

Заміщення в кристалічній структурі та властивості Cu-вмісних складних сульфідів

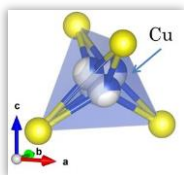
Гаврилін І., Смітюх О.В., Марчук О.В.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua

Сучасні термоелектричні матеріали потребують оновлення через необхідність забезпечення їх екологічності та зниження витрат на виробництво. Відомі термоелектрики, такі як PbTe ($zT = 1.8$ за температури 800 К) [1], SnSe ($zT = 0.96$ за температури 773 К) [2] і Bi₂Te₃ ($zT = 0.91$ за температури 350 К) [3], мають високий рівень токсичності для навколишнього середовища. Тому вчені звертаються до вивчення сульфідів як альтернативних матеріалів, щоб досягти вищого рівня екологічної безпеки. Зокрема, активно розробляються складні халькогеніди, такі як Cu₂ZnSnS₄ [4-6], Cu₂CoSnS₄ [7], Cu₂FeSnS₄ та Cu₂NiSnS₄.

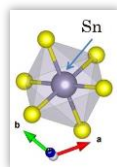
Сполука	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Література
Cu ₂ S	<i>Fm-3m</i>	5.6286			[8]
SnS ₂	<i>P-3m1</i>	3.6486	5.899 / $\gamma=120^\circ$		[9]
CoS	<i>P63mmc</i>	3.44		5.79 / $\gamma=120^\circ$	[10]
SiS ₂	<i>I-42d</i>	5.42		8.718	[11]
GeS ₂	<i>I-42d</i>	4.97704		9.5355	[12]
Cu ₂ CoSiS ₄	<i>I-42m</i>	5.2644		10.3160	[13]
Cu ₂ CoGeS ₄	<i>I-42m</i>	5.2957		10.4709	[13]
Cu ₂ CoSnS ₄	<i>I-42m</i>	5.3956		10.789	[13]



$$\delta_{\text{сеп.}}[\text{Cu-S}] = 2.3328 \text{ \AA}$$

$$V = 0.9191 \text{ \AA}^3$$

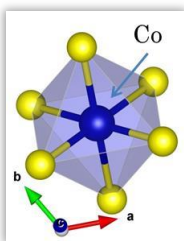
$$\text{КЧ}_{\text{ефективне}} = 3$$



$$\delta_{\text{сеп.}}[\text{Sn-S}] = 2.6057 \text{ \AA}$$

$$V = 23.5762 \text{ \AA}^3$$

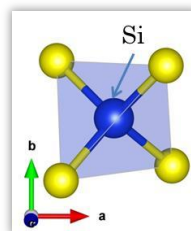
$$\text{КЧ}_{\text{ефективне}} = 6$$



$$\delta_{\text{сеп.}}[\text{Co-S}] = 2.4576 \text{ \AA}$$

$$V = 19.7790 \text{ \AA}^3$$

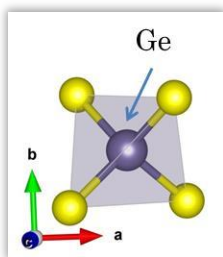
$$\text{КЧ}_{\text{ефективне}} = 6$$



$$\delta_{\text{сеп.}}[\text{Si-S}] = 2.1307 \text{ \AA}$$

$$V = 4.8711 \text{ \AA}^3$$

$$\text{КЧ}_{\text{ефективне}} = 4$$



$$\delta_{\text{сеп.}}[\text{Ge-S}] = 2.1444 \text{ \AA}$$

$$V = 5.0505 \text{ \AA}^3$$

$$\text{КЧ}_{\text{ефективне}} = 4$$

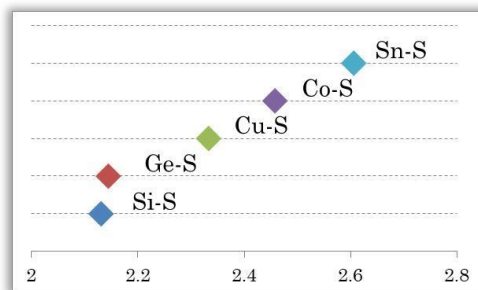
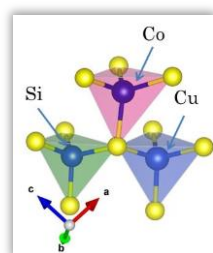
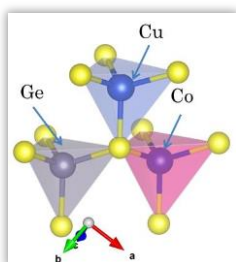


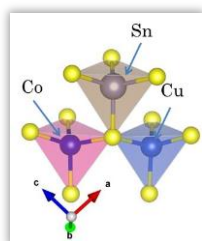
Рис 1. Міжатомні віддалі Me-S



[CuS ₄]	[CoS ₄]	[SiS ₄]
$\delta_{\text{ср.}}[\text{Cu-S}] = 2.2791 \text{ \AA}$	$\delta_{\text{ср.}}[\text{Co-S}] = 2.3775 \text{ \AA}$	$\delta_{\text{ср.}}[\text{Si-S}] = 2.1343 \text{ \AA}$
$V = 6.0751 \text{ \AA}^3$	$V = 6.8427 \text{ \AA}^3$	$V = 4.9814 \text{ \AA}^3$
КЧ _{ефективне} = 4	КЧ _{ефективне} = 4	КЧ _{ефективне} = 4



[CuS ₄]	[CoS ₄]	[GeS ₄]
$\delta_{\text{ср.}}[\text{Cu-S}] = 2.2436 \text{ \AA}$	$\delta_{\text{ср.}}[\text{Co-S}] = 2.3574 \text{ \AA}$	$\delta_{\text{ср.}}[\text{Ge-S}] = 2.2972 \text{ \AA}$
$V = 5.774 \text{ \AA}^3$	$V = 6.7213 \text{ \AA}^3$	$V = 6.2045 \text{ \AA}^3$
КЧ _{ефективне} = 4	КЧ _{ефективне} = 4	КЧ _{ефективне} = 4



[CuS ₄]	[CoS ₄]	[SnS ₄]
$\delta_{\text{ср.}}[\text{Cu-S}] = 2.2871 \text{ \AA}$	$\delta_{\text{ср.}}[\text{Co-S}] = 2.3405 \text{ \AA}$	$\delta_{\text{ср.}}[\text{Sn-S}] = 2.4368 \text{ \AA}$
$V = 6.1205 \text{ \AA}^3$	$V = 6.5392 \text{ \AA}^3$	$V = 7.4206 \text{ \AA}^3$
КЧ _{ефективне} = 4	КЧ _{ефективне} = 4	КЧ _{ефективне} = 4

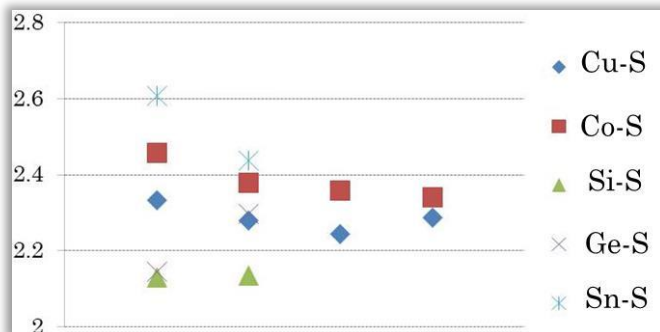


Рис 2. Міжатомні віддалі Me-S в бінарних та тетрарних фазах

Важливо зазначити, що зі збільшенням атомного радіусу в тетрарних фазах спостерігається тенденція до зменшення міжатомних відстаней. Це призводить до більш компактної кристалічної структури, що має безпосередній вплив на різноманітні фізичні властивості матеріалу, зокрема на поведінку носіїв заряду. У компактніших структурах носії заряду можуть мати менше вільного простору для руху, що може змінювати їх мобільність та ефективність переносу тепла та електрики. Такі структурні зміни мають значення для термоелектричних властивостей матеріалу, оскільки вони можуть впливати на параметр zT , який визначає ефективність матеріалу в термоелектричних пристроях. Зміна значення цього параметра в різних фазах, відповідно до літературних джерел, виглядає наступним чином:

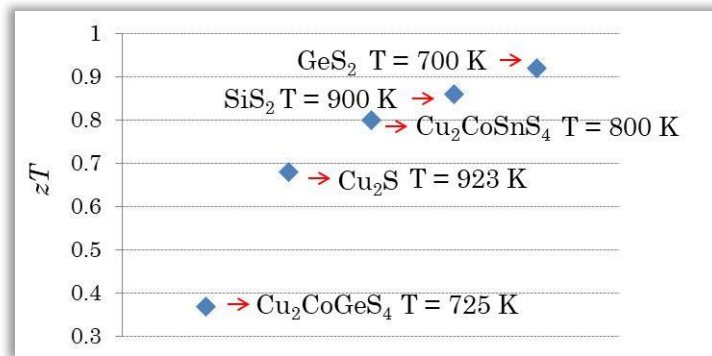


Рис 3. Коефіцієнт zT для бінарних та тетрарних фаз

Рис. 3 ілюструє, що коефіцієнт zT для фази $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ значно покращується у порівнянні з бінарною сполукою Cu_2S . Однак, заміна олова (Sn) на менш металічний елемент, такий як германій (Ge), призводить до помітного зниження коефіцієнта zT . Це вказує на те, що збільшення об'єму тетраедра $[\text{MeS}_4]$ змінює взаємодії між атомами, і саме роль елемента p -типу в структурі набуває особливої важливості для ефективного транспортування носіїв заряду. Отже, зміни в хімічному складі і структурі матеріалу можуть значно впливати на його електричні та термоелектричні характеристики, підкреслюючи необхідність уважного підходу до вибору хімічних елементів для досягнення оптимальних властивостей синтезованих матеріалів.

Список літератури

12. Yeshiyuan Zhou. Progress and trend of PbTe based Thermoelectric Materials. Journal of Physics: Conference Series, 2194, 012006 (2022).
13. Chen Y.X., Ge Z.H., Yin M., Feng D., Huang X.Q., Zhao W., He J. Understanding of the Extremely Low Thermal Conductivity in High-Performance Polycrystalline SnSe through Potassium Doping. Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 6836–6845.
14. Min Hong, Zhi-Gang Chen, Jin Zou. Fundamental and Progress of Bi_2Te_3 -based Thermoelectric Materials. Chinese Physics B 27(4), 048403 (2018).
15. Su, L., & Xu, J. Tailoring the electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by heterovalent Al^{3+} doping. Ceramics International, 49(8), 13167-13175 (2023).
16. Tumbul, A. Improving grain size and surface roughness of chemically derived $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS) solar absorber material by controlling of Cu/Co ratios. Ceramics International, 46(1), 289-296 (2019).
17. 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 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and its effect on performances of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ based solar cell. Journal of Alloys and Compounds, 767, 439-447 (2018).
18. 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 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. Solar Energy, 148, 157-163 (2017).
19. Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J. Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. Solid State Ionics, 28, 1332-1337(1988).
20. Eppelsheimer D. Praeparative und pulverroentgenographische Untersuchungen am System Sn-Sb-S. Zeitschrift fuer Kristallographie 156, 36-37 (1981).
21. Barthelemy E., Carcaly C. Phase relations and ageing effects in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ system. Journal of Solid State Chemistry, 66, 191-203 (1987).
22. Prewitt C.T., Young H.S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis. Journal primary Science, 149, 535-537(1965).
23. Zeidler A., Drewitt J.W.E., Salmon P.S., Barnes A.C., Crichton W.A., Klotz S., Fischer H.E., Benmore C.J., Ramos S., Hannon A.C. Establishing the structure of GeS_2 at high pressures and temperatures: a combined approach using X-ray and neutron diffraction. Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 474217-1-474217-22(2009).
24. Gulay L.D., Nazarchuk O.P., Olekseyuk I.D. Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$. Journal of Alloys Compd., 377, 306-311(2004).