

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ Cu_2SiSe_3 ТА ZnSe

Величко О., Козут Ю., Піскач Л.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна
Velychko.Olha@vnu.edu.ua

Утворення тетраарних сполук складу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (A^{I} – Cu, Ag; B^{II} – Zn, Cd, Hg; C^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te), які належать до нормальних тетраедричних фаз з концентрацією валентних електронів рівною 4 ел./атом і характеризуються тетраедричною координацією атомів і sp^3 -гібридними ковалентними зв'язками, проходить згідно Горюнової Н. А. [1] на перетинах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_3$ – $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$. Більшість з цих тетраарних сполук уже відомі в літературі [2, 3], для них встановлена кристалічна структура та деякі фізичні властивості.

Тетраарні алмазоподібні напівпровідники типу $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}_4$ привертають увагу в зв'язку з їх можливим використанням в оптоелектронній техніці та нелінійній оптиці, сонячній енергетиці [4-13].

В цій роботі ми приводимо результати дослідження фазових рівноваг на перерізі Cu_2SiSe_3 – ZnSe , в якій утворюється тетраарна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$.

Теоретичні розрахунки з перших принципів [5, 6, 10] фазової стабільності $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ передбачають кристалічну структуру тетрагонального кестериту ($I-4$). При цьому розраховано, що структури моноклінного вюрцито-кестериту (ПГ Pn) та ромбічного вюрцито-станіту (ПГ $Pmn2_1$) є енергетично лише на 1.1 та 3.3 меВ/атом вище, ніж кестериту, відповідно [5]. Поєднанням порошкової та монокристалічної рентгенівської дифракції [11] підтверджено, що $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ кристалізується у ромбічній ПГ $Pmn2_1$, що узгоджується з експериментальними даними [13, 14].

Для дослідження фазових рівноваг на перерізі Cu_2SiSe_3 – ZnSe сплави синтезувались із високочистих простих речовин (чистотою не менше 99.99 мас. %) у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1320 К (для сплавів 0–40 мол.% ZnSe) та 1420 К (для решти сплавів). Гомогенізуючий відпал проводився при 670 К протягом 500 год. Процес виготовлення завершувався загартуванням ампул із сплавами у холодній воді.

Усі сплави досліджувалися диференційним термічним та рентгенофазовим аналізами. ДТА проведений на дериватографі системи F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термopари. Швидкість нагрівання та охолодження становила 10 К·хв⁻¹. Cu, Ag, NaCl, Sb, Te and Cd були використані як стандарт. РФА усіх сплавів перерізу проведений на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання в інтервалі кутів $2\Theta = 10$ – 80° з кроком сканування 0.05° та експозицією 4 с. Розшифровка кристалічної структури сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ проводилось методом порошку. Експериментальний масив інтенсивностей дифракційних відбиттів одержано в інтервалі кутів $2\Theta=10$ – 100° . Крок сканування становив 0.05° , експозиція – 20 с. Обробка масиву дифрактограми проводилася методом Рітвельда за допомогою пакету програм CSD [15].

Перетин Cu_2SiSe_3 – ZnSe є неквазібінарним через інконгруентний характер утворення тернарної сполуки Cu_2SiSe_3 [16]. Проміжна тетраарна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ плавиться також інконгруентно при 1215 К за перитектичною реакцією $\text{L} + \gamma \Leftrightarrow \beta$ -

$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ і має вузьку область гомогенності. При 1207 К на термограмах є ще один ефект в інтервалі 40-90 мол.% ZnSe, який інтерпретований, як монотектичний процес $L_1 \Leftrightarrow L_2 + \gamma$. На основі вихідних компонентів перерізу утворюються тверді розчини. Протяжність γ -твердого розчину на основі ZnSe не перевищує 5 мол. % при температурі перитектичної реакції. Розчинність на основі Cu_2SiSe_3 дещо більша, причому на основі ВТ-модифікації (α' - Cu_2SiSe_3) сольвус має ретроградний характер. Переходу ВТ-модифікації у НТ-модифікацію відповідає перитектоїдний процес $\alpha + \beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiSe}_4 \Leftrightarrow \alpha'$ із температурою нонваріантної горизонталі 945 К. Ефекти при 837 К інтерпретовані як поліморфне перетворення тетрарної сполуки ($\beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiSe}_4 \Leftrightarrow \beta'\text{-Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$). Ліквідус перетину складається з чотирьох ділянок первинної кристалізації: ділянки Cu_8GeSe_6 (0-3 мол.% ZnSe), $\beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ (3-5 мол.% ZnSe) і двох ділянок первинної кристалізації γ -твердих розчинів, розділених монотектичним процесом. Ефекти, що відповідають ліквідусу системи, на кривих нагрівання є незначними і дуже розмитими, через що лінія ліквідуса, яка відповідає первинній кристалізації цинк селеніду, побудована за кривими охолодження. Підтвердженням інконгруентного характеру плавлення тетрарної сполуки може бути також наявність ефектів при 1215 К в усіх виготовлених сплавах інтервалу 25-90 мол.% ZnSe. Ще дві групи ефектів при однакових температурах відповідають чотирифазному перитектичному процесу $L + \text{Cu}_8\text{SiSe}_6 \Leftrightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiSe}_4 + \alpha\text{-Cu}_2\text{SiSe}_3$ і лінії початку вторинної кристалізації $L + \text{Cu}_8\text{SiSe}_6 + \beta\text{-Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$.

Дифрактограма НТ $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ добре проіндексувалась в ромбічній структурі (ПГ $Pmn2_1$, № 31) з параметрами елементарної комірки $a=0,78207(3)$, $b=0,7308(2)$, $c=0,64498(2)$ нм, які добре узгоджуються з літературними даними [11, 13, 14]. Експериментальна та розрахована при цих параметрах атомів дифрактограма сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, а також різницева між ними, наведені на рис. 1.

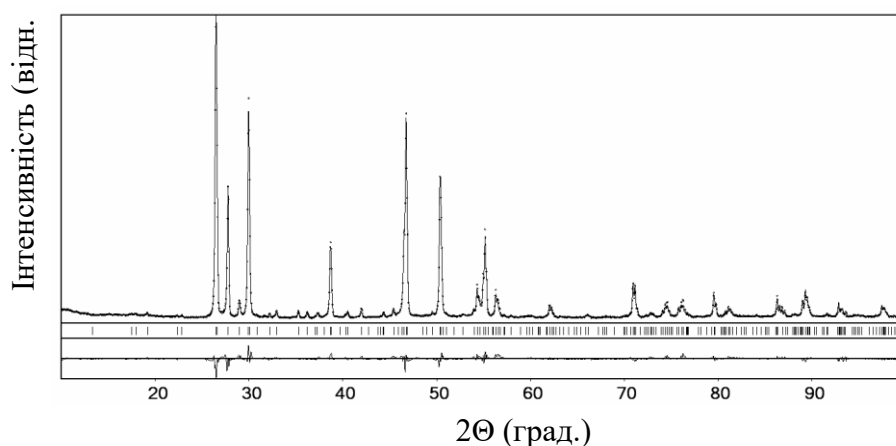


Рис. 1.
Експериментальна,
теоретична та
різницева
дифрактограми для
сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$

Нами було проведено також уточнення кристалічної структури в припущенні моноклінної сингонії. За вихідну модель використали структурні параметри сполуки $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ [17]. Параметри ґратки для $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ наступні: ПГ Pn , № 7; $a = 0,64506(3)$, $b = 0,67319(3)$, $c = 0,78214(3)$, $\beta = 89,97(2)$. Кут моноклінності близький до 90 °. При пониженні симетрії проходить розділення 4-кратних позицій на 2-кратні в порівнянні з результатами [11] для ПГ $Pmn2_1$. Це стосується атомів Cu1 та Se1. Суттєвих змін до

координаційного оточення атомів, в тому числі і тих, що знаходяться в розділених позиціях немає (рис. 2). Отже, підстав для пониження симетрії кристалу сполуки немає.

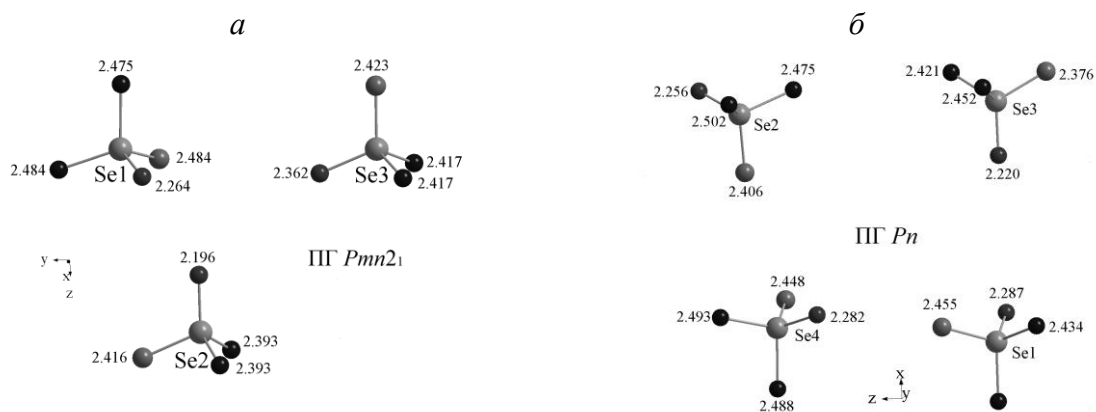


Рис. 2. Координаційне оточення іонів Se^{2-} іонами Cu^+ (сині), Si^{4+} (зелені), Zn^{2+} (червоні) в ПГ $Pmm2_1$ (а) та ПГ Pn (б)

Література

1. Горюнова Н.А., Сложные алмазоподобные полупроводники // Москва: Советское радио. – 1968. 268 с.
2. Parthe E., Yvon K., Deitch R.H., The crystal structure of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and other quaternary normal tetrahedral structure compounds // *Acta Crystallogr.* – 1969. – Vol. 25. – P. 1164-1174.
3. Schafer W., Nitsche R., Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ (Se_4) // *Mater. Res. Bull.* – 1974. – Vol. 9. – P. 645-654.
4. Schleich D. M., Wold A., Optical and electrical properties of quaternary chalcogenides // *Mater. Res. Bull.* – Vol. 12. – P. 111-114.
5. Chen S., Walsh A., Luo Y., Yang J.H., Gong X.G., Wei S.H., Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors // *Phys. Rev.* – 2010. – Vol. 82. – P. 285.
6. Nakamura, S; Maeda, T; Wada, T., Phase Stability and Electronic Structure of In-Free Photovoltaic Materials: $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 49. – P.121-203.
7. Adachi S., Earth-abundant Materials for Solar Cells $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ // John Wiley & Sons, Ltd. Oxford. – 2015. P. 528.
8. Shin D., Saparov B., Mitzi D.B., Defect engineering in multinary earthabundant chalcogenide photovoltaic materials // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – Vol.7, No. 11. – P. 150.
9. Weston L., Stampfl C. Machine learning the band gap properties of kesterite $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds for photovoltaics applications // *Phys. Rev. Materials.* – 2018. – Vol. 2(8). – P. 085407.
10. Liu H.-R., Chen S., Zhai Y.-T., Xiang H. J., Gong X. G., Wei S.-H. First-principles study on the effective masses of zinc-blend-derived $\text{Cu}_2\text{Zn-IV-VI}_4$ (IV = Sn, Ge, Si and VI = S, Se) // *J. Appl. Phys.* – 2012. Vol. 112, P. 093717.

11. Litvinchuk A.P., Dzhagan V.M., Yukhymchuk V.O., Valakh M.Ya., Parasyuk O.V., Piskach L.V., Wang X., Jacobson A.J., Zahn D.R.T., Crystal structure and vibrational properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ quaternary semiconductor // *Phys. Status Solidi*. – 2016. – Vol. 253. – P. 1808-1815.
12. Guc S., Levchenko V., Zalamai E., Arushanov., Raman scattering in right angle configuration on $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ single crystals // *Opt. Mater.* – 2017. – Vol. 73. – P. 119-123.
13. Schleich D. M., Wold A. Optical and electrical properties of quaternary chalcogenides // *Mater. Res. Bull.* (1977). 12(2). 111-114.
14. Gurieva G., Levchenko S., Kravtsov V. Ch., Nateprov A., Irran E., Huang Y., Arushanov E., Schorr S., X-ray diffraction investigation on $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ single and polycrystalline crystals // *Cryst. Mater.* – 2015. – Vol. 230. – P. 507-511.
15. Akselrud L. G., Zavalii P. Yu., Grin Yu. M., WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803-805.
16. Олексеюк И.Д., Пискач Л.В., Парасюк О.В. Фазовые равновесия в системах $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3(\text{Te}_3)\text{--CdSe}(\text{Te})$ // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т.43, № 3. – С. 527–530.
17. Brunetta C. D., Karuppanan B., Rosmus K. A., Aitken J. A., The crystal and electronic band structure of the diamond-like semiconductor $\text{Ag}_2\text{ZnSiS}_4$ // *J. Alloys Compds.* – 2012. – Vol. 516. – P. 65-72.