

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

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

ГАВРИЛІН ІВАН МИХАЙЛОВИЧ

**Кристалічна структура твердих розчинів
 $\text{CuCoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$**

Спеціальність: 102 Хімія

Освітньо-професійна програма: Хімія

Робота на здобуття наукового ступеня: Магістр

Науковий керівник:

МАРЧУК ОЛЕГ ВАСИЛЬОВИЧ

доктор хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № 3

засідання кафедри неорганічної

та фізичної хімії від 24 жовтня 2023 р.

Завідувач кафедри

_____ Любомир ГУЛАЙ

ЛУЦЬК – 2025

	2
ЗМІСТ	ст
Перелік умовних скорочень.....	4
ВСТУП	5
Розділ 1. Літературний огляд	7
1.1. Бінарні системи.....	7
1.1.1. Система Cu – S	7
1.1.2. Система Cu – Se	10
1.1.3. Система Co – S	11
1.1.4. Система Co – Se	12
1.1.5. Система Si – S	13
1.1.6. Система Sn – S	15
1.1.7. Система Sn – Se	16
1.2. Квазібінарні системи.....	18
1.2.1. Система Cu ₂ S – SiS ₂	18
1.2.2. Система Cu ₂ S – SnS ₂	22
1.2.3. Система Cu ₂ Se – SnSe ₂	23
1.2.4. Системи Cu ₂ Si(Sn)X ₃ – CoX (X - S, Se)	24
1.3. Висновки з літературного огляду	26
Розділ 2. Методика експерименту	27
2.1. Рентгенофазовий аналіз	27
2.2. Рентгеноструктурний аналіз	29
2.3. Вихідні матеріали, розрахунок шихти та методика синтезу сплавів	29
Розділ 3. Результати експерименту	31
3.1. Кристалічна структура сполук Cu ₂ CoSiS ₄ , Cu ₂ CoSnS(Se) ₄	31
3.2. Кристалічна структура твердого розчину Cu ₂ CoSnS _{4-x} Se _x	39
3.3. Кристалічна структура твердого розчину Cu ₂ CoSi _{1-x} Sn _x S ₄	46
Висновки.....	54
Список цитованої літератури	55

РЕФЕРАТ

У роботі представлено результати вивчення кристалічної структури твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$.

ABSTRACT

The present study reports the investigation of the crystal structures of the solid solutions $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$.

Перелік умовних скорочень

ДРОН 4-13 – дифрактометр рентгенівський;

КЧ – координаційне число;

Лі-ра – літературне джерело;

нм. – нанометри;

ПГ – просторова група;

ПСТ – правильна система точок;

рис. – рисунок;

СТ – структурний тип;

СП – символ Пірсона;

a , b , c , – параметри елементарної комірки.

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження халькогенідних сполук, зокрема багатокомпонентних систем на основі Купруму, Кобальту, Стануму та Силіцію, продовжують активно розвиватися через їх значний потенціал для застосування в сучасних термоелектричних, фотоелектричних та оптоелектронних технологіях. Особливу увагу приділяють сполукам типу $\text{Cu}_2\text{DB}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (де D - Fe, Co, Mn, Ni; B^{IV} - Si, Ge, Sn) та їх селеновмісним аналогам, які вважаються перспективними функціональними матеріалами завдяки унікальному поєднанню фізичних властивостей і можливості тонкої регуляції структурних та електронних характеристик. Ізоморфні заміни, такі як $\text{Fe} \rightarrow \text{Co}$, $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Sn}$, $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ та інші, призводять до суттєвих змін електронної підсистеми, що безпосередньо впливає на теплові, механічні та оптичні властивості кристалічної решітки. Такі структурні модифікації дозволяють керувати функціональними характеристиками матеріалів, підвищуючи їх ефективність і адаптивність для практичного використання у напівпровідникових пристроях.

Мета і завдання дослідження. Метою представленого дослідження є вивчення кристалічної структури твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$. Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі завдання: проведення синтезу сплавів, що відповідають окремим складам твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, проведення рентгенофазових та рентгеноструктурних досліджень отриманих сплавів.

Об'єкт дослідження. Квазібінарні системи $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$.

Предмет дослідження. Кристалічна структура окремих складів твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$.

Методи дослідження. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз.

Практичне значення. Дослідження кристалічної структури твердих

розчинів дасть можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії компонентів у системах аналогічного типу, умови формування та існування термодинамічно-стійких твердих розчинів, що буде цінною інформацією для пошуку нових напівпровідникових матеріалів.

Апробація результатів. Результати дослідження опубліковані у матеріалах доповідей наукової конференції: Гаврилін А., Смітюх О.В., **Марчук О.В.** Заміщення в кристалічній структурі та властивості Cu-вмісних складних сульфідів. VI-і читання Анатолія Вадимовича Свідзинського: матеріали доповідей. – (Луцьк, 28 лютого – 01 березня 2025 р.). – Луцьк: Вежа - Друк, 2025. – 84 с.

Структура та обсяг роботи. Магістерська робота складається із загальної частини, вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (містить 31 позицію) Загальний обсяг роботи становить 57 сторінки.

РОЗДІЛ 1

Літературний огляд

1.1. Бінарні системи

1.1.1. Система Cu – S

Сполука Cu_2S утворюється у системі Cu – S при співвідношенні вихідних компонентів 2 : 1 та володіє трьома поліморфними модифікаціями (таблиця 1.1): моноклінною ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ – стійка до температури 376,5 К), гексагональною ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ – стійка в інтервалі температур 376,5 – 708 К) і кубічною ($\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, яка існує в температурному інтервалі 708 – 1403 К).

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2S

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i> ; β	<i>c</i>	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$P2_1/c$	$mP144,14$	1,5246	1,1884; 116,35	1,3494	[1]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	$hP6,194$	0,3959	0,3959	0,6784	[2]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	$hP6,194$	0,4033	0,4033	0,6739	[3]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	$hP6,194$	0,3950	0,3950	0,6750	[4]
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	$Fm\bar{3}m$	$cF12,225$	0,5450	0,5450	0,5450	

У структурі $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (СП $mP144,14$; моноклінна сингонія) атоми Купруму займають положення правильної системи точок (ПСТ) 4e (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Координати атомів у структурі $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (СП $mP144,14$)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Cu1	4e	0,8645	0,2496	0,2927	1,0
Cu2	4e	0,6171	0,0740	0,6765	1,0
Cu3	4e	0,6102	0,0916	0,1677	1,0
Cu4	4e	0,3628	0,2400	0,0731	1,0

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu5	4e	0,1276	0,0849	0,9451	1,0
Cu6	4e	0,1065	0,0783	0,4429	1,0
Cu7	4e	0,9345	0,1233	0,9923	1,0
Cu8	4e	0,9414	0,1412	0,5099	1,0
Cu9	4e	0,7615	0,2504	0,4109	1,0
Cu10	4e	0,4429	0,1477	0,9348	1,0
Cu11	4e	0,4254	0,1229	0,4388	1,0
Cu12	4e	0,2578	0,2357	0,8507	1,0
S1	4e	0,9575	0,0829	0,8422	1,0
S2	4e	0,9413	0,0768	0,3462	1,0
S3	4e	0,7940	0,0824	0,5068	1,0
S4	4e	0,7917	0,0817	0,0060	1,0
S5	4e	0,4491	0,0883	0,6133	1,0
S6	4e	0,4444	0,0726	0,0957	1,0
S7	4e	0,2999	0,0781	0,7868	1,0
S8	4e	0,2843	0,0832	0,2869	1,0
S9	4e	0,6960	0,2481	0,7220	1,0
S10	4e	0,5479	0,2237	0,4167	1,0
S11	4e	0,1970	0,2384	0,4766	1,0
S12	4e	0,0483	0,2324	0,1332	1,0

Атоми Купруму, координуючи атоми Сульфуру, утворюють координаційні багатогранники [Cu 4S], (рисунок 1.1).

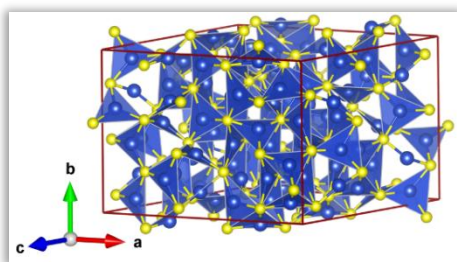


Рис. 1.1. Розташування атомів у структурі α -Cu₂S (СП *mP*144,14).

У структурі β -Cu₂S (СП *hP*6,194; *гексагональна сингонія*) атоми Купруму займають положення правильних систем точок $2b$, $4f$ та

6g (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3

Координати атомів у структурі β -Cu₂S (СП *hP*6,194)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	2b	0	0	0,2500	0,88
Cu2	4f	0,3333	0,6667	0,5680	0,31
Cu3	6g	0	0,5	0	0,17
S	2d	0,6667	0,3333	0,2500	1,0

У цій гексагональній структурі атоми Купруму, координуючи атоми Сульфуру, утворюють координаційні багатогранники [Cu 3S], (рисунок 1.1).

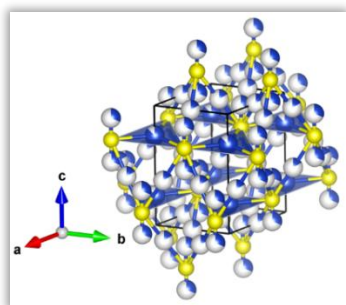


Рис. 1.2. Розташування атомів у структурі β -Cu₂S (СП *hP*6,194).

У структурі γ -Cu₂S (СП *cF*12,225; кубічна сингонія) атоми Купруму займають положення правильної системи точок 8c (таблиця 1.4) та координують по шість атомів Сульфуру (рисунок 1.3).

Таблиця 1.4

Координати атомів у структурі γ -Cu₂S (СП *cF*12,225)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	8c	0,2500	0,2500	0,2500	1,0
S	4a	0	0	0	1,0

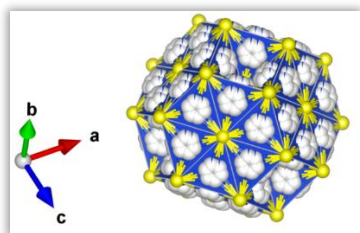


Рис. 1.3. Розташування атомів у структурі γ -Cu₂S (СП *cF*12,225).

1.1.2. Системи Cu – Se

Сполука Cu_2Se утворюється у системі Cu – Se при співвідношенні вихідних компонентів 2 : 1 та володіє двома поліморфними модифікаціями (таблиця 1.5).

Таблиця 1.5

Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2Se

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$F23$	$cF12,196$	0,58164	-	-	[5]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	$cF12,225$	0,58426	-	-	[6]

У структурі $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ ($cF12,196$; *кубічна сингонія*) атоми Купруму займають положення правильних систем точок $4a$, $4c$ та $16e$, (таблиця 1.6).

Таблиця 1.6

Координати атомів у структурі $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (СП $cF12,196$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	$4a$	0	0	0	1,0
Cu2	$4c$	0,2500	0,2500	0,2500	0,42
Cu3	$16e$	0,0833	0,0833	0,0833	0,08
Cu4	$16e$	0,4167	0,4167	0,4167	0,08
Se	$4d$	0,7500	0,7500	0,7500	1,0

У структурі $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ ($cF12,225$; *кубічна сингонія*) атоми Купруму займають положення правильних систем точок (ПСТ) $8c$ та $32f$ (таблиця 1.7).

Таблиця 1.7

Координати атомів у структурі $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (СП $cF12,225$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	$8c$	0,2500	0,2500	0,2500	0,73

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu2	32 <i>f</i>	0,3900	0,3900	0,3900	0,068
Se	4 <i>a</i>	0	0	0	1,0

У структурі α -Cu₂Se атоми Купруму координують по чотири атоми Селену (рисунок 1.4), а у структурі β -Cu₂Se для атомів Купруму характерним є координаційне число, що дорівнює трьом (рисунок 1.5).

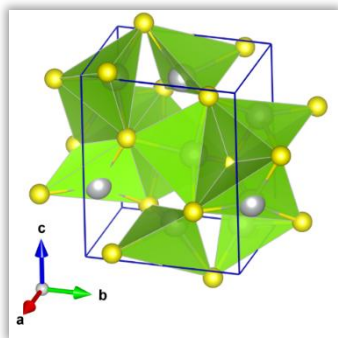


Рис. 1.4. Координаційні багатогранники [Ag 4S] у структурі α -Cu₂Se (СП *cF*12,196).

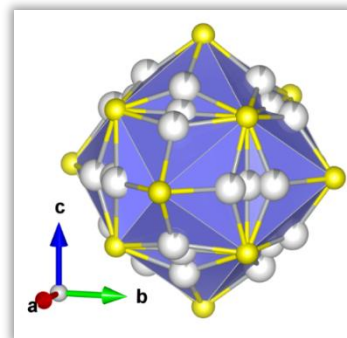


Рис. 1.5. Розташування атомів у структурі у структурі β -Cu₂Se (СП *cF*12,225).

1.1.3. Системи Co – S

Сполука CoS утворюється у системі Co – S при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1. Її кристалографічні характеристики наведені у таблиці 1.8).

Таблиця 1.8

Кристалографічні характеристики сполуки CoS

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
CoS	$P6_3/mmc$	$hP4,194$	0,344	0,344; 120	0,579	[7]

У структурі CoS ($hP4,194$; *гексагональна сингонія*) атоми Кобальту займаючи положення правильної системи точок $2a$ (таблиця 1.9), з атомами Сульфуру утворюють октаедри (КЧ = 6).

Таблиця 1.9

Координати атомів у структурі CoS (СП $hP4,194$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Co	$2a$	0	0	0	1,0
S	$2c$	0,3333	0,6667	0,2500	1,0

Сформовані октаедри мають спільні грані та в напрямку осі c утворюють колони $[\text{Co } 6\text{S}]_n$ (рисунок 1.6).

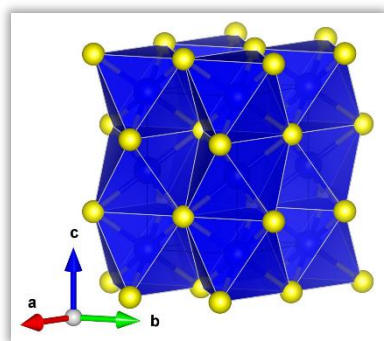


Рис. 1.6. Укладка октаедрів у структурі сульфиду CoS (СП $hP4,194$).

1.1.4. Системи Co – Se

Сполука CoSe утворюється у системі Co – Se при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 та володіє двома поліморфними модифікаціями (таблиця 1.10).

Таблиця 1.10

Кристалографічні характеристики сполуки CoSe

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
α -CoSe	$P6_3/mmc$	$hP4,194$	0,3620	—	0,5286	[8]
			0,3613	—	0,5300	[9]
β -CoSe	$P4/nmm$	$hP4,129$	0,3530	—	0,5250	[10]

У структурі CoSe ($hP4,194$; *гексагональна сингонія*) атоми Кобальту займаючи положення правильної системи точок $2a$ (таблиця 1.11), з атомами Селену утворюють октаедри (КЧ = 6). Сформовані октаедри мають спільні грані та в напрямку осі c утворюють колони $[\text{Co } 6\text{Se}]_n$ (рисунок 1.7).

Таблиця 1.11

Координати атомів у структурі CoSe (СП $hP4,194$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Co	$2a$	0	0	0	1,0
Se	$2c$	0,3333	0,6667	0,2500	1,0

У структурі CoSe, що належить до тетрагональної сингонії (символ Пірсона $hP4,129$) атоми Кобальту локалізовані в позиціях правильної системи точок $2a$ (таблиця 1.12) та координують по чотири атоми Селену (рисунок 1.18).

Таблиця 1.12

Координати атомів у структурі CoSe (СП $hP4,129$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Co	$2a$	0,75	0,25	0	1,0
Se	$2c$	0,25	0,25	0,27	1,0

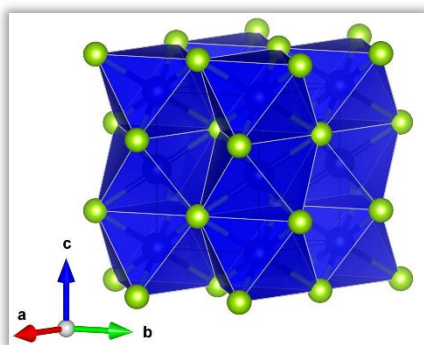


Рис. 1.7. Координаційні поліедри $[Co_6Se]$ у структурі CoSe (СП $hP4,194$).

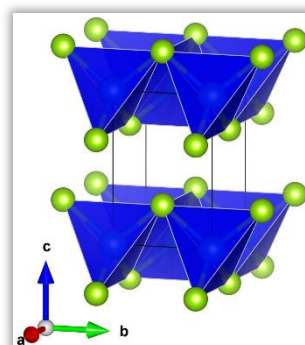


Рис. 1.8. Координаційні поліедри $[Co_4Se]$ у структурі CoSe (СП $hP4,129$).

1.1.5. Системи Si – S

Відповідно до літературних джерел (таблиця 1.13), сполука SiS_2 , що утворюється у системі Si – S при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 2, характеризується існуванням двох можливих кристалічних структур (тетрагональної та ромбічної).

Таблиця 1.13

Кристалографічні характеристики сполуки SiS_2

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
SiS_2	$I\bar{4}2d$	$tI12,122$	0,5420	0,5420	0,8718	[11]
SiS_2	$Ibam$	$oI12,72$	0,9545	0,5564	0,5552	[12]

У структурах SiS_2 ($tI12,122$; *тетрагональна сингонія*) та SiS_2 ($oI12,72$; *ромбічна сингонія*) атоми Силіцію займають положення правильних систем точок $4a$ (таблиця 1.14 і таблиця 1.15).

Таблиця 1.14

Координати атомів у структурі SiS_2 (СП $tI12,122$).

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Si	$4a$	0	0	0	1,0
S	$8d$	0,2272	0,25	0,125	1,0

Таблиця 1.15

Координати атомів у структурі SiS_2 (СП $oI12,72$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Si	$4a$	0	0	0,25	1,0
S	$8j$	0,11820	0,2088	0	1,0

Для атомів Силіцію в обох структурах характерним є $\text{КЧ} = 4$. Це означає, що кожен атом Si зв'язаний із чотирма атомами Сульфуру, формуючи тетрадричні структурні одиниці типу $[\text{Si } 4\text{S}]$. Однак просторове розташування цих тетрадрів у кристалічній ґратці істотно відрізняється в різних структурах SiS_2 .

На рисунку 1.9 зображено розташування тетрадрів $[\text{Si } 4\text{S}]$ у структурі SiS_2 (СП $tI12,122$). У цій структурі тетрадри формують **шаруваті або стрічкові мотиви**, у яких окремі тетрадричні одиниці зміщені відносно одна одної.

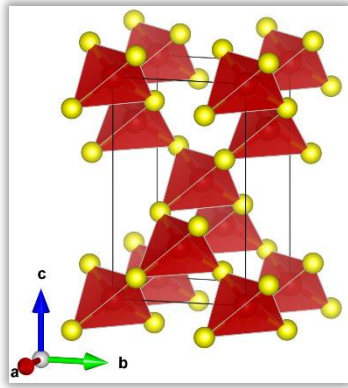


Рис. 1.9. Розташування тетраедрів
[Si 4S] у структурі SiS₂
(СП *tI12,122*).

На рисунку 1.10 зображено просторове розташування тетраедрів [Si 4S] у тетрагональній модифікації дисульфіду Силіцію [Si 4S]. На відміну від тетрагональної структури тетраедри упорядковано з'єднані між собою таким чином, що утворюють нескінченні одновимірні ланцюги, орієнтовані вздовж кристалографічної осі *c*. Ланцюги розташовані паралельно один одному й формують періодичну сітку в межах ромбічної ґратки.

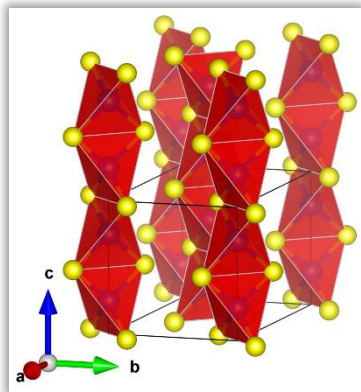


Рис. 1.10. Розташування тетраедрів
[Si 4S] у структурі SiS₂
(СП *oI12,72*).

1.1.6. Системи Sn – S

Система Sn - S характеризується утворенням сполуки SnS₂, що кристалізується в тригональній сингонії (таблиця 1.16).

Таблиця 1.16

Кристалографічні характеристики сполуки SnS₂

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b; β</i>	<i>c</i>	
SnS ₂	$P\bar{3}m1$	<i>hP3,164</i>	0,3646	—	0,5879	[13]

У структурі SnS₂ (СТ *hP3,164*; тригональна сингонія) атоми Sn

розташовані в ПСТ $1a$ (таблиця 1.17), координують навколо себе атоми Сульфуру, утворюючи симетричні октаедри $[\text{Sn } 6\text{S}]$.

Таблиця 1.17

Координати атомів у структурі SnS_2 (СП $hP3,164$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Sn	$1a$	0	0	0	1,0
S	$2d$	0,3333	0,6667	0,2500	1,0

На рисунку 1.11 зображено просторову організацію октаедрів $[\text{Sn } 6\text{S}]$. Ці октаедри формують шаруваті блоки, характерні для багатьох тригональних структур. Октаедри об'єднуються в плоскі двовимірні шари, орієнтовані паралельно площині ab .

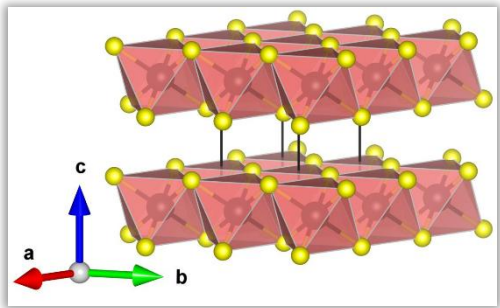


Рис. 1.11. Розташування октаедрів $[\text{Sn } 6\text{S}]$ у структурі SnS_2 (СП $hP3,164$).

1.1.7. Системи Sn – Se

У бінарній системі Sn – Se формується стійка халькогенідна фаза SnSe_2 , для якої характерна високовпорядкована кристалічна будова. Згідно з даними літератури та структурних досліджень, ця сполука кристалізується в тригональній сингонії, що відображено в таблиці 1.18.

Таблиця 1.18

Кристалографічні характеристики сполуки SnS_2

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
SnSe_2	$P\bar{3}m1$	$hP3,164$	0,3811	—	0,6137	[14]
			0,3795	—	0,6132	[15]

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
			0,3807	—	0,6128	[16]
			0,3811	—	0,6141	[17]
			0,3811	—	0,6136	[18]

Для сполуки SnSe_2 , що кристалізується в тригональній сингонії, характерним є розташування атомів Sn в ПСТ $1a$ (таблиця 1.19). У цих вузлах ґратки атоми Стануму оточені шістьма атомами Селену, завдяки чому формуються правильні октаедричні комплекси $[\text{Sn } 6\text{Se}]$, які є ключовими структурними одиницями цього халькогеніду.

Таблиця 1.19

Координати атомів у структурі SnSe_2 (СП $hP3,164$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Sn	$1a$	0	0	0	1,0
Se	$2d$	0,3333	0,6667	0,2500	1,0

На рисунку 1.12 представлено просторове розташування октаедричних фрагментів $[\text{Sn } 6\text{Se}]$, які утворюють характерні для тригональних структур шаруваті пакети. Октаедри з'єднані між собою таким чином, що формують плоскі двовимірні шари, орієнтовані паралельно площині ab .

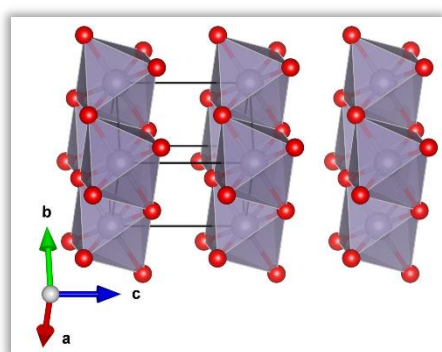


Рис. 1.12. Координаційні багатогранники $[\text{Sn } 6\text{Se}]$ у структурі SnSe_2 (СП $hP3,164$).

1.2. Квазібінарні системи

1.2.1. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$

Сполука Cu_2SiS_3 утворюється у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ за умов молярного співвідношення вихідних речовин 1 : 1 і, згідно з літературними даними, може існувати у вигляді трьох поліморфних модифікацій (див. таблицю 1.20), які відрізняються типом кристалічної ґратки.

Таблиця 1.20

Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2SiS_3

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
Cu_2SiS_3	$P3$	$hP12,143$	0,6380	0,6380	0,6044	[19]
Cu_2SiS_3	$Cmc2_1$	$oS24,36$	1,0981	0,6416	0,6416	[20]
Cu_2SiS_3	Cc	$mS24,9$	0,6332	1,1230; 107,49	0,6273	[21]

У структурі Cu_2SiS_3 (СП $hP12,143$; тригональна сингонія) атоми Купруму займають положення правильних систем точок $1a$ та $3d$, а атоми Силіцію відповідно положення ПСТ $16e$ та $1c$ (таблиця 1.21).

Таблиця 1.21

Координати атомів у структурі Cu_2SiS_3 (СП $hP12,143$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	$1a$	0	0	0,875	1,0
Cu2	$3d$	0,3333	0	0,375	1,0
Si1	$16e$	0,3333	0,6667	0,875	1,0
Si2	$1c$	0,6667	0,3333	0,875	1,0
S1	$1a$	0	0	0,5	1,0
S2	$1b$	0,3333	0,6667	0,5	1,0
S3	$1c$	0,6667	0,3333	0,5	1,0
S4	$3d$	0,3333	0	0	1,0

Атоми Купруму та Силіцію, зв'язуючись з атомами Сульфуру, формують відповідні координаційні поліедри - [Cu 4S] та [Si 4S] (рисунок 1.13).

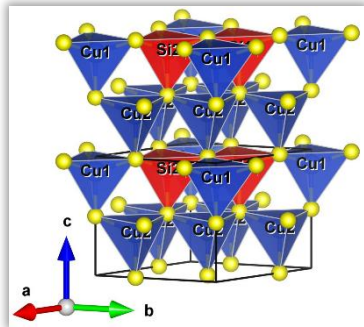


Рис. 1.13. Укладка тетраедрів [Cu 4S] та [Si 4S] у структурі Cu_2SiS_3 (СП *hP12,143*).

У структурі Cu_2SiS_3 (СП *oS24,36*; *ромбічна сингонія*) атоми Купруму займають положення ПСТ *8b*, а атоми Силіцію - *4a* (таблиця 1.22).

Таблиця 1.22

Координати атомів у структурі Cu_2SiS_3 (СП *oS24,36*)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Cu	<i>8b</i>	0,162	0,839	0,009	1,0
Si	<i>4a</i>	0	0,332	0	1,0
S1	<i>8b</i>	0,158	0,814	0,391	1,0
S2	<i>4a</i>	0	0,345	0,379	1,0

У структурі Cu_2SiS_3 (СП *oS24,36*) атоми Купруму і Силіцію взаємодіють із атомами Сульфуру та формують систему характерних поліедрів: для Купруму - тетраедри [Cu 4S], а для Силіцію - тетраедри [Si 4S] (рисунок 1.14).

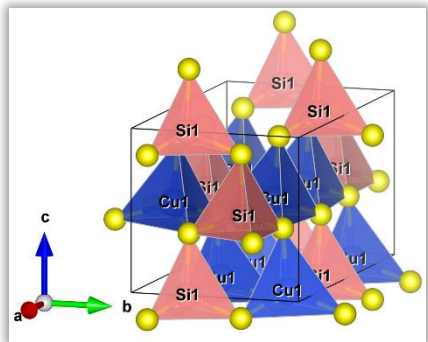


Рис. 1.14. Укладка тетраедрів [Cu 4S] та [Si 4S] у структурі Cu_2SiS_3 (СП *oS24,36*).

У структурі Cu_2SiS_3 (СП $mS24,9$; *моноклінна сингонія*) атоми Купруму та Силіцію займають положення ПСТ $4a$ (таблиця 1.23).

Таблиця 1.23

Координати атомів у структурі Cu_2SiS_3 (СП $mS24,9$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	$4a$	0	0,4099	0	1,0
Cu2	$4a$	0,0028	0,2464	0,4967	1,0
Si	$4a$	0,0263	0,0834	0,0208	1,0
S1	$4a$	0,3709	0,0829	0,1138	1,0
S2	$4a$	0,3851	0,2654	0,6158	1,0
S3	$4a$	0,3928	0,4265	0,1502	1,0

У структурі Cu_2SiS_3 (СП $oS24,36$) атоми Купруму та Силіцію координуються атомами Сульфуру, унаслідок чого формується впорядкована система координаційних поліедрів. Для Купруму характерними є тетраедричні фрагменти $[\text{Cu } 4\text{S}]$, тоді як Силіцій утворює тетраедри $[\text{Si } 4\text{S}]$. Сукупність цих поліедрів визначає просторову організацію та локальні структурні особливості сполуки (рисунок 1.15).

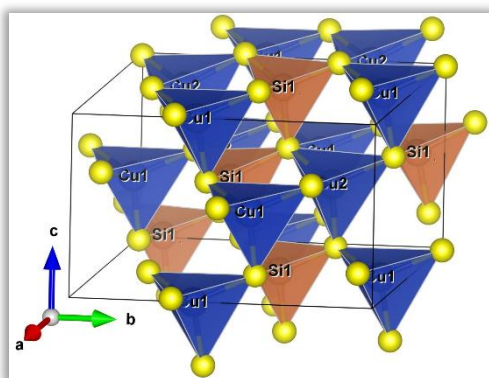


Рис. 1.15. Укладка тетраедрів $[\text{Cu } 4\text{S}]$ та $[\text{Si } 4\text{S}]$ у структурі Cu_2SiS_3 (СП $mS24,9$).

1.2.2. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

У халькогенідній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ при молярному співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 утворюється сполука Cu_2SnS_3 . За даними літератури, для Cu_2SnS_3 характерним є утворення двох кристалічних структур, кожна з яких має власний тип кристалічної ґратки та вирізняється особливостями структурної організації (таблиця 1.24).

Таблиця 1.24

Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2SnS_3

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i> ; β	<i>c</i>	
Cu_2SnS_3	<i>Cc</i>	<i>mS24,9</i>	0,6653	1,1537; 109,39	0,6665	[22]
Cu_2SnS_3	$I\bar{4}2m$	<i>tI6,121</i>	0,5413	-	1,0824	[23]

У структурі Cu_2SnS_3 (СП *mS24,9*; *моноклінна сингонія*) атоми Купруму та Стануму займають положення ПСТ 4*a* (таблиця 1.25).

Таблиця 1.25

Координати атомів у структурі Cu_2SnS_3 (СП *mS24,9*)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Cu1	4 <i>a</i>	-0,0253	0,4125	0,0181	1,0
Cu2	4 <i>a</i>	0	0,08980	0	1,0
Sn	4 <i>a</i>	-0,0133	0,2563	0,4984	1,0
S1	4 <i>a</i>	0,3779	0,0905	0,1185	1,0
S2	4 <i>a</i>	0,3589	0,2379	0,6179	1,0
S3	4 <i>a</i>	0,3545	0,4222	0,1123	1,0

У структурі Cu_2SnS_3 (СП *mS24,9*) атоми Купруму й Стануму оточені атомами Сульфуру таким чином, що формують стабільні координаційні багатогранники. Купрум утворює тетраедричні одиниці [Cu 4S], а Стануму - тетраедри [Sn 4S] (рисунок 1.16).

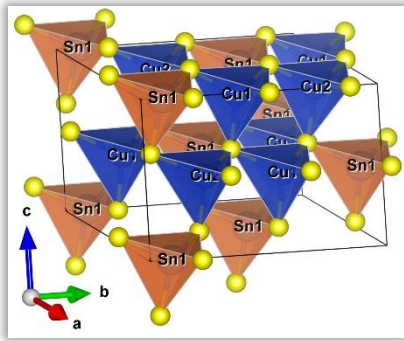


Рис. 1.16. Укладка тетраедрів [Cu 4S] та [Sn 4S] у структурі Cu_2SnS_3 (СП $mS24,9$).

У структурі Cu_2SnS_3 (СП $tI6,121$; *тетрагональна сингонія*) атоми Купруму та Стануму статистично розподілені в ПСТ $4d$ та $2b$ (таблиця 1.26).

Таблиця 1.26

Координати атомів у структурі Cu_2SnS_3 (СП $tI6,121$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	$4d$	0	0,5	0,25	0,1635
Sn1	$4d$	0	0,5	0,25	0,2115
Cu2	$2b$	0	0	0,5	0,1736
Sn2	$2b$	0	0	0,5	0,2014
Cu3	$2a$	0	0	0	0,3750
S	$8i$	0,2461	0,2461	0,1231	0,3750

У структурі Cu_2SnS_3 (СП $tI6,121$) атоми Купруму і Стануму із атомами Сульфуру формують три типи тетраедрів: [Cu1,Sn1 4S], [Cu2,Sn2 4S] та [Cu3 4S] (рисунок 1.17).

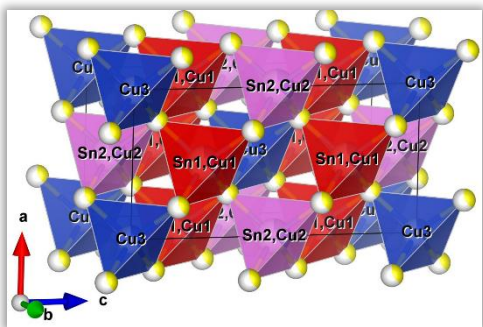


Рис. 1.17. Укладка тетраедрів [Cu 4S] та [Cu,Sn 4S] у структурі Cu_2SnS_3 (СП $tI6,121$).

1.2.3. Системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

При взаємодії компонентів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ у молярному співвідношенні 1 : 1 утворюється селенід Cu_2SnSe_3 . Літературні джерела вказують на те, що ця сполука кристалізується у моноклінній сингонії (таблиця 1.24).

Таблиця 1.27

Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2SnSe_3

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
Cu_2SnSe_3	Cc	$mS24,9$	0,69670	1,20493; 109,19	0,69453	[24]
Cu_2SnSe_3	Cc	$mS24,9$	0,69612	1,2043; 94,97	2,6481	[25]

У структурі Cu_2SnSe_3 (СП $mS24,9$; моноклінна сингонія) атоми Купруму та Стануму займають положення ПСТ $4a$ (таблиця 1.28).

Таблиця 1.28

Координати атомів у структурі Cu_2SnSe_3 (СП $mS24,9$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu1	$4a$	0,371	0,257	0,616	1,0
Cu2	$4a$	0,370	0,418	0,116	1,0
Sn	$4a$	0,363	0,091	0,107	1,0
Se1	$4a$	0	0,409	0	1,0
Se2	$4a$	-0,026	0,078	-0,015	1,0
Se3	$4a$	0,503	0,259	-0,014	1,0

Структура Cu_2SnSe_3 (СП $mS24,9$) характеризується тим, що атоми Cu та Sn зв'язані з атомами Se таким чином, що навколо них формуються упорядковані та стабільні координаційні тетраедри. Зокрема, атоми Купруму входять до складу тетраедричних груп $[\text{Cu} 1\text{Se}_1 1\text{Se}_2 2\text{Se}_3]$ і

[Cu 1Se₁ 2Se₂ 1Se₃], тоді як атоми Стануму утворюють тетраедри типу [Sn 2Se₁ 1Se₂ 1Se₃] (рисунок 1.18).

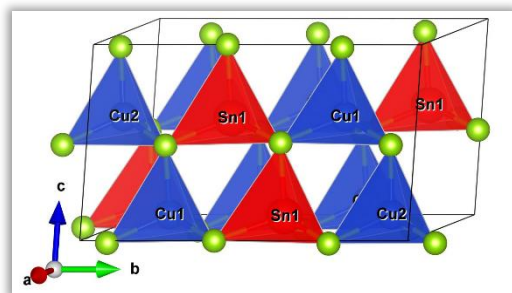


Рис. 1.18. Укладка тетраедрів [Cu 4Se] та [Sn 4Se] у структурі Cu₂SnSe₃ (СП *mS24,9*).

1.2.4. Системи Cu₂Si(Sn)X₃ – CoX (X - S, Se)

У системах Cu₂Si(Sn)X₃ – CoX (X - S, Se) при стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 утворюються тетрарні сполуки Cu₂CoSiS₄, Cu₂CoSnS₄ та Cu₂CoSnSe₄ (таблиця 1.29), кристалічна структура яких належить до структурного типу станіну Cu₂FeSnS₄ [26], (таблиця 1.30).

Таблиця 1.29

Кристалографічні характеристики сполук Cu₂CoSi(Sn)X₄ (X - S, Se)

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i> ; <i>β</i>	<i>c</i>	
Cu ₂ CoSiS ₄	$I\bar{4}2m$	<i>t</i> 16,121	0,5270	-	1,0327	[27]
			0,52644	-	1,03160	[28]
Cu ₂ CoSnS ₄	$I\bar{4}2m$	<i>t</i> 16,121	0,5402	-	1,0805	[27]
			0,53956	-	1,0789	[28]
Cu ₂ CoSnSe ₄	$I\bar{4}2m$	<i>t</i> 16,121	0,56676		1,13146	[28]

У структурах Cu₂CoSi(Sn)X₄ (X - S, Se) (тетрагональна сингонія; СП *t*16,121) атоми Купруму, Кобальту та Силіцію займають положення правильних систем точок 4*d*, 2*a* та 24*e* відповідно. Ці атоми, координуючи атоми Сульфуру, утворюють симетричні тетраедри.

Таблиця 1.30

Координати атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (СП $tI16,121$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	$4d$	0	0,5	0,25	1,0
Fe	$2a$	0	0	0	1,0
Sn	$2b$	0	0	0,5	1,0
S	$8i$	0,270	0,270	0,123	1,0

На рисунку 1.19 та 1.20 представлено просторове розташування координаційних поліедрів у тетрагональній структурі сполук типу $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Sn})\text{X}_4$ (X - S, Se).

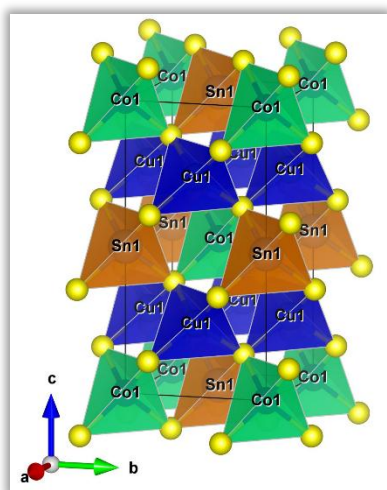


Рис. 1.19. Координаційні поліедри $[\text{Cu } 4\text{S}]$ $[\text{Co } 4\text{S}]$ $[\text{Sn}(\text{Si}) 4\text{S}]$ у структурі сполук $\text{Cu}_2\text{CoSn}(\text{Si})\text{S}_4$ (СП $tI16,121$).

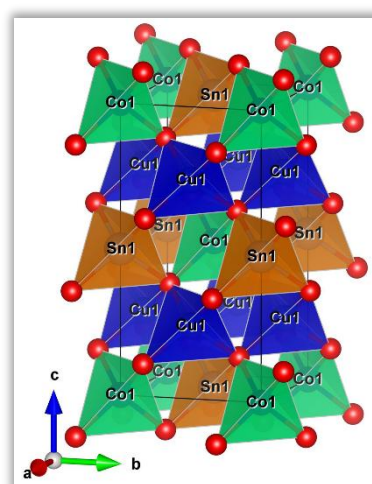


Рис. 1.20. Координаційні поліедри $[\text{Cu } 4\text{Se}]$ $[\text{Co } 4\text{Se}]$ $[\text{Sn}(\text{Si}) 4\text{Se}]$ у структурі сполук $\text{Cu}_2\text{CoSn}(\text{Si})\text{Se}_4$ (СП $tI16,121$).

У структурах $\text{Cu}_2\text{CoSn}(\text{Si})\text{S}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSn}(\text{Si})\text{Se}_4$ поліедри різних типів з'єднані між собою спільними вершинами та формують тривимірний каркас. Тетраедри $[\text{Cu } 4\text{X}]$, $[\text{Co } 4\text{X}]$, $[\text{Sn } 4\text{X}]$ та $[\text{Si } 4\text{X}]$ (X - S, Se) чергуються у певній послідовності уздовж осі c, утворюючи характерні шари.

1.3. Висновки з літературного огляду

1. Бінарні сульфіди Cu_2S , Cu_2Se , CoS , CoSe , SiS_2 , SnS_2 та SnSe_2 є термодинамічно- стабільними сполуками. Для Cu_2S характерними є три поліморфні модифікації (*моноклінна, гексагональна, кубічна*); для Cu_2Se - одна поліморфна модифікація (*кубічна*); для CoS - одна поліморфна модифікація (*гексагональна*); для CoSe - дві поліморфні модифікації (*тетрагональна та гексагональна*); для SiSe_2 характерними дві поліморфні модифікації (*тетрагональна, ромбічна*); SnS_2 та SnSe_2 кристалізується в *тригональній* сингонії.
2. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ характеризується утворенням сполуки Cu_2SiS_3 , для якої можливим є формування трьох структур: тригональної (СП $hP12,143$; ПГ $P3$), ромбічної (СП $oS24,36$; ПГ $Cmc2_1$) та моноклінної (СП $mS24,9$; ПГ Cc).
3. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ характеризується утворенням сполуки Cu_2SnS_3 , для якої можливим є формування двох структур: моноклінної (СП $mS24,9$; ПГ Cc) та тетрагональної (СП $tI6,121$; ПГ $I\bar{4}2m$).
4. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ характеризується утворенням сполуки Cu_2SnSe_3 , для якої можливим є формування лише однієї моноклінної структури: СП $mS24,9$; ПГ Cc .
5. Для систем $\text{Cu}_2\text{Si}(\text{Sn})\text{X}_3 - \text{CoX}$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) характерним є утворення тетрарних сполук $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Sn})\text{X}_4$, кристалічна структура яких належить до структурного типу станіну $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.
6. Метою дослідження є вивчення кристалічної структури твердих розчинів $\text{CuCoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$. Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі завдання:
 - 5.1. синтез сплавів, що є окремими складами неперервних твердих розчинів $\text{CuCoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$;
 - 5.2. проведення рентгенофазових та рентгеноструктурних досліджень синтезованих сплавів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Рентгенофазовий аналіз

У 1912 році Лауе разом із колегами виявив явище дифракції рентгенівського випромінювання, що стало підґрунтям для створення одного з найточніших прямих методів визначення фазового складу - рентгенофазового аналізу.

Розрізняють два основні види рентгенівських досліджень: рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз. **Перший** спрямований на встановлення, до якої саме кристалічної фази належить зразок. **Другий** має на меті отримання повного набору даних, необхідних для відтворення просторової будови кристала: визначення сингонії та параметрів елементарної комірки, типу ґратки Браве, точкової та просторової груп симетрії, кількості формульних одиниць у комірці та координат розташування атомів.

Основне призначення рентгенофазового аналізу полягає у встановленні та розпізнаванні окремих фаз у багатофазній системі шляхом дослідження їхньої дифракційної картини. Під час проходження рентгенівського випромінювання крізь речовину відбувається його взаємодія з атомами кристала. Виділяють три основні механізми такої взаємодії: розсіювання рентгенівського випромінювання (як пружне, так і з частковою зміною довжини хвилі), фотоелектричний ефект, а також процес утворення електронно-позитронних пар.

Під дією рентгенівського випромінювання речовина починає випромінювати вторинні промені, довжина хвилі яких або збігається з довжиною хвилі первинного випромінювання, або відрізняється від неї лише незначно. У випадку розсіювання без зміни довжини хвилі змінне електромагнітне поле рентгенівського пучка змушує електрони речовини здійснювати вимушені коливання. У результаті ці електрони самі стають

джерелами когерентного вторинного випромінювання.

Унаслідок когерентності випромінювання промені, розсіяні окремими атомами, здатні взаємно інтерферувати. Оскільки міжплощинні відстані в кристалічних структурах мають той самий порядок, що й довжини хвиль рентгенівського випромінювання, кристал поводить себе як дифракційна ґратка для рентгенівських променів (рис. 2.1).

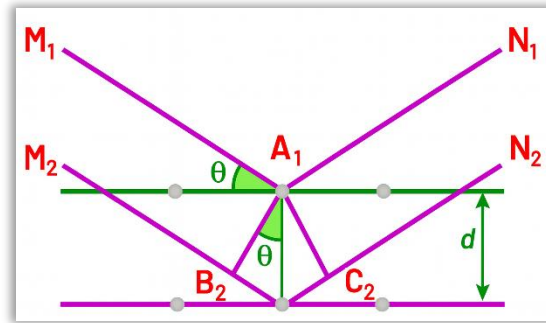


Рис. 2.1. Схема відбиття рентгенівських променів від набору атомних площин

Щоб від кристалу виникла дифракція рентгенівських променів, має виконуватися умова Вульфа-Брега:

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

А також повинні виконуватися 3 умови Лауе:

$$a(\cos \phi_1 - \cos i_1) = h\lambda, \quad (2.3)$$

$$b(\cos \phi_2 - \cos i_2) = k\lambda, \quad (2.4)$$

$$c(\cos \phi_3 - \cos i_3) = l\lambda, \quad (2.5)$$

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. Усі обчислення, що стосуються визначення міжплощинних відстаней у кристалі під час рентгеноструктурних досліджень, ґрунтуються на застосуванні рівняння Вульфа-Брега [29].

2.2. Рентгеноструктурний аналіз

Для вивчення кристалічної будови синтезованих халькогенідів було застосовано рентгенівський порошковий метод. Зразки для аналізу готували шляхом рівномірного розподілу порошку на підкладці. Експериментальні дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Зйомку проводили в інтервалі кутів $10^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ з кроком сканування $0,02^\circ$ та експозицією 20 с у кожній точці, що забезпечувало високу роздільну здатність отриманих даних.

Обробку результатів, зокрема визначення параметрів елементарних комірок та уточнення моделі кристалічної структури, виконували повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програмного пакета WinCSD [30]. Цей підхід дозволив максимально точно відтворити атомне упорядкування у зразках та перевірити відповідність експериментальної дифрактограми розрахованій.

Для побудови тривимірних моделей кристалічної структури та візуалізації просторового розташування атомів застосовували програму VESTA [31], яка дала змогу графічно інтерпретувати результати структурного аналізу та наочно продемонструвати особливості координації та симетрії у досліджуваних халькогенідах.

2.3. Вихідні матеріали, розрахунок шихти та методика синтезу сплавів

Для синтезу сплавів досліджуваної системи використовували прості речовини високого ступеня чистоти: Cu – 99,99 мас. %, Co – 99,99 мас. %, Si – 99,99 мас. %, Sn – 99,99 мас. %, S – 99,997 мас. % та Se – 99,997 мас. %.

Розрахунок шихти здійснювався за формулою:

$$m(A) = \frac{a \cdot Ar(A)}{a \cdot Ar(A) + b \cdot Ar(B) + c \cdot Ar(C) + d \cdot Ar(D)} \cdot m,$$

де $Ar(A)$, $Ar(B)$, $Ar(C)$, $Ar(D)$ – атомні маси компонентів; a , b , c , d – індекси в імперичній формулі; $m(A)$ – маса компонента A ; m – загальна маса шихти для синтезу. **Наприклад:** $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

$$m(\text{Cu}) = \frac{2 \cdot 63,546}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 58,9332 + 1 \cdot 118,71 + 4 \cdot 32,07} \cdot 1,0 = 0,2935 \text{ г}$$

$$m(\text{Co}) = \frac{1 \cdot 58,9332}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 58,9332 + 1 \cdot 118,71 + 4 \cdot 32,07} \cdot 1,0 = 0,1361 \text{ г}$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{1 \cdot 118,71}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 58,9332 + 1 \cdot 118,71 + 4 \cdot 32,07} \cdot 1,0 = 0,2742 \text{ г}$$

$$m(\text{S}) = \frac{4 \cdot 32,07}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 58,9332 + 1 \cdot 118,71 + 4 \cdot 32,07} \cdot 1,0 = 0,2963 \text{ г}$$

Розраховані кількості вихідних компонентів зважували з точністю $\pm 0,00005$ г на терезах ВЛР-200. Загальна маса шихти для синтезу складала 1 г. Завантаження шихти у кварцові контейнери здійснювали за допомогою кальки, щоб уникнути прилипання частинок до внутрішньої поверхні верхньої частини контейнера. Після цього контейнери із шихтою вакуумували до тиску 10^{-2} Па та герметично запаювали на газово-кисневому пальнику.

Виходячи з р-Т діаграм вихідних компонентів, для синтезу було обрано однотемпературний метод. Контейнери із шихтою поміщали в електричну муфельну піч з програмним управлінням МП-30 і проводили нагрівання до температури 400°C зі швидкістю $30^\circ\text{C}/\text{год}$, після чого витримували при цій температурі протягом 24 годин. Потім проводили подальший нагрів до 1080°C зі швидкістю $12^\circ\text{C}/\text{год}$ і витримку при цій температурі протягом 4 годин. Охолодження здійснювали до температури 500°C зі швидкістю $12^\circ\text{C}/\text{год}$, після чого проводили гомогенізуючий відпал при температурі 500°C протягом 240 годин. Після завершення відпалу сплави гартували у воду кімнатної температури.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Кристалічна структура сполук $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}(\text{Se})_4$

Розрахунок кристалічної структури тетрарних сульфідів $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ проведено з використанням методу Рітвельда. Порошкограми (рис. 3.1.1, рис. 3.1.2 і рис. 3.1.3) проіндексовано в тетрагональній сингонії (просторова група $I\bar{4}2m$).

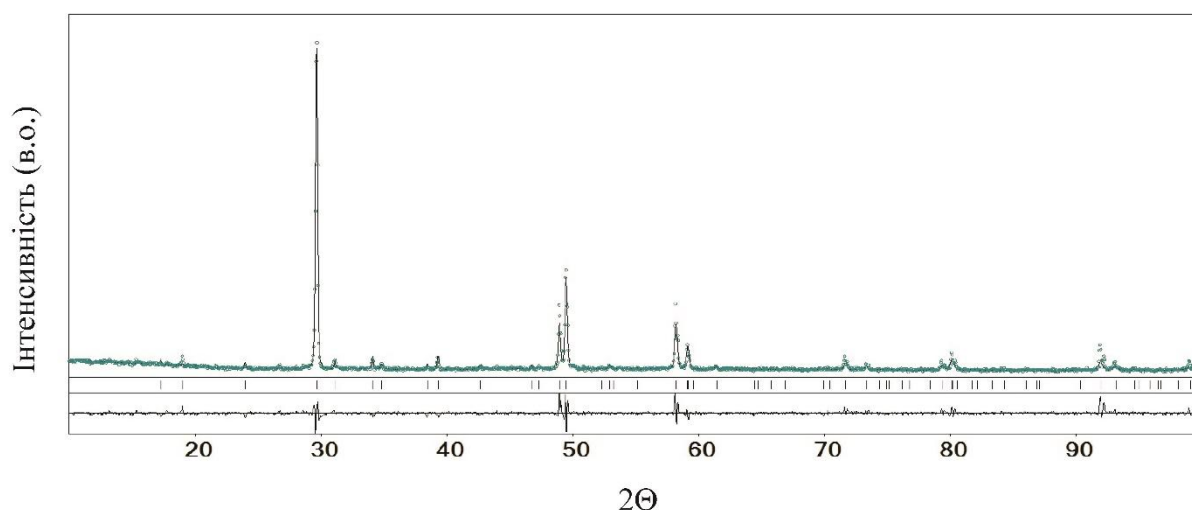


Рис. 3.1.1. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$

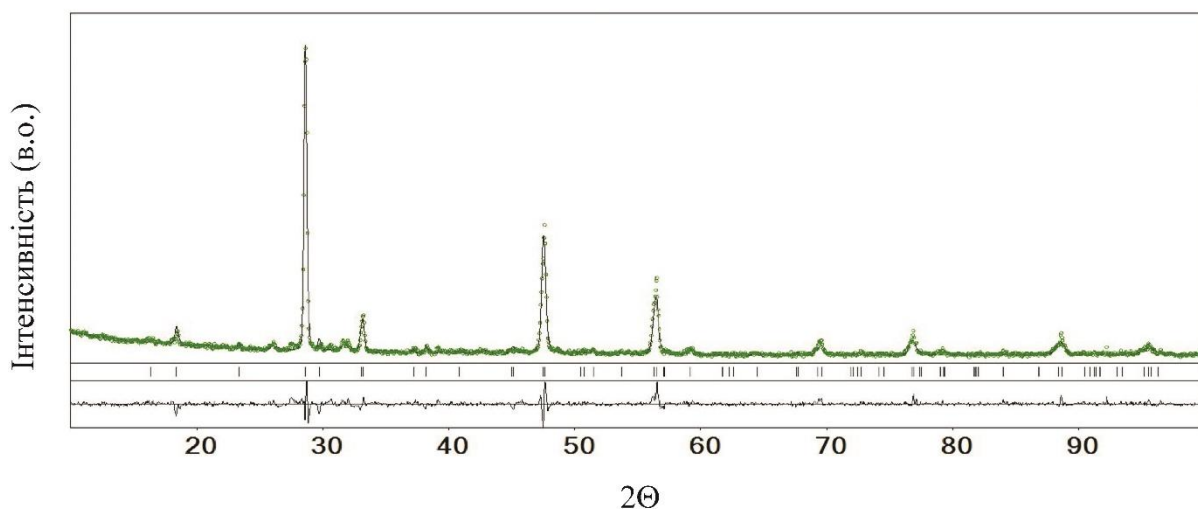


Рис. 3.1.2. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

Умови та результати експериментальних даних представлено у

таблицях 3.1.1 - 3.1.3. Аналіз індексів hkl , відбить та інтенсивностей вказує на те, що кристалічна структура синтезованих халькогенідів належать до структурного типу станіну ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), [26].

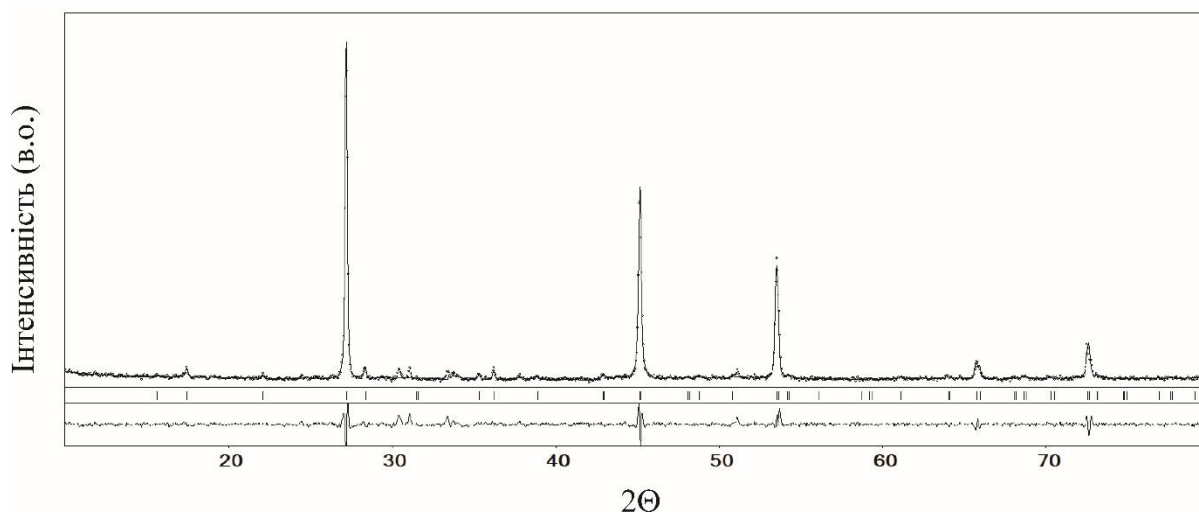


Рис. 3.1.3. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

Таблиця 3.1.1

Результати розрахунку кристалічної структури сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,52682(5)
c , (нм)	1,0328(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,28665(9)
Густина (обрахована) (г/см ³)	3,967(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	443,70
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497
R_I ; R_P	0,0975; 0,2886
Фактор шкали	0,4805(4)

Параметр	Величина параметра
Фактор добротності	1,020

Таблиця 3.1.2

Результати розрахунку кристалічної структури сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,53968(5)
c , (нм)	1,0847(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,3159(1)
Густина (обрахована) (г/см ³)	4,552(2)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	704,12
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497
R_I ; R_P	0,0690; 0,2786
Фактор шкали	0,27334(3)
Фактор добротності	1,340

Таблиця 3.1.3

Результати розрахунку кристалічної структури сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,56768(10)
c , (нм)	1,1320(3)
Об'єм комірки (нм ³)	0,3648(2)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,649(3)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	768,56
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний

Параметр	Величина параметра
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497
R_I ; R_P	0,0472; 0,2207
Фактор шкали	0,4681(6)
Фактор добротності	1,120

Детальні структурні характеристики досліджуваних сполук $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, зокрема просторові координати атомів у вузлах кристалічної ґратки, ступінь заповнення відповідних кристалографічних позицій, а також ізотропні параметри їх теплових коливань, отримані в ході рентгеноструктурного аналізу, узагальнено та систематизовано у таблицях 3.1.4–3.1.6.

Таблиця 3.1.4

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
у структурі $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	1,00
Co	2a	1,0	0	0	0	1,00
Si	2b	1,0	0	0	0,5	1,00
S	8i	1,0	0,2830(15)	0,2830(15)	0,1186(15)	1,00

Таблиця 3.1.5

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
у структурі $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	1,00
Co	2a	1,0	0	0	0	1,00

Атоми	ПСТ	КЗП	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Sn	2 <i>b</i>	1,0	0	0	0,5	1,00
S	8 <i>i</i>	1,0	0,259(2)	0,259(2)	0,633(2)	1,00

Таблиця 3.1.6

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів
у структурі $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4 <i>d</i>	1,0	0	0,5	0,25	1,00
Co	2 <i>a</i>	1,0	0	0	0	1,00
Sn	2 <i>b</i>	1,0	0	0	0,5	1,00
Se	8 <i>i</i>	1,0	0,2612(12)	0,2612(12)	0,6306(10)	1,00

На основі координат атомів та ізотропних параметрів теплового коливання, наведених у таблицях 3.4 - 3.6, можна зробити кілька узагальнених структурних висновків. Усі досліджувані сполуки $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ характеризуються збереженням однакової кристалографічної моделі: атоми Cu, Co та Si/Sn займають ті самі позиції 4*d*, 2*a* та 2*b* відповідно, що свідчить про стабільність та впорядкованість катіонного каркасу. Ступінь заповнення всіх кристалографічних позицій становить 1,0, тому структури не містять частково заселених або статистично розупорядкованих вузлів.

Водночас координати аніонів (S або Se), які займають загальні позиції 8*i*, демонструють помітні зміни залежно від складу сполуки. У структурі $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ положення атома S суттєво відрізняється від відповідних координат у Sn-вмісних аналогах, що пов'язано з різними розмірами тетраедрів $[\text{Si}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$ та $[\text{Sn}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$. Для сполук $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ координати аніонів є дуже близькими, хоча заміна S на Se спричиняє невелике зміщення.

Отримані дані демонструють, що катіонна підгратка сполук $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ є стійкою до хімічних замін, основні структурні

варіації проявляються в положеннях аніонів, які чутливо реагують на заміну $\text{Si} \rightarrow \text{Sn}$ та $\text{S} \rightarrow \text{Se}$.

Розглядаючи кристалічну структуру досліджуваних халькогенідів з позиції моделі щільних упаковок (рисунок 3.1.4), структуру сполук $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}(\text{Se})_4$ можна описати як тришарову щільно упаковану решітку з атомів Сульфуру або Селену. У такій упаковці атоми Купруму займають 2 із 8 доступних тетраедричних порожнин, тоді як атоми Кобальту заповнюють $1/8$ цих порожнин, а атоми $\text{Si}(\text{Sn})$ - ще $1/8$ тетраедричних порожнин.

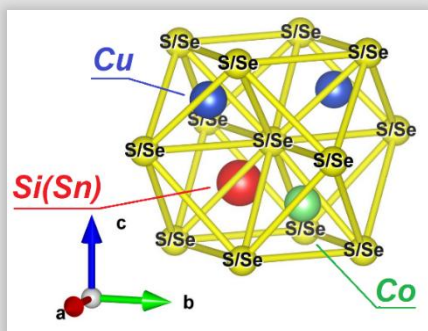


Рис. 3.1.4. Друге координаційне оточення (ДКО) у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}(\text{Se})_4$

Елементарну комірку та розташування тетраедрів $[\text{Cu}^{4d} 4\text{S}(\text{Se})^{8i}]$, $[\text{Co}^{2a} 4\text{S}(\text{Se})^{8i}]$ і $[\text{Si}^{2b} 4\text{S}(\text{Se})^{8i}]$ у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}(\text{Se})_4$ представлено на рисунку 3.1.5.

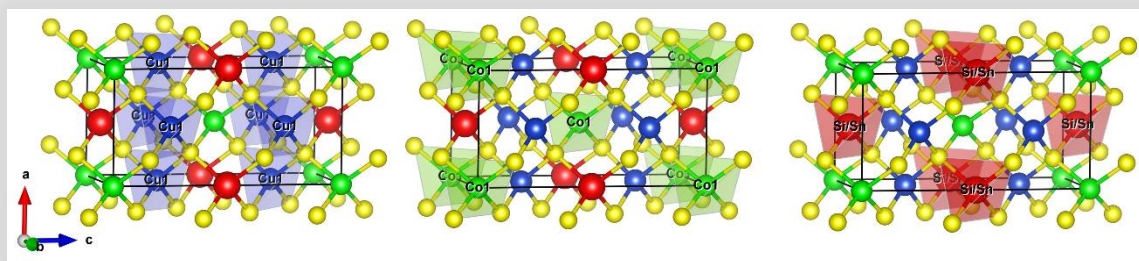


Рис. 3.1.5. Розташування тетраедрів у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}(\text{Se})_4$

Заміна атомів Si на атоми Sn у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, або атомів S на атоми Se у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, призводить до збільшення параметрів елементарної комірки, а це в свою чергу призводить

до певних структурних змін. В таблицях 3.1.7 і 3.1.8 наведено деякі параметри, що змінюються.

Таблиця 3.1.7

Структурні параметри поліедрів у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$

	$\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$
тетраедр $[\text{Cu}^{4d} 4\text{S}^{8i}]$		
Середня довжина зв'язку, нм	0,23212	0,22983
Об'єм поліедра, нм	0,0064155	0,0062188
тетраедр $[\text{Co}^{2a} 4\text{S}^{8i}]$		
Середня довжина зв'язку, нм	0,24353	0,23307
Об'єм поліедра, нм	0,0072232	0,0064563
тетраедри $[\text{Si}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$ і $[\text{Sn}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$		
Середня довжина зв'язку, нм	0,20246	0,24411
Об'єм поліедра, нм	0,0042470	0,0074621

Таблиця 3.1.8

Структурні параметри поліедрів у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$
тетраедри $[\text{Cu}^{4d} 4\text{S}^{8i}]$ і $[\text{Cu}^{4d} 4\text{Se}^{8i}]$		
Середня довжина зв'язку, нм	0,22983	0,24256
Об'єм поліедра, нм	0,0062188	0,0073143
тетраедри $[\text{Co}^{2a} 4\text{S}^{8i}]$ і $[\text{Co}^{2a} 4\text{Se}^{8i}]$		
Середня довжина зв'язку, нм	0,23307	0,24175
Об'єм поліедра, нм	0,0064563	0,0072183
тетраедри $[\text{Sn}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$ і $[\text{Sn}^{2b} 4\text{Se}^{8i}]$		
Середня довжина зв'язку, нм	0,24411	0,25609
Об'єм поліедра, нм	0,0074621	0,0086194

Згідно з даними таблиці 3.7, перехід від Si до Sn супроводжується незначним зменшенням об'ємів тетраедрів $[\text{Cu}^{4d} 4\text{S}^{8i}]$ і $[\text{Co}^{2a} 4\text{S}^{8i}]$. В той же час, за рахунок більшого атомного радіусу Sn порівняно з атомним радіусом Si, об'єм поліедра $[\text{Sn}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$ є більшим від об'єму поліедра $[\text{Si}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$ приблизно в 1,8 рази.

Перехід від S до Se (таблиця 3.8) супроводжується такими змінами: об'єм тетраедра $[\text{Cu}^{4d} 4\text{S}^{8i}]$ перевищує об'єм тетраедра $[\text{Cu}^{4d} 4\text{Se}^{8i}]$ приблизно в 1,2 рази, тетраедр $[\text{Co}^{2a} 4\text{S}^{8i}]$ є більшим від об'єму тетраедра $[\text{Co}^{2a} 4\text{Se}^{8i}]$ приблизно в 1,1 рази, а об'єм тетраедра $[\text{Sn}^{2b} 4\text{S}^{8i}]$ є приблизно в 1,2 рази більшим порівняно з об'ємом тетраедра $[\text{Sn}^{2b} 4\text{Se}^{8i}]$.

3.2. Кристалічна структура твердого розчину $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$

З метою вивчення структурних змін, що відбуваються у структурі тетрарних халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ при заміні атомів Сульфуру на атоми Селену, нами було додатково синтезовано халькогеніди таких стехіометричних складів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_2\text{Se}_2$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_1\text{Se}_3$.

Твердий розчин $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ утворюється в одній із можливих квазібінарних систем концентраційного тетраедра CoS - Cu_2SnSe_3 - CoSe - Cu_2SnS_3 (рисунок 3.2.1).

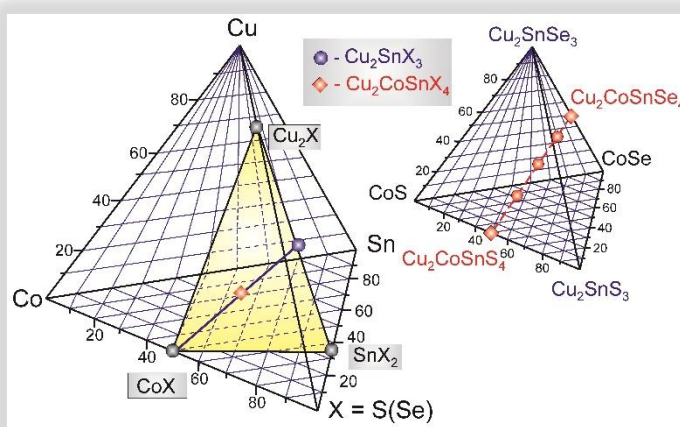


Рис. 3.2.1. Концентраційний тетраедр халькогенідної системи CoS - Cu_2SnSe_3 - CoSe - Cu_2SnS_3 .

Уточнення кристалічної структури сульфоселенідів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1; 2; 3$) виконано методом Рітвельда. Їх порошкові рентгенограми представлено на рисунках 3.2.2-3.2.4.

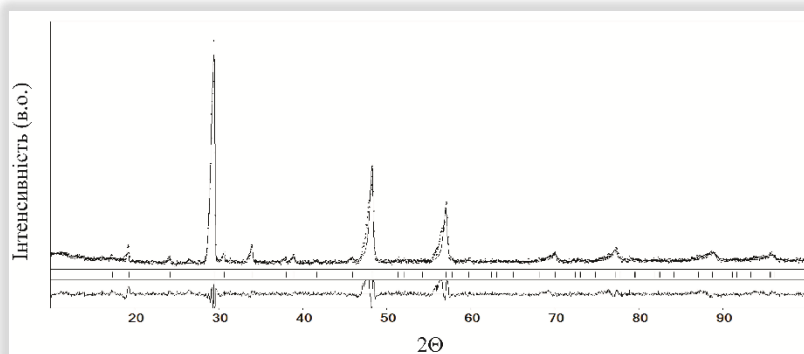


Рис. 3.2.2. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі рентгенограми сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}_1$

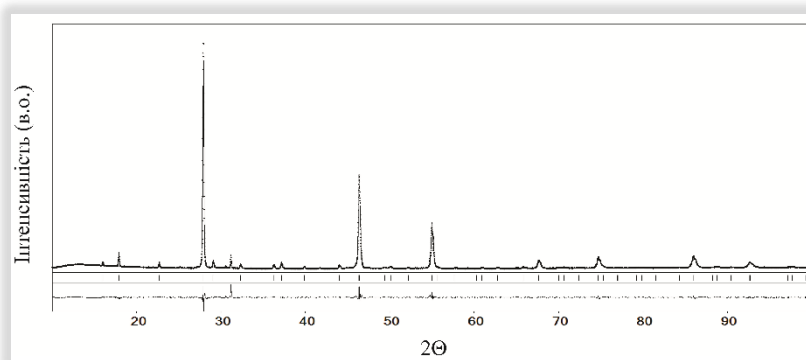


Рис. 3.2.3. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі рентгенограми сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_2\text{Se}_2$

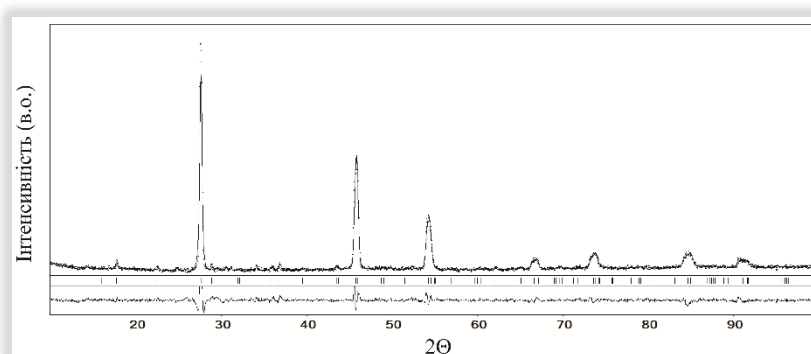


Рис. 3.2.4. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі рентгенограми сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_1\text{Se}_3$

Експериментально отримані рентгенівські порошкограми окремих складів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_2\text{Se}_2$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_1\text{Se}_3$ твердого розчину $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ були успішно проіндексовані в тетрагональній сингонії (просторова група $I\bar{4}2m$). Детальні параметри дифракційного експерименту, умови зйомки та значення розрахованих структурних характеристик наведено у таблицях 3.2.1 – 3.2.3.

Таблиця 3.2.1

Результати розрахунку кристалічної структури
сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}_1$

Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,54657(3)
c , (нм)	1,0929(1)
Об'єм комірки (нм ³)	0,32648(7)

Параметр	Величина параметра
Густина (обрахована) (г/см ³)	4,880(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	725,55
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	5
Кількість вільних параметрів	1
2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497
R_I ; R_P	0,0308; 0,1312
Фактор шкали	0,09877(0)

Таблиця 3.2.2

Результати розрахунку кристалічної структури
сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_2\text{Se}_2$

Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,55345(2)
c , (нм)	1,10599(8)
Об'єм комірки (нм ³)	0,33878(5)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,1567(7)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	741,44
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497

Параметр	Величина параметра
$R_I ; R_P$	0,0247; 0,1018
Фактор шкали	0,11573(0)

Таблиця 3.2.3

Результати розрахунку кристалічної структури
сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_1\text{Se}_3$

Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,56018(1)
c , (нм)	1,11919(5)
Об'єм комірки (нм ³)	0,35120(3)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,4228(5)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	756,91
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,02; 0,497
$R_I ; R_P$	0,0498; 0,1104
Фактор шкали	0,13582(0)

Кристалографічні координати атомів та значення їхніх ізотропних параметрів теплового коливання для окремих складів твердого розчину $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1; 2; 3$) подано в таблицях 3.2.4.–3.2.6. Представлені результати відображають особливості атомного впорядкування та характеристику коливної динаміки ґратки за зміни співвідношення S/Se.

Таблиця 3.2.4

**Координати і теплові параметри атомів в структурі
сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}_1$**

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	1,03(3)
Co	2a	1,0	0	0	0	1,01(5)
Sn	2b	1,0	0	0	0,5	0,98(3)
S	8i	0,75	0,2596(4)	0,2596(4)	0,6336(3)	0,99(5)
Se	8i	0,25	0,2592(5)	0,2592(5)	0,6345(4)	0,99(7)

Таблиця 3.2.5

**Координати і теплові параметри атомів в структурі
сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_2\text{Se}_2$**

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	0,96(4)
Co	2a	1,0	0	0	0	0,90(5)
Sn	2b	1,0	0	0	0,5	0,93(3)
S	8i	0,50	0,2586(5)	0,2586(5)	0,6338(4)	0,64(9)
Se	8i	0,50	0,2604(2)	0,2604(2)	0,6331(2)	0,83(4)

Таблиця 3.2.6

**Координати і теплові параметри атомів в структурі
сульфоселеніду $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_1\text{Se}_3$**

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	1,10(4)
Co	2a	1,0	0	0	0	1,01(6)
Sn	2b	1,0	0	0	0,5	0,99(3)
S	8i	0,25	0,2440(12)	0,2440(12)	0,6341(12)	2,3(3)
Se	8i	0,75	0,2449(2)	0,2449(2)	0,6322(2)	1,09(4)

У кристалічній структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1; 2; 3$) (рисунок 3.2.5) атоми Сульфуру та Селену утворюють статистично розподілені суміші, локалізовані у позиціях ПСТ $8i$. Атоми Купруму, Кобальту та Стануму займають положення ПСТ $4d$, $2a$ та $2b$ відповідно. Кожен із цих металів координаційно пов'язаний із чотирма статистичними позиціями S/Se. Уздовж кристалографічної осі c спостерігається чергування шарів, у яких переважають тетраедри різних типів: тетраедри $[\text{Co}^{2a} 4(\text{S}/\text{Se})^{8i}]$ розташовані у верхній та нижній частинах елементарної комірки, тетраедри $[\text{Cu}^{4d} 4(\text{S}/\text{Se})^{8i}]$ - у її центральній частині, тоді як тетраедри $[\text{Sn}^{4b} 4(\text{S}/\text{Se})^{8i}]$ займають проміжні положення між цими шарами, виконуючи функцію структурних зв'язувальних елементів

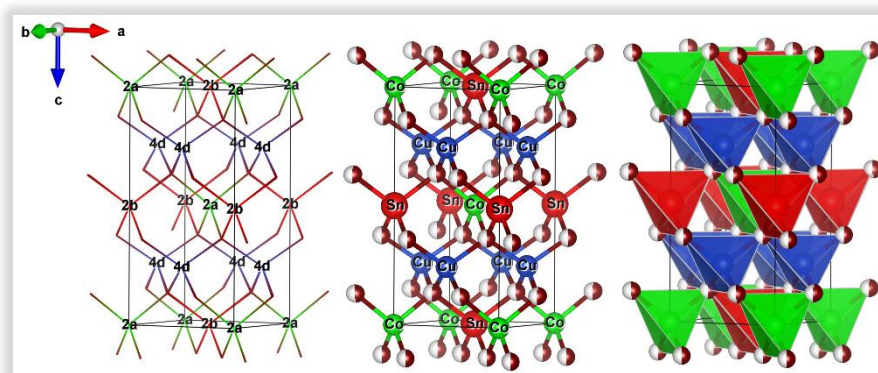


Рис. 3.2.5. Розташування ПСТ, атомів та тетраедрів у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$

На рисунку 3.2.6 представлено графік зміни параметрів елементарної тетрагональної комірки для халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 0; 1; 2; 3; 4$).

При переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ до $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, параметр решітки a збільшується від 0,53968 до 0,56768 нм, параметр c збільшується від 1,0847 до 1,1320 нм, за рахунок більшого атомного радіусу Se в порівнянні з атомним радіусом S.

Міжатомні віддалі $\delta\{\text{Cu} - \text{S}/\text{Se}\}$, $\delta\{\text{Co} - \text{S}/\text{Se}\}$ і $\delta\{\text{Sn} - \text{S}/\text{Se}\}$ у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1; 2; 3$) представлено у таблиці 3.2.7.

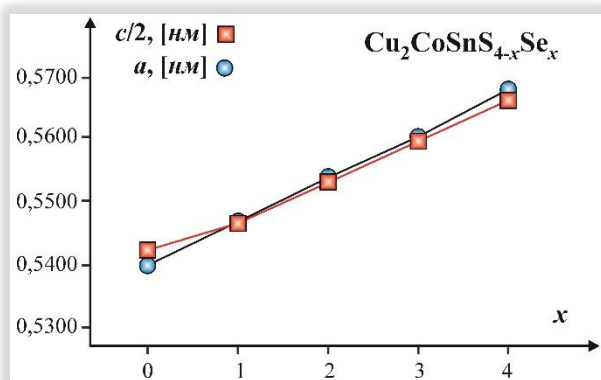


Рис. 3.2.6. Параметри a та $c/2$ елементарної комірки для халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 0; 1; 2; 3; 4$)

Таблиця 3.2.7

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах

$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1; 2; 3$)

Атоми	δ , нм			КЧ
	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}_1$	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_2\text{Se}_2$	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_3\text{Se}_1$	
Cu – S/Se	0,2312	0,2349	0,2375	4
Co – S/Se	0,2367	0,2385	0,2443	4
Sn – S/Se	0,2483	0,2509	0,2522	4

Аналіз даних наведених у таблиці 3.2.7 вказує на те, що міжатомні віддалі $\delta\{\text{Cu} - \text{S/Se}\}$, $\delta\{\text{Co} - \text{S/Se}\}$ і $\delta\{\text{Sn} - \text{S/Se}\}$ у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1, 2, 3$), демонструють монотонне збільшення при збільшенні вмісту Se ($\text{S} \rightarrow \text{Se}$): для Cu – від 0,2312 нм ($x = 1$) до 0,2375 нм ($x = 3$), для Co – від 0,2367 до 0,2443 нм, для Sn – від 0,2483 до 0,2522 нм. При переході від багатих на S складів до багатих на Se відбувається рівномірне розширення локальних зв'язків: найбільше відносне подовження спостерігається для довжини зв'язку $\delta\{\text{Co} - \text{S/Se}\}$, (відносне зростання $\approx 3,2\%$), проміжне – для $\delta\{\text{Cu} - \text{S/Se}\}$, (відносне зростання $\approx 2,7\%$), найменше – для $\delta\{\text{Sn} - \text{S/Se}\}$, (відносне зростання $\approx 1,6\%$). Це узгоджується з очікуванням, що більший атомний радіус Селену порівняно із атомним радіусом Сульфуру спричинює розтягування локальної координації і подовження хімічних зв'язків.

3.3. Кристалічна структура твердого розчину $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$

Твердий розчин $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ формується в межах квазіпотрійної системи CoS - Cu_2SiS_3 - Cu_2SnS_3 . Зазначена система є одним із можливих перерізів концентраційного тетраедра Cu_2S - CoS - SiS_2 - SnS_2 (рисунок 3.3.1). Використання цього перерізу дозволить простежити особливості ізоморфного заміщення між тетраедричними комплексами $[\text{Si } 4\text{S}]$ та $[\text{Sn } 4\text{S}]$, а також оцінити стабільність твердого розчину в широкому діапазоні стехіометричних складів.

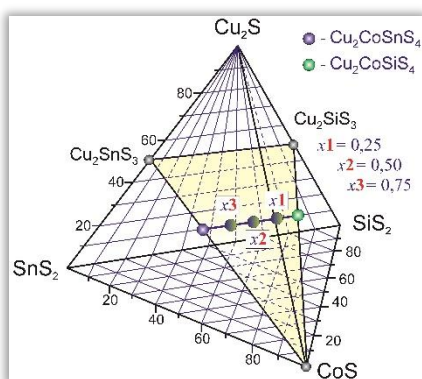


Рис. 3.3.1. Концентраційний тетраедр халькогенідної системи Cu_2S - CoS - SiS_2 - SnS_2 .

З метою вивчення структурних змін, що відбуваються у структурі тетраєдричних сульфідів $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ при заміні атомів Силіцію на атоми Стануму, нами було синтезовано сульфідів із стехіометричним складом $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{S}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{S}_4$. Їх кристалічну структуру розраховано використовуючи метод Рітвельда. Порошкограми сульфідів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) представлено на рисунку 3.3.2, рисунку 3.3.3 і рисунку 3.3.4 відповідно.

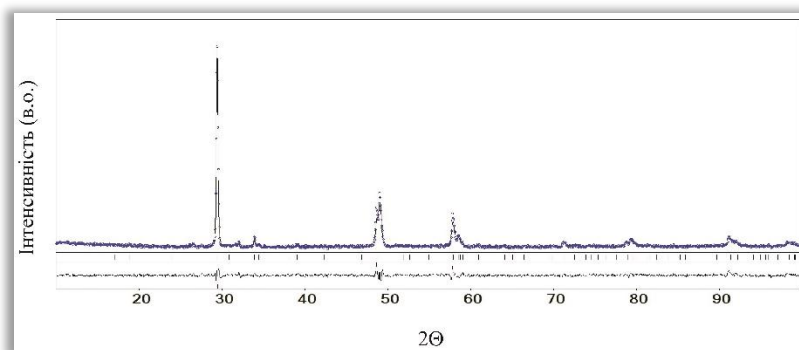


Рис. 3.3.2. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми сульфідів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_4$

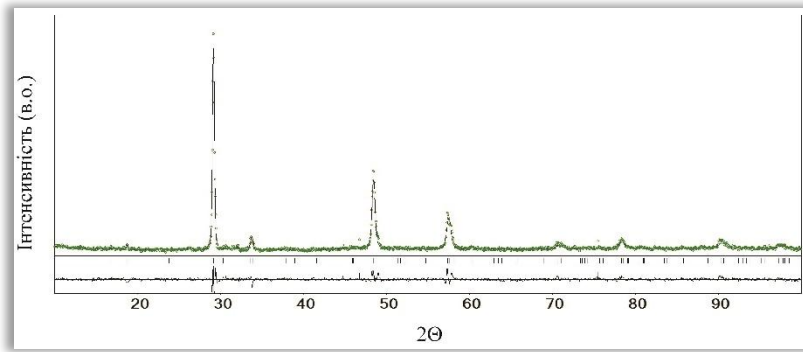


Рис. 3.3.3. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{S}_4$

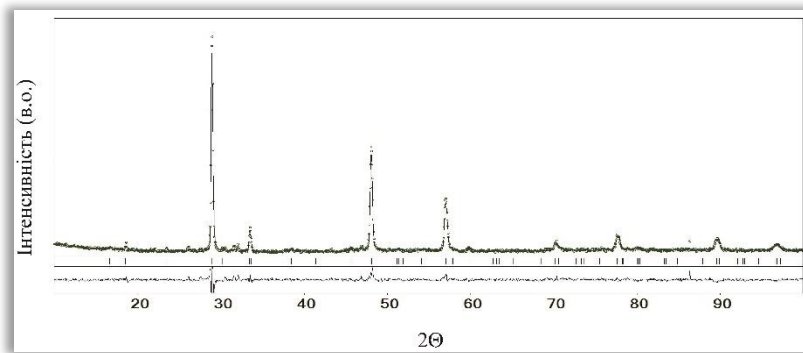
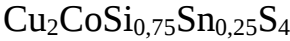


Рис. 3.3.4. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми сульфїду $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{S}_4$

Експериментально отримані рентгенівські порошкограми для ряду твердих розчинів складу $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{S}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{S}_4$ були успішно проіндексовані в межах тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2m$). Це свідчить про збереження єдиного структурного типу за зміни співвідношення атомів Si/Sn у катіонній підрешітці. Детальні параметри дифракційного експерименту, умови зйомки та значення розрахованих структурних характеристик наведено у таблицях 3.3.1 – 3.3.3.

Таблиця 3.3.1

Результати розрахунку кристалічної структури сульфїду

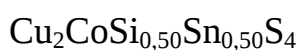


Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,52912(4)

Параметр	Величина параметра
c , (нм)	1,0428(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,29194(9)
Густина (обрахована) (г/см ³)	4,152(1)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	517,25
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	5
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497
R_I ; R_P	0,0775; 0,2664
Фактор шкали	0,25315(3)

Таблиця 3.3.2

Результати розрахунку кристалічної структури сульфїду

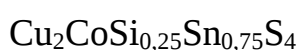


Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,53048(8)
a , (нм)	1,0674(3)
Об'єм комірки (нм ³)	0,3004(2)
Густина (обрахована) (г/см ³)	4,286(3)
Абсорбційний коефіцієнт (1/см)	582,03
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4

Параметр	Величина параметра
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,00; 0,497
R_I ; R_P	0,0656; 0,2857
Фактор шкали	0,24813(3)

Таблиця 3.3.3

Результати розрахунку кристалічної структури сульфідів



Параметр	Величина параметра
a , (нм)	0,53612(5)
c , (нм)	1,0672(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,3067(1)
Густина (обрахована) (г/см ³)	4,443(2)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	646,57
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154185
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100,02; 0,497
R_I ; R_P	0,0919; 0,2662
Фактор шкали	0,27458(4)

Кристалографічні координати атомів, а також значення їхніх ізотропних параметрів теплового коливання для структур твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) наведено у таблицях 3.3.4 - 3.3.6. Подані дані відображають особливості атомного впорядкування та динаміки ґратки за зміни співвідношення Si/Sn.

Таблиця 3.3.4

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	0,48(14)
Co	2a	1,0	0	0	0	0,3(3)
Si	2b	0,75	0	0	0,5	0,7(7)
Sn	2b	0,25	0	0	0,5	0,4(5)
S	8i	1,0	0,2331(12)	0,2331(12)	0,1267(15)	0,74(13)

Таблиця 3.3.5

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{S}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	0,5(2)
Co	2a	1,0	0	0	0	1,1(3)
Si	2b	0,50	0	0	0,5	0,7(3)
Sn	2b	0,50	0	0	0,5	1,6(9)
S	8i	1,0	0,230(2)	0,230(2)	0,632(3)	0,47(13)

Таблиця 3.3.6

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{S}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4d	1,0	0	0,5	0,25	1,0(1)
Co	2a	1,0	0	0	0	0,0(3)
Si	2b	0,25	0	0	0,5	1,0(2)
Sn	2b	0,75	0	0	0,5	1,0(4)
S	8i	1,0	0,258(2)	0,258(2)	0,6203(14)	0,75(13)

У структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ (рисунок 3.3.5) атоми Силіцію та Стануму формують статистичні суміші, які зосереджені в ПСТ $2b$. Атоми Купруму та Кобальту зосереджені в ПСТ $4d$ та ПСТ $2a$ відповідно. Статистичні суміші, атоми Купруму та Кобальту координують по чотири атоми Сульфуру. Утворені тетраедричні поліедри формують просторово впорядковану багат шарову структуру. Уздовж кристалографічної осі c спостерігається послідовне чергування шарів, у межах яких домінують тетраедри різного типу. Зокрема, тетраедри $[\text{Co}^{2a} 4\text{S}^{8i}]$ локалізовані у верхній та нижній частинах елементарної комірки, тетраедри $[\text{Cu}^{4d} 4\text{S}^{8i}]$ локалізовані в центральній частині цієї ж комірки. Тетраедри $[(\text{Sn}, \text{Si})^{4b} 4\text{S}^{8i}]$ займають проміжні позиції між цими шарами, виконуючи роль зв'язуючих структурних ланок.

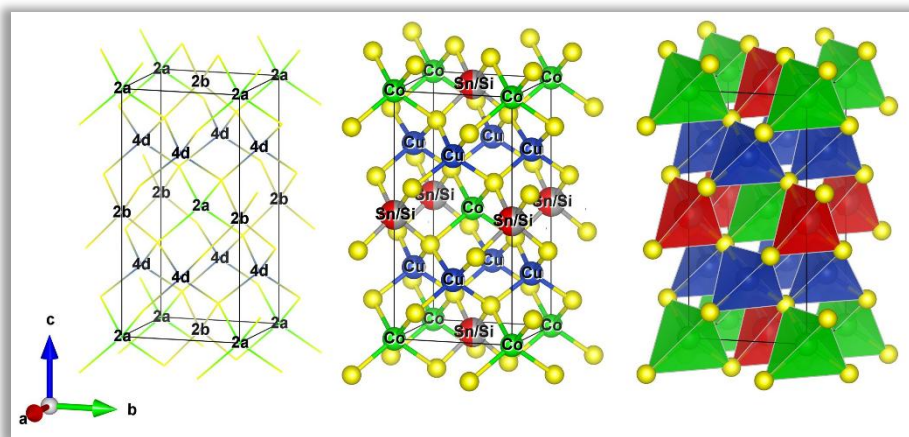


Рис. 3.3.5. Розташування ПСТ, атомів та тетраедрів у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$

На рисунку 3.3.6 представлено графік зміни параметрів елементарної тетрагональної комірки для халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$).

При переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ до $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, параметр решітки a збільшується від 0,52681 до 0,53966 нм, параметр c збільшується від 1,0328 до 1,0848 нм, за рахунок більшого атомного радіусу Sn в порівнянні з атомним радіусом Si.

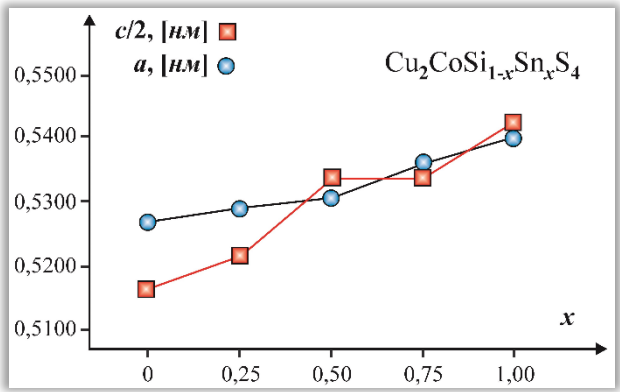


Рис. 3.3.6. Параметри a та $c/2$ елементарної комірки для халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$)

Міжатомні віддалі $\delta\{\text{Cu} - \text{S}\}$, $\delta\{\text{Co} - \text{S}\}$ і $\delta\{(\text{Si}, \text{Sn}) - \text{S}\}$ у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$) представлено у таблиці 3.3.7, а у вигляді графіків на рисунку 3.3.7 зображено об'єми поліедрів $V\{\text{Cu} 4\text{S}\}$, $V\{\text{Co} 4\text{S}\}$ і $V\{(\text{Si}, \text{Sn}) 4\text{S}\}$.

Таблиця 3.3.7

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$)

Атоми	δ , нм			КЧ
	$\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{S}_4$	$\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,50}\text{Sn}_{0,50}\text{S}_4$	$\text{Cu}_2\text{CoSi}_{0,25}\text{Sn}_{0,75}\text{S}_4$	
Cu – S	0,2277	0,2263	0,2336	4
Co – S	0,2183	0,2470	0,2249	4
Si, Sn – S	0,2391	0,2220	0,2351	4

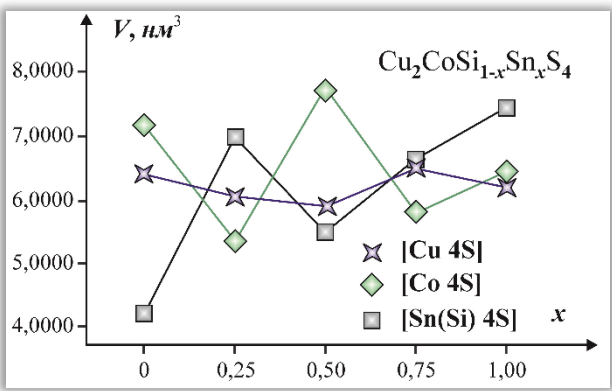


Рис. 3.3.7. Об'єми поліедрів $V\{\text{Cu} 4\text{S}\}$, $V\{\text{Co} 4\text{S}\}$ і $V\{(\text{Si}, \text{Sn}) 4\text{S}\}$ у структурах $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$)

Аналіз отриманих залежностей свідчить, що зі збільшенням значення x в межах від 0 до 1 спостерігається монотонне зростання об'ємів тетраедрів $\{(Si_{1-x}Sn_x) 4S\}$. Така тенденція пояснюється заміщенням атомів Силіцію атомами Стануму, які характеризуються більшим атомним радіусом. Внаслідок цього відбувається розширення локального координаційного оточення, що структурно проявляється у збільшенні просторових параметрів відповідних тетраедрів.

Найбільший об'єм тетраедра $\{Co 4S\}$ спостерігається у структурі сульфїду $Cu_2CoSn_{0,5}Si_{0,5}S_4$.

Зміна об'єму тетраедрів $\{Cu 4S\}$ в структурі сульфїдів $Cu_2CoSi_{1-x}Sn_xS_4$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$) є незначною.

Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено особливості кристалічної структури халькогенідів $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$, а також двох твердих розчинів – $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$.

1. Синтезовані сполуки $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ належать до тетрагональної сингонії (просторова група $I\bar{4}2m$, структурний тип станін ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)).
2. Катіонна підгратка у цих сполуках є структурно стабільною. Атоми Cu, Co та Si/Sn займають фіксовані кристалографічні позиції $4d$, $2a$ та $2b$ відповідно; ступінь заповнення становить 1,0, що свідчить про впорядкованість катіонного каркасу.
3. Ізоморфні ряди $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ ($x = 1, 2, 3$) та $\text{Cu}_2\text{CoSi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) демонструють збереження єдиного структурного типу в усьому концентраційному інтервалі. Порошкові рентгенограми досліджених зразків узгоджено описуються тетрагональною моделлю (просторова група $I\bar{4}2m$), що свідчить про стабільність кристалічної ґратки та підтверджує утворення неперервних рядів твердих розчинів.
4. Параметри елементарної комірки монотонно зростають як у випадку Sn-заміщення, так і Se-заміщення. У системі $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4 - \text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ параметр a збільшується від 0,53968 до 0,56768 нм, а c – від 1,0847 до 1,1320 нм. Зростання параметрів a і c пояснюється заміною атомів S атомами Se, що мають більший атомний радіус. У системі $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4 - \text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ зростання a і c пояснюється заміною атомів Si атомами Sn, що мають більший атомний радіус.
5. Зміна міжатомних відстаней узгоджується з радіусними ефектами та характером локальної координації. У ряді $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ найпомітніше зростає довжина зв'язку Co – S/Se ($\approx 3,2\%$), дещо менше – Cu – S/Se ($\approx 2,7\%$), і найменше – Sn – S/Se ($\approx 1,6\%$). Це відображає різну чутливість тетраедричних поліедрів до заміни $\text{S} \rightarrow \text{Se}$.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Evans H.T. (1992). The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Phase Transition*. 38, 127-220.
2. Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J. (1981). Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu_2S . *Solid State Ionics*. 5, 501-504.
3. Will G., Hinze E., Abdel Rahman A.M. (2002). Crystal structure analysis and refinement of digenite, $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, in the temperature range 20 to 500 C under controlled sulfur partial pressure. *European Journal of Mineralogy*. 14, 591-598.
4. Lukashev P., Lambrecht W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde M. (2007). Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : full-potential structure calculations. *Phys. Rev.* 76, 195202-1-195202-14.
5. Machado K.D., de Lima J.C., Grandi T.A., Campos C.E.M., Maurmann C.E., Gasperin A.A.M., Souza S.M., Pimenta A.F. (2004). Structural study of $\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ alloy produced by mechanical alloying. *Acta Cryst. B*. 60, 282-286.
6. Danilkin S.A., Avdeev M., Sakuma T., Macquart R., Ling C.D. (2011). Neutron diffraction study of diffuse scattering in Cu_{2-d}Se superionic compounds. *J. Alloys Compd.* 509(18), 5460-5465.
7. Barthelemy E., Carcaly C. (1987). Phase relations and ageing effects in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ system. *J. Solid State Chem.* 66, 191-203.
8. Kamat Dalal V.N., Keer H.V., Biswas A.B. (1971). Studies on some mixed chalcogenides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 33, 2839-2845.
9. Komarek K.L., Wessely K. (1972). Uebergangsmetall-Chalkogensystem, 1. Mitt.: Das System Kobalt-Selen. *Monatshefte fuer Chemi.* 103, 896-906.
10. Ding Yi., Yanli Wang, Jun Ni. (2009). Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal selenides from first principles. *Solid State Communications*. 149, 505-509.
11. Prewitt C.T., Young H.S. (1965). Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis. *Science*. 149, 535-537.

12. Peters J., Krebs B. (1982). Silicon disulphide and silicon diselenide: A reinvestigation. *Acta Cryst. B.* 38, 1270-1272.
13. Arora S.K., Patel D.H., Agarwal M.K. (1993). Microtopographical Characterization of Vapour-grown SnS_2 Single Crystals. *Crystal Research and Technology.* 28, 623-627.
14. Busch G., Froehlich C., Hulliger F. (1961). Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe_2 . *Helvetica Physica Acta.* 34, 359-368.
15. Karakhanova M.I., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. (1966). The phase diagram of the tin-selenium system. *Inorganic Materials.* 2(7), 1012-1014.
16. Al-Alamy F.A.S., Balchin A.A., White M. (1977). The expansivities and the thermal degradation of some layer compounds. *J. Mat. Sci.* 12, 2037-2042.
17. Palosz B., Salje E. (1989). Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 . *J. Appl. Cryst.* 22, 622-623.
18. Liu Huifang, Chang L.Y. (1992). Phase relations in systems of tin chalcogenides. *J. Alloys Compd.* 185(1), 183-190.
19. Rivet J. (1965). Contribution a l'etude de quelques combinaisons ternaires sulfurees seleniees ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV b. *Annales de Chimie.* 1965, 243-270.
20. Parthe E., Garin J. (1971). Zinkblende- und Wurtzitueberstrukturen bei ternaeren Chalkogeniden der Zusammensetzung. *Monatshefte fuer Chemie.* 102, 1197-1208.
21. Chen X.A., Wada H., Sato A., Nozaki H. (1999). Synthesis, structure, and electronic properties of Cu_2SiQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). *J. Alloys Compd.* 290, 91-96.
22. Onoda M., Chen X.A., Sato A., Wada H. (2000). Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Mat. Res. Bull.* 35, 1563-1570.
23. Chen X., Wada H., Sato A., Mieno M. (1998). Synthesis, electrical conductivity, and crystal structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and structure refinement of Cu_2SnS_3 . *J. Solid State Chem.* 139, 144-151.

24. Delgado G.E., Mora A.J., Marcano G., Rincon C. (2003). Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Mat. Res. Bull.* 38, 1949-1955.
25. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T.A., Klymovych O.S., Zmiy O.F. (2010). Monoclinic Cu_2SnSe_3 . *Acta Cryst. C.* 66(5), i58-i60.
26. Bonazzi P., Bindi L., Bernardini G.P., Menchetti S. (2003). A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite - kesterite series $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Sample. *The Canadian Mineralogist.* 41, 639-647.
27. Schaefer W., Nitsche R. (1974). Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu_2 - II - IV - $\text{S}_4(\text{Se}_4)$. *Mat. Res. Bull.* 9, 645-654.
28. Gulay L.D., Nazarchuk O.P., Olekseyuk I.D. (2004). Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$. *J. Alloys Compd.* 377, 306-311.
29. Шевченко Л. Кристалохімія К.: Вища школа, 1993, 174 с.
30. Akselrud L., Grin Yu. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 47, 803-805.
31. Momma K., Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 44(6), 1272-1276.