

СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Лоско Е.В., Мизеркин Н.П.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь*

Хорошко В.В. – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой ПИКС

Аннотация. Поликристаллы $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ синтезированы однотемпературным методом в вертикальной печи. Полученные результаты рентгенофазового анализа показали, что соединение имеет тетрагональную структуру (станнит) с параметрами элементарной ячейки $a = 5,397 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 10,790 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Ключевые слова. Однотемпературный метод, поликристаллы, кристаллическая структура, рентгенофазовый анализ.

Введение. Четверные полупроводниковые материалы на основе сложных сульфидных соединений привлекают внимание благодаря своим перспективным свойствам термоэлектрическим [1]; фотокаталитическим [2], оптическим [1,2]. В частности, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ представляет особый интерес как потенциальный материал для фотовольтаики и термоэлектрических устройств благодаря его оптимальной ширине запрещенной зоны (1,2-1,8 эВ), высокой химической стабильности и экологической безопасности.

Интерес к $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ обусловлен его возможностью замены редкоземельных и токсичных элементов, что делает его перспективным кандидатом для применения в тонкопленочных солнечных элементах и термоэлектрических преобразователях. Кроме того, варьирование состава и условий синтеза позволяет целенаправленно изменять свойства материала, адаптируя его к различным технологическим приложениям. Данное соединение имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $I4_2m$).

В данной работе рассмотрен процесс синтеза поликристаллов $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ однотемпературным методом, а также проведен рентгенофазовый анализ полученного материала с целью определения его кристаллической структуры и параметров элементарной ячейки.

Основная часть. Объемные кристаллы $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ синтезировали однотемпературным методом в вертикальной печи. Данный метод обеспечивает чистоту получаемого соединения и отсутствие потерь исходных компонентов. Исходными материалами являлись медь, кобальт, олово и сера с чистотой 99,998%. Компоненты, взятые с элементарным соотношением 2:1:1:4, загружали в кварцевую ампулу, которую перед этим подвергали химико-термической обработке. Такая ампула идеально подходит для экспериментов, так как у кварца высокая температура плавления и он не реагирует с загружаемыми компонентами.

После того как компоненты загрузили, ампулу вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} Па. После этого ее помещали в другую кварцевую ампулу, большего диаметра, которую также вакуумировали до остаточного давления. Это необходимо для того, чтобы при нарушении целостности внутренней ампулы, получаемое вещество не окислялось. К наружной ампуле присоединялся кварцевый штوك, который в свою очередь присоединялся к устройству для вибрационного перемешивания.

В начале температуру в печи повышали до 848 К за 3 часа. При данной температуре проводилась изотермическая выдержка в течение 10 часов. Затем температура повышалась до 1023 К в течение 15 часов, после температура еще повышалась до 1123 К за 10 часов. Затем в течение 12 часов, температура повышалась до 1223 К и за этим следовала выдержка в течение 6 часов. После этого следовало плавное охлаждение до 773 К в течение 14 часов.

Окончательное охлаждение до комнатной температуры происходило самопроизвольно при выключенной печи [3].

На рисунке 1 показана термограмма синтеза соединения.

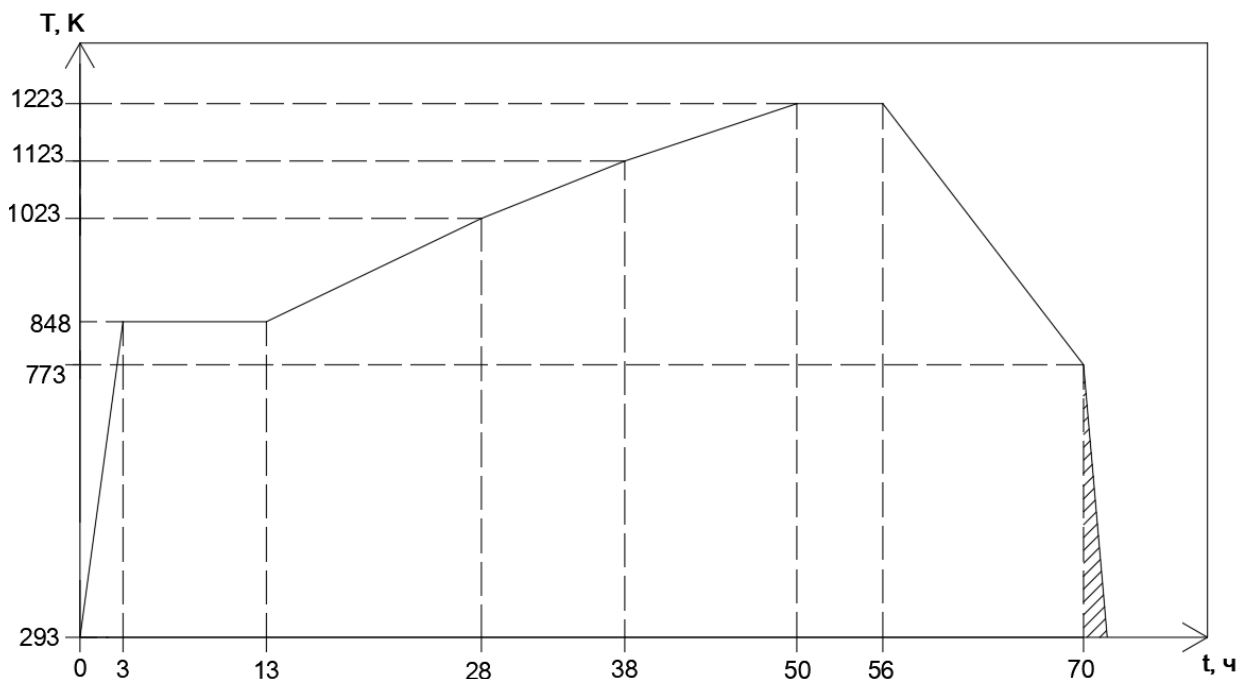


Рисунок 1 – Термограмма синтеза $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

Структура и параметры элементарной ячейки кристаллов были измерены рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α – излучении с графитовым монохроматором.

Дифрактограмма, углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), индексы Миллера (h, k, l) и относительные интенсивности рефлексов (I/I_0) для $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ представлены на рисунке 2 и таблице 1.

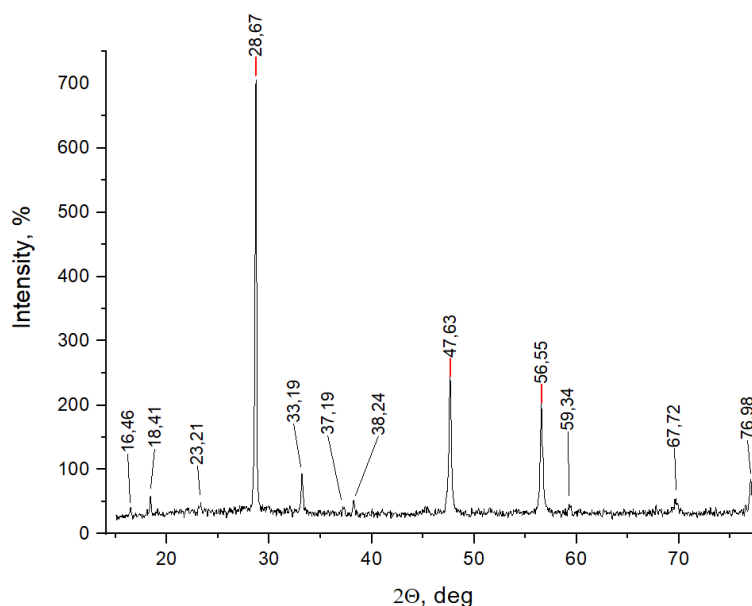


Рисунок 2 – Дифрактограмма кристаллов $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

Таблица 1 – Результаты рентгеновского анализа кристаллов $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

2θ , град	d , Å	h, k, l	I/I_0 , %
16,46	5,38440	002	1,77
18,41	4,82000	101	3,8
23,21	3,83200	110	1,1
28,67	3,23769	112	100
33,19	3,11200	200	8,0
37,19	2,69870	202	1,3
38,24	2,41710	211	3,0
47,63	2,35370	204	32,0
56,55	1,99880	312	24,5
59,34	1,90830	224	1,3
69,72	1,77382	008	2,0
76,98	1,62780	316	6,7

На дифрактограмме (рисунок 2) видно, что ярко выраженные пики расположены на значениях $2\theta = 28,67^\circ$; $47,63^\circ$; $56,55^\circ$.

По полученным значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния d , которые были рассчитаны при помощи уравнения Брэгга-Вульфа [5]

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние,

θ – угол падения рентгеновских лучей,

λ – длина волны рентгеновского излучения,

n – порядок максимума.

При известном межплоскостном расстоянии можно рассчитать параметры элементарной ячейки с использованием формулы (2) для тетрагональной системы:

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние,

h, k, l – индексы Миллера,

a, c – параметры элементарной ячейки.

Полученные значения параметров элементарной ячейки: $a = 5,397 \pm 0,005$ Å, $c = 10,790 \pm 0,005$ Å хорошо согласуются со стандартной картой $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (JCPDS card №: 00-026-0513) [2].

Параметры соединения отлично совпадают с результатами других авторов. В таблице 2 приведенное сравнение параметров элементарной ячейки других авторов.

Таблица 2 – Сравнение параметров элементарной ячейки $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

a , Å	c , Å
$5,397 \pm 0,005$ (экспериментальные данные)	$10,790 \pm 0,005$ (экспериментальные данные)
5,39 [1]	10,81 [1]
5,39 [2]	10,79 [2]
5,40 [3]	10,81 [3]
5,39 [4]	10,80 [4]

Заключение. В ходе исследования был проведен синтез однотемпературным методом поликристалла $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$. Рентгенофазовый анализ подтвердил соответствие полученных образцов тетрагональной структуре (станнит) с пространственной группой $I-42m$. Полученные параметры элементарной ячейки ($a = 5,397 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 10,790 \pm 0,005 \text{ \AA}$) хорошо согласуются с литературными данными и стандартной картой JCPDS. Анализ дифрактограммы показал, что материал получился высокой чистоты без формирования значительного количества вторичных фаз, что говорит о высокой степени однородности полученного соединения. В дальнейшем будут проводиться измерения физико-химических и физических свойства данного соединения.

Список литературы

1. Synthesis and characterization of chemically sprayed $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ thin films / M. A. AHMED, N. A. BAKR, A. A. KAMIL // *Chalcogenide Letters*, 2019 – P. 231-239
2. Synthesis, Growth and Characterization of $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ Thin Films via Thermal Evaporation Method / H. Hammami, M. Marzougui, H. Oueslati, M. Ben Rabeh and M. Kanzaria, // *Optic*
3. LATTICE PARAMETER VALUES AND PHASE TRANSITIONS FOR THE $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II=Mn, Fe, Co; IV=Si, Ge, Sn) MAGNETIC SEMICONDUCTOR COMPOUNDS / Miguel Quintero [et al.] // *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2013 – P. 28-38.
4. Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$ / L.D. Gulay, O.P. Nazarchuk, I.D. Oleksyuk // *Journal of Alloys and Compounds*, 2004 – P. 306-311.
5. Marek S. Wartak, Ching-Yao Fong. *Field guide to solid state physics* / Marek S. Wartak, Ching-Yao Fong; Bellingham, Washington: SPIE, 2019. – P.105

UDC 548.736.5

SYNTHESIS OF $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ POLYCRYSTALS AND THEIR STRUCTURAL PROPERTIES

E.V. Losko, N.P. Mizerkin

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Khoroshko V.V., Cand. of Sci., Associate Professor, Chair the department of ICSD

Annotation. $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ polycrystals were synthesized by a one-temperature method in a vertical furnace. The obtained results of X-ray phase analysis showed that the compound has a tetragonal structure (stannite) with unit cell parameters $a = 5,397 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 10,790 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Keywords. Single-temperature method, polycrystals, crystalline structure, X-Ray Diffraction.