

# СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНОВОГО СТАННИНА $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

© 2019 г. А. В. Баранов<sup>a,b,\*</sup>, Т. А. Столярова<sup>a</sup>, Е. А. Бричкина<sup>a</sup>, Е. Г. Осадчий<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН  
Россия, 142432 Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

<sup>b</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Геологический факультет

Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1

e-mail: \*baranov.alex911@mail.ru; \*\*eio@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 02.03.2019 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

Впервые проведено калориметрическое определение стандартной энтальпии образования селенового станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  (CITSe). Это соединение в чистом виде в природе не встречается, но является перспективным функциональным материалом (прямозонный полупроводник) и используется в фотовольтаике для создания солнечных батарей как альтернатива кремниевым. Стандартная энтальпия образования  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  была получена измерением теплоты его образования из элементов в калориметре согласно реакции  $2\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Sn} + 4\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . В результате стандартная энтальпия образования селенового станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  составила:  $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) = -(253.94 \pm 3.91) \text{ кДж/моль}$ .

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ , CITSe, энтальпия, калориметрия, фотовольтаика

**DOI:** 10.31857/S0016-75256410X1105-1108

## ВВЕДЕНИЕ

Четырехкомпонентное соединение  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  является структурным аналогом станнина ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ). Станнин встречается в небольших количествах на всех оловорудных месторождениях, как правило, в сростках с железистым сфалеритом. Этот устойчивый парагенезис представляет собой два сосуществующих твердых раствора станнин-кестерит  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  и сфалерит ( $\text{Fe,Zn})\text{S}$  (Осадчий, Сорокин, 1989; Осадчий, Сорокин, 1983). В природе практически во всех минералах группы станнина присутствует примесь селена.

Последнее время минералы группы станнина интенсивно изучаются физиками и химиками (Agawane et al., 2014; Hall et al., 1978; Khadka et al., 2014; Matsushita et al., 2000) как перспективные материалы для фотоэлектрических преобразователей. По сравнению с кремниевыми преобразователями их основным преимуществом, несмотря на более низкий КПД, является возможность создания батарей на мягких (рулонных) подложках методами напыления, покраски (нанокраски), электролитического осаждения и другими. В области фотовольтаики появилось устойчивое обозначение состава соединения первыми буквами английских названий элементов. Например,

кестерит обозначается как CZTS (Copper, Zinc, Tin, Sulfur).

Селеновый станнин, как и селеновый кестерит  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , считаются перспективным прямозонным полупроводниковым материалом для использования в качестве поглощающих фотоны слоев в тонкопленочных солнечных элементах (Infante et al., 1997; Meng et al., 2015). Подобно  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  характеризуется высоким коэффициентом поглощения излучения в видимом диапазоне ( $>10^4 \text{ см}^{-1}$ ),  $p$ -типом проводимости, а также предельно достижимой эффективностью фотоэлектрического преобразования 32.2%. Разработан метод электрохимического осаждения прекурсоров и их последующей селенизации (Meng et al., 2014; Станчик и др., 2018). При этом возможно получение тонких пленок или прекурсоров с различной комбинацией металлов. Однако недостаточное количество термодинамических данных по минералам группы станнина затрудняет решение проблемы технологии получения конечного продукта.

Данная работа является продолжением серии работ по определению стандартной энтальпии образования синтетических минералов группы станнина. Недавно были опубликованы данные по стандартной энтальпии образования станни-

на (Столярова и др., 2018; Stolyarova et al., 2018), кестерита (Столярова и др., 2019; Stolyarova et al., 2019), а также сelenового аналога кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (Столярова и др., 2019).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты

Синтез соединения  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  в калориметре проводился из элементов особо высокой чистоты. Медь (осч, 99.999%) электролитическая в виде стружки, нарезанной из пластины; железо карбонильное (осч, 99.99%); олово (осч, 99.999%), нарезанное в виде стружки из бруска; селен (осч, 99.999%) в виде дробы. Взвешивание элементов производилось на аналитических весах Sartorius ED224-RCE с погрешностью  $10^{-1}$  мг. Атомные массы элементов взяты из работы (Wieser, 2006). Все элементы не содержали пылевидных частиц, поэтому при загрузке в ампулу на воронке не оставалось следов вещества. Контрольное взвешивание загруженных ампул показало идентичные результаты.

### Устройство и работа калориметра

Калориметрические исследования проводились в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, изготовленном в лаборатории термодинамики минералов ИЭМ РАН и описанном ранее в работах (Васильев, Соболева, 1962; Флейшер, Столярова, 1978). Калориметр был существенно модернизирован в лаборатории электрохимии, термодинамики и физики минералов. Измерения проводились в автоматическом режиме с помощью измерительного блока и модуля ПО для визуализации процесса работы калориметра в режиме реального времени.

Ампула со смесью элементов откачивалась до остаточного давления  $10^{-2}$  Па, герметизировалась в пламени кислородной горелки и помещалась в печь сопротивления внутри массивного медного блока (вес 64 кг) цилиндрической формы, который герметично закрывался, откачивался и затем заполнялся аргоном под давлением  $10^6$  Па. Заполнение аргоном необходимо для улучшения теплопередачи и выравнивания температуры по всему объему массивного медного блока. Вакуумный блок (изотермическая оболочка), куда помещался массивный блок, откачивался до давления 1.3 Па, которое поддерживалось в процессе всего опыта. Температура изотермической оболочки ( $298.15 \pm 0.02$ ) К поддерживалась водяным термостатом объемом 300 литров. Температура на массивном блоке во время опыта измерялась термометром сопротивления, состоящим из девяти

миниатюрных платиновых датчиков температуры, расположенных равномерно по образующей массивного блока. Общее сопротивление термометра 988 Ом при 298.15 К. Измерение проводилось по четырехпроводной схеме.

Время нагрева или главный период (подача мощности на резистивный нагреватель) во всех опытах фиксировалось автоматически (600 сек). Включение и выключение производилось электронным ключом. Также фиксировалось общее время проведения опыта (60 мин). Предварительными исследованиями было установлено, что синтез  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  из элементов ( $2\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Sn} + 4\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ ) в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла проходит при температуре  $\sim 1023$  К в течение 10 мин.

### Определение поправки на теплообмен

Напряжение и ток на нагревателе измеряются с частотой 1 кГц. В процессе измерения напряжения ( $U(t)$ ) и тока ( $I(t)$ ) производится вычисление тепловой энергии ( $Q_h$ ), выделенной нагревателем:

теплом:  $Q_h (\text{Дж}) = \int_{t_0}^{t_n} I(t)U(t)dt$ , верхний предел

интегрирования ( $t_n$ ) — это время работы нагревателя, а нижний предел — начало отсчета времени ( $t_0=0$ ). Скорость изменения сопротивления датчика температуры вызвана тепловым обменом и пропорциональна разности температур между термостатом и калориметрическим блоком

$$V_t = k \times (R_t - R_k), \quad (1)$$

где  $V_t$  — скорость изменения сопротивления датчика температуры;  $R_t$  — сопротивление датчика температуры, которое измеряется с частотой 1 Гц;  $k$  — коэффициент пропорциональности между величиной температурного хода и величиной  $R_k$ ;  $R_k$  — сопротивление датчика, при которой теплообмен равен нулю;  $R_t$  и  $V_t$  — мгновенные значения сопротивления и скорости изменения сопротивления в момент времени  $t$ , а  $k$  и  $R_k$  — неизвестные.

Скорость ( $V_t$ ) измеряется только в начале и в конце эксперимента, в остальных случаях скорость определяется по уравнению (1). Далее решается система из двух линейных уравнений:  $V_0 = k \times (R_0 - R_k)$  и  $V_f = k \times (R_f - R_k)$ , где  $R_0$  и  $V_0$  — сопротивление и скорость в начале эксперимента, а  $R_f$  и  $V_f$  — сопротивление и скорость в конце эксперимента соответственно. В результате получаем:  $k = (V_f - V_0)/(R_f - R_0)$  и  $R_k = R_0 - V_0/k$ . Изменение сопротивления, вызванное нагревателем, определяется из измеренной общей разности сопротивлений ( $\Delta R = R_f - R_0$ ) и введением поправки на те-

**Таблица.** Стандартная энтальпия образования  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  из элементов (молекулярная масса 617.487 г/моль)

№ опыта	Навеска, г	$(\Delta R + \delta)$ , Ом*	Количество тепла, выделившегося в опыте (Дж)			$-\Delta_f H^0_{298.15 \text{ К}}$ (кДж/моль)
			общее	на нагревателе	в реакции	
1	1.7000	11.6502	68039.5	67352.8	689.0	249.43
2	1.5000	11.6438	68002.1	67384.9	617.2	254.08
3	1.5009	11.6557	68071.6	67436.2	635.4	261.42
4	1.7000	11.7260	68389.3	67683.9	705.4	256.23
5	1.8000	11.7297	68410.0	67684.4	725.6	248.92
6	2.1000	11.7612	68545.4	67681.1	864.3	254.15
7	2.0000	11.7463	68458.6	67636.8	821.8	253.73
Среднее						$253.94 \pm 3.88$

\* —  $(\Delta R + \delta)$  — изменение показаний термометра сопротивления с поправкой на теплообмен. В опытах 1–3 тепловое значение калориметра  $W = (5840.2 \pm 2.0)$  Дж/Ом, в опытах 4–5:  $W = (5832.2 \pm 2.0)$  Дж/Ом, в опытах 6–7:  $W = (5828.1 \pm 2.0)$  Дж/Ом.

плообмен ( $\delta$ , Ом). Из уравнения (1) по измеренной величине  $R_t$  определяется величина  $V_t$ . Поправка на теплообмен за время  $dt$  равна  $dR(t) = -V(t)dt$ . За время всего эксперимента ( $t_f - t_0$ ) поправка на теплообмен определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}\delta &= -\int_{t_0}^{t_f} V(t)dt = -\int_{t_0}^{t_f} k[R_t - R_k]dt = \\ &= -k\left[\int_{t_0}^{t_f} R_t dt - \int_{t_0}^{t_f} R_k dt\right] \\ \delta &= -k\left[\int_{t_0}^{t_f} R_t dt - R_k(t_f - t_0)\right].\end{aligned}$$

Таким образом, для определения теплового значения калориметра ( $W$ ) используется величина изменения сопротивления, вызванного только работой нагревателя, которая равна  $(\Delta R + \delta)$ , и тепловое значение калориметра вычисляется по уравнению:

$$W(\text{Дж} \cdot \text{Ом}^{-1}) = \left[\int_{t_0}^{t_n} I(t)U(t)dt\right] / (\Delta R + \delta).$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первичные результаты калориметрических измерений приведены в табл. Общее количество выделившегося тепла вычислялось по формуле:  $Q_{\text{общ}} = W \times (\Delta R + \delta)$ . Количество тепла, выделившегося в ходе реакции, определяется как  $Q_{\text{реакц}} = Q_{\text{общ}} - Q_{\text{нагрев}}$ . Среднеквадратическая погрешность измерений рассчитывалась для доверительного интервала 95% (Налимов, 1960) и составила  $\pm 3.88$  кДж/моль.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Bruker D2 PHASER,  $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение,  $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ) продуктов калориметрических опытов подтвердил наличие в них только заданного вещества  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  (пространственная группа  $I-42m$ ). Полученная

рентгенограмма практически полностью совпадает с полученной в работе (Quintero et al., 1999), карта 00-052-0998. Параметры кристаллической решетки:  $a = 5.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.24 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.962$ , объем элементарной ячейки  $369.042 \text{ \AA}^3$ . При расчете указанных параметров были использованы индексы рефлексов из работы (Quintero et al., 1999).

Дополнительные погрешности возникают за счет отклонения параметров эксперимента от принятых стандартных условий. Так, было установлено, что конечная температура образца превышает стандартную температуру 298.15 К примерно на 1 К. Это отклонение приводит к ошибке, не превышающей 30 Дж/моль.

Разность давлений в вакуумированной ампуле и стандартным давлением составляет  $10^4$  Па. Для твердофазных реакций поправка на давление ничтожно мала, и ею можно пренебречь.

С учетом изложенных выше поправок, учтенных в ошибке конечного результата, стандартная энтальпия образования селенового станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  составила:

$$\Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) = -(253.94 \pm 3.91) \text{ кДж/моль.}$$

## Благодарности

Авторы признательны инженерам М.В. Фокееву и Н.Н. Жданову за помощь в проведении калориметрических опытов, а также Т.Н. Докиной за РФА-анализы.

## Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-05-00700.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев Я.В., Соболева М.С. (1962) Калориметр для определения теплот высокотемпературных процессов. *Журнал физической химии* **36**, 907–909.

- Налимов В.В. (1960) Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Наука, 354 с.
- Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. (1989) Станнинсодержащие сульфидные системы. М.: Наука, 136 с.
- Сорокин В.И., Осадчий Е.Г. (1983) Термодинамика твердых растворов сфалерита и станнина. *Экспериментальные исследования эндогенного рудообразования*, 167–180.
- Станчик А.В., Гременок В.Ф., Башкиров С.А., Тиванов М.С., Юшкенас Р.Л., Новиков Г.Ф., Герайтис Р., Саад А.М. (2018) Микроструктура и комбинационное рассеяние света тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , осажденных на гибкие металлические подложки. *Физика и техника полупроводников* **52** (2), 229–234.
- Столярова Т.А., Баранов А.В., Осадчий Е.Г. (2018) Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования станнина ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ). *Геохимия* **56** (1), 82–85.
- Stolyarova T.A., Baranov A.V., Osadchii E.G. (2018) Calorimetric determination of the standard enthalpy of formation of stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . *Geochem. Int.* **56** (1), 75–77.
- Столярова Т.А., Осадчий Е.Г., Баранов А.В. (2019) Стандартная энтальпия образования кестерита ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ). *Геохимия* **57** (1), 101–104.
- Stolyarova T.A., Osadchii E.G., Baranov A.V. (2019) Standard Enthalpy of Kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) Formation. *Geochem. Int.* **57** (1), 109–111.
- Столярова Т.А., Бричкина Е.А., Баранов А.В., Осадчий Е.Г. (2019) Энтальпия образования  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  из элементов. *Неорганические материалы* (в печати).
- Флейшер Л.Л., Столярова Т.А. (1978) Автоматизация процесса измерения электрической энергии высокотемпературной калориметрической установки. *Измерительная техника* (2), 60–61.
- Agawane G.L., Shin S.W., Vanalakar S.A., Moholkar A.V., Kim J.H. (2014) Next generation promising  $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$  photovoltaic absorber material prepared by pulsed laser deposition technique. *Mater. Lett.* **137**, 147–149.
- Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M. (1978) Kesterite,  $\text{Cu}_{1-x}(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_{4-x}$ , and stannite,  $\text{Cu}_{1-x}(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_{4-x}$ , structurally similar but distinct minerals. *Can. Mineral.* **16**, 131–137.
- Infante E.R., Delgado J.M., Lopez Rivera S.A. (1997) Synthesis and crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ , a I2 II IV VI4 semiconductor. *Mater. Lett.* **33** (1–2), 67–70.
- Khadka D.B., Kim J.H. (2014) Structural transition and band gap tuning of  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$  chalcogenide for photovoltaic application. *J. Phys. Chem.* **118** (26), 14227–14237.
- Matsushita H., Maeda T., Katsui A., Takizawa T. (2000) Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds  $\text{Cu-III-IV-VI}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn; VI = Se). *J. Cryst. Growth* **208**, 416–422.
- Meng X., Cao H., Deng H., Zhou W., Tao J., Sun L., Yue F., Yang P., Chu J. (2015) Synthesis and characterization of Cu-based selenide photovoltaic materials:  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  and  $\text{Cu}(\text{In,Al})\text{Se}_2$ . *J. Alloys Compd.* **644**, 354–362.
- Meng X., Deng H., He J., Zhu L., Sun L., Yang P., Chu J. (2014) Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  thin film by selenization of RF magnetron sputtered precursor. *Mater. Lett.* **117**, 1–3.
- Quintero M., Baretto A., Grime P., Tovar R., Quintero E., Sanchez P.G., Ruiz J., Wooley J.C., Lamarche G., Lamarche A.-M. (1999) Crystallographic properties of  $\text{I}_2\text{-Fe-IV-VI}_4$  magnetic semiconductor compounds. *Mater. Res. Bull.* **34** (14–15), 2263–2270.
- Wieser M.E. (2006) Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). *Pure App. Chem.* **78**, 2051–2066.

## STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF SELENIUM STANNITE $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

© 2019 A. V. Baranov<sup>a,b,\*</sup>, T. A. Stolyarova<sup>a</sup>, E. A. Brichkina<sup>a</sup>, E. G. Osadchii<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences  
Russia, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Acad. Osip'yan str., 4

<sup>b</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology  
Russia, 119991 Moscow, Leninskie Gory, 1  
e-mail: \*baranov.alex911@mail.ru; \*\*euo@iem.ac.ru

Received: 02.03.2019

Received version received: 15.04.2019

Accepted: 16.04.2019

The calorimetric determination of the standard enthalpy of formation of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  selenium stannite (CITSe) was carried out for the first time. This compound in its pure form does not occur in nature, but is a promising functional material (direct-gap semiconductor) and is used in photovoltaics to create solar cells as an alternative to silicon. The standard enthalpy of  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  formation was obtained by measuring the heat of its formation from the elements in the calorimeter according to the reaction  $2\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Sn} + 4\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . As a result, the standard enthalpy of formation is determined:  $\Delta_f H_{298.15\text{K}}^0(\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4) = -(254.11 \pm 3.96) \text{ kJ/mol}$ .

**Keywords:**  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ , CITSe, enthalpy, thermochemistry, calorimetry, photovoltaics

**(For citation:** Baranov A.V., Stolyarova T.A., Brichkina E.A., Osadchii E.G. Standard Enthalpy of Formation of Selenium Stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ . *Geokhimiya*. 2019;64(10):1105–1108. DOI: 10.31857/S0016-752564101105-1108)