

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

ДЕМІДОВА КАТЕРИНА СТАНІСЛАВІВНА

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ Ag_8GeSe_6

Спеціальність: 102 « хімія »
код назва спеціальності
Освітньо-професійна програма
хімія
назва

Робота на здобуття освітнього ступеня «магістр»

Науковий керівник:

ГУЛАЙ ЛЮБОМИР ДМИТРОВИЧ,
доктор хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № 3

засідання кафедри неорганічної
та фізичної хімії

від 18 листопада 2025 р.

Завідувач кафедри

проф. Гулай Л.Д. _____

ЛУЦЬК – 2025

Демідова К.С. Дослідження кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 .
– На правах рукопису. Луцьк, 2025. 42 с.

Анотація

Магістерська робота присвячена дослідженню кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 за допомогою методів монокристальної X-променевої дифрактометрії.

В першому розділі зібрано і охарактеризовано відомості про подвійні і потрійні сполуки системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$. Другий розділ присвячений характеристиці методів синтезу і монокристального дослідження. В третьому розділі подано результати вивчення кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 . Кристалографічний аналіз дослідженої сполуки Ag_8GeSe_6 також проведено в цьому розділі.

Ключові слова: селеніди, сполука Аргентуму, сполука Германію, метод монокристалу, кристалічна структура.

Demidova K.S. Investigation of crystal structure of the Ag_8GeSe_6 compound. - On the rights of the manuscript. Lutsk, 2025. 42 p.

Abstract

The master's thesis is devoted to the investigation of the crystal structure of the Ag_8GeSe_6 compound using X-Ray single crystal diffraction methods.

The information on binary and ternary compounds of the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ system is collected and described in the first chapter. The second section is devoted to the description of the experimental methods of preparation and single crystal investigation. Results of the crystal structure investigation of the Ag_8GeSe_6 compound are given in the final third section. Crystal structure analysis of the investigated Ag_8GeSe_6 compound is also performed in this section.

Key words: selenides, silver compound, germanium compound, X-Ray single crystal diffraction, crystal structure.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Характеристика простих речовин	7
1.2. Характеристика бінарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$	8
1.2.1. Кристалічна структура сполуки Ag_2Se	8
1.2.2. Кристалічна структура сполуки GeSe_2	16
1.3. Характеристика тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$	22
1.4. Висновки з літературного огляду	27
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	28
2.1. Синтез зразка	28
2.2. Вибір монокристалу	28
2.3. Отримання масиву експериментальних інтенсивностей	28
2.4. Визначення кристалічної структури	29
2.5. Додаткові методики дослідження кристалічної структури	29
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	31
3.1. Кристалічна структури сполуки Ag_8GeSe_6	31
3.2. Порівняння структури низько- і високотемпературної модифікацій Ag_8GeSe_6	38
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41

ВСТУП

Актуальність теми. Швидкі темпи розвитку науки і техніки в сучасному світі вимагають систематичного пошуку і впровадження нових матеріалів. Одними з найважливіших сучасних перспективних матеріалів є халькогеніди [1, 2]. Халькогенідні матеріали володіють цінними властивостями, які дають змогу застосовувати їх в напівпровідниковій техніці, оптоелектроніці. На їх основі побудовані сучасні джерела перетворення сонячної енергії в електричну.

Одним з напрямків отримання нових матеріалів є поступове збільшення кількості компонентів, які входять до їхнього складу. Такий підхід ускладнює їх вивчення. Це вимагає систематичного дослідження багатокомпонентних систем, що включає вивчення характеру взаємодії компонентів, визначення кристалічної структури і дослідження властивостей нових фаз. Знання про кристалічну структуру нових сполук дає змогу проводити цілеспрямований пошук нових матеріалів з наперед заданими властивостями.

Сучасний рівень розвитку технологій привів до скорочення часу проведення експерименту зі збору даних для дослідження кристалічної структури сполук методом монокристалу чи полікристалу і одночасне зростання якості самих експериментальних даних. Це дозволяє провести більшу кількість досліджень і отримати результати кращої якості.

Мета дослідження: встановлення кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 .

Об'єкт дослідження: взаємодія компонентів у системі $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$.

Предмет дослідження: кристалічна структура сполуки Ag_8GeSe_6 .

Завдання дослідження: отримання зразка складу Ag_8GeSe_6 , вибір монокристалу для дослідження, вивчення кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 .

Структура та обсяг магістерської роботи: магістерська робота складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

1.1. Характеристика простих речовин

Значення ковалентних та іонних радіусів Ag, Ge і Se [3, 4] наведено в табл. 1.1

Таблиця 1.1

Іонний та ковалентні радіуси для Ag, As і Se

Елемент	Іонний радіус, Å	Ковалентний радіус, Å
Ag	0,67 (Ag ⁺ , II) 1,00 (Ag ⁺ , IV) 1,15 (Ag ⁺ , VI)	1,34
Ge	0,3905 (Ge ⁺ , IV) 0,530 (Ge ⁺ , VI)	1,22
Se	1,98 (Se ⁻²)	1,16

Срібло. М'який метал білого кольору. Стійкий на повітрі. Молярна маса 107,8682 г/моль. Густина $\rho = 10,5$ г/см³, $T_{\text{пл.}} = 1235$ К, $T_{\text{кип.}} = 2485$ К.

Германій. Крихкий неметал світло-сірого кольору. Стійкий на повітрі. Молярна маса 72,61 г/моль. Густина $\rho = 5,323$ г/см³, $T_{\text{пл.}} = 1211$ К, $T_{\text{кип.}} = 3103$ К.

Селен. Неметал сірого кольору. Стійкий на повітрі. Молярна маса 78,96 г/моль. Густина $\rho = 4,79$ г/см³, $T_{\text{пл.}} = 490$ К, $T_{\text{кип.}} = 958$ К.

1.2. Характеристика бінарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ наведено в табл. 1.2.

1.2.1. Кристалічна структура сполуки Ag_2Se

Відомо декілька модифікацій для сполуки Ag_2Se . Низькотемпературна модифікація (НТ) кристалізується у власному структурному типі (просторова група $P2_12_12_1$). Кристалічна структура сполуки вивчена повністю. Координати атомів (НТ) Ag_2Se відображено в табл. 1.3.

Елементарну комірку структури (НТ) Ag_2Se та координаційні многогранники атомів Ag (Ag1 і Ag2) показано на рис. 1.1. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує тетраедри навколо атомів Ag1 ($\text{КЧ} = 4$) і тетрагональні піраміди навколо атомів Ag2 ($\text{КЧ} = 5$).

Згенерована на основі кристалографічних даних дифрактограма сполуки (НТ) Ag_2Se (CuK_α випромінювання) показана на рис. 1.2.

Високотемпературна модифікація (ВТ) кристалізується у кубічній сингонії (просторова група $Im\bar{3}m$). Кристалічна структура сполуки вивчена повністю. Відомо три варіанти розподілу катіонів у сполуці. Положення катіонів дефектні для всіх випадків. Координати атомів (НТ) Ag_2Se відображено в табл. 1.3.

В структурі (ВТ) Ag_2Se (I) існує одне положення атомів Ag. Елементарну комірку структури (ВТ) Ag_2Se (I) та координаційні многогранники атомів Ag показано на рис. 1.3. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує тетраедри навколо атомів Ag ($\text{КЧ} = 4$).

Згенерована на основі кристалографічних даних дифрактограма сполуки (ВТ) Ag_2Se (I) (CuK_α випромінювання) показана на рис. 1.4.

Таблиця 1.2

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди комірки, Å			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
(HT) Ag_2Se	Ag_2Se	$P2_12_12_1$	4,333	7,062	7,764	5
Ag_2Se	Ag_2Se	$Im\bar{3}m$	5,043	-	-	6
Ag_2Se	Ag_2S	$Im\bar{3}m$	5,006	-	-	6
Ag_2Se	Ag_2Se	$Im\bar{3}m$	4,983	-	-	7
(HT) GeSe_2	GeS_2	$P2_1/c$	7,016	16,796 $\beta=90,65^\circ$	11,831	8
(BT) GeSe_2	GeS_2	$Fdd2$	12,21	23,11	6,92	9
(hp) GeSe_2 (I)	GeS_2	$I\bar{4}2d$	5,7307	-	9,691	10
(hp) GeSe_2 (II)	GeSe_2	$I\bar{4}$	5,5073	-	9,9374	11
(hp) GeSe_2 (III)	GeSe_2	$P\bar{4}$	5,3389	-	10,0361	11

Координати атомів (НТ) Ag_2Se

Атом	ПСТ	x/a	y/a	z/a	G
Ag1	$4a$	-0,143	0,119	0,456	1,0
Ag2	$4a$	0,478	-0,221	0,361	1,0
Se1	$4a$	0,108	-0,015	0,149	1,0

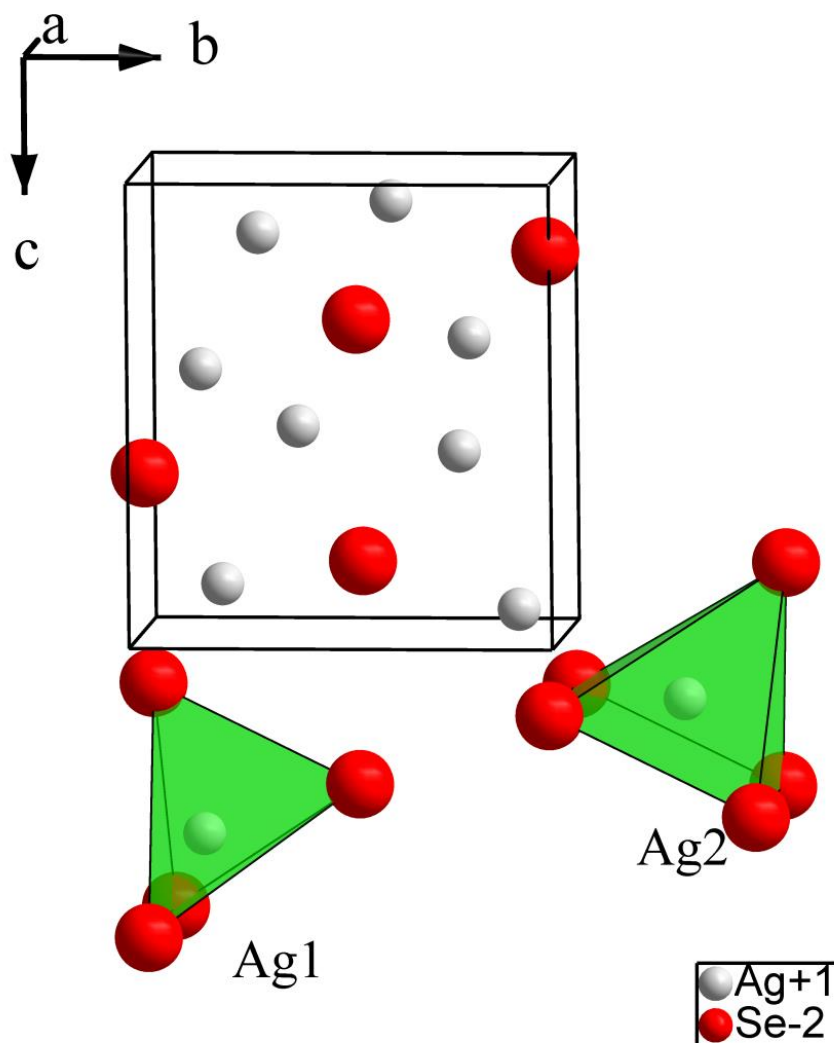


Рис. 1.1. Елементарна комірка структури (НТ) Ag_2Se та координаційні многогранники атомів Ag (Ag1 і Ag2).

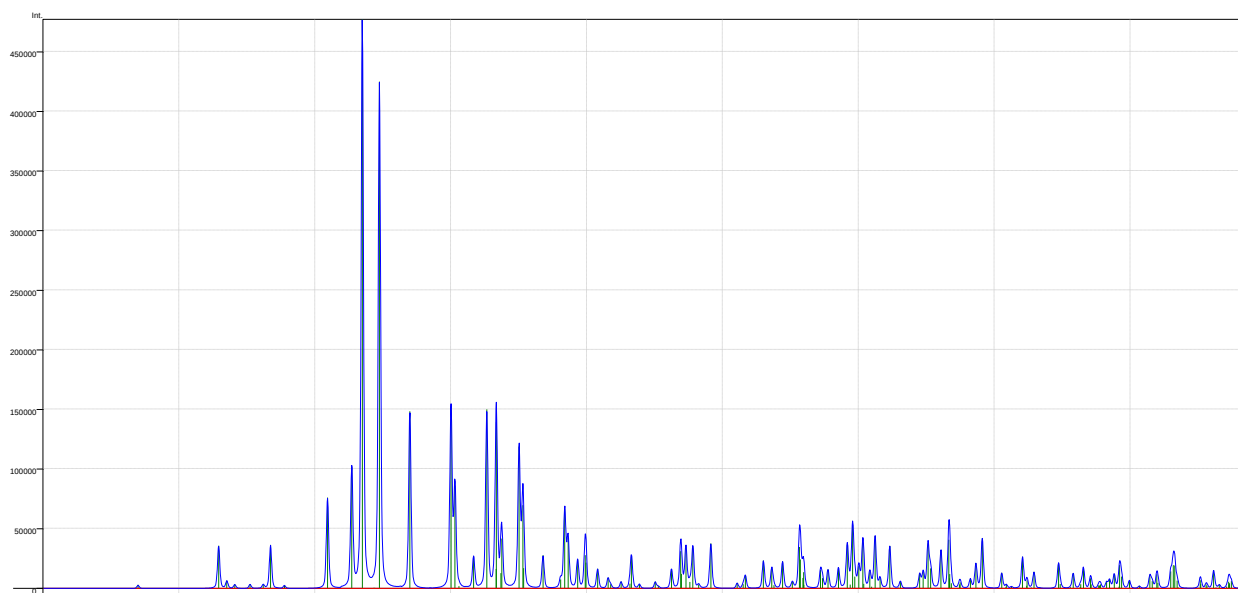


Рис. 1.2. Дифрактограма сполуки (НТ) Ag_2Se (CuK_α випромінювання).

Таблиця 1.3

Координати атомів (ВТ) Ag_2Se

Атом	ПСТ	x/a	y/a	z/a	G
(I) $a=5,043 \text{ \AA}$					
Ag	$12b$	$1/4$	$1/2$	0	0,33
Se	$2a$	0	0	0	1,0
(II) $a=5,006 \text{ \AA}$					
Ag1	$6b$	0	$1/2$	$1/2$	0,29
Ag2	$12b$	$1/4$	$1/2$	0	0,19
Se	$2a$	0	0	0	1,0
(III) $a=4,983 \text{ \AA}$					
Ag1	$6b$	0	$1/2$	$1/2$	0,2222
Ag2	$12b$	$1/4$	$1/2$	0	0,1111
Ag3	$24b$	0	$5/8$	$5/8$	0,0556
Se	$2a$	0	0	0	1,0

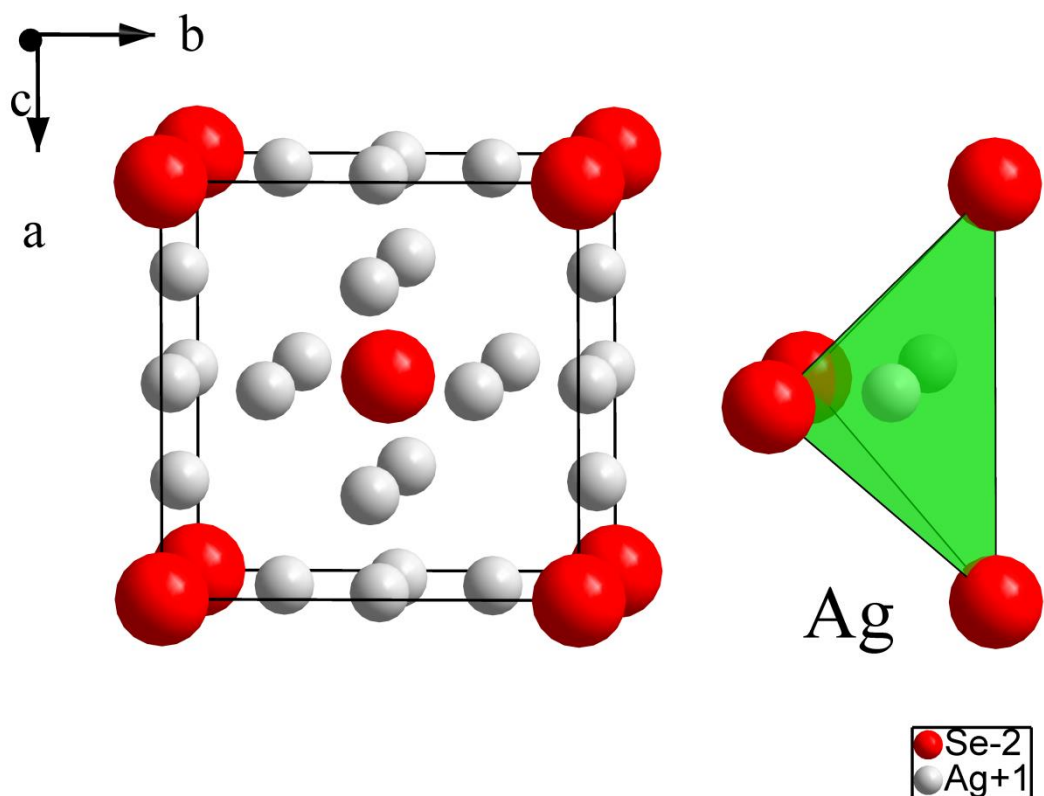


Рис. 1.3. Елементарна комірка структури (BT) Ag_2Se (I) та координаційні многогранники атомів Ag.

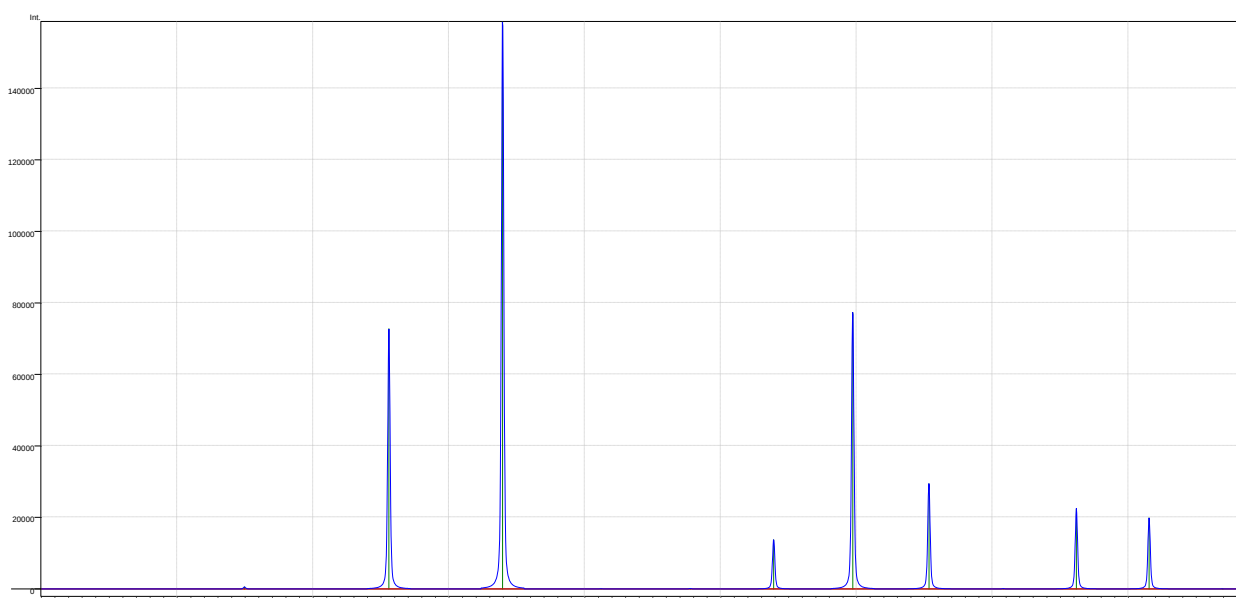


Рис. 1.4. Дифрактограма сполуки (BT) Ag_2Se (I) ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання).

В структурі (BT) Ag_2Se (II) існують два положення атомів Ag (Ag1 і Ag2). Елементарну комірку структури (BT) Ag_2Se (II) та координаційні многогранники атомів Ag1 і Ag2 показано на рис. 1.5. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує октаедри навколо атомів Ag1 (КЧ = 6) і тетраедри навколо атомів Ag2 (КЧ = 4).

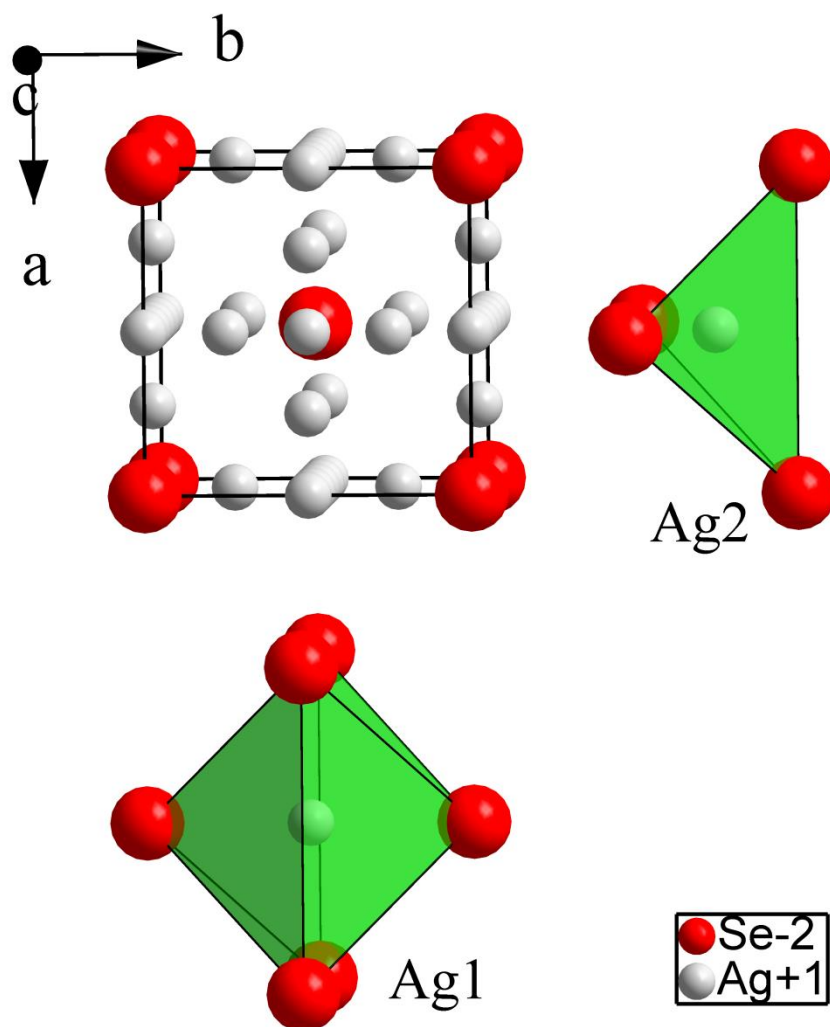


Рис. 1.5. Елементарна комірка структури (BT) Ag_2Se (II) та координаційні многогранники атомів Ag1 і Ag2.

Згенерована на основі кристалографічних даних дифрактограма сполуки (BT) Ag_2Se (II) (CuK_α випромінювання) показана на рис. 1.6.

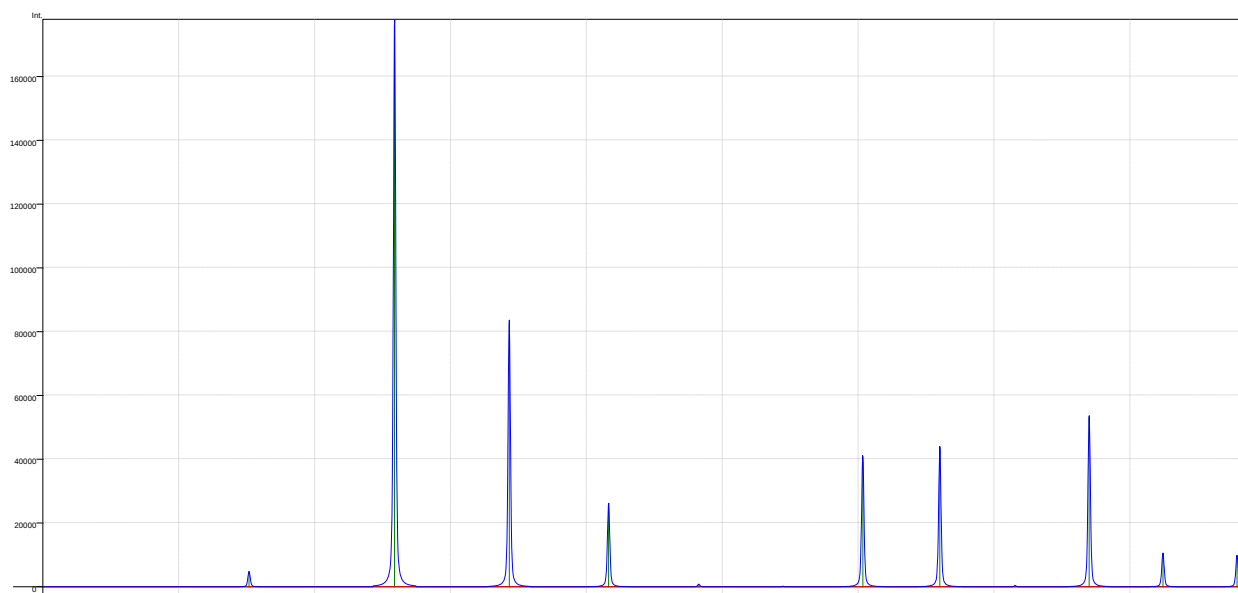


Рис. 1.6. Дифрактограма сполуки (BT) Ag_2Se (II) (CuK_α випромінювання).

В структурі (BT) Ag_2Se (III) існують три положення атомів Ag (Ag_1 , Ag_2 і Ag_3). Елементарну комірку структури (BT) Ag_2Se (II) та координаційні многогранники атомів Ag_1 , Ag_2 і Ag_3 показано на рис. 1.7. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує октаедри навколо атомів Ag_1 ($\text{КЧ} = 6$), тетраедри навколо атомів Ag_2 ($\text{КЧ} = 4$) і тригональні дипіраміди навколо атомів Ag_3 ($\text{КЧ} = 5$).

Згенерована на основі кристалографічних даних дифрактограма сполуки (BT) Ag_2Se (III) (CuK_α випромінювання) показана на рис. 1.8.

Для усіх згенерованих дифрактограм сполук (BT) Ag_2Se положення відбить (кут 2θ) близькі. Відмінності спостерігаються лише для їх інтенсивностей.

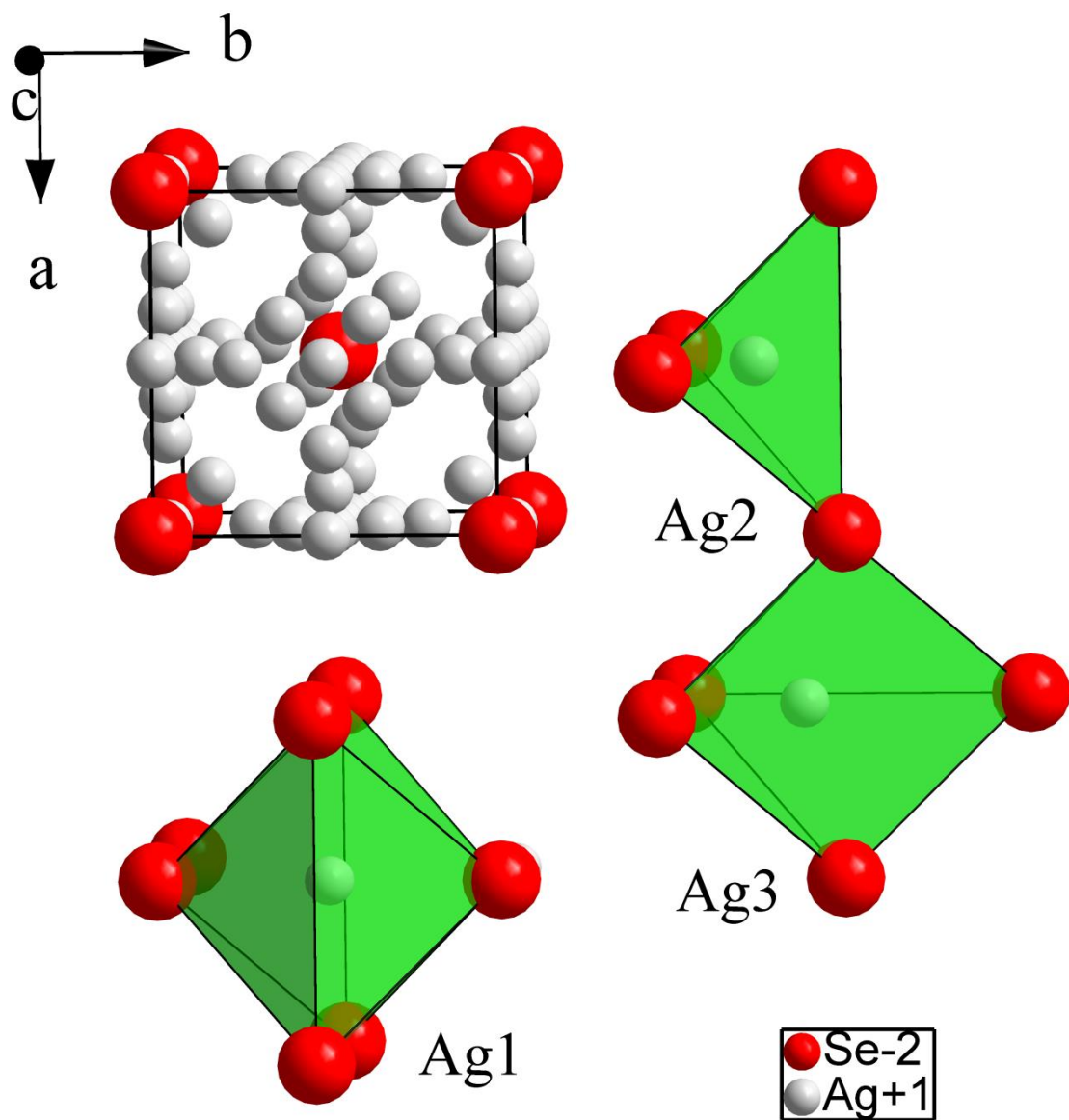


Рис. 1.7. Елементарна комірка структури (BT) Ag_2Se (III) та координаційні многогранники атомів Ag1, Ag2 і Ag3.

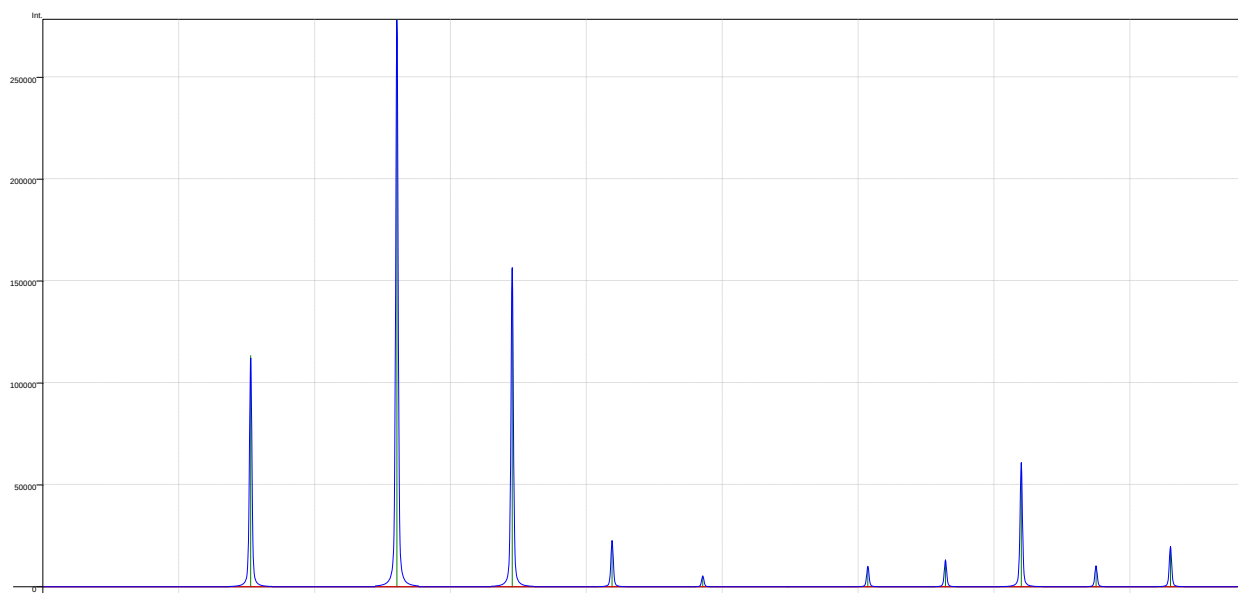


Рис. 1.8. Дифрактограма сполуки (BT) Ag_2Se (III) (CuK_α випромінювання).

1.2.2. Кристалічна структура сполуки GeSe_2

Відомо декілька модифікацій для сполуки GeSe_2 . За нормальних умов сполука GeSe_2 кристалізується у структурному типі GeS_2 (просторова група $P2_1/c$). Кристалічна структура сполуки вивчена повністю. Координати атомів GeSe_2 відображено в табл. 1.4.

Елементарну комірку структури GeSe_2 та координаційні многогранники атомів Ge (Ge1-Ge4) показано на рис. 1.9. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує тетраедри навколо атомів Ge (Ge1-Ge4) (КЧ = 4).

Згенерована на основі кристалографічних даних дифрактограма сполуки GeSe_2 (CuK_α випромінювання) показана на рис. 1.10.

Відомо про існування високотемпературної модифікації сполуки GeSe_2 (просторова група $Fdd2$). Її структура не досліджена повністю. Визначено лише сингонію, параметри елементарної комірки та встановлено приналежність до структурного типу GeS_2 (просторова група $Fdd2$).

Координати атомів GeSe₂

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	G
Ge1	4e	0,3442	0,1537	0,2209	1,0
Ge2	4e	0,1717	0,1494	0,7773	1,0
Ge3	4e	0,8414	0,0008	0,7017	1,0
Ge4	4e	0,6752	0,3090	0,2734	1,0
Se1	4e	0,6757	0,1770	0,2095	1,0
Se2	4e	0,2778	0,0357	0,1191	1,0
Se3	4e	0,2305	0,1156	0,4002	1,0
Se4	4e	0,1647	0,2559	0,1326	1,0
Se5	4e	0,4278	0,3302	0,4028	1,0
Se6	4e	0,9199	0,3373	0,4048	1,0
Se7	4e	0,6751	0,3926	0,1145	1,0
Se8	4e	0,1738	0,4779	0,1939	1,0

Відомо про існування трьох модифікацій сполуки GeSe₂, отриманих за умов високого тиску і температури. Їхня кристалічна структура вивчена повністю.

Координати атомів (hp) GeSe₂ (I) відображено в табл. 1.5.

Елементарну комірку структури (hp) GeSe₂ (I) та координаційні многогранники атомів Ge показано на рис. 1.11. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує тетраедри навколо атомів Ge (КЧ = 4).

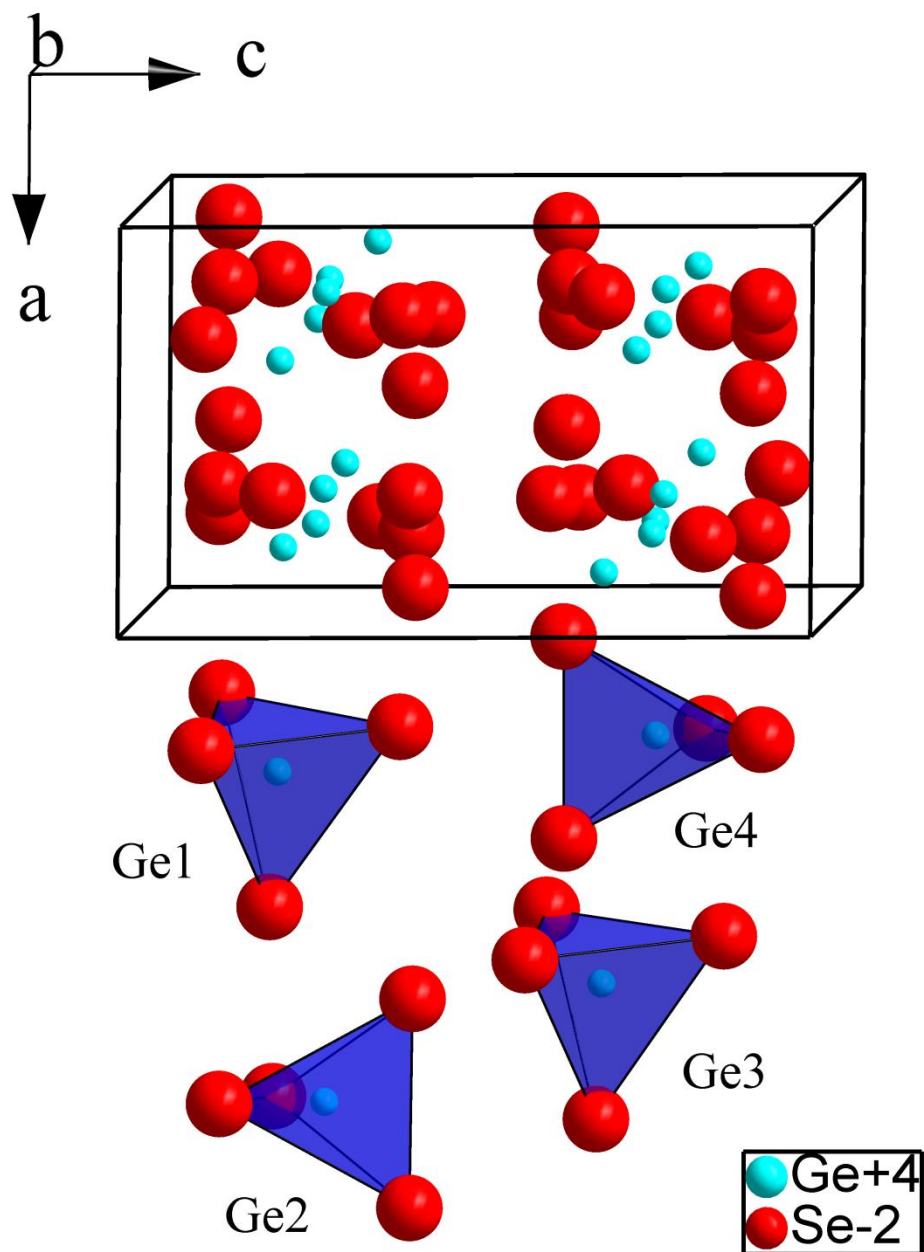


Рис. 1.9. Елементарна комірка структури GeSe_2 та координаційні многогранники атомів Ge (Ge1-Ge4).

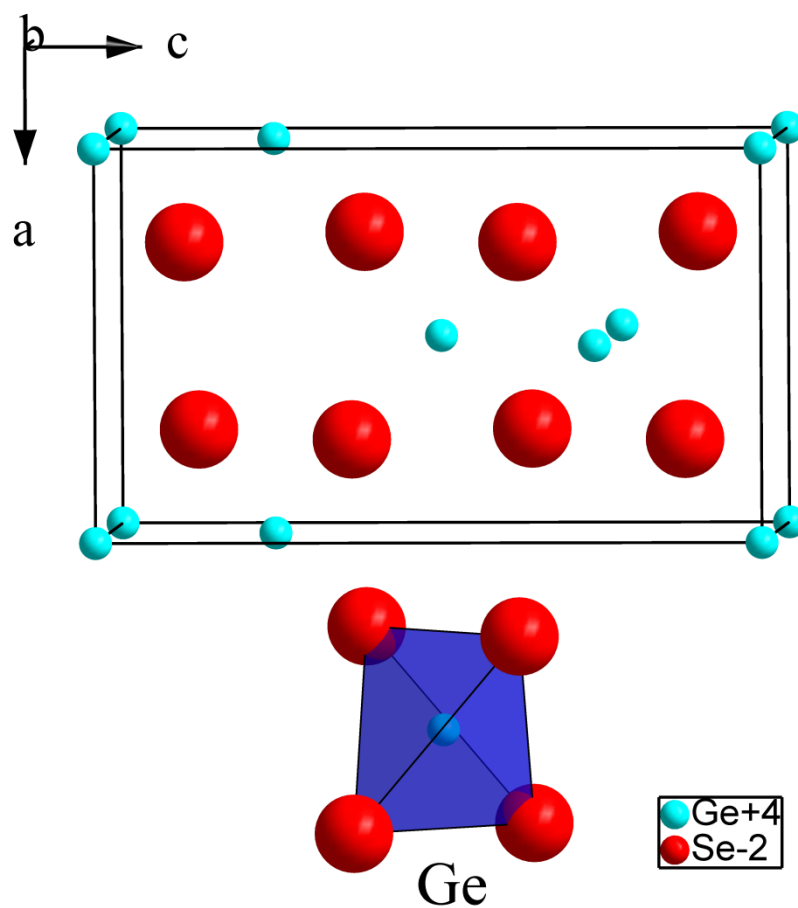


Рис. 1.11. Елементарна комірка структури (hp) GeSe₂ (I) та координаційні многогранники атомів Ge.

Таблиця 1.6

Координати атомів (hp) GeSe₂ (II)

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	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

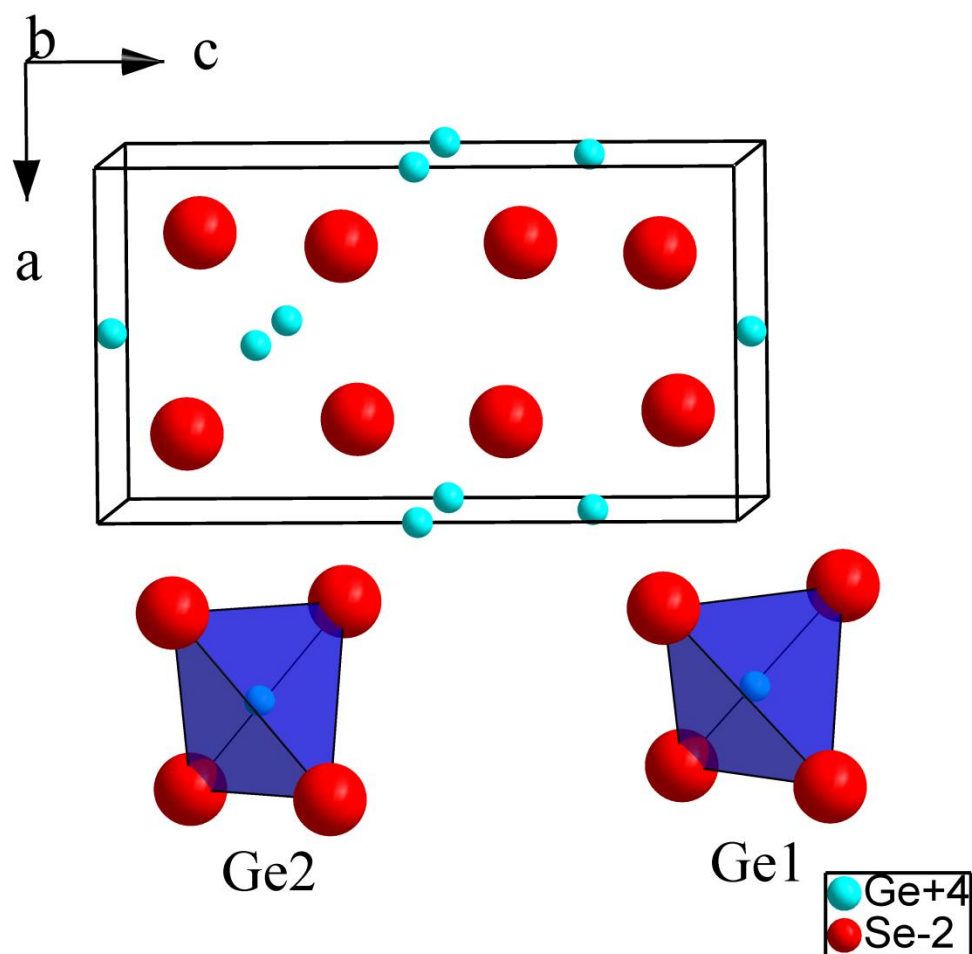


Рис. 1.12. Елементарна комірка структури (hp) GeSe₂ (II) та координаційні многогранники атомів Ge (Ge1 і Ge2).

Таблиця 1.7

Координати атомів (hp) GeSe₂ (III)

Атом	ПСТ	x/a	y/a	z/a	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

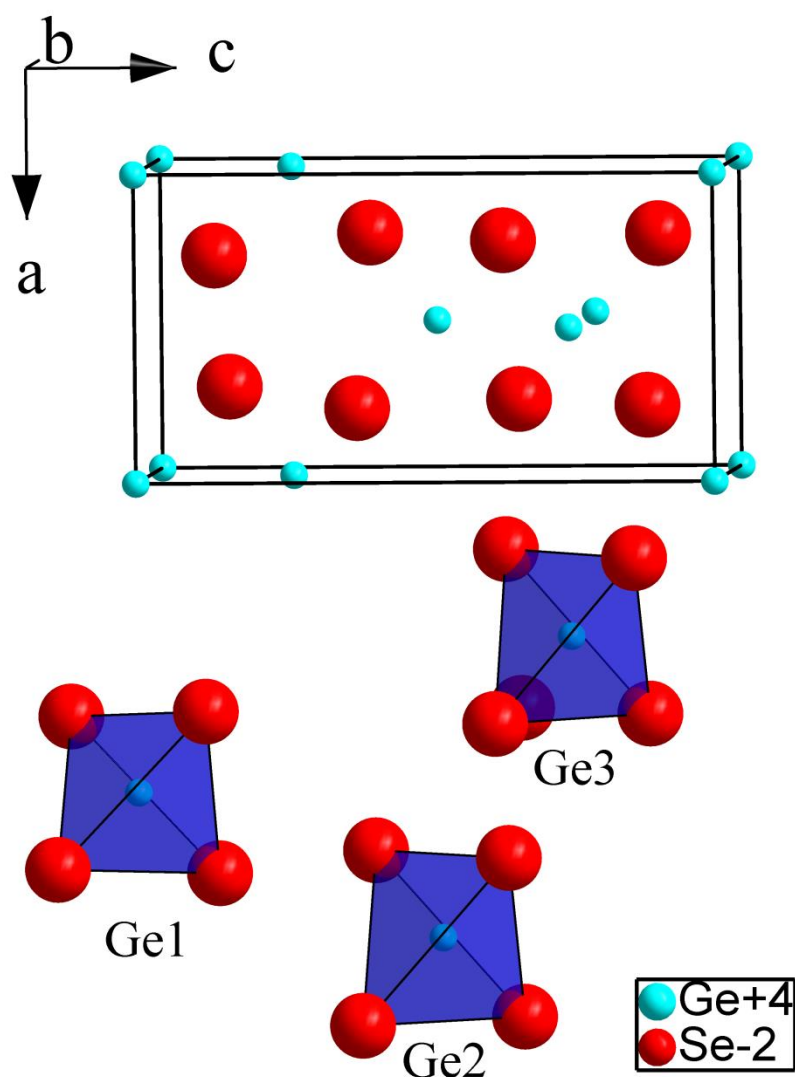


Рис. 1.13. Елементарна комірка структури (hp) GeSe_2 (III) та координаційні многогранники атомів Ge (Ge1-Ge3).

1.3. Характеристика тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ наведено в табл. 1.8. У системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ утворюється сполука складу Ag_8GeSe_6 , низькотемпературна модифікація якої кристалізується в кубічній (просторова група $P2_13$) чи ромбічній (просторова група $Pmn2_1$), високотемпературна – в кубічній (просторова група $F\bar{4}3m$) сингоніях.

Таблиця 1.8

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Періоди комірки, Å			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
(HT) Ag_8GeSe_6	...	$P2_13$	10,95	-	-	12
(HT) Ag_8GeSe_6	Ag_8GeSe_6	$Pmn2_1$	7,016	16,796	11,831	13
(BT) Ag_8GeSe_6	Ag_8GeTe_6	$F\bar{4}3m$	10,99	-	-	12

Повністю досліджена кристалічна структура низькотемпературної модифікації сполуки Ag_8GeSe_6 (просторова група $Pmn2_1$). Для іншої низькотемпературної модифікації встановлено лише кубічну сингонію і параметри елементарної комірки. Для високотемпературної модифікації встановлено кубічну сингонію і параметри елементарної комірки, а також запропоновано структурний тип. Координати атомів (НТ) Ag_8GeSe_6 відображено в табл. 1.9.

Таблиця 1.9

Координати атомів (НТ) Ag_8GeSe_6

Атом	ПСТ	x/a	x/a	x/a	G
Ag1	$2a$	0	0,6263	0,0412	1,0
Ag2	$4b$	0,2002	0,1020	0,8619	1,0
Ag3	$4b$	0,2034	0,5352	0,2696	1,0
Ag4	$4b$	0,1912	0,1464	0,1559	1,0
Ag5	$2a$	0	0,7238	0,4807	1,0
Ge1	$2a$	0	0,2479	0,5200	1,0
Se1	$2a$	0	0,2916	0,0000	1,0
Se2	$2a$	0	0,8083	0,2501	1,0
Se3	$2a$	0	0,0029	0,6482	1,0
Se4	$2a$	0	0,4887	0,6494	1,0
Se5	$4b$	0,2524	0,7536	0,8997	1,0

Елементарну комірку структури (НТ) Ag_8GeSe_6 та координаційні многогранники атомів Ag (Ag1-Ag5) і Ge показано на рис. 1.14. Найближче координаційне оточення із атомів Se формує тетраедри навколо атомів Ag1, Ag2 і Ge (КЧ = 4) і тригональні дипіраміди навколо атомів Ag4 (КЧ = 5). Атоми Ag3 і Ag5 лежать в площині трикутників, сформованих атомами Se (КЧ = 3).

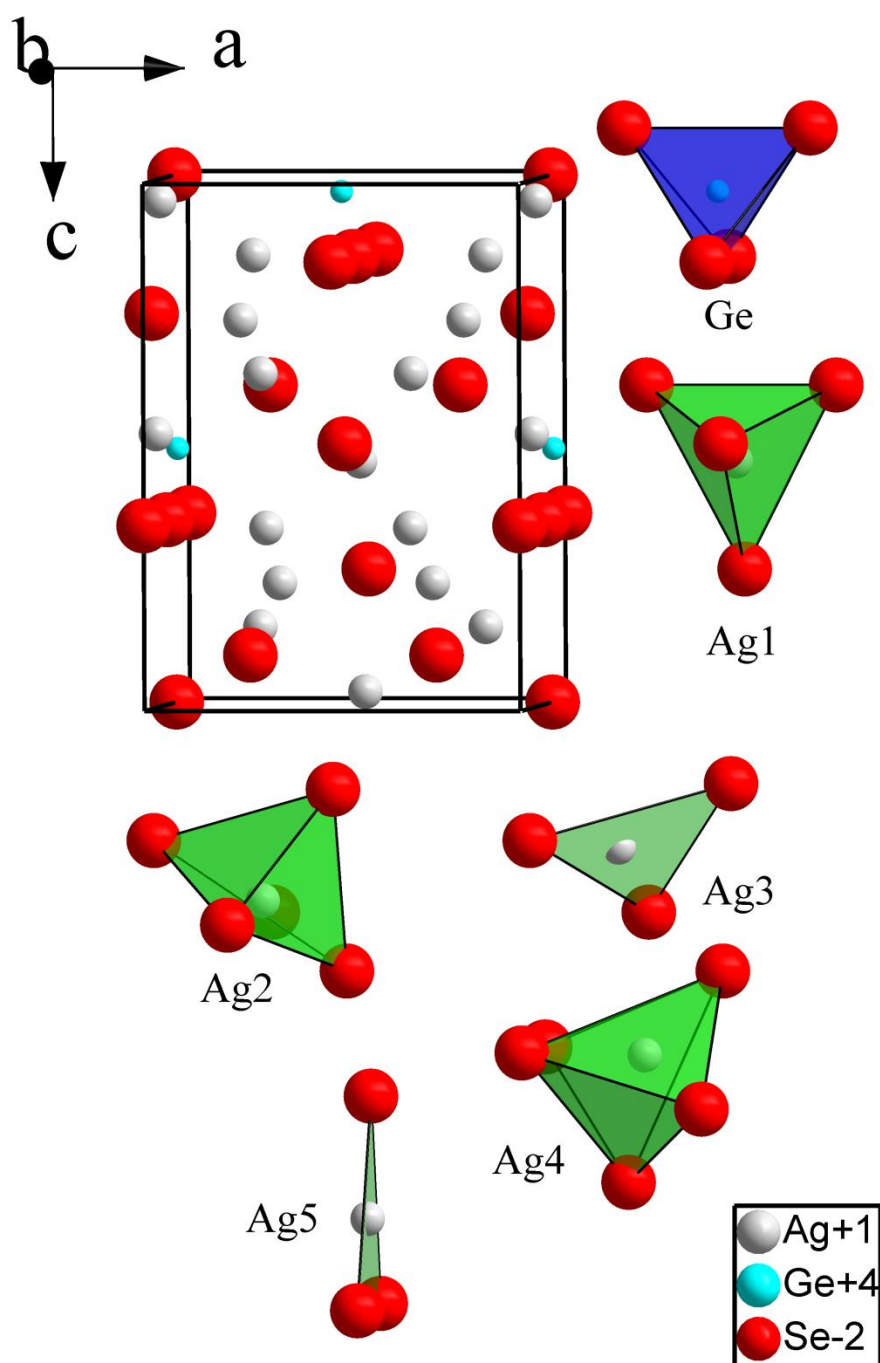


Рис. 1.14. Елементарна комірка структури (НТ) Ag_8GeSe_6 та координаційні многогранники атомів Ag (Ag1-Ag5) і Ge.

Згенерована на основі кристалографічних даних дифрактограма сполуки (НТ) Ag_8GeSe_6 ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання) показана на рис. 1.15.

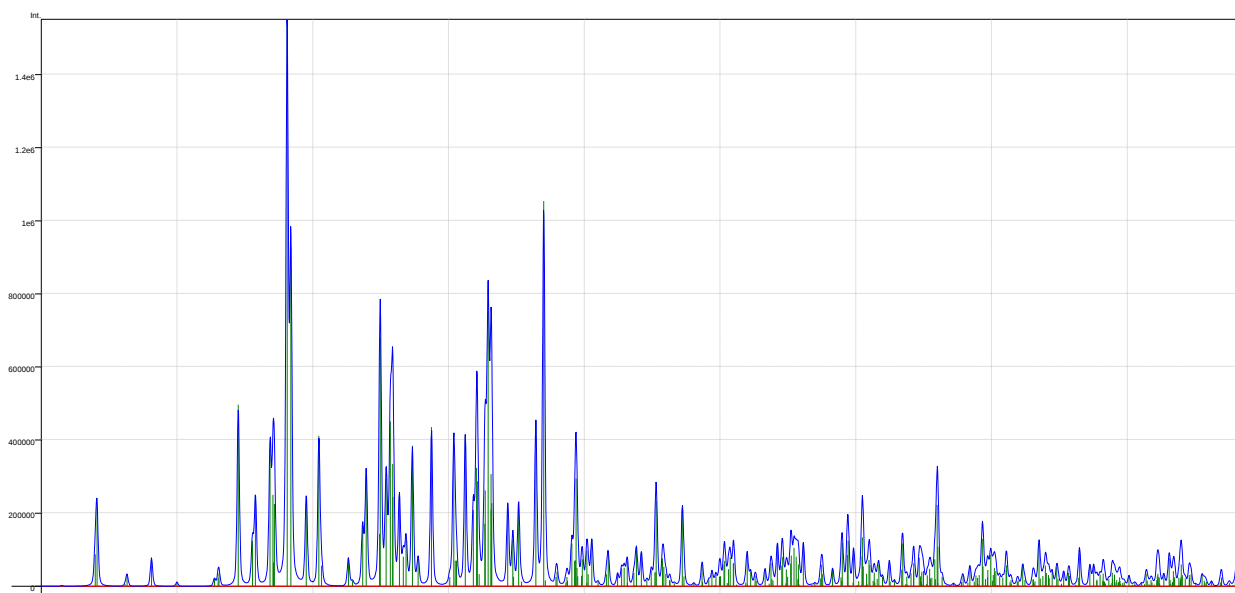


Рис. 1.15. Дифрактограма сполуки (НТ) Ag_8GeSe_6 (CuK_α випромінювання).

1.4. Висновки з літературного огляду

Огляд літератури по системі $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ вказує на наявність лише однієї сполуки складу Ag_8GeSe_6 . Для цієї сполуки існує низько- і високотемпературна модифікації. Кристалічна структура низькотемпературної модифікації встановлена в повному обсязі. В той же час для високотемпературної модифікації визначено лише сингонію, параметри комірки та на основі отриманих даних запропоновано приналежність її структури до відомого структурного типу. Тому кристалічна структура високотемпературної модифікації потребує додаткового дослідження.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Синтез зразка

Зразок готували з компактних речовин високої чистоти з вмістом основного компонента більше 0,999 мас. част. Маса наважки становила 1 г. Після зважування компоненти поміщали в кварцевий контейнер, який вакуумували до тиску $1 \cdot 10^{-3}$ Па і запаювали на газово-кисневому пальнику.

Синтез проводили в муфельній печі, обладнаній програматором для контролю температури. Ампулу нагрівали із швидкістю 30 К/год до максимальної температури 1450 К, витримували при цій температурі 3 години і охолоджували із швидкістю 10 К/год до температури 870 К. При температурі 870 К проводили гомогенізуючий відпал протягом 240 годин. Після закінчення відпалу ампулу витягували з печі і гартували в холодній воді. Отриманий сплав стійкий на повітрі.

2.2. Вибір монокристалу

Вибір монокристалу здійснювали під мікроскопом. Частину зразка було злегка подрібнено і поміщено на предметному скельці. Було відібрано декілька монокристалів, лінійний розмір яких не перевищував 0,1 мм.

2.3. Отримання масиву експериментальних інтенсивностей

Отриманий монокристал наклеювали на скляну нитку за допомогою двохкомпонентного клею і закріплювали на гоніометричній головці дифрактометра. Отримання експериментальних інтенсивностей з монокристалу виконано з допомогою чотирьохкružного монокристалного дифрактометра Oxford Diffraction X'calibur із CCD детектором Atlas (MoK_α випромінювання, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Дослідження монокристалу провів проф. Марек Дашкевич в Інституті низьких температур і структурних досліджень імені В. Тшебятівського ПАН (м. Вроцлав, Польща). Первинна обробка

виконана з допомогою програми CrysAlis Data Reduction. Фактори Лоренца і поляризації були враховані при первинній обробці експериментальних інтенсивностей. Також внесено поправку на абсорбцію.

2.4. Визначення кристалічної структури

Для дослідження кристалічної структури використано програму SHELX [14]. Методику визначення кристалічної структури описано в роботі [15]. Модель структури отримано за допомогою прямих методів і різницевого синтезу Фур'є.

Достовірність отримано моделі оцінено за значенням факторів розбіжності R [15]:

$$R1 = \frac{\sum \|F_{\text{спост.}}\| - \|F_{\text{розн.}}\|}{\sum \|F_{\text{спост.}}\|}, \text{ де}$$

$F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори;

$F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{спост.}}^2 - F_{\text{розн.}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{спост.}}^2)^2}}, \text{ де}$$

$F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори;

$F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

w_i – ваговий множник. $w_i = 1/[\sigma^2(F_{\text{спост.}}^2) + (w_1 \cdot P)^2 + w_2 \cdot P]$, де

σ – недостовірність (дисперсія),

w_1, w_2 – коефіцієнти,

$P = [\max(F_{\text{спост.}}^2, 0) + 2 \cdot F_{\text{розн.}}^2] / 3$.

2.5. Додаткові методики дослідження кристалічної структури

При виконанні роботи також виконано додаткові методики, взяті з робіт [16-17]. Також використано програмні продукти WinCSD [18], PowderCell [19], які використано для генерації теоретичних порошкограм.

Програму Diamond (version 3.0) [20] використано для побудови елементарних комірок сполук та координаційних многогранників атомів.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Цей розділ присвячено результатам дослідження кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 .

3.1. Кристалічна структури сполуки Ag_8GeSe_6

Із зразка складу Ag_8GeSe_6 відібрано монокристал для дослідження кристалічної структури. Дослідження монокристалу проводилось при температурі 380 К. Перший етап дослідження вказав на кубічну сингонію (тип ґратки Браве F) з параметром елементарної комірки ~ 11 Å. На другому етапі отримано масив експериментальних інтенсивностей, достатній для дослідження кристалічної структури сполуки. Аналіз індексів hkl вказав на просторову групу симетрій $F\bar{4}3m$, яку було використано для розрахунку кристалічної структури. Використовуючи прямі методи та різницевий синтез Фур'є, отримано модель кристалічної структури сполуки. Визначено одне положення атомів Ge і три положення атомів Se, які заселені повністю. Також визначено чотири положення атомів Ag, які є дефектними. Результати та експериментальні деталі дослідження кристалічної структури сполуки Ag_8GeSe_6 наведено в табл. 3.1. Обрахований склад сполуки близький до складу вихідного зразка. Координати атомів та анізотропні теплові параметри для Ag_8GeSe_6 наведено в табл. 3.2.

В таблиці 3.3 наведено основні міжатомні відстані та координаційні числа для атомів Ag1-Ag4 і Ge у структурі сполуки Ag_8GeSe_6 . Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag1-Ag4 і Ge у структурі Ag_8GeSe_6 показані на рис. 3.1. У координаційну сферу атомів Ag і Ge входять атоми Se. Для атомів Ag1 і Ge координаційними многогранниками є тетраедри (К.Ч. = 4). Атоми Ag2, Ag3 і Ag4 лежать у площині (близько до площини) трикутників з атомів Se (К.Ч. = 3). Міжатомні відстані Ag-Se і Ge-Se добре узгоджуються з сумою їх іонних радіусів [21].

**Результати та експериментальні деталі дослідження кристалічної структури
сполуки Ag_8GeSe_6**

Емпірична формула	Ag_8GeSe_6
Просторова група	$F\bar{4}3m$
Параметри комірки	
a (Å)	11,023(2)
Об'єм(Å ³)	1339,4(5)
Число формульних одиниць	4
Обрахована густина(г/см ³)	6,989
Коефіцієнт абсорбції(мм ⁻¹)	29,901
$F(000)$	2464
Розміри кристалу(мм)	0,02×0,02×0,03
Інтервал Θ збору даних	5,25-28,250
Інтервал індексів	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-13 \leq l \leq 14$
Кількість рефлексів	3299
Незалежні рефлекси	198 [$R(\text{інт.}) = 0,1276$]
Спосіб обрахунку	Повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	198/0/40
Критерій узгодження	1,142
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0426, wR2 = 0,1250$
R (всі дані)	$R1 = 0,0433, wR2 = 0,1271$
Максимальні пік та яма (e/Å ³)	1,797 і -0,989

Таблиця 3.2

Координати атомів та анізотропні теплові параметри для Ag_8GeSe_6

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	G	$U_{\text{сKB}} (\text{\AA}^2)$
Ag1	48h	0,4240(6)	0,4240(6)	0,2313(7)	0,222(5)	0,095(3)
Ag2	48h	0,4821(6)	0,4821(6)	0,2168(3)	0,216(4)	0,0710(16)
Ag3	48h	0,4455(15)	0,285(2)	0,285(2)	0,073(6)	0,31(3)
Ag4	96i	0,3839(10)	0,4163(8)	0,275(2)	0,049(3)	0,063(7)
Ge	4d	3/4	3/4	3/4	1,0	0,0204(6)
Se1	4a	0	0	0	1,0	0,0813(14)
Se2	4c	1/4	1/4	1/4	1,0	0,126(3)
Se3	16e	0,62729(5)	0,62729(5)	0,62729(5)	1,0	0,0256(3)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,102(3)	0,102(3)	0,081(4)	0,034(3)	0,034(3)	0,016(4)
Ag2	0,091(2)	0,091(2)	0,0308(15)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,060(3)
Ag3	0,014(7)	0,45(4)	0,45(4)	-0,31(5)	-0,004(8)	-0,004(8)
Ag4	0,038(7)	0,006(4)	0,145(19)	-0,012(5)	-0,024(7)	0,025(5)
Ge	0,0204(6)	0,0204(6)	0,0204(6)	0	0	0
Se1	0,0813(14)	0,0813(14)	0,0813(14)	0	0	0
Se2	0,126(3)	0,126(3)	0,126(3)	0	0	0
Se3	0,0256(3)	0,0256(3)	0,0256(3)	-0,0056(3)	-0,0056(3)	-0,0056(3)

Таблиця 3.3

Міжатомні відстані (δ) та координаційні числа (К.Ч.) для атомів Ag1-Ag4 і Ge у структурі сполуки Ag_8GeSe_6

Атоми		δ (Å)	К.Ч.
Ag1	- 1Se2	2,720(2)	4
	- 2Se3	2,787(3)	
	- 1Se1	2,811(3)	
Ag2	- 1Se1	2,406(4)	3
	- 2Se3	2,639(5)	
Ag3	- 1Se2	2,221(17)	3
	- 1Se3	2,425(2)	
Ag4	- 1Se2	2,369(2)	3
	- 1Se3	2,566(3)	
	- 1Se3	2,930(3)	
Ge	- 4Se1	2,3429(11)	4

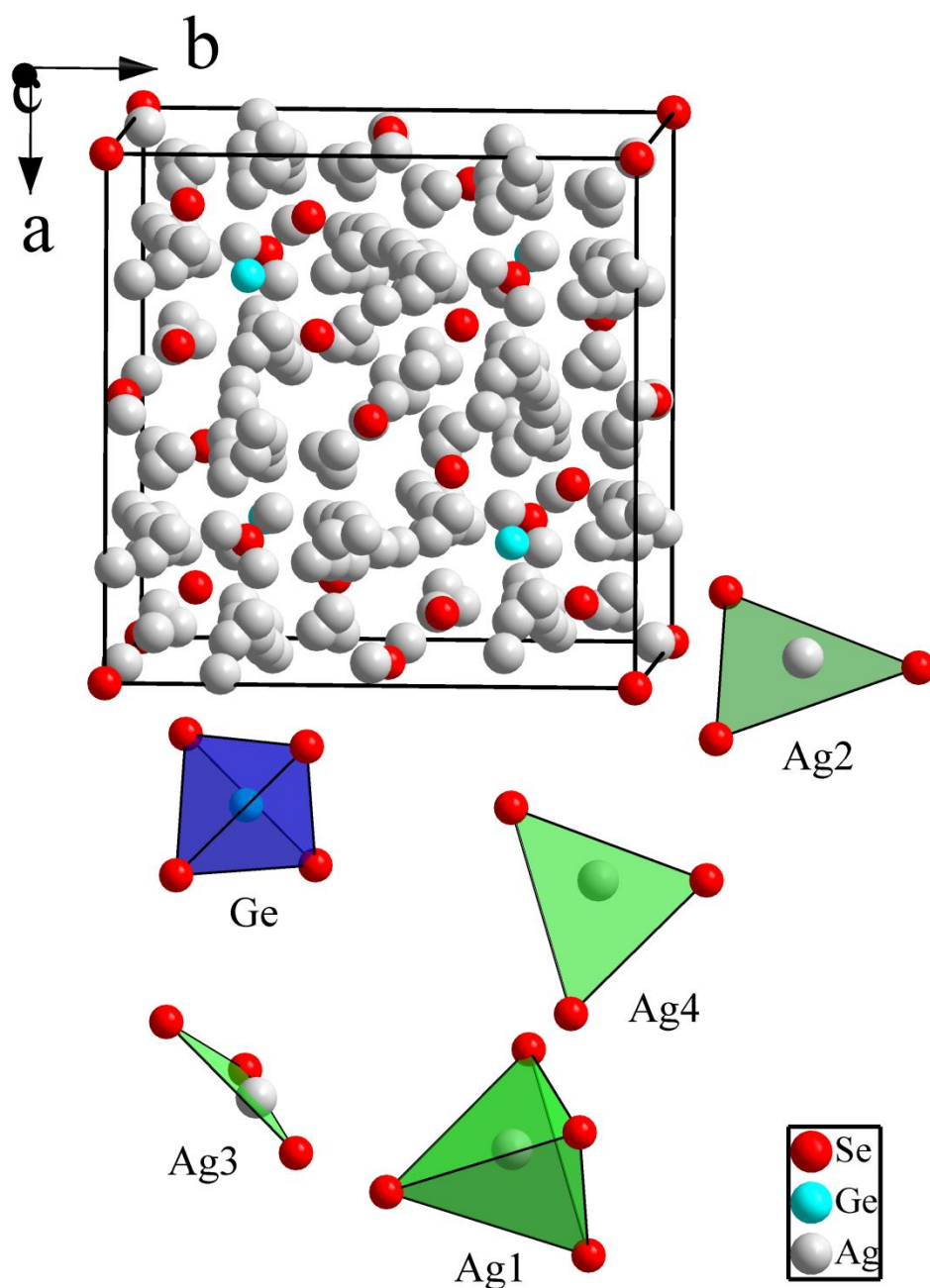
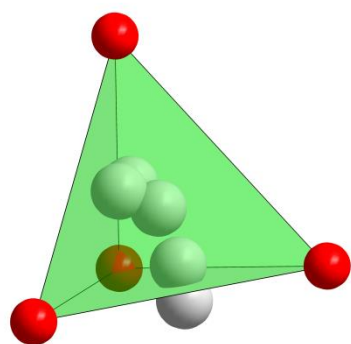
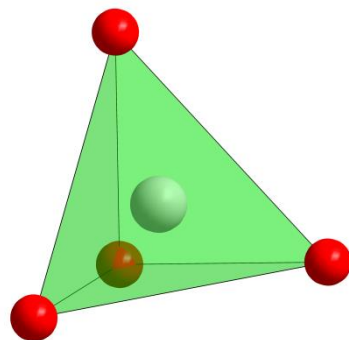


Рис. 3.1. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag1-Ag4 і Ge у структурі Ag_8GeSe_6 .

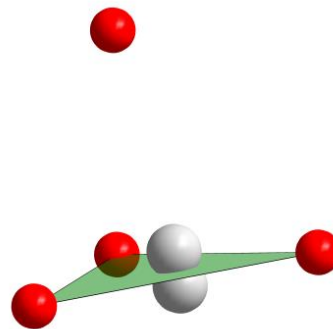
На рис. 3.2 показано утворення тетраедрів для атомів Ag1, Ag2 і Ag4. Атоми Ag1, Ag2 і Ag4 розміщені в межах одного і того ж тетраедра. Атоми Ag1 розміщені практично в центрі тетраедра, тоді як Ag2 і Ag4 – близько до трикутних граней. Тому координаційне оточення для них різне.



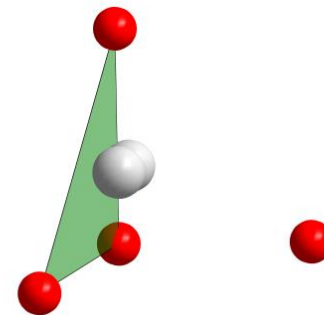
Ag1+Ag2+Ag4



Ag1



Ag2



Ag4

Рис. 3.2. Утворення тетраедрів для атомів Ag1, Ag2 і Ag4.

3.2. Порівняння структури низько- і високотемпературної модифікацій

Ag_8GeSe_6

Розміщення центрованих атомами Ge тетраедрів у структурі (BT) Ag_8GeSe_6 (просторова група $F\bar{4}3m$) показано на рис. 3.3. Характер розміщення цих тетраедрів нагадує розміщення атомів Zn у структурі сфалериту ZnS (просторова група $F\bar{4}3m$).

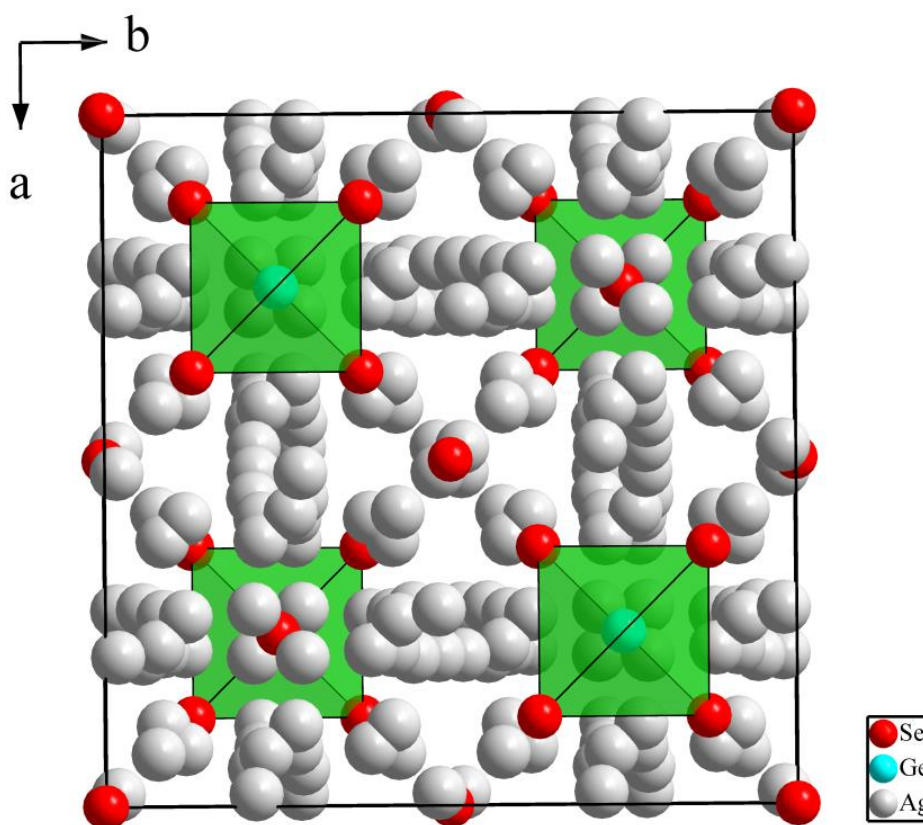


Рис. 3.3. Розміщення центрованих атомами Ge тетраедрів у структурі (BT) Ag_8GeSe_6 .

Розміщення центрованих атомами Ge тетраедрів у структурі (HT) Ag_8GeSe_6 (просторова група $Pmn2_1$) показано на рис. 3.4. Характер розміщення цих тетраедрів нагадує розміщення аналогічних тетраедрів у структурі (BT) Ag_8GeSe_6 .

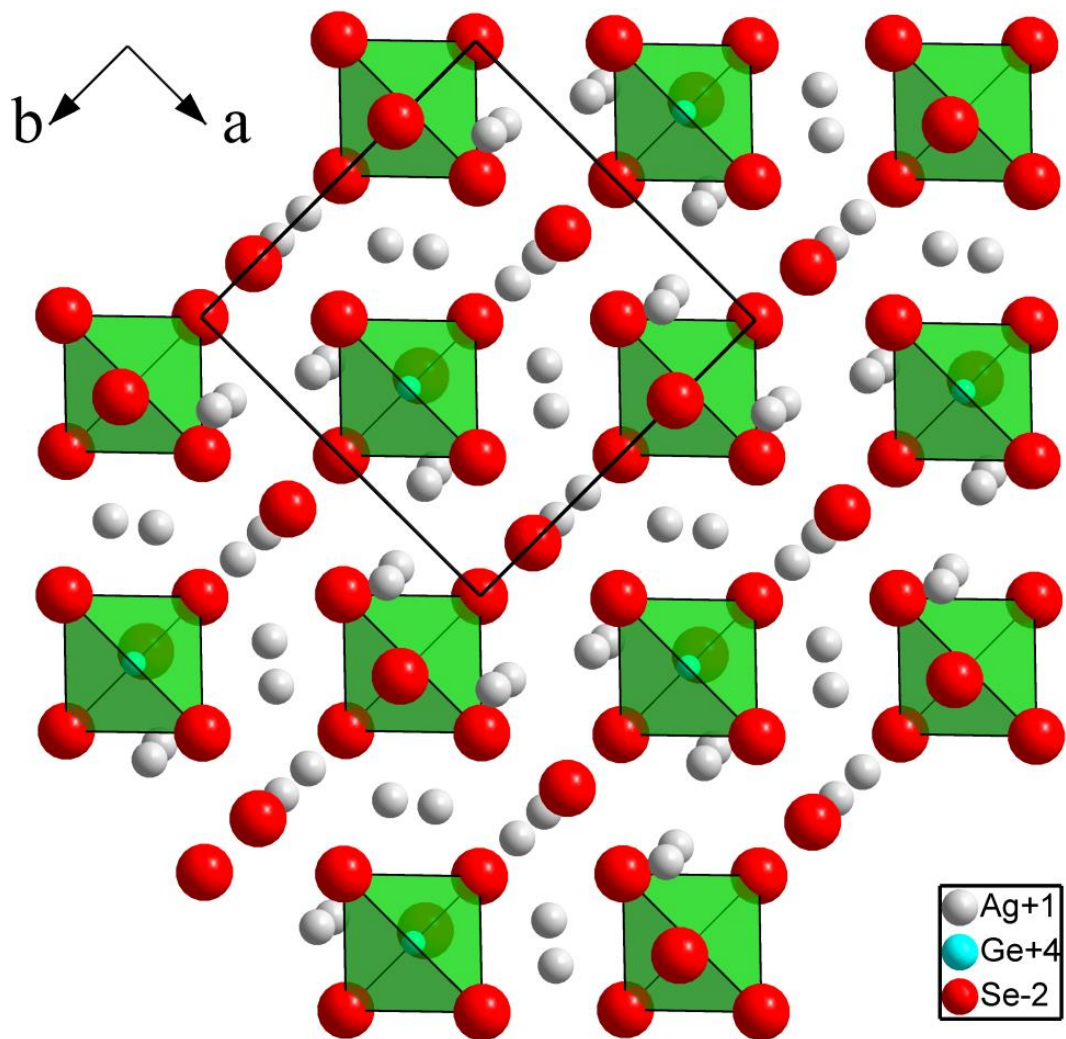


Рис. 3.4. Розміщення центрованих атомами Ge тетраедрів у структурі (HT) Ag_8GeSe_6 .

ВИСНОВКИ

На основі проведеного дослідження можна зробити такі висновки і узагальнення:

1. Отримано зразок складу Ag_8GeSe_6 . Відібрано монокристал для дослідження кристалічної структури цієї сполуки
2. За допомогою методу монокристалу встановлено кристалічну структуру високотемпературної модифікації сполуки Ag_8GeSe_6 (просторова група $F\bar{4}3m$, $a = 11,023(2) \text{ \AA}$, $R1 = 0,0426$, $wR2 = 0,1250$).
3. Проведено порівняльний кристалографічний аналіз структури низько- і високотемпературної модифікацій сполуки Ag_8GeSe_6 .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gulay L. D., Daszkiewicz M. Ternary and Quaternary Chalcogenides of Si, Ge, Sn, Pb, and In. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2011. Vol. 41, Ch. 250. P. 157-273.
2. Березнюк О. П., Піскач Л. В., Гулай Л. Д., Климович О. С., Іващенко І. А. Квазіпотрійні системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$): фазові рівноваги, склоутворення, властивості проміжних фаз : монографія. Луцьк : Вежа-Друк, 2025. 304 с.
3. WebElements – інформаційний портал: <https://www.webelements.com/>.
4. National Library of Medicine – інформаційний портал: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table>.
5. Wiegers G.A. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide. *Am. Mineral.* 1971. Vol. 56. P. 1882–1884.
6. Oliveria M. McMullan R.K. Wuensch B.J. Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases α - $Cu_{2-x}S$, α - $Cu_{2-x}Se$, and α - Ag_2Se . *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 28. P. 1332–1337.
7. Rahlfs P. Ueber die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. *Z. Phys. Chem.* 1936. Bd. 31. S. 157–194.
8. Dittmar G. Schäfer H. Kristallstruktur von Germaniumdiselenid. *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. C32. P. 2726–2728.
9. Shimizu Y., Kobayashi T. Germanium Disulfide and Diselenide: Phase Diagram and Polymorph. *Meiji Daigaku Kagaku Gijutsu Kenkyusho Kiyo.* 1982. Vol. 21. P. 1–13.
10. Grande T. Ishii M. Akaishi M. Aasland S. Fjellvag H. Stolen, S. Structural properties of $GeSe_2$ at high pressures. *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 145. P. 167–173.

11. Grzechnik A., Stolen S., Bakken E., Grande T., Mezouar M. Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe₂ at high pressures and high temperatures. *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 150. P. 121–127.
12. Gorochoff O. No. 322. Les composés Ag₈MX₆ (M = Si, Ge, Sn; X = S, Se, Te). *C. R. Seances Acad. Sci. (Ser. C)*. 1967. Vol. 264. P. 2153–2155.
13. Carre D., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. *Acta Crystallogr.* 1980. Vol. B36. P. 245–249.
14. Офіційна сторінка програмного пакету SHELXL. Електронний ресурс: <https://shelx.uni-goettingen.de/>.
15. Гулай Л. Д. Методи визначення кристалічної структури сполук : методичні рекомендації до практичних робіт. Луцьк: ПП Іванюк. В. П., 2024. 42 с. <https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/25421>.
16. Гулай Л. Д. Основи рентгеноструктурного аналізу: методичні рекомендації до лабораторних робіт. Луцьк: ПП Іванюк. В.П., 2023. 42 с. <https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/22338>.
17. Гулай Л. Д. Кристалографія і рентгенографія : методичні рекомендації до лабораторних робіт. Луцьк: ПП Іванюк. В. П., 2023. 48 с. <https://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/23015>.
18. Akselrud L., Grin Yu.. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803.
19. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301–303.
20. Офіційна сторінка програмного пакету Diamond (version 3.0). Електронний ресурс: <https://www.crystalimpact.de/diamond/>.
21. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32. P. 751–767.