Заміщення в кристалічній структурі та властивості Cu-вмісних складних селенідів

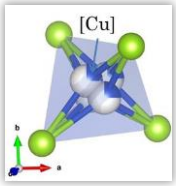
***Баглик О.*[1], *Смітюх О.В.*[1], *Марчук О.В.*[1], *Чернюшок О.І.*[2]**

[1]*Волинський національний університет імені Лесі Українки*
[2]*Thermoelectric Research Laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Krakow, Mickiewicza Avenue 30, Krakow, 30-059, Poland*
Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua

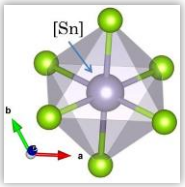
Токсичність таких речовин, як кадмій і телур, а також зростання вартості індію, є однією з причин пошуку нових екологічно безпечних матеріалів. Зокрема, сульфіди та селеніди можуть стати альтернативами відомим термоелектричним матеріалам PbTe та Bi_2Te_3. Наразі вчені активно досліджують такі складні халькогеніди, як Cu_2ZnSnS_4 [1-3], Cu_2CoSnS_4 [4], Cu_2FeSnS_4 та Cu_2NiSnS_4 і ін.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики халькогенідів

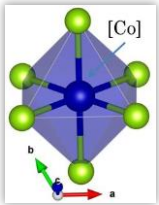
Сполука	Пр.гр.	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	Література
Cu_2Se	*Fm*-3*m*	5.8482			[5]
$SnSe_2$	*P*-3*m*1	3.811		6.136/γ=120°	[6]
CoSe	$P6_3mmc$	3.62		5.286/ γ=120°	[7]
MnSe	*Fm*-3*m*	5.488			[8]
$Cu_2CoSnSe_4$	*I*-42*m*	5.6676		11.3146	[9]
$Cu_2FeSnSe_4$	*I*-42*m*	5.7086		11.2786	[10]
$Cu_2MnSnSe_4$	*I*-42*m*	5.7362		11.4007	[11]
$Cu_2Co_{0.5}Mn_{0.5}SnSe_4$	*I*-42*m*	5.70587		11.4320	ця робота
$Cu_2Co_{0.5}Fe_{0.5}SnSe_4$	*I*-42*m*	5.68796		11.3162	ця робота



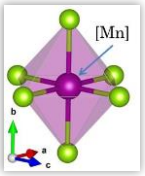
[$CuSe_3$]
$\delta_{сер.}$[Cu-Se] = 2.4189 Å
V = 0.9584 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 3



[$SnSe_6$]
$\delta_{сер.}$[Sn-Se] = 2.6787 Å
V = 25.6231 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 6



[$CoSe_6$]
$\delta_{сер.}$[Co-Se] = 2.4728 Å
V = 19.9965 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 6



[$MnSe_6$]
$\delta_{сер.}$[Mn-Se] = 2.744 Å
V = 27.5481 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 6

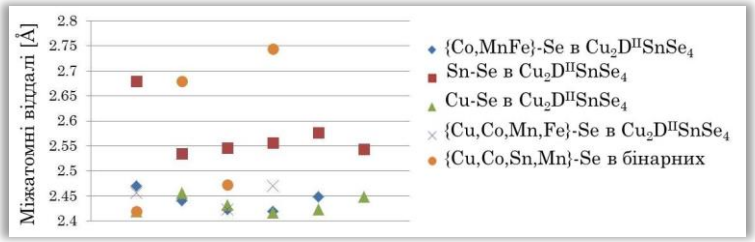
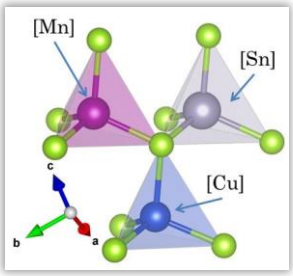
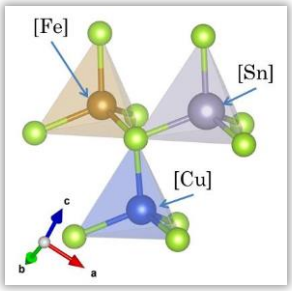


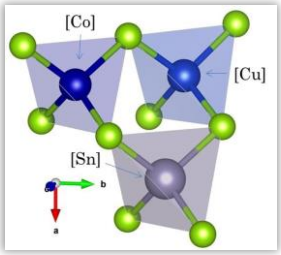
Рис 1. Розподіл міжатомних віддалей у бінарних і складних фазах



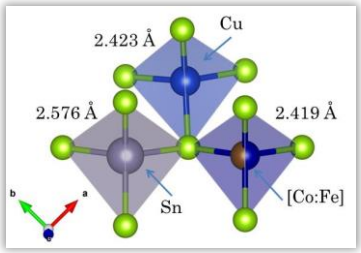
[CuSe$_4$]	**[SnSe$_4$]**	**[MnSe$_4$]**
$\delta_{сер.}$[Cu-Se] = 2.4556 Å	$\delta_{сер.}$[Sn-Se] = 2.5348 Å	$\delta_{сер.}$[Mn-Se] = 2.4705 Å
V = 7.5930 Å^3	V = 8.3585 Å^3	V = 7.7282Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4



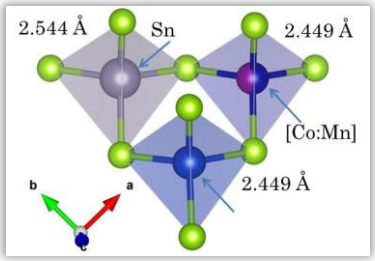
[CuSe$_4$]	**[SnSe$_4$]**	**[FeSe$_4$]**
$\delta_{сер.}$[Cu-Se] = 2.4322 Å	$\delta_{сер.}$[Sn-Se] = 2.5466 Å	$\delta_{сер.}$[Fe-Se] = 2.4407 Å
V = 7.3709 Å^3	V = 8.4749 Å^3	V = 7.4444 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4



[CuSe$_4$]	**[SnSe$_4$]**	**[CoSe$_4$]**
$\delta_{сер.}$[Cu-Se] = 2.4169 Å	$\delta_{сер.}$[Sn-Se] = 2.55599 Å	$\delta_{сер.}$[Co-Se] = 2.4233 Å
V = 7.2334 Å^3	V = 8.6092 Å^3	V = 7.2654 Å^3
CN$_{ефективне}$ = 4	CN$_{ефективне}$ = 4	CN$_{ефективне}$ = 4



[CuSe$_4$]	**[SnSe$_4$]**	**[{Co:Fe}Se$_4$]**
$\delta_{сер.}$[Cu-Se] = 2.4232 Å	$\delta_{сер.}$[Sn-Se] = 2.5763 Å	$\delta_{сер.}$[{Co:Fe}-Se] = 2.4190 Å
V = 7.2880 Å^3	V = 8.7755 Å^3	V = 7.2246 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4



[CuSe$_4$]	**[SnSe$_4$]**	**[{Co:Mn}Se$_4$]**
$\delta_{сер.}$[Cu-Se] = 2.449Å	$\delta_{сер.}$[Sn-Se] = 2.5437 Å	$\delta_{сер.}$[{Co:Fe}-Se] = 2.449 Å
V = 7.5343 Å^3	V = 8.4464 Å^3	V = 7.5216 Å^3
КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4	КЧ$_{ефективне}$ = 4

Метою цієї роботи є аналіз впливу заміщення в кристалічній структурі купрумовмісних селенідів на їх фізико-хімічні характеристики. Це дослідження дозволяє оцінити, як зміни в структурі впливають на стабільність матеріалу, електричну і теплову провідність, а також термодинамічні характеристики, що є важливими для розвитку напівпровідникових технологій і застосувань у каталізі.

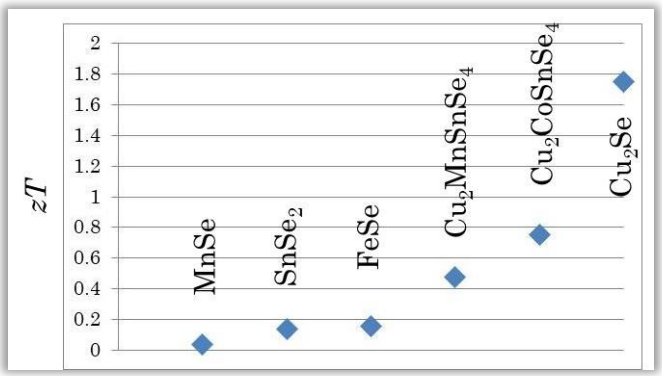


Рис 2. Параметр *zT* для бінарних та тетрарних фаз (літературні дані)

Контроль катіонного заміщення є важливою стратегією для покращення технологічних властивостей матеріалів, що використовуються в спеціалізованих індустріальних галузях. Це дозволяє значно вдосконалити їх ефективність і забезпечити стабільність в умовах високих навантажень або специфічних експлуатаційних умов. Згідно з отриманими результатами, досліджувані нові фази $Cu_2Co_{0.5}Mn_{0.5}SnSe_4$ та $Cu_2Co_{0.5}Fe_{0.5}SnSe_4$ мають потенціал для демонстрації хороших термоелектричних характеристик, що відкриває можливості для їх використання в термоелектричних пристроях і інших технічних застосуваннях. Ця робота сприяє глибшому розумінню того, як варіації в кристалічній структурі, зокрема через катіонне заміщення, можуть суттєво впливати на властивості матеріалів, що в свою чергу допомагає оптимізувати процеси виготовлення високоякісних матеріалів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Список літератури

1. Su, L., & Xu, J. Tailoring the electrical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin film by heterovalent Al^{3+} doping. Ceramics International, 49(8), 13167-13175 (2023).
2. Tumbul, A. Improving grain size and surface roughness of chemically derived Cu_2CoSnS_4 (CCTS) solar absorber material by controlling of Cu/Co ratios. Ceramics International, 46(1), 289-296 (2019).
3. Xiao, Z., Luan, H., Liu, R., Yao, B., Li, Y., Ding, Z., Yang, G., Deng, R., Wang, G., Zhang, Z., Zhang, L., & Zhao, H. Behavior of indium alloying with $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ and its effect on performances of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$-based solar cell. Journal of Alloys and Compounds, 767, 439-447 (2018).
4. Pei, Y., Guo, J., Kou, D., Zhou, W., Zhou, Z., Tian, Q., Meng, Y., & Wu, S. Precise-tuning the In content to achieve high fill factor in hybrid buffer structured $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ solar cells. Solar Energy, 148, 157-163 (2017).
5. Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch, B.J. Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases α-$Cu_{2-x}S$, α-$Cu_{2-x}Se$, and α-Ag_2Se. Solid State Ionics, 28, 1332-1337(1988).
6. Liu Huifang, Chang, L.Y. Phase relations in systems of tin chalcogenides. Journal of Alloys Compd., 185(1), 183-190 (1992).
7. Kamat Dalal V.N., Keer H.V., Biswas A.B. Studies on some mixed chalcogenides . Journal of Applied Physics, 57, 3244-3246 (1985).
8. Morocoima M., Quintero M., Woolley J.C. T(z) diagram of the $Mn_{3z}Ga_{2(1-z)}Se_3$ system. Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research, 141, 53-58(1994).
9. Gulay, L.D., Nazarchuk O.P., Olekseyuk, I.D. Crystal structures of the compounds $Cu_2CoSi(Ge,Sn)S_4$ and $Cu_2CoGe(Sn)Se_4$. Journal of Alloys Compd., 377, 306-311(2004).
10. Henao J.A., Macias M.A., Quintero M., Moreno E., Morocoima M., Quintero E., Grima P., Tovar R., Bocaranda P. X-ray powder diffraction study for the $Cu_2Cd_{1-z}Fe_zSnSe_4$ alloy system. Chalcogenide letters, 6(11), 583-593(2009).
11. Sachanyuk V.P., Olekseyuk I.D., Parasyuk, O.V. X-ray powder diffraction study of the $Cu_2Cd_{1-x}Mn_xSnSe_4$ alloys. Physica Status Solidi A: Applied Research, 203(3), 459-465 (2006). https://doi.org/10.1002/pssa.200521349