

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3

¹Багхери С.М., ²Имамалиева С.З., ²Бабанлы М.Б.

¹Бакинский государственный университет, Баку;

²Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку,
e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Методами ДТА и РФА изучены фазовые равновесия в системе Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 . Построены фазовая диаграмма и графики концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки твердых растворов. Показано, что система является квазибинарной и относится к перитектическому типу. Растворимость на основе Cu_2SnS_3 (α -фаза) достигает 55 мол%, а на основе Cu_2SnSe_3 (β -фаза) - 32 мол%. α -фаза имеет моноклинную, а β -фаза - кубическую структуру.

Ключевые слова: сульфиды и селениды меди-олова, Cu_2SnS_3 , Cu_2SnSe_3 , фазовая диаграмма, твердые растворы

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 SYSTEM

¹Bagheri S.M., ²Imamaliyeva S.Z., ²Babanly M.B.

¹Baku State University, Baku;

²Institute of Catalyzes and Inorganic Chemistry of ANAS, Baku, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

The phase equilibria in the system Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 has been investigated using DTA and XRD methods. The phase diagram and plots of the concentration dependences of lattice parameters of solid solutions are constructed. It is shown that the system is quasi-binary and belongs to the peritectic type. Solubility based on Cu_2SnS_3 (α -phase) up to 55 mol%, however based on Cu_2SnSe_3 (β -phase) up to 32 mol% Cu_2SnSe_3 . The α -phase has a monoclinic and β -phase crystallizes in cubic structure.

Keywords: copper-tin sulfides and selenides, Cu_2SnS_3 , Cu_2SnSe_3 , phase diagram, solid solutions

Соединения Cu_2SnS_3 и Cu_2SnSe_3 , относящиеся к классу тройных алмазоподобных полупроводников, привлекают внимание как перспективные материалы для применения в оптоакустике, нелинейных оптических приборах и фотоэлектрических элементах [1, 3-6].

Одним из путей поиска и разработки методов направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов является изучение фазовых равновесий в соответствующих системах. При этом наибольший интерес представляют системы, включающие соединения – структурные или формульные аналоги, так как в них можно ожидать образование широких областей твердых растворов замещения.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 .

Исходные соединения Cu_2SnS_3 и Cu_2SnSe_3 плавятся конгруэнтно при 1127К и 973К [1,4,10]. Согласно [8] соединение Cu_2SnS_3 кристаллизуется в моноклинной структуре (Пр.гр.Сс: $a=0,6653$; $b=1,1537$; $c=0,6665$ нм; $\beta=109,39^\circ$; $z=4$). По данным [9] Cu_2SnSe_3 имеет кубическую решетку, период которой меняется ($a=0,5688-0,5696$ нм) в пределах области гомогенности. Согласно же [7] это соединение имеет моноклинную структуру (Пр.гр. Сс) с параметрами:

$$a = 0,65936; \quad b = 1,21593; \quad c = 0,66084 \text{ нм}; \\ \beta = 108,56^\circ.$$

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований вначале сплавлением элементарных компонентов с чистотой не менее 99,999% в стехиометрических соотношениях в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах были синтезированы соединения Cu_2SnS_3 и Cu_2SnSe_3 . Синтез Cu_2SnSe_3 проводили в однозонном режиме при 1000К, а Cu_2SnS_3 - двухзонным методом в наклонной печи. Нижнюю «горячую» зону нагревали до 1200К, что несколько выше точки плавления синтезируемого соединения, а верхнюю «холодную» – до 650К (температура кипения серы равна 718К [2]).

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления Cu_2SnS_3 и Cu_2SnSe_3 , определенные методом ДТА, были равны $1125 \pm 3\text{К}$ и $973 \pm 3\text{К}$ соответственно, что в пределах погрешности совпадает с литературными данными.

Порошковая рентгенограмма синтезированного соединения Cu_2SnS_3 была идентична данным работы [8], а его селенидный аналог имел дифракционную картину, характерную для кубической сингонии. Расшифровкой рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные:

$$\text{Cu}_2\text{SnS}_3: \quad a=0,66581; \quad b=1,1531; \quad c=0,66672 \text{ нм}, \\ \beta=109,39^\circ,$$

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3: \quad a = 0,56962 \text{ нм}$, которые согласуются с результатами [8, 9].

Сплавы исследуемой системы готовили сплавлением исходных соединений в различных соотно-

шения в вакуумированных кварцевых ампулах. Для исследования методами ДТА и РФА были приготовлены две серии сплавов. По данным термограмм нагревания некоторых литых неомогенизированных сплавов определили температуры солидуса, несколько (~30-50°) ниже которых их выдерживали в течение ~100ч. Затем сплавы отжигали при 800К в течение ~600ч. с последующим охлаждением в режиме выключенной печи.

ДТА проводили на приборе Термоскан-2 (хромель-алюмелевые термопары), а РФА с помощью порошкового дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker (CuK_α-излучение).

Результаты исследования и их обсуждение

По данным ДТА (таблица) построили Т-х диаграмму системы Cu₂SnS₃-Cu₂SnSe₃ (рис. 1). Как видно, она квазибинарна и относится к перитектическому типу. Перитектическое равновесие Ж+α↔β (α- и β- твердые растворы на основе Cu₂SnS₃ и Cu₂SnSe₃, соответственно) устанавливается при 1020 К. Точка перитектики (р) имеет состав 82 мол% Cu₂SnSe₃.

Результаты ДТА, типы и параметры кристаллической решетки фаз в системе Cu₂SnS₃-Cu₂SnSe₃

Состав, мол% Cu ₂ SnSe ₃	Термические эффекты, К	Сингония, Пр.гр и параметры решетки, нм
0 (Cu ₂ SnS ₃)	1125	моноклинная, Сс: a=0,66581; b=1,1531; c=0,66672; β=109,39°
10	1100-1115	моноклинная, Сс: a=0,67111; b=1,1621; c=0,67204; β=109,31°
20	1077-1100	моноклинная, Сс: a=0,67642; b=1,1712; c=0,67735; β=109,24°
30	1063-1092	моноклинная, Сс: a=0,68171; b=1,1803; c=0,68266; β=109,15°
40	1037-1085	моноклинная, Сс: a=0,68697; b=1,1897; c=0,68794; β=109,07°
50	1030-1075	моноклинная, Сс: a=0,69473; b=1,1989; c=0,69324; β=108,98°
60	1020-1060	двухфазный сплав α+β: α-моноклинная (a=0,69243; b=1,2037; c=0,69584; β=108,94°); β-кубическая (a = 0,56303).
70	1015-1043	кубическая, a = 0,56311
80	1000-1025	кубическая, a = 0,56535
90	986-1004	кубическая, a = 0,56744
100	973	кубическая, a = 0,56962

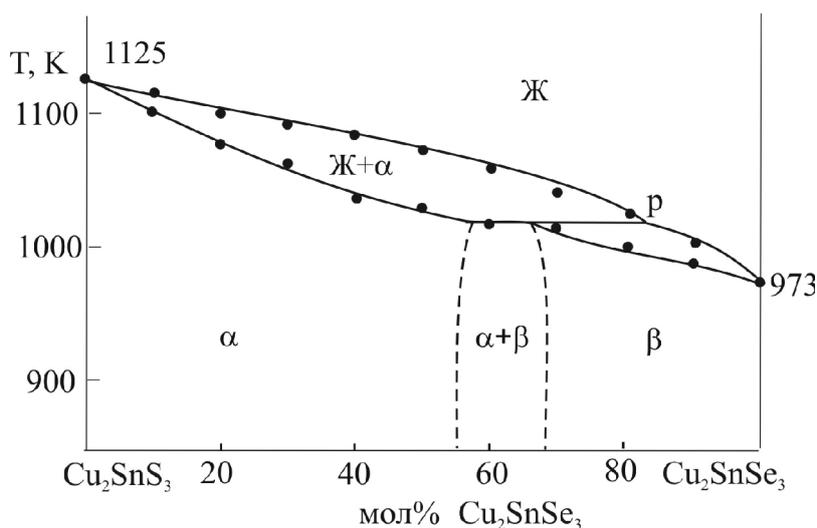


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Cu₂SnS₃-Cu₂SnSe₃

РФА подтвердил образование широких областей твердых растворов замещения в системе Cu_2GeS_3 - Cu_2SnSe_3 (рис. 2). Установлено, что дифракционные картины сплавов, содержащих ≤ 50 мол% Cu_2SnSe_3 , качественно идентичны с дифрактограммой Cu_2GeS_3 , т.е. они являются твердыми растворами на основе этого со-

единения (α -фаза). Сплавы же с составами ≥ 70 мол% Cu_2SnSe_3 имели дифрактограммы аналогичные с чистым Cu_2SnSe_3 (β -фаза). Порошковая рентгенограмма сплава состава 60 мол% Cu_2SnSe_3 состоит из совокупности линий отражения α - и β -фаз, что находится в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1).

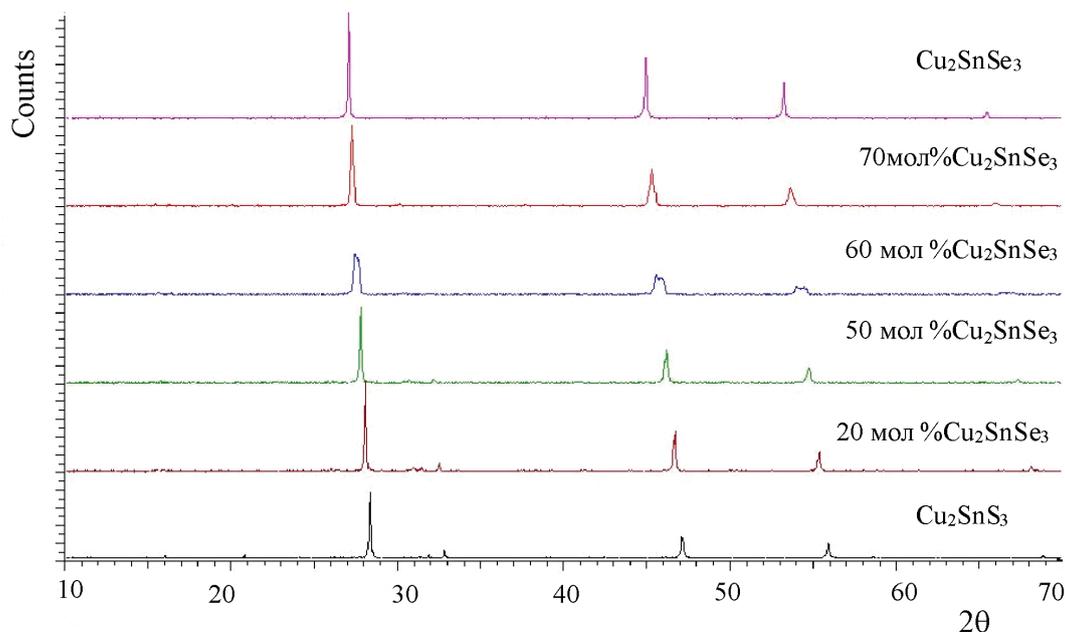


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3

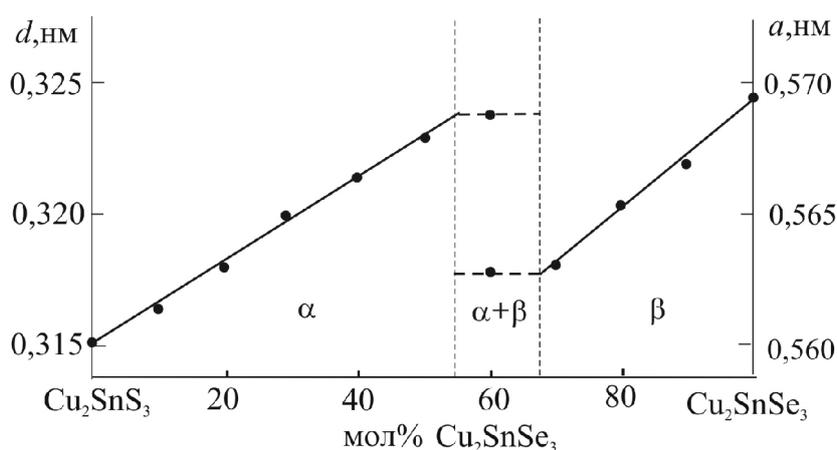


Рис. 3. Зависимость межплоскостного расстояния рефлекса с максимальной интенсивностью α -фазы и периода кубической решетки β -фазы от состава

Рентгенограммы α - и β -фаз индифицированы, соответственно, в моноклинной (Пр. гр. Сс) и кубической сингонии. Полученные значения параметров решетки приведены в таблице. В пределах их областей гомогенности α - и β -фаз концентрационные зависимости параметров их кристаллических решеток практически линейны (рис.3). Пределные составы твердых растворов, определенные из концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки, составляют примерно 55 (α) и 68 мол% Cu_2SnSe_3 (β).

Построенная фазовая диаграмма может быть использована для выбора составов раствор-расплавов при выращивании монокристаллов α - и β -фаз заданного состава методом направленной кристаллизации.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: изд. БГУ, 1993, 342 с.
2. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. 256 с.
3. Avellaneda D, Nair M.T.S. and Nair P.K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // *J. Thermochem.Soc.*, 2010, v.158 (6), D346-D352.
4. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tamm Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S // *J. Phys. Chem.Solids*, 2003, v.64, pp.1859-1862
5. Gurieva G., Levchenko S., Schorr S., León M., et.al. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry // *Thin Solid Films*, 2013, v.535, pp.384-386.
6. Kim K.M., Tampo H., Shibata H., Niki S. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications // *Thin Solid Films*, 2013, v.536, pp.111-114.
7. Marcano G., Chalbaud L.M., Rincón C., Sánchez Pérez G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 // *Materials Letters*, 2002, v.53, pp. 151-154.
8. Onoda M., Chen X.A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 // *Materials Research Bulletin*, 2000, v.35, pp.1563–1570.
9. Sharma B.B., Ayyar R., Shing H. Stability of the Tetrahedral Phase in the $\text{Al}_2\text{BIVCVI}_3$ Group of Compounds // *Phys. Status Solidi A*, 1977, v.40, pp.691-696.
10. Tomashik V.N., Lebrun N., Perrot P. Copper-Selenium-Tin. In *Non-Ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*, Landolt-Bornstein New Series IV/11C1.