

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

КОРЖОВ АНДРІЙ АНДРІЙОВИЧ

Структурні перетворення в сплавах системи
 $Pb_2GeS_4 - Sn_2GeS_4 - Pb_2GeSe_4$
за температури 773 К

Спеціальність: 102 «Хімія»

Освітньо-професійна програма Хімія

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

МАРЧУК ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ

кандидат хімічних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____
Засідання кафедри неорганічної та фізичної хімії
від _____ 2024 р.
Завідувач кафедри
(_____) _____
підпис ПІБ

ЛУЦЬК – 2024

АНОТАЦІЯ

Коржов А.А. Система Pb_2GeS_4 – « Sn_2GeS_4 » – Pb_2GeSe_4 за температури 773 К. Спеціальність: 102 Хімія. Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2024.

Дане дослідження присвячено синтезу низки сплавів та вивчення особливості кристалічної будови, що можуть виявляти деякі термоелектричні та оптичні властивості.

Як вихідні речовини було взято сірку, селен та метали, такі як: олово, свинець та германій, з яких було синтезовано сплави трикомпонентної системи Pb_2GeS_4 – « Sn_2GeS_4 » – Pb_2GeSe_4 . Структури отриманих речовин були розраховані, досліджені та підтверджені за рентгеноструктурним та рентгенофазовим аналізом з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН 4-13.

Дана праця зосереджена на розширенні та поглибленні знань з неорганічної хімії про халькогеніди та дослідженні структури їх сплавів, які здатні виявляти термоелектричні та оптичні властивості.

Ключові слова та концепт: халькогеніди, синтез, трикомпонентна система, термоелектричні та оптичні властивості, рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз.

ANNOTATION

Korzhov A.A. The system $\text{Pb}_2\text{GeS}_4 - \langle\text{Sn}_2\text{GeS}_4\rangle - \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ at a temperature of 773 K. Specialty: 102 Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, 2024.

This study is devoted to the synthesis of a number of alloys and the study of the crystal structure features that can exhibit some thermoelectric and optical properties.

Sulfur, selenium, and metals, namely tin, lead, and germanium, were taken as starting materials, from which alloys of the three-component system $\text{Pb}_2\text{GeS}_4 - \langle\text{Sn}_2\text{GeS}_4\rangle - \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ were synthesized. The structures of the obtained substances were calculated, investigated and confirmed by X-ray structure and X-ray phase analysis using a DRON 4-13 X-ray diffractometer.

The present work is focused on expanding and deepening the knowledge of inorganic chemistry about chalcogenides and studying the structure of their alloys, which are capable of exhibiting thermoelectric and optical properties.

Key words and concepts: chalcogenides, synthesis, three-component system, thermoelectric and optical properties, X-ray crystallography and X-ray phase analysis.

ЗМІСТ	ст
ВТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1. БІНАРНІ СИСТЕМИ	7
1.1.1. Система Pb – S	7
1.1.2. Система Pb – Se	8
1.1.3 Кристалічна структура сполук PbS та PbSe	9
1.1.4 Система Ge – S	12
1.1.5. Система Ge – Se	13
1.1.6. Кристалічна структура сполук GeS ₂ та GeSe ₂	15
1.2. КВАЗІБІНАРНІ СИСТЕМИ	23
1.2.1. Система PbS – GeS ₂	23
1.2.2. Система PbS – GeSe ₂	24
1.2.3. Кристалічна структура сполук Pb ₂ GeS ₄ та Pb ₂ GeSe ₄	26
1.3. ВИСНОВКИ З ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ	29
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	30
2.1. Характеристика вихідних речовин, методу синтезу сплавів досліджуваної системи та розрахунок шихти	30
2.2. Рентгенофазовий аналіз	31
2.3. Раманівська спектроскопія	33
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	34
3.1. Раманівські спектри халькогенідів Pb_{2-x}Sn_xGeS₄	35
3.2. Кристалічні ґратки сполук Pb_{2-x}Sn_xGeS₄	41
ВИСНОВКИ	48
СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	49
ДОДАТОК А	55

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасна наука та промисловість активно шукають нові матеріали, які можуть бути використані для підвищення ефективності енергетичних систем. Одним з перспективних напрямів є дослідження термоелектричних матеріалів, які здатні перетворювати тепло в електричну енергію. Особливу увагу привертають сплави халькогенідів, завдяки їхнім унікальним фізико-хімічним властивостям. Такі сплави мають потенціал для застосування в оптоелектроніці, енергозбереженні та в різних приладах новітніх технологій. Дослідження термоелектричних та оптичних властивостей цих матеріалів відкриває нові горизонти для підвищення ефективності перетворення енергії. Тема дослідження є актуальною через зростаючі вимоги до енергозбереження та підвищення ефективності термоелектричних пристроїв. Халькогеніди привертають увагу вчених завдяки своїм термоелектричним властивостям, що дозволяють використовувати ці матеріали для перетворення відновлюваних джерел енергії. Дослідження структури та властивостей таких сплавів може сприяти розвитку нових технологій енергоефективності.

Мета і завдання дослідження. Метою магістерської роботи є отримання нових халькогенідів та вивчення їх кристалічної структури. Це передбачає синтез та експериментальне визначення їх структури та виявлення взаємозв'язку між кристалічною будовою і функціональними характеристиками.

Об'єкт дослідження. Квазіпотрійна системи $\text{Pb}_2\text{GeS}_4 - \langle \text{Sn}_2\text{GeS}_4 \rangle - \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ за температури 773 К.

Предмет дослідження. Кристалічна структура халькогенідів системи $\text{Pb}_2\text{GeS}_4 - \langle \text{Sn}_2\text{GeS}_4 \rangle - \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ за температури 773 К.

Методи дослідження. Рентгенофазовий аналіз, рентгеноструктурний аналіз, Раманівська спектроскопія.

Практичне значення. Дослідження кристалічної структури

халькогенідів квазіпотрійної системи $\text{Pb}_2\text{GeS}_4 - \langle \text{Sn}_2\text{GeS}_4 \rangle - \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$ створює можливість розробки нових матеріалів з заданими властивостями для використання в термоелектричних та оптоелектронних пристроях.

Апробація результатів. Результати досліджень доповідались на засіданнях проблемної групи, у виступах на наукових конференціях студентів, аспірантів та працівників Волинського національного університету імені Лесі Українки 2024 року. За результатами досліджень опубліковано чотири тези наукових конференцій, з них дві міжнародні.

Структура та обсяг роботи. Магістерська робота складається із загальної частини, вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (містить 71 позицію) та додаток у якому висвітлено 4 публікації за темою магістерської роботи. Загальний обсяг роботи становить 67 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. БІНАРНІ СИСТЕМИ

1.1.1. Система Pb – S

У цій системі при співвідношенні компонентів 1 : 1 утворюється сполука PbS (плюмбум сульфід), що плавиться конгруентно при температурі 1391 К. Із **рис. 1.1.** видно, що PbS із вихідними компонентами утворює вироджені евтектики з температурами плавлення 600 К і 388 К відповідно [1], [2].

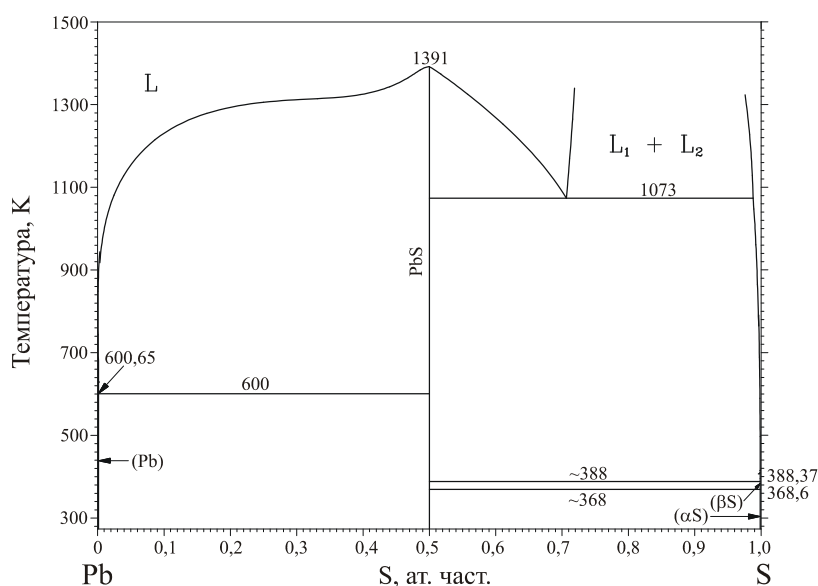


Рис. 1.1. Діаграми стану системи Pb – S

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполуки PbS

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
PbS	<i>Fm-3m</i>	0,5934	—	—	[3]
PbS	<i>Fm-3m</i>	0,59297	—	—	[4]
PbS	<i>Fm-3m</i>	0,5996	—	—	[5]
PbS	<i>Pm-3m</i>	0,3289	—	—	[6]

1.1.2. Система Pb – Se

Діаграма стану системи Pb – Se досліджена в повному концентраційному і температурному інтервалі та представлена на **рис. 1.2.** В системі при співвідношенні компонентів 1:1 утворюється сполука складу PbSe, яка має конгруентний характер плавлення при температурі 1352 К. Взаємодія PbSe із вихідними компонентами системи має евтектичний характер. Евтектичні реакції протікають при температурах 600 К та 493 К, евтектичні точки мають вироджений характер. Кристалографічні характеристики різних модифікацій PbSe наведені в **таблиці 1.2.**

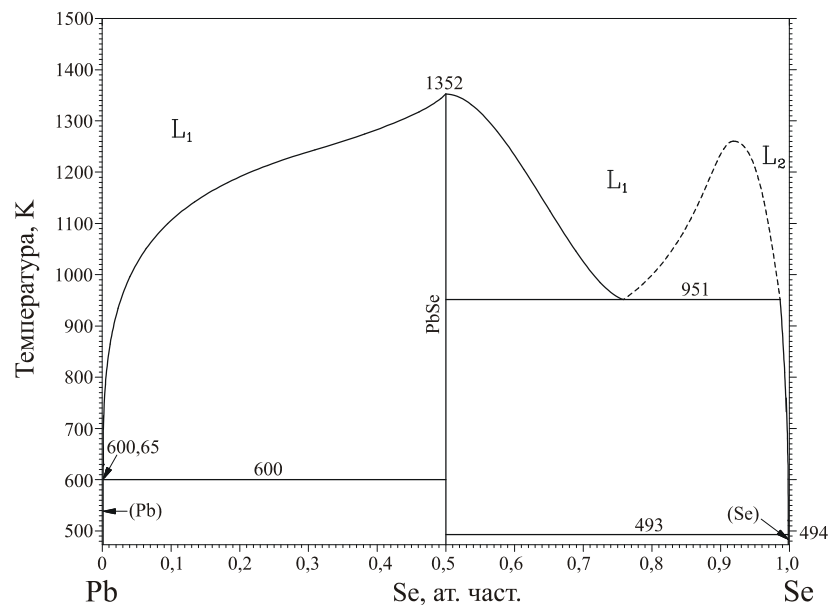


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Pb – Se

Таблиця 1.2

Кристалографічні характеристики сполуки PbSe

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6124	—	—	[7]
PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6128	—	—	[8]
PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6133	—	—	[9]
PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6128	—	—	[10]

PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6122	–	–	[11]
PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6130	–	–	[12]
PbSe	<i>Fm-3m</i>	0,6224	–	–	[13]

1.1.3. Кристалічна структура сполук PbS та PbSe

У системах Pb – X (X – S, Se) утворюються бінарні сполуки PbS та PbSe відповідно. Їх кристалографічні характеристики представлено у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Кристалографічні характеристики бінарних сполук PbX (X – S, Se)

Сполука	СТ	ПГ	Періоди комірки, нм			Літ.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
PbS	NaCl	<i>Fm-3m</i>	0,5996	–	–	[15]
	GeS	<i>Pnma</i>	1,128	0,402	0,429	[16]
	CsCl	<i>Pm-3m</i>	0,3289	–	–	[17]
	TlI	<i>Cmcm</i>	0,383	1,039	0,401	[17]
PbSe	NaCl	<i>Fm-3m</i>	0,6224	–	–	[18]
	GeS	<i>Pnma</i>	1,161	0,400	0,439	[19]
	CsCl	<i>Pm-3m</i>	0,3379	–	–	[17]

Бінарні сполуки PbS та PbSe можуть кристалізуватись у чотирьох структурних типах: NaCl, GeS, CsCl і TlI (табл. 1.4.).

Таблиця 1.4

Структурні типи сполук PbS та PbSe

Сполука	СТ	ПГ	Сполука	СТ	ПГ
PbS	NaCl	<i>Fm-3m</i>	PbSe	NaCl	<i>Fm-3m</i>
	GeS	<i>Pnma</i>		GeS	<i>Pnma</i>
	CsCl	<i>Pm-3m</i>		CsCl	<i>Pm-3m</i>
	TlI	<i>Cmcm</i>			

Структурний тип NaCl (ПГ $Fm-3m$): $a=0,5644$ нм, [20]. У таблиці 1.5. наведені координати атомів для сполуки PbS (СТ $NaCl$), [15]. Елементарна комірка та координаційний поліедр Pb у структурі сполуки PbS зображені на **рисунку 1.5**. Атоми Pb мають октаедричне оточення і координують навколо себе по шість атомів Сульфуру $[PbS_6]$.

Таблиця 1.5

Координати атомів для сполуки PbS
(структурний тип $NaCl$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Pb	$4a$	0	0	0	1,0
S	$4b$	1/2	1/2	1/2	1,0

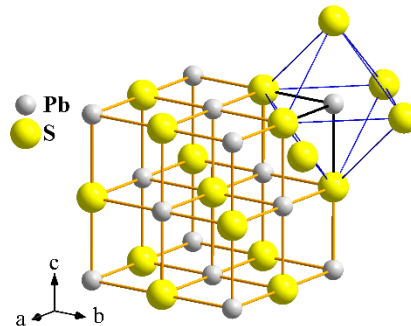


Рис. 1.5. Елементарна комірка та координаційний поліедр атома Pb у сполуці PbS (СТ $NaCl$).

Структурний тип GeS (ПГ $Pnma$): $a=1,0470$ нм, $b=0,40297$ нм, $c=0,3641$ нм, [21]. У таблиці 1.6. наведені координати атомів для сполуки PbS (СТ GeS), [16]. Елементарна комірка та координаційний поліедр атома Pb у структурі сполуки PbS зображені на **рисунку 1.6**. У структурі PbS (СТ GeS) атоми Pb координують навколо себе по шість атомів Сульфуру.

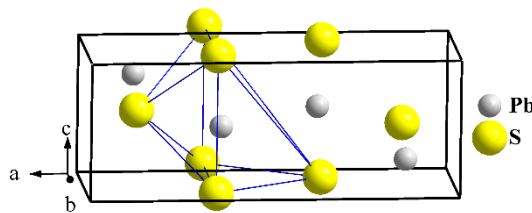
Таблиця 1.6

Координати атомів для сполуки PbS

(структурний тип *GeS*)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Pb	$4c$	0,12	1/4	1/8	1,0
S	$4c$	0,35	1/4	0	1,0

Рис. 1.6. Елементарна координаційна

рнa комірka та
поліедратома Pb сполуки PbS (СТ *GeS*).

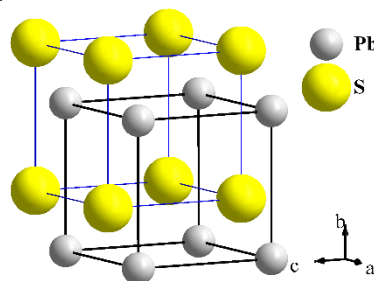
Структурний тип CsCl (ПГ *Pm-3m*): $a=0,411$ нм, [22]. У таблиці 1.7. наведені координати атомів для сполуки PbS (СТ *CsCl*), [17]. Елементарна комірka та координаційний поліедр атома Pb (КЧ = 8) зображені на рисунку 1.7.

Таблиця 1.7

Координати атомів для сполуки PbS

(структурний тип *CsCl*)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Pb	$1a$	0	0	0	1,0
S	$1b$	1/2	1/2	1/2	1,0

Рис. 1.7. Елементарна комірka та координаційний поліедр атома Pb сполуки PbS (СТ *CsCl*).

Структурний тип ТІJ (ПГ $Cmcm$): $a=0,457$ нм, $b=1,292$ нм, $c=0,524$ нм, [23]. У структурному типі TlJ (табл. 1.8.) атоми Pb координують навколо себе по сім атомів Сульфуру (рисунк 1.8.), [17].

Таблиця 1.8

Координати атомів для сполуки PbS

(структурний тип TlJ)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Pb	$4c$	0	0,13	1/4	1,0
S	$4c$	0	0,40	1/4	1,0

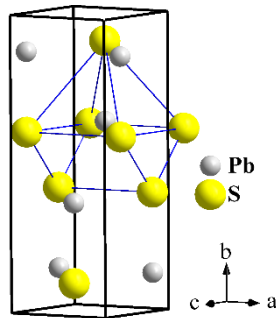


Рис. 1.8. Елементарна комірка та координаційний поліедр атома Pb сполуки PbS (СТ TlJ).

1.1.4. Система Ge – S

T-x проекція діаграми стану системи Ge – S (рис. 1.9.) досліджена в роботі [24]. Авторами знайдено дві проміжні фази: GeS та GeS₂. Обидві сполуки плавляться конгруентно – GeS при 938 К і GeS₂ при 1113 К. GeS з германієм та германій дисульфідом утворює евтектики при 923 К і 48 ат. % S та 883 К і 60 ат. % S відповідно. В інтервалі 3 - 45 ат. % S наявна область незмішуваності в рідкому стані. Температура монотектичної реакції $L_1 \leftrightarrow L_2 + Ge$ становить 1193 К. GeS₂ має вузьку область гомогенності і згідно [24] володіє поліморфним перетворенням, що відбувається при 770-793 К. Основні кристалохімічні характеристики GeS₂ наведені в таблиці 1.9.

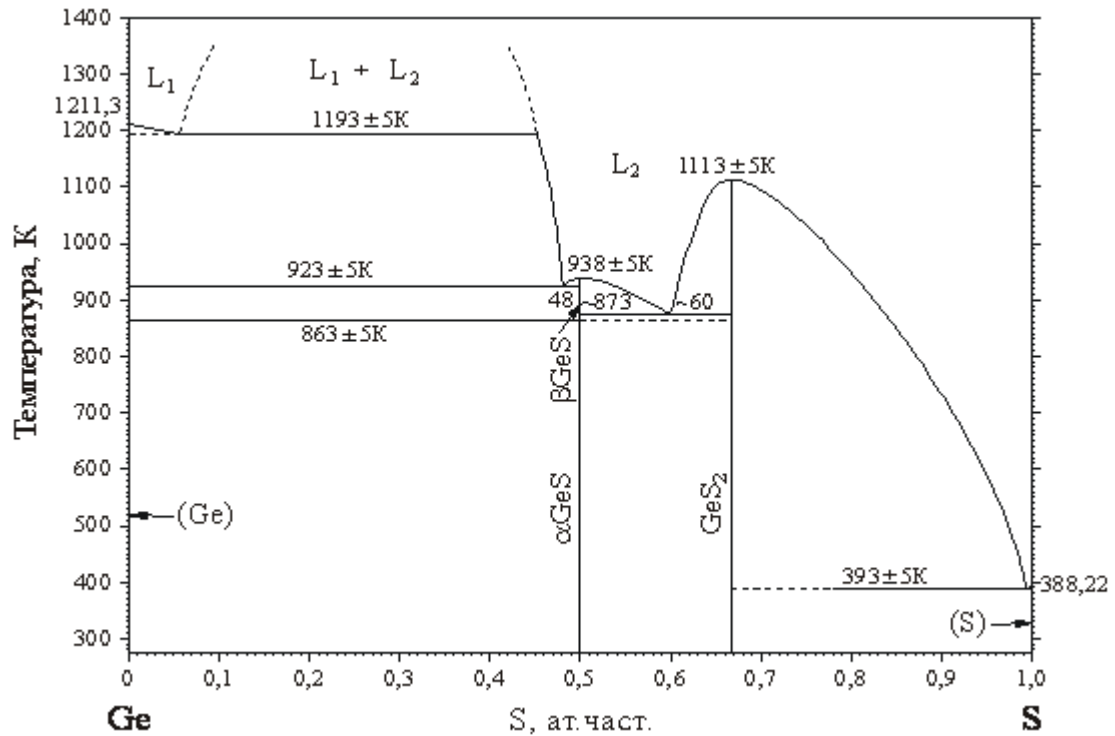


Рис. 1.9. Діаграма стану системи Ge – S

Таблиця 1.9

Кристалографічні характеристики сполуки GeS₂

Сполука	Пр. гр.	Параметри комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GeS ₂	<i>Fdd2</i>	1,68	2,238	0,687	[25]
GeS ₂	<i>I-42d</i>	0,5480	–	0,9143	[26]
GeS ₂	<i>P2₁/c</i>	0,6720	1,6101	1,1436	[27]
GeS ₂	<i>Pc</i>	0,6875	2,255	0,6809	[28]
GeS ₂	<i>I4₁/acd</i>	1,10650	–	1,87177	[29]

1.1.5. Система Ge – Se

Дослідженню системи Ge-Se і властивостей селеніду германію присвячені роботи [30-35]. Встановлено існування двох сполук: GeSe₂, яка плавиться конгруентно при 1015 К, та GeSe що утворюється за перитектичною реакцією $L + Ge \rightleftharpoons GeSe$ при 948 К. Координати перитектичної точки - 52,6 ат. % Se. Германій(II) селенід.

Високотемпературна α -модифікація існує у вузькому температурному інтервалі і при 939 К і 49,75 ат. % Se зі сторони германію та 920 К і 51,52 ат. % Se зі сторони селену переходить в низькотемпературну β -модифікацію. Координати перитектичної точки – 56 ат. % Se і 856 К, або 58 ат. % Se і 859 К. В частині GeSe_2 -Se координати евтектичної точки 89,2 ат. % Se і 485 К. В сплавах, багатих германієм, знайдено область незмішуваності в рідкому стані, яка знаходиться в інтервалі 14 - 38 ат. % Se. Температура монотектичної реакції $L_1 \Leftrightarrow \text{Ge} + L_2$ становить 1177 К. Основні характеристики GeSe_2 наведені в таблиці 1.10.

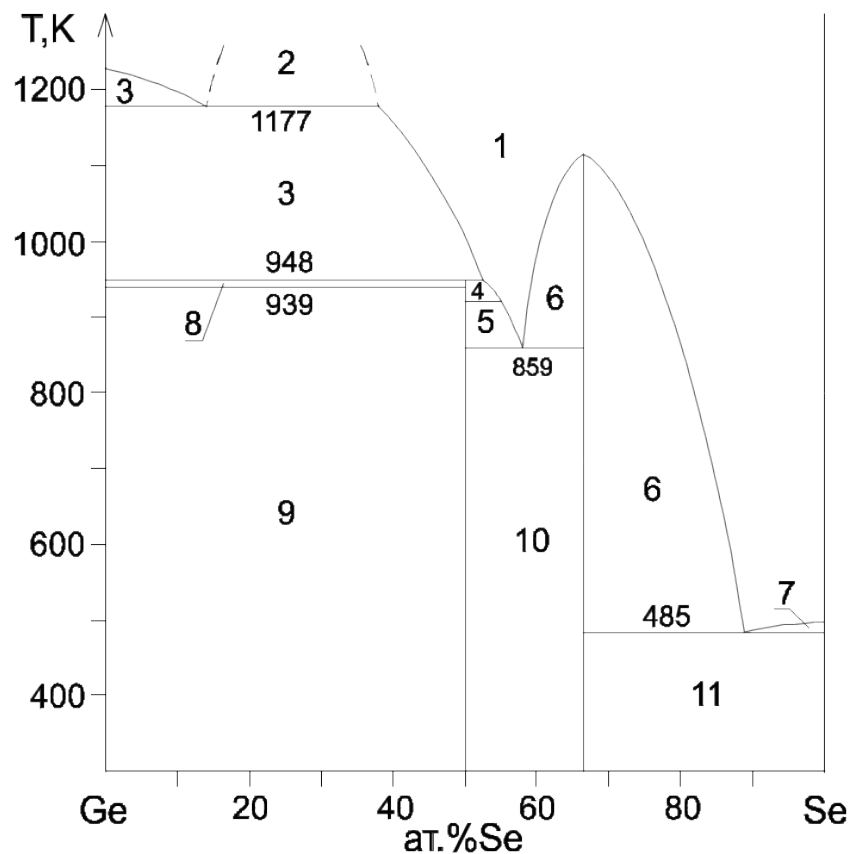


Рис. 1.10. Діаграма стану системи Ge – Se за даними [38]:

- 1 – L, 2 – L_1+L_2 , 3 – L+Ge, 4 – L+ β -GeSe, 5 – L+ α -GeSe,
 6 – L+ GeSe_2 , 7 – L+Se, 8 – Ge+ β -GeSe, 9 – Ge+ α -GeSe,
 10 – α -GeSe+ GeSe_2 , 11 – Se+ GeSe_2 .

Таблиця 1.10

Кристалографічні характеристики сполуки GeSe₂

Сполука	Пр. гр.	Параметри комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GeSe ₂	<i>P2₁/c</i>	0,7016	1,6796	1,1831	[36]
	<i>P2₁/c</i>	0,7036	1,6832	1,181	[37]
	<i>P2₁/c</i>	0,7019	1,6864	1,1814	[38]
	<i>I-42d</i>	0,57307	–	0,9691	[39]
	<i>I-4</i>	0,55073	–	0,99374	[40]
	<i>P-4</i>	0,53389	–	1,00361	[41]
	<i>Fdd2</i>	1,221	2,311	0,692(1)	[42]

1.1.6. Кристалічна структура сполук GeS_2 та GeSe_2

Дослідженню системи Ge-Se і властивостей селеніду германію присвячені роботи [43-48]. Встановлено існування двох сполук: GeSe_2 , яка плавиться конгруентно при 1015 К, та GeSe що утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{Ge} \Leftrightarrow \text{GeSe}$ при 948 К. Координати перитектичної точки - 52,6 ат. % Se. Германій(II) селенід [37-38]. Високотемпературна α -модифікація існує у вузькому температурному інтервалі і при 939 К і 49,75 ат. % Se зі сторони германію та 920 К і 51,52 ат. % Se зі сторони селену переходить в низькотемпературну β -модифікацію. Координати перитектичної точки – 56 ат. % Se і 856 К [43], або 58 ат. % Se і 859 К [44]. В частині GeSe_2 -Se координати евтектичної точки 89,2 ат. % Se і 485 К. В сплавах, багатих германієм, знайдено область незмішуваності в рідкому стані, яка знаходиться в інтервалі 14 - 38 ат. % Se. Температура монотектичної реакції $L_1 \Leftrightarrow \text{Ge} + L_2$ становить 1177 К. Германій селенід має явно виражену пластинчасту будову. Пластинки легко сколюються одна відносно одної. Утворення GeSe_2 , при синтезі його з елементарних компонентів проходить через стадію утворення GeSe [46]. Основні характеристики GeSe_2 наведені в таблиці 1.11.

Таблиця 1.11

Кристаліграфічні характеристики сполук $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$)

Сполука	СТ	ПГ	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GeS_2	GeS_2	<i>Pc</i>	0,6875	2,255 $\beta=120,45^\circ$	0,6809	[49]
	GeS_2	<i>P2₁/c</i>	0,6720	1,6101 $\beta=90,88^\circ$	1,1436	[50]
	ZnCl_2	<i>I-42d</i>	0,5480	–	0,9143	[48]

Сполука	СТ	ПГ	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
	GeS ₂	<i>Fdd2</i>	1,168	2,238	0,686	[51]
	ZnBr ₂	<i>I4/</i> <i>acd</i>	1,1065	–	1,8717	[52]
GeSe ₂	GeS ₂	<i>P2₁/c</i>	0,7019	1,6864	1,1814	[53]
	GeS ₂	<i>Fdd2</i>	1,221	2,311	0,692	[54]
	ZnCl ₂	<i>I-42d</i>	0,57307	–	0,9691	[55]
	GeSe ₂	<i>I-4</i>	0,55073	–	0,99374	[56]
	GeSe ₂	<i>P-4</i>	0,53389	–	1,00361	[57]

Структурний тип GeS₂ (ПГ *Pc*): $a=0,6875$ нм, $b=2,255$ нм, $c=0,6809$ нм, $\beta=120,45^\circ$, [49]. Координати атомів для сполуки GeS₂ наведені у **таблиці 1.12**. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів Ge у структурі сполуки GeS₂ зображено на **рисунку 1.11**.

Таблиця 1.12

Координати атомів для сполуки GeS₂

(власний структурний тип)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Ge1	$2a$	0	0,9880	$1/2$	1,0
Ge2	$2a$	0,2513	0,7375	0,5020	1,0
Ge3	$2a$	0,4957	0,5131	0,9983	1,0
Ge4	$2a$	0,7436	0,7624	0,0001	1,0
Ge5	$2a$	0,1359	0,8749	0,2484	1,0
Ge6	$2a$	0,6392	0,6248	0,7509	1,0
S1	$2a$	0,287	0,9504	0,154	1,0

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
S2	$2a$	0,153	0,8976	0,569	1,0
S3	$2a$	0,377	0,7990	0,347	1,0
S4	$2a$	0,883	0,6979	0,843	1,0
S5	$2a$	0,781	0,5519	0,636	1,0
S6	$2a$	0,764	0,9995	0,127	1,0
S7	$2a$	0,832	0,8517	0,921	1,0
S8	$2a$	0,380	0,7536	0,865	1,0
S9	$2a$	0,873	0,7460	0,365	1,0
S10	$2a$	0,304	0,6441	0,433	1,0
S11	$2a$	0,611	0,6056	0,054	1,0
S12	$2a$	0,262	0,5075	0,124	1,0

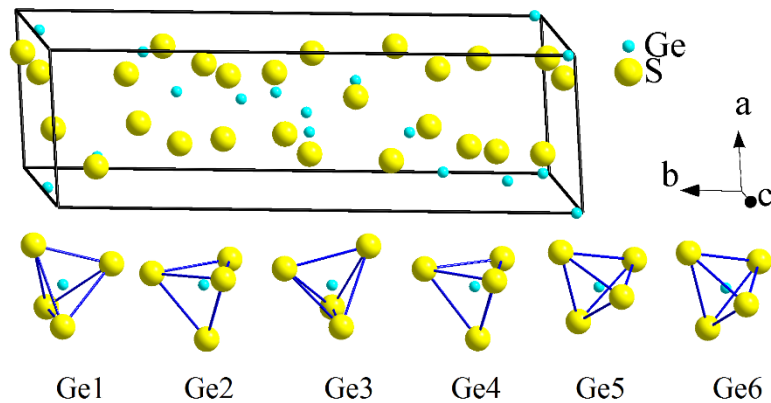


Рис. 1.11. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Ge1, Ge2, Ge3, Ge4, Ge5 та Ge6 у структурі сполуки GeS₂ (моноклінна сингонія (ПГ Pc)).

У структурі сполуки GeS₂ (ПГ Pc) атоми Ge1, Ge2, Ge3, Ge4, Ge5 і Ge6 мають тетраедричне оточення і координують навколо себе по чотири атоми Сульфуру утворюючи відповідні тетраедри: [Ge1S1₁S2₁S6₂], [Ge2S3₁S8₁S9₁S10₁], [Ge3S5₁S11₁S12₂], [Ge4S4₁S7₁S8₁S9₁], [Ge5S1₁S2₁S3₁S7₁] та [Ge6S4₁S5₁S10₁S11₁].

Структурний тип GeS₂ (ПГ P2₁/c): $a=0,6720$ нм, $b=1,6101$ нм, $c=1,1436$ нм, $\beta=90,88^\circ$, [50]. Координати атомів для сполуки GeS₂ наведені у **таблиці 1.13**. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів Ge у структурі сполуки GeS₂ зображено на **рисунку 1.12**.

У структурі сполуки GeS₂ атоми Ge1, Ge2, Ge3 та Ge4 мають тетраедричне оточення, координуючи навколо себе по чотири атоми Сульфуру, утворюють відповідні тетраедри: [Ge1S1₁S2₁S3₁S4₁], [Ge2S4₁S5₁S6₁S8₁], [Ge3S2₁S3₁S7₁S8₁] і [Ge4S1₁S5₁S6₁S7₁].

Таблиця 1.13

Координати атомів для сполуки GeS₂
(власний структурний тип)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Ge1	4e	0,3430	0,1531	0,2213	1,0
Ge2	4e	0,1714	0,1514	0,7798	1,0
Ge3	4e	0,8396	0,0026	0,7057	1,0
Ge4	4e	0,6734	0,3073	0,2777	1,0
S1	4e	0,6687	0,1773	0,2141	1,0
S2	4e	0,2790	0,0370	0,1226	1,0
S3	4e	0,2292	0,1126	0,3933	1,0
S4	4e	0,1726	0,2564	0,1369	1,0
S5	4e	0,4272	0,3319	0,4000	1,0
S6	4e	0,9211	0,3316	0,4020	1,0
S7	4e	0,6767	0,3909	0,1236	1,0
S8	4e	0,1661	0,4745	0,2011	1,0

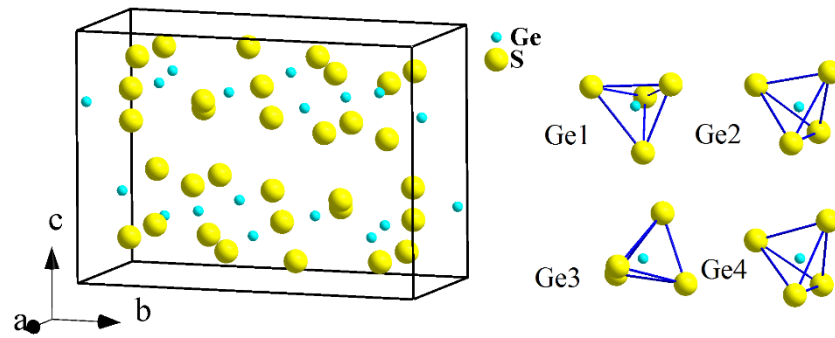


Рис. 1.12. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Ge1, Ge2, Ge3 та Ge1 у структурі сполуки GeS₂ (моноклінна сингонія (ПГ $P2_1/c$)).

Структурний тип GeS₂ (ПГ $Fdd2$): $a=1,1691$ нм, $b=2,241$ нм, $c=0,668$ нм, [58]. Координати атомів для сполуки GeS₂ наведені у **таблиці 1.14**. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів Ge у структурі сполуки GeS₂ зображено на **рисунку 1.13**.

Таблиця 1.14

Координати атомів для сполуки GeS₂
(власний структурний тип)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Ge1	$8a$	0	0	0	1,0
Ge2	$16b$	1/8	0,139	0	1,0
S1	$16b$	0,022	0,080	0,183	1,0
S2	$16b$	0,152	-0,014	-0,183	1,0
S3	$16b$	0,062	1/8	-0,278	1,0

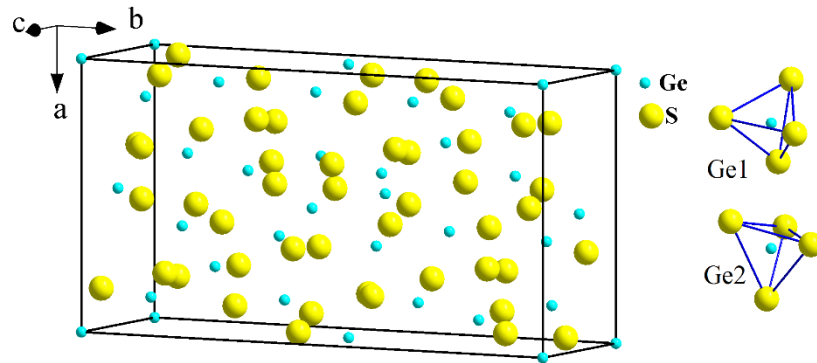


Рис. 1.13. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Ge1 та Ge2 у структурі сполуки GeS_2 (ромбічна сингонія (ПГ $Fdd2$)).

У структурі сполуки GeS_2 (ПГ $Fdd2$) атоми Ge1 та Ge2 утворюють тетраедри $[\text{Ge1S}_1\text{S}_2\text{S}_2]$ і $[\text{Ge2S}_1\text{S}_2\text{S}_3]$.

Структурний тип ZnBr_2 (ПГ $I4_1/acd$): $a=1,1389$ нм, $c=2,1773$ нм, [59]. Координати атомів для сполуки GeS_2 (СТ ZnBr_2), [60] наведені у таблиці 1.15. Елементарну комірку та координаційний поліедр атома Ge у структурі сполуки GeS_2 зображено на рисунку 1.14.

Таблиця 1.15

Координати атомів для сполуки GeS_2
(структурний тип ZnBr_2)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Ge	32g	0,3745	0,3439	0,0604	1,0
S1	16d	0	1/4	0,0124	1,0
S2	16e	0,2876	0	1/4	1,0
S3	32g	0,0345	0,0166	0,3760	1,0

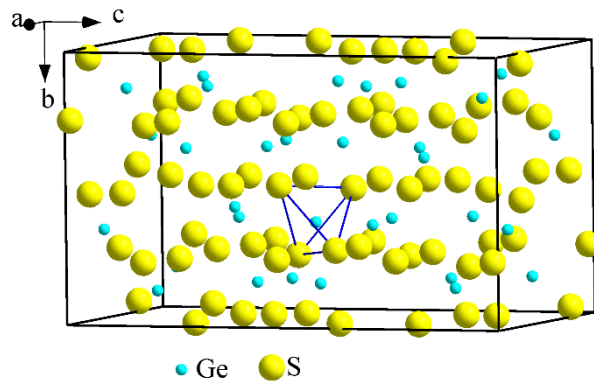


Рис. 1.14. Елементарна комірка та координаційний поліедр атома Ge у структурі сполуки GeS_2 (СТ ZnBr_2).

У структурі сполуки GeS_2 (структурний тип ZnBr_2) усі атоми Ge мають тетраедричне оточення і координують навколо себе по чотири атоми Сульфуру [$\text{GeS}_1\text{S}_2\text{S}_3\text{S}_4$].

Структурний тип GeSe_2 (ПГ I-4): $a=0,55073$ нм, $c=0,99374$ нм, [61]. Координати атомів для сполуки GeSe_2 (ПГ I-4) наведені у таблиці 1.16. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів Ge у структурі сполуки GeSe_2 зображено на рисунку 1.15.

Таблиця 1.16

Координати атомів для сполуки GeSe_2
(власний структурний тип, ПГ I-4)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Ge1	$2b$	$1/2$	$1/2$	0	1,0
Ge2	$2d$	$1/2$	0	$1/4$	1,0
Se	$8g$	0,7662	0,260	0,1282	1,0

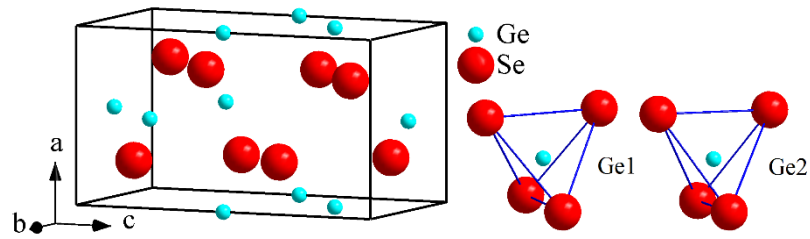


Рис. 1.15. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Ge1 та Ge2 у структурі сполуки GeSe₂ (СТ GeSe₂, ПГ I-4).

Структурний тип GeSe₂ (ПГ P-4): $a=0,53389$ нм, $c=1,00361$ нм, [61]. Координати атомів для сполуки GeSe₂ наведені у таблиці 1.17. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів Ge у структурі сполуки GeSe₂ (ПГ P-4) зображено на **рисунку 1.16**.

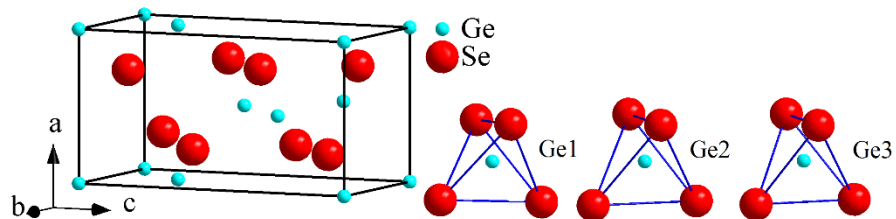


Рис. 1.16. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Ge1, Ge2 та Ge3 у структурі сполуки GeSe₂ (СТ GeSe₂, ПГ P-4).

Таблиця 1.17

Координати атомів для сполуки GeSe₂
(власний структурний тип, ПГ P-4)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Ge1	1a	0	0	0	1,0
Ge2	1d	1/2	1/2	1/2	1,0
Ge3	2g	0	1/2	1/4	1,0
Se1	4h	0,2739	0,2340	0,1280	1,0
Se2	4h	0,7711	0,7700	0,6273	1,0

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G

1.2. КВАЗІБІНАРНІ СИСТЕМИ

1.2.1. Система PbS – GeS₂

Згідно літературного джерела [62] діаграма стану системи PbS – GeS₂ на **рис. 1.17.** побудована в концентраційному інтервалі 0 – 0,6 мол. част. GeS₂. У системі утворюються дві сполуки: PbGeS₃ та Pb₂GeS₄. Сполука Pb₂GeS₄ плавиться конгруентно з відкритим максимумом при температурі 894 К. Сполука PbGeS₃ утворюється по перетектичній реакції при 866 К. Взаємодія між PbS і Pb₂GeS₄ та Pb₂GeS₄ і PbGeS₃ носить евтектичний характер. Евтектичні процеси протікають при температурі 858 та 853 К відповідно. В **таблиці 1.18.** наведені кристалографічні характеристики сполук системи PbS – GeS₂.

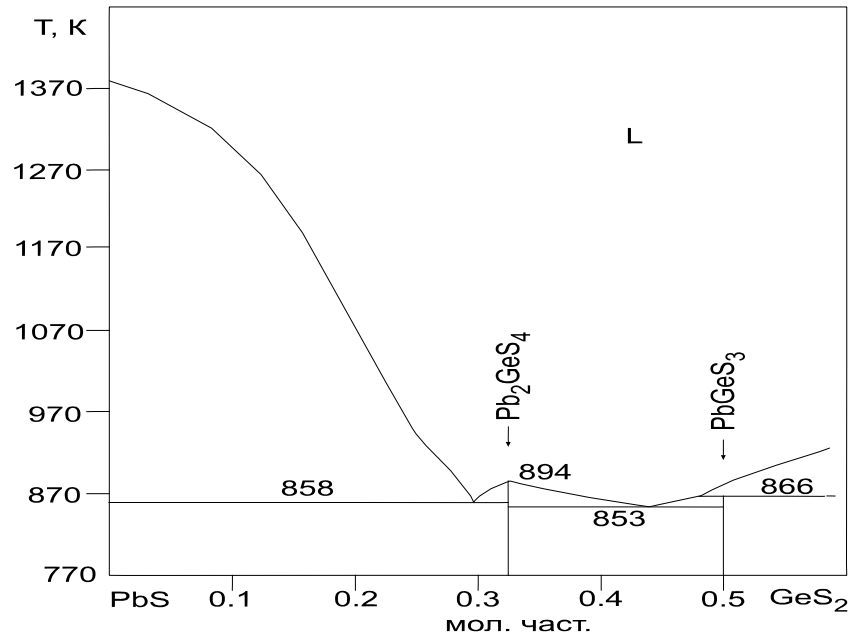


Рис. 1.17. Діаграма стану системи PbS – GeS₂

Таблиця 1.18

Кристалографічні характеристики сполук системи PbS – GeS₂

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
PbGeS ₃	<i>P2₁/c</i>	0,7224(3)	0,10442(2)	0,6825	[63]
Pb ₂ GeS ₄	<i>P2₁/c</i>	0,79742(6)	0,89255(8)	0,108761(8)	[64]
Pb ₂ GeS ₄	<i>I4-3d</i>	1,4096(4)	–	–	[65]

1.2.2. Система PbS – GeSe₂

Діаграма стану системи PbSe – GeSe₂, показана на **рис. 1.18**, досліджена методами термічного і рентгенофазового аналізів [66]. Зразки отримували вакуумним синтезом з елементів високої чистоти за температури 1123 К. Загартування розплаву у воду призводило до отримання стекол для системи (PbSe)_x(GeSe₂)_(1-x) в інтервалі концентрацій 0,55 > x > 0,49. Охолодження розплаву в режимі вимкненої печі призводило до отримання кристалічних зразків, які для приведення до рівноважного стану піддавали відпалу за температури 573 К в протягом 4 тижнів.

Як слідує із діаграми стану, в системі PbSe – GeSe₂ утворюється лише одна тернарна сполука складу Pb₂GeSe₄, що ізоструктурна сполуці Pb₂GeS₄ і плавиться інконгруентно за температури 863 К. Евтектика в своєму складі містить 54 % PbSe і кристалізується за температури 836 К. Сполука складу PbGeSe₃ (аналог сполуки PbGeS₃) в системі PbSe - GeSe₂ не утворюється.

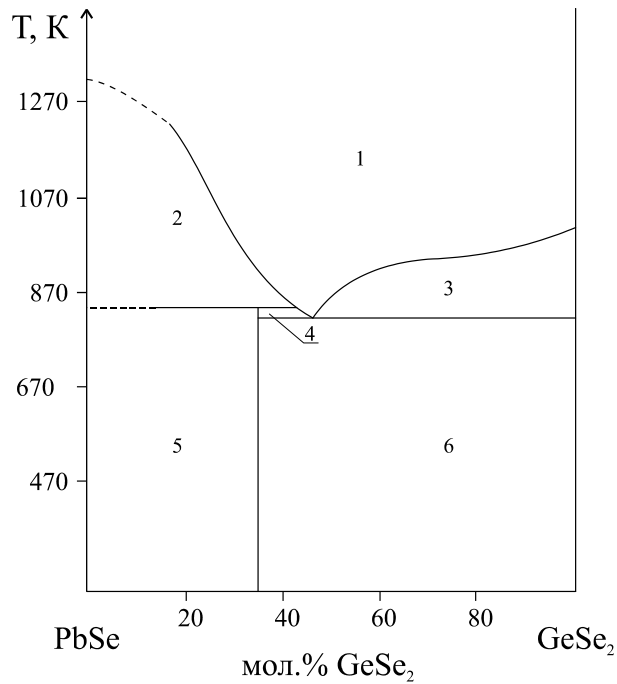


Рис. 1.18. Діаграма стану системи PbSe – GeSe₂: 1 – L, 2 – L + PbSe, 3 – L + GeSe₂, 4 – L + Pb₂GeSe₄, 5 – PbSe + Pb₂GeSe₄, 6 – Pb₂GeSe₄ + GeSe₂

Таблиця 1.19

Кристалографічні характеристики сполуки Pb₂GeSe₄

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pb ₂ GeSe ₄	<i>I4-3d</i>	1,4573	–	–	[65]

1.2.3. Кристалічна структура сполук Pb₂GeS₄ та Pb₂GeSe₄

Структурний тип Pb₂GeS₄ (СП *cI128,220*; ПГ *I4-3d*). До структурного типу Pb₂GeS₄ (BTM) належить кристалічна структура високотемпературної модифікації сполуки Pb₂GeS₄ та сполуки Pb₂GeSe₄. У цій структурі атоми Pb займають положення ПСТ *24d*, половина з яких заповнена на 32,4%. Атоми Pb, координуючи атоми сульфуру, утворюють деформовані октаедри (КЧ = 6). Для атомів Ge характерним є КЧ = 4.

Таблиця 1.20

**Кристалографічні характеристики сполук, що утворюються у
системах PbX – D^{IV}X₂ (D^{IV} – Ge; X – S, Se)**

Сполука	СТ	ПГ	Періоди комірки, нм			Літ.
			<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Pb ₂ GeS ₄	Pb ₂ GeS ₄	<i>P2₁/c</i>	0,79742	0,8925 5	0,108761	[64]
Pb ₂ GeS ₄	Na ₆ Pb ₃ P ₄ Se ₁₆	<i>I4-3d</i>	1,4096	–	–	[65]
Pb ₂ GeSe ₄	Na ₆ Pb ₃ P ₄ Se ₁₆	<i>I4-3d</i>	1,4573	–	–	[66]

Структурний тип Pb₂GeS₄ (ПГ *P2₁/c*): $a=0,79742$ нм, $b=0,89255$ нм, $c=1,08761$ нм, $\beta=114,171^\circ$, [64]. Координати атомів для сполуки Pb₂GeS₄ наведені у **таблиці 1.21**. Елементарну комірку та координаційні поліедри Pb та Ge у структурі сполуки Pb₂GeS₄ зображено на **рисунок 1.19**.

Таблиця 1.21

Координати атомів для сполуки Pb₂GeS₄

(власний структурний тип)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Pb1	4e	0,0356	0,3161	0,3407	1,0
Pb2	4e	0,4124	0,4326	0,1551	1,0
Ge	4e	0,7137	0,1908	0,0063	1,0
S1	4e	0,2465	0,0171	0,1256	1,0
S2	4e	0,7644	0,0900	0,2027	1,0
S3	4e	0,4437	0,2002	0,3980	1,0
S4	4e	0,9193	0,3691	0,0610	1,0

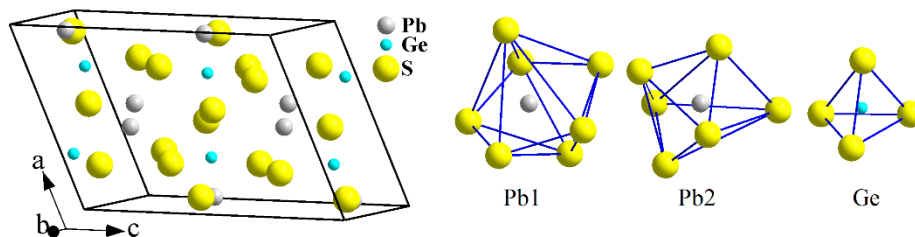


Рис. 1.19. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Pb1, Pb2 та Ge у структурі сполуки Pb_2GeS_4 (СТ Pb_2GeS_4).

У структурі сполуки Pb_2GeS_4 атом Pb1 координує навколо себе по сім атомів Сульфуру [$Pb1S1_2S2_2S3_1S4_2$], атом Pb2 – шість атомів Сульфуру [$Pb2S1_1S2_1S3_3S4_1$], а атом Ge – чотири атоми Сульфуру [$GeS1_1S2_1S3_1S4_1$].

Структурний тип $Na_6Pb_3P_4Se_{16}$ (ПГ $I4-3d$): $a=1,43479$ нм, [67]. Координати атомів для сполуки Pb_2GeS_4 (СТ $Na_6Pb_3P_4Se_{16}$) [595] наведені у таблиці 1.22. Елементарну комірку та координаційні поліедри атомів Pb та Ge у структурі сполуки Pb_2GeS_4 зображено на рисунку 1.20.

Таблиця 1.22

Координати атомів для сполуки Pb_2GeS_4

(структурний тип $Na_6Pb_3P_4Se_{16}$)

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G
Pb1	$24d$	$3/4$	0,2611	0	1,0
Pb2	$24d$	$3/4$	0,5912	0	0,324
Ge	$16c$	0,9756	0,4756	0,0245	1,0
S1	$16c$	0,0676	0,5676	0,9324	1,0
S2	$48e$	0,0719	0,3719	0,0921	1,0

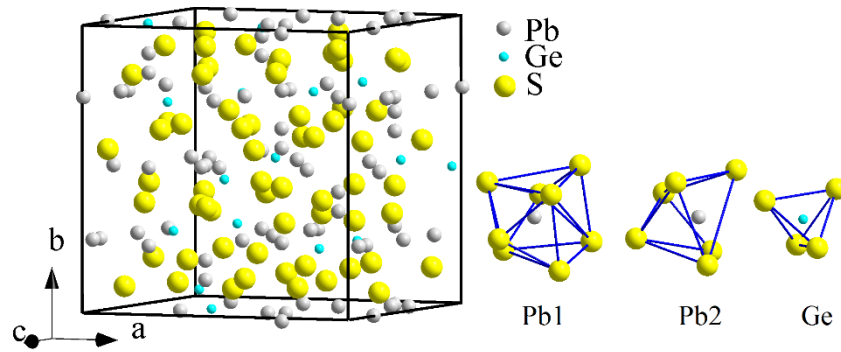


Рис. 1.20. Елементарна комірка та координаційні поліедри атомів Pb1, Pb2 та Ge у структурі сполуки Pb_2GeS_4 (СТ $\text{Na}_6\text{Pb}_3\text{P}_4\text{Se}_{16}$).

У структурі сполуки Pb_2GeS_4 (СТ $\text{Na}_6\text{Pb}_3\text{P}_4\text{Se}_{16}$) атоми Свинцю утворюють два види координаційних поліедрів: атоми Pb1 центровані у тригональних призмах із двома додатковими атомами $[\text{Pb1S}_1\text{S}_2\text{S}_6]$, а Pb2 – у несиметричних октаедрах $[\text{Pb2S}_2\text{S}_6]$. Атоми Ge координують навколо себе по чотири атоми Сульфуру, утворюючи тетраедри $[\text{GeS}_1\text{S}_2\text{S}_3]$.

1.3. ВИСНОВКИ З ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ

1. Згідно з літературних джерел, щодо утворення бінарних та тетрарних фаз у системах за участю германію, для синтезу тетрарних фаз найкраще використовувати елементарні компоненти високого ступені чистоти.
2. У доступних літературних джерелах відсутні відомості щодо проведення синтезу нових фаз у системі Pb_2GeS_4 – « Sn_2GeS_4 » – Pb_2GeSe_4 .
3. Дослідження структурних переходів моноклін-кубік та можливості збільшення при цьому ентропії системи є важливим для створення нових матеріалів для потреб енергетичної галузі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Характеристика вихідних речовин, методу синтезу сплавів досліджуваної системи та розрахунок шихти

Для синтезу сплавів досліджуваної системи використовували прості речовини високого ступеня чистоти: Pb – 99,99 мас. %, Ge – 99,99 мас. %, S – 99,99 мас. %, Se – 99,99 мас.

Розрахунок шихти здійснювався за формулою:

$$m_x = \frac{A_x A_x \%}{A_x A_x \% + A_y A_y \% + A_z A_z \% + A_j A_j \%} \cdot m$$

де A_x , A_y , A_z , – атомні маси компонентів x, y, z; $A_x\%$, $A_y\%$, $A_z\%$ – атомні проценти компонентів; m_x – маса компонента x; m – маса всієї наважки.

Наприклад: (сплав № 9, див. таблиця 3.1)



$$m(\text{Pb}) = \frac{2 \cdot 207,2}{2 \cdot 207,2 + 1 \cdot 72,59 + 3,2 \cdot 32,066 + 0,8 \cdot 78,96} \cdot 1 = 0,6348 \text{ г}$$

$$m(\text{Ge}) = \frac{1 \cdot 72,59}{2 \cdot 207,2 + 1 \cdot 72,59 + 3,2 \cdot 32,066 + 0,8 \cdot 78,96} \cdot 1 = 0,1112 \text{ г}$$

$$m(\text{S}) = \frac{3,2 \cdot 32,066}{2 \cdot 207,2 + 1 \cdot 72,59 + 3,2 \cdot 32,066 + 0,8 \cdot 78,96} \cdot 1 = 0,1572 \text{ г}$$

$$m(\text{Se}) = \frac{0,8 \cdot 78,96}{2 \cdot 207,2 + 1 \cdot 72,59 + 3,2 \cdot 32,066 + 0,8 \cdot 78,96} \cdot 1 = 0,0968 \text{ г}$$

Розраховані кількості вихідних компонентів зважували з точністю $\pm 0,00005$ г на терезах ВЛР-200. Загальна маса наважки становила 1 г. Загрузку у кварцовий контейнер здійснювали за допомогою кальки для запобігання прилипання частинок речовини до внутрішньої поверхні контейнера у верхній його частині. Вакуумували контейнер до тиску 10^{-3} Па і герметизували його на киснево-газовому пальнику.

Виходячи із р - Т діаграм вихідних речовин був вибраний однотемпературний метод синтезу. Синтез здійснювався в електричній

муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно такого режиму:

1. Нагрів до температури 1373 К із швидкістю 10 К/год;
2. Витримка за температури 1373 К протягом 4 годин;
3. Охолодження за температури 773 К із швидкістю 10 К/год;
4. Гомогенізуючий відпал за температури 773 К протягом 240 годин;
5. Гартування відпалених сплавів у холодну воду.

2.2. Рентгенофазовий аналіз

Відкриття в 1912 році Лауе і його співробітниками дифракції рентгенівських променів привело до розробки одного з найдосконаліших прямих методів ідентифікації фаз - рентгенофазового аналізу.

Розрізняють рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз. Завдання першого - ідентифікація кристалічної речовини, завданням другого є добування даних, за якими можна побудувати просторову модель кристалічної речовини: визначення сингонії та параметрів елементарного паралелепіпеда; типу решітки Браве; точкової та просторової групи; числа формульних одиниць в елементарному паралелепіпеді; координат атомів.

Основною задачею рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз в їх суміші на основі аналізу дифракційної картини. Проходження рентгенівського випромінювання через речовину супроводжується взаємодією рентгенівських променів з речовиною. Відомо три типи взаємодії: розсіювання рентгенівського випромінювання (зі зміною і без зміни довжини хвилі), фотоелектричний ефект і утворення електронно-позитронних пар.

Речовина, яка піддається дії рентгенівського випромінювання, випускає вторинне випромінювання, довжина хвилі якого або дорівнює довжині падаючих променів, або незначно відрізняється. При розсіянні без

довжини хвилі змінне електромагнітне поле, яке створюється пучком рентгенівських променів, викликає коливання електронів опромінюваної речовини, і вони стають джерелами когерентного випромінювання.

Внаслідок когерентності промені, які розсіюються різними атомами, можуть інтерферувати. Відстані між атомними площинами в кристалах співрозмірні з довжинами хвиль рентгенівських променів. Кристал є дифракційною решіткою для рентгенівського випромінювання (рис. 2.1.).

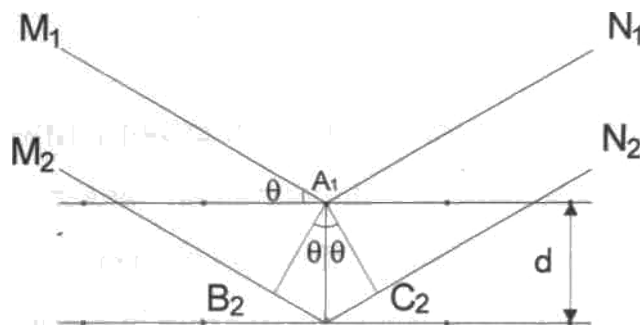


Рис. 2.1. Схема відбиття рентгенівських променів від атомних площин

Для виникнення дифракційного ефекту необхідно, щоб виконувалась умова Вульфа – Брега:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2.1)$$

А також повинні виконуватися 3 умови Лауе:

$$\begin{aligned} a(\cos \phi_1 - \cos i_1) &= h\lambda, \\ b(\cos \phi_2 - \cos i_2) &= k\lambda, \\ c(\cos \phi_3 - \cos i_3) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (2.2)$$

де d – міжплощинні віддалі; Θ – кут відбиття; n – порядок відбиття; λ – довжина хвилі; a, b, c – періоди ідентичності; ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 – кути падіння рентгенівських променів; i_1, i_2, i_3 – кути відбивання рентгенівських променів; h, k, l – індекси площин. На використанні рівняння Вульфа – Брега базуються всі ті розрахунки рентгеноструктурних досліджень, що пов'язані з міжплощинними віддальми в кристалі.

2.3. Раманівська спектроскопія

Спектри комбінаційного розсіювання збуджували за допомогою твердотільного лазера з довжиною хвилі 671 нм і отримували за допомогою однокаскадного спектрометра MDR-23 (LOMO), оснащеного охолоджуваним детектором CCD (Andor iDus 420, UK). Щільність потужності лазера на зразках становила менше 10^3 Вт/см², щоб виключити термоіндуковану модифікацію зразків. Спектральну роздільну здатність ~ 2 см⁻¹ було визначено за шириною піку фононів Si монокристалічної підкладки Si. Положення піку фонону Si 521.0 см⁻¹ було використано як еталон для визначення положення піків Рамана.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження системи Pb_2GeS_4 – « Sn_2GeS_4 » – Pb_2GeSe_4 нами було синтезовано 19 сплавів. У таблиці 3.1. представлено склад досліджених

сплавів та компонентний вміст кожного із них. Загальна маса наважки для кожного сплаву становила 1 г.

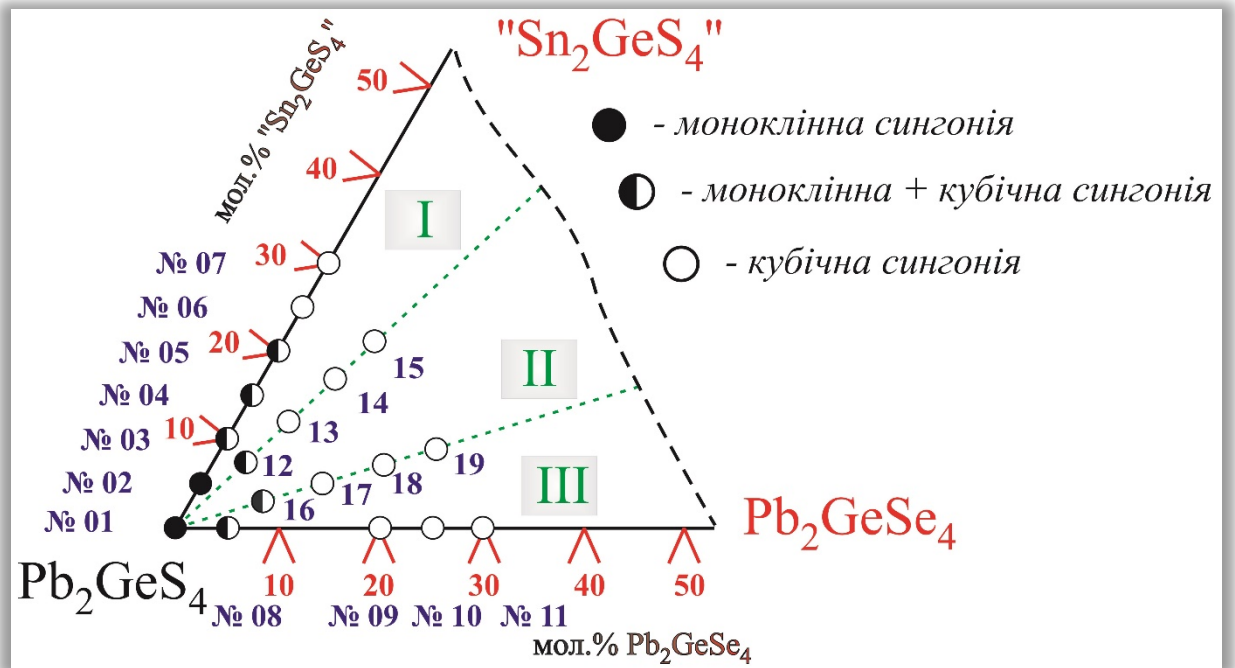


Рис. 3.1. Фазовий та хімічний склад досліджених сплавів.

Таблиця 3.1

Склад досліджуваних зразків системи Pb_2GeS_4 – « Sn_2GeS_4 » – Pb_2GeSe_4

№	Хімічний склад	Маса компонентів, г				
		Pb	Ge	Sn	S	Se
1.	Pb_2GeS_4	0,6735	0,1180	-	0,2085	-
2.	$Pb_{1,9}Sn_{0,1}GeS_4$	0,6492	0,1197	0,0196	0,2115	-
3.	$Pb_{1,8}Sn_{0,2}GeS_4$	0,6241	0,1215	0,0397	0,2146	-
4.	$Pb_{1,7}Sn_{0,3}GeS_4$	0,5983	0,1233	0,0605	0,2179	-
5.	$Pb_{1,6}Sn_{0,4}GeS_4$	0,5717	0,1252	0,0819	0,2212	-
6.	$Pb_{1,5}Sn_{0,5}GeS_4$	0,5443	0,1039	0,1271	0,2246	-
7.	$Pb_{1,4}Sn_{0,6}GeS_4$	0,5160	0,1291	0,1267	0,2282	-
8.	$Pb_2GeS_{3,8}Se_{0,2}$	0,6634	0,1162	-	0,1951	0,0252
9.	$Pb_2GeS_{3,2}Se_{0,8}$	0,6348	0,1112	-	0,1572	0,0968
10.	$Pb_2GeS_{3,0}Se_{1,0}$	0,6258	0,1096	-	0,1453	0,1192
11.	$Pb_2GeS_{2,8}Se_{1,2}$	0,6171	0,1081	-	0,1337	0,1411

№	Хімічний склад	Маса компонентів, г				
		Pb	Ge	Sn	S	Se
12.	$\text{Pb}_{1,86}\text{GeSn}_{0,14}\text{S}_{3,88}\text{Se}_{0,12}$	0,6334	0,1193	0,0273	0,2045	0,0156
13.	$\text{Pb}_{1,76}\text{GeSn}_{0,24}\text{S}_{3,80}\text{Se}_{0,20}$	0,6044	0,1203	0,0472	0,2019	0,0262
14.	$\text{Pb}_{1,66}\text{GeSn}_{0,34}\text{S}_{3,72}\text{Se}_{0,28}$	0,5749	0,1213	0,0675	0,1994	0,0370
15.	$\text{Pb}_{1,58}\text{GeSn}_{0,42}\text{S}_{3,64}\text{Se}_{0,36}$	0,5502	0,1220	0,0838	0,1962	0,0478
16.	$\text{Pb}_{1,94}\text{GeSn}_{0,06}\text{S}_{3,72}\text{Se}_{0,28}$	0,6451	0,1165	0,0114	0,1914	0,0355
17.	$\text{Pb}_{1,90}\text{GeSn}_{0,10}\text{S}_{3,52}\text{Se}_{0,48}$	0,6260	0,1154	0,0189	0,1795	0,0603
18.	$\text{Pb}_{1,86}\text{GeSn}_{0,14}\text{S}_{3,32}\text{Se}_{0,68}$	0,6072	0,1144	0,0262	0,1677	0,0846
19.	$\text{Pb}_{1,82}\text{GeSn}_{0,18}\text{S}_{3,16}\text{Se}_{0,84}$	0,5904	0,1136	0,0335	0,1586	0,1038

3.1. Раманівські спектри халькогенідів $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$

Раманівські спектри $\beta\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$ та PbGeS_3 вивчалися в роботах [62] та [63], відповідно. Як добре відомо, основними структурними фрагментами цієї сполуки є тетраедри, кожен з яких сформований атомом германію та чотирма атомами сульфуру [GeS_4], які розташовані в нескінченних каналах вздовж осі X [62,64]. В роботі [62] детально досліджено поляризаційні раманівські спектри $\beta\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$, для яких притаманна моноклінна кристалічна структура, на відмінну від $\alpha\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$, які кристалізуються в кубічній кристалічній структурі. Автори роботи [62] зробили основні віднесення фононних смуг в Раманівських спектрах до певного типу коливних мод. Згідно теоретико-групового аналізу, який був зроблений методом позиційної симетрії для різних типів кристалів в роботі [65], для просторової групи $P2_1/c$, до якої відноситься $\beta\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$, в елементарній комірці міститься 4 формульні одиниці, тобто в ній $7 \times 4 = 28$ атомів, а кількість коливних мод, відповідно буде $28 \times 3 = 84$. Для центру зони Бріллюєна незвідне представлення для $\beta\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$ виглядає наступним чином: $\Gamma = 21A_g + 21B_g + 21A_u + 21B_u$, з них три акустичні моди, а решта – оптичні. В цій же роботі було продемонстровано, що Раманівський спектр $\beta\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$, можна умовно розділити на декілька спектральних діапазонів.

Внутрішньо-молекулярні валентні коливання в тетраедрах GeS_4 характеризуються найбільш високочастотними коливними смугами і знаходяться в спектральному діапазоні від 250 до 450 cm^{-1} . Внутрішньо-молекулярні деформаційні коливання в тетраедрах будуть мати менші частоти в порівнянні з валентними коливаннями, оскільки силові константи в останніх більші. Спектральний діапазон, що відповідає цьому типу коливань лежить в діапазоні від 148 до 250 cm^{-1} . Область спектру від 70 до 140 cm^{-1} відповідає трансляційно-лібраційним коливанням GeS_4 тетраедрів. Найбільш низькочастотна ділянка спектру від 25 до 60 cm^{-1} відповідає трансляційним коливанням іонів Pb^{2+} з відповідними іонами підгратки кристалу.

В роботі [66] було показано, що варіювання компонентного складу $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}\text{Se}_y$ призводить до зміни кристалічної структури з моноклінної в кубічну при певних співвідношеннях долі свинцю до олова та сульфуру до селену. Зазначимо, що в наших кристалах змінювався тільки співвідношення вмісту свинцю до олова. Згідно теоретико-групового аналізу кубічна модифікація $\alpha\text{-Pb}_2\text{GeS}_4$ відноситься до $I-43d$ просторової групи [66], в елементарній комірці міститься 16 формульних одиниць, відповідно в коливних ІЧ та Раманівських спектрах можуть проявитися 336 мод, з яких 3 акустичні та 333 оптичні. Зрозуміло, що така значна кількість коливних мод призведе до їх перекриття і, відповідно до прояву в Раманівському спектрі смуг з великою півшириною.

На **рис. 3.2.** наведено Раманівські спектри кристалів $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$ при варіюванні компонентного складу (x) від 0 (зразок №1 (див. **рис. 3.1.**)) до 0.5 (зразок №6). Як видно з **рис. 3.2.**, при збільшенні частки олова в сполуці до 0.1 (зразок №2), Раманівський спектр практично не змінюється за виключенням низькочастотних коливних смуг та незначного розширення всіх смуг, що очікувано для твердого розчину. Водночас, при збільшенні x до 0.2 (зразок №3),

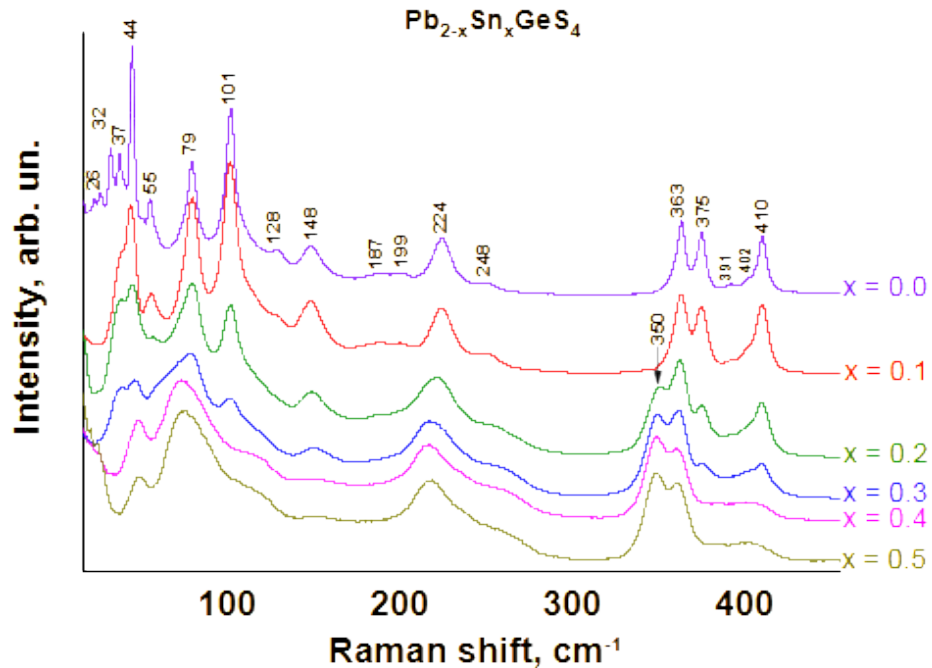


Рис. 3.2. Раманівські спектри кристалів $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$ при варіюванні їх компонентного складу (x): від 0 до 0.5. Спектри збуджувалися лазерним випромінюванням з $\lambda = 671$ нм.

Раманівський спектр суттєво змінився. В спектральній області внутрішньо-молекулярних коливань залишаються всі смуги характерні для моноклінної структури, хоча інтенсивності смуг з частотами 375 та 410 cm^{-1} зменшуються, в спектрі виникають нові смуги, зокрема смуга з частотою 350 cm^{-1} та зростає інтенсивність смуги з частотою 375 cm^{-1} , оскільки остання є суперпозицією двох смуг. Такі зміни свідчать, що наряду з моноклінною структурою кристал містить кубічну кристалічну фазу. Подальше збільшення долі олова в кристалі призводить до зменшення інтенсивностей смуг з частотами 375 та 410 cm^{-1} , характерних для моноклінної структури, аж до повного їх зникнення при $x = 0.5$ (зразок №6). Подібна трансформація Раманівського спектра спостерігається і для трансляційно-лібраційних коливань в низькочастотній області спектру (**рис. 3.2.**). При $x = 0.5$ (зразок №6) реєструється Раманівський спектр, який характерний тільки для кубічної кристалічної структури. Дійсно, згідно

XRD результатів, для цього компонентного складу ($\text{Pb}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{eS}_4$) в кристалі наявна тільки кубічна фаза. Всі зміни Раманівських спектрів при збільшенні долі олова в сполуці добре корелюють зі змінами в XRD спектрах.

На **рис. 3.3. – 3.9.** представлено результати рентгенофазового аналізу зразків 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (див. **рис. 3.1.**). Аналіз цих результатів засвідчує хорошу узгодженість результатів РФА із результатами Раманівської спектроскопії.

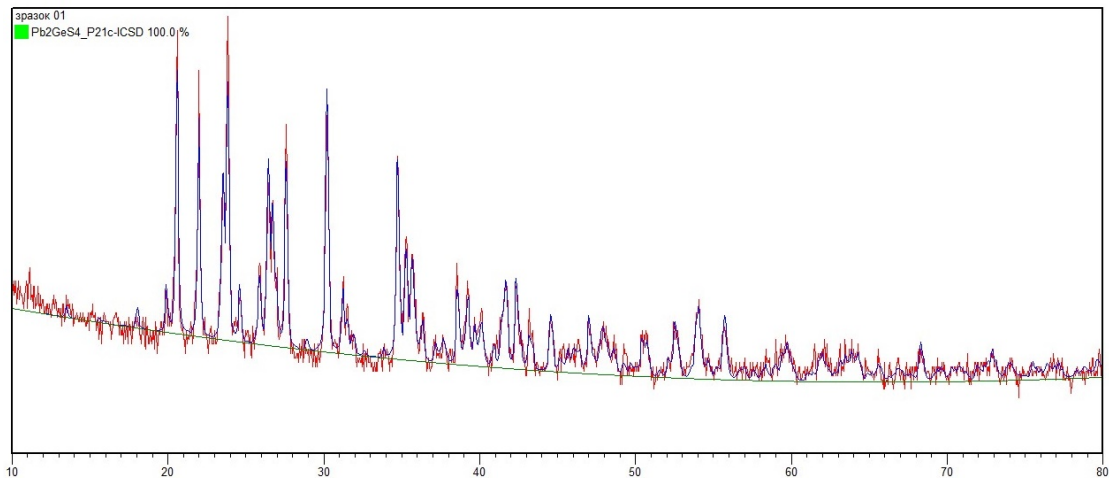


Рис. 3.3. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду Pb_2GeS_4 (зразок №1), (моноклінна сингонія (ПГ $P2_1/c$))

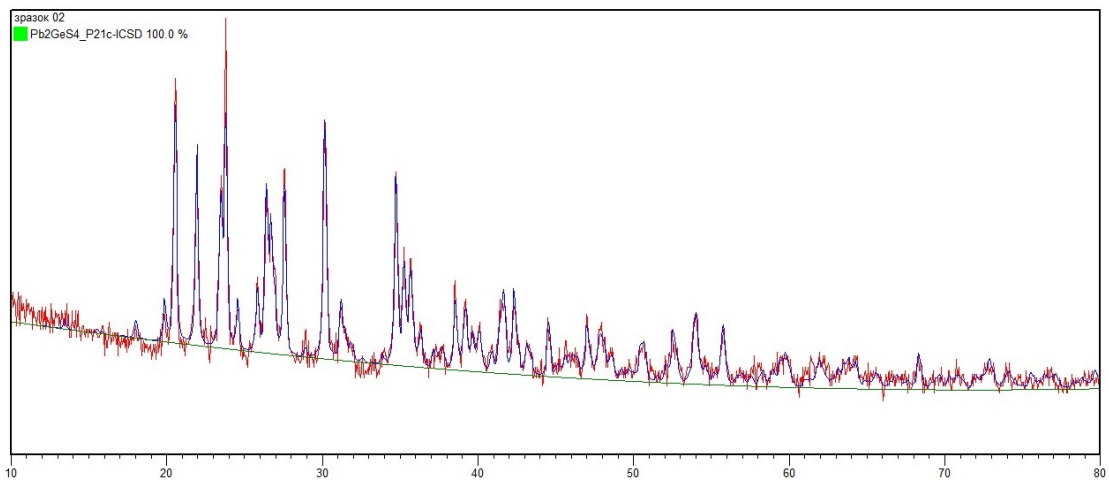


Рис. 3.4. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду $\text{Pb}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}\text{GeS}_4$ (зразок №2), (моноклінна сингонія (ПГ $P2_1/c$))

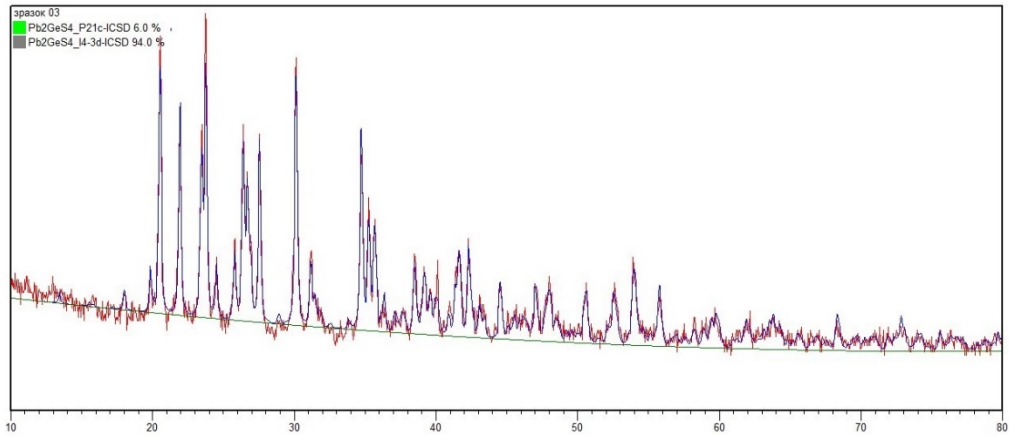


Рис. 3.5. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду $\text{Pb}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{GeS}_4$ (зразок №3), (моноклінна сингонія (ПГ $P2_1/c$))

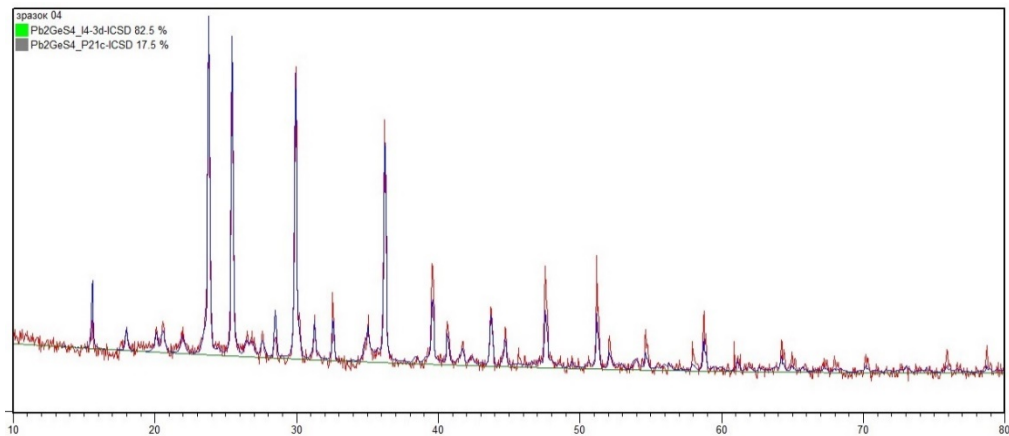


Рис. 3.6. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду $\text{Pb}_{1,7}\text{Sn}_{0,3}\text{GeS}_4$ (зразок №4), (моноклінна сингонія (ПГ $P2_1/c$) + кубїчна сингонія (ПГ $I4-3d$))

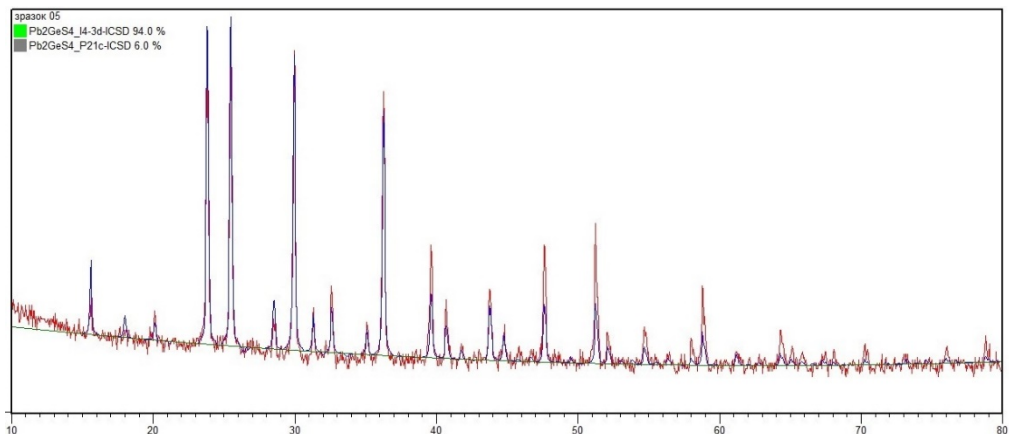


Рис. 3.7. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду $\text{Pb}_{1,6}\text{Sn}_{0,4}\text{GeS}_4$ (зразок №5), (моноклінна сингонія (ПГ $P2_1/c$) + кубїчна сингонія (ПГ $I4-3d$))

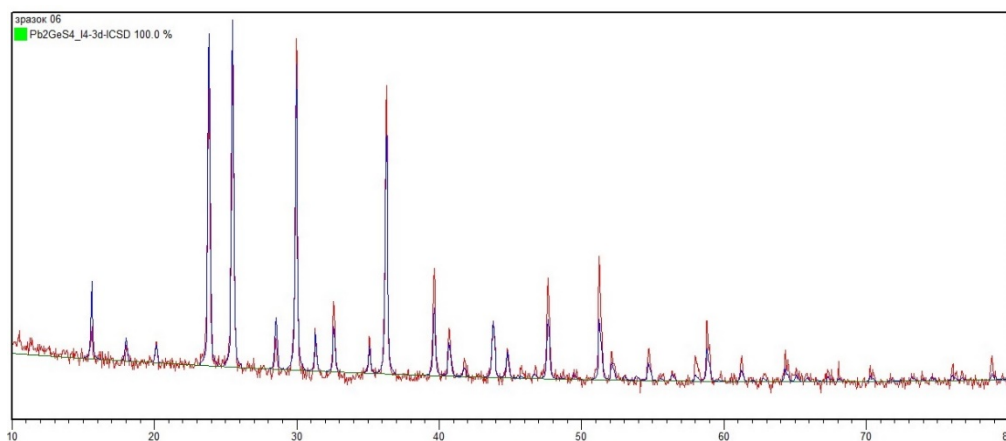


Рис. 3.8. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду $\text{Pb}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{GeS}_4$ (зразок №6), (кубічна сингонія (ПГ I4-3d)

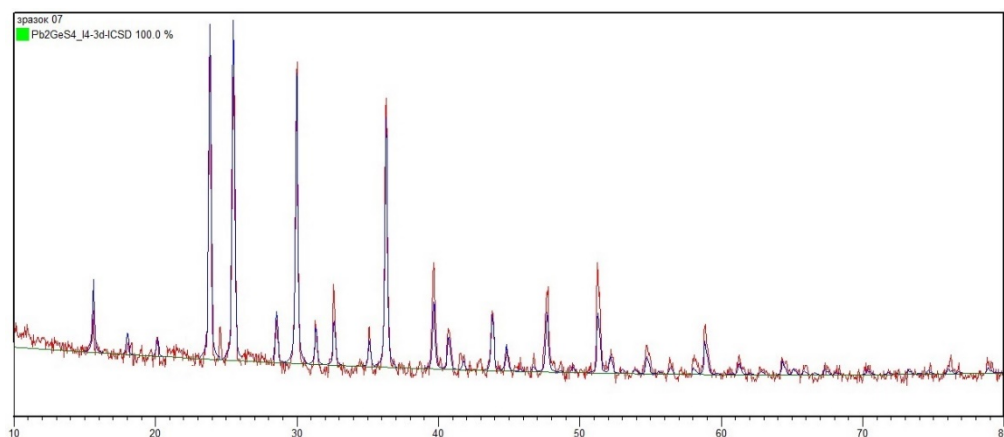


Рис. 3.9. Експериментальна та теоретична порошкограми сульфїду $\text{Pb}_{1,4}\text{Sn}_{0,6}\text{GeS}_4$ (зразок №7), (кубічна сингонія (ПГ I4-3d)

3.2. Кристалічні ґратки сполук $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$

Кристалічну структуру халькогенїдів досліджували рентгенівським методом порошку. Зйомку відповідних порошкограм здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-13 в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, крок сканування – 0.05° , експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних (таблиці 3.2 - 3.7) та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD.

Таблиця 3.2

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук Pb_2GeS_4 і $Pb_{1,58}Sn_{0,42}GeS_{3,64}Se_{0,36}$ (метод порошку)**

Емпірична формула	Pb_2GeS_4	$Pb_{1,58}Sn_{0,42}GeS_{3,64}Se_{0,36}$
Номер зразка	1	15
ПГ	$P2_1/c$ (№ 14)	$I-43d$ (№ 220)
Кількість атомів в комірці	7	8
Розрахована густина ($г/см^3$)	5,783(3)	5,6660(7)
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Умови зйомки	CuK α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 10 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I, R_p	0,1155 і 0,2462	0,0870 і 0,2634
Фактор шкали	0,41022(9)	0,677(2)

Таблиця 3.3

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук $Pb_{1,66}GeSn_{0,34}S_{3,72}Se_{0,28}$ і $Pb_{1,76}GeSn_{0,24}S_{3,80}Se_{0,20}$ (метод порошку)**

Емпірична формула	$Pb_{1,66}GeSn_{0,34}S_{3,72}Se_{0,28}$	$Pb_{1,76}GeSn_{0,24}S_{3,80}Se_{0,20}$
Номер зразка	14	13
ПГ	$I-43d$ (№ 220)	$I-43d$ (№ 220)
Кількість атомів в комірці	5	5
Розрахована густина ($г/см^3$)	5,6791(6)	5,7075(7)
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Умови зйомки	CuK α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 10 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_I, R_p	0,0954 і 0,3593	0,0661 і 0,2803
Фактор шкали	0,771(2)	0,722(2)

Таблиця 3.4

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сполук $\text{Pb}_{1,82}\text{Sn}_{0,18}\text{GeS}_{3,16}\text{Se}_{0,84}$ і $\text{Pb}_{1,86}\text{Sn}_{0,14}\text{GeS}_{3,32}\text{Se}_{0,68}$ (метод порошку)

Емпірична формула	$\text{Pb}_{1,82}\text{Sn}_{0,18}\text{GeS}_{3,16}\text{Se}_{0,84}$	$\text{Pb}_{1,86}\text{Sn}_{0,14}\text{GeS}_{3,32}\text{Se}_{0,68}$
Номер зразка	19	18
ПГ	<i>I-43d</i> (№ 220)	<i>I-43d</i> (№ 220)
Кількість атомів в комірці	8	8
Розрахована густина (г/см ³)	5,8703(4)	5,8508(5)
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Умови зйомки	CuK α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 10 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R ₁ , R _p	0,0678 і 0,2349	0,0821 і 0,2642
Фактор шкали	0,771(2)	0,701(1)

Таблиця 3.5

Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури сполук $\text{Pb}_{1,94}\text{GeSn}_{0,06}\text{S}_{3,72}\text{Se}_{0,28}$ і $\text{Pb}_2\text{GeS}_{2,8}\text{Se}_{1,2}$ (метод порошку)

Емпірична формула	$\text{Pb}_{1,94}\text{GeSn}_{0,06}\text{S}_{3,72}\text{Se}_{0,28}$	$\text{Pb}_2\text{GeS}_{2,8}\text{Se}_{1,2}$
Номер зразка	16	11
ПГ	<i>I-43d</i> (№ 220)	<i>I-43d</i> (№ 220)
Кількість атомів в комірці	8	5
Розрахована густина (г/см ³)	5,858(2)	6,1662(8)
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Умови зйомки	CuK α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 10 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD

R_1, R_p	0,0992 і 0,3390	0,0798 і 0,2787
Фактор шкали	0,786(2)	0,911(6)

Таблиця 3.6

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполук Pb_2GeS_3Se і $Pb_2GeS_{3,2}S_{0,8}$ (метод порошку)**

Емпірична формула	Pb_2GeS_3Se	$Pb_2GeS_{3,2}S_{0,8}$
Номер зразка	10	9
ПГ	<i>I-43d</i> (№ 220)	<i>I-43d</i> (№ 220)
Кількість атомів в комірці	8	5
Розрахована густина (г/см ³)	6,1108(8)	6,0599(8)
Дифрактометр	Дрон 4-13	
Умови зйомки	CuK α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 10 с	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	CSD
R_1, R_p	0,0718 і 0,2595	0,0777 і 0,2915
Фактор шкали	0,875(4)	0,858(5)

Таблиця 3.7

**Умови зйомки та результати уточнення кристалічної структури
сполуки $Pb_2GeS_{3,8}Se_{0,2}$ (метод порошку)**

Емпірична формула	$Pb_2GeS_{3,8}Se_{0,2}$
Номер зразка	8
ПГ	<i>I-43d</i> (№ 220)
Кількість атомів в комірці	5
Розрахована густина (г/см ³)	5,891(1)
Дифрактометр	Дрон 4-13
Умови зйомки	CuK α -випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці 10 с
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
R_1, R_p	0,0712 і 0,2804

Фактор шкали	0,913(5)
--------------	----------

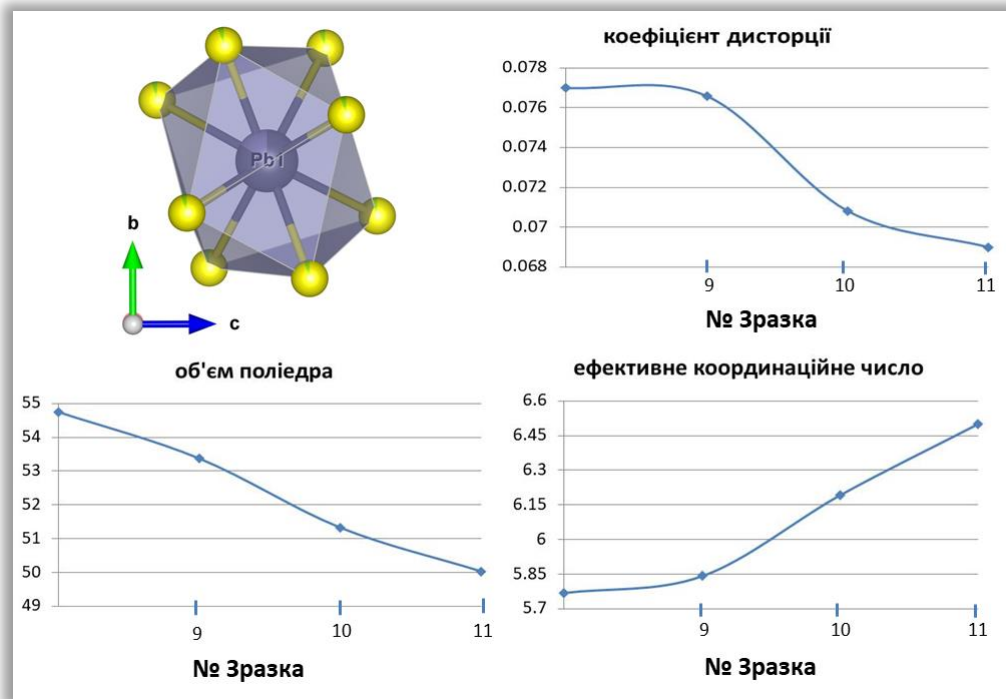


Рис. 3.10. Аналіз структурних змін у межах виділеного поліедра [Pb1Sn] у зразках $Pb_{2-x}GeSn_xS_{4-y}Se_y$ ($x = 0.24, 0.34, 0.42$; $y = 0.2, 0.28, 0.36$)

Для аналізу також використовували наступні склади: $Pb_{1.90}Sn_{0.10}GeS_{3.52}Se_{0.48}$, $Pb_{1.86}Sn_{0.14}GeS_{3.32}Se_{0.68}$, $Pb_{1.82}Sn_{0.18}GeS_{3.16}Se_{0.84}$, $Pb_{1.58}Sn_{0.42}GeS_{3.64}Se_{0.36}$. Збільшення вмісту атомів стануму (Sn) та селену (Se) в халькогенідах $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$ ($x = 0.10, 0.14, 0.18, 0.42$; $y = 0.48, 0.68, 0.84, 0.36$) має значний вплив на їх структурні характеристики (рис. 3.11) та (рис. 3.12).

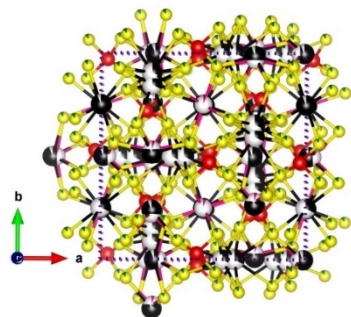
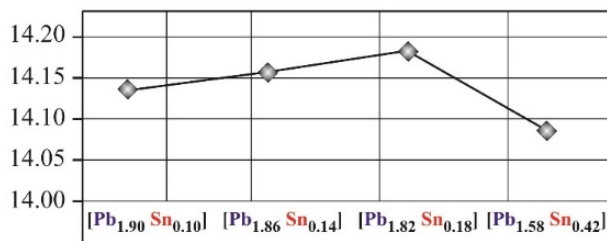
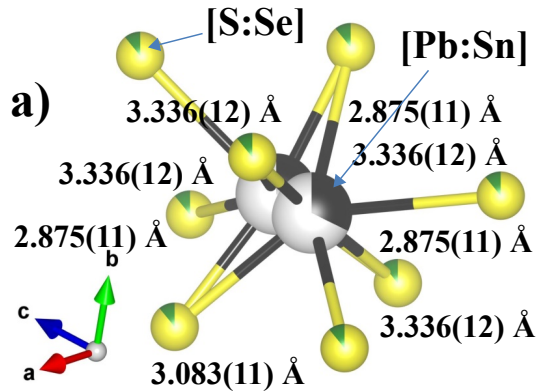


Рис. 3.11 Період a (Å) та розташування атомів у кристалічній решітці халькогенідів $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$

Аналіз структурних параметрів поліедрів $[\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x \ 8(\text{S}:\text{Se})]$ дозволяє стверджувати, що коригуючи вміст атомів стануму та селену {одночасне катіонне (Pb(II) на Sn(II)) та аніонне (S на Se) заміщення} в халькогенідах $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}\text{Se}_y$ можна отримувати матеріали із наперед заданими структурними параметрами, а отже прогнозувати фізичні властивості матеріалів на їх основі.



Середня міжатомна віддаль

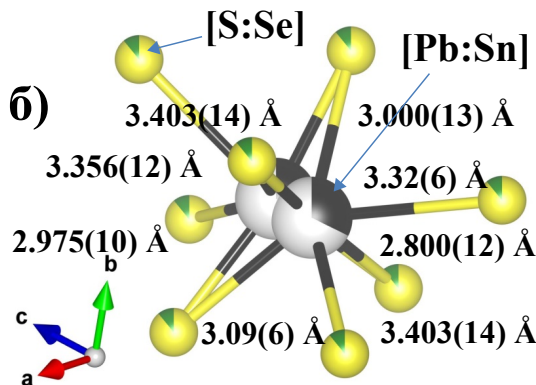
3.0979 Å

Об'єм поліедра 34.3528 Å³

Індекс дисторції 0.05131

Ефективне координаційне число

5.0218



Середня міжатомна віддаль

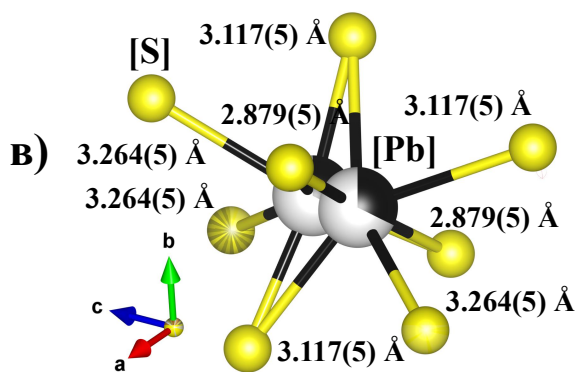
3.0822 Å

Об'єм поліедра 35.3775 Å³

Індекс дисторції 0.06073

Ефективне координаційне число

5.3814



Середня міжатомна віддаль

3.0867 Å

Об'єм поліедра 34.4642 Å³

Індекс дисторції 0.04487

Ефективне координаційне число

5.2390

Рис. 3.12. Структурні параметри поліедрів

$[\text{Pb}_{1.90}\text{Sn}_{0.10} \ 8(\text{S}:\text{Se})]$ (а), $[\text{Pb}_{1.58}\text{Sn}_{0.42} \ 8(\text{S}:\text{Se})]$ (б) та $[\text{Pb} \ 8(\text{S}:\text{Se})]$

Аналіз окремого складу $\text{Pb}_2\text{GeS}_{3.8}\text{Se}_{0.2}$ (рис. 3.13), що включає лише заміщення в аніонній підгратці, вказує на те атоми германію мають тетраедричне оточення, а атоми п्लомбуму – призматичне. Важливо зазначити, що заміщення $\text{S}_4 \rightarrow \text{X}$, $\text{X} - [\text{S}_{3.8}\text{Se}_{0.2}]$ сприяє зменшенню середньої довжини $\delta(\text{Ge} - \text{X})$ і відповідно зменшує коефіцієнт дисторсії. Той же самий ефект спостерігається і в поліедрах Pb. Ефективне координаційне число зростає в обох варіантах. Візуалізацію кристалічної структури проведено за допомогою програми VESTA.

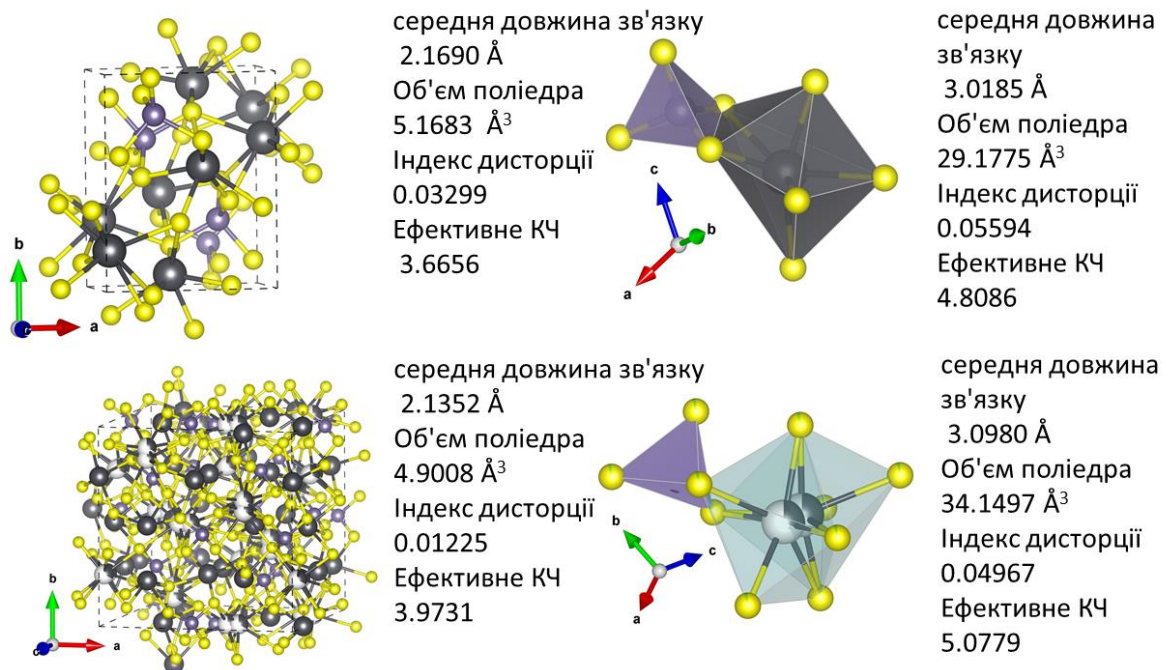


Рис. 3.13. Елементи кристалічної структури халькогенідів вихідної

Pb_2GeS_4 та з заміщенням в аніонній підгратці $\text{Pb}_2\text{GeS}_{3.8}\text{Se}_{0.2}$

Заміщення в аніонній та катіонній підгратці сприяє зменшенню коефіцієнта дисторсії поліедрів, в межах зразків одного променя концентраційного трикутника зростають параметри елементарної комірки та структура стає більш симетричною у випадку зменшення частки атомів п्लомбуму.

ВИСНОВКИ

1. У дослідженій системі було синтезовано та досліджено методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу 19 зразків.
2. Кристалічна структура зразків з катіонним та аніонним заміщенням кристалізується в кубічній сингонії. Спостерігається чіткий вплив включення четвертого компонента до складу вихідної тернарної фази на формування структури.
3. Збільшення частки атомів стануму та селену призводить збільшення симетричності структури: коефіцієнт дисторсії поліедрів зменшується, а ефективне координаційне число – зростає.
4. Досліджені матеріали є перспективними з точки зору термоелектричних параметрів і потребують ґрунтовного дослідження теплопровідності та числа носіїв заряду.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Abrikosov N. Kh. Compound-based semiconductor materials $A^{IV}B^{VI}$, M.: *Nauka*, 1975, 195.
1. Abrikosov N. Kh., Bankina V.F., Poretskaya L.V. et al. Semiconductor chalcogenides and alloys based on them, M.: *Nauka*, 1975, 219.
2. Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y. Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals, *Acta Crystallographica B*, 1983, 39, 312-317.
3. Noda Y., Matsumoto K., Ohba S., Saito Y., Toriumi K., Iwata Y., Shibuya I. Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe, *Acta Crystallographica C*, 1987, 43, 1443-1445.
4. Abe S., Mochizuki K., Masumoto K. Lead sulfide, *Journal of the Japan Institut of Metals*, 1992, 56(12), 1479-1484.
5. Chattopadhyay T.K., von Schnering H.G., Grosshans W.A., Holzapfel W.B. High-pressure X-ray diffraction study of the structural phase transition in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation, *Physica B and C (Netherland)*, 1986, 139, 356-360.
6. Nasibov I. O., Sultanov T. I., Rustamov A. G. et al. Study of the triple system Pr – Pb – Se by section Pr_2Se_3 – PbSe, *Izv., AN SSSR, Neorgan. Materials* 1979, 15, 1535-1537.
7. Ravindra N. M., Srivastava V. K. Lead selenide, *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, 1980, 58, 311-316.
8. Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y. Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals, *Acta Crystallographica B*, 1983, 39, 312-317.
9. Leute V, Koller H. J. Lead selenide, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 1986, 149, 213-227.
10. Nasibov I. O., Sultanov T. I., Murguzov M. I., Shafagatova G. G. Lead selenide, *Inorganic Materials (USSR)*, 1989, 25(4), 485-487.

11. Skums V. F., Pink R. L., Allasov M. R. Lead selenide, *Inorganic Materials* (USSR), 1991, 27(8), 1336-1340.
12. Abe S., Mochizuki K., Masumoto K. Lead selenide, *Journal of the Japan Institut of Metals*, 1992, 56(12), 1479-1484.
13. Labidi M., Meradji H., Ghemid S. at al. Structural, electronic, optical and thermodynamic properties of PbS, PbSe and their ternary alloy $PbS_{1-x}Se_x$, *Modern Physics Letters B*, 2011, 25(7), 473-486.
14. Skums V. F., Pink R. L., Allasov M. R. Solid solutions of the PbSe – PbS system at high pressures, *Inorganic Materials*, 1991, 27(8), 1336-1340.
15. Kabalkina S. S., Serebryanaya N. R., Vereshchagin L. F. Phase transitions in group IV-VI compounds at high pressure, *Solid State*, 1968, 10(3), 574-579.
16. Chattopadhyay T. K., von Schnering H. G., Grosshans W., Holzapfel W. B. High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation, *Physica B and C (Netherland)*, 1986, 139-140, 356-360.
17. Labidi M., Meradji H., Ghemid S. at al. Structural, electronic, optical and thermodynamic properties of PbS, PbSe and their ternary alloy $PbS_{1-x}Se_x$, *Modern Physics Letters B* – 2011, 25(7), 473-486.
18. Mariano A. N., Chopra K. L. Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth, *Appl. Phys. Lett.*, 1967, 10, 282-284.
19. Srinivasa R. B, Sanyal S. P. Structural and elastic properties of sodium halides at high pressure, , *Physical Review, Condensed Matter*, 1990, 42, 1810-1816.
20. Bissert G., Hesse K. F. Verfeinerung der Struktur von Germanium(II)-sulfid, GeS, *Acta Cryst.*, 1978, 34, 1322-1323.
21. Cortona P. Direct determination of self-consistent total energies and and charge densities of solids: a study of the cohesive properties of the alkali halides, *Physical Review*, 1992, 46, 2008-2014.

22. Helmholtz L. The crystal structure of the low temperature modification of thallos iodide, *Phase Transition*, 1992, 38, 127-220.
23. Lyu Tsyun-khua, Pashinkin A.S., Novoselova A.V. *Study of the germanium-sulfur system*, *DAN SSSR*, 1963, 151, 6, 1335-1336.
24. Zachariasen W. H. The crystal structure of germanium disulphide, *Journal of Chemical Physics B*, 1936, 4, 618-619.
25. Prewitt C. T., Young H. S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis, *Science*, 1965, 149, 535-537.
26. Dittmar G., Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂, *Acta Crystallographica B*, 1975, 31, 2060-2064.
27. Dittmar G. Schaefer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂, *Acta Crystallographica B*, 1976, 32, 1188-1192.
28. M. J. Mac Lachlan, S. Petrov, R. L. Bedard at al. Synthesis and crystal structure of delta-(GeS₂), the first germanium sulfide with an expanded framework structure, *Angew. Chem. Int. ed.*, 1998, 37(15), 2076-2079.
29. Ross L., Bourgon M. Germanium – selenium phase diagram, *Canad. J. Chem.*, 1969, 47, 14, 2555-2559.
30. Ipser H., Gambino M., Schuster W. The germanium-selenium phase diagram, *Monatsh. Chem.*, 1982, 113, 4, 389-398.
31. Gorhale A.B., Abbashian R. The Ge – Se (germanium – selenium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1990, 2, 3, 257-263.
32. Bensousan M., Brenac A., Thomas J. Et al. Elaboration de monocristaux de GeSe₂, *J. Of Cryst. Growth.*, 1972, 15, 1, 79-80.
33. Burgeat J., Le Roux G., Brenac A. Sur une nouvelle forme cristalline de GeSe₂, *J. Appl. Cryst*, 1975, 8, 2, 325-327.
34. Dittmar G., Schafer H. Die kristallstruktur von germanium disilenid, *Acta Cryst.*, 1976, 32, 9, 2726-2728.
35. Dittmar G., Schaefer H. Kristallstruktur von Germanium diselenid, *Acta Crystallographica B*, 1976, 32, 2726-2728.
36. Bletskan D. I., Gerasimenko V. S., Sicka M. Ju. Three polymorphic

- forms of GeSe₂ crystals, *Kristallografiya*, 1979, 24, 83-87.
37. Popovic Z. V., Stolz H. J. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe₂, *Physica Status Solidi, Sectio B: Basic Research*, 1981, 108, 153.
 38. Grande T., Ishii M., Akaishi M. et al. Structural properties of GeSe₂ at high pressures, *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 145, 167-173.
 39. Grzechnik A., Stolen S., Bakken E. et al. Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe₂ at high pressures and high temperatures, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 150, 121-127.
 40. Shimizu Y., Kobayashi T. Germanium disulfide and diselenide: Phase diagram and polymorphs, *Kristallografiya*, 1979, 24, 83-87.
 41. Ross L., Bourgon M. Germanium – selenium phase diagram, *Canad. J. Chem.* 1969, 47, 14, 2555-2559.
 42. Ipsier H., Gambino M., Schuster W. The germanium-selenium phase diagram, *Monatsh. Chem.*, 1982, 113, 4, 389-398.
 43. Gorhale A.B., Abbashian R. The Ge – Se (germanium – selenium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1990, 2, 3, 257-263.
 44. Bensoussan M., Brenac A., Thomas J. Et al. Elaboration de monocristaux de GeSe₂, *J. Of Cryst. Growth*, 1972, 15, 1, 79-80.
 45. Burgeat J., Le Roux G., Brenac A. Sur une nouvelle forme cristalline de GeSe₂, *J. Appl. Cryst.*, 1975, 8, 2, 325-327.
 46. Dittmar G., Schafer H. Die kristallstruktur von germanium diselenid, *Acta Cryst.B*, 1976, 32, 9, 2726-2728.
 47. Prewitt C. T., Young H. S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis, *Science*, 1965, 149, 535-537.
 48. Dittmar G., Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂, *Acta Cryst.*, 1976, 32, 1188-1192.
 49. Dittmar G. Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂, *Acta Cryst.*, 1975, 31, 2060-2064.
 50. Zachariasen W. H. The Crystal Structure of Germanium Disulphide, *J.*

- Chem. Phys.*, 1936, 4, 618-619.
51. M. J. MacLachlan, S. Petrov, R. L. Bedard et al. Synthesis and Crystal Structure of δ -GeS₂, The First Germanium Sulfide with an Expanded Framework Structure, *Angew. Chem.*, 1998, 37, 2075-2079.
 52. Arora S. K., Patel D. H., Agarwal M. K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown SnS₂ Single Crystals, *Crystal Research and Technology*, 1993, 28, 623-627.
 53. Popovic Z. V., Stolz H. J. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe₂, *Physica Status Solidi, Sectio B: Basic Research*, 1981, 108, 153.
 54. Shimizu Y., Kobayashi T. Germanium disulfide and diselenide: Phase diagram and polymorphs, *Kristallografiya*, 1979, 24, 83-87.
 55. Grande T., Ishii M., Akaishi M. et al. Structural properties of GeSe₂ at high pressures, *J. Solid State Chem.*, 1999, 145, 167-173.
 56. Grzechnik A., Stølen S., Bakken E. et al. Structural Transformations in Three-Dimensional Crystalline GeSe₂ at High Pressures and High Temperatures, *J. Solid State Chem.*, 2000, 150, 121-127.
 57. Shimizu Y., Kobayashi T. Germanium disulfide and diselenide: Phase diagram and polymorphs, *Reference unknown*, 1982, 21, 1-13.
 58. Chieh C., White M. Crystal structure of anhydrous zinc bromide, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 1984, 166, 189-197.
 59. MacLachlan M. J., Petrov S., Bedard R. L. et al. Synthesis and crystal structure of delta-(GeS₂), the first germanium sulfide with an expanded framework structure, *Angew. Chem. Int. ed.*, 1998, 37(15), 2076-2079.
 60. Grzechnik A., Stølen S., Bakken E. et al. Structural Transformations in Three-Dimensional Crystalline GeSe₂ at High Pressures and High Temperatures, *J. Solid State Chem.*, 2000, 150, 121-127.
 61. Bletska D.I. Crystalline and glassy chalcogenides Cu, Ge, Sn and alloys based on them, *Uzhgorod*, 2004, 292.
 62. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. Structure

- cristalline d'un thiogermanate de plomb a chaines infinies $(\text{PbGeS}_3)_n$, *Acta Crystallographica B*, 1974, 30, 1391-1395.
63. Susa K., Steinfink H., Ternary sulfide compounds AB_2S_4 : The crystal structures of GePb_2S_4 and SnBa_2S_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, 1971, 3, 75-82.
64. Poduska K. M., Cario L., DiSalvo F. J., Min K., Halasyamani P.S. Structural studies of a cubic, high-temperature (alpha) polymorph of Pb_2GeS_4 and the isostructural $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}$ Sey solid solution, *J. Alloys and compounds*, 2002, 335, 105-110.
65. Feltz A., Ludwig W., Senf L., Simon C. Glass formation and properties of chalcogenide systems XII. The phase diagram of the system $\text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ and on the compound Pb_2GeSe_4 , *Kristall und Technik.*, 1980, 15, 8, 895-901.
66. Aitken J. A., Marking G. A., Evain M. et al. Flux synthesis and isostructural relationship of cubic $\text{Na}_{1,5}\text{Pb}_{0,75}\text{PSe}_4$, $\text{Na}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$ and $\text{Li}_{0,5}\text{Pb}_{1,75}\text{GeS}_4$, *J. Solid State Chem*, 2000, 153, 158-169.
67. D. I. Bletska, V. P. Terban, M. I. Gurzan, M. V. Electronic band-structure and optical constants of Pb_2GeS_4 : Ab initio calculations and X-ray spectroscopy experiments, Potorii, *Inorg. Mater*, 1990, 26, 509-514.
68. Z. V. Popović, *Phys. B*, 1983, 119, 283-289.
69. M. Ya. Valakh, V.M. Dzhagan, N.V. Mazur, Ye.O. Havryliuk, V.O. Yukhymchuk, L.V. Piskach, Yu.M. Kogut, D.R.T. Zahn, and A.P. Litvinchuk. Raman and Infrared Phonon Spectra of Novel Nonlinear Optical Materials $\text{PbGa}_2\text{GeS}_6$ and $\text{PbGa}_2\text{GeSe}_6$: Experiment and Theory. *Crystals*, 2023, 13, 148.
70. W. B. Faterley, N. T. McDevit, and F. Beutley, *Appl.Spectrosc*, 1972, 25, 155.
71. K. M. Poduska, L. Cario, F.J. DiSalvo, K. Min, P.S. Halasyamani. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 335, 105-110.

ДОДАТОК А

Публікації за темою магістерської роботи

1. Марчук О.В., Смітюх О.В., Коржов А.А., Юхимчук В.О. Фазовий структурний перехід в межах твердого розчину $Pb_{2-x}Sn_xGeS_4$ ($x = 0 - 0,5$). Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології : матеріали IV Міжнародної наукової конференції (Луцьк, 7-9 грудня 2023 року). – Луцьк : Вежа-Друк, 2023. – 272 с.
2. Коржов А., Смітюх О., Марчук О. Катіонне та аніонне заміщення у кристалічній структурі Pb_2GeS_4 . Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи: Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 18-19 жовтня 2024 р., м. Луцьк. Луцьк: ІВВ ЛНТУ, 2024. 208 с.
3. Коржов А., Смітюх О., Марчук О. Вплив заміщення в аніонній підгратці на структуру Pb_2GeS_4 . Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук : збірник матеріалів VII Міжнар. наук. практ. конф. (14 листопада 2024 р.) / відп. ред. Шуляк Н.О., Зінченко М.О. Луцьк, 2024. Луцьк: ВНУ ім. Лесі Українки, 2024, 589 с.
4. Smitiukh O., Marchuk O., Korzhov A. The influence of the substitution in cation and anion sublattice on the HT- Pb_2GeS_4 structure, in Proceedings of the 4th International Online Conference on Crystals, 18–20 September 2024, MDPI: Basel, Switzerland (<https://sciforum.net/paper/view/18226>).



Lesya Ukrainka Volyn National University

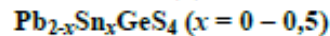
IV International Scientific Conference

**CURRENT PROBLEMS OF CHEMISTRY,
MATERIALS SCIENCE
AND ECOLOGY**

Proceedings

2023 December 7-9,
Lutsk, Ukraine

ФАЗОВИЙ СТРУКТУРНИЙ ПЕРЕХІД В МЕЖАХ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ



*Марчук Олег*¹, *Смітюх Олександр*¹, *Юхимчук Володимир*², *Коржов Андрій*¹,

¹Кафедра неорганічної та фізичної хімії,

Волинський національний університет імені Лесі Українки,

вул. Банкова 9, 43005, м. Луцьк

²Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки 45, 03028, м. Київ

marchuk.oleg@vnu.edu.ua

Сучасні напівпровідникові технології потребують постійного вдосконалення, оскільки зростає запит на створення мультифункціональних матеріалів із властивостями, що можна модифікувати під потреби споживача. Важливим фактором, що визначає властивості та сфери застосування таких матеріалів, є кристалічна структура та можливість її коригування, оскільки властивості матеріалів визначаються їх внутрішньою будовою.

Для вихідної фази Pb_2GeS_4 характерним є конгруентний характер плавлення за температури 894 К [1], що свідчить про її термодинамічну стабільність та можливість отримання у монокристалічному стані. Також відомо, що Pb_2GeS_4 кристалізується (рисунок 1) у моноклінній структурі (ПГ $P2_1/c$, СП $mP20,14$ [2]). Авторами роботи [3] реалізовано спробу отримати кубічну модифікацію (ПГ $I-43d$, СП $cI12,220$) кристалічної структури Pb_2GeS_4 , шляхом одночасного заміщення хімічних елементів у катіонній та в аніонній підрешітках. Фазовий перехід “моноклінна структура ($P2_1/c$)” \leftrightarrow “кубічна структура ($I-43d$)” важко зафіксувати методами термічного аналізу, оскільки цей перехід характеризується малим тепловим ефектом.

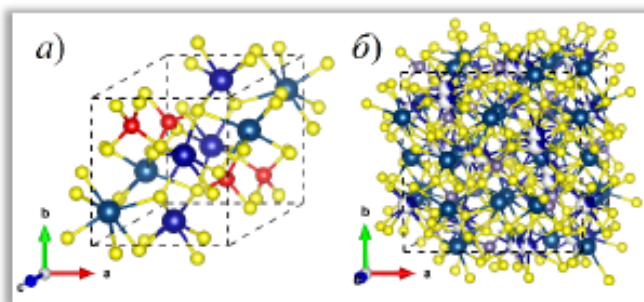


Рис. 1. Розташування атомів у структурі сполуки Pb_2GeS_4 :

а) моноклінна модифікація (СП $mP20,14$);

б) кубічна модифікація (СП $cI12,220$).

На основі аналізу експериментальних даних нашого дослідження можна констатувати, що катіонним заміщенням “ $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0,1 - 0,5$)” також можна отримати кубічну модифікацію кристалічної структури

сполуки Pb_2GeS_4 . У роботі представлено результати Раманівської спектроскопії халькогенідів Pb_2GeS_4 , $\text{Pb}_{1,9}\text{Sn}_{0,1}\text{GeS}_4$, $\text{Pb}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{GeS}_4$, $\text{Pb}_{1,7}\text{Sn}_{0,3}\text{GeS}_4$, $\text{Pb}_{1,6}\text{Sn}_{0,4}\text{GeS}_4$ і $\text{Pb}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{GeS}_4$. Раніше, у роботі [4], ми повідомляли про результати рентгенофазового аналізу зазначених халькогенідів. Раманівські спектри кристалів із стехіометричним складом $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$ ($x = 0,1 - 0,5$) наведено на рисунку 2.

Спектри комбінаційного розсіювання збуджували за допомогою твердотільного лазера на довжині хвилі 671 нм та отримували за допомогою однокаскадного спектрометра MDR-23 (LOMO), оснащеного охолоджуваним детектором CCD (Andor iDus 420, UK). Щільність потужності лазера на зразках становила менше 10^3 Вт/см^2 , щоб унеможливити термоіндуковане руйнування досліджуваних зразків. Спектральну роздільну здатність $\approx 2 \text{ см}^{-1}$ було визначено за шириною піку фононів Si монокристалічної підкладки Si. Положення піку фонону Si $521,0 \text{ см}^{-1}$ було використано як еталон для визначення положення Раманівських піків.

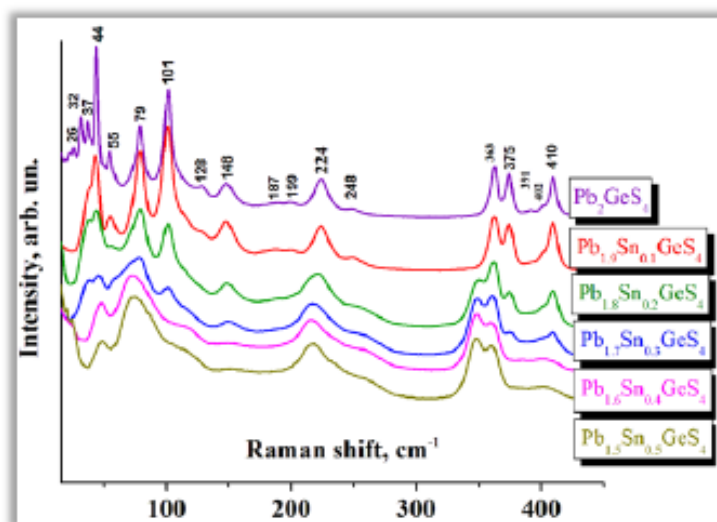


Рис. 2. Раманівські спектри кристалів із стехіометричним складом $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$ ($x = 0,1 - 0,5$)

Як видно з рисунка 2, при збільшенні частки олова (в кристалах $\text{Pb}_{1,9}\text{Sn}_{0,1}\text{GeS}_4$) Раманівський спектр практично не змінюється за виключенням низькочастотних коливних смуг та незначного уширення всіх смуг, що очікувано для твердого розчину. Водночас, при збільшенні x до 0,2 (в кристалах $\text{Pb}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{GeS}_4$), Раманівський спектр суттєво змінюється. В спектральній області внутрішньо-молекулярних коливань залишаються всі смуги характерні для моноклінної структури, хоча

інтенсивності смуг з частотами 375 та 410 см^{-1} зменшуються, в спектрі виникають нові смуги, зокрема смуга з частотою 350 см^{-1} та зростає інтенсивність смуги з частотою 375 см^{-1} , оскільки остання є суперпозицією двох смуг. Такі зміни свідчать, що наряду з моноклінною структурою кристали містять кубічну кристалічну фазу. Подальше збільшення частки олова призводить до зменшення інтенсивностей смуг з частотами 375 та 410 см^{-1} , характерних для моноклінної структури, аж до повного їх зникнення (в кристалах $\text{Pb}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{GeS}_4$). Подібна трансформація Раманівського спектру спостерігається і для трансляційно-лібраційних коливань в низькочастотній області спектру. Для кристалів $\text{Pb}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{GeS}_4$ реєструється Раманівський спектр, що характерний лише для кубічної кристалічної структури. Дійсно, згідно XRD результатів, для цього компонентного складу в кристалі наявна лише кубічна фаза. Всі зміни в Раманівських спектрах при збільшенні частки олова добре корелюють зі змінами в XRD спектрах.

Література:

1. Bletskan D.I., Voroshilov Y.V., Durdinets L.M., Migalko P.P., Stefanovich V.A., Kabatsii V.N. (2003). Crystal structure and specific features of formation of vibrational spectra of Pb_2GeS_4 . *Crystallogr. Rep.* 48, 573-575.
2. Susa K., Steinfink H. Ternary sulfide compounds AB_2S_4 : The crystal structures of GePb_2S_4 and SnBa_2S_4 . *J. Solid State Chem.* 1971, 3, 75-82.
3. Poduska K. M., Cario L., DiSalvo F. J., Min K., Halasyamani P.S. Structural studies of a cubic, high-temperature (alpha) polymorph of Pb_2GeS_4 and the isostructural $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}$ *Sey* solid solution. *J. Alloys Compnd.* 2002, 335, 105-110.
4. Смітюх О.В., Марчук О.В., Юхимчук В.О., Гудименко О.Й. Структурні перетворення в межах твердого розчину $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$. “Новітні тенденції в науці” : Мат. 2-ї міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. (4-5 травня 2023 року). м. Дніпро, ФОП Мареніченко В.В., 2023. 325 с.

Міністерство освіти і науки України



ЛУЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕРІАЛИ

VIII МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ
«ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА
ПЕРСПЕКТИВИ»

18-19 жовтня 2024 р.



Луцьк – 2024

УДК 544.02/548.3

КАТІОННЕ ТА АНІОННЕ ЗАМІЩЕННЯ У КРИСТАЛІЧНІЙ СТРУКТУРІ Pb_2GeS_4 А. Коржов, О. Смітюх, О. Марчук

Волинський національний університет імені Лесі Українки
кафедра неорганічної та фізичної хімії
вул. Банкова 9, м. Луцьк, e-mail: smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua

Pb_2GeS_4 утворюється у системі $PbS - GeS_2$, плавиться конгруентно з відкритим максимумом за температури 894 К [1]. Для цієї сполуки характерним є поліморфізм: Pb_2GeS_4 кристалізується в моноклінній (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$) або кубічній (СП $cI128,220$; ПГ $I-43d$) сингоніях. Наявність різних структурних форм відкриває можливості для отримання нових матеріалів, використовуючи різні технології синтезу.

Тернарний сульфід Pb_2GeS_4 є високоомним напівпровідником, що робить його перспективним для використання в електроніці та фотоніці. Він виявляє значну світлочутливість [2], що дозволяє використовувати його в сенсорних пристроях та інших оптоелектронних компонентах.

Зміни в структурі матеріалу, а отже створення умов для розширення можливостей його потенційного застосування, є можливим за рахунок часткового заміщення у аніонній підрешітці сульфуру (S) на селен (Se) з одночасним заміщенням у катіонній підрешітці свинцю (Pb (II)) на станум (Sn (II)). Це дозволяє отримувати високоентропійні матеріали із заданими фізичними параметрами.

У роботі представлено стартові результати вивчення впливу одночасного заміщення атомів металу та неметалу на основні параметри кристалічної структури Pb_2GeS_4 : період решітки, коефіцієнт дисторсії поліедрів, міжатомні віддалі.

Для аналізу використовували наступні склади: $Pb_{1,90}Sn_{0,10}GeS_{3,52}Se_{0,48}$, $Pb_{1,86}Sn_{0,14}GeS_{3,32}Se_{0,68}$, $Pb_{1,82}Sn_{0,18}GeS_{3,16}Se_{0,84}$, $Pb_{1,58}Sn_{0,42}GeS_{3,64}Se_{0,36}$. Збільшення вмісту атомів стануму (Sn) та селену (Se) в халькогенідах $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$ ($x = 0.10, 0.14, 0.18, 0.42$; $y = 0.48, 0.68, 0.84, 0.36$) має значний вплив на їх структурні характеристики (рис. 1) та (рис. 2).

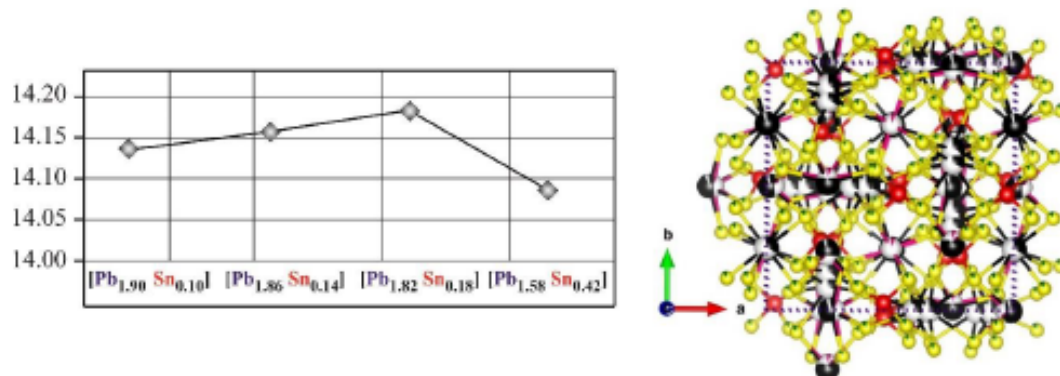
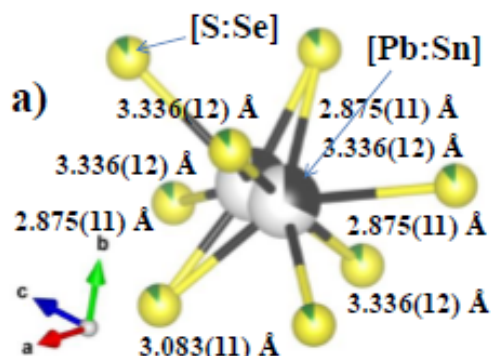


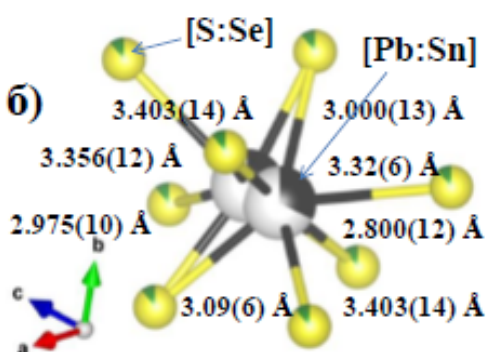
Рис. 1. Період a (Å) та розташування атомів у кристалічній решітці халькогенідів $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$

Аналіз структурних параметрів поліедрів $[Pb_{2-x}Sn_x 8(S:Se)]$ дозволяє стверджувати, що коригуючи вміст атомів стануму та селену {одночасне катіонне (Pb(II) на Sn(II)) та аніонне (S на Se) заміщення} в халькогенідах $Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y$ можна отримувати матеріали із наперед заданими структурними параметрами, а отже прогнозувати фізичні властивості матеріалів на їх основі.

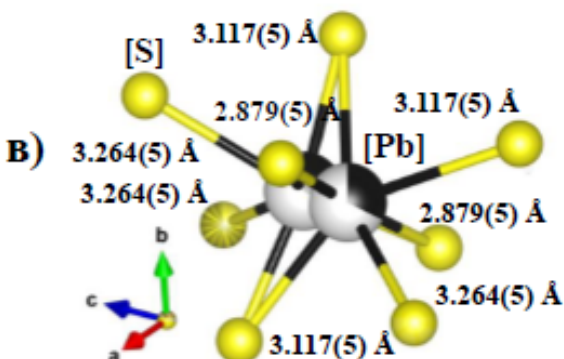
VIII Міжнародна науково-практична конференція «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ», 18-19 жовтня, 2024 р., м. Луцьк



Середня міжатомна віддаль = 3.0979 Å
 Об'єм поліедра = 34.3528 Å³
 Індекс дисторсії (за віддальми) = 0.05131
 Ефективне координаційне число = 5.0218



Середня міжатомна віддаль = 3.0822 Å
 Об'єм поліедра = 35.3775 Å³
 Індекс дисторсії (за віддальми) = 0.06073
 Ефективне координаційне число = 5.3814



Середня міжатомна віддаль = 3.0867 Å
 Об'єм поліедра = 34.4642 Å³
 Індекс дисторсії (за віддальми) = 0.04487
 Ефективне координаційне число = 5.2390

Рис. 2. Структурні параметри поліедрів [Pb_{1.90}Sn_{0.10} 8(S:Se)] (а), [Pb_{1.58}Sn_{0.42} 8(S:Se)] (б) та [Pb 8(S:Se)] (в)

Результати проведених досліджень можуть бути корисними для розробки нових сенсорних пристроїв, фотонних елементів та інших електронних компонентів, що потребують термодинамічно стабільних напівпровідникових матеріалів.

1. Susa K., Steinfink H. J. Solid State Chem. 1971, 3, 75-82.
2. Bletskan D.I., Terban V.P., Gurzan M.I., Potorii M.V., Inorg. Mater 1990. 26, 509-514.

Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет
імені Лесі Українки
Рада молодих вчених
Наукове товариство студентів та аспірантів
Рада молодих вчених при Волинській ОДА



«АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ ПРИРОДНИЧИХ ТА ГУМАНІТАРНИХ НАУК»

Збірник матеріалів
VIII Міжнародної науково-практичної
конференції молодих учених, студентів
та аспірантів

14 листопада 2024 року

Луцьк
2024

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ В АНІОННІЙ ПІДГРАТЦІ НА СТРУКТУРУ Pb_2GeS_4

Коржов А., Смітюх О., Марчук О.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Дослідження халькогенідних сполук за останнє десятиліття значно розширюються через їх інтригуючі структурні, електронні та оптичні властивості. Серед сполук, що володіють неординарними структурними характеристиками, є сульфід Pb_2GeS_4 . Ця сполука має різні сфери застосування, включаючи термоелектричні пристрої та фотодетектори.

Pb_2GeS_4 утворюється у системі $PbS - GeS_2$, плавиться конгруентно з відкритим максимумом за температури 894 К [1]. Для цієї сполуки характерним є поліморфізм: Pb_2GeS_4 кристалізується в моноклінній (СП $mP28,14$; ПГ $P2_1/c$) або кубічній (СП $cI128,220$; ПГ $I-43d$) сингоніях.

Її унікальна кристалічна структура, що характеризується шаруватим розташуванням атомів плюмбуму (Pb), германію (Ge) та сульфуру (S), дозволяє “програмувати” властивості досліджуваного сульфїду шляхом видозміни складу.

Заміщення, особливо в аніонній підґратці, є потужною стратегією керування структурними та електронними характеристиками Pb_2GeS_4 . Введення різних халькогенів, таких як селен (Se) або телур (Te), може значно впливати на довжини зв'язків, кути між ними, та загальну симетрію кристалічної ґратки, що призводить до змін у термоелектричних характеристиках матеріалу та його оптичній поведінці [2]. Дослідження показують, що заміна сірки на селен може підвищити термоелектричну ефективність сполук шляхом оптимізації забороненої зони та зменшення теплопровідності [3].

Крім того, аніонне заміщення може вплинути на структуру електронної зони та щільність станів, що є вирішальним для

Результати X-променевого фазового аналізу (програма X'pert HighScore Plus (рис. 2)) також підтверджують відсутність домішок інших фаз.

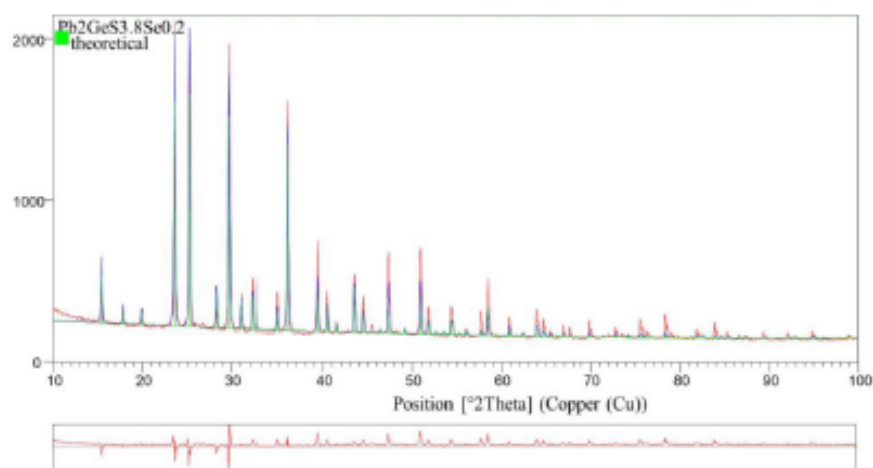


Рис. 2. Результати X-променевого фазового аналізу зразка $Pb_2GeS_{3.8}Se_{0.2}$.

Таким чином, заміщення в аніонній підґратці сприяє збільшенню коефіцієнта заповненості комірки і підвищенню симетрії.

Джерела та література

1. Susa K., Steinfink H. (1971). Ternary sulfide compounds AB_2S_4 : The crystal structures of $GePb_2S_4$ and $SnBa_2S_4$. *J. Solid State Chem.* 3, 75-82.
2. Wang L., Chen X., Zhao J. (2019). Structural and Electronic Properties of Pb_2GeS_4 : A Theoretical Study. *Physical Review B.* 99(8), 085205.
3. Pavan Kumar V., Barbier T., Lemoine P., Raveau B., Nassif V., Guilmeau E. (2017). The crucial role of selenium for sulphur substitution in the structural transitions and thermoelectric properties of Cu_3FeS_4 bornite. *Dalton Trans.*, 46, 2174-2183.
4. Li J., Xu F., Wang K., He J., Wang Y., Lei L., Zhu M., Zhuang L., Xu Z. (2023). Anion-tuning of cobalt-based chalcogenides for efficient oxygen evolution in weakly alkaline seawater. *Chemical Engineering Science*, 267, 118366.
5. Momma K., Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 44(6), 1272-1276.

IOCC
2024
Conference

The 4th International Online Conference on Crystals

18–20 September 2024 | Online

The influence of the substitution in cation and anion sublattice on the HT-Pb₂GeS₄ structure

Oleksandr Smitiukh, Oleg Marchuk, Andrew Korzhov
Lesya Ukrainka Volyn National University

INTRODUCTION & AIM

The HT-Pb₂GeS₄ (SG *I-43d*) is prospective material for investigation. The structure of HT-Pb₂GeS₄ crystallizes in cubic symmetry. The position 24*d*, 16*c* and 48*e* can be modified by substitution of atoms Pb and S. We investigated the crystalline structure of four compositions: Pb_{1.9}Sn_{0.1}GeS_{3.52}Se_{0.48}, Pb_{1.86}Sn_{0.14}GeS_{3.32}Se_{0.68}, Pb_{1.82}Sn_{0.18}GeS_{3.16}Se_{0.84} and Pb_{1.58}Sn_{0.42}GeS_{3.64}Se_{0.36} changing the cation and anion sublattice simultaneously.

METHOD

Samples with the nominal compositions of Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y ($x = 0.1, 0.14, 0.18, \text{ and } 0.42$; $y = 0.36, 0.48, 0.68, \text{ and } 0.84$) were prepared by melting high-purity Pb (shot, 99.99 %), Sn (shot, 99.99 %), Ge (shot, 99.999 %), S (shot, 99.99 %), and Se (shot, 99.99 %) in quartz containers evacuated to a residual pressure of 10–2 Pa. The total mass of every sample was 1 g. The ampules with the stoichiometric mixtures of elements were heated up to 1423 K at a rate of 12 K/h; kept at this temperature for 4 h; cooled down to 773 K at a rate of 12 K/h; annealed at this temperature for 500 h; and quenched in cold water without breaking the containers.

Powder X-ray Diffraction, thermal analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM). Phase identification was performed with a DRON-4-13 X-ray diffractometer using Cu *K* α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0.005^\circ$, 2θ range 10 – 100 $^\circ$) with Bragg-Brentano geometry. Rietveld refinement of the crystal structure was carried out using the WinCSD program package [1].

1. Akselrud, L.; Grin, Y. WinCSD: Software Package for Crystallographic Calculations (Version 4). J. Appl. Crystallogr. 2014, 47 (2), 803–805, DOI: 10.1107/S1600576714001058 46.

RESULTS & DISCUSSION

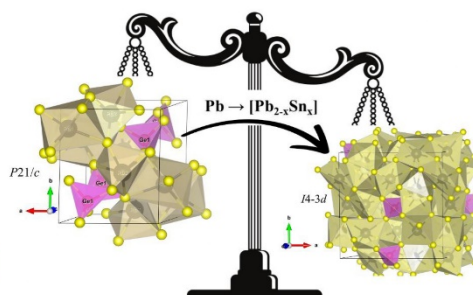


Fig.1. Phase transition of Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y ($x = 0.1, 0.14, 0.18, \text{ and } 0.42$; $y = 0.36, 0.48, 0.68, \text{ and } 0.84$) samples

The substitution in cation and anion sublattice on the Pb₂GeS₄ crystal structure leads to the increasing of the volume of the lattice from 2794.9 Å to 2852.2 Å due to the change of *y*. The lattice parameter *a* is changing from 14.086 Å to 14.1816 Å. The distortion of the cation sublattice is observed.

Hence, such peculiarities of the crystal structure may improve some thermoelectric and optical properties.

CONCLUSION

Materials with phase transition based on Pb_{2-x}Sn_xGeS_{4-y}Se_y ($x = 0.1, 0.14, 0.18, \text{ and } 0.42$; $y = 0.36, 0.48, 0.68, \text{ and } 0.84$) samples are perspective due to n→p electronic transition.

FUTURE WORK / REFERENCES

<https://iocc2024.sciforum.net/>

