

# Рентгеноструктурный и дифференциальный сканирующий калориметрический анализ $\text{CuInZnSe}_3$

© С.И. Ибрагимова<sup>1</sup>, С.Г. Джабаров<sup>2,3,¶</sup>, Г.Г. Гусейнов<sup>1</sup>, Х.М. Гулиева<sup>1</sup>, М.Н. Мирзаев<sup>2</sup>, Ю.И. Алыев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, AZ1143 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup> Азербайджанский государственный педагогический университет, AZ1000 Баку, Азербайджан

¶ E-mail:sakin@jinr.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2021 г.

Принята к публикации 28 апреля 2021 г.

Синтезировано соединение  $\text{CuInZnSe}_3$ , исследованы кристаллическая структура методом рентгеновских дифракций и термические свойства методом дифференциального сканирующего калориметрического анализа. Обнаружено, что в нормальных условиях кристаллическая структура этого соединения соответствует кубической симметрии с пространственной группой  $F-43m$  (216). При постоянной скорости термообработки получена температурная зависимость функции теплового потока в интервале температур  $T = 30-900^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые эндоэффекты при  $T = 430, 600$  и  $756^\circ\text{C}$  объяснены резонансом тепловых колебаний атомов в кристаллической структуре соединения  $\text{CuInZnSe}_3$  и высвобождением относительно слабосвязанных атомов.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифракция, полупроводники, халькогениды.

DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51553.9663

## 1. Введение

В последнее время широко изучаются кристаллическая структура, оптические и термические свойства полупроводниковых соединений с различными физическими свойствами [1–5]. Среди полупроводниковых соединений особое место занимают халькогениды  $\text{A}^2\text{B}^2$  и  $\text{A}^1\text{B}_2^2$  [6–10].  $\text{A}_2\text{Se}$  ( $\text{A} = \text{Cu}, \text{In}, \text{Zn}$ ) являются наиболее изученными халькогенидами из-за их различных оптических и электрических свойств [11–13]. Структурные исследования методом рентгеновской дифракции показывают, что кристаллическая структура этих соединений может иметь орторомбическую, тетрагональную, гексагональную и кубическую симметрию [10].

При структурных исследованиях халькогенидных полупроводников обнаруживаются многие интересные структуры. При исследовании соединения  $\text{AgCuSe}$  установлены различные фазы: тетрагональная, ромбическая, кубическая и твердый раствор  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}$  [10]. Исследования показали, что при частичной замене атомов  $\text{Cu}$  на атомы  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  в бинарных халькогенидах наблюдаются изменения кристаллической структуры, что объясняется различием ионных радиусов атомов. Это явление также наблюдалось в перовскитах во время предыдущих исследований и показало образование химического давления в соединениях из-за разницы ионных радиусов [14].

Предыдущие структурные исследования показывают, что в бинарных и тройных халькогенидных соединениях существуют разные структурные фазы. В данной работе впервые синтезировано соединение  $\text{CuInZnSe}_3$ ,

изучены структура (методом рентгеновской дифракции) и термические свойства (методом дифференциального сканирующего калориметрического анализа (ДСК)) поликристаллических образцов.

## 2. Описание эксперимента

### 2.1. Синтез образцов

Образцы для исследования были получены сплавлением исходных элементов (чистота  $\text{Cu}, \text{Zn}, \text{In}, \text{Se}$  были не менее 99.9998%), взятых по стехиометрии (весом 5 гр). Исходными элементами заполняли кварцевую ампулу, которую затем откачивали до остаточного давления  $10^{-4}$  мм рт.ст., запаивали и помещали в однозонный нагревательный термостат, температура которого заранее была установлена на  $327^\circ\text{C}$ . После часовой выдержки при данной температуре, температуру термостата поднимали со скоростью  $50^\circ\text{C}$  в час до  $1000^\circ\text{C}$ . Выдержав процесс синтеза при данной температуре в течение 1 ч, температуру термостата снижали до  $477^\circ\text{C}$ , при которой отжигали сплав в течение 15 суток для гомогенизации. Визуальный микроскопический осмотр синтезированного образца показал, что он в компактном состоянии и сплав имеет красноватый цвет.

### 2.2. Рентгеновская дифракция

Структурный анализ объекта исследования проводился рентгеноструктурным методом. Рентгеновская дифракция образцов была проведена на порошковом ди-

фрактотоме D8 Advance (Bruker) со следующими параметрами: 40 кВ, 40 мА, излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

### 2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Тепловые свойства объекта были исследованы методом дифференциального сканирующего калориметрического анализа. ДСК проводили на приборе марки „Jupiter“ STA 449F3 (Netzsch, Германия). Анализ был проведен в динамическом режиме в инертной атмосфере (гелий) на термоанализаторе при скорости нагрева 5 град/мин, с использованием термопары Pt–Pt/Rh. Управление прибором осуществлялось с помощью программного обеспечения „Proteus“. Эксперименты проводились в интервале температур  $T = 30\text{--}900^\circ\text{C}$  [15].

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Структурный анализ

Рентгенодифракционный спектр соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ , полученного при комнатной температуре и в нормальных условиях, показан на рис. 1. Этот спектр был проанализирован методом Ритвельда. Обнаружено, что кристаллическая структура этого соединения соответствует кубической симметрии пространственной группы  $F\text{-}43m$  (216). Значения параметров элементарной ячейки равны  $a = b = c = 5.7877 \text{ \AA}$ .

Установлено, что в кристаллической структуре атомы металлов Cu, In и Zn находятся в одном положении:  $x = 0, y = 0, z = 0$ . Атомы халькогена Se образуют ковалентные связи с атомами металла в положении  $x = 0.25, y = 0.25, z = 0.25$ . Кристаллическая структура соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ , полученная с помощью программы Diamond 3.2, показана на рис. 2. Как видно из кристаллической структуры, атомы Cu, In и Zn находятся в одинаковом положении в узлах и на гранях кристаллической решетки. Атомы Se образуют тетраэдры вокруг

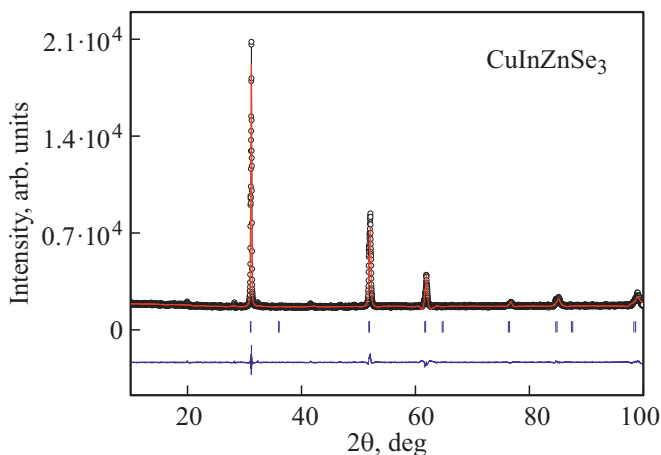


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр соединения  $\text{CuInZnSe}_3$  при комнатной температуре в нормальных условиях.

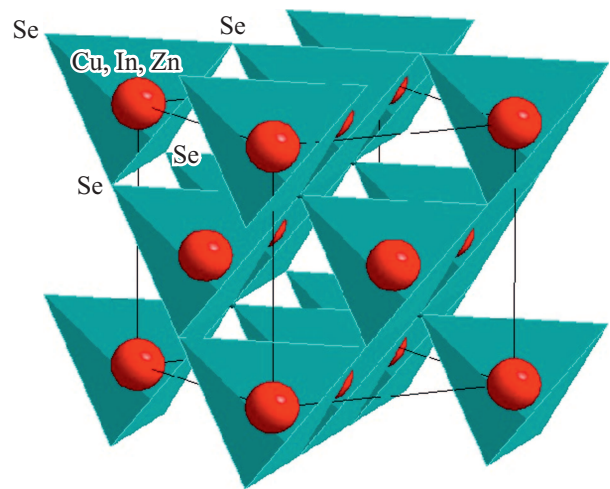


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ .

атомов металла. Расстояния между атомами металла (Cu, In и Zn) и халькогена (Se):  $d_{\text{M-H}} = 2.4998 \text{ \AA}$ .

### 3.2. Термический анализ

Известно, что физические характеристики теплового потока могут отражать важные структурные процессы в соединении, такие как структурные фазовые переходы, механизм разложения, типы химических реакций и окисление. С другой стороны, можно перейти от функции теплового потока к теплопроводности, термодиффузии, теплоемкости и термодинамическим параметрам. Переход от функции теплового потока к теплоемкости и температурная зависимость теплоемкости позволяют объяснить механизм изменения термодинамических функций [16]. На рис. 3 показаны кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $30 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$  соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ .

Значения теплового потока  $\Delta\Phi$  и производной ДСК исследовали при постоянной скорости термической об-

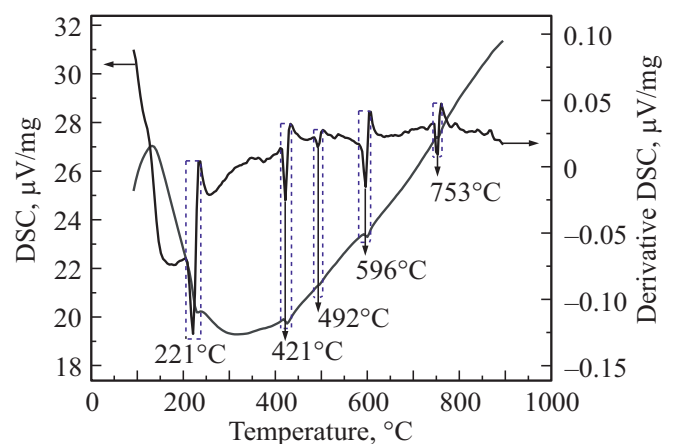


Рис. 3. Кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $30 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$  соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ .

работки ( $5^\circ/\text{мин}$ ). На рис. 3 показана температурная зависимость функции теплового потока, которая характеризуется пятью основными эффектами. Центральные пики тепловых переходов (эффектов) за счет количества тепла, переданного кристаллу, соответствовали следующим температурам:  $T_1 = 221^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 421^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 492^\circ\text{C}$ ,  $T_4 = 596^\circ\text{C}$  и  $T_5 = 753^\circ\text{C}$ . На рис. 4 показан спектр ДСК с центральным пиком  $T = 221^\circ\text{C}$  в диапазоне температур  $195 \leq T \leq 240^\circ\text{C}$ . Была выполнена характеристика завершеного эффекта в спектре ДСК  $\text{CuInZnSe}_3$  в заданном интервале температур. Для эффекта с центральным пиком  $221^\circ\text{C}$  определено, что значение функции теплового потока уменьшается до  $3.15 \text{ мкВт/мг}$  и при температуре  $229^\circ\text{C}$  переходит в стабильную область. Энергия поля, генерируемого функцией тепла, определена как  $1.327 \text{ мДж}$ , а значение энтальпии было определено как  $0.27 \text{ Дж/г}$ .

На рис. 5 представлены спектры теплового потока с центральным пиком  $422^\circ\text{C}$  для  $\text{CuInZnSe}_3$  в интервале температур  $400 \leq T \leq 440^\circ\text{C}$ . Для эффекта с центральным пиком в спектре ДСК при  $422^\circ\text{C}$  энергия поля составляет  $0.430 \text{ мДж}$ , а значение функции теплового потока увеличивается с  $19.75$  до  $20.15 \text{ мкВт/мг}$ .

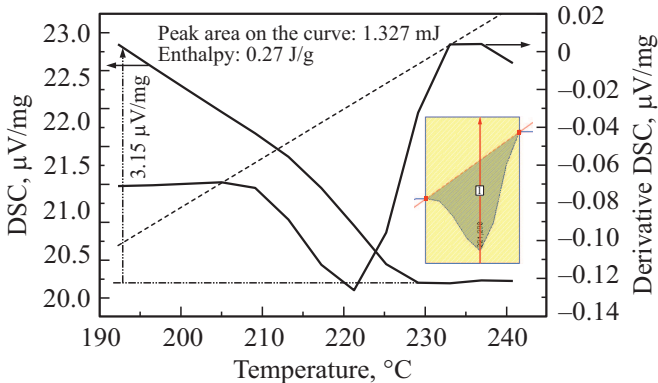


Рис. 4. Кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $192 \leq T \leq 242^\circ\text{C}$  соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ .

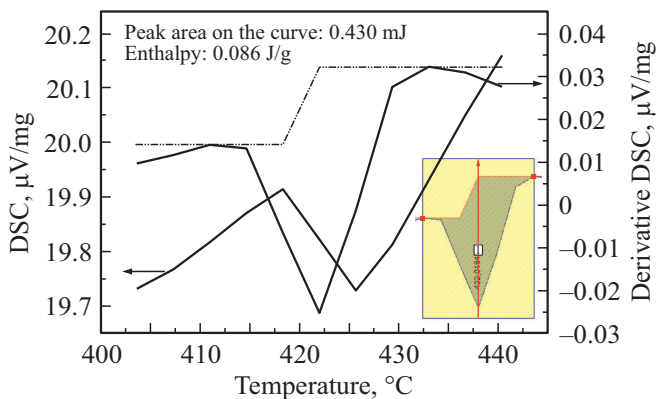


Рис. 5. Кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $403 \leq T \leq 441^\circ\text{C}$  соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ .

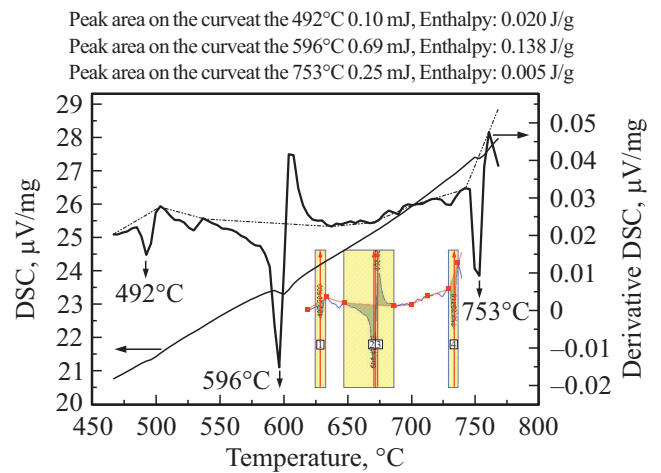


Рис. 6. Кривые ДСК и первая производная ДСК в диапазоне температур  $460 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$  соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ .

На рис. 6 показан спектр ДСК для соединения  $\text{CuInZnSe}_3$  с центральными пиками  $492$ ,  $596$  и  $753^\circ\text{C}$  в интервале температур  $450 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$ . Эффекты линейного увеличения теплового потока соединения  $\text{CuInZnSe}_3$ , в указанном диапазоне температур и небольшого изменения центральных пиков характеризуются резонансом тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке и выделением относительно слабосвязанных атомов. В спектре ДСК в интервале температур  $450 \leq T \leq 770^\circ\text{C}$  для эффекта с центральным пиком  $422^\circ\text{C}$  энергия поля составляет  $0.10 \text{ мДж}$ , энтальпия составляет  $0.02 \text{ Дж/г}$ , для эффекта с центральным пиком  $596^\circ\text{C}$  энергия поля составляет  $0.69 \text{ мДж}$ , энтальпия  $0.138 \text{ Дж/г}$ , для эффекта с центральным пиком  $753^\circ\text{C}$  энергия поля оказалась равной  $0.25 \text{ мДж}$ , а энтальпия составила  $0.005 \text{ Дж/г}$ . Кроме того, значение функции теплового потока линейно увеличивалось с  $20.5$  до  $28.5 \text{ мкВт/мг}$ . Определены температурный диапазон первого эндоэффекта: начальная температура  $484^\circ\text{C}$  и конечная температура  $503^\circ\text{C}$ ; диапазон температур второго эндоэффекта: начальная температура  $580^\circ\text{C}$  и конечная температура  $627^\circ\text{C}$ ; диапазон температур третьего эндоэффекта: начальная температура  $745^\circ\text{C}$  и конечная температура  $760^\circ\text{C}$ .

#### 4. Заключение

Структурные исследования соединения  $\text{CuInZnSe}_3$  при комнатной температуре показали, что это соединение имеет кубическую симметричную кристаллическую структуру с пространственной группой  $F-43m$  (216). В результате термического анализа в области высоких температур было определено, что в интервале температур  $T = 30-900^\circ\text{C}$  в этом соединении отсутствует структурный фазовый переход и сохраняется кубическая симметрия. При более высоких температурах структурные фазовые переходы не происходят, а происходят

физические явления, такие как разложение и плавление. Эффекты линейного увеличения теплового потока соединения  $\text{CuInZnSe}_3$  в указанном диапазоне температур и небольшого изменения центральных пиков при температурах 492, 596 и 753°C характеризуются резонансом тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке и выделением относительно слабосвязанных атомов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.H. Jabarov, V.B. Aliyeva, T.G. Mammadov, A.I. Mammadov, S.E. Kichanov, L.S. Dubrovinsky, S.S. Babayev, E.G. Pashayeva, N.T. Dang. *Mater. Sci.-Poland*, **30**, 203 (2018).
- [2] Э.Б. Аскеров, Д.И. Исмаилов, Р.Н. Мехдиева, С.Г. Джабаров, М.Н. Мирзаев, Э.М. Мирзаев, Э.М. Керимова, Н.Т. Данг. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **7**, 60 (2018).
- [3] M.S. Leanenia, E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski, G.P. Yablonskii, T.G. Naghiyev, N.B. Ganbarova, O.B. Tagiev. *Opt. Mater.*, **54**, 45 (2016).
- [4] S.G. Asadullayeva, T.G. Naghiyev, G.A. Gafarova. *Adv. Phys. Res.*, **1**, 81 (2019).
- [5] M.S. Leanenia, E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, T.G. Naghiyev, B.G. Tagiev, S.A. Abushev, O.B. Tagiev. *J. Luminesc.*, **181**, 121 (2017).
- [6] Н.А. Алиева, Г.Г. Гусейнов, В.А. Гасымов, Ю.И. Алыев, Т.Р. Мехтиев. *Неорг. матер.*, **51** (7), 726 (2015).
- [7] N.A. Gasimova, I.R. Amiraslanov, Y.I. Aliyev, G.G. Guseinov. *AIP Conf. Proc.*, **1400**, 476 (2011).
- [8] Ю.И. Алыев, А.Г. Бабаев, Ю.Г. Асадов, Г.Ф. Ганизаде, Р.Д. Алыева, С.Г. Джабаров, А.В. Труханов. *Кристаллография*, **62** (4), 626 (2017).
- [9] Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев, А.Г. Бабаев, Г.Ф. Ганизаде, Р.Д. Алыева, С.Г. Джабаров, А.В. Труханов. *Кристаллография*, **62** (4), 634 (2017).
- [10] Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев, А.Г. Бабаев. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, **46** (3), 812 (2015).
- [11] V. Milman. *Acta Crystallogr. B*, **58**, 437 (2002).
- [12] R.W. Damon, R.W. Redington. *Phys. Rev.*, **96** (6), 1498 (1954).
- [13] M. Shakir, Siddhartha, G. Bhagavannarayana, M.A. Wahab. *Chalcogenide Lett.*, **8** (7), 435 (2011).
- [14] S.H. Jabarov, A.V. Trukhanov, E.A. Kornieva, R.Z. Mehdiyeva, S.E. Kichanov, A.I. Mammadov, E.V. Lukin, R.E. Huseynov. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **8** (6), 1198 (2014).
- [15] М.Н. Мирзаев, Р.Н. Мехдиева, Х.Ф. Мамедов, С.Г. Джабаров, Э.Б. Аскеров. *Письма в ЭЧАЯ*, **15** (6), 537 (2018).
- [16] M.N. Mirzayev, E. Popov, E. Demir, B. Abdurakhimov, D.M. Mirzayeva, V.N. Tier, G.I. Georgiev, A.K. Mutali, M.B. Mamatova. *Adv. Phys. Res.*, **1** (2), 63 (2019).

Редактор А.Н. Смирнов

### X-ray diffraction and differential scanning calorimetry analysis of $\text{CuInZnSe}_3$

S.I. Ibrahimova<sup>1</sup>, S.H. Jabarov<sup>2,3</sup>, G.G. Guseynov<sup>1</sup>, Kh.M. Guliyeva<sup>1</sup>, M.N. Mirzayev<sup>2</sup>, Yu.I. Aliyev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, AZ1143 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup> Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences, AZ1143 Baku, Azerbaijan

<sup>3</sup> Azerbaijan State Pedagogical University, AZ1000 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The compound  $\text{CuInZnSe}_3$  was synthesized, the crystal structure was investigated by X-ray diffraction and thermal properties was investigated by differential scanning calorimetry analysis. It was found that, under normal conditions, the crystal structure of this compound corresponds to cubic symmetry with the space group  $F-43m$  (216). The temperature dependence is obtained at a constant rate of heat treatment of the heat flow in the temperature range  $T = 30-900^\circ\text{C}$ . The observed endothermic effects at  $T = 43, 600$  and  $756^\circ\text{C}$  are explained by the resonance of thermal vibrations of atoms in the crystal structure of the  $\text{CuInZnSe}_3$  compound and the release of relatively weakly bound atoms.