

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

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

ІЛЬЧЕНКО ТЕТЯНА АНАТОЛІЇВНА

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$\text{Cu}_2\text{GaInS}_{4-x}\text{Se}_x$ ТА $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$

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 18 листопада 2025 р.

Завідувач кафедри

_____ Любомир ГУЛАЙ

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Робота присвячена дослідженню кристалічної структури твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInS}_{4-x}\text{Se}_x$ та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$, які є перспективними матеріалами для напівпровідникових технологій. У роботі представлено результати синтезу окремих складів твердих розчинів методом сплавляння простих речовин у вакуумованих ампулах з подальшим відпалом. Як вихідні речовини було використано: мідь, галій, індій, сірку, селен та кадмій.

Структури твердих розчинів сполук були досліджені методами рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу за дифрактограмами отриманими на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8.

Предсталене дослідження спрямоване на розширення та поглиблення знань у галузі неорганічної та фізичної хімії напівпровідників щодо халькогенідних матеріалів зі змінним складом і є важливим етапом для подальшого вивчення їх функціональних характеристик, зокрема термоелектричних та оптичних властивостей.

Ключові слова: халькогеніди, тверді розчини, синтез, кристалічна структура, рентгеноструктурний аналіз, рентгенофазовий аналіз, напівпровідникові матеріали, термоелектричні властивості, оптичні властивості.

ABSTRACT

The work is devoted to the study of the crystal structure of solid solutions $\text{Cu}_2\text{GaInS}_{4-x}\text{Se}_x$ and $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$, which are promising materials for semiconductor technologies. The work presents the results of the synthesis of individual compositions of solid solutions by the method of alloying simple substances in evacuated ampoules with subsequent annealing. The following starting materials were used: copper, gallium, indium, sulfur, selenium and cadmium.

The structures of solid solutions of the compounds were studied by X-ray structural and X-ray phase analysis methods using diffractograms obtained on a Bruker D8 X-ray diffractometer.

The presented research is aimed at expanding and deepening knowledge in the field of inorganic and physical chemistry of semiconductors regarding chalcogenide materials with variable composition and is an important stage for further study of their functional characteristics, in particular thermoelectric and optical properties.

Keywords: chalcogenides, solid solutions, synthesis, crystal structure, X-ray structural analysis, X-ray phase analysis, semiconductor materials, thermoelectric properties, optical properties.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

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;

α , β , γ – різні модифікації однієї речовини.

ЗМІСТ

ст

ВСТУП	6
Розділ 1. Літературний огляд	8
1.1. Бінарні системи.....	8
1.1.1. Системи Cu - X (X - S, Se)	8
1.1.2. Системи Ga - X (X - S, Se)	13
1.1.3. Системи In - X (X - S, Se)	15
1.1.4. Система Cd - Se	21
1.2. Квазібінарні системи	23
1.2.1. Системи Cu ₂ X - Ga ₂ X ₃ (X - S, Se)	23
1.2.2. Системи Cu ₂ X - In ₂ X ₃ (X - S, Se)	25
1.3. Висновки з літературного огляду	30
Розділ 2. Методика експерименту	31
2.1. Характеристика вихідних речовин, розрахунок шихти та методика синтезу	31
2.2. Рентгенофазовий аналіз	32
2.3. Рентгеноструктурний аналіз	34
Розділ 3. Результати експерименту	35
3.1. Кристалічна структура твердого розчину Cu ₂ GaInSe _{4-x} S _x	36
3.2. Кристалічна структура твердого розчину CuCd ₂ Ga _{-x} In _x Se ₄	46
Висновки.....	55
Список цитованої літератури	56
Додаток А	62

ВСТУП

Актуальність теми: Сучасні дослідження в галузі хімії напівпровідникових матеріалів зосереджені на розробці нових ефективних сполук для відновлюваної енергетики та електроніки [1]. Особливий інтерес представляють халькогенідні сполуки на основі міді, галію, індію та селену, які демонструють високий потенціал для створення сонячних елементів нового покоління [2, 3].

Ці матеріали можна розглядати як тверді розчини на основі сполук CuGaX_2 та CuInX_2 ($X - \text{S}, \text{Se}$), що дозволяє регулювати їх властивості шляхом зміни хімічного складу [4, 5]. Дослідження кристалічної структури таких твердих розчинів як $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ є надзвичайно актуальним, оскільки дозволяє зрозуміти взаємозв'язок між хімічним складом, будовою та функціональними характеристиками [6, 7].

Можливість контролювати властивості матеріалів шляхом зміни співвідношення елементів відкриває широкі перспективи для створення високоефективних сонячних елементів [8, 9]. Останні дослідження показують, що сонячні елементи на основі цих матеріалів можуть досягати ефективності понад 23 % [10]. Крім того, ці матеріали перспективні для створення тандемних сонячних елементів [11] та різноманітних оптоелектронних пристроїв [12].

Важливим аспектом досліджень є також створення екологічно безпечних та економічно вигідних матеріалів [13], що може значно знизити собівартість сонячної енергії [14]. Останні досягнення в цій галузі відкривають нові можливості для комерціалізації технологій відновлюваної енергетики [15].

Мета і завдання дослідження. Метою представленого дослідження є вивчення кристалічної структури твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$. Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі завдання: проведення синтезу сплавів, що відповідають окремим складам твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4 - \text{Cu}_2\text{GaInS}_4$ та $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4 -$

$\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$, проведення рентгенофазових та рентгеноструктурних досліджень отриманих сплавів.

Об'єкт дослідження. Квазібінарні системи $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ - $\text{Cu}_2\text{GaInS}_4$ та $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ - $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$.

Предмет дослідження. Кристалічна структура окремих складів твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ - $\text{Cu}_2\text{GaInS}_4$ та $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ - $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$.

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: Ільченко Т.А., Смітюх О.В., Марчук О.В. Кристалічна структура твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$. V Всеукраїнська інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (19 листопада 2025 року). Наук. зб. праць / гол. ред. Роман Денисюк та Олександр Камінський. Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2025. 386 с.

Структура та обсяг роботи: Магістерська робота складається із загальної частини, вступу, трьох розділів, висновків, списку цитованих літературних джерел (містить 49 позицій). Загальний обсяг роботи становить 67 сторінок.

Розділ 1

Літературний огляд

1.1 Бінарні системи

1.1.1 Системи Cu - X (X - S, Se)

У бінарних системах Cu - S та Cu - Se при строгому стехіометричному співвідношенні компонентів 2 : 1 утворюються відповідні сполуки Cu_2S та Cu_2Se (таблиця 1.1), які проявляють здатність до поліморфізму при певних температурах.

Поліморфні модифікації Cu_2S :

- моноклінна ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ – стійка до температури 376,5 K);
- гексагональна ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ – стійка до температур 376,5 – 708 K);
- кубічна ($\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ – існує в температурному інтервалі 708 – 1403 K).

Поліморфні модифікації Cu_2Se :

- кубічна ($\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ – існує в температурному інтервалі 400 – 1423 K)

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполуки Cu_2S та Cu_2Se

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$P2_1/c$	$mP144,14$	1,5246	1,1884; 116,35	1,3494	[16]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	$hP6,194$	0,3959	0,3959	0,6784	[17]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	$hP6,194$	0,4033	0,4033	0,6739	[18]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	$hP6,194$	0,3950	0,3950	0,6750	[19]
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	$Fm\bar{3}m$	$cF12,225$	0,5450	0,5450	0,5450	[19]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	$cF12,225$	0,5840	0,5840	0,5840	[20]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	$cF12,225$	0,58426	0,58426	0,58426	[21]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$F23$	$cF12,196$	0,58164	0,58164	0,58164	[22]

Для поліморфної модифікації α -Cu₂S (СП *mP*144,14; *моноклінна сингонія*) характерним є те, що атоми Купруму (таблця 1.2.) знаходяться в положенні правильної системи точок (ПСТ) $4e$.

Таблиця 1.2

Координати атомів структури α -Cu₂S (СП *mP*144,14)

Атом	ПСТ	x	y	z	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
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
Cu13	$4e$	0,8209	0,0358	0,6830	1,0
Cu14	$4e$	0,7830	0,0624	0,1671	1,0
Cu15	$4e$	0,0261	0,2045	0,7722	1,0
Cu16	$4e$	0,5026	0,0795	0,2834	1,0
Cu17	$4e$	0,3022	0,0434	0,6230	1,0
Cu18	$4e$	0,3050	0,0431	0,1339	1,0
Cu19	$4e$	0,5243	0,2082	0,7543	1,0
Cu20	$4e$	0,9992	0,0856	0,2166	1,0
Cu21	$4e$	0,6227	0,1032	0,9531	1,0
Cu22	$4e$	0,7037	0,1944	0,5659	1,0
Cu23	$4e$	0,2028	0,2069	0,1398	1,0

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu24	4e	0,1308	0,0966	0,6791	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

У моноклінній фазі α -Cu₂S координаційним поліедром Купруму є тетраедр [Cu 4S].

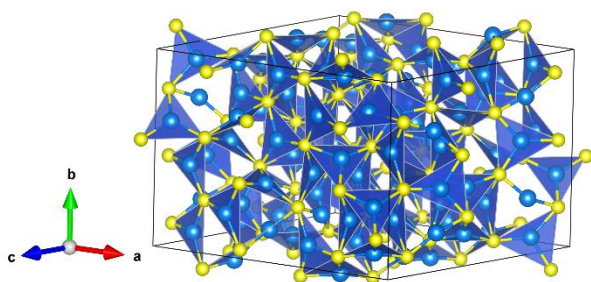


Рис. 1.1. Розташування атомів у структурі α -Cu₂S (СП $mP144,14$).

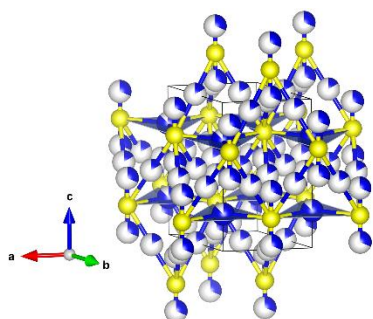
Структура поліморфній модифікації β -Cu₂S (СП $hP6,194$; *гексагональна сингонія*) характеризується тим, що атоми Купруму знаходяться в положеннях ПСТ 2b, 4f та 6g (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3

Координати атомів у структурі β -Cu₂S (СП *hP6*,194)

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

У гексагональній фазі β -Cu₂S для атомів Купруму характерним є КЧ, що дорівнює трьом (рис. 1.2).

Рис. 1.2. Розташування атомів у структурі β -Cu₂S (СП *hP6*,194).

Для кристалічної структури γ -Cu₂S (СП *cF12*,225; *кубічна сингонія*) характерним є те, що атоми Купруму знаходяться в положеннях ПСТ 8*c*, 4*b* та 2*i* (таблиця 1.4).

Таблиця 1.4

Координати атомів у структурі γ -Cu₂S (СП *cF12*,225)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Cu1	8 <i>c</i>	0,2500	0,2500	0,2500	0,25
Cu2	4 <i>b</i>	0,5000	0,5000	0,5000	0,06
Cu3	2 <i>i</i>	0,1067	0,1660	0,2826	0,03
S	4 <i>a</i>	0	0	0	1,0

У кубічній фазі γ -Cu₂S для атомів Купруму характерним є КЧ, що дорівнює шести (рис. 1.3).

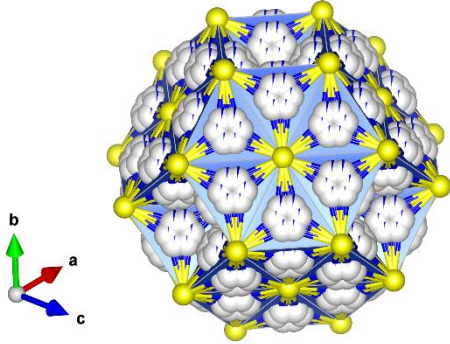


Рис. 1.3. Розташування атомів у структурі γ -Cu₂S (СП *cF12,225*).

Кристалічна структура β -Cu₂Se (СП *cF12,225*; *кубічна сингонія*) характеризується тим, що атоми Купруму локалізовані в положенні ПСТ *8c* та *32f* (таблиця 1.5), а координаційним поліедром для атомів Купруму є тетраедр (рисунок 1.4).

Таблиця 1.5

Координати атомів у структурі β -Cu₂Se (СП *cF12,225*)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Cu1	<i>8c</i>	0,2500	0,2500	0,2500	0,73
Cu2	<i>32f</i>	0,3900	0,3900	0,3900	0,07
Se	<i>4a</i>	0	0	0	1,0

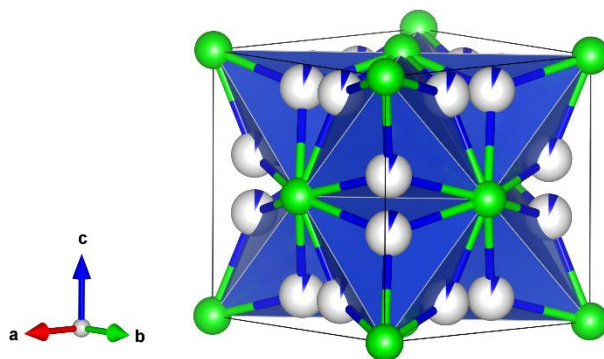


Рис. 1.4. Розташування атомів у структурі β -Cu₂Se (СП *cF12,225*).

1.1.2 Системи Ga - X (X - S, Se)

У бінарних системах Ga - S та Ga - Se при строгому стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів 2 : 3 утворюються відповідні сполуки Ga_2S_3 та Ga_2Se_3 , які проявляють здатність до поліморфізму при певних температурах (таблиця 1.6).

Поліморфні модифікації Ga_2S_3 :

- моноклінна (β - Ga_2S_3 – існує в температурному інтервалі 1023–1243 K);
- гексагональна (α - Ga_2S_3 – стійка до температури 1023 K);

Поліморфні модифікації Ga_2Se_3 :

- моноклінна (α - Ga_2Se_3 – стійка до температури 973 K).

Таблиця 1.6

Кристалографічні характеристики сполук Ga_2S_3 та Ga_2Se_3

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b</i> ; β	<i>c</i>	
α - Ga_2S_3	$P6_1$	$hP30,169$	0,6385	0,6385	1,8040	[23]
β - Ga_2S_3	Cc	$mS20, 9$	1,1107	0,6395 121,17	0,7021	[24]
β - Ga_2S_3	Cc	$mS20, 9$	1,1094	0,9578 141,15	0,6395	[25]
α - Ga_2Se_3	Cc	$mS20, 9$	0,6661	1,1652 108,84	0,6649	[26]

У поліморфній модифікації α - Ga_2S_3 (СП $hP30,169$; гексагональна сингонія) атоми Галію розташовані в положеннях ПСТ 6a (тблиця 1.7).

Таблиця 1.7

Координати атомів у структурі α - Ga_2S_3 (СП $hP30,169$)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Ga1	6a	-0,0080	0,3390	0,1214	1,0
Ga2	6a	0,6430	0,6550	0,1247	0.67

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Ga3	$6a$	0,3030	-0,0040	0,1276	0.35
S1	$6a$	0,3370	-0,0070	0	1,0
S2	$6a$	0,6710	0,6590	-0,0028	1,0
S3	$6a$	0,0080	0,3250	-0,0055	1,0

У гексагональній фазі α -Ga₂S₃ атоми Галію перебувають у тетраедричному координаційному оточенні, утвореному чотирма атомами Сульфуру (риунок 1.5). Така конфігурація відповідає стандартній координації елементів III-групи у подібних халькогенідах

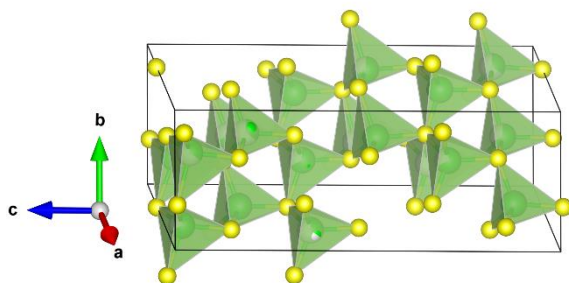


Рис. 1.5. Розташування атомів у структурі α -Ga₂S₃ (СП $hP30,169$).

Атоми Галію в поліморфній модифікації β -Ga₂S₃ (моноклінна сингонія, СП $mS20,9$) розташовані в ПСТ $4a$ (таблиця 1.8).

Таблиця 1.8

Координати атомів у структурі β -Ga₂S₃ (СП $mS20,9$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Ga1	$4a$	0,0421	0,4023	0,1251	1,0
Ga2	$4a$	0,2003	0,9321	0,1156	1,0
S1	$4a$	-0,0050	1,0861	-0,0162	1,0
S2	$4a$	0,3378	0,9075	0,4999	1,0
S3	$4a$	0,1741	0,5840	0,0084	1,0

Кожний атом Галію в моноклінній фазі β -Ga₂S₃ оточений чотирма атомами Сульфуру (рисунок 1.6).

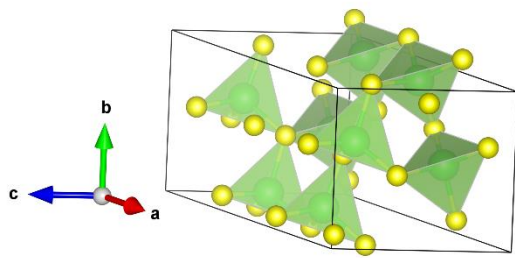


Рис. 1.6. Розташування атомів у структурі β -Ga₂S₃ (СП *mS20,9*).

У поліморфній модифікації α -Ga₂Se₃ (*mS20, 9*; *моноклінна сингонія*) атоми Галію знаходяться в положенні ПСТ 4*a*.

Таблиця 1.9

Координати атомів у структурі α -Ga₂Se₃ (СП *mS20, 9*)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Ga1	4 <i>a</i>	0	0,5830	0	1,0
Ga2	4 <i>a</i>	0	0,2500	0	1,0
S1	4 <i>a</i>	0,3750	0,5830	0,1250	1,0
S2	4 <i>a</i>	0,3750	0,2500	0,1250	1,0
S3	4 <i>a</i>	0,3750	0,9170	0,1250	1,0

В моноклінній фазі α -Ga₂Se₃ атоми Галію перебувають у тетраедричному координаційному оточенні чотирьох атомів селену (рисунок 1.7).

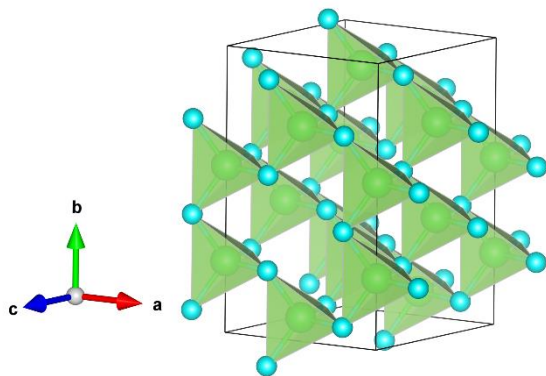


Рис. 1.7. Розташування атомів у структурі α -Ga₂Se₃ (СП *mS20, 9*).

1.2.2. Системи In - X (X - S, Se)

У бінарних системах In – S та In – Se при стехіометричному співвідношенні вихідних компонентів 2 : 3 формуються сполуки In₂S₃ та In₂Se₃, які здатні до поліморфізму (таблиця 1.10).

Поліморфні модифікації In₂S₃:

- тригональна (ромбодрична) α - In_2S_3 – стабільна до температури 420 К;
- тетрагональна β - In_2S_3 – стабільна в інтервалі температур 420 – 1173 К;
- кубічна γ - In_2S_3 – стабільна до температури 1173 К.

Поліморфні модифікації In_2Se_3 :

- гексагональна α - In_2Se_3 – стабільна до температури 473 К;
- гексагональна β - In_2Se_3 – стабільна в інтервалі температур 473 – 923 К;
- тригональна (ромбодрична) κ - In_2Se_3 – окремий низькотемпературний поліморф.

Таблиця 1.10

Кристалографічні характеристики сполуки In_2S_3 та In_2Se_3

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
α - In_2S_3	$R\bar{3}c$	$hR10,167$	0,6561	0,6561	0,1757	[27]
β - In_2S_3	$I4_1 / amd$	$tI80,141$	0,7621	0,7621	3,2360	[28]
β - In_2S_3	$I4_1 / amd$	$tI80,141$	0,7617	0,7617	3,2331	[29]
γ - In_2S_3	$Fd\bar{3}m$	$cF40,227$	1,0774	1,0774	1,0774	[30]
α - In_2Se_3	$P6_1$	$hP30,169$	0,7129	0,7129	1,9381	[31]
α - In_2Se_3	$P6_5$	$hP30,170$	0,7110	0,7110	1,9300	[32]
α - In_2Se_3	$P\bar{3}m1$	$hP5,164$	0,4000	0,4000	0,9560	[33]
β - In_2Se_3	$P6_3$	$hP160,173$	1,6000	1,6000	1,9240	[34]
κ - In_2Se_3	$R\bar{3}m$	$hR5,166$	0,4000	0,4000	2,8330	[35]

У поліморфній модифікації α - In_2S_3 (СП $hR10,167$; тригональна сингонія) атоми Індію розташовані в положенні ПСТ $12c$ (таблиця 1.11).

Таблиця 1.11

Координати атомів у структурі α - In_2S_3 (СП $hR10,167$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
In	$12c$	0	0	0,3550	1,0
S	$18e$	0,3100	0	0,2500	1,0

У тригональній фазі $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ координаційне оточення атомів Індію, Сульфуром становить $[\text{InS}_6]$. В тригональній фазі $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ атоми індію перебувають у координаційному оточенні шести атомів сульфуру, утворюючи октаедри $[\text{In}^{12c} 6\text{S}^{18e}]$ (рисунок 1.8).

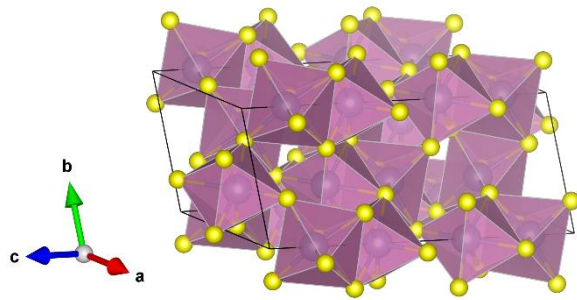


Рис. 1.8. Розташування атомів у структурі $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (СП $hR10,167$).

У поліморфній модифікації $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (СП $tI80,141$; *тетрагональна сингонія*) атоми Індію розташовані в положеннях ПСТ $8c$, $16h$ та $8e$ (таблиця 1.12).

Таблиця 1.12

Координати атомів у структурі $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (СП $tI80,141$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
In1	$8c$	0	0	0	1,0
In2	$16h$	0	-0,0196	0,3325	1,0
In3	$8e$	0	0,2500	0,2045	1,0
S1	$16h$	0	0,5065	0,2509	1,0
S2	$16h$	0	0,0097	0,0784	1,0
S3	$16h$	0	0,0220	0,4131	1,0

У тетрагональній фазі $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ атоми Індію перебувають у координаційному оточенні, що включає як тетраедричні $[\text{In} 4\text{S}]$, так і октаедричні $[\text{In} 6\text{S}]$ одиниці (рисунок 1.9).

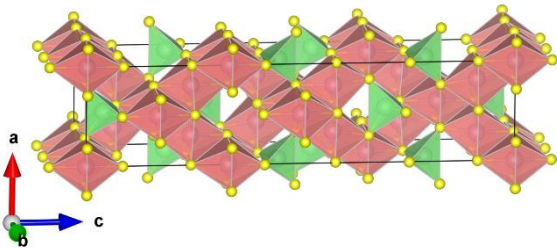


Рис. 1.9. Розташування атомів у структурі $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (СП $tI80,141$).

Атоми Індію в $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (кубічна сингонія, СП $cF40,227$) займають положення ПСТ $8a$ і $16d$ (таблиця 1.13).

Таблиця 1.13

Координати атомів у структури $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (СП $cF40,227$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
In1	$8a$	0,1250	0,1250	0,125	0,67
In2	$16d$	0,5000	0,5000	0,5000	0,67
S	$32e$	0,2576	0,2576	0,2576	0,75

У $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ кубічної модифікації атоми індію розташовані в тетраедричному координаційному оточенні з атомів Сульфуру [In 4S] (рисунок 1.10).

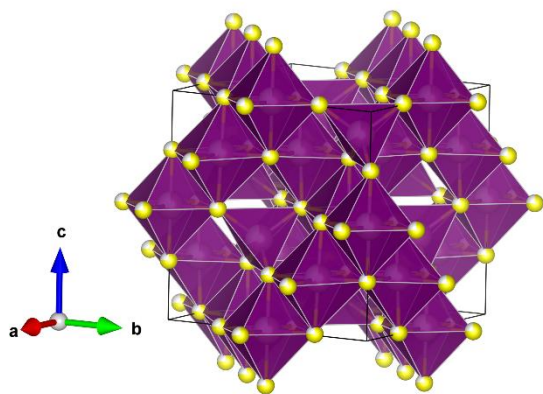


Рис. 1.10. Розташування атомів у структури $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (СП $cF40,227$).

У поліморфній модифікації $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ (СП $hP30,169$; *гексагональна сингонія*) атоми Індію розташовані в положеннях ПСТ $6a$ (таблиця 1.14).

Таблиця 1.14

Координати атомів у структурі $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ (СП $hP30,169$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
In1	$6a$	0,0117	0,3137	0	1,0
In2	$6a$	0,3417	0,0152	0,3049	1,0
Se1	$6a$	0,0742	0,3470	0,1470	1,0
Se2	$6a$	0,3473	0,0436	0,1693	1,0
Se3	$6a$	0,3662	0,0250	0,5146	1,0

Координаційне оточення атомів Індію в α - In_2Se_3 гексагональної фази представлено поєднанням тетраедричних $[\text{In} 4\text{Se}]$ і октаедричних $[\text{In} 6\text{Se}]$ фрагментів (рисунок 1.11).

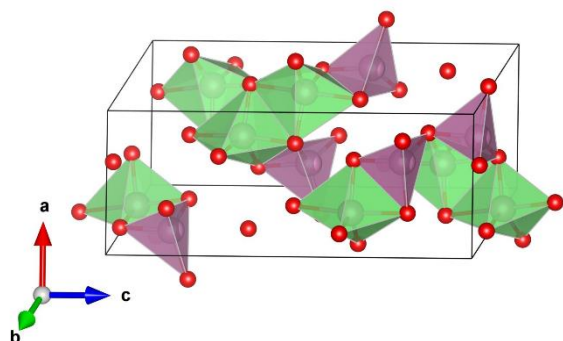


Рис. 1.11. Розташування атомів у структурі α - In_2Se_3 (СП $hP30,169$).

У β - In_2Se_3 гексагональної поліморфної модифікації (СП $hP160,173$; *гексагональна сингонія*) атоми Індію розташовані в ПСТ 6с та 2а (таблиця 1.15).

Таблиця 1.15

Координати атомів у структурі β - In_2Se_3 (СП $hP160,173$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
In1	6с	0,0833	0,1666	0,1300	1,0
In2	6с	0,3334	0,1667	0,1300	1,0
In3	6с	0,5833	0,1667	0,1300	1,0
In4	6с	0,0833	0,4167	0,1300	1,0
In5	6с	0,0833	0,6667	0,1300	1,0
In6	6с	0,0833	0,1666	0,4500	1,0
In7	6с	0,3334	0,1667	0,4500	1,0
In8	6с	0,5833	0,1667	0,4500	1,0
In9	6с	0,0833	0,4167	0,4500	1,0
In10	6с	0,0833	0,6667	0,4500	1,0
In11	6с	0	0	0,0900	1,0
In12	6с	0	0	0,4100	1,0
Se1	6с	0,0833	0,1666	0	1,0
Se2	6с	0,3334	0,1667	0	1,0

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Se3	6c	0,5833	0,1667	0	1,0
Se4	6c	0,0833	0,4167	0	1,0
Se5	6c	0,0833	0,6667	0	1,0
Se6	6c	0,0833	0,1666	0,3200	1,0
Se7	6c	0,3334	0,1667	0,3200	1,0
Se8	6c	0,5833	0,1667	0,3200	1,0
Se9	6c	0,0833	0,4167	0,3200	1,0
Se10	6c	0,0833	0,6667	0,3200	1,0
Se11	6c	0,0833	0,1666	0,6800	1,0
Se12	6c	0,3334	0,1667	0,6800	1,0
Se13	6c	0,5833	0,1667	0,6800	1,0
Se14	6c	0,0833	0,4167	0,6800	1,0
Se15	6c	0,0833	0,6667	0,6800	1,0
Se16	2b	0,3333	0,6667	0	1,0
Se17	2b	0,3333	0,6667	0,3200	1,0
Se18	2b	0,3333	0,6667	0,6800	1,0

У гексагональній фазі β - In_2Se_3 атоми Індію перебувають у змішаному координаційному оточенні, представленому тетраедричними $[\text{In } 4\text{Se}]$ та октаедричними $[\text{In } 6\text{Se}]$ координаційними поліедами (рисунок 1.12).

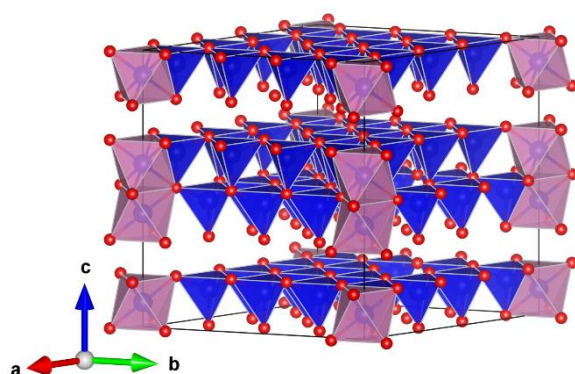


Рис. 1.12. Розташування атомів у структурі β - In_2Se_3 (СП $hP160,173$).

У поліморфній модифікації κ - In_2Se_3 (СП $hR5,166$; *тригональна сингонія*) атоми Індію розташовані в положеннях ПСТ 6c (таблиця 1.16).

Таблиця 1.16

Координати атомів у структурі κ -In₂Se₃ (СП *hR5,166*)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
In1	6 <i>c</i>	0	0	0,2220	1,0
Se1	6 <i>a</i>	0	0	0,4010	1,0
Se2	3 <i>a</i>	0	0	0	1,0

У тригональній фазі κ -In₂Se₃ для атомів Індію характерним є КЧ = 3 (рисунок 1.13).

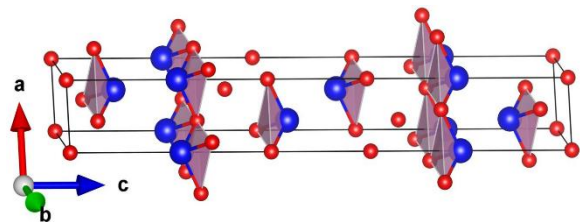


Рис. 1.13. Розташування атомів у структурі κ -In₂Se₃ (СП *hR5,166*).

1.2.2. Система Cd - Se

Бінарна система Cd – Se при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 характеризується утворенням сполуки CdSe, для якої характерний поліморфізм (таблиця 1.17) у визначених температурних діапазонах .

Поліморфні модифікації CdSe:

- гексагональна α -CdSe – стабільна до температур 473 К;
- кубічна β -CdSe – стабільна в температурному інтервалі 473К).

Таблиця 1.17

Кристалографічні характеристики сполуки CdSe

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			<i>a</i>	<i>b; β</i>	<i>c</i>	
α -CdSe	<i>P6₃mc</i>	<i>hP4,186</i>	0,4232	0,4232	0,6909	[36]
β -CdSe	<i>F$\bar{4}3m$</i>	<i>cF8,216</i>	0,6207	0,6207	0,6207	[37]
β -CdSe	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	<i>cF8,225</i>	0,5392	0,5392	0,5392	[38]

У поліморфній модифікації α -CdSe (СП *hP4,186*; гексагональна сингонія) атоми кадмію розташовані в положеннях ПСТ 2*b* (таблиця 1.18).

Таблиця 1.18

Координати атомів структури α -CdSe (СП $hP4,186$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cd	$2b$	0,3333	0,6667	0	1,0
Se	$2b$	0,3333	0,6667	-0,3753	1,0

У гексагональній фазі α -CdSe атоми Кадмію перебувають у тетраедричному координаційному оточенні чотирьох атомів селену [Cd 4Se] (рисунок 1.14).

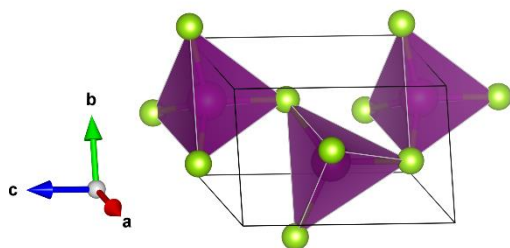


Рис. 1.14. Розташування атомів у структурі α -CdSe (СП $hP4,186$).

У поліморфній модифікації β -CdSe (СП $cF8,216$; кубічна сингонія) атоми Кадмію розташовані в положеннях ПСТ $4a$ (таблиця 1.19).

Таблиця 1.19

Координати атомів у структурі β -CdSe (СП $cF8,216$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cd	$4a$	0	0	0	1,0
Se	$4c$	0,2500	0,2500	0,2500	1,0

Кожен атом Кадмію в β -CdSe кубічної фази оточений чотирма атомами Селену, формуючи тетраедричне оточення [Cd 4Se] (рисунок 1.15).

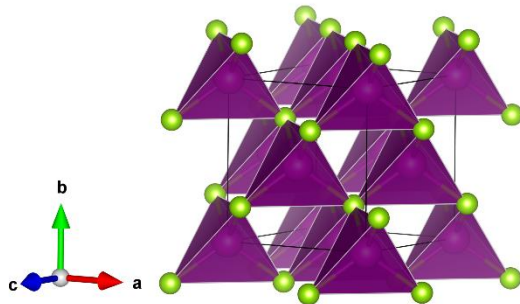


Рис. 1.15. Розташування атомів у структурі β -CdSe (СП $cF8,216$).

1.2 КВАЗИБІНАРНІ СИСТЕМИ

1.2.1 Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{Ga}_2\text{X}_3$ (X - S, Se)

Бінарні системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se}_2 - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ характеризуються утворенням CuGaS_2 та CuGaSe_2 при співвідношенні компонентів 1 : 1 (таблиця 1.20).

Таблиця 1.20

Кристалографічні характеристики сполук CuGaS_2 та CuGaSe_2

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
CuGaS_2	$I\bar{4}2d$	$tI16,122$	0,5338	0,5338	1,0583	[39]
CuGaS_2	$I\bar{4}2d$	$tI16,122$	0,5263	0,5263	1,0379	[40]
CuGaSe_2	$I\bar{4}2d$	$tI16,122$	0,5619	0,5619	1,1026	[41]
CuGaSe_2	$I\bar{4}2d$	$tI16,122$	0,5610	0,5610	1,1020	[42]

У структурі CuGaS_2 (СП $tI16,122$; *тетрагональна сингонія*) атоми Купруму розташовані в положеннях ПСТ 4a (таблиця 1.21). Ці атоми, координуючи атоми Сульфуру, утворюють тетраедри $[\text{Cu}^{(4a)} 4\text{S}^{(8d)}]$ з кутами S - Cu - S, які становлять $109,65^\circ$ та $109,38^\circ$. Атоми Галію розташовані в позиціях ПСТ 4b і також формують аналогічні тетраедри $[\text{Ga}^{(4b)} 4\text{S}^{(8d)}]$ (рисунок 1.16), з кутами S - Ga - S, що становлять $109,10^\circ$ та $110,22^\circ$. Міжатомні відстані Cu - S та Ga - S становлять відповідно 2,2965 Å та 2,3128 Å, що формує впорядковану тетрагональну структуру халькопіриту.

Таблиця 1.21

Координати атомів структури CuGaS_2 (СП $tI16,122$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	4a	0	0	0	1,0
Ga	4b	0	0	0,5000	1,0
S	8d	0,2474	0,2500	0,1250	1,0

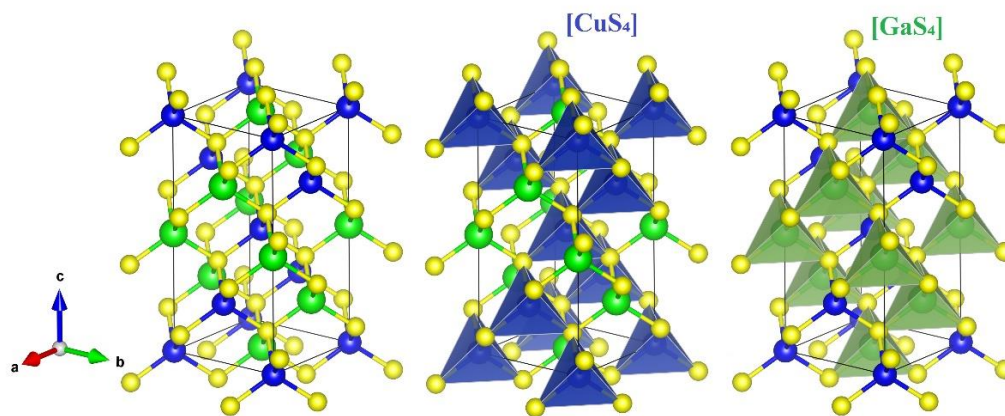


Рис. 1.16. Розташування атомів та координаційних багатогранників у структурі CuGaS_2 (СП $tI16,122$).

У структурі CuGaSe_2 (СП $tI16,122$; *тетрагональна сингонія*) атоми Купруму розташовані в положеннях ПСТ $4a$ (таблиця 1.22). Координуючи атоми Селену, вони утворюють тетраедри $[\text{Cu}^{(4a)} 4\text{Se}^{(8d)}]$ з кутами $\text{Se} - \text{Cu} - \text{Se}$ $108,93^\circ$ та $110,56^\circ$. Атоми Галію розташовані в положеннях ПСТ $4b$ і формують аналогічні тетраедри $[\text{Ga}^{(4b)} 4\text{Se}^{(8d)}]$ (рисунок 1.17) з кутами $\text{Se} - \text{Ga} - \text{Se}$ $108,99^\circ$ та $110,43^\circ$. Міжатомні відстані $\text{Cu} - \text{Se}$ та $\text{Ga} - \text{Se}$ становлять відповідно $2,4200 \text{ \AA}$ і $2,4159 \text{ \AA}$ відповідно. Така будова створює впорядковану тетрагональну структуру халькопіриту з подовженими параметрами елементарної комірки порівняно з сульфідним аналогом, що зумовлено більшим іонним радіусом Селену.

Таблиця 1.22

Координати атомів структури CuGaSe_2 (СП $tI16,122$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	$4a$	0	0	0	1,0
Ga	$4b$	0	0	0,5000	1,0
Se	$8d$	0,2506	0,2500	0,1250	1,0

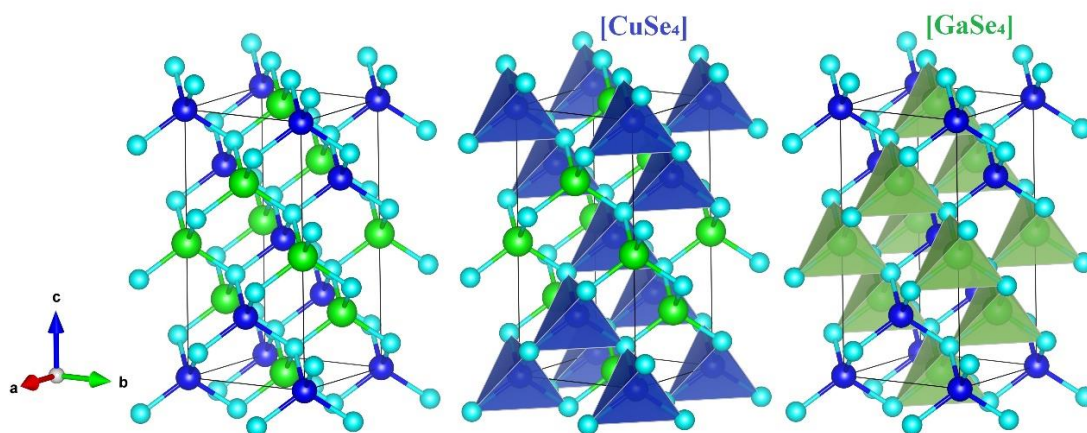


Рис. 1.17. Розташування атомів та координаційних багатогранників у структурі CuGaSe_2 (СП $tI16,122$).

1.2.2 Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{In}_2\text{X}_3$ (X - S, Se)

У системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ при стехіометричному співвідношенні компонентів 1 : 1 утворюються сполуки CuInS_2 та CuInSe_2 відповідно, які проявляють здатність до поліморфізму (таблиця 1.23).

Поліморфні перетворення відбувається за схемами:

- Для CuInS_2 : “гексагональна сингонія (ПГ $P6_3mc$)” $\Leftrightarrow$ “тетрагональна сингонія (ПГ $I\bar{4}2d$)”.
- Для CuInSe_2 : “тетрагональна сингонія (ПГ $I\bar{4}2d$)” $\Leftrightarrow$ “орторомбічна сингонія (ПГ $Cmcm$)”.

Таблиця 1.23

Кристалографічні характеристики сполук CuInS_2 та CuInSe_2

Сполука	ПГ	СП	Періоди комірки, нм			Лі-ра
			a	$b; \beta$	c	
CuInS_2	$P6_3mc$	$hP4,186$	0,3907	0,3907	0,6429	[43]
CuInS_2	$I\bar{4}2d$	$tI16,122$	0,5524	0,5524	1,1105	[44]
CuInSe_2	$I\bar{4}2d$	$tI16,122$	0,5750	0,5750	1,1615	[45]
CuInSe_2	$Cmcm$	$oS8,63$	0,4867	0,5023	0,4980	[46]

У поліморфній модифікації CuInS_2 (СП $hP4,186$; *гексагональна сингонія*) атоми Купруму розташовані в положеннях ПСТ $2b$ (таблиця 1.24). Координуючи атоми Сульфуру, вони утворюють тетраедри $[\text{Cu } 4\text{S}]$ з кутами $\text{S} - \text{Cu} - \text{S}$ $109,33^\circ$ та $109,61^\circ$. Атоми Індію (рисунок 1.18), координуючи атоми Сульфуру, формують тетраедри $[\text{In } 4\text{S}]$. Міжатомні відстані $\text{Cu} - \text{S}$ та $\text{In} - \text{S}$ становлять відповідно $2,3943 \text{ \AA}$ і $2,4109 \text{ \AA}$, що забезпечує впорядковану гексагональну структуру халькопіриту.

Таблиця 1.24

Координати атомів у структурі CuInS_2 (СП $hP4,186$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	$2b$	0,3333	0,6667	0	0,5
Ga	$2b$	0,3333	0,6667	0	0,5
S	$2b$	0,3333	0,6667	0,3750	1,0

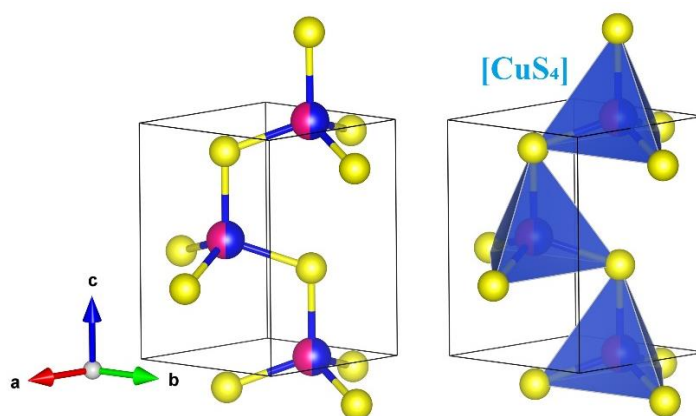


Рис. 1.18. Розташування атомів та координаційних багатогранників у структурі CuInS_2 (СП $hP4,186$).

У поліморфній модифікації CuInS_2 (СП $tI16,122$; *тетрагональна сингонія*) атоми Купруму (таблиця 1.25) розташовані в положеннях ПСТ $4a$. Координуючи атоми Сульфуру, вони утворюють тетраедри $[\text{Cu } 4\text{S}]$ з кутами $\text{S} - \text{Cu} - \text{S}$, що дорівнюють $105,27^\circ$ та $111,61^\circ$, де невеликі відхилення від ідеальної тетраедричної геометрії відображають структурну специфіку тетрагональної модифікації (рисунок 1.19). Атоми Індію займають положення ПСТ $4b$ і формують аналогічні тетраедри $[\text{In } 4\text{S}]$ з кутами $\text{S} - \text{In} - \text{S}$ $107,72^\circ$ та

113,03°, що забезпечує стабільне впорядкування кристалічної решітки. Міжатомні відстані Cu – S та In – S становлять відповідно 2,2873 Å і 2,5160 Å, що сприяє утворенню впорядкованої тетрагональної структури халькопіриту з характерним подовженням параметрів елементарної комірки у порівнянні з гексагональною модифікацією.

Таблиця 1.25

Координати атомів структури CuInS₂ (СП *t*16,122)

Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП
Cu	4 <i>a</i>	0	0	0	1,0
In	4 <i>b</i>	0	0	0,5000	1,0
S	8 <i>d</i>	0,2140	0,2500	0,1250	1,0

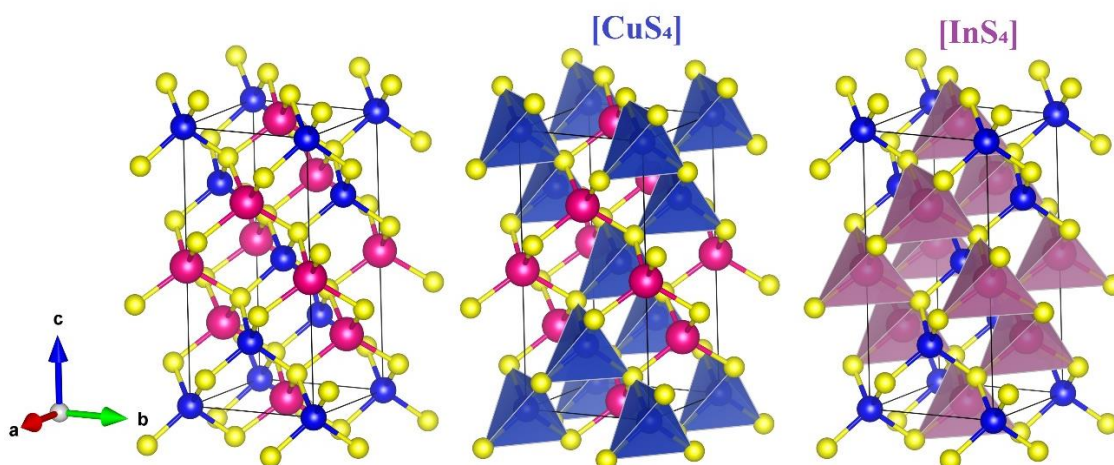


Рис. 1.19. Розташування атомів та координаційних багатогранників у структурі CuInS₂ (СП *t*16,122).

У поліморфній модифікації CuInSe₂ (СП *t*16,122; *тетрагональна сингонія*) атоми Купруму локалізовані в положеннях ПСТ 4*a* (таблиця 1.26). Координуючи атоми Селену, вони формують тетраедри [Cu^(4*a*) 4Se^(8*d*)] з кутами Se – Cu – Se, що становлять 107,41° та 110,51° і близькі до ідеальної тетрадричної геометрії. Атоми Індію займають положення ПСТ 4*b* і також утворюють тетраедри [In^(4*b*) 4Se^(8*d*)] з кутами Se – In – Se 108,99° та 110,44°, забезпечуючи впорядкованість кристалічної решітки. Міжатомні відстані Cu – Se та In – Se дорівнюють відповідно 2,4527 Å і 2,5453 Å, що приводить до

формування впорядкованої тетрагональної структури типу халькопіриту, характерної для селенідних аналогів.

Таблиця 1.26

Координати атомів у структурі CuInSe_2 (СП $t16,122$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	$4a$	0	0	0	1,0
In	$4b$	0	0	0,5000	1,0
Se	$8d$	0,2360	0,2500	0,1250	1,0

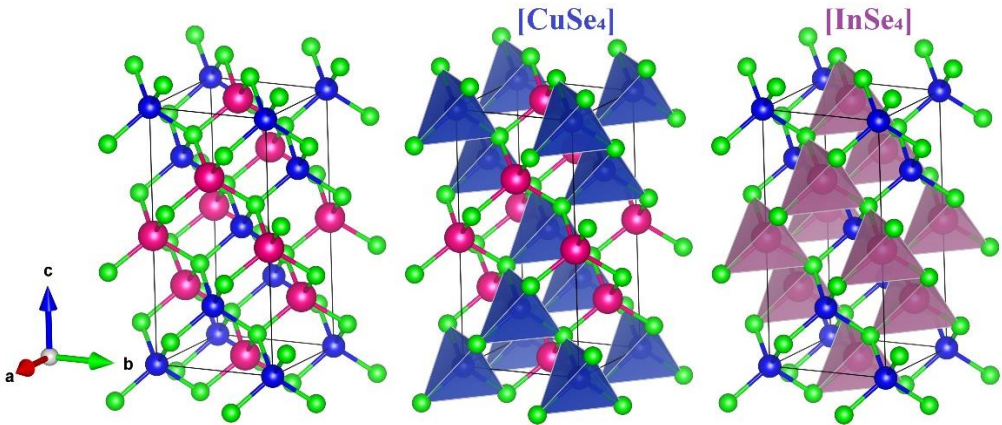


Рис. 1.20. Розташування атомів та координаційних багатогранників у структурі CuInSe_2 (СП $t16,122$).

У поліморфній модифікації CuInSe_2 (СП $o8,63$; *орторомбічна сингонія*) атоми Купруму займають положення ПСТ $4c$ (таблиця 1.27). Координуючи атоми Селену, вони формують тетраедри $[\text{Cu} 4\text{Se}]$ (рисунок 1.21) з кутами $\text{Se} - \text{Cu} - \text{Se}$ в інтервалі $85,0^\circ - 105,8^\circ$, що свідчить про істотне відхилення від ідеальної тетраедричної геометрії.

Таблиця 1.27

Координати атомів у структурі CuInSe_2 (СП $o8,63$)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Cu	$4c$	0	0,7010	0,2500	0,5
In	$4c$	0	0,7010	0,2500	0,5

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП
Se	4c	0	0,1590	0,2500	1,0

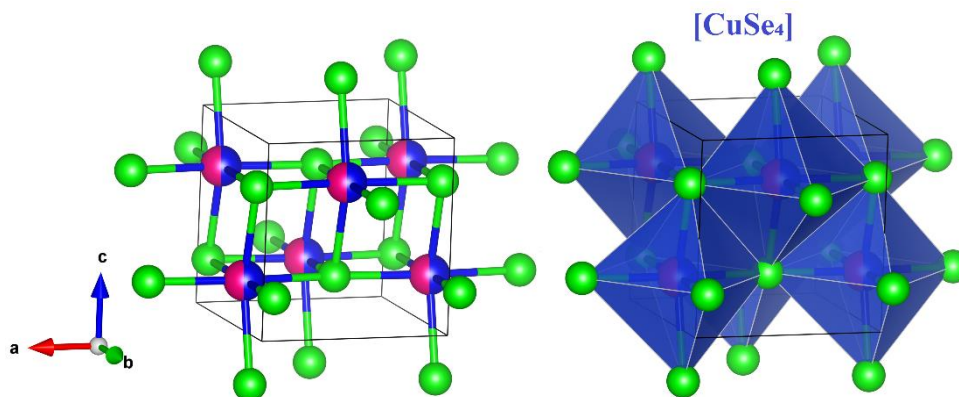


Рис. 1.21. Розташування атомів та координаційних багатогранників у структурі CuInSe_2 (СП oS8,63).

Атоми Індію також локалізовані в положеннях ПСТ 4с і утворюють аналогічні тетраедри $[\text{In} 4\text{Se}]$. Міжатомні відстані $\text{Cu} - \text{Se}$ та $\text{In} - \text{Se}$ змінюються в межах $2,300 - 2,5870 \text{ \AA}$ та $2,4430 - 2,7200 \text{ \AA}$ відповідно, що вказує на значну дисторсію тетраедрів порівняно з тетрагональною модифікацією. Загалом орторомбічна структура характеризується нижчою симетрією та підвищеним ступенем деформації координаційних багатогранників, зумовленим різницею іонних радіусів Купруму та Індію.

1.3 ВИСНОВКИ З ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ

1. Бінарні сульфіді і селеніди Cu_2X , Ga_2X_3 , In_2X_3 (X - S; Se) та CdSe є термодинамічно стабільними сполуками. Для Cu_2S характерними є три поліморфні модифікації (моноклінна, гексагональна, кубічна); для Cu_2Se характерною є кубічна модифікація; для Ga_2S_3 характерними є моноклінна та гексагональна модифікація; для Ga_2Se_3 характерна моноклінна модифікація; для In_2S_3 характерно 3 поліморфні модифікації (тригональна, тетрагональна, кубічна); для In_2Se_3 характерно модифікації (гексагональна, тригональна); для CdSe характерна гексагональна та кубічна модифікація.
2. У системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ утворюється лише по одній сполуці CuGaS_2 та CuGaSe_2 , відповідно, які кристалізуються тетрагональних сингоніях.
3. Для систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ характерними є утворення двох сполук: CuInS_2 (кристалізується у гексагональній і тетрагональній сингоніях) та CuInSe_2 (кристалізується у тетрагональній та орторомбічній сингоніях).
4. Метою дослідження є вивчення кристалічної структури твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$. Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються такі завдання:
 - 4.1. Синтез сплавів, що є окремими складами неперервних твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$.
 - 4.2. Проведення рентгенофазових та рентгеноструктурних досліджень синтезованих сплавів.

Розділ 2

Методика експерименту

2.1 Характеристика вихідних речовин, розрахунок шихти та методика синтезу.

Для синтезу сплавів досліджуваної системи використовували прості речовини високого ступеня чистоти: Cu – 99,99 мас. %, Ga – 99,99 мас. %, In – 99,99 мас. %, Se – 99,99 мас. % та S – 99,99 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:** $Cu_2GaInSe_4$

$$m(Cu) = \frac{2 \cdot 63,546}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 69,723 + 1 \cdot 114,82 + 4 \cdot 78,96} \cdot 1,0 = 0,2025 \text{ г}$$

$$m(Ga) = \frac{1 \cdot 69,723}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 69,723 + 1 \cdot 114,82 + 4 \cdot 78,96} \cdot 1,0 = 0,1111 \text{ г}$$

$$m(In) = \frac{1 \cdot 114,82}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 69,723 + 1 \cdot 114,82 + 4 \cdot 78,96} \cdot 1,0 = 0,1830 \text{ г}$$

$$m(Se) = \frac{4 \cdot 78,96}{2 \cdot 63,546 + 1 \cdot 69,723 + 1 \cdot 114,82 + 4 \cdot 78,96} \cdot 1,0 = 0,5034 \text{ г}$$

Розраховані кількості вихідних компонентів зважували на аналітичних терезах ВЛР-200 з точністю $\pm 0,00005$ г. Загальна маса шихти для синтезу становила 1 г. Завантаження шихти в кварцовий контейнер здійснювали з використанням кальки з метою запобігання прилипанню частинок речовини до внутрішньої поверхні контейнера, зокрема у його верхній частині. Контейнер із шихтою вакуумували до тиску 10^{-2} Па та герметизували за допомогою газокисневого пальника.

На підставі р–Т діаграм вихідних речовин було обрано однотемпературний метод синтезу. Синтез проводили в електричній муфельній печі з програмним керуванням технологічними процесами МП-30 за таким температурно-часовим режимом:

1. Нагрів до 600 °C зі швидкістю 36 °C/год.
2. Витримка за температури 600 °C протягом 10 годин.
3. Нагрів до 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год.
4. Витримка за температури 1100 °C протягом 4 годин.
5. Охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год.
6. Гомогенізуючий відпал за температури 500 °C протягом одного місяця.
7. Остаточне гартування синтезованих зразків у воду кімнатної температури без розвакуування контейнерів для збереження однорідності та структурної стабільності матеріалу.

2.2 Рентгенофазовий аналіз

Відкриття у 1912 році М. фон Лауе та його співробітниками дифракції рентгенівських променів стало підґрунтям для створення одного з найточніших прямих методів фазової ідентифікації - рентгенофазового аналізу.

Прийнято розрізняти рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз. Метою рентгенофазового аналізу є ідентифікація кристалічної речовини, тоді як рентгеноструктурний аналіз спрямований на одержання інформації, необхідної для побудови просторової моделі кристалічної структури. Зокрема, він дозволяє визначити сингонію та параметри елементарної комірки, тип ґратки Браве, точкову і просторову групи симетрії, число формульних одиниць в елементарній комірці, а також координати атомів.

Основним завданням рентгенофазового аналізу є ідентифікація індивідуальних фаз у багатофазних системах на основі аналізу їх дифракційної картини. Проходження рентгенівського випромінювання крізь речовину супроводжується його взаємодією з атомами та електронною підсистемою кристалу. При цьому реалізуються три основні механізми взаємодії рентгенівських променів з речовиною: розсіювання рентгенівського випромінювання (пружне - без зміни довжини хвилі, та непружне - зі зміною довжини хвилі), фотоелектричний ефект, а також утворення електронно-

позитронних пар.

Речовина, що зазнає дії рентгенівського випромінювання, генерує вторинне випромінювання, довжина хвилі якого або збігається з довжиною хвилі падаючого випромінювання, або незначно відрізняється від неї. У випадку пружного (когерентного) розсіювання змінне електромагнітне поле рентгенівського пучка зумовлює вимушені коливання електронів в атомах опромінюваної речовини, внаслідок чого вони стають джерелами когерентного вторинного випромінювання, що лежить в основі явища рентгенівської дифракції.

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

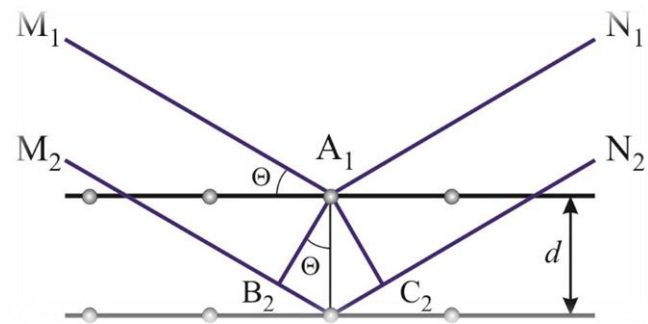


Рис. 2.1. Схема відбиття рентгенівських променів від атомних площин

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

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

А також повинні виконуватися 3 умови Лауе:

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

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

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

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. На використанні рівняння Вульфа – Брега базуються всі ті розрахунки рентгеноструктурних досліджень, що пов'язані з міжплощинними віддальми в кристалі [47].

2.3 Рентгеноструктурний аналіз

Для дослідження кристалічної структури синтезованих халькогенідів застосовували рентгенівський метод порошку. Масиви експериментальних дифракційних даних отримували з використанням дифрактометра BRUKER D8, оснащеного джерелом $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$). Зйомку дифрактограм здійснювали в кутовому діапазоні $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ із кроком сканування $0,02^\circ$ та часом експозиції 20 с у кожній точці.

Розрахунок параметрів елементарних комірок досліджуваних зразків, а також уточнення їх кристалічної структури проводили методом повнопрофільного аналізу Рітвельда з використанням програмного пакета WinCSD [48]. Якість структурного уточнення оцінювали за величинами профільних та інтегральних R-факторів.

Візуалізацію отриманих кристалічних структур здійснювали за допомогою програмного забезпечення VESTA [49], що дозволяло наочно представити просторове розташування атомів, типи координаційних багатогранників та характер їх спотворення.

Розділ 3

Результати експерименту

Для вивчення структурних змін, що відбуваються в кристалічній решітці тетраарних халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{GaInS}_4$ унаслідок ізоморфної заміни атомів Селену на атоми Сульфуру, було синтезовано серію халькогенідів, які відповідають окремим складам твердого розчину $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$. Формування твердого розчину між крайніми складами $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{GaInS}_4$ відбувається в межах однієї з можливих квазібінарних систем концентраційного тетраедра $\text{CuInSe}_2 - \text{CuGaS}_2 - \text{CuInS}_2 - \text{CuGaSe}_2$ (рисунок 3.1).

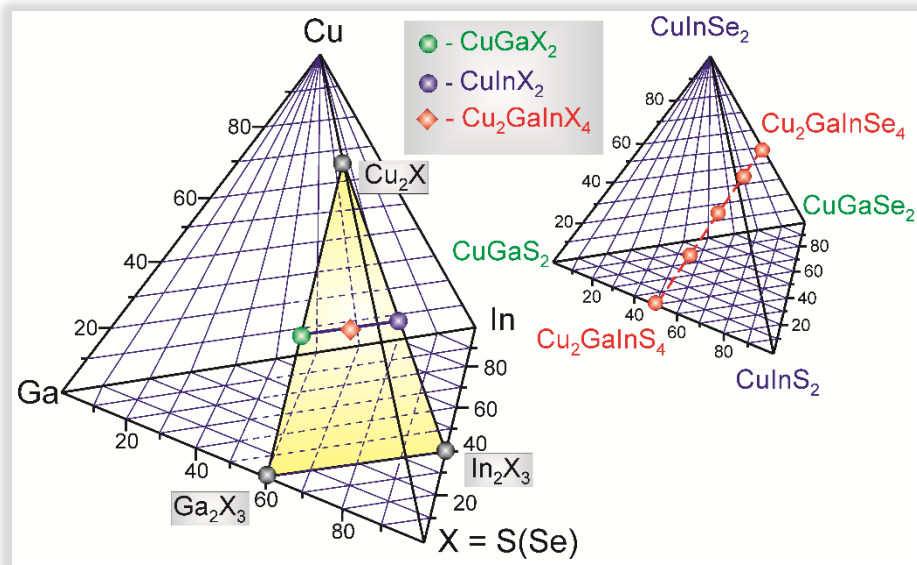


Рис. 3.1. Концентраційний тетраедр системи
 $\text{CuInSe}_2 - \text{CuGaS}_2 - \text{CuInS}_2 - \text{CuGaSe}_2$

Для дослідження структурних змін, що відбуваються в кристалічній решітці тетраарних халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ та $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ унаслідок ізоморфної заміни атомів Галію на атоми Індію, досліджувались халькогеніди, які відповідають окремим складам твердого розчину $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$. Формування твердого розчину між крайніми складами $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ і $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ відбувається в межах однієї з квазібінарних систем концентраційного тетраедра $\text{CuInSe}_2 - \text{CuGaSe}_2 - \text{CdSe}$ (рисунок 3.2), що

зумовлює можливість безперервної ізоморфної заміни та збереження спільного структурного типу в широкому інтервалі концентрацій.

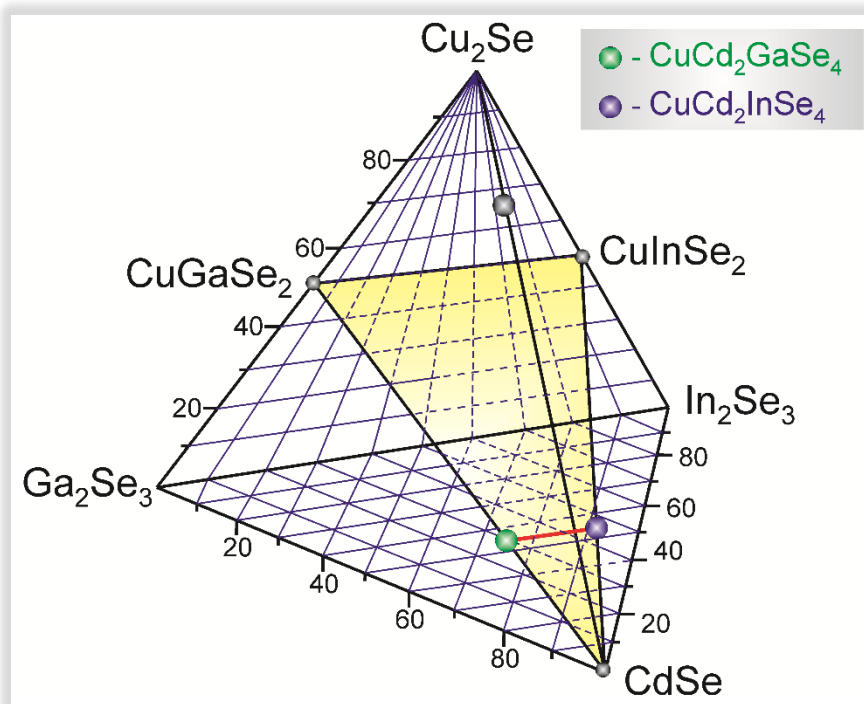


Рис. 3.2. Концентраційний тетраедр системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CdSe}$.

3.1. Кристалічна структура твердого розчину $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$

З метою детального дослідження структурних змін у кристалічній решітці тетрарних халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$, що виникають унаслідок ізоморфної заміни атомів Селену на атоми Сульфуру, було синтезовано серію сульфоселенідів зі стехіометричним складом $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$, $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$ та $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$. Їх кристалічну структуру уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, який дозволяє визначити параметри елементарної комірки, координати атомів та характер дисторсії координаційних багатогранників. Порошкові рентгенограми халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) наведено на рисунках 3.3, 3.4, 3.5 та 3.6 відповідно, що дає можливість наочно оцінити зміни дифракційних піків та тенденції у структурі при поетапній заміні Селену на Сульфур.

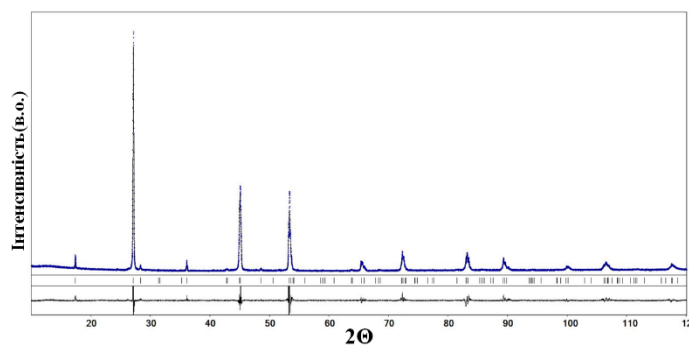


Рис. 3.3. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$

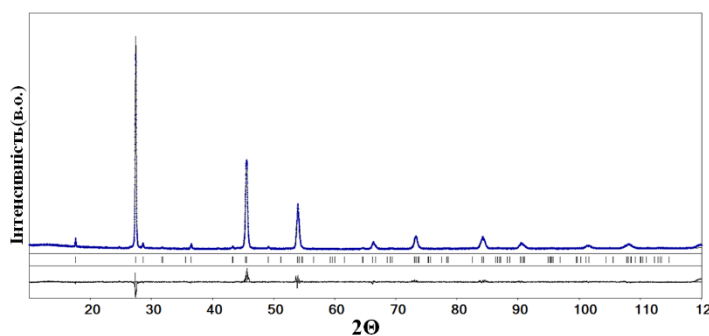


Рис. 3.4. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$

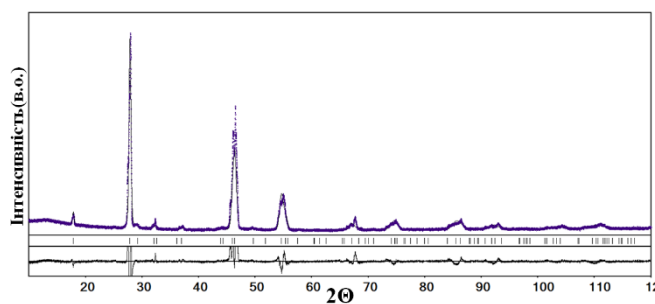


Рис. 3.5. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$

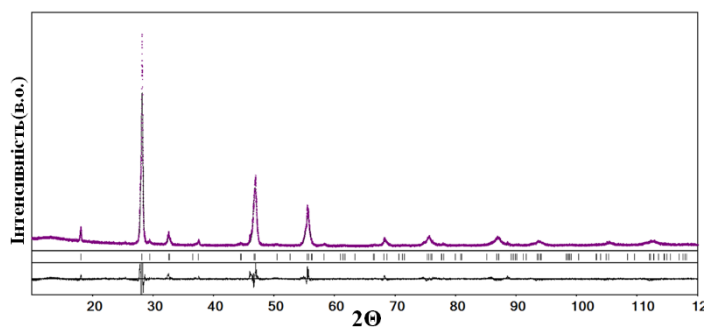


Рис. 3.6. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$

Експериментальні порошкові рентгенограми $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$, $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$ і $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$ проіндексовано в межах тетрагональної кристалографічної симетрії (просторова група $I\bar{4}2d$, символ Пірсона $tI16,122$). Умови проведення експерименту та результати обробки експериментальних даних узагальнено в таблицях 3.1–3.4.

Таблиця 3.1

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

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,6983(3)
c	11,331(1)
Об'єм комірки (Å ³)	367,92(7)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,663(1)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	615,80
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	3
Кількість вільних параметрів	2
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08 0,562
R_I ; R_P	0,0464 0,1766
Фактор шкали	0,14625(1)
Фактор добротності	2,670

Таблиця 3.2

Результати розрахунку кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,6414(1)
c	11,2147(4)

Параметр	Величина параметра
Об'єм комірки ($\text{\AA}^3$)	356,91(3)
Густина (обрахована) (г/см^3)	5,2753(4)
Адсорбційний коефіцієнт ($1/\text{см}$)	587,54
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	3
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08; 0,562
R_I ; R_P	0,0598; 0,1445
Фактор шкали	0,12304(0)
Фактор добротності	2,180

Таблиця 3.3

Результати розрахунку кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$

Параметр	Величина параметра
a , ($\text{\AA}$)	5,5761(3)
c	10,976(1)
Об'єм комірки ($\text{\AA}^3$)	341,29(7)
Густина (обрахована) (г/см^3)	5,193(1)
Адсорбційний коефіцієнт ($1/\text{см}$)	579,02
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	3
Кількість вільних параметрів	2

Параметр	Величина параметра
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08; 0,562
R_I ; R_P	0,1331; 0,3303
Фактор шкали	0,07868(0)
Фактор добротності	4,100

Таблиця 3.4

Результати розрахунку кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,497(2)
c	10,928(8)
Об'єм комірки (Å ³)	330,2(5)
Густина (обрахована) (г/см ³)	4,837(7)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	551,46
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	3
Кількість вільних параметрів	2
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08; 0,562
R_I ; R_P	0,0459; 0,2315
Фактор шкали	0,08316(0)
Фактор добротності	2,640

Координати атомів та ізотропні параметри їх теплових коливань у кристалічних структурах $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0; 1; 2; 3$) наведено в таблицях 3.5–3.8.

Таблиця 3.5

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	1,0	0	0	0	0,90
Ga	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,45
In	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,45
Se	$8d$	1,0	0,2371	0,2500	0,1250	0,74

Таблиця 3.6

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	1,0	0	0	0	1,00
Ga	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,62
In	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,62
Se	$8d$	0,75	0,2320	0,2500	0,1250	0,50
S	$8d$	0,25	0,2320	0,2500	0,1250	0,50

Таблиця 3.7

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	1,0	0	0	0	0,30
Ga	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,51
In	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,51
Se	$8d$	0,50	0,2373	0,2500	0,1250	0,37
S	$8d$	0,50	0,2373	0,2500	0,1250	0,37

Таблиця 3.8

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4\text{S}_x$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	1,0	0	0	0	0,60
Ga	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,40
In	$4b$	0,50	0	0	0,5000	0,40
Se	$8d$	0,25	0,2460	0,2500	0,1250	1,00
S	$8d$	0,75	0,2460	0,2500	0,1250	1,00

У структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ атоми Галію та Індію формують статистичну суміш [Ga / In] у співвідношенні 1 : 1, яка зосереджена в ПСТ $4b$ та займає октаедричні позиції. Аніонна градка представлена статистичною сумішшю $[\text{Se}_{4-x}\text{S}_x]$, склад якої визначається стехіометричним співвідношенням $(4 - x) : (x)$ у формулі точкового складу. Ця суміш займає позиції щільної упаковки і зосереджена в ПСТ $8d$, та координує по чотири атоми катіонів. На рисунку 3.7 представлено графік зміни параметрів елементарної комірки халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

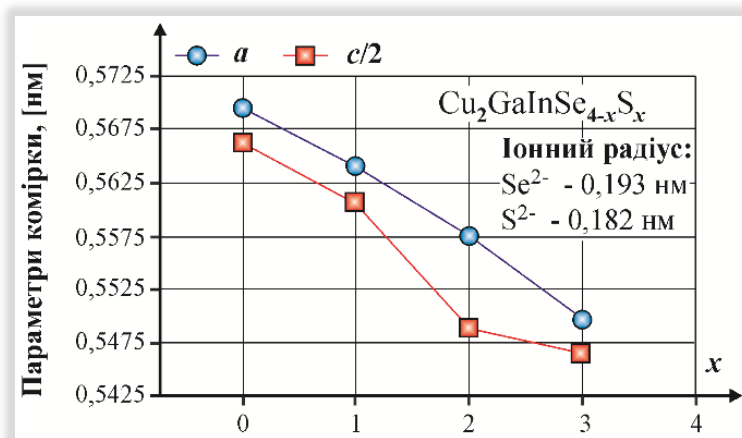


Рис. 3.7. Параметри елементарної комірки халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

При переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ до $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4\text{S}_3$ спостерігається закономірне зменшення параметрів елементарної ґратки a та

$c/2$. Зокрема, параметр a скорочується з 0,5698 до 0,5497 нм, тоді як параметр $c/2$ - з 0,5666 до 0,5464 нм. Таке зменшення параметрів ґратки зумовлене заміщенням атомів Селену атомами Сульфуру, які характеризуються меншим атомним радіусом.

На рисунку 3.8 представлено укладку тетраедрів та графік зміни об'ємів у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

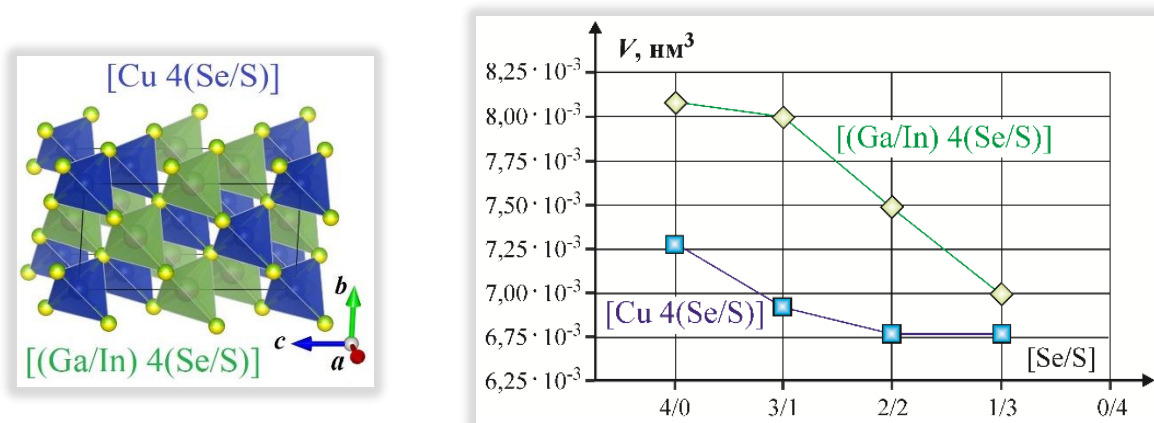


Рис. 3.8. Укладка тетраедрів та їх об'єми у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

При переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ до $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$, спостерігається закономірне зменшення об'ємів поліедрів у їх структурі. Заміщення атомів Селену на менші атоми Сірки призводить до стиснення тетраедричних комплексів $[\text{Cu } 4(\text{Se/S})]$ та $[(\text{Ga/In}) 4(\text{Se/S})]$ - їх об'єми зменшуються. Незважаючи на це стиснення, шарувата укладка тетраедрів зберігається, а зменшення міжатомних відстаней суттєво впливає на функціональні властивості матеріалу.

На рисунку 3.9 представлено кути між зв'язками $(\text{Se/S}) - \text{Cu} - (\text{Se/S})$ у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

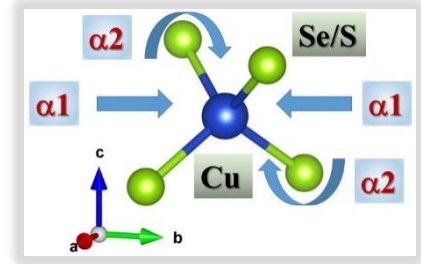
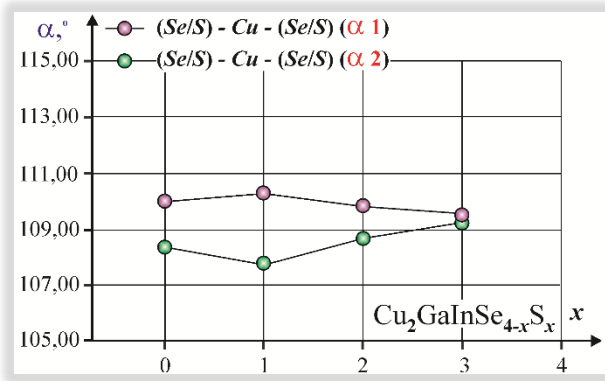


Рис. 3.9. Кути між зв'язками (Se/S) – Cu – (Se/S) у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Кути у тетраедричному оточенні атомів Купруму при переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ до $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$ демонструють систематичні зміни при заміщенні аніонів Se на аніони S. Це зменшення кутів відображає закономірну деформацію тетраедричних комплексів $[\text{Cu X}_4]$ ($\text{X} = \text{Se/S}$), що пов'язано з різницею в радіусах аніонів. Ця деформація безпосередньо впливає на електронну густину в катіонних позиціях та стабільність кристалічної структури, що проявляється у зміні параметрів елементарної комірки.

На рисунку 3.10 представлено кути між зв'язками (Se/S) – (Ga/In) – (Se/S) у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

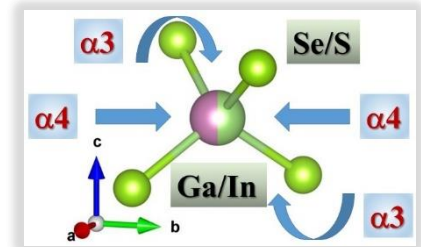
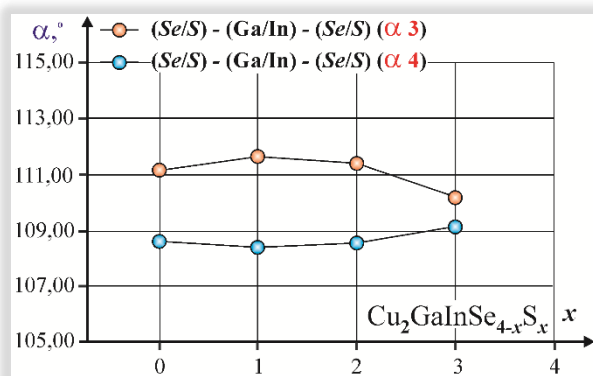


Рис. 3.10. Кути між зв'язками (Se/S) – (Ga/In) – (Se/S) у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

Кути в октаедричному оточенні катіонів Ga/In при переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ до $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$ показують характерну деформацію октаедрів $[(\text{Ga/In})\text{X}_6](\text{X}=\text{Se/S})$. Систематична зміна кутів свідчить про адаптацію структури до зменшення розмірів аніонів, що важливо для збереження структурної стабільності при аніонному заміщенні. Найбільш значні зміни спостерігаються при повному заміщенні селену на сірку, що свідчить про градієнтну деформацію координаційних поліедрів.

На рисунку 3.11 наведено значення кутів між зв'язками $\text{Cu} - (\text{Se/S}) - \text{Cu}$, $(\text{Ga/In}) - (\text{Se/S}) - (\text{Ga/In})$ та $\text{Cu} - (\text{Se/S}) - (\text{Ga/In})$ у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

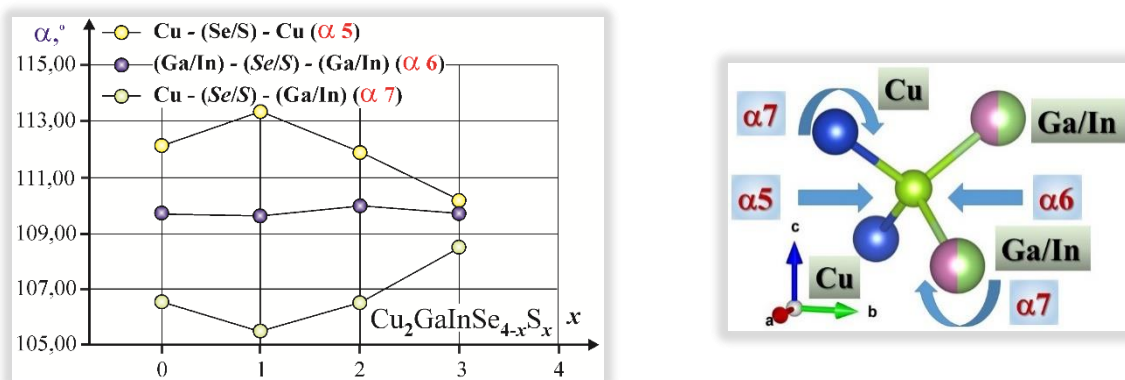


Рис. 3.11. Кути між зв'язками $\text{Cu} - (\text{Se/S}) - \text{Cu}$, $(\text{Ga/In}) - (\text{Se/S}) - (\text{Ga/In})$ та $\text{Cu} - (\text{Se/S}) - (\text{Ga/In})$ у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Кути між координаційними поліедрами при переході від кристалічної структури $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$ до $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$ розкривають тонкі ефекти міжполіедрних взаємодій. Зміни у величині кутів $\text{Cu} - \text{X} - \text{Cu}$, $(\text{Ga/In}) - \text{X} - (\text{Ga/In})$ та $\text{Cu} - \text{X} - (\text{Ga/In})$, ($\text{X}=\text{Se/S}$) характеризують деформацію загального структурного каркасу та очевидно впливатимуть на перенос заряду. Особливе значення становлять кути $\text{Cu} - \text{X} - (\text{Ga/In})$, ($\text{X} = \text{Se/S}$), які визначають ступінь викривлення шаруватої структури та безпосередньо можуть корелювати з оптичними властивостями сульфоселенідів.

3.2 Кристалічна структура твердого розчину $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$

З метою дослідження структурних змін, що відбуваються у тетрарних селенідах $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ та $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ за умов ізоморфного заміщення атомів Галію атомами Індію, було синтезовано селеніди зі стехіометричним складом $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{Se}_4$, $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_4$ та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{Se}_4$. Уточнення їх кристалічної структури виконано методом Рітвельда. Порошкові рентгенограми селенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) представлено на рисунках 3.12 - 3.16.

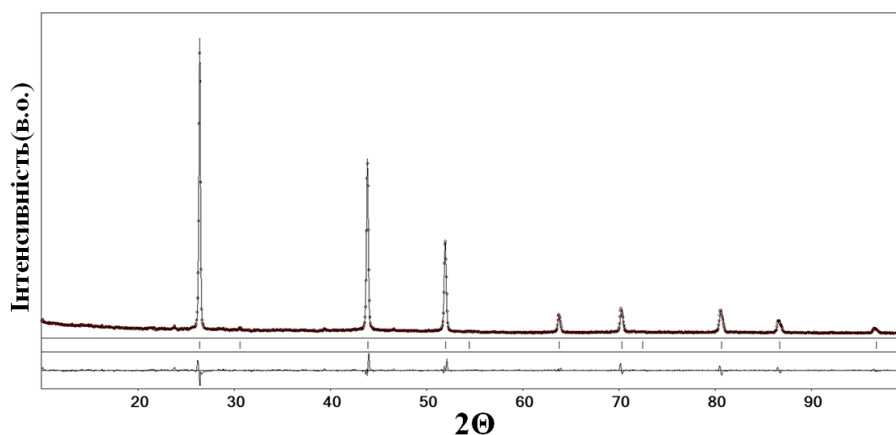


Рис. 3.12. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для селеніду $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$

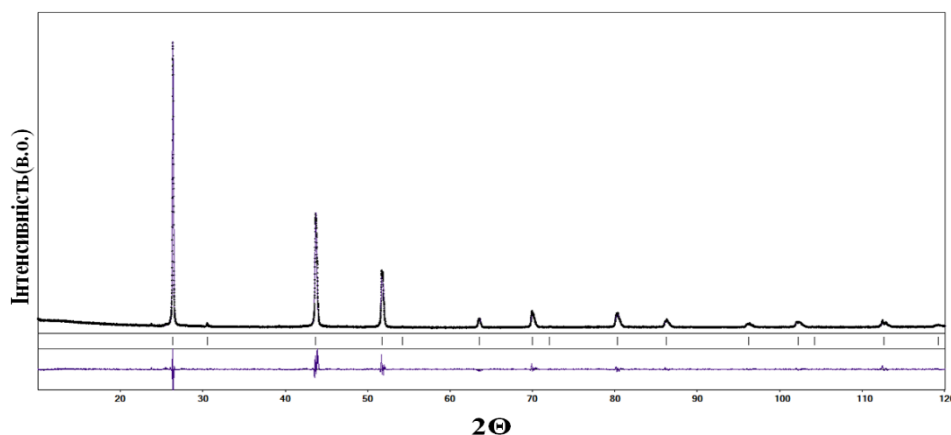


Рис. 3.13. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми для селеніду $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{Se}_4$

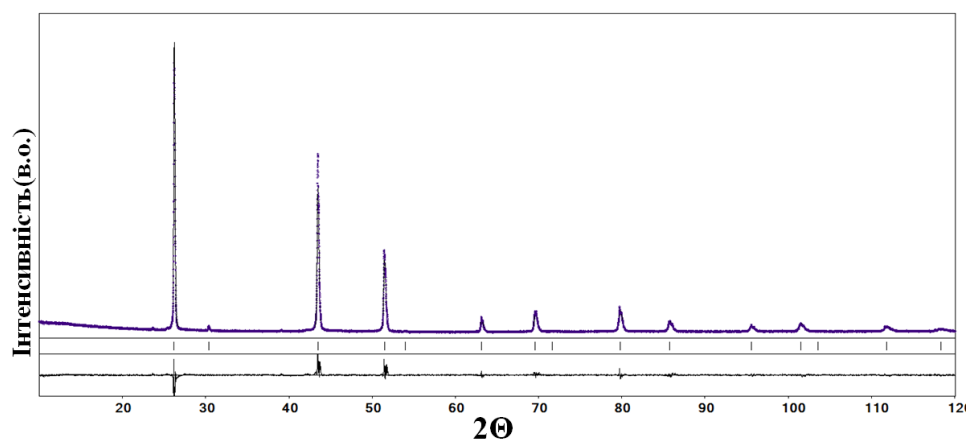


Рис. 3.14. Теоретичний (-), експериментальний ($\circ$) та різницевий профілі порошкограми для селеніду $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{Se}_4$

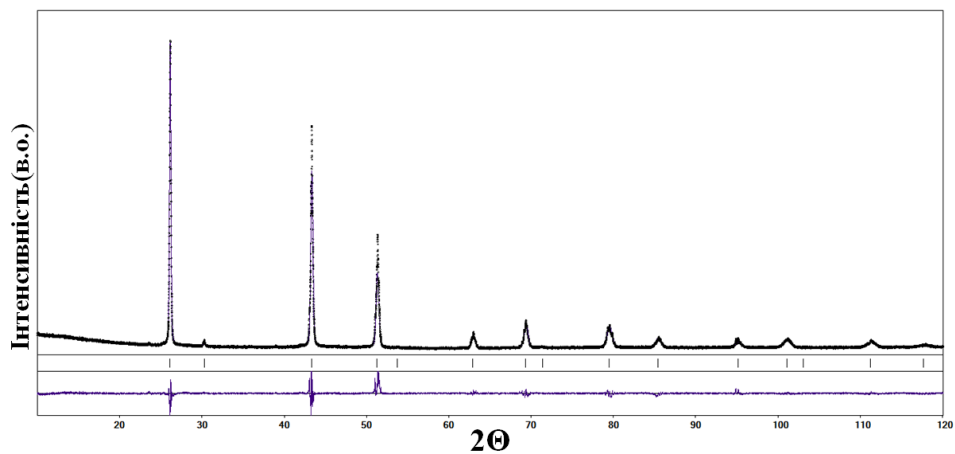


Рис. 3.15. Теоретичний (-), експериментальний ($\circ$) та різницевий профілі порошкограми для селеніду $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_4$

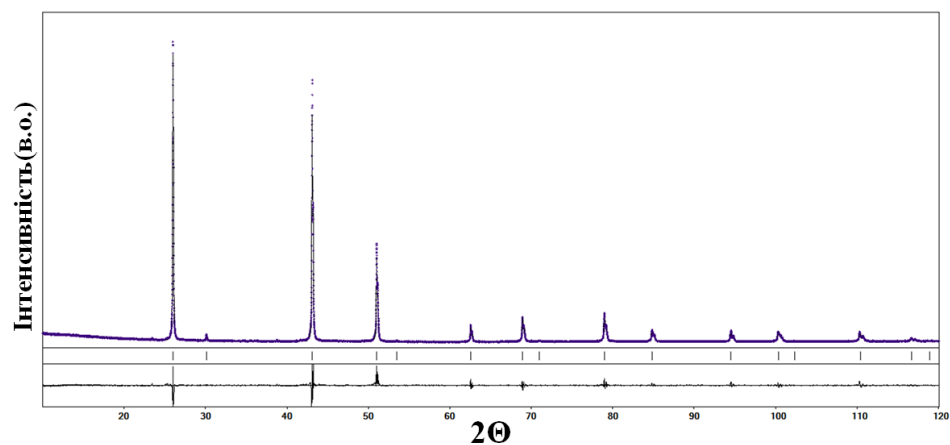


Рис. 3.16. Теоретичний (-), експериментальний ($\circ$) та різницевий профілі порошкограми для селеніду $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$

Експериментальні порошкові рентгенограми селенідів $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$, $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{Se}_4$, $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_4$, $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{Se}_4$ і $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ було успішно проіндексовано в межах кубічної сингонії. Кристалічні структури описуються просторовою групою $F\bar{4}3m$ та символом Пірсона $tI16,216$. Умови проведення експерименту, а також результати обробки рентгеноструктурних даних наведено в таблицях 3.9–3.13.

Таблиця 3.9

Результати розрахунку кристалічної структури селеніду $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,8300(2)
Об'єм комірки (Å ³)	198,15(2)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,6472(4)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	744,91
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK(α_{1-1}) 1,54056
Дифрактометр	BRUKER D8
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	0,0268 0,1121
Фактор шкали	0,08589(0)
Фактор добротності	2,530

Таблиця 3.10

Результати розрахунку кристалічної структури селеніду $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{Se}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,8544(5)
Об'єм комірки (Å ³)	200,65(5)

Параметр	Величина параметра
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,666(2)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	783,04
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	5
Кількість вільних параметрів	1
2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08; 0,562
R_I ; R_P	0,0309; 0,1278
Фактор шкали	0,02835(0)
Фактор добротності	2,420

Таблиця 3.11

Результати розрахунку кристалічної структури селеніду $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,88316(4)
Об'єм комірки (Å ³)	203,625(4)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,6435(1)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	814,38
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	5
Кількість вільних параметрів	2
2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08; 0,562
R_I ; R_P	0,0367; 0,1302

Параметр	Величина параметра
Фактор шкали	0,03045(0)
Фактор добротності	2,270

Таблиця 3.12

Результати розрахунку кристалічної структури селеніду $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{Se}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,9035(6)
Об'єм комірки (Å ³)	205,75(7)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,744(2)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	860,59
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	5
Кількість вільних параметрів	3
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08; 0,562
R_I ; R_P	0,0385; 0,1500
Фактор шкали	0,02987(0)
Фактор добротності	2,220

Таблиця 3.13

Результати розрахунку кристалічної структури селеніду $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$

Параметр	Величина параметра
a , (Å)	5,9325(3)
Об'єм комірки (Å ³)	208,79(3)
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,6655(8)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	882,64

Параметр	Величина параметра
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	CuK 1,54185
Дифрактометр	BRUKER D8
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	4
Кількість вільних параметрів	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	120,08 0,562
R_I ; R_P	0,0405 0,1257
Фактор шкали	0,03876(0)
Фактор добротності	2,850

Координати атомів та ізотропні параметри їх теплових коливань, отримані за результатами уточнення кристалічної структури твердих розчинів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$), систематизовано та наведено у таблицях 3.14–3.18.

Таблиця 3.14

Координати і теплові параметри атомів у структурі $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	4a	0,25	0	0	0	0,80
Cd	4a	0,50	0	0	0	0,91
Ga	4a	0,25	0	0	0	0,80
Se	4c	1,00	0,2500	0,2500	0,2500	0,98

Таблиця 3.15

Координати і теплові параметри атомів у структурі $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{Se}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	0,25	0	0	0	0,80
Cd	$4a$	0,50	0	0	0	1,0
Ga	$4a$	0,19	0	0	0	0,90
In	$4a$	0,06	0	0	0	0,80
Se	$4c$	1,00	0,2500	0,2500	0,2500	1,0

Таблиця 3.16

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,50}\text{In}_{0,50}\text{Se}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	0,25	0	0	0	1,40
Cd	$4a$	0,50	0	0	0	0,60
Ga	$4a$	0,125	0	0	0	0,70
In	$4a$	0,125	0	0	0	0,67
Se	$4c$	1,00	0,2500	0,2500	0,2500	1,0

Таблиця 3.17

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,75}\text{Se}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	0,25	0	0	0	1,1
Cd	$4a$	0,50	0	0	0	1,0
Ga	$4a$	0,06	0	0	0	1,0
In	$4a$	0,19	0	0	0	1,1
Se	$4c$	1,00	0,2500	0,2500	0,2500	1,0

Таблиця 3.18

Координати і теплові параметри атомів в структурі $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$
Cu	$4a$	0,25	0	0	0	0,30
Cd	$4a$	0,50	0	0	0	0,90
In	$4a$	0,25	0	0	0	0,80
Se	$4c$	1,00	0,2500	0,2500	0,2500	0,90

У структурі халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ атоми купруму та кадмію формують статистичну суміш у співвідношенні 1 : 2, яка зосереджена в ПСТ $4a$, та координує по чотири атоми селену. Атоми Галію та Індію формують статистичну суміш $[\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x]$. Її склад залежить від стехіометричного співвідношення $(1 - x) : (x)$ у структурі халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$. Статистична суміш $[\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x]$ зосереджена також в ПСТ $4a$, та координує по чотири атоми Селену.

На рисунку 3.17 представлено графік зміни параметрів елементарної комірки та об'єму для халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0-1$).

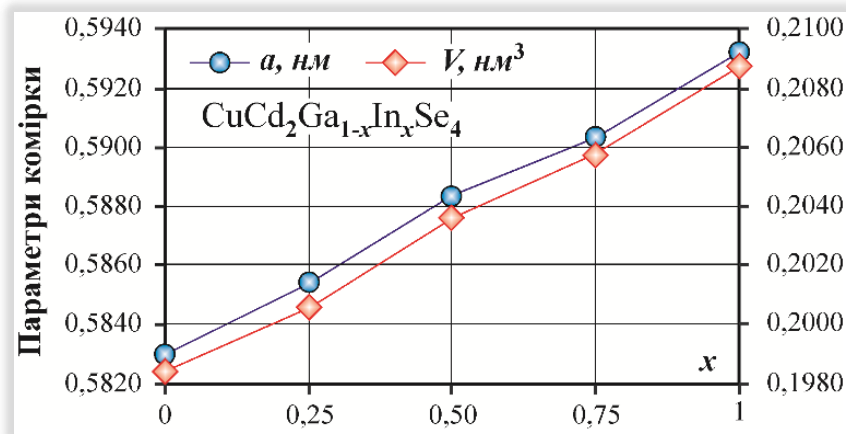


Рис. 3.17. Параметри елементарної комірки a та V халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$).

При переході від кристалічної структури $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ до $\text{CuCd}_2\text{InSe}_4$ спостерігається монотонне зростання параметра кристалічної ґратки a та

об'єму елементарної комірки V : параметр a збільшується від 0,5830 до 0,5933 нм, а об'єм V - від 0,1982 до 0,2088 нм³, що зумовлено більшим атомним радіусом Індію порівняно з атомним радіусом Галію.

На рисунку 3.18 подано схематичне зображення просторової укладки тетраедрів у кристалічній структурі, а також графічну залежність зміни об'ємів елементарної комірки в структурі халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0-1$), що наочно ілюструє вплив ступеня ізоморфного заміщення Ga на In на параметри ґратки.

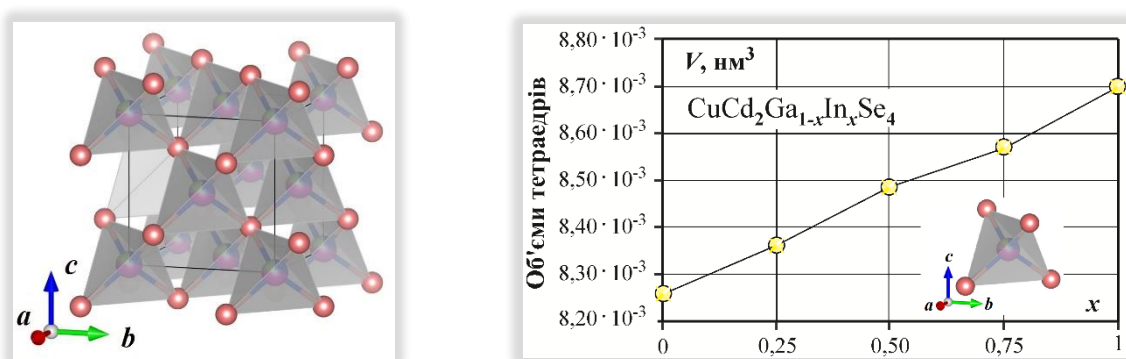


Рис. 3.18. Укладка тетраедрів та їх об'єми у структурі халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$).

При переході від кристалічної структури $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$ до $\text{CuCd}_4\text{InSe}_4$ у ряді твердих розчинів спостерігається закономірне збільшення об'ємів структурних елементів у кристалічній структурі, що є характерною особливістю систем, у яких реалізується ізоморфне заміщення атомів без зміни типу кристалічної ґратки. Зокрема, об'єм тетраедрів монотонно зростає від $8,26 \cdot 10^{-3}$ до $8,70 \cdot 10^{-3}$ нм³, що пояснюється заміщенням атомів Галію атомами Індію з більшим атомним радіусом і, відповідно, розширенням локального координаційного оточення.

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний огляд по кристалічній структурі бінарних Cu_2X (X - S, Se), Ga_2X_3 (X - S, Se), In_2X_3 (X - S, Se) та CdSe та тернарних CuGaX_2 (X - S, Se) та CuInX_2 (X - S, Se) сполук. Проаналізовано їх кристалічну структуру.
2. Синтезовано сплави, що відповідають стехіометричним складам неперервного твердого розчину $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0; 1; 2; 3$) та $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ ($x = 0 - 1$).
3. Методами порошкової рентгенівської дифракції встановлено, що селеніди системи $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ утворюють суцільний ізоморфний ряд твердих розчинів зі збереженням типу кристалічної структури та просторової симетрії у всьому інтервалі концентрацій. Аналогічно, заміщення атомів селену атомами сульфуру в системі $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ також відбувається із формуванням стабільних твердих розчинів без утворення вторинних фаз.
4. Виявлено закономірне змінення параметрів кристалічної ґратки при ізоморфних заміщеннях. Для системи $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ спостерігається зростання параметра a та об'єму елементарної комірки V із збільшенням вмісту Індію, що пояснюється більшим атомним радіусом In порівняно з Ga. Для системи $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ відбувається зменшення параметрів ґратки та об'єму елементарної комірки із збільшенням вмісту S через менший атомний радіус сульфуру порівняно із селеном.
5. Показано, що ізоморфне заміщення супроводжується зміною об'ємів тетраедричних координаційних поліедрів: у системі $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ відбувається їх розширення, тоді як у $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ – зменшення, що відображає локальні структурні зміни внаслідок різниці атомних розмірів заміщуваних елементів.
6. Отримані закономірності зміни структурних параметрів створюють наукові передумови для цілеспрямованого керування фізичними властивостями халькогенідів $\text{CuCd}_2\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ та $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$, що є важливим для їх застосування в напівпровідникових та функціональних матеріалах.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Green M.A., Dunlop E.D., Levi D.H., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Ho-Baillie A.W.Y. Solar cell efficiency tables (Version 55). Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2020, 28(1), 3-15. <https://doi.org/10.1002/pip.3228>
2. Siebentritt S., Schorr S. Kesterites - challenging materials for solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2012, 20(5), 512-519. <https://doi.org/10.1002/pip.2156>
3. Wang W., Winkler M.T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T.K., Zhu Y., Mitzi D.B. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. Advanced Energy Materials. 2014, 4(7), 1301465. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>
4. Grechenkov J., Gopejenko A., Bocharov D., Isakoviča I., Popov A., Brik M., Piskunov S. Ab initio modeling of $\text{CuGa}_{1-x}\text{InS}_2$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{S}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$ and $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaS}_2$ chalcopyrite solid solutions for photovoltaic applications. Energies. 2023, 16(12), 4823. <https://doi.org/10.3390/en16124823>
5. Xue H., Lu W., Tang F., Li X., Zhang Y., Feng Y. Phase diagram of the CuInSe_2 - CuGaSe_2 pseudobinary system studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculation. Journal of Applied Physics. 2014, 116, 053512. <https://doi.org/10.1063/1.4891829>
6. Kumagai Yu., Soda Y., Oba F., Seko A., Tanaka I. First-principles calculations of the phase diagrams and band gaps in CuInSe_2 - CuGaSe_2 and CuInSe_2 - CuAlSe_2 pseudobinary systems. Physical Review B. 2012, 85, 033203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033203>
7. Chen S., Gong X.G., Walsh A., Wei S.H. Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ alloys for thin-film solar cells. Physical Review B. 2011, 83, 125201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.125201>
8. Gurav K.V., Pawar S.M., Shin S.W., Gang M.G., Park S.S., Lokhande C.D., Kim J.H. Air-stable Cd-free CuInSe_2 nanocrystal thin films for photovoltaic applications. ACS Applied Materials & Interfaces. 2016, 8(7), 4316-4323.

9. Марушко Л.П. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах {Cu, Ag} – {Zn, Cd} – {Ga, In} – {Ge, Sn} – {S, Se} : дис. ... к.х.н. : 02.00.01. Луцьк, 2010. 189 с.
10. Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H. Cd-free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2019, 58, 080001.
11. Ritzer M., Bissig B., Carron R., Feurer T., Pisoni S., Buecheler S., Tiwari A.N. Tandem solar cells with Cu(In,Ga)Se₂ bottom cells: a review. *Joule*. 2020, 4(1), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.009>
12. Kim S., Oh J., Kang D., Park J. Flexible optoelectronic devices based on chalcogenide thin films. *Advanced Materials*. 2020, 32(20), 2002430. <https://doi.org/10.1002/adma.202002430>
13. Rey G., Larramona G., Bourdais S., Choné C., Delatouche B., Jacob A., Demler G. Defect engineering in kesterite-type solar cells. *Advanced Energy Materials*. 2020, 10(8), 1904008.
14. Siebentritt S. Why is it so difficult to make a kesterite solar cell? *Thin Solid Films*. 2013, 535, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.076>
15. Yang W.S., Noh J.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Ryu S., Seo J., Seok S.I. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*. 2015, 348(6240), 1234-1237. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9272>
16. Evans H.T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Phase Transitions* 1992, 38, 127-220.
17. Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J. Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu₂S. *Solid State Ionics* 1981, 5, 501-504.
18. Will G., Hinze E., Abdel Rahman A.M. Crystal structure analysis and refinement of digenite, Cu_{1.8}S, in the temperature range 20 to 500 °C under controlled sulfur partial pressure. *European Journal of Mineralogy* 2002, 14, 591-598.

19. Lukashev P., Lambrecht W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde M. Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : full-potential structure calculations. *Physical Review B* 2007, 76, 195202-1-195202-14.
20. Bikkulova N.N., Danilkin S.A., Beskrovnyi A.I., Asylguzhina G.N., Skomorokhov A.N., Jadrowski E.L. Study of structural features of high-temperature phases of solid solutions based on Cu-Se. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya* 2004, 68(5), 604-606.
21. Danilkin S.A., Avdeev M., Sakuma T., Macquart R., Ling C.-D. Neutron diffraction study of diffuse scattering in Cu_{2-x}Se superionic compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 2011, 509(18), 5460-5465.
22. 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. Structural study of Cu_{2-x}Se alloy produced by mechanical alloying. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 2004, 60(3), 282-286.
23. Tomas A., Pardo M.P., Guittard M., Guymont M., Famery R. Determination des structures des formes alpha and beta de Ga_2S_3 . *Materials Research Bulletin* 1987, 22(11), 1549-1554.
24. Jones C.Y., Bryan J.C., Kirschbaum K., Edwards J.G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga_2S_3 . *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* 2001, 216(4), 327-328.
25. Collin G., Flahaut J., Guittard M., Loireau-Lozach A. Préparation et structure de Ga_2S_3 alpha type wurtzite lacunaire. *Materials Research Bulletin* 1976, 11(3), 285-292.
26. Luebbers D., Leute V. The crystal structure of beta- Ga_2Se_3 . *Journal of Solid State Chemistry* 1982, 43(3), 339-345
27. Range K.-J., Zabel M. $\epsilon\text{-In}_2\text{S}_3$, eine Hochdruckmodifikation mit Korundstruktur. *Zeitschrift für Naturforschung B* 1978, 33(5), 463-464.
28. Lafond A., Rocquefelte X., Paris M., Guillot-Deudon C., Jouenne V. Crystal Chemistry and Electronic Structure of the Photovoltaic Buffer Layer, $(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{S}_3$. *Chemistry of Materials* 2011, 23(23), 5168-5176.

29. Rampersadh N.S., Venter A.M., Billing D.G. Rietveld refinement of In_2S_3 using neutron and X-ray powder diffraction data. *Physica B: Condensed Matter* 2004, 350(1-3), e383-e385.
30. Adenis C., Fourcade J.O., Jumas J.C., Philippot E. Etude structurale par spectroscopie Moessbauer et rayons X de spinelles lacunaires de type In_2S_3 . *Revue de Chimie Minérale* 1987, 24, 10-21.
31. Pfitzner A., Lutz H.D. Redetermination of the crystal structure of $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ by twin crystal X-ray method. *Journal of Solid State Chemistry* 1996, 124(2), 305-308.
32. Semiletov S.A. Crystal structure of the high-temperature form of In_2Se_3 . *Soviet Physics, Crystallography* 1960, 5(5), 673-678.
33. Likforman A., Guittard M. Chimie minerale. Diagramme de phases du systeme indium-selenium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série C* 1974, 279, 33-35.
34. Semiletov S.A. Crystal structure of the low-temperature form of In_2Se_3 . *Soviet Physics, Crystallography* 1961, 6(2), 158-160.
35. Popović S., Tonejc A., Gržeta-Plenković B., Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides. *Journal of Applied Crystallography* 1979, 12(4), 416-420.
36. Sowa H. The high-pressure behavior of CdSe up to 3 GPa and the orientation relations between its wurtzite- and NaCl-type modifications. *Solid State Sci.* 2005, 7(11), 1384-1389.
37. Reshak A.H., Kityk I.V., Khenata R., Auluck S. Effect of increasing tellurium content on the electronical and optical properties of cadmium selenide telluride alloys $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$: an ab initio study. *J. Alloys Compd.* 2011, 509(24), 6737-6750.
38. Li Z.P., Wang L., Liu B.B., Wang J.H., Liu B., Li Q.J., Zou B., Cui T., Meng Y., Mao H.-K., Liu Z.X., Liu J. The structural transition behavior of CdSe/ZnS core/shell quantum dots under high pressure. *Phys. Status Solidi B* 2011, 248(5), 1149-1153.

39. Xu B., Li X.F., Qin Z., Long C.G., Yang D.P., Sun J.F., Yi L. Electronic and optical properties of CuGaS₂: first-principles calculations. *Physica B* 2011, 406, 946–951.
40. Laksari S., Chahed A., Abbouni N., Benhelal O., Abbar B. First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of CuGaS₂ and AgGaS₂. *Comput. Mater. Sci.* 2006, 38, 223–230.
41. Souilah M., Lafond A., Guillot Deudon C., Harel S., Evain M. Structural investigation of the Cu₂Se–In₂Se₃–Ga₂Se₃ phase diagram, X-ray photoemission and optical properties of the Cu_{1–2}(In_{0.5}Ga_{0.5})_{1+2/3}Se₂ compounds. *J. Solid State Chem.* 2010, 183, 2274–2280.
42. Masse G., Djessas K., Yarzhou L. Study of CuGa(Se,Te)₂ bulk materials and thin films. *J. Appl. Phys.* 1993, 74, 1376–1381.
43. Qi Y., Liu Q., Tang K., Liang Z., Ren Z., Liu X. Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS₂: a new cation disordered polymorph of CuInS₂. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 3939–3944.
44. Tembhurkar Y.D., Hirde J.P. Band gap and structural parameter variation of CuInSe_{2(1–x)}S_{2x} solid-solution in the form of thin films. *Bull. Mater. Sci.* 1992, 15, 143–148.
45. Mishra S., Ganguli B. Effect of structural distortion and nature of bonding on the electronic properties of defect and Li-substituted CuInSe₂ chalcopyrite semiconductors. *J. Alloys Compd.* 2012, 512, 17–22.
46. Bovornratanaraks T., Saengsuwan V., Yoodee K., McMahon M.I., Hejny C., Ruffolo D. High pressure orthorhombic structure of CuInSe₂. *J. Phys.: Condens. Matter* 2010, 22, 355801.
47. Shevchenko L. Crystal chemistry K.: High school, 1993, 174.
48. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2), 803–805.
<https://doi:10.1107/s1600576714001058>

- 49.Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Cryst. 2011, 44(6), 1272-1276.
<https://doi:10.1107/S0021889811038970>

Додаток А



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
 ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
 ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ МИХАЙЛА
 КОЦЮБІНСЬКОГО
 ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ
 ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
 УНІВЕРСИТЕТ»
 ЗАКАРПАТСЬКИЙ УТОРСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ФЕРЕНЦА РАКОЦІ П
 КАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА
 НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ
 НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
 ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
 ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
 ПОЛТАВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
 В. Г. КОРОЛЕНКА
 СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

*V ВСЕУКРАЇНСЬКА ІНТЕРНЕТ-КОНФЕРЕНЦІЯ
 МОЛОДИХ ВЧЕНИХ*

«Перспективи хімії в сучасному світі» НАУКОВИЙ ЗБІРНИК ПРАЦЬ

19 листопада 2025 року, м. Житомир

Житомир 2025

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$

Ільченко Тетяна Анатоліївна,
здобувач вищої освіти VI курсу, Dorosh.Tetiana2024@vnu.edu.ua
Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна

Смітюх Олександр Вікторович,
кандидат хімічних наук, Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua
Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна

Марчук Олег Васильович,
доктор хімічних наук, професор, Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua
Волинський національний університет імені Лесі Українки, Україна

В епоху стрімкого розвитку напівпровідникових технологій особливо актуальним є отримання та дослідження матеріалів із прогнозованими фізико-хімічними властивостями, оскільки їх характеристики безпосередньо визначають ефективність і функціональні можливості сучасних пристроїв. Синтез таких багатофункціональних матеріалів дозволяє вирішувати складні завдання в енергетиці, електроніці, фотоніці та сенсорних технологіях, де критично важливими є стабільність, точне налаштування електронних і оптичних властивостей та контроль теплопровідності. Ключовим чинником, що визначає властивості таких матеріалів і напрями їх практичного застосування, є кристалічна структура. Контроль і цілеспрямована модифікація структури дозволяє точно регулювати електронні, оптичні та термічні властивості матеріалів, формуючи нові характеристики (параметри) або змінювати наявні відповідно до функціональних вимог сучасних пристроїв.

У цій роботі представлені результати попереднього дослідження закономірностей зміни кристалічної структури твердого розчину $\text{Cu}_2\text{GaInS}_4 - \text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$. Дослідження спрямоване на виявлення впливу ізовалентного заміщення Селену на Сульфур на параметри комірки, симетрію та характер атомного впорядкування.

Вихідні тетраїри халькогеніди $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_4$ ($\text{A} - \text{Cu}$, $\text{B}' - \text{Ga}$, $\text{B}'' - \text{In}$, $\text{X} - \text{S}$ або Se) можна розглядати як окремі склади твердих розчинів $\text{CuGaX}_2 - \text{CuInX}_2$ [1-3]. Вони характеризуються наявністю змішаних катіонних підгруп та можливістю тонкого регулювання електронної структури шляхом варіювання співвідношення Ga/In або S/Se , що відкриває перспективи для керованої зміни ширини забороненої зони та оптичних властивостей. Сполуки CuGaS_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 та CuInSe_2 (рис. 1) кристалізуються у структурі халькопїриту (ПГ $I\bar{4}2d$). Для них характерна близька структурна спорідненість, але помітні відмінності у параметрах елементарної комірки, що зумовлені різницею в радіусах аніонів S^{2-} і Se^{2-} . Відомо також, що ці сполуки мають температури плавлення 1523 K, 1363 K, 1313 K та 1259 K відповідно [4].

Зразки стехіометричних складів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) отримували шляхом сплавлення простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99%: міді (Cu), галію (Ga), індію (In), селену (Se) та сірки (S) у кварцових ампулах, вакуумованих до залишкового тиску 10^{-2} Па, що забезпечувало мінімізацію окиснення та втрат матеріалу під час нагрівання. Загальна маса вихідної шихти для кожного зразка становила 1,0 г. Сплавлення проводили в електричній муфельній печі МП-30 із програмним контролем нагріву та охолодження за такою послідовністю технологічних операцій: нагрів до 600 °C зі швидкістю 36 °C/год, витримка за температури 600 °C протягом 10 годин; нагрів до 1100 °C зі швидкістю 12 °C/год, витримка за температури 1100 °C протягом 4 годин; охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год, гомогенізуючий відпал за температури 500 °C протягом одного місяця; остаточне гартування синтезованих зразків у воду кімнатної температури без розвакуування контейнерів для збереження однорідності та структурної стабільності матеріалу.

Експериментальні дифрактограми (рис. 2) були отримані на дифрактометрі BRUKER D8

з використанням CuK α -випромінювання ($\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$) у діапазоні $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ з кроком сканування $0,02^\circ$ та експозицією 20 с на кожній точці. Обробку даних і визначення параметрів кристалічної структури виконували методом Рітвельда за допомогою програмного комплексу WinCSD [5], який забезпечує автоматизований аналіз рентгівських дифракційних експериментів. Для тривимірної візуалізації та детального структурного аналізу використовували програму VESTA [6].

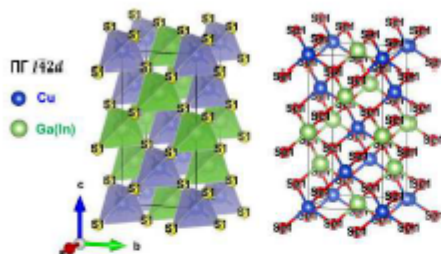


Рис. 1. Розташування атомів та тетраедрів у структурі сполук CuGa(In)S(Se)_2

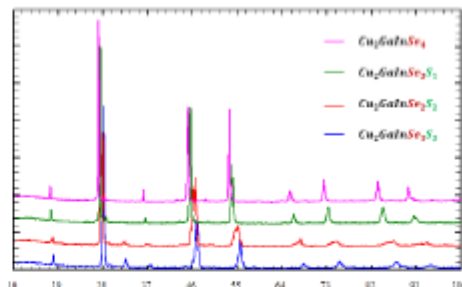


Рис. 2. Експериментальні дифрактограми халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

За результатами проведених розрахунків встановлено, що в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) відбуваються помітні структурні перегрупування. Із зростанням вмісту атомів S (рис. 3) спостерігається майже лінійне зменшення параметра елементарної комірки a , тоді як зміна параметра c демонструє відхилення від очікуваної лінійної залежності для складу $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$. Така аномалія, ймовірно, зумовлена появою внутрішніх напруг у кристалічній структурі, що виникають унаслідок поступової заміни більш важких атомів Селену на легші атоми Сульфуру в позиціях ПСТ ($8d$), що, у свою чергу, впливає на локальну симетрію та деформацію кристалічної ґратки.

У структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) атоми Купруму займають положення ПСТ $4a$ та координують чотири атоми Селену (для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$), утворюючи тетраедри $[\text{Cu} 4\text{Se}]$, або по чотири статистичні суміші $(\text{Se}_{4-x}/\text{S}_x)$, утворюючи тетраедри $[\text{Cu} 4(\text{Se}_{4-x}/\text{S}_x)]$ у структурах $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$, $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$ і $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$.

Атоми статистичних сумішей $\text{M} (0,5 \text{ Ga} : 0,5 \text{ In})$ займають положення ПСТ $4b$ також координують чотири атоми Селену (для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_4$), утворюючи тетраедри $[\text{M} 4\text{Se}]$, або по чотири статистичні суміші $(\text{Se}_{4-x}/\text{S}_x)$, утворюючи тетраедри $[\text{M} 4(\text{Se}_{4-x}/\text{S}_x)]$ у структурах $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$, $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$ і $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_1\text{S}_3$ відповідно. На рисунку 4 представлено зміну об'ємів координаційних тетраедрів у залежності від складу досліджуваних халькогенідів.

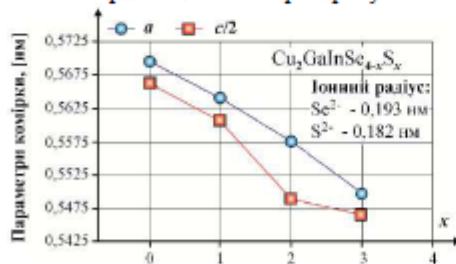


Рис. 3. Параметри елементарної комірки халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

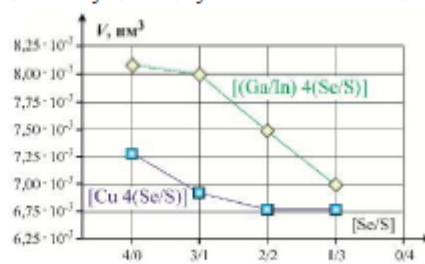


Рис. 4. Об'єми тетраедрів у структурі халькогенідів $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

Зі зростанням вмісту атомів сірки об'єми тетраедрів, центрованих Купрумом, зменшуються майже рівномірно. Це очікувано, адже коротші зв'язки $\delta(\text{Cu}-\text{S})$ призводять до загального ущільнення структури. Натомість тетраедри, у центрі яких розташовані атоми Галію та Індію, змінюють свої об'єми нерівномірно – вже для складу $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_3\text{S}_1$

спостерігається відхилення від лінійної залежності. Одним із пояснень таких закономірностей є те, що на початкових етапах заміщення сірка розподіляється навколо катіонів нерівномірно. У результаті окремі тетраедри деформуються, але сама кристалічна ґратки ще залишається відносно стабільною. Коли ж частка Сульфуру зростає (для $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_2\text{S}_2$), накопичення таких локальних деформацій призводить до появи внутрішніх напружень, що вже відображається на параметрах елементарної комірки (рис. 3).

Таким чином, спостережувана невідповідність у положенні аномалій на рис. 3 та на рис. 4 свідчить про двоетапний характер структурної перебудови $\text{Cu}_2\text{GaInSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$): спочатку – локальні зміни у структурі тетраедрів $[(0,5 \text{ Ga} : 0,5 \text{ In}) 4(\text{Se}_{1-x}/\text{S}_x)]$, наступний етап – деформація кристалічної ґратки.

1. Grechenkov J., Gopejenco A., Bocharov D., Isakoviča I., Popov A., Brik M., Piskanov S. Ab initio modeling of $\text{CuGa}_{1-x}\text{InS}_2$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{S}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ and $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaS}_2$ chalcopyrite solid solutions for photovoltaic applications, *Energies*. 2023, 16(12), 4823. <https://doi.org/10.3390/en16124823>
2. Xue H., Lu W., Tang F., Li X., Zhang Y., Feng Y. Phase diagram of the CuInSe_2 - CuGaSe_2 pseudobinary system studied by combined *ab initio* density functional theory and thermodynamic calculation. *J. Appl. Phys.* 2014, 116, 053512. <https://doi.org/10.1063/1.4891829>
3. Kumagai Yu., Soda Y., Oba F., Seko A., Tanaka I. First-principles calculations of the phase diagrams and band gaps in CuInSe_2 - CuGaSe_2 and CuInSe_2 - CuAlSe_2 pseudobinary systems. *Phys. Rev. B*. 2012, 85, 033303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033303>
4. Марушко Л.П. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах $\{\text{Cu}, \text{Ag}\} - \{\text{Zn}, \text{Cd}\} - \{\text{Ga}, \text{In}\} - \{\text{Ge}, \text{Sn}\} - \{\text{S}, \text{Se}\}$: дис. ... к.х.н. : 02.00.01. Луцьк, 2010. 189 с.
5. Grin Y., Aksehrud L. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47(2), 803-805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
6. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011, 44(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>



Житомирський
державний
університет
імені Івана Франка



Університет зі столітньою історією та
тисячолітніми традиціями



Сертифікат

свідчить про те, що

Ільченко Тетяна Анатоліївна

брав(ла) участь у роботі
V Всеукраїнської інтернет-конференції молодих вчених
«Перспективи хімії в сучасному світі»

19 листопада 2025 року
м. Житомир

Проректор

Володимир ЧУМАК



Сертифікат від 19.11.2025

Підписав: Володимир Чумак
Серійний номер: 3faa9288358ec00
3040000008b522500d16fe400