кварцевые ампулы. После вакуумирования внутренней ампулы ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. Двойные ампулы использовали для того, чтобы предохранить синтезируемый состав от окис-

ления на воздухе в случае, если внутренняя ампула при нагревании растрескается.

К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, второй конец которого присоединяли к механическому вибратору. Подготовленную таким образом ампулу размещали в вертикальной однозонной печи. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое в значительной мере ускоряет синтез соединения и препятствует взрыву ампулы. Температуру в печи повышали поэтапно с выдерживанием в течение ~2 ч, включая вибрацию. Для гомогенизации полученных слитков соединений и твердых растворов проводили их изотермический отжиг в вакууме при ~720°C в течение 800 ч.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллографические параметры соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ измеряли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием монокроматического CuK_α -излучения. В качестве монокроматора использовали монокристаллическую пластинку графита, которую устанавливали на пути следования отраженного пучка. Образцами служили порошки исследуемых соединений, запрессованные в пластмассовые кюветы. Дифракционные отражения регистрировали автоматически с шагом 0.03° по 2θ. Параметры элементарной ячейки определяли методом Ритвельда с использованием программного пакета Fullprof [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ различного состава с $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ при комнатной температуре. Из рисунка видно, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ образуются два ряда твердых растворов: $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Se}_4$ на основе $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ (ромбическая структура, пр. гр. $Pmn2_1$) и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{Se}_4$ на основе $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ (тетрагональная структура, пр. гр. $\bar{I}42m$) с границей между ними при $x \sim 0.4$. Из приведенных дифрактограмм видно, что при изменении состава (увеличении x) рефлексы ромбической и тетрагональной фаз смещаются в область больших углов, т.е. межплоскостные расстояния уменьшаются.

Из полученных дифрактограмм образцов различного состава, используя программный пакет Fullprof, были рассчитаны параметры элементарной ячейки исследуемой системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$.

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

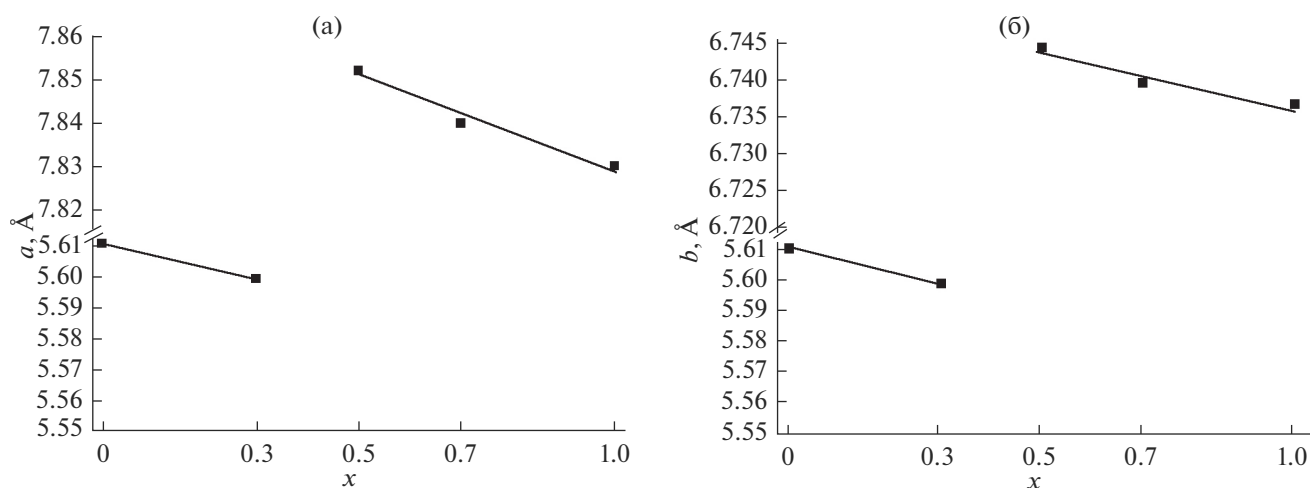
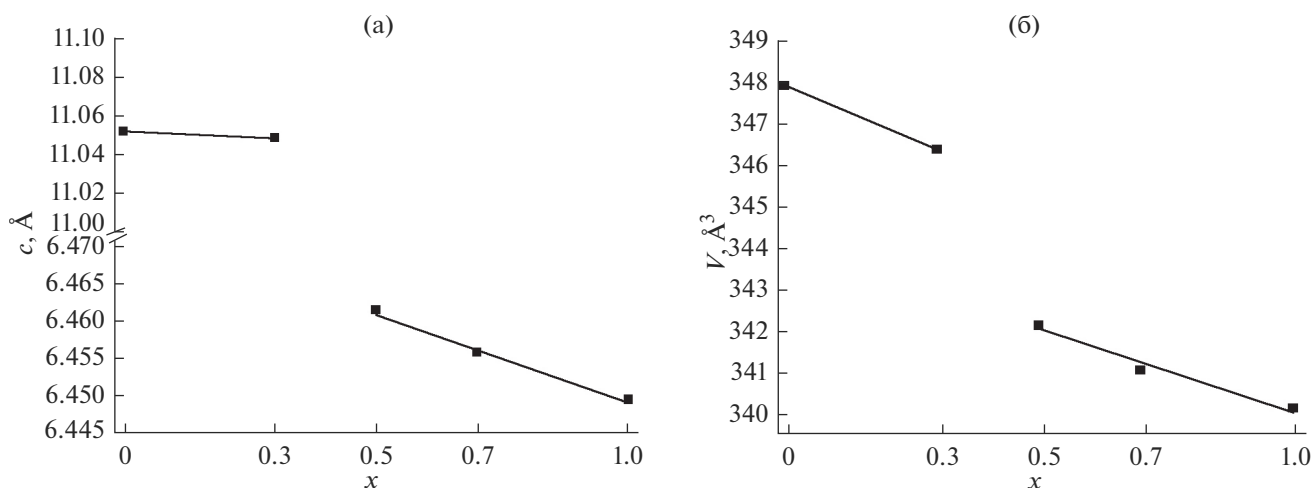
x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	5.611	5.611	11.051	347.94
0.3	5.600	5.600	11.047	346.41
0.5	7.852	6.745	6.461	342.19
0.7	7.840	6.740	6.456	341.11
1	7.830	6.737	6.449	340.21

Параметры элементарной ячейки и ее объем приведены в табл. 1.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и b системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$. Из рисунка видно,

что в этой системе наблюдаются два ряда твердых растворов с тетрагональной и ромбической структурами, а параметры их элементарных ячеек с ростом x уменьшаются.

На рис. 3 представлены зависимости параметра c и объема V элементарной ячейки системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ от концентрации x . Видно, что параметр c и объем V элементарной ячейки этой системы, так же как и параметры a и b , уменьшаются с ростом концентрации x . Замена атомов Ge атомами Si приводит к уменьшению кристаллографических параметров. Это обусловлено тем, что атомный радиус кремния несколько меньше, чем германия. Отметим, что исследованные кристаллографические параметры системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ при изменении состава уменьшаются линейно.

**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и b системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$.**Рис. 3.** Концентрационные зависимости параметра c и объема V элементарной ячейки твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$.

Полученные в настоящей работе значения параметров элементарной ячейки кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ($a = 7.830 \text{ \AA}$, $b = 6.737 \text{ \AA}$, $c = 6.449 \text{ \AA}$) и $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ($a = 5.611 \text{ \AA}$, $c = 11.051 \text{ \AA}$) при комнатной температуре хорошо согласуются с данными [17, 18].

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что параметры элементарной ячейки a , b , c и объем V кристаллов системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ с ростом концентрации x плавно уменьшаются. Монотонность и линейный характер изменения параметров согласно правилу Вегарда свидетельствуют о том, что в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ образуются два ряда твердых растворов с границей $x \sim 0.4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рентгенографическим методом установлено наличие в системе $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ двух рядов твердых растворов: на основе соединения $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ с ромбической структурой в области $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Se}_4$ и на основе $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ с тетрагональной структурой в области $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{Se}_4$.

Определены параметры элементарной ячейки кристаллов системы $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ в зависимости от концентрации x . Показано, что с ростом x параметры и объем элементарной ячейки кристаллов $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ плавно уменьшаются по обе стороны от границы раздела $x \sim 0.4$ между двумя рядами твердых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grossberg M., Krustok J., Raudoja J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 10. P. 102102.
2. Lydia R., Sreedhara Reddy P. // J. Nano-Electronic Physics. 2013. V. 5. № 3. P. 03017.
3. Luckert F., Hamilton D.I., Yakushev M.V. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 6. P. 062104.
4. León M., Levchenko S., Serna R. et al. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 141. № 1. P. 58.
5. Singh A., Singh S., Levchenko S. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 35. P. 9120.
6. Todorov T.K., Tang J., Bag S. et al. // Adv. Energy Mater. 2013. V. 3. № 1. P. 34.
7. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Мудрый А.В. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81. № 5. С. 704.
8. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Мудрый А.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 10. С. 1332.
9. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Чумак В.А. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 826.
10. Shi X.Y., Huang F.Q., Liu M.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 12. P. 122103.
11. Ibáñez M., Zamani R., LaLonde A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 9. P. 4060.
12. Mitzi D.B., Gunawan O., Todorov T.K. et al. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2011. V. 95. № 6. P. 1421.
13. Chen S., Walsh A., Luo Y. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 19. P. 195203.
14. Shu Q., Yang J.-H., Chen S. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 11. P. 115208.
15. Nakamura S., Maeda T., Wada T. // Jpn J. Appl. Phys. 2010. V. 49. № 12R. P. 121203.
16. Yao G.Q., Shen H.S., Honig E.D. et al. // Solid State Ionics. 1987. V. 24. № 3. P. 249.
17. Gurieva G., Levchenko S., Kravtsov Victor C. et al. // Z. Kristallogr. 2015. B. 230. № 8. S. 507.
18. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Y.E. et al. // J. Alloys Compd. 2001. V. 329. № 1–2. P. 202.
19. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Ocheretova V.A. et al. // Physica B. 2015. V. 461. P. 75.
20. Rodríguez-Carvajal J. // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. V. 26. P. 12.

Synthesis and X-Ray Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ Solid Solutions

A. U. Sheleg, V. G. Hurtavy, V. A. Chumak

The quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ and their solid solutions were synthesized from the elementary components Cu, Zn, Ge, Si and Se by the single-temperature synthesis method. The unit cell parameters of the synthesized compounds and the $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ solid solutions were determined at room temperature by XRD. It is shown that the unit cell parameters a , b , and c decrease with the x increases. It is found that two series of solid solutions are formed in the $\text{Cu}_2\text{ZnGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_4$ system: one based on the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ compound and the other based on $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$.

Keywords: solid solutions, quaternary compounds, X-ray diffraction, crystallographic characteristics, single-temperature synthesis.