

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та може бути застосована для синтезу напівпровідникових матеріалів на основі шаруватих халькогенідів, в яких частковим заміщенням атомів у катіонній або аніонній підгратках можна прогнозовано регулювати тип провідності. Така концепція є важливою в технологіях отримання матеріалів, що мають застосунок у сонячній енергетиці.

Відомий спосіб отримання монокристалів Pb_2GeS_4 , у якому сполуку синтезують або шляхом сплавлення сульфідів свинцю та дисульфідів германію в еквімолярних пропорціях, або безпосереднім сплавленням елементів у вакуумованих кварцових ампулах з тиском 0,013 Па. Процес супроводжують вібраційним перемішуванням за максимальної температури 1100 К. Після цього розплави охолоджуються у вимкненій печі, а отримані сплави гомогенізуються шляхом 200-годинного відпалу за температури 830 К. [Bletska, D.I., Voroshilov, Y.V., Durdinets, L.M. et al. Crystal structure and specific features of formation of vibrational spectra of Pb_2GeS_4 . *Crystallogr. Rep.* 48, 573-575 (2003). <https://doi.org/10.1134/1.1595181>].

Суттєвим недоліком цього способу є те, що синтезовані матеріали кристалізуються у моноклінній сингонії та є широкозонними ($E_g=2.364$ eV) [Vu, T.V., Lavrentyev, A.A., Gabrelian, B.V. et al. Electronic band-structure and optical constants of Pb_2GeS_4 : Ab initio calculations and X-ray spectroscopy experiments. *J Mater Sci: Mater Electron* 29, 16088-16100 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9698-4>]

Найбільш близьким є спосіб отримання Pb_2GeS_4 шляхом компоновки шихти з простих речовин Pb, Ge, S відповідно до стехіометричного складу, синтезом та вирощуванням монокристалів вертикальним методом Бріджмена-Стокбаргера, при цьому синтез і ріст поєднують в одній конусоподібній ампулі. Проводять попередній синтез сплаву на киснево-газовому пальнику до повного зв'язування сірки, потім в печі шахтного типу при 1070-1090 К протягом 10-12 год. Процес вирощування монокристалів проводять при наступних параметрах: температура в зоні розплаву - 1020-1040 К; температура в зоні відпалу - 720-740 К; градієнт температури в зоні кристалізації - 3-4 К/мм; швидкість росту - 5-6 мм/добу; час відпалу - 200-240 годин; швидкість охолодження - 100-120 К/добу [Парасюк О.В., Юрченко О.М., Когут Ю.М. Спосіб отримання монокристалів Pb_2GeS_4 . Патент на корисну модель № 127739 (заявка № u201800472)].

Недоліком цього способу є неможливість отримання порошкоподібних зразків з шаруватою кубічною та моноклінною структурою. Також для синтезу порошкоподібних матеріалів такий спосіб є енергетично затратним. Цю проблему можна вирішити шляхом внесення змін у швидкість нагріву, час витримки та додаванням відповідних кількостей олова та селену для модифікації катіонної та аніонної підграток в структурі Pb_2GeS_4 .

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, що заявляється, є отримання матеріалів $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}\text{Se}_y$ ($0 < x < 2$; $0 < y < 4$) на основі Pb_2GeS_4 , що мають структурні переходи та зміни типу провідності за рахунок модифікацій в катіонній та аніонній підгратках Pb_2GeS_4 .

Поставлену задачу можна вирішити, враховуючи індивідуальну поведінку кожного з компонентів в температурному діапазоні, що передбачає метод синтезу. Зокрема перевагами способу за корисною моделлю є врахування ступеня подрібненості компонентів, міри вакуумованості, які відіграють ключову роль в отриманні гомогенних зразків, зважаючи на проходження твердофазних реакцій між компонентами, а також унормована швидкість нагріву, час витримки та можливість розшарування на кубічну та моноклінну модифікацію за рахунок модифікації катіонної та аніонної підграток Pb_2GeS_4 .

Спосіб отримання матеріалів $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_{4-y}\text{Se}_y$ ($0 < x < 2$; $0 < y < 4$) на основі Pb_2GeS_4 , які мають структурні переходи, який включає компоновку вихідної шихти з високочистих елементарних компонентів у вакуумованих кварцових контейнерах відрізняється тим, що використовують додавання відповідних кількостей олова та селену для модифікації катіонної та аніонної підграток, швидкість нагріву 35-40 °С/год до 1020-1040 К; час відпалу 4-5 год, швидкість охолодження 6-10 °С/год до 720-740 К та проводять гартування у воду за кімнатної температури без розвакуування.

Перевагою корисної моделі є отримання цілісних однофазних зразків, що мають шарувату будову та кристалізуються у моноклінній або кубічній сингонії залежно від кількості доданого олова або селену. Такий підхід дозволяє отримувати матеріали із прогнозованими фізико-хімічними властивостями.

Приклад виконання

Для синтезу сплавів $\text{Pb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{GeS}_4$ використовують прості речовини високого ступеня чистоти: Pb - 99,99 мас. %, Sn - 99,99 мас. %, Ge - 99,999 мас. %, S - 99,99 мас. %, Se - 99,99 мас. %. Розраховані кількості вихідних компонентів зважують з точністю $\pm 0,00005$ г на терезах ВЛР-200. Загальна маса наважки 1 г. Загрузку у кварцовий контейнер здійснюють за допомогою кальки для запобігання прилипання частинок речовини до внутрішньої поверхні контейнера у верхній його частині. Вакуумують контейнер до тиску 10^{-3} Па і герметизують його на киснево-газовому пальнику.

Синтез здійснюють в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 згідно такого режиму: швидкість нагріву 35-40 °С/год. до 1020-1040 К; час відпалу 4-5 год., швидкість охолодження 6-10 °С/год. до 720-740 К; та проводять гартування у воду за кімнатної температури без розвакуування.

За результатами раманівської спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу підтверджено, що збільшення частки олова призводить до нашарування моноклінної та кубічної фаз і при $x = 0.5$ отримується повністю кубічна фаза.

Перевагою способу за корисною моделлю є те, що він дозволяє отримати цілісні однофазні зразки, що мають шарувату будову та кристалізуються у моноклінній або кубічній сингонії в залежності від кількості доданого олова або селену. Такий підхід дозволяє отримувати матеріали із прогнозованими фізико-хімічними властивостями.