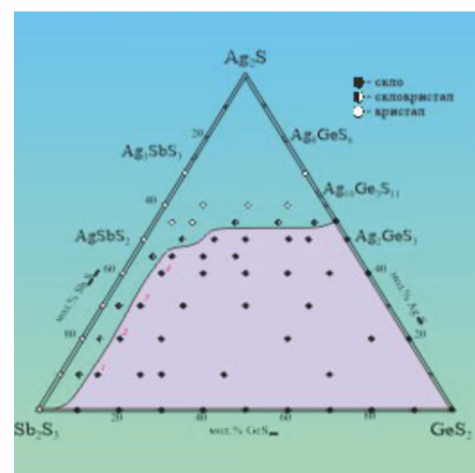
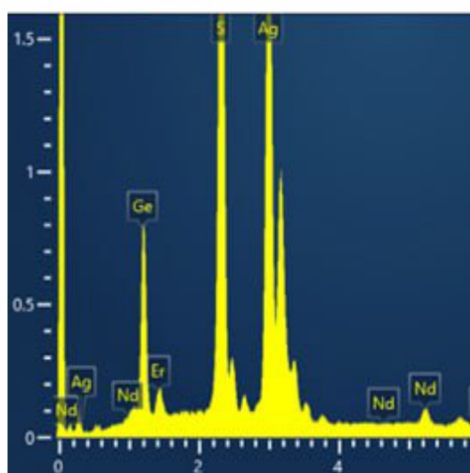
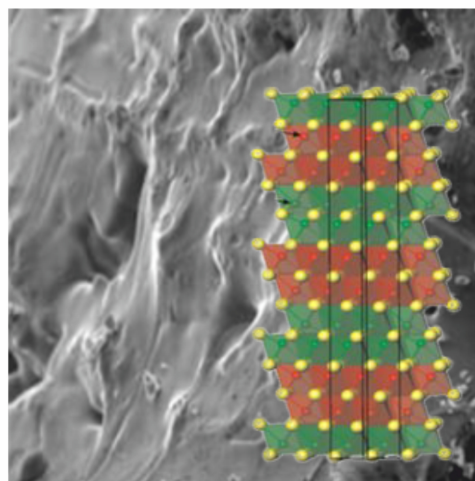
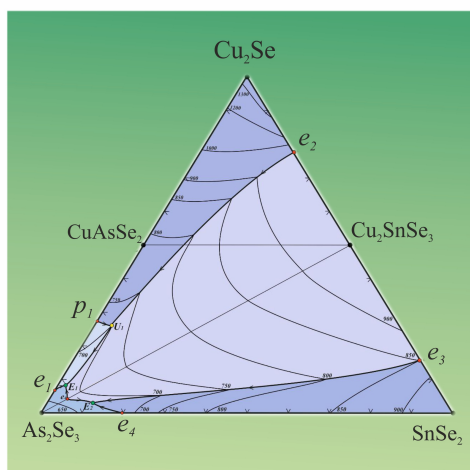


Квазіпотрійні системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$
 ($A^I - \text{Cu, Ag; } C^{III} - \text{As, Sb; } D^{IV} - \text{Ge, Sn; } X - \text{S, Se}$):
 фазові рівноваги, склоутворення,
 властивості проміжних фаз



Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет імені Лесі Українки

**Квазіпотрійні системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$
($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$):
фазові рівноваги, склоутворення,
властивості проміжних фаз**

Монографія

Луцьк
Вежа-Друк
2025

УДК 544.2/.3(02)

К 32

Рекомендовано Вченою радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
Протокол № 6 від 27 травня 2025 р.

Рецензенти:

Мирончук Г. Л., доктор фізико-математичних наук, професор, директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту Волинського національного університету імені Лесі Українки, м. Луцьк;

Мороз М. В., доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне.

К 32 **Квазіпотрійні системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$): фазові рівноваги, склоутворення, властивості проміжних фаз** : монографія / О. П. Березнюк, Л. В. Піскач, Л. Д. Гулай, О. С. Климович, І. А. Іващенко – Луцьк : Вежа-Друк, 2025. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM). – Об'єм даних 32,55 Мб.

ISBN 978-966-940-621-7

У монографії систематизовано результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $Cu(Ag)_2S(Se) - As(Sb)_2S(Se)_3 - Ge(Sn)S(Se)_2$. Представлено побудовані ізотермічні перерізи, діаграми стану політермічних перерізів, проекції поверхонь ліквідуса, що відображають особливості фазового співіснування бінарних, тернарних, тетрарних сполук і твердих розчинів на їх основі. Подано результати дослідження кристалічної структури нової тетрарної фази $Ag_2As_6SnSe_{12}$. Наведено встановлені області склоутворення у цих квазіпотрійних системах та описані термічні, оптичні та фотолюмінесцентні властивості деяких склозразків, які мають високий потенціал для застосування в оптоелектроніці, фотоніці та сенсорних технологіях. Отримані результати є науковим підґрунтям для керованого синтезу перспективних матеріалів із заданими властивостями і основою для оптимізації умов синтезу нових функціональних матеріалів.

Монографія рекомендована для науковців і здобувачів освіти у галузях хімії та фізики твердого тіла.

УДК 544.344.3+544.236.2

© О. П. Березнюк¹, Л. В. Піскач¹, Л. Д. Гулай¹,
О. С. Климович², І. А. Іващенко³, 2025

© ¹ Волинський національний університет імені
Лесі Українки, 2025

© ² Волинський науково-дослідний експертно-
криміналістичний центр МВС України, 2025

© ³ Краківський політехнічний університет, 2025

ISBN 978-966-940-621-7

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів та скорочень	9
Передмова	10
Вступ	13



Розділ 1. Фазові рівноваги в подвійних системах та властивості сполук

1.1. Системи Cu – S(Se)	20
1.2. Системи Ag – S(Se)	22
1.3. Системи As – S(Se)	24
1.4. Системи Sb – S(Se)	27
1.5. Системи Ge – S(Se)	28
1.6. Системи Sn – S(Se)	30
1.7. Властивості бінарних сполук	32
Висновки до розділу 1	34
Список використаних джерел до розділу 1	35



Розділ 2. Фазові рівноваги в квазіподвійних системах та властивості сполук

2.1. Системи $Cu_2X - C^{III}_2X_3 (D^{IV}X_2)$, де $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$	42
2.1.1. Системи $Cu_2X - As_2X_3$	42
2.1.2. Системи $Cu_2X - Sb_2X_3$	45
2.1.3. Системи $Cu_2X - GeX_2$	46
2.1.4. Системи $Cu_2X - SnX_2$	49
2.2. Системи $Ag_2X - C^{III}_2X_3 (D^{IV}X_2)$, де $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$	52
2.2.1. Системи $Ag_2X - As_2X_3$	52
2.2.2. Системи $Ag_2X - Sb_2X_3$	54
2.2.3. Системи $Ag_2X - GeX_2$	56
2.2.4. Системи $Ag_2X - SnX_2$	58

2.3. Системи $C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$, де $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$	61
2.3.1. Системи $As_2X_3 - GeX_2$	61
2.3.2. Системи $Sb_2X_3 - GeX_2$	62
2.3.3. Системи $As_2X_3 - SnX_2$	64
2.3.4. Системи $Sb_2X_3 - SnX_2$	65
2.4. Властивості тернарних сполук	67
Висновки до розділу 2	69
Список використаних джерел до розділу 2	70



Розділ 3. Квазіпотрійні системи $Cu_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$

3.1. Система $Cu_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$	87
3.1.1. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - Sb_2S_3 -$ GeS_2 при 500 К	88
3.1.2. Переріз $Cu_3SbS_3 - Cu_2GeS_3$	89
3.1.3. Переріз $Sb_2S_3 - Cu_2GeS_3$	90
3.2. Система $Cu_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$	90
3.2.1. Ізотермічний переріз системи $Cu_2S - Sb_2S_3 -$ SnS_2 при 500 К	91
3.2.2. Переріз $Cu_3SbS_3 - Cu_2SnS_3$	92
3.2.3. Переріз $CuSbS_2 - Cu_2SnS_3$	94
3.2.4. Переріз $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3$	95
3.2.5. Переріз $Cu_3SbS_3 - Cu_4SnS_4$	97
3.2.6. Переріз $Sb_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9$	98
3.2.7. Переріз $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$	99
3.2.8. Проекція поверхні ліквідусу системи $Cu_2S -$ $Sb_2S_3 - SnS_2$	99
3.3. Система $Cu_2Se - As_2Se_3 - GeSe_2$	103
3.3.1. Ізотермічний переріз системи $Cu_2Se - As_2Se_3 -$ $GeSe_2$ при 513 К	103
3.3.2. Переріз $CuAsSe_2 - Cu_2GeSe_3$	104
3.3.3. Переріз $CuAsSe_2 - Cu_8GeSe_6$	105
3.3.4. Переріз $As_2Se_3 - Cu_8GeSe_6$	107

3.3.5. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	108
3.3.6. Переріз A – B, де A: 85 мол. % $\text{As}_2\text{Se}_3 - 15$ мол.% Cu_2Se ; B: 85 мол.% $\text{GeSe}_2 - 15$ мол. % Cu_2Se	109
3.3.7. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$	110
3.4. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$	113
3.4.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К	113
3.4.2. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	114
3.4.3. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$	115
3.4.4. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{A}$, де A: 26 мол. % $\text{SnSe}_2 - 74$ мол. % Cu_2Se	116
3.4.5. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	117
3.4.6. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{A}$, де A: 26 мол. % $\text{SnSe}_2 - 74$ мол. % Cu_2Se	118
3.4.7. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$	119
3.5. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$	121
3.5.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 620 К	122
3.5.2. Переріз $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	123
3.5.3. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	124
3.5.4. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$	125
3.5.5. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$	126
3.5.6. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$	127
3.5.7. Переріз « Sb_2GeSe_5 » – Cu_2GeSe_3	128
3.5.8. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$	129
3.6. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$	132
3.6.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 620 К	132
3.6.2. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	134
3.6.3. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	134
3.6.4. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$	135

3.6.5. Переріз $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	136
3.6.6. Переріз « Sb_2SnSe_5 » – Cu_2SnSe_3	137
3.6.7. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$	138
Висновки до розділу 3	141
Список використаних джерел до розділу 3	145



Розділ 4. Квазіпотрійні системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

4.1. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$	150
4.1.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К	151
4.2. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$	152
4.2.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К	154
4.2.2. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$	155
4.2.3. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$	156
4.2.4. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$	160
4.2.5. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$	161
4.2.6. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$	162
4.2.7. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$	163
4.2.8. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$	164
4.2.9. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$	165
4.3. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$	169
4.3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К	170
4.3.2. Переріз $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$	171
4.3.3. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$	172
4.3.4. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{GeSe}_2$	173
4.3.5. Переріз $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{GeSe}_2$	174
4.3.6. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$	175
4.3.7. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$	177

4.4. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$	180
4.4.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К	181
4.4.2. Кристалічна структура сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$	182
4.4.3. Переріз $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	189
4.4.4. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	190
4.4.5. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$	191
4.4.6. Переріз $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{SnSe}_2$	192
4.4.7. Переріз $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	193
4.4.8. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	195
4.4.9. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$	196
Висновки до розділу 4	199
Список використаних джерел до розділу 4	201



Розділ 5. Склоутворення та властивості стекол

5.1. Загальні особливості структури склоподібних речовин $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ та $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$	205
5.2. Склоутворення в подвійних системах $\text{C}^{\text{III}} - \text{X}$, $\text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ та властивості склоподібних речовин	208
5.3. Склоутворення в квазіподвійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \{\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3, \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2\}$, $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ та властивості склоподібних речовин	211
5.3.1. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \{\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3, \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2\}$	211
5.3.2. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \{\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3, \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2\}$	212
5.3.3. Системи $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$	214
5.4. Склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$	217
5.4.1. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$	217
5.4.2. Системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$	220
5.4.3. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$	222
5.4.4. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$	224
5.4.5. Системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$	226

5.4.6. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$	228
5.5. Властивості склоподібних зразків квазіпотрійних систем	230
5.5.1. Термічні характеристики	230
5.5.2. Мікротвердість	241
5.5.3. Оптичні властивості	244
5.5.4. Нелінійно-оптичні властивості	254
5.5.5. Люмінесцентні властивості	257
Висновки до розділу 5	264
Список використаних джерел до розділу 5	266
Додатки	281

Перелік умовних позначень, символів та скорочень

ат. %	– атомний відсоток
ВТМ	– високотемпературна модифікація
...	– дані відсутні (у табл.)
ДТА	– диференційно-термічний аналіз
ЕДРС	– енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
x, y, z	– координати атомів у частках періодів ґратки
КЧ	– координаційне число
МСА	– мікроструктурний аналіз
мол. %	– молярний відсоток
НТМ	– низькотемпературна модифікація
V	– об'єм елементарної комірки
$a, b, c,$	– параметри елементарної комірки
α, β, γ	
T_{gr}	– приведена температура склування
ПГ	– просторова група
r	– радіус атома
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
РФА	– рентгенофазовий аналіз
РЗМ	– рідкісноземельний метал
СП	– символ Пірсона
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
СТ	– структурний тип
T_c	– температура кристалізації
T_m	– температура плавлення
T_g	– температура склування
$T_{фп}$	– температура фазового перетворення
E_g	– ширина енергетичної щілини
Δ	– характеристична енергія

Передмова

Проблема створення нових функціональних матеріалів із заданими фізико-хімічними характеристиками є однією з ключових у сучасному матеріалознавстві, зокрема в галузях твердотільної хімії, фізики напівпровідників і технологій інфрачервоної оптоелектроніки. Серед широкого спектра неорганічних матеріалів халькогенідні сполуки привертають особливу увагу завдяки здатності утворювати як аморфні, так і кристалічні фази, зокрема складні тверді розчини та багатокомпонентні сполуки з вузькими забороненими зонами, високою фоточутливістю й низькою теплопровідністю.

Квазіпотрійні халькогенідні системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$) становлять інтерес як об'єкти дослідження фазових рівноваг, умов утворення нових кристалічних та склоподібних фаз в халькогенідних системах на основі сполук елементів I, III та IV груп, зокрема сульфідів та селенідів одновалентних Купруму та Аргентуму, тривалентних Арсену та Стибію, чотиривалентних Германію та Стануму. Отримання зразків здійснювався із застосуванням високочистих речовин та бінарних сполук за контрольованих умов вакуумування, нагрівання та охолодження. Методи фізико-хімічного аналізу, що обрані для дослідження фазових рівноваг та областей склоутворення (диференційно-термічний, рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи; електронна мікроскопія; енергодисперсійна спектроскопія) забезпечили комплексне вивчення фазового та структурного стану систем. Досліджено термічні, оптичні та фотолюмінесцентні властивості склоразків.

Результати дослідження мають фундаментальне значення для розуміння закономірностей формування халькогенідних матеріалів у багатокомпонентних системах та є практично корисними для цілеспрямованого синтезу нових напівпровідникових фаз, придатних для використання в оптичних сенсорах, елементній базі ІЧ-оптики та енергозберігаючих технологіях.

Монографія містить п'ять розділів, кожен з яких має чітке наукове спрямування:

Розділ 1 присвячено аналізу фазових рівноваг та властивостей сполук бінарних систем $\text{Cu}(\text{Ag}) - \text{X}$, $\text{As}(\text{Sb}) - \text{X}$, $\text{Ge}(\text{Sn}) - \text{X}$. Наведено дані про фазові діаграми, структуру сполук і ключові фізико-хімічні характеристики бінарних сполук – вихідних компонентів досліджуваних систем.

Розділ 2 містить узагальнення щодо фазових діаграм та властивостей сполук квазіподвійних систем $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ($\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$), $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, які є обмежуючими досліджуваних квазіпотрійних систем. Подано дані щодо утворення тернарних сполук, їх стабільних областей існування, фазових переходів, температур плавлення, кристалічної структури та окремих фізико-хімічних властивостей.

Розділ 3 охоплює результати дослідження квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, включаючи побудову ізотермічних та політермічних перерізів, проекцій поверхонь ліквідусу; наведено дані щодо меж стабільності фаз, характерних для цих систем. Розглянуто системи як сульфідного, так і селенідного типів.

Розділ 4 є аналогічним до третього, проте зосереджений на аргентумовмісних квазіпотрійних системах $\text{Ag}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$.

Розділ 5 представляє результати по вивченню склоутворення в досліджуваних подвійних, квазіподвійних та квазіпотрійних системах. Розглянуто структурні особливості склоподібних матеріалів, умови їх утворення, термічну стабільність, мікротвердість, оптичні, нелінійно-оптичні й люмінесцентні властивості.

Таким чином, монографія є комплексною науковою працею, що об'єднує весь спектр досліджень від простих подвійних систем до складних багатокомпонентних кристало- та склоподібних матеріалів, і має на меті поглиблення уявлень про фізико-хімічну природу халькогенідних фаз для подальшого їх цільового використання в новітніх технологіях.

Вступ

Розвиток сучасної матеріалознавчої науки тісно пов'язаний з пошуком нових функціональних матеріалів з перспективними фізико-хімічними властивостями, що здатні працювати в умовах високих навантажень, температур і агресивного середовища. Серед них особливе місце займають халькогенідні сполуки, які знаходять широке застосування в оптоелектроніці, фотоніці, термоелектриці, інфрачервоній техніці та інформаційних технологіях. Системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$, де $A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$ є складними з точки зору фазової поведінки, проте перспективними для створення нових кристалічних та аморфних матеріалів з контрольованими властивостями. Завдяки наявності широких областей склоутворення й утворенню стійких проміжних фаз ці системи відкривають можливості для синтезу матеріалів нового покоління, зокрема в інфрачервоній техніці, пам'яті з фазовим переходом, йонно-провідних елементах, сенсорах та енергетичних конверсійних пристроях.

Ступінь вивчення аналогічних систем є дуже обмежений. В роботах [1, 2] представлено результати дослідження взаємодій компонентів у системі $Cu_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ при температурі 300 К; зокрема, побудовано діаграми стану перерізів $Sb_2S_3 - Cu_2SnS_3$ та $Cu_3SbS_3 - Cu_2SnS_3$. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $Ag_2S - GeS_2 - Sb_2S_3$ досліджені авторами [3] по перерізу $Ag_2GeS_3 - Sb_2S_3$. В роботах [4, 5] представлено результати дослідження взаємодії компонентів у системі $Ag_2S - Sb_2S_3 - SnS_2$ при 500 К і побудовано Т-х фазові діаграми стану перерізів $Ag_2SnS_3 -$

Sb_2S_3 та $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$. Встановлено, що усі вони є квазібінарними перерізами у відповідних квазіпотрійних системах і відносяться до евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані [1-5]. У роботах [6, 7] проведено тріангуляцію квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ та досліджено фізико-хімічну взаємодію в її частині – квазіпотрійній підсистемі $\text{SnSe}_2 - \text{TlBiSe}_2 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. У цих дослідженнях Талій розглядається як одновалентний елемент, аналогічний Купруму та Аргентуму.

Існує значна кількість робіт по вивченню фазових рівноваг у квазіпотрійних системах за участю Купрум (I), Аргентум (I) та Талій (I) халькогенідів, у яких тривалентними є Галій та Індій [8-16], тобто як і в досліджуваних загальна формула бінарної сполуки $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$. У цих системах, як і в системах типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ відоме утворення сполук типу $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2$, які характеризуються різноманітними фізичними властивостями – нелінійно-оптичними, електричними, сегнетоелектричними, йонною провідністю та іншими [11, 14, 16-20]; також утворюються тетрарні фази, для яких прогнозуються напрями практичного використання [12-15, 21-26]. Сплави цих систем є перспективними для дослідження також через можливість одержання частини із них у склоподібному стані завдяки присутності склоутворювачів. Їх дослідження викликає значний інтерес, який пов'язаний в основному із широкими областями прозорості, хімічною стійкістю, цікавими оптичними властивостями, тощо що дозволяє використовувати їх у пристроях обчислювальної та лазерної техніки, для оптичного запису та збереження інформації, нелінійній оптиці тощо [27, 28].

Тому комплексне вивчення фазових рівноваг у системах $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$ ($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$) сприятиме розкриттю механізмів взаємодії між складовими компонентами, визначенню температурно-концентраційних областей існування фаз, встановленню меж склоутворення, а також характеристиці фазових переходів, морфології, структури та властивостей як кристалічних, так і аморфних матеріалів. Метою дослідження є побудова ізотермічних, політермічних перерізів і проекцій поверхонь ліквідусу обраних квазіпотрійних систем, дослідження умов утворення стабільних проміжних кристалічних фаз та склоподібного стану, визначення термічних, оптичних та механічних властивостей відповідних матеріалів.

Монографія систематизує результати багаторічних досліджень авторів, виконаних із застосуванням сучасних методів фізико-хімічного аналізу, що забезпечує комплексний опис системи на різних рівнях – від макроскопічного до мікроструктурного.

Список використаних джерел

1. Mamedov Sh. G. Fazovie ravnovesiya v sisteme $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2019. № 15. S. 26–35. DOI: 10.17223/24135542/15/3
2. Mamedov Sh. G. Fazovie ravnovesiya v sisteme $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2020. № 18. S. 18–26. DOI: 10.17223/24135542/18/2
3. Mamedov Sh. G., Ismailova R. A., Azhdarova D. S. Issledovanie splavov sistemi $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2021. № 23. S. 30–39. DOI: [10.17223/24135542/23/3](https://doi.org/10.17223/24135542/23/3).
4. Mamedov Sh. G. Kvazibinarnii razrez $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Seriya Khimiya. Biologiya. Ekologiya*. 2020. T. 20, № 1. S. 49–54. DOI: [10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54](https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54)
5. Mammadov Sh. H., Mammadov A. N., Kurbanova R. C. Quasi-Binary Section $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{AgSbS}_2$. *Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65. P. 217–221. DOI: [10.1134/S003602362001012X](https://doi.org/10.1134/S003602362001012X)
6. Барчій О. І. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Proceeding of IV International workshop «RNAOPM'2008»*. Lutsk, Jine 1–5, 2008, P. 40–42.
7. Козьма А. А., Барчій І. Є., Переш Є. Ю., Цигика В. В. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $\text{SnSe}_2 - \text{TlBiSe}_2 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Вісник Ужгородського національного університету. Серія: Хімія*. Вип. 21-22. 2009. С. 6–12.
8. Chbani N., Loireau-Lozac'h A.-M., Rivet J., Dugué J. Système pseudo-ternaire $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$: Diagramme de phases – Domaine vitreux. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 117, № 1. P. 189–200. DOI: [10.1006/jssc.1995.1262](https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1262).
9. Olekseyuk I. D., Gorgut G. P., Parasyuk O. V. The phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 260. P. 111–120. DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00166-7
10. Olekseyuk I. D., Krykhovets O. V. The $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ System *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 316. P. 193–202. DOI: [10.1016/S0925-8388\(00\)01283-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01283-4).

11. Vakulovich A. P., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the $\text{CuInSe}_2\text{--GeSe}_2$ and $\text{CuInSe}_2\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$ sections of the quaternary $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 367, № 1–2. P. 47–48. DOI: [10.1016/j.jallcom.2003.08.010](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.010).
12. Sachaniuk V., Gorgut G. P., Atuchin V. V.. The $\text{Ag}_2\text{S--In}_2\text{S}_3\text{--Si(Ge)S}_2$ systems and crystal structure of quaternary sulfides $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 452, № 2. P. 348–358. DOI: [10.1016/j.jallcom.2006.11.043](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.043).
13. Shevchuk M. V., Atuchin V. V., Kityk A. V., Fedorchuk A. O., Romanyuk Y. E., Calus S., Yurchenko O. M., Parasyuk O. V. Single crystal preparation and properties of the $\text{AgGaGeS}_4\text{--AgGaGe}_3\text{Se}_8$ solid solution. *Journal of Crystal Growth*. 2011. Vol. 318, № 1. P. 708–712. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2010.10.038](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.038).
14. Мирончук Г. Л., Кітик І. В., Піскач Л. В., Хижун О. Ю., Федорчук А. О., Замуруєва О. В., Данильчук С. П., Мозолюк М. Ю. Системи $\text{TlInX}_2\text{--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$: фазові рівноваги та оптоелектронні властивості твердих розчинів. Луцьк: Вежа-Друк, 2016. 149 с.
15. Tsisar O., Piskach L., Babizhetskyy V., Levytsky V., Kotur B., Marushko L., Olekseyuk I., Parasyuk V. Фазові рівноваги в системі $\text{Tl}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ при 520 К. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2018. Вип. 59, ч. 1. С. 46–52. DOI: [10.30970/vch.5901.046](https://doi.org/10.30970/vch.5901.046).
16. Піскач Л., Цісар О., Марушко Л. Системи $\text{Tl}_2\text{X--C}^{\text{III}}_2\text{X}_3\text{--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{C}^{\text{III}}\text{--Ga, In}$; $\text{D}^{\text{IV}}\text{--Si, Ge, Sn}$; X--S, Se): монографія. У 2 т. Т. 1. Фазові рівноваги, склоутворення. Луцьк: ФОП Гетьманчук В. Г., 2024. 110 с.
17. Cound V. M., Davies P. H., Hulme K. F., Robertson D. Electro-optic coefficients of silver thiogallate (AgGaS_2). *Journal of Physics C*. 1970. Vol. 3. P. L83.
18. Nadjafov A. I., Alekperov O. Z., Guseinov G. G. Preparation and properties of orthorhombic TlInS_2 . *Inorganic Materials*. 2005. Vol. 41, № 2. P. 98–101.
19. Wang T. J., Kang Z. H., Zhang H. Z., He Q. Y., Qu Y., Feng Z. S., Jiang Y., Gao J. Y., Andreev Yu. M., Lanskii G. V. Wide-

- tunable, high-energy AgGaS_2 optical parametric oscillator. *Optics Express*. 2006. Vol. 14, № 26. P. 13001–13006.
20. Kushwaha A. K., Khenata R., Bouhemadou A., Binomran S., Haddadi K. Lattice dynamical properties and elastic constants of the ternary chalcopyrite compounds CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , and AgGaS_2 . *Journal of Electronic Materials*. 2017. Vol. 46, № 7. P. 4109–4118. DOI: 10.1007/s11664-017-5290-6.
 21. Petrov V., Badikov V., Shevyrdyaeva G., Panyutin V., Chizhikov V. Phase-matching properties and optical parametric amplification in single crystals of AgGaGeS_4 . *Optical Materials*. 2004. Vol. 26, № 3. P. 217–222. DOI: 10.1016/j.optmat.2004.04.007.
 22. Кітик І., Мирончук Г., Парасюк О., Данильчук С., Божко В., Замуруєва О. Оптичні властивості кристалів $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). *Науковий вісник ЧНУ імені Лесі Українки. Фізичні науки*. 2013. № 2. С. 3–10.
 23. Adamenko D., Parasyuk O. V., Vlokh R. Faraday effect in $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2016. Vol. 17, № 1. P. 27–31.
 24. Huang W., He Z., Zhao B., Zhu S., Chen B., Wu Y. Effect of thermal annealing treatment and defect analysis on AgGaGeS_4 single crystals. *Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 58, № 16. P. 10846–10855. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.9b01162](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01162).
 25. Мороз М., Демченко П., Прохоренко М., Рудик Б., Соляк Л., Мисіна О., Перевізник О., Решетняк О. Термодинамічні властивості сполуки $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ за $T \leq 500$ К, встановлені методом ЕРС. *Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*. 2022. Т. 70. С. 53–61.
 26. Valakh M., Litvinchuk A. P., Havryliuk Y., Yukhymchuk V., Dzhagan V., Solonenko D., Kulinich S. A., Piskach L., Kogut Y., He L., Zahn D. R. T. Raman- and infrared-active phonons in nonlinear semiconductor AgGaGeS_4 . *Crystals*. 2023. Vol. 13, № 1. P. 148. DOI: 10.3390/cryst13010148.
 27. Chbani N., Ferhat A., Loireau-Lozac'h A.-M., Dugué J. Electrical conductivity of $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 231, № 3. P. 251–256. DOI: [10.1016/S0022-3093\(98\)00410-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00410-4).

28. Tsisar O. V., Piskach L., Parasyuk O. V., Marushko L. P., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Czaja P., Karasiński P., El-Naggar A. M., Albassam A. A., Lakshminarayana G. $\text{Ti}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ glasses for optically operated laser third harmonic generation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28, № 24. P. 19003–19009. DOI: [10.1007/s10854-017-7854-x](https://doi.org/10.1007/s10854-017-7854-x)



Розділ 1. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК

У розділі проведено аналіз літературних джерел по фазових діаграмах у подвійних системах. Описано механізми формування сполук, що утворюються в цих системах, їх кристалічну структуру та деякі фізико-хімічні властивості.

1.1. Системи Cu – S(Se)

Фазові рівноваги в системі Cu – S [1, 2] представлено на рис. 1.1. Мідь із сіркою утворює ряд сполук. Купрум (І) сульфід є фазою змінного складу Cu_{2-x}S , володіє значною областю гомогенності та утворюється безпосередньо з розплаву при 1403 К [2]. Окрім цього, має три поліморфні модифікації: НТМ $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, яка є найбільш розповсюдженою формою в природі, стійка до температури 376,5 К; $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ з гексагональною структурою є стабільною

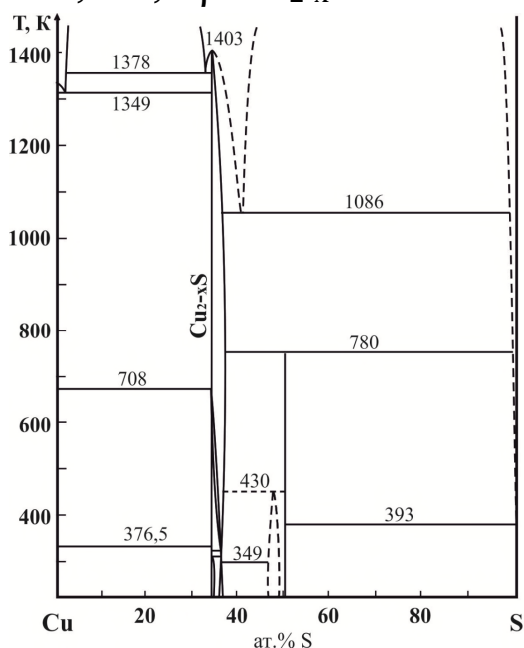


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Cu – S [2]

в інтервалі 376,5-708 К; при температурах понад 708 К халькозин переходить у провідну фазу $\gamma\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ (кубічна структура, стійка в межах 708-1403 К), в якій іони Купруму можуть вільно переміщуватися через кристалічну решітку [2]. Спостерігається зміна механізму провідності при переході від однієї модифікації до іншої. Так, $\alpha\text{-}$ та $\gamma\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ поведуть себе як



напівпровідники р-типу, в яких провідність зростає з температурою; для $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ частково проявляється іонна провідність. В інтервалі концентрацій $\sim 46\text{-}48$ ат. % S утворюється фаза, природа якої не визначена і її позначають пунктиром. Фаза складу CuS (ковелін), що утворюється при співвідношенні компонентів 1:1 при 780 K за перитектичним процесом, є нестійкою. В системі Cu – S існують дві області незмішуваності в рідкому стані: $\sim 2\text{-}30$ ат. % S та $\sim 40\text{-}98$ ат. % S.

Фазові рівноваги в системі Cu – Se (рис. 1.2) досліджували ряд авторів [1-5]. Купрум (І) селенід, склад якого описується формулою Cu_{2-x}Se , володіє конгруентним характером плавлення при 1403 K [4] чи 1419 K [5] та має значну область гомогенності. Фаза Cu_{2-x}Se (берзеліт) має поліморфне перетворення $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} \leftrightarrow \beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ при 396 K. В

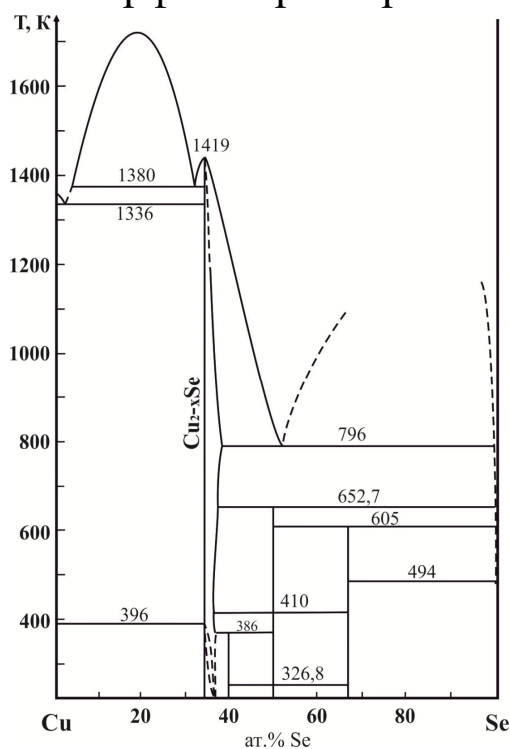


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Cu – Se [5]

цій системі, окрім купрум (І) селеніду, відомо про існування ще трьох сполук: CuSe і CuSe_2 , які утворюються за перитектичними реакціями при 650 K [4] чи 652,7 K [5] та при 605 K [4, 5] відповідно; Cu_3Se_2 , що утворюється внаслідок твердофазної взаємодії при 386 K [5]. В системі наявні дві області незмішуваності в рідкому стані: зі сторони Cu (4-31,5 ат. % Se) та зі сторони Se (52,5-99,6 ат. % Se).



Параметри кристалографії для сполук Cu_2S та Cu_2Se наведені у табл. 1.1. [2, 6-8].

Таблиця 1.1

Кристалографічні характеристики сполук $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$

Сполука			$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$
ПГ			$P2_1/c$	$P6_3/mmc$	$Fm-3m$
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>гексагон.</i>	<i>кубічна</i>
СП			mP144	hP16	cF44
Параметри гратки	Лінійні, нм	a	1,5246	0,349	0,5582
		b	1,1884	...	...
		c	1,3494	0,668	...
	Кутові		$\beta=116,35^\circ$	...	...
Література			[6]	[2]	[2]
Сполука			$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$		$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$
ПГ			$C2/c$	$Pnma$	$Fm-3m$
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>ромбічна</i>	<i>кубічна</i>
СП			mS144	oS36	cF12
Параметри гратки	Лінійні, нм	a	0,71379	0,4119	0,5859
		b	1,23823	0,7028	...
		c	2,73904	2,0390	...
	Кутові		$\beta=94,308^\circ$	...	...
Література			[7]	[8]	[7]

1.2. Системи Ag – S(Se)

Фазові рівноваги у системі Ag – S (рис. 1.3) представлені в роботах [1, 2, 9, 10]. Фаза Ag_{2-x}S , яка утворюється у цій системі, має значну область гомогенності, володіє конгруентним характером плавлення при 1115 К та має дві кристалічні модифікації: $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$ (аксентит) та $\beta\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$ (аргентит) [11, 12]. Фазовий перехід відбувається при 452 К. Низькотемпературна $\alpha\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$, яка є основною стабільною фазою при кімнатній температурі – напівпровідник. Високотемпературна $\beta\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$, що існує в інтервалі температур 452-859 К [9, 11, 13], суперйонний



напівпровідник. Відомо про надвисокотемпературну фазу $\gamma\text{-Ag}_{2-x}\text{S}$, що існує при температурі вище 859 К, є нестабільною і може легко розпадатися або переходити в інші сполуки за подальшого нагрівання. В рідкому стані існує дві області незмішуваності: в підсистемах $\text{Ag} - \text{Ag}_{2-x}\text{S}$ та $\text{Ag}_{2-x}\text{S} - \text{S}$ як наслідок монотектичних реакцій.

В системі $\text{Ag} - \text{Se}$ (рис. 1.4) утворюється сполука Ag_2Se , яка володіє конгруентним характером плавлення при 1170 К [2, 14] та аналогічно сульфиду, зазнає поліморфного перетворення при 407 К. Низькотемпературна фаза ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$) є напівпровідником із високою анізотропією провідності; високотемпературна модифікація ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) з кристалічною структурою типу антифлюориту – іонний провідник (іони Ag^+ мають високу мобільність). Система також характеризується наявністю двох областей незмішуваності в рідкому стані: зі сторони Ag (12-31 ат. % Se) та зі сторони Se (44,5-96 ат. % Se), як наслідок монотектичних реакцій.

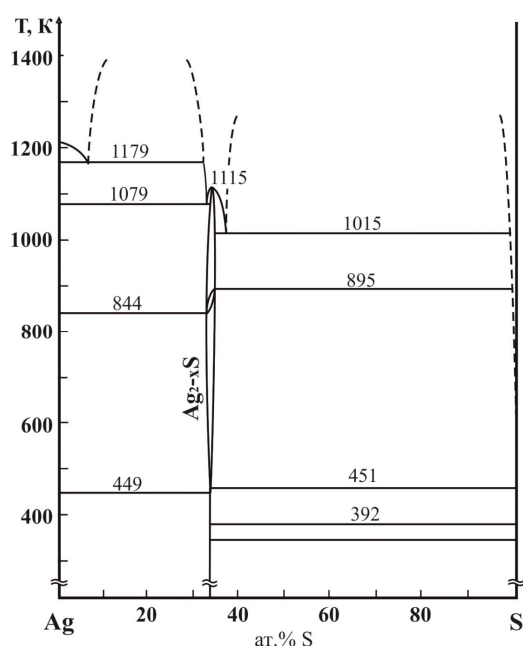


Рис. 1.3. Діаграма стану системи $\text{Ag} - \text{S}$ [9]

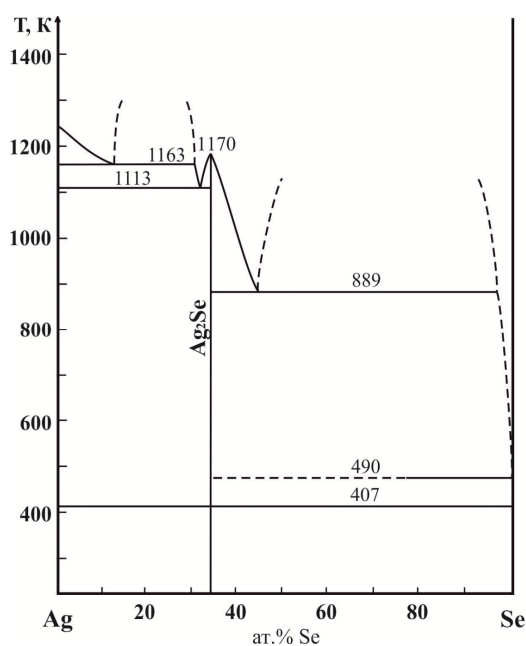


Рис. 1.4. Діаграма стану системи $\text{Ag} - \text{Se}$ [2]



Кристалографічні характеристики всіх модифікацій Ag_2S та Ag_2Se наведені в табл. 1.2. [10, 15-19].

Таблиця 1.2

Кристалографічні характеристики сполук $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$

Сполука			$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$	$\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$
ПГ			$P2_1$	$Im\text{-}3m$	$Fm\text{-}3m$
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>кубічна</i>	<i>кубічна</i>
СП			mP6	cI6	cF44
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,420	0,48914	0,634
		<i>b</i>	0,686	...	...
		<i>c</i>	0,970	...	...
	Кутові		$\beta\text{=125,26}^\circ$	...	...
Література			[15]	[16]	[10]
Сполука			$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$		$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$
ПГ			$P222_1$	$P2_12_12_1$	$Im\text{-}3m$
Сингонія			<i>ромбічна</i>	<i>ромбічна</i>	<i>кубічна</i>
СП			oP16	oP16	cF12
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,705	0,43373	0,5043
		<i>b</i>	0,785	0,70702	...
		<i>c</i>	0,433	0,77730	...
	Кутові		...	...	...
Література			[17]	[18]	[19]

1.3. Системи As – S(Se)

Діаграми стану систем As – S та As – Se представлені на рис. 1.5 та рис. 1.6 відповідно.

Фазові рівноваги в системі As – S досліджувались авторами [1, 2, 20-26], результати досліджень дещо суперечливі, що пов'язано з тенденцією зразків до склування та полімеризацією розплаву. Вказується на існування двох сполук As_2S_2 та As_2S_3 , які плавляться з відкритим максимумом при 592 К та 583 К, відповідно [2]. Температура плавлення арсен (III) сульфїду визначалась на природних та синтетичних кристалах; встановлено, що вона співпадає. В



склоподібному стані отримано сполуку складу As_2S_5 , яка плавиться перитектично при 463 К [22]. Згідно [2] в системі As – S утворюються три сполуки: As_4S_3 , AsS, As_2S_3 , які плавляться конгруентно при 500 К, 592 К та 583 К, відповідно. Останнє детальне вивчення цієї системи проведено авторами [21], які за допомогою термодинамічного моделювання розробили узгоджену модель для фазової діаграми As – S, діаграму стану якої наведено на рис. 1.5. Автори вказують на існування трьох сполук As_4S_3 , As_4S_4 ,

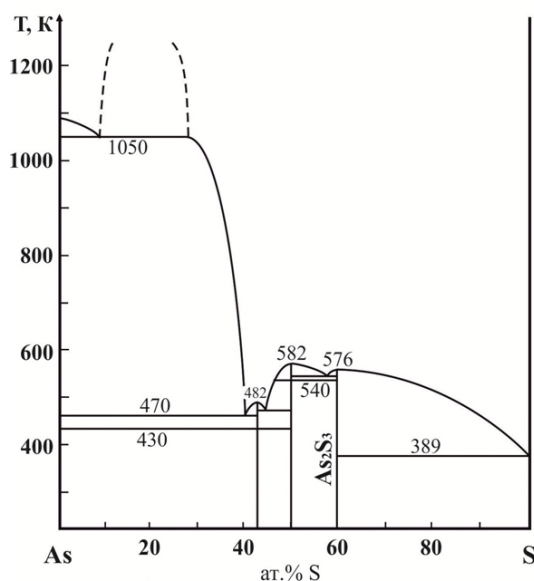


Рис. 1.5. Діаграма стану системи As – S [21]

As_2S_3 , які плавляться з відкритим максимумом при 482 К, 582 К та 576 К відповідно. Арсен (III) сульфід існує у трьох кристалічних модифікаціях: α , β та γ . Фази β - As_2S_3 і γ - As_2S_3 відомі як фази високого тиску, α - As_2S_3 ізоструктурна з мінералом – ауріпігмент, яка не зазнає поліморфних перетворень під час нагрівання за звичайних умов. Згідно [23] поліморфний перехід α - As_2S_3 $\leftrightarrow$ β - As_2S_3 відбувається при 430 К, хоча структура високотемпературної модифікації не встановлена. У цій системі зі сторони миш'яку існує розшарування в рідкому стані при 1050 К. Частинні діаграми As – As_4S_3 , As_4S_3 – As_4S_4 , As_4S_4 – As_2S_3 та As_2S_3 – S мають евтектичний характер [21].

Діаграма стану системи As – Se (рис. 1.6) досліджувалась у роботах [1, 23, 24, 26]. Існує три сполуки, як в аналогічній сульфуровмісній системі As – S: As_2Se_3 і AsSe,



які плавляться конгруентно при температурах 648 К і 573 К відповідно, та As_4Se_3 , що утворюється твердофазно за реакцією $\text{AsSe} + \text{As} \leftrightarrow \text{As}_4\text{Se}_3$ при 400 К. Частинні діаграми

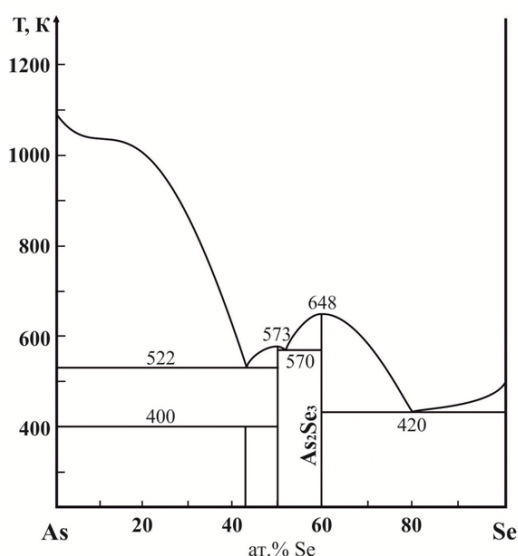


Рис. 1.6. Діаграма стану системи As – Se [24]

$\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{AsSe}$, $\text{AsSe} - \text{As}$ та $\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ мають евтектичний характер. В роботі [2] повідомляється, що арсен (III) селенід має поліморфний перехід при 423 К: $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$, останню модифікацію отримують при тривалому відпалі склоподібного сплаву. В обох системах фазові переходи для $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ не зазначені.

Кристалографічні характеристики сполук As_2S_3 та As_2Se_3 наведені в табл. 1.3 [25, 26]; сполуки ізоструктурні.

Таблиця 1.3

Кристалографічні характеристики сполук $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$

Сполука			As_2S_3	As_2Se_3
ПГ			$P2_1/n$	$P2_1/n$
Сингонія			моноклінна	моноклінна
СП			mP20	mP20
Параметри гратки	Лінійні, нм	a	1,1475	1,20774
		b	0,9577	0,99037
		c	0,4256	0,42835
	Кутові		$\beta=90,68^\circ$	$\beta=90,458^\circ$
Література			[25]	[26]



1.4. Системи Sb – S(Se)

Діаграми стану систем Sb – S та Sb – Se представлені на рис. 1.7 та рис. 1.8 відповідно.

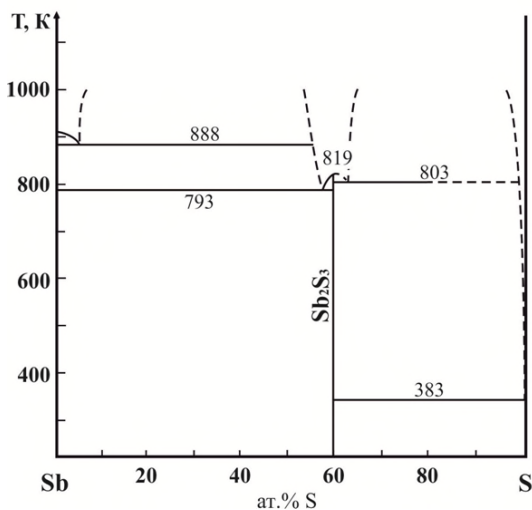


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Sb – S [2]

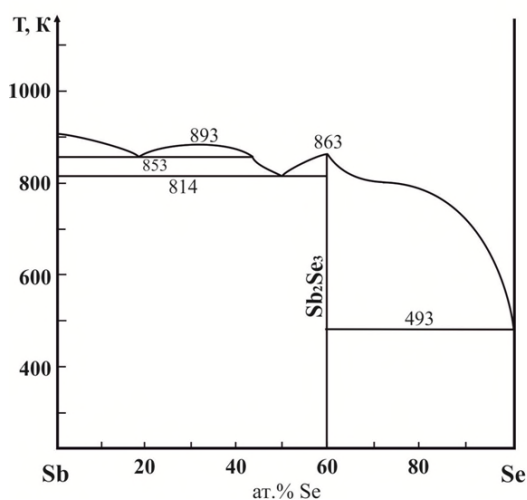


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Sb – Se [2]

Система Sb – S [1, 2] (рис. 1.7) характеризується утворенням сполуки Sb_2S_3 при співвідношенні компонентів 2:3, що плавиться конгруентно при 819 К чи 872 К [2]. У системі також зафіксовано наявність монотектичних реакцій, що відображають обмежену взаємну розчинність між компонентами. Зокрема, монотектична температура, що відповідає фазовому розшаруванню між стибієм та стибій (III) сульфідом, відповідає 888 К, а між сіркою та Sb_2S_3 – 803 К [2].

У системі Sb – Se [1, 2] (рис. 1.8), яка є селеновмісним аналогом системи Sb – S, також утворюється сполука складу Sb_2Se_3 , що є структурно подібною до Sb_2S_3 . Сتيبій (III) селенід плавиться з відкритим максимумом при температурі 863 К. Sb_2Se_3 утворює з надлишком селену евтектичну суміш виродженого типу, що вказує на низьку розчинність селену в твердому стибій (III) селеніді при температурі евтектики.



Кристалографічні характеристики сполук Sb_2S_3 та Sb_2Se_3 наведені в табл. 1.4 [27, 28]; сполуки ізоструктурні.

Таблиця 1.4

Кристалографічні характеристики сполук $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3$

Сполука			Sb ₂ S ₃	Sb ₂ Se ₃
ПГ			<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Сингонія			<i>орторомбічна</i>	<i>орторомбічна</i>
СП			oP20	oP20
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,1311	1,1805
		<i>b</i>	0,3836	0,39877
		<i>c</i>	1,1229	1,16623
	Кутові		...	...
Література			[27]	[28]

1.5. Системи Ge – S(Se)

Система Ge – S [1, 29] (рис. 1.9) характеризується утворенням двох сполук: GeS та GeS_2 , які формуються при співвідношенні вихідних компонентів 1:1 та 1:2 відповідно. Обидві фази володіють конгруентним характером плавлення, зокрема, GeS при температурі 938 К, а GeS_2 при 1113 К

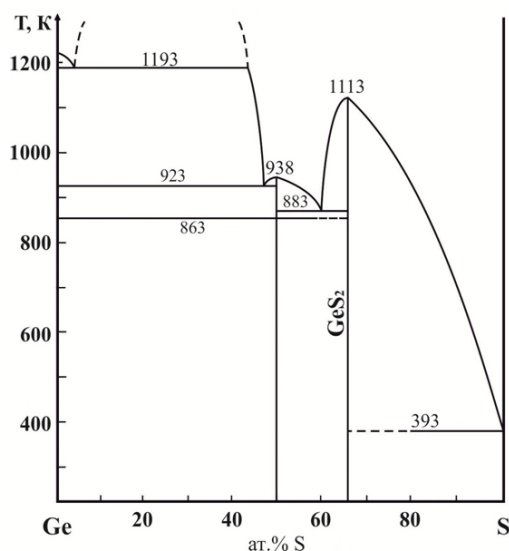


Рис. 1.9. Діаграма стану системи Ge – S [29]

[10, 29]. Германій (IV) сульфід має вузьку область гомогенності, володіє поліморфним перетворенням при температурах 770-793 К та може існувати в кількох формах залежно від умов синтезу (шарувата структура з впорядкованою кристалічною решіткою або полімерні ланцюги, де може утворювати структури з трикутниками



GeS₄, в якій Германій координується з чотирма атомами Сульфуру). У системі спостерігається область незмішуваності в рідкому стані, яка охоплює інтервал від 3 до 45 ат.% S, як наслідок монотектичної реакції.

Результати досліджень подвійної системи Ge – Se (рис. 1.10) висвітлені в низці робіт [1, 30-32] та свідчать про її складну фазову природу з утворенням кількох сполук. Відомо

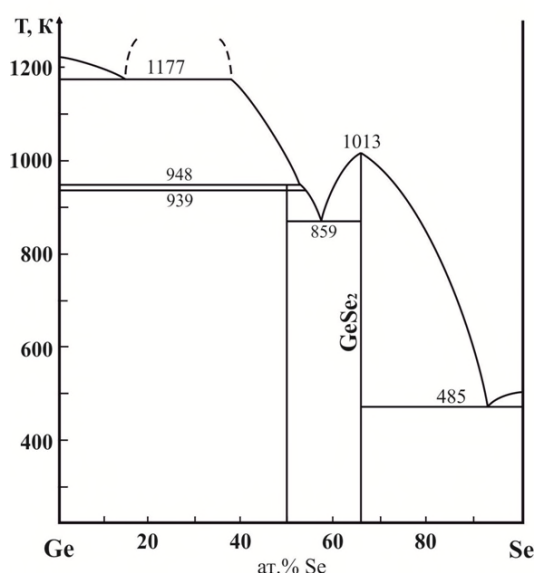


Рис. 1.10. Діаграма стану системи Ge – Se [30]

про утворення двох сполук GeSe та GeSe₂. Германій (IV) селенід утворюється конгруентно при температурі 1013 К, а моноселенід за перитектичною реакцією $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeSe}$ при 948 К. Відомо, що сполука GeSe існує у двох поліморфних модифікаціях, між якими відбувається фазовий перехід при температурі 939 К. Для

GeSe₂ відомі три поліморфні модифікації, кожна з яких має характерне забарвлення: низькотемпературна α -GeSe₂ жовто-оранжевого, β -GeSe₂ жовтого, γ -GeSe₂ червоного кольорів. Кристалічна структура останньої модифікації не встановлена. Крім утворення зазначених сполук, в системі Ge – Se наявна область незмішуваності у рідкому стані, яка спостерігається в інтервалі 15-38 ат.% Se.

Кристалографічні характеристики всіх модифікацій GeS₂ та GeSe₂ наведені в табл. 1.5. [19, 33-36].



Таблиця 1.5

Кристалографічні характеристики сполук $\text{GeS}(\text{Se})_2$

Сполука			BTM-GeS ₂	HTM-GeS ₂	
ПГ			<i>P2₁/c</i>	<i>Pc</i>	
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>моноклін.</i>	
СП			mP36	mP36	
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,6720	0,6875	
		<i>b</i>	1,6101	2,255	
		<i>c</i>	1,1436	0,6809	
	Кутові		<i>β</i> =90,88°	<i>β</i> =120,45°	
Література			[33]	[34]	
Сполука			GeSe ₂		
ПГ			<i>P2₁/c</i>	<i>Fdd2</i>	<i>I-42d</i>
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>орторомб.</i>	<i>тетрагон.</i>
СП			mP48	oF72	tI12
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,7036	0,692	0,55073
		<i>b</i>	1,6832	1,221	...
		<i>c</i>	1,181	2,311	0,99374
	Кутові		<i>β</i> =90,7°	...	...
Література			[35]	[19]	[36]

1.6. Системи Sn – S(Se)

Діаграми фазових рівноваг систем Sn – S [37] та Sn – Se [38] представлені на рис. 1.11 та рис. 1.12 відповідно. В системі Sn – S [37] виявлено чотири сполуки: дві з конгруентним SnS_2 при 1143 К, SnS при 1155 К та дві з інконгруентним Sn_3S_4 при 983 К, Sn_2S_3 при 1018 К характером плавлення.

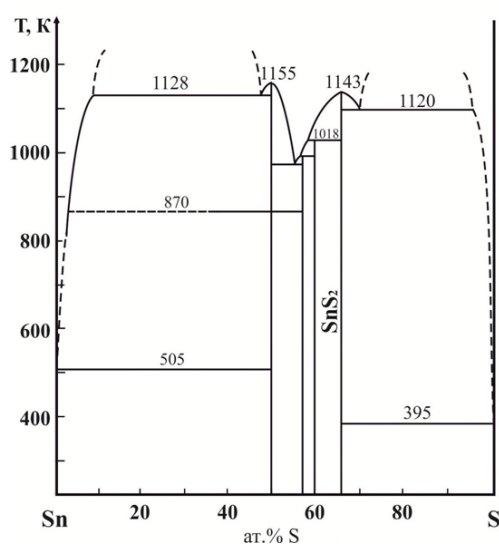


Рис. 1.11. Діаграма стану системи Sn – S [37]

Дисульфід стануму SnS_2 має високу анізотропність властивостей через шарувату природу (структурний тип



CdI_2); структура аналогічна до графіту. В цій системі існує дві області незмішуваності в рідкому стані в підсистемах: $\text{Sn} - \text{SnS}$ (10-48 ат. % S) та $\text{SnS}_2 - \text{S}$ (70-95 ат. % S).

В аналогічній селеновмісній системі $\text{Sn} - \text{Se}$ (рис. 1.12) авторами [2, 38, 39] встановлено утворення (при співвідношенні компонентів 1:1 та 1:2) двох сполук – SnSe та

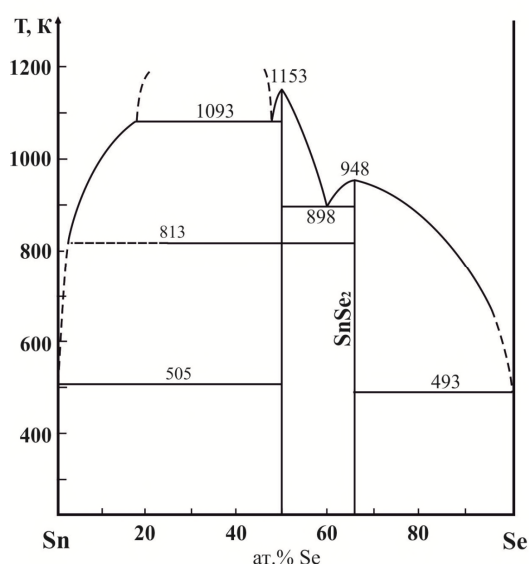


Рис. 1.12. Діаграма стану системи $\text{Sn} - \text{Se}$ [38]

SnSe_2 . Обидві плавляться безпосередньо з розплаву: диселенід SnSe_2 при 948 К, що кристалізується в структурному типі CdI_2 з шаруватою структурою та моноселенід SnSe при 1153 К. Остання сполука має поліморфне перетворення при 813 К згідно [38]. В рідкому стані існує область незмішуваності в підсистемі $\text{Sn} - \text{SnSe}$ як наслідок монотектичної реакції.

Кристалографічні характеристики сполук SnS_2 та SnSe_2 наведені в табл. 1.6 [40-42].

Таблиця 1.6

Кристалографічні характеристики сполук $\text{SnS}(\text{Se})_2$

Сполука			$\alpha\text{-SnS}_2$	$\beta\text{-SnS}_2$	SnSe_2
ПГ			$P\text{-}3m$	$P6_3mc$	$P\text{-}3m$
Сингонія			<i>тригональна</i>	<i>гексагональна</i>	<i>тригональна</i>
СП			hP3	hP6	hP3
Параметри гратки	Лінійні, нм	a	0,36163	0,3645	0,3811
		b	...	...	...
		c	0,5682	1,1802	0,6141
	Кутові		...	...	...
	Література		[40]	[41]	[42]



1.7. Властивості бінарних сполук

Сполуки, що утворюються в бінарних системах $\text{Cu}(\text{Ag}) - \text{S}(\text{Se})$, $\text{As}(\text{Sb}) - \text{S}(\text{Se})$, $\text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}(\text{Se})$, привертають увагу дослідників завдяки їхнім фізико-хімічним властивостям, високій провідності, оптичній прозорості, а також здатності до формування напівпровідникових, в тому числі шаруватих, структур, що робить їх перспективними для використання в багатьох галузях.

Купрум (I) халькогеніди характеризуються високою фоточутливістю та здатністю поглинати світло у видимому та інфрачервоному діапазонах. Наявність вакансій в підгратці Cu призводить до появи акцепторних рівнів, що зумовлює р-тип провідності в фазах Cu_{2-x}X , де $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$ [43]. Ширина забороненої зони Cu_2S , визначена за даними температурної залежності електропровідності, складає 1,7-2,0 еВ, а оптичним методом – 1,0-1,2 еВ при 300 К та 1,26 еВ при 80 К [44]. Купрум (I) сульфід (мідний колчедан або халькозин) використовують в конденсаторах великої місткості, в пристроях пам'яті – мемристорах, завдяки тому, що β -фаза володіє суперіонною електропровідністю [45]. Селенід Cu_2Se , володіючи напівпровідниковими властивостями у твердому стані ($E_g = 1,7\text{-}2$ еВ [2]), зберігає їх і в розплаві [46]. Це робить їх придатними для створення фотодетекторів, сонячних елементів і світловипромінюючих пристроїв. Окрім цього, купрум (I) сульфід може утворювати гетеропереходи з іншими матеріалами, що призводить до нових фізичних властивостей [47].

Аргентум (I) халькогеніди є перспективними матеріалами для використання у пристроях, що перетворюють теплову та сонячну енергію в електричну



[48, 49]. Деякі з цих сполук демонструють змішану електронно-іонну провідність, що відкриває можливості для їх застосування в розробці електродних матеріалів, функціональних датчиків, іоністорів, електрохімічних сенсорів тощо [50-52]. Однією з ключових сполук є напівпровідник Ag_2S , який завдяки вузькій забороненій зоні (0,9-1,05 eV [12]) та високій хімічній стабільності може бути використаний у фотогальванічних елементах і інфрачервоних детекторах [53]. Ці властивості роблять його надзвичайно важливим для оптоелектроніки та сенсорики. Ag_2Se є вузькозонним напівпровідником n -типу ($E_g = 0,18$ eV), що відзначається високою питомою електропровідністю, а також має значний термоелектричний ефект, що є перспективно для використання у термоелектричних пристроях і системах перетворення тепла в електричну енергію [54].

Матеріали на основі сполук As_2S_3 та As_2Se_3 є ефективними у створенні елементів для лазерів, які працюють в інфрачервоному діапазоні; пристроях для копіювання інформації, сучасних технологіях зберігання та передачі даних; у створенні фоторезистивних та голографічних елементів; оптичних фільтрів, сенсорів і компонентів для нелінійної оптики завдяки своїм унікальним електричним, оптичним і термічним характеристикам [55-58].

Стибій (III) халькогеніди завдяки таким властивостям як високе значення показника заломлення та коефіцієнта поглинання ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$ для Sb_2S_3 ; $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ для Sb_2Se_3), прозорості, оптимальному значенню ширини забороненої зони ($E_g = 1,78\text{-}2,5$ eV для Sb_2S_3 ; $E_g = 1,1\text{-}1,3$ eV для Sb_2Se_3) є перспективними як матеріали для тонкоплівкових сонячних батарей, в оптичному приладобудуванні, термоелектричних



пристроях охолодження та фотогальванічних осередках для видимої та ближньої інфрачервоної області спектра [59-65].

Сполуки GeS_2 та GeSe_2 – напівпровідники з досить низькою електричною провідністю, яку можна змінювати залежно від умов виготовлення матеріалу та додавання домішок, що робить їх цікавими для використання в електронних компонентах. Ширина забороненої зони становить $\sim 3,1\text{--}3,4$ еВ для GeS_2 та $\sim 2,2\text{--}2,5$ еВ для GeSe_2 , що відповідає їх прозорості у видимому та ультрафіолетовому діапазонах спектра. Германій (IV) халькогеніди, завдяки високому показнику заломлення і прозорості у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах, використовуються у створенні оптичних фільтрів, лінз і покриттів [66].

SnS_2 та SnSe_2 з шаруватою структурою є напівпровідниками *n*-типу з високою електричною провідністю, що робить їх ефективними для використання в транзисторах та інших електронних компонентах. Мають широку заборонену зону ($\sim 2,2\text{--}2,5$ еВ для сульфіду та $\sim 2,1\text{--}2,4$ еВ для селеніду), що дозволяє їм бути прозорими у видимому та інфрачервоному діапазонах, і використовуватися в оптичних сенсорах і фільтрах [67-69].

Висновки до розділу 1

Сполуки Cu_2S , Cu_2Se , Ag_2S , Ag_2Se , As_2S_3 , As_2Se_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , GeS_2 , GeSe_2 , SnS_2 , SnSe_2 , які утворюються у бінарних системах $\text{Cu}(\text{Ag})\text{--S}(\text{Se})$, $\text{As}(\text{Sb})\text{--S}(\text{Se})$, $\text{Ge}(\text{Sn})\text{--S}(\text{Se})$, володіють конгруентним типом плавлення; відзначаються перспективними фізичними властивостями; мають в більшості вузькі області гомогенності й тому можуть виступати вихідними компонентами квазіпотрійних систем.



Список використаних джерел до розділу 1

1. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Materials Park, OH, USA: ASM International, 1990. Vol. 1–3.
2. Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Shelimova L. E., Skudnova E. V. *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds*. A. A. Baikov Institute of Metallurgy, Academy of Sciences of the USSR. New York: Springer Science+Business Media. 1969. 258 p. DOI: [10.1007/978-1-4899-6373-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6373-4)
3. Babitsina A. A., Yemelyanova T. A., Chernitsina M. A., Kalinnikov V. T. Sistema med – selen. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1975. T. 20, № 11. S. 3093–3096.
4. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. The Cu – Se (Copper-Selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. Vol. 2. P. 305–315. DOI: [10.1007/BF02868284](https://doi.org/10.1007/BF02868284)
5. Glazov V. M., Pashinkin A. S., Fedorov V. A. Phase equilibria in the Cu–Se system. *Neorganicheskie Materialy*. 2000. Vol. 36, № 7. P. 775–787. DOI: [10.1007/BF02758413](https://doi.org/10.1007/BF02758413)
6. Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1979. Vol. 150, № 1-4. P. 299–320. DOI: [10.1524/zkri.1979.150.14.299](https://doi.org/10.1524/zkri.1979.150.14.299)
7. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of Cu₂Se. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2011. Vol. 4. P. 200–205. DOI: [10.30970/cma4.0184](https://doi.org/10.30970/cma4.0184)
8. Asadov Yu. G., Jabrailova G. A. Investigation of structural transformations in Cu₂Se. *Kristallografiya i Tekhnika*. 1973. Vol. 8, № 4. P. 492–505. DOI: [10.1515/9783112653401-013](https://doi.org/10.1515/9783112653401-013)
9. Sharma R. C., Chang Y. A. The Ag–S (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, № 3. P. 263–269. DOI: [10.1007/BF02869003](https://doi.org/10.1007/BF02869003)
10. Diagrammi sostoyaniya dvoinikh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3 t. T.1. Pod obshch. red. N. P. Lyakisheva. M.: Mashinostroenie, 1996. 992 s.
11. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Artificial silver sulfide Ag₂S: Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 83. P. 35–47. DOI: [10.1016/j.spmi.2015.03.024](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024).



12. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Churkin A. V., Rempel A. A. High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acanthite α -Ag₂S and argentite β -Ag₂S. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18, № 6. P. 4617–4626. DOI: [10.1039/c5cp07224g](https://doi.org/10.1039/c5cp07224g).
13. Sadovnikov S. I., Rempel A. A. Synthesis of nanocrystalline silver sulfide. *Inorganic Materials*. 2015. Vol. 51. P. 759–766. DOI: [10.1134/S0020168515070134](https://doi.org/10.1134/S0020168515070134)
14. Khansen M., Anderko K. *Strukturi dvoinikh splavov*. Moskva: Metallurgizdat, 1962. T. I, II. 1488 s.
15. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 158, № 1-2. S. 167–175. DOI: [10.1016/S0167-2738\(02\)00768-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00768-3)
16. Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdziszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag₂S. *Materials Science*. 2011. Vol. 26, № 2. P. 114–116. DOI: [10.1154/1.3583564](https://doi.org/10.1154/1.3583564)
17. Mamedov K. P., Gadzhiev M. F., Nurieva Z. D., Suleimanov Z. I. Rentgenograficheskoe issledovanie fazovogo perekhoda v Ag₂Se. *Kristallografiya*. 1974. T. 19, № 1. S. 174–175.
18. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in Ag₂Se (Naumannite). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2008. Vol. 634, № 2. P. 241–246. DOI: [10.1002/zaac.200700452](https://doi.org/10.1002/zaac.200700452)
19. Villars P. *Pearson's Handbook: Desk Edition*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1997. Vol. 1-2. 2886 p.
20. Blachnik R., Hoppe A., Wickel U. Die Systeme Arsen–Schwefel und Arsen–Selen und die thermodynamischen Daten ihrer Verbindungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1980. Vol. 468, № 1-2. P. 78–90.
21. Emelina A. L., Alikhanian A. S., Steblevskii A. V., Phase Diagram of the As – S System. *Inorganic Materials*. 2007. T. 43, № 2. S. 95–104. DOI: [10.1134/S002016850702001X](https://doi.org/10.1134/S002016850702001X).
22. Timofeeva V. N., Vinogradova G. Z., Feklichev Ye. M. i dr. Issledovanie vliyaniya visokikh davlenii na kristallizatsiyu stekol sistemi As – S. *Dokladi Akademii nauk SSSR*. 1970. T.190, № 4.



23. Kirkinskii V. A., Ryapsov A. P., Yakushev V. G. Khalkogenidi mishyaka, surmi i vismuta pri visokikh davleniyakh. Novosibirsk: Nauka, 1985. 111 s.
24. Okamoto H. As – Se (Arsenic – Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 1998. Vol. 19, № 5. P. 488. DOI: [10.1361/105497198770342003](https://doi.org/10.1361/105497198770342003)
25. Mullen D. J. E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As₂S₃. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Vol. 136, № 1-2. P. 48–65. DOI: [10.1524/zkri.1972.136.1-2.48](https://doi.org/10.1524/zkri.1972.136.1-2.48)
26. Stergiou A. C., Rentzeperis P. J. The Crystal Structure of Arsenic Selenide, As₂Se₃. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1985. Vol. 173. P. 185–191. DOI: [10.1524/zkri.1985.173.3-4.185](https://doi.org/10.1524/zkri.1985.173.3-4.185)
27. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb₂S₃. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315. DOI: [10.1524/zkri.1972.135.3-4.308](https://doi.org/10.1524/zkri.1972.135.3-4.308)
28. Kyono A., Hayakawa A., Horiki M. Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb₂S₃). *Physics and Chemistry of Minerals*. 2015. Vol. 42, № 6. P. 475–490. DOI: [10.1007/s00269-015-0737-x](https://doi.org/10.1007/s00269-015-0737-x)
29. Lyu Tsyun-khua, Pashinkin A. S., Novoselova A. V. Issledovanie sistemi germanii – sera. *Dokladi Akademii nauk SSSR*. 1963. T. 151, № 6. S. 1335–1336.
30. Gokhale A. B., Abbaschian R. The Ge – Se (germanium-selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990. Vol. 11, № 3. P. 257–263. DOI: [10.1007/BF03029295](https://doi.org/10.1007/BF03029295)
31. Vinogradova G. Z., Dembovskii S. A., Sivkova N. B. Utochnenie diagrammi sostoyaniya Se – Ge v oblasti GeSe – GeSe₂. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1968. T. 13, № 7. S. 2029.
32. Ipsen H., Cambino M., Schuster W. The Germanium – Selenium Phase Diagram. *Monatshefte für Chemie*. 1982. № 113. S. 389–398. DOI: [10.1007/BF00799914](https://doi.org/10.1007/BF00799914)
33. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS₂. *Acta Crystallographica. Section B*. 1975. № 31. P. 2060–2064. DOI: [10.1107/S0567740875006851](https://doi.org/10.1107/S0567740875006851)
34. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂. *Acta Crystallographica. Section B*. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.



- DOI: [10.1107/S0567740876004913](https://doi.org/10.1107/S0567740876004913)
35. Popovic Z. V., Stolz H. J. Infrared and Raman spectra of germanium dichalcogenides-II: GeSe₂. *Physica Status Solidi B – Basic Solid State Physics*. 1981. Vol. 108. P. 153. DOI: [10.1002/pssb.2221080108](https://doi.org/10.1002/pssb.2221080108)
 36. Grzechnik A., Stolen S., Bakken E., Grande T., Mezouar M. Structural transformations in three-dimensional crystalline GeSe₂ at high pressures and high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 150. P. 121–127. DOI: [10.1006/jssc.1999.8557](https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8557)
 37. Karakhanova M. I., Pashinkin A. S., Novoselova A. V. O diagramme plavkosti olovo – sera. *Neorganicheskie materialy*. 1966. T. 2, № 6. S. 991–996.
 38. Karakhanova M. I., Pashinkin A. S., Novoselova A. V. O diagramme plavkosti sistemi olovo – selen. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1966. T. 2, № 7. S. 138–141.
 39. Gaskov A. M., Zlomanov V. P., Sapozhnikov Yu. A., Novoselova A. V. Izuchenie diagrammi sostoyaniya sistemi olovo – selen. *Vestnik MGU. Seriya Khimiya*. 1968. № 3. S. 48–51.
 40. Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS₂, berndtite. *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
 41. Guenter J. R., Oswald H. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. Vol. 22. P. 622–623.
 42. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX₂ polytypes: CdI₂, PbI₂, SnS₂ and SnSe₂. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. Vol. 22. P. 622–623. DOI: [10.1107/S0021889889006916](https://doi.org/10.1107/S0021889889006916)
 43. Погодін А. І., Кохан О. П. Триангуляція квазіпотрійної системи Cu₂S – CuI – P₂S₅. *Вісник Ужгородського національного університету. Серія Хімія*. 2011. № 26. С. 23–25.
 44. Погодін А. І. Системи Cu₂S – CuBr(I) – «P₂S₅»: фазові рівноваги, одержання та властивості проміжних фаз : дис. ...



- канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 2016. 178 с.
45. Ryabtsev S. V., Zavrazhnov A. Yu., Berezin S. S., Rodivilov S. V., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. Poluchenie i kharakterizatsiya plenochnikh obraztsov Cu_2S . *Zhurnal kondensirovannie sredi i mezhfaznie granitsi*. 2016 T. 18, № 4, S. 545–549.
 46. Regel A. R., Glazov V. M. Fizicheskie svoistva elektronnikh rasplavov. M : Nauka, 1980. 296 s.
 47. Zhang Xi, Pollitt Stephan, Jung Gihun et al. Solution-Processed Cu_2S Nanostructures for Solar Hydrogen Production. *Chemistry of Materials*. 2023. Vol. 35, № 6. P. 2371–2380. DOI: [10.1021/acs.chemmater.2c03489](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03489)
 48. O’Connell J. P., Haile J. M. Thermodynamics: Fundamentals for Applications. Cambridge : Cambridge University Press. 2010. 674 p.
 49. Pal’yanova G. A., Chudnenko K. V., Zhuravkova T. V. Thermodynamic properties of solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{Se}$. *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 575. P. 90–96. DOI: 10.1016/j.tca.2013.10.018
 50. Ukshe Ye. A., Bukun N. G. Tverdie elektroliti : monografiya. Moskva : Nauka, 1977. 176 s.
 51. Miyatani S. Ionic Conductivity in Silver Chalcogenides. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1981. Vol. 50, № 10. P. 3415–3418.
 52. Ivanov-Shits A. K., Murin I. V. Ionika tverdogo tela : v 2 t. Sank-Peterburg : izd-vo S.-Peterb. un-ta, 2000. T. 1. 616 s.
 53. Sadovnikov S. I. Chukin A. V. Rempel A. V. Gusev A. I. Polimorfnoe prevrashchenie v nanokristallicheskom sulfide serebra. *Fizika tverdogo tela*. 2016. Vol. 58, № 1, S. 32–38. DOI: 10.1134/S1063783416010273
 54. Aliev F. F. Dzhafarov M. B., Saddinova A. A. Thermoelectric properties of Ag_2Se . *Alternative Energy and Ecology*. 2010. Vol. 87, № 7. P. 44–48.
 55. Паюк О., Ліщинський І., Стронський О., Криськов Ц., Губанова А., Прібілова Г., Влочек М. Властивості стекол As_2S_3 легованих марганцем: калориметричні дослідження та раманівська спектроскопія. *Фізика і хімія твердого тіла*.



2011. Т. 12, № 3. С. 594–597.
56. Wagner T., Kasap S. O. Photoinduced structural changes and photodarkening in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 films. *Philosophical Magazine B*. 1996. Vol. 74, № 6. P. 667–678. DOI: [10.1080/01418639608241069](https://doi.org/10.1080/01418639608241069).
57. Xin Gai, Ting Han, Amrita Prasad, Steve Madden, Duk-Yong Choi, Rongping Wang, Douglas Bulla, Barry Luther-Davies. Progress in optical waveguides fabricated from chalcogenide glasses. *Optics Express*. 2010. № 25. P. 26635. DOI: [10.1364/oe.18.026635](https://doi.org/10.1364/oe.18.026635)
58. Stronski A. Photoinduced structural changes in $\text{As}_{100-x}\text{S}_x$ layers. *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2000. № 3. P. 394–399. DOI: [10.15407/spqeo3.03.394](https://doi.org/10.15407/spqeo3.03.394)
59. Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507. DOI: [10.1016/j.tsf.2008.11.060](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060).
60. Зінченко В. Ф. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 366–371.
61. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol. 40, № 8. P. 2440–2444. DOI: [10.1088/0022-3727/40/8/005](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/005)
62. Zhang Y., Chen C., Liang G. Antimony selenide thin-film solar cells. *Semiconductor Science and Technology*. 2016. Vol. 31. DOI: [10.1088/0268-1242/31/6/063001](https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/063001)
63. Tesfaye F., Taskinen P. Thermodynamics and Phase Equilibria in the (Ni, Cu, Zn)-(As, Sb, Bi)-S Systems at Elevated Temperatures (300 – 900°C). *Aalto University Publications in Materials Science and Engineering*. 2010. P. 3. DOI: [10.13140/2.1.4901.2803](https://doi.org/10.13140/2.1.4901.2803).
64. Srikanth S., Suriyanarayanan N., Prabahar S., Balasubramanian V., Kathirvel D. Structural and Optical Properties of Chemical bath Deposited Sb_2S_3 thin films. *Advances in Applied Science Research*. 2011. Vol. 2, № 1. P. 95–104.
65. Lan C., Liang G., Lan H., Peng H., Su Z., Zhang D., Fan P.



- Microstructural and optical properties of Sb₂S₃ film thermally evaporated from antimony pentasulfide and efficient planar solar cells. *Physica Status Solidi RRL*. 2018. Vol. 12, № 6. P. 1800025. DOI: [10.1002/pssr.201800025](https://doi.org/10.1002/pssr.201800025).
66. Nikolic P. M., Popovic Z. V. Some optical properties of GeS₂ single crystals. *Journal of Physics C*. 1979. Vol. 12, № 6. P. 1151–1156. DOI: [10.1088/0022-3719/12/6/026](https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/6/026)
67. Bletskan D.I. Phase equilibrium in binary Systems A^{IV}B^{VI}: Part. III Systems Sn – Chalcogenides. *ChemInform*. 2006. Vol. 37, № 30. P. 61–69. DOI: [10.1002/chin.200630244](https://doi.org/10.1002/chin.200630244).
68. Shi C., Yang P., Yao M., Dai X., Chen Z. Preparation of SnS₂ thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 534. P. 28–31. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.01.072](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.072)
69. Burton L. A., Whittles T. J., David Hesp, Linhart W. M., Skelton J. M., Bo Hou, Webster R. F., O'Dowd G., Reece C., Cherns D., Fermin D. J., Veal T. D., Dhanak V. R., Walsh A. Electronic and optical properties of single crystal SnS₂: an earth-abundant disulfide photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4. P. 1312–1318. DOI: [10.1039/C5TA08214E](https://doi.org/10.1039/C5TA08214E)



Розділ 2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В КВАЗІПОДВІЙНИХ СИСТЕМАХ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛУК

У розділі проведено аналіз літературних джерел по фазових діаграмах у квазіподвійних системах. Описано механізми формування сполук, що утворюються в цих системах, їхню кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості. Зокрема, увагу зосереджено на вивченні взаємодії між халькогенідами (сульфідами та селенідами) Купруму (+1), Аргентуму (+1) та елементів IV-V груп: Арсену (+3), Стибію (+3), Германію (+4) і Стануму (+4). Розглянуто можливості використання отриманих матеріалів у різних галузях, включаючи електроніку, оптику та матеріалознавство.

2.1. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 (\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2)$, де $\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb};$ $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}; \text{X} - \text{S, Se}$

2.1.1. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{As}_2\text{X}_3$

Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ представлена на рис. 2.1. Система $\text{Cu} - \text{As} - \text{S}$ характеризується шістьма потрійними сполуками, які зустрічаються у вигляді мінералів: Cu_3AsS_4 (енаргіт, лузоніт), Cu_3AsS_3 (тенантіт), $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (піротіоарсенат), $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (синерит) та CuAsS (лаутит) [1, 2], характеризуються ковалентними зв'язками та кристалізуються в структурах типу сфалериту та вюрциту [2]. В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [3-5] існує дві сполуки: Cu_3AsS_3 з конгруентним при 943 К та $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ з інконгруентним при 864 К характерами плавлення. Ці ж автори, окрім цього,



вказують на наявність: Cu_3AsS_4 та CuAsS , проте на діаграмі стану сполук не зазначають. В роботі [1] наведена уточнена діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ (рис. 2.1), що узагальнює

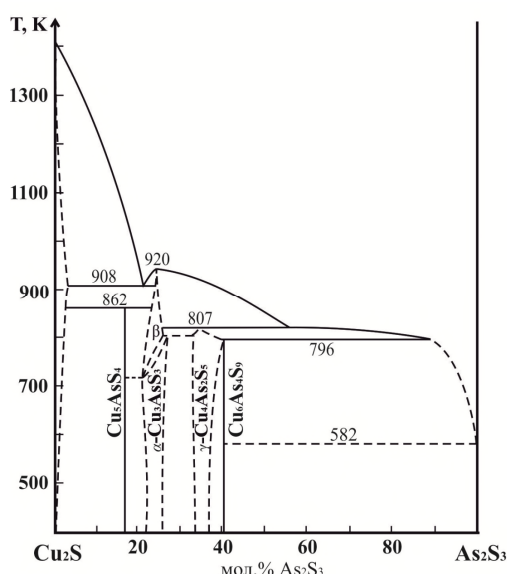


Рис. 2.1. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [1]

дослідження [6-8], де вказують на існування: Cu_3AsS_3 , має конгруентний характер плавлення при 920 K, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ та $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, що утворюються за перитектичними реакціями при 796 K та 807 K [8] відповідно. Крім того, вказано на утворення фази Cu_5AsS_4 та її можливу ізоstrukturність з Ag_5SbS_4 [9], однак це припущення досі не підтверджене.

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 2.2) досліджена в роботах [10-14]. Автори [10, 11] вказують на існування двох

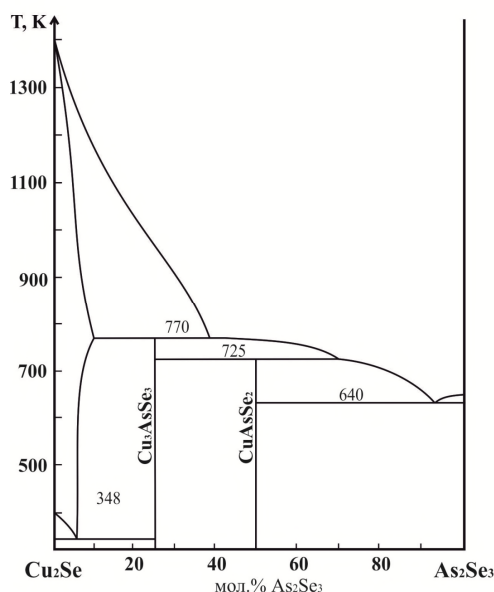


Рис. 2.2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [14]

фаз, що утворюються за перитектичними реакціями: Cu_3AsSe_3 при 773 K і має широку область гомогенності (66,7-80 мол. % Cu_2Se [10] чи 66,7-82 мол. % Cu_2Se [11]) та CuAsSe_2 при 723 K, що існує в інтервалі температур 723-648 K. У роботі [12], крім сполук Cu_3AsSe_3 (утворюється за перитектичною реакцією при 769 K) та CuAsSe_2 (плавиться



інконгруентно при 683 К), відомо про утворення $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ за перитектичною реакцією при 746 К, що має вузьку область гомогенності (5 мол. % при 683 К). Результати останніх детальних досліджень системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ представлені в роботах [13, 14]. Автори [13] вказують на існування CuAsSe_2 , яка утворюється при 725 К за перитектичною реакцією. Натомість у роботі [14] вказано на існування Cu_3AsSe_3 , що утворюється інконгруентно при 770 К, крім CuAsSe_2 . В системі на основі Cu_2Se існує твердий розчин, область якого при 770 К простягається до 10 мол. % As_2Se_3 .

Склади та кристалографічні характеристики сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ подані в табл. 2.1 [8, 9, 15-16].

Таблиця 2.1

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$

Сполука			Cu ₃ AsS ₃	Cu ₆ As ₄ S ₉	Cu ₄ As ₂ S ₅
ПГ			<i>I-43m</i>	<i>P1</i>	<i>Cc</i>
Сингонія			<i>кубічна</i>	<i>трикл.</i>	<i>монокл.</i>
СП			cI56	aP38	...
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,0232	0,9064	1,0350
		<i>b</i>	...	0,9830	1,4650
		<i>c</i>	...	0,9078	3,3340
	Кутові		...	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,5^\circ$ $\gamma = 107,8^\circ$	$\beta = 96,0^\circ$
Література			[15]	[9]	[8]
Сполука			CuAsSe ₂		
ПГ			<i>F-43m</i>	<i>R3m</i>	
Сингонія			<i>кубічна</i>	<i>ромбоedr.</i>	
СП			cF8	hR4	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,5754	0,4052	
		<i>b</i>	...	...	
		<i>c</i>	...	1,9726	
	Кутові		...	...	
Література			[16]	[16]	



2.1.2. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{Sb}_2\text{X}_3$

Діаграми стану систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [17] та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [17] представлені на рис. 2.3 та рис. 2.4, в яких утворюються однотипні сполуки складу 3:1:3 та 1:1:2.

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 2.3) і структура проміжних фаз, що утворюються в ній, досліджена

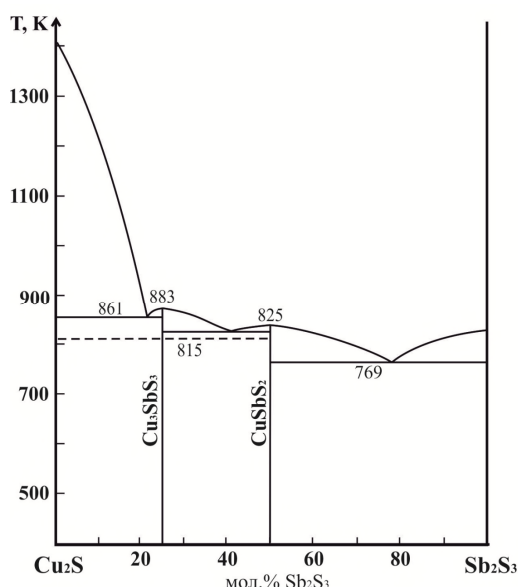


Рис. 2.3. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [17]

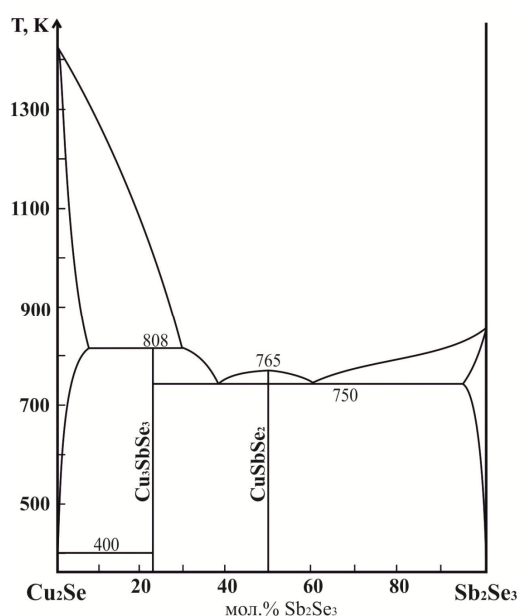


Рис. 2.4. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [17]

[17-20]. У системі існує дві сполуки з конгруентним характером плавлення: Cu_3SbS_3 при 885 K та CuSbS_2 при 825 K. Авторами [21] виявлено лише CuSbS_2 з конгруентним характером плавлення при тій же температурі. Результат останніх детальних досліджень представлено в роботі [22], де встановлено, що CuSbS_2 є фазою змінного складу.

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 2.4) [17] характеризується утворенням двох проміжних сполук: CuSbSe_2 з конгруентним при 765 K та Cu_3SbSe_3 з інконгруентним характером плавлення ($L + \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$) при 808 K. В цій системі, на відміну від аналогічної сульфуровмісної, на основі Cu_2Se та Sb_2Se_3 існують обмежені області



твердих розчинів, які нижче температури 500 К є незначними. В роботі [23] система досліджена в обмеженому інтервалі (48-52 мол. % Sb_2Se_3), побудована її мікродіаграма стану. Підтверджено характер утворення сполуки CuSbSe_2 та встановлено, що при евтектичній температурі (744 К) ширина області гомогенності CuSbSe_2 становить 0,88 мол. %.

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ подані в табл. 2.2 [24-29].

Таблиця 2.2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Сполука			Cu ₃ SbS ₃			CuSbS ₂
ПГ			<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>I-43m</i>	<i>Pnma</i>
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>ромбічна</i>	<i>кубічна</i>	<i>ромбічна</i>
СП			mP56	oP28	cI56	oP16
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,7814	0,7802	1,0300	0,6008
		<i>b</i>	1,0242	1,0238	...	0,3784
		<i>c</i>	1,3273	0,6595	...	1,4456
	Кутові		<i>β</i> =90,3°	...	...	...
Література			[24]	[25]	[26]	[27]
Сполука			Cu ₃ SbSe ₃		CuSbSe ₂	
ПГ			<i>Pnma</i>		<i>Pnma</i>	
Сингонія			<i>ромбічна</i>		<i>ромбічна</i>	
СП			oP28		oP16	
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,7986		0,62988	
		<i>b</i>	1,0613		0,3981	
		<i>c</i>	0,6837		1,5003	
	Кутові		...		...	
Література			[28]		[29]	

2.1.3. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{GeX}_2$

Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ (рис. 2.5) вивчалась у ряді досліджень [30-37]. Водночас, у літературі наявні суперечності щодо утворення та характеру плавлення



сполук. Узгодженими є лише дані про існування двох тернарних сполук із постійним складом: Cu_8GeS_6 (аналог мінералу купродіту) та Cu_2GeS_3 , однак способи їх утворення

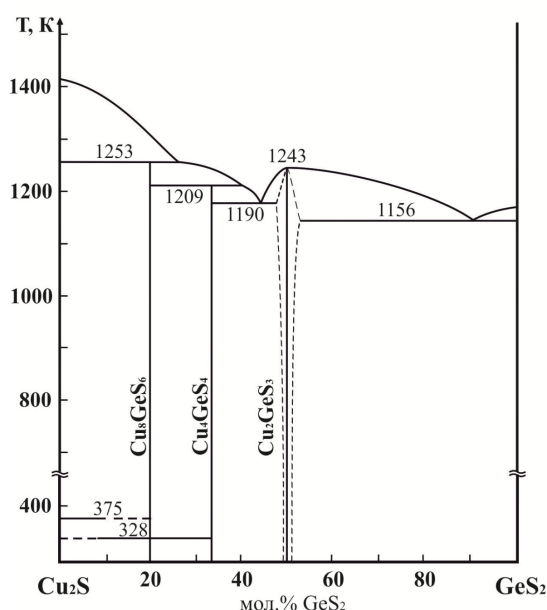


Рис. 2.5. Діаграма стану системи Cu_2S – GeS_2 [37]

суттєво відрізняються. Згідно з [30], сполука Cu_8GeS_6 плавиться конгруентно при 1264 K, тоді як інші автори вказують на інконгруентний характер її плавлення при 1253 K [31] чи при 1243 K з фазовим переходом за 328 K [32]. Для сполуки Cu_2GeS_3 також існують суперечливі дані: за одними джерелами вона плавиться конгруентно при 1248 K [32] або 1215 K [33], за

іншими – утворюється інконгруентно при 1213 K [31]. У роботах [34-35] повідомляється про утворення тернарної сполуки Cu_4GeS_4 при співвідношенні компонентів 2:1, однак температура та характер її утворення – невідомі. У дослідженні [33] заперечується існування сполук Cu_4GeS_4 та $\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$, описаних у [34, 36]. Останні дослідження фазових рівноваг у квазібінарній системі Cu_2S – GeS_2 в межах 0-70 мол. % GeS_2 представлені в роботі [37]. Ідентифіковано сполуку Cu_4GeS_4 , яка утворюється інконгруентно при 1209 K. Також підтверджено існування: Cu_8GeS_6 з інконгруентним типом утворення при 1253 K та фазовим переходом при 328 K та Cu_2GeS_3 з конгруентним плавленням при 1243 K; для останньої встановлено наявність області гомогенності.



Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ досліджувалися в роботах [38-42], де повідомляється про існування двох тернарних сполук – Cu_2GeSe_3 та Cu_8GeSe_6 . Проте в літературі спостерігаються суперечності щодо характеру плавлення першої та місце знаходження другої сполуки на діаграмі стану. Аргіродитна фаза Cu_8GeSe_6 утворюється інконгруентно при 1083 К та зазнає поліморфного перетворення при 328 К [38]. Характер плавлення сполуки Cu_2GeSe_3 неоднозначний: за даними [38], вона плавиться інконгруентно при 1073 К, згідно з [40] – конгруентно при 1033 К, а за [41] – конгруентно при 1056 К і має поліморфне перетворення в інтервалі температур 893-938 К. Крім вищезазначених фаз, у роботах [40, 41] виявлено сполуку Cu_6GeSe_5 , яка утворюється внаслідок перитектичної реакції при 1073 К [40] (чи при 1083 К [41]) та також проявляє поліморфізм [40]. Детальне дослідження взаємодії між селенідами Cu_2Se та GeSe_2 у концентраційному інтервалі 15-60 мол. % GeSe_2 виконано авторами [42], які побудували

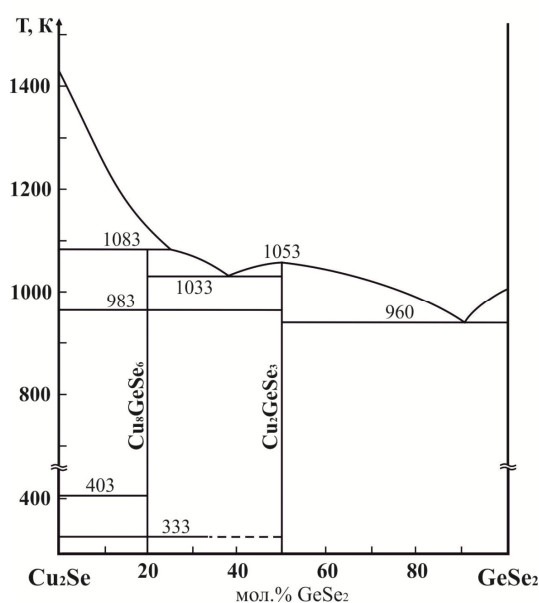


Рис. 2.6. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ [42]

діаграму стану (рис. 2.6). Підтверджено існування Cu_2GeSe_3 , яка плавиться конгруентно при 1053 К, та Cu_8GeSe_6 , що утворюється за перитектичною реакцією при 1083 К. Остання сполука володіє двома поліморфними перетвореннями при 983 К та 333 К. Горизонталь при 403 К відповідає поліморфному перетворенню Cu_2Se .



Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ подані в табл. 2.3 [31, 35, 43-49].

Таблиця 2.3

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$

Сполука			HTM- Cu ₈ GeS ₆	BTM- Cu ₈ GeS ₆	HTM- Cu ₂ GeS ₃	BTM- Cu ₂ GeS ₃	Cu ₄ GeS ₄
ПГ			<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>F</i> -43 <i>m</i>	<i>Imm</i> 2	<i>Cc</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Сингонія			<i>ромбіч.</i>	<i>кубічна</i>	<i>ромбіч.</i>	<i>монокл.</i>	<i>монокл.</i>
СП			oP42	...	...	mC24	...
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,70445	0,9935	1,1321	0,64396	0,9790
		<i>b</i>	0,69661	...	0,3776	1,13041	1,3205
		<i>c</i>	0,699	...	0,5210	0,64219	0,9942
	Кутові		...	...	...	<i>β</i> =108,3°	<i>β</i> =100,9°
Література			[43]	[31]	[31]	[44]	[35]
Сполука			HTM- Cu ₈ GeSe ₆	BTM- Cu ₈ GeSe ₆	Cu ₂ GeSe ₃		
ПГ			<i>P</i> 6 ₃ <i>cm</i>		<i>Imm</i> 2	<i>F</i> -43 <i>m</i>	<i>Cc</i>
Сингонія			<i>гексагональна</i>		<i>ромбіч.</i>	<i>кубічна</i>	<i>монокл.</i>
СП			hP90	hP30	oI12	cF8	mS24
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,2648	0,72999	1,1854	0,555	0,6738
		<i>b</i>	...	...	0,3954	...	1,1820
		<i>c</i>	1,176	1,17570	0,5489	...	0,6750
	Кутові		...	<i>β</i> =119,9°	...	...	<i>β</i> =108°
Література			[45]	[46]	[47]	[48]	[49]

2.1.4. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{SnX}_2$

Взаємодію між бінарними купрум (I) та станум (IV) сульфідами вивчали ряд авторів [50-54], результати – суперечливі. Проте, всі вказують, що в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ утворюється сполука еквімолярного складу Cu_2SnS_3 (мінерал мохіт), з конгруентним характером плавлення при 1127 K [52-53] чи 1173 K [32]. Крім цієї сполуки автори [32] вказують на наявність аргіродитної фази Cu_8SnS_6 і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, які



утворюються за перитектоїдними реакціями при 1083 К та при 938 К відповідно. В роботі [52] зазначено, що в обмеженому температурному інтервалі 658-1063 К існує фаза $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, яка розпадається за реакцією $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$. Оскільки, існували суперечності між опублікованими даними, автори [54] провели детальне дослідження та побудували діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ (рис. 2.7). Відомо про існування трьох сполук: Cu_2SnS_3 з конгруентним характером плавлення при 1123 К; Cu_4SnS_4 , що утворюється

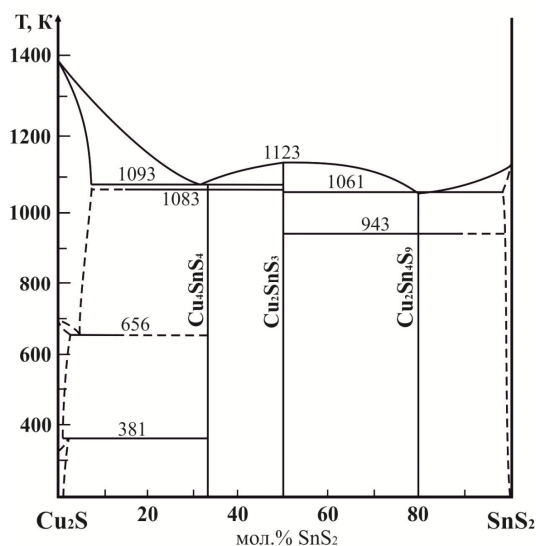


Рис. 2.7. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [54]

за перитектоїдною реакцією $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \alpha\text{-Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ при 1083 К; $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, що утворюється за процесом $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{d-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при температурі 943 К. Існування тернарної фази $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ автори заперечують. Сполука Cu_2S має поліморфні перетворення, що зумовлюють процеси при 656 К та при 381 К.

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ (рис. 2.8) досліджено в роботах [41, 55-56], результати яких загалом узгоджуються між собою. Виявлено лише одну стабільну тернарну сполуку еквімолярного складу – Cu_2SnSe_3 , що вказує на значно простішу фазову поведінку у селенідній системі в порівнянні з аналогічною сульфідною. Сполука Cu_2SnSe_3 кристалізується безпосередньо з розплаву при 968 К [41, 56] та зазнає, згідно [41] енантіотропного поліморфного

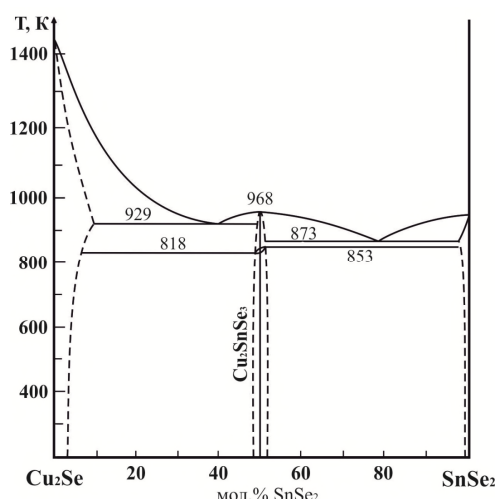


Рис. 2.8. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ [41]

перетворення в температурному інтервалі 818-873 К, тоді як для Cu_2SnS_3 не зафіксовані. Положення евтектичних точок між Cu_2SnSe_3 та вихідними бінарними компонентами незначно варіюється залежно від джерела: 17 мол. % Cu_2Se , 877 К і 73 мол. % Cu_2Se , 941 К [57]; 16 мол. % Cu_2Se , 853 К і 78 мол. % Cu_2Se , 938 К [56].

Кристалографічні характеристики відомих сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ подані в табл. 2.4 [58-65].

Таблиця 2.4

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

Сполука			Cu ₂ SnS ₃			Cu ₄ SnS ₄	Cu ₄ Sn ₇ S ₁₆
ПГ			Cc	I-42m	P1	Pnma	R-3m
Сингонія			монокл.	тетраг.	монокл.	ромбіч.	тригон.
СП			mS24	tI6	...	oP36	hR81
Параметри ґратки	Лінійні, нм	a	0,6653	0,5413	0,6640	1,3558	0,7372
		b	1,1537	0,5413	1,1510	0,7681	...
		c	0,6665	1,0824	1,9930	0,6412	3,6010
	Кутові		β=109,3°	...	α =90° β = 109,4° γ =90°	...	...
Література			[58]	[59]	[60]	[61]	[59]
Сполука			Cu ₂ SnSe ₃				
ПГ			Cc		I-42d	F-43m	
Сингонія			моноклінна		тетрагон.	кубічна	
СП			mS96	mS24	tI16	cF8	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	a	0,69612	0,6967	0,568	0,56877	
		b	1,2043	1,20493	...	...	
		c	2,6481	0,69453	1,137	...	
	Кутові		β=94,97°	β=109,19°	...	...	
Література			[62]	[63]	[64]	[65]	



2.2. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 (\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2)$, де $\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb};$ $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}; \text{X} - \text{S, Se}$

2.2.1. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{As}_2\text{X}_3$

Діаграми стану систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [66] та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [67], в яких утворюються однотипні сполуки складу 3:1:3 та 1:1:2 як в аналогічних купрумівмісних системах, представлені на рис. 2.9 та на рис. 2.10.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ вперше досліджена в інтервалі 0-50 мол. % As_2S_3 [68], виявлено сполуки складу Ag_3AsS_3 (аналог мінералу пруститу) та AgAsS_2 . Взаємодію між бінарними сульфідами Ag_2S та As_2S_3 (рис. 2.9) в повному концентраційному інтервалі представлено в [66], підтверджено існування двох тернарних сполук постійного складу. Сполуки Ag_3AsS_3 та AgAsS_2 плавляться конгруентно при 753 К та 689 К відповідно [66, 69].

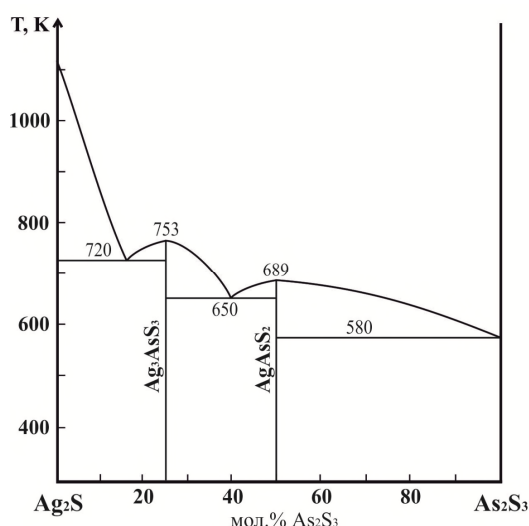


Рис. 2.9. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [66]

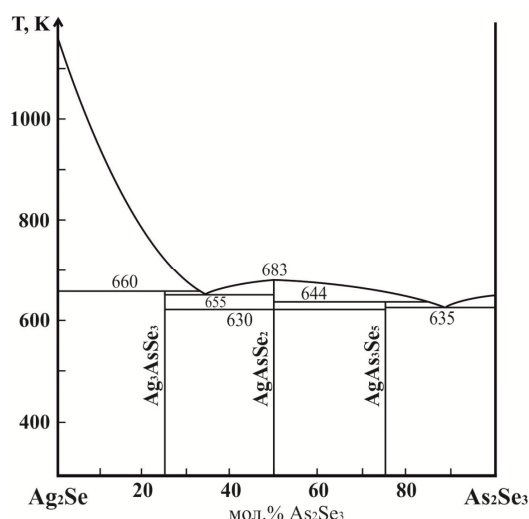


Рис. 2.10. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [67]

Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 2.10) вперше побудована у роботі [70], де вказано, що переріз $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ є квазібінарним. Виявлено дві сполуки Ag_3AsSe_3 , що утворюється за перитектичною реакцією при



673 К [70] чи 663 К [71], та AgAsSe_2 , яка плавиться конгруентно при 683 К [70]. Остання згідно [70, 72] має поліморфне перетворення при 658 К, ВТМ- AgAsSe_2 має структурний тип NaCrS_2 . В роботі [71] виявлено ще сполуку AgAs_3Se_5 , що утворюється за перитектичною реакцією при 643 К, проте структура її – невідома. Повторне дослідження системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ проведено авторами [67], які підтвердили існування сполук: Ag_3AsSe_3 та AgAs_3Se_5 з інконгруентним при 660 К та при 644 К відповідно, а також AgAsSe_2 з конгруентним при 683 К характером плавлення; остання зазнає поліморфного перетворення при 630 К.

Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ подані в табл. 2.5 [72-77].

Таблиця 2.5

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$

Сполука			Ag ₃ AsS ₃		AgAsS ₂	
ПГ			C2/c	R3c	C2/c	R-3
Сингонія			моноклінна	тригонал.	моноклінна	тригонал.
СП			mC56	hR42	mA96	hR72
Параметри гратки	Лінійні, нм	a	1,2020	1,1044	1,1723	1,3980
		b	0,6262	...	0,778	...
		c	1,7080	0,8729	1,518	0,9120
	Кутові		β = 110,9°	...	β = 101,20°	...
Література			[73]	[74]	[75]	[76]
Сполука			Ag ₃ AsSe ₃	НТМ-AgAsSe ₂	ВТМ-AgAsSe ₂	
ПГ			R3c	...	R-3m	
Сингонія			ромбоєдрична	тетрагональна	ромбоєдрична	
СП			hR14	...	hR4	
Параметри гратки	Лінійні, нм	a	1,1298	1,2548	0,3915	
		b	...	...	...	
		c	0,8757	1,1140	2,0375	
	Кутові		...	...	...	
Література			[77]	[72]	[72]	



2.2.2. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{Sb}_2\text{X}_3$

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ досліджувалась неодноразово [78-82]. Відомо [78], що система – квазібінарний переріз (рис. 2.11) потрійної системи $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$, на якому безпосередньо з розплаву кристалізуються дві тернарні сполуки: AgSbS_2 при 800 К [78] та Ag_3SbS_3 при 759 К [81, 83],

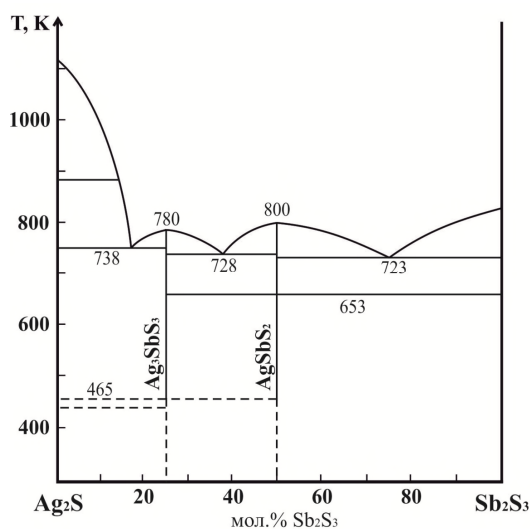


Рис. 2.11. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [78]

або (746 К [84], 780 К [78]). Для останньої характерний фазовий перехід при 465 К: НТМ- Ag_3SbS_3 (піростильпніт) $\leftrightarrow$ ВТМ- Ag_3SbS_3 (піраргірит) [85]. Сполука AgSbS_2 також існує у двох формах: кубічна ВТМ (кубаргірит) [86] та моноклінна НТМ (міаргірит), температура поліморфного перетворення – 653 К [78, 87], 648 К [88, 89].

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{Se}$ дослідили автори [90-92]. Згідно з якими в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

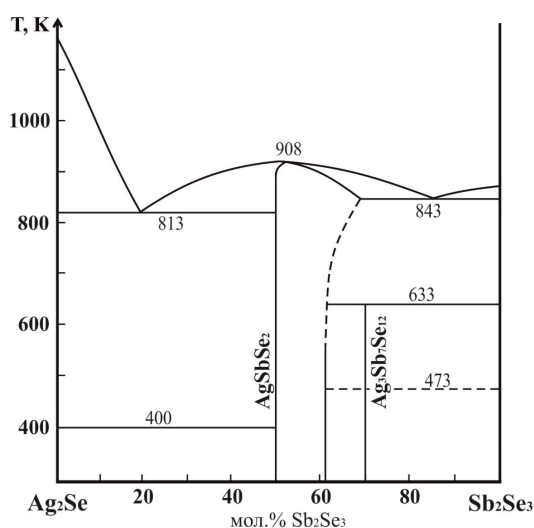


Рис. 2.12. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [92]

(рис. 2.12) утворюється одна сполука еквімолярного складу AgSbSe_2 , яка має широку область гомогенності по квазібінарному перерізі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Відомо, що вказана тернарна сполука має конгруентний характер плавлення при 908 К та утворює твердий розчин в області складів 50-62 мол. %



Sb_2Se_3 , максимальна температура плавлення сполуки дещо зміщена в сторону більшого вмісту стибій (III) селеніду [91]. В роботі [92] автори ідентифікували також сполуку $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$, яка утворюється твердофазно при 633 К та має дві поліморфні модифікації, температура поліморфного переходу становить 473 К (рис. 2.12), проте кристалографічні характеристики її відсутні.

Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ подані в табл. 2.6 [93-98].

Таблиця 2.6

Кристалографічні характеристики тернарних сполук систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Сполука			HTM-AgSbS ₂	BTM-AgSbS ₂	Ag ₅ SbS ₄
ПГ			<i>C2</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Cmc2₁</i>
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>кубічна</i>	<i>ромб.</i>
СП			mC32	cF8	oC40
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,2824	0,5653	0,7873
		<i>b</i>	0,4406	...	1,2467
		<i>c</i>	1,3193	...	0,8583
	Кутові		<i>β</i> =98,6°	...	...
Література			[93]	[93]	[95]
Сполука			HTM-Ag ₃ SbS ₃	BTM-Ag ₃ SbS ₃	AgSbSe ₂
ПГ			<i>P2₁/c</i>	<i>R3c</i>	<i>Fm-3m</i>
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>тригонал.</i>	<i>кубічна</i>
СП			mP28	hR42	cF8
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,6840	1,1044	0,5786
		<i>b</i>	1,5840	...	...
		<i>c</i>	0,6240	0,8729	...
	Кутові		<i>β</i> =117,2°	...	...
Література			[96]	[97]	[98]



2.2.3. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{GeX}_2$

Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ (рис. 2.13) [99] та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ (рис. 2.14) [100] цікаві тим, що в них утворюються сполуки типу 8:1:6, аналоги природного мінералу аргіродиту – $\text{Ag}_8\text{GeS}(\text{Se})_6$. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ досліджувалась неодноразово; усі автори однозначно вказують на утворення сполуки Ag_8GeS_6 , яка володіє конгруентним характером плавлення при 1228 К [101], 1213 К [102, 103], 1223 К [104] та має фазовий перехід НТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow$ ВТМ- Ag_8GeS_6 при 493 К [101], 473 К [102, 103], 488 К [104]. Окрім Ag_8GeS_6 , автори робіт [102, 103] встановили утворення сполуки Ag_2GeS_3 за твердофазним процесом при 593 К і її кристалізацію в ромбічній структурі [105]. Зважаючи на деякі суперечності між опублікованими даними, авторами [99] проведено дослідження взаємодії між компонентами Ag_2S та GeS_2 (рис. 2.13). Підтверджено, що в системі утворюється три сполуки: Ag_2GeS_3 та Ag_8GeS_6

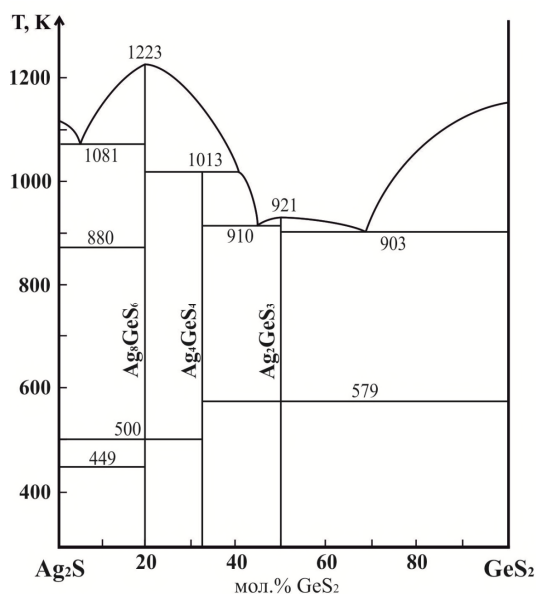


Рис. 2.13. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ [99]

конгруентно при 921 К і 1223 К відповідно; Ag_4GeS_4 – інконгруентно при 1013 К за перитектичною реакцією $L + \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_4\text{GeS}_4$. Ag_2GeS_3 має поліморфне перетворення при 579 К. Окрім вказаних сполук, наведено існування $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ [106], що є аналогічною за складом до $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ та має інконгруентний характер плавлення при 1013 К.



Взаємодія між Ag_2Se та GeSe_2 (рис. 2.14) досліджувалась у роботах [99, 100, 101, 107], результати є неоднозначними щодо кількості та характеру плавлення сполук, які утворюються в системі. Автори вказують на утворення сполуки Ag_8GeSe_6 , яка плавиться конгруентно при 1175 K [100, 101], 1155 K [99] та має фазовий перехід НТМ- $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow$ ВТМ- Ag_8GeSe_6 при 321 K [99, 101, 107] чи при 323 K [100]. ВТМ- Ag_8GeSe_6 має структуру типу антифлюориту та є ізоструктурною з сульфідом Ag_8GeS_6 [101]. Окрім сполуки аргіродитного типу, в роботі [100] при співвідношенні компонентів 1:1 інконгруентно при 823 K утворюється фаза Ag_2GeSe_3 , проте автори відзначають, що

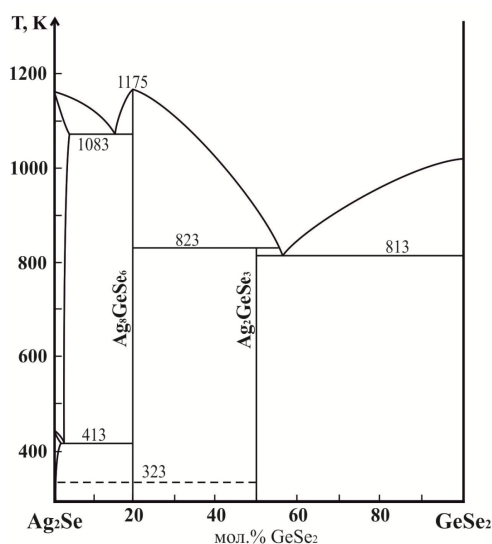


Рис. 2.14. Діаграма стану системи Ag_2Se – GeSe_2 [100]

складність виявлення цієї сполуки пов'язана з невеликою різницею температур ізотермічних ефектів перитектичної реакції її утворення і кристалізації евтектики (813 K), а також незначною різницею складів перитектичної (55 мол. % GeSe_2) та евтектичної (56 мол. % GeSe_2) точок. Проте авторами робіт [108, 109] утворення сполуки Ag_2GeSe_3 все-таки не підтверджено.

Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук систем Ag_2S – GeS_2 та Ag_2Se – GeSe_2 подані в табл. 2.7 [99, 110-113].



Таблиця 2.7

Кристалографічні характеристики тернарних сполук
систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$

Сполука			HTM-Ag ₈ GeS ₆	BTM-Ag ₈ GeS ₆	Ag ₂ GeS ₃
ПГ			<i>Pna</i> 2 ₁	<i>F</i> -43 <i>m</i>	<i>Cmc</i> 2 ₁
Сингонія			<i>ромбічна</i>	<i>кубічна</i>	<i>ромбіч.</i>
СП			oP60	cF60	oC24
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,5149	1,070	1,1790
		<i>b</i>	0,7476	...	0,7064
		<i>c</i>	1,0589	...	0,6338
	Кутові		...	...	...
Література			[110]	[99]	[99]
Сполука			Ag ₁₀ Ge ₃ S ₁₁	HTM-Ag ₈ GeSe ₆	BTM-Ag ₈ GeSe ₆
ПГ			<i>Cc</i>	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>F</i> -43 <i>m</i>
Сингонія			<i>моноклін.</i>	<i>ромбічна</i>	<i>кубічна</i>
СП			mS220	oP30	cF60
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	2,6244	0,7823	1,099
		<i>b</i>	0,6502	0,7712	...
		<i>c</i>	2,5083	1,0885	...
	Кутові		<i>β</i> =109,91°	...	...
Література			[111]	[112]	[113]

2.2.4. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{SnX}_2$

Взаємодію між аргентум (I) та станум (IV) сульфідами досліджували автори [99, 101, 114-116], які відзначають формування в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ (рис. 2.15) стабільної сполуки складу Ag_8SnS_6 . Згадана сполука є структурним і хімічним аналогом мінералу конфільдиту та утворюється із розплаву. Температури кристалізації цієї сполуки дещо варіюють залежно від методики та умов експерименту, проте загалом узгоджуються між собою. Так, у роботі [101] температура утворення Ag_8SnS_6 становить 1112 К, у той час як в інших джерелах вказано температури 1125 К [117], чи при 1121 К [99]. Відзначається існування поліморфного



перетворення між ВТМ- Ag_8SnS_6 та НТМ- Ag_8SnS_6 при 445 К [101] чи при 455 К [99]. Окрім сполуки аргіродитного типу в

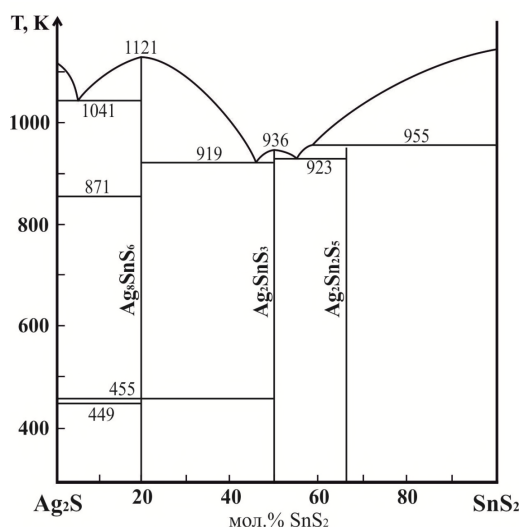


Рис. 2.15. Діаграма стану системи Ag_2S – SnS_2 [99]

роботі [99] (рис. 2.15) відомо про існування ще двох фаз: Ag_2SnS_3 , що плавиться конгруентно при 936 К та $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, яка утворюється за перитектичним процесом $\text{L} + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ при 955 К. Проте у дослідженні [118], склад цієї фази було уточнено. Згідно з цими даними, реальна формула сполуки відповідає $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$, що свідчить про

незначне відхилення від ідеальної стехіометрії та, ймовірно, про наявність дефектної або частково заповненої підґратки в кристалічній структурі. Аргентум (I) сульфід проявляє термічну нестабільність, зокрема, на фазовій діаграмі спостерігаються дві горизонталі, що відповідають поліморфізму: при температурах 871 К і при 449 К.

Діаграма стану системи Ag_2Se – SnSe_2 вперше побудована у роботі [119]. У цій системі виявлено одну сполуку Ag_8SnSe_6 , яка утворюється внаслідок перитектичної реакції при температурі 1008 К і зазнає поліморфного перетворення при 356 К. Водночас інші дослідники [120-122] вказують на конгруентний характер плавлення цієї сполуки при 1017 К [120, 121] чи 1027 К [122]. Поліморфізм сполуки зафіксовано при 360 К [121] або 355 К [122]. Окрім Ag_8SnSe_6 , у деяких роботах [123, 124] повідомляється про існування ще однієї тернарної фази – Ag_2SnSe_3 . Проте у працях [119-122]



формування цієї сполуки в межах діаграми стану $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ не зафіксовано, що може свідчити про її метастабільну природу або дуже вузьку область стабільності. У дослідженні [120] зазначено, що перетин $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ (рис. 2.16, *а*) не є квазіподвійною системою в усьому температурному та концентраційному інтервалі, оскільки він перетинає область первинної кристалізації фази $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$. Відповідно, квазіподвійною системою розглядається лише ділянка $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$, тоді як частина $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2$ є квазіподвійною лише в підсолідусній області. Для уточнення суперечливих результатів, наведених у роботах [119, 120], було проведено незалежні дослідження [121, 122], які підтвердили попередні висновки та дали змогу побудувати уточнену діаграму стану (рис. 2.16, *б*).

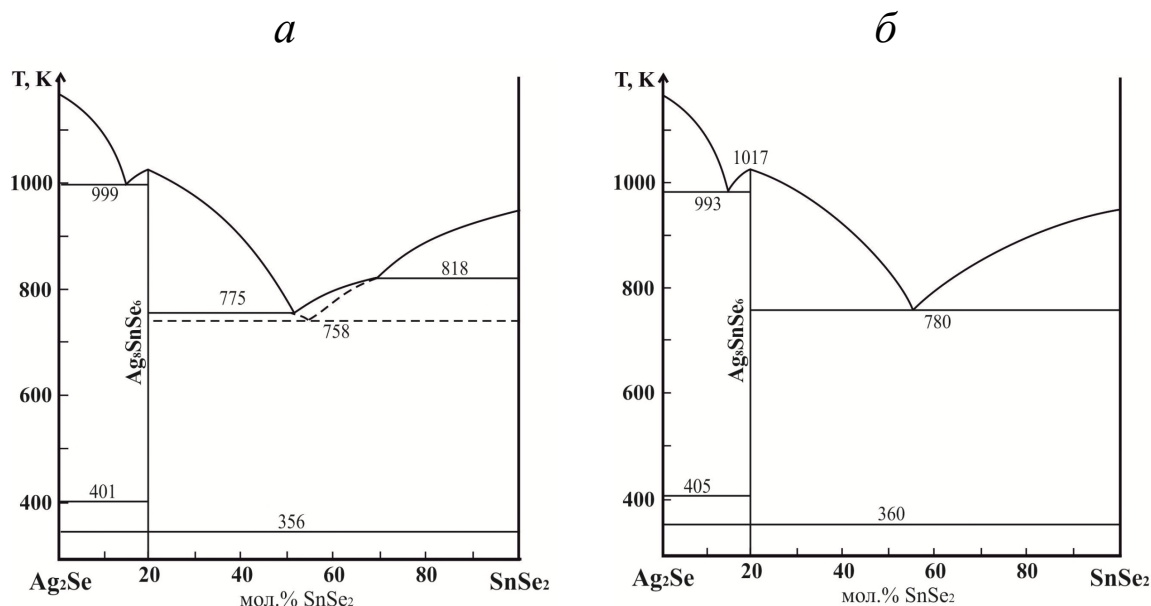


Рис. 2.16. Діаграми стану системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$: *а* – [120]; *б* – [121]

Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ подані в табл. 2.8 [99, 101, 119, 125-130].



Таблиця 2.8

Кристалографічні характеристики тернарних сполук
систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

Сполука			НТМ- Ag ₈ SnS ₆	ВТМ- Ag ₈ SnS ₆	Ag ₂ SnS ₃		Ag ₄ Sn ₃ S ₈
ПГ			<i>Pna2₁</i>	<i>F-43m</i>	<i>B2/b</i>	<i>C2/c</i>	<i>P4₁32</i>
Сингонія			<i>ромб.</i>	<i>кубічна</i>	<i>моноклінна</i>		<i>кубічна</i>
СП			oP60	cF60	...	...	cP60
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,5298	1,085	0,803	0,66323	1,08089
		<i>b</i>	0,7548	...	1,0815	1,14626	...
		<i>c</i>	1,0699	...	0,5085	1,32381	...
	Кутові		...	...	<i>β</i> =108,2°	<i>β</i> =98,08°	...
	Література			[125]	[101]	[126]	[127]
Сполука			НТМ- Ag ₈ SnSe ₆	ВТМ- Ag ₈ SnSe ₆	ВТМ-Ag ₈ SnSe ₆		
ПГ			<i>Pmn2₁</i>	<i>F-43m</i>	<i>P2₁3</i>		<i>P4₂32</i>
Сингонія			<i>орторомб.</i>	<i>кубічна</i>			
СП			oP30	cF60	cP60		cP32
Параметри гратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,79168	1,1120	1,1070		1,0960
		<i>b</i>	0,78219	...	...		...
		<i>c</i>	1,10453	...	...		...
	Кутові		...	...	...		...
	Література			[129]	[101]	[119]	

2.3. Системи $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, де $\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb};$ $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}; \text{X} - \text{S, Se}$

2.3.1. Системи $\text{As}_2\text{X}_3 - \text{GeX}_2$

Взаємодія компонентів у системі $\text{As} - \text{Ge} - \text{S}$ вивчалась авторами [131], які побудували діаграму стану системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 2.17). За даними [131], вона належить до перитектичного типу взаємодії з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Перитектичне перетворення відбувається при температурі 722 К, внаслідок взаємодії рідкої фази з твердим компонентом. Окрім того, на діаграмі



зафіксована горизонталь при близько 590 К, яка відповідає поліморфному перетворенню GeS_2 .

Система $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (рис. 2.18) [132], на відміну від аналогічної сульфідної, демонструє значно простішу термодинамічну поведінку. Вона належить до евтектичного типу взаємодії, без утворення нових тернарних сполук, що підтверджує термодинамічну стабільність вихідних бінарних фаз у широкому температурному діапазоні. Склад евтектичної точки: 618 К, 20 мол. % GeSe_2 . Для сполуки As_2Se_3 отримана дещо відмінна від даних [133] (648 К) температура плавлення – 652 К.

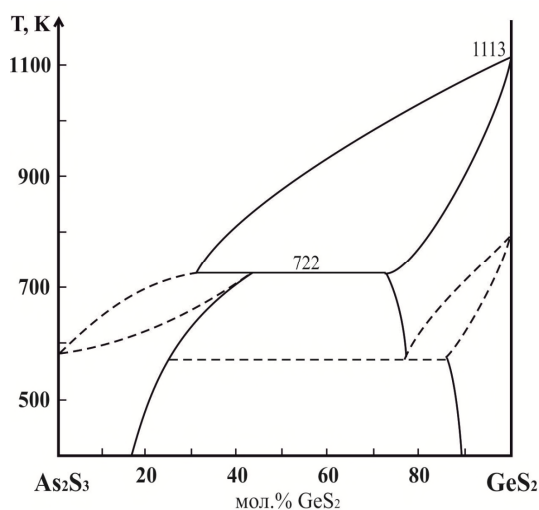


Рис. 2.17. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [131]

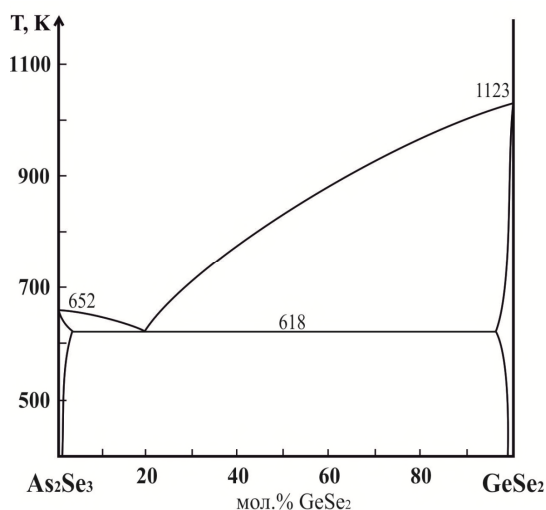


Рис. 2.18. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [132]

2.3.2. Системи $\text{Sb}_2\text{X}_3 - \text{GeX}_2$

Взаємодія між компонентами Sb_2S_3 та GeS_2 була вивчена в обмеженому концентраційному інтервалі (0-68,28 мол. % GeS_2) в роботі [134], де детально досліджено особливості фазоутворення. Повну фазову діаграму системи було побудовано лише згодом у роботі [135] (рис. 2.19). Дослідження [134] вказують, що зразки з вмістом менше ніж 42 мол. % GeS_2 демонструють чітко виражені теплові ефекти



на кривих охолодження, що свідчить про кристалічну природу фаз. Зокрема, у діапазоні 0-32 мол. % GeS_2 утворюються кристалічні фази, тоді як в інтервалі 9,87-18,63 мол. % GeS_2 виявлено склоподібну фазу германій (IV) сульфідну, що, ймовірно, утворюється за рахунок швидкого охолодження розплаву. Вміст GeS_2 у межах 32-42 мол. % сприяє формуванню склокристалічних матеріалів, а при концентрації понад 42 мол. % отримуються аморфні стекла. Зразки були синтезовані шляхом повільного нагрівання до температури 673 K в атмосфері азоту, що сприяє утворенню стабільних термодинамічних фаз. Подальше вивчення системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ в повному концентраційному діапазоні [135] дозволило побудувати діаграму стану (рис. 2.19), яка належить до евтектичного типу (V тип за Розебомом). При цьому підтверджено, що зразки в інтервалі 10-50 мол. % GeS_2 здатні утворювати як стекла, так і склокристали, що узгоджується з результатами попередніх досліджень [136]. В межах 60-100 мол. % GeS_2 на дифрактограмах спостерігались лише рефлекси, характерні лише для GeS_2 , що свідчить про відсутність нових тернарних фаз і збереження структурної стабільності бінарного компонента.

Система $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ була вивчена авторами [137, 138] і діаграма стану (рис. 2.20), аналогічно до сульфідної $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, відповідає евтектичному типу з практично повною відсутністю розчинності на основі вихідних компонентів, що вказує на високий ступінь термодинамічної розмежованості фаз. Нонваріантний евтектичний процес відбувається при температурі 757 K, координати евтектики становлять 58 мол. % GeSe_2 .

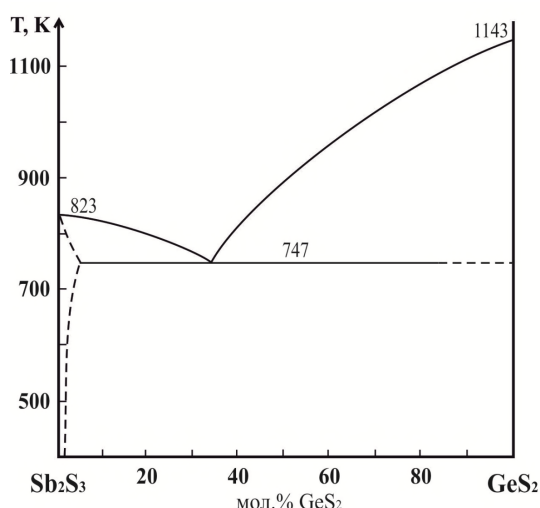


Рис. 2.19. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [135]

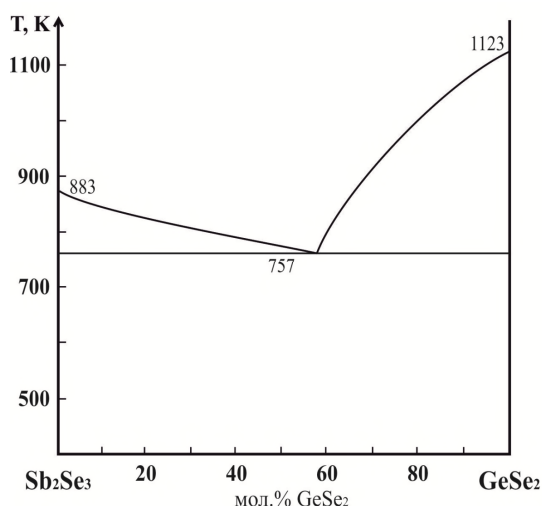


Рис. 2.20. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [138]

2.3.3. Системи $\text{As}_2\text{X}_3 - \text{SnX}_2$

Система $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 2.21) [139] належить до перитектичного типу взаємодії. Перитектична реакція відбувається при температурі 727 К, у результаті якої формується твердий розчин на основі As_2S_3 . За даними [139], область гомогенності As_2S_3 істотно розширюється зі зростанням температури та досягає приблизно 35 мол. % SnS_2 при температурі перитектичного перетворення. Це свідчить про значну термодинамічну схильність арсен (III) сульфід до утворення твердих розчинів, що зумовлено специфікою її кристалічної структури. As_2S_3 володіє аморфною або слабко впорядкованою кристалічною структурою, що сприяє легшому включенню чужорідних йонів до ґратки й формуванню розширеної області твердого розчину. Навпаки, SnS_2 має шарувату структуру типу CdI_2 , і хоча також демонструє деяку розчинність, її межі є менш широкими – приблизно 20 мол. % при температурі перитектики. Окрім перитектичної реакції, на діаграмі спостерігається



евтектоїдне перетворення при 573 К, пов'язане з фазовим переходом SnS_2 , що супроводжується розпадом на дві фази.

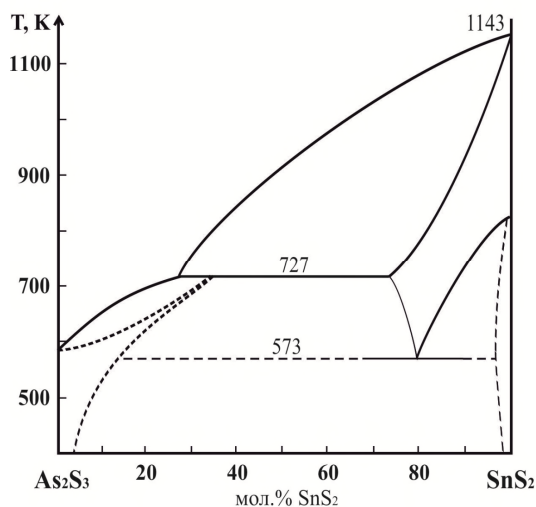


Рис. 2.21. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [139]

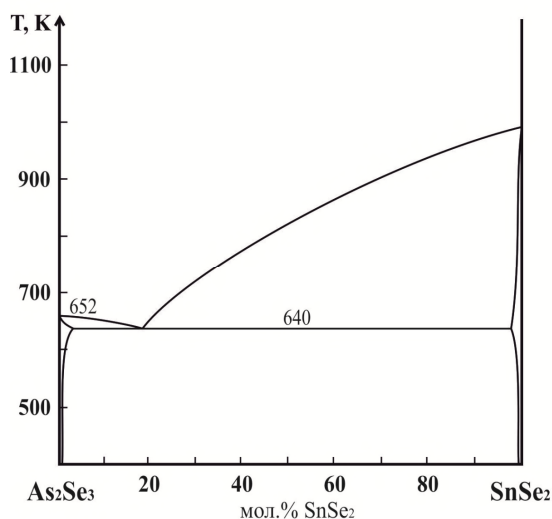


Рис. 2.22. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ [141]

Фазові рівноваги в системі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ вперше були досліджені авторами [140], проте згодом діаграму стану уточнено в роботі [141] (рис. 2.22). Система має евтектичний тип взаємодії, без утворення тернарних сполук. Евтектична реакція відбувається при температурі 640 К, а склад евтектичної точки становить 19 мол.% SnSe_2 . Важливо відзначити, що, на відміну від аналогічної сульфідної системи, в системі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ не виявлено перитектичних реакцій, а розчинність як As_2Se_3 , так і SnSe_2 обмежена та не перевищує кількох відсотків, що зумовлено стабільнішою кристалічною структурою компонентів.

2.3.4. Системи $\text{Sb}_2\text{X}_3 - \text{SnX}_2$

Взаємодія компонентів між компонентами Sb_2S_3 та SnS_2 досліджувалась авторами [142-144]; ідентифіковано сполуку еквімолярного складу Sb_2SnS_5 , яка утворюється



інконгруентно $L + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ при 733 К [143], чи 765 К [144]. Кристалічна структура тернарної фази не встановлена. Згідно з останніми дослідженнями [144] системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 2.23) евтектична взаємодія протікає при температурі 737 К; склад евтектичної точки відповідає 65 мол. % Sb_2S_3 , що незначно відрізняється від результатів [143] (координати точки: 718 К і 62 мол. % Sb_2S_3).

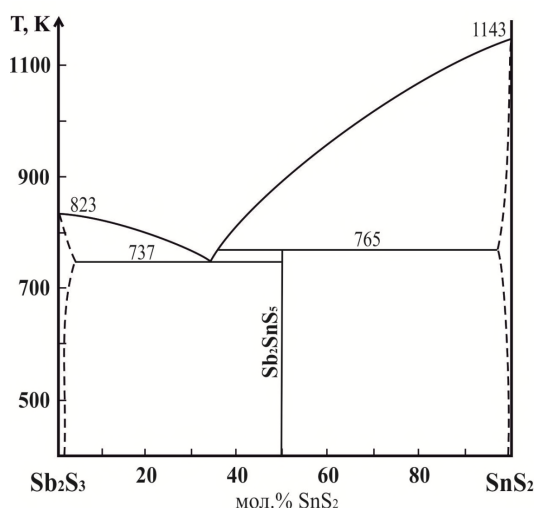


Рис. 2.23. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [144]

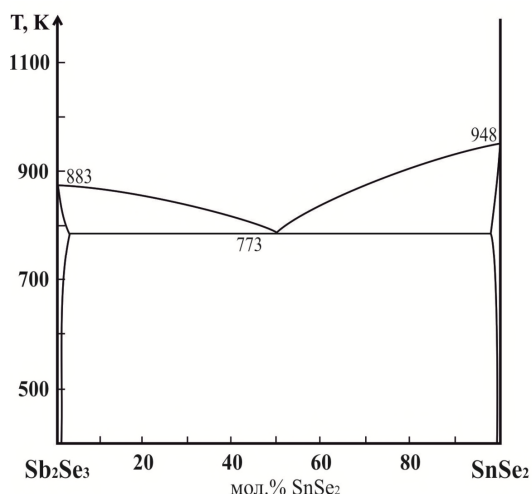


Рис. 2.24. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ [146]

Фазові рівноваги в системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ були досліджені авторами [145, 146], які встановили, що ця система належить до евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у твердому стані. Діаграма стану представлена на рис. 2.24. Координати евтектичної точки: 773 К та 50 мол.% SnSe_2 . На відміну від аналогічної сульфуровмісної системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, де виявлено тернарну фазу, система $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ характеризується виключно взаємодією типу розплав – кристали без утворення нових структурних форм. Це може бути пов'язано з особливостями хімічного зв'язку та



термодинамічної стабільності селенідів порівняно із сульфідами.

2.4. Властивості тернарних сполук

Тернарні халькогеніди металів, зокрема Купруму (+1) та Аргентуму (+1), що утворюються в квазібінарних системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{GeS}(\text{Se})_2$, $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{SnS}(\text{Se})_2$, $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{GeS}(\text{Se})_2$, $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{SnS}(\text{Se})_2$, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{GeS}(\text{Se})_2$, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{SnS}(\text{Se})_2$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{GeS}(\text{Se})_2$, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{SnS}(\text{Se})_2$ характеризуються цінними фізико-хімічними властивостями, що робить їх перспективними для застосування в оптоелектроніці, фотоніці, а також у новітніх технологіях зберігання та передачі інформації.

Сполука тенантит Cu_3AsS_3 , завдяки своїм специфічним напівпровідниковим властивостям, розглядається як перспективний матеріал для тонкоплівкової електроніки та фотовольтаїки. Інші тернарні сполуки, такі як $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (піротіоарсенат) та $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (синерит), мають потенціал для використання в сонячних елементах, сенсорах, тонкоплівкових електронних пристроях тощо [147].

Cu_3SbS_3 , що утворюється в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, є термоелектричним сульфідом із коефіцієнтом Зеєбека 0,57 при температурі 623 К [148]. Він характеризується сильною вібраційною ангармонічністю, зумовленою наявністю неподіленої електронної пари на атомі Стибію та трикоординованими йонами Купруму, які демонструють значну амплітуду коливань [149]. На основі сполуки CuSbS_2 , цієї ж системи, отримано тонкі плівки з добрими оптичними та електричними властивостями [150].



Аргентум (I) ортосульфоарсеніт проявляє нелінійну оптичну активність й електрооптичні властивості, що робить його перспективним для створення перетворювачів інфрачервоного випромінювання та генерації другої гармоніки [151]. Окрім того, Ag_3AsS_3 є світлочутливим напівпровідником, який застосовується в акустоелектроніці [152], оптичних технологіях та як діелектричний матеріал [153, 154].

Купрум (I) сульфідостанати – Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, що утворюються в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, характеризуються іонно-електронною провідністю, вузькою забороненою зоною ($\sim 1,0-1,5$ eV) і знаходять застосування як матеріали для тонкоплівкових сонячних елементів. Вони також досліджуються як потенційні матеріали для термоелектричних пристроїв, здатних перетворювати теплову енергію на електричну, завдяки низьким значенням тепло- та електропровідності. Завдяки стабільним напівпровідниковим характеристикам ці сполуки придатні для створення транзисторів, діодів та інших мікроелектронних компонентів [155-157].

Потрійні купрумо- та аргентумовмісні халькогеніди типу аргіродитів – $\text{Cu}_8\text{GeS}(\text{Se})_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}(\text{Se})_6$, Ag_8SnSe_6 – активно досліджуються останніми десятиліттями як цінні напівпровідникові матеріали з вираженими нелінійно-оптичними, фотоелектричними, термоелектричними та іншими функціональними властивостями [158-162]. Частина з них є твердими суперіонними провідниками, що використовуються в іонселективних електродах, твердих електролітах та елементах новітніх джерел живлення [163, 164].



Висновки до розділу 2

Системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3$, $A^I_2X - D^{IV}X_2$ та $C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$, де ($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$), у яких за участю одновалентних Купруму та Аргентуму утворюється значна кількість тернарних сполук, є квазібінарними в усьому концентраційному та температурному інтервалі, за винятком системи $Ag_2Se - SnSe_2$, яка є квазіподвійною лише в підсолідусній області.

У системі $Cu_2S - As_2S_3$ встановлено утворення трьох сполук: Cu_3AsS_3 (конгруентне плавлення), а $Cu_6As_4S_9$ і $Cu_4As_2S_5$, які формуються внаслідок перитектичних реакцій. У відповідній селеновмісній системі $Cu_2Se - As_2Se_3$ виявлено лише одну фазу – $CuAsSe_2$, що утворюється за перитектичним механізмом. У системах зі сріблом $Ag_2S(Se) - As_2S(Se)_3$ виявлено по дві однотипні сполуки складу $A^I_3C^{III}X_3$ та $A^IC^{III}X_2$: Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, $AgAsSe_2$ з конгруентним та Ag_3AsSe_3 з інконгруентним характером плавлення. Додатково у селеновмісній системі встановлено фазу $AgAs_3Se_5$, яка утворюється інконгруентно.

У системах $Cu_2S(Se) - Sb_2S(Se)_3$ утворюються однотипні сполуки складу 3:1:3 та 1:1:2, зокрема: Cu_3SbS_3 , $CuSbS_2$, $CuSbSe_2$ з конгруентним та Cu_3SbSe_3 з інконгруентним характерами плавлення. В аналогічних системах зі сріблом $Ag_2S(Se) - Sb_2S(Se)_3$ з розплаву кристалізуються три тернарні сполуки: $AgSbS_2$, Ag_3SbS_3 , $AgSbSe_2$; для двох Ag_3SbS_3 і $AgSbS_2$ характерний фазовий перехід. Окрім вказаних, в селеновмісній системі існує сполука $Ag_3Sb_7Se_{12}$, яка утворюється твердофазно та проявляє поліморфізм.



У системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ та $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, за винятком $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{SnS}(\text{Se})_2$, утворюється п'ять сполук аргіродитного типу $\text{A}_8^{\text{I}}\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_6$: Cu_8GeS_6 з інконгруентним та Ag_8GeS_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 з конгруентним типом плавлення; Cu_8GeSe_6 , що утворюється за перитектичною реакцією; усі зазначені сполуки мають фазові переходи. Також у вказаних системах виявлені фази складу $\text{A}_2^{\text{I}}\text{D}^{\text{IV}}\text{S}_3$: Cu_2GeS_3 , Cu_2GeSe_3 , Cu_2SnS_3 , Cu_2SnSe_3 , Ag_2GeS_3 , Ag_2SnS_3 , які кристалізуються з розплаву; лише Ag_2GeSe_3 утворюється інконгруентно. Додатково встановлено існування сполук: Cu_4GeS_4 та Ag_4GeS_4 , які утворюються інконгруентно; Cu_4SnS_4 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ – за перитектоїдними реакціями; також $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, що утворюється за перитектичним процесом.

У системах $\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ та $\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ нових тернарних сполук не виявлено, за винятком системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, у якій встановлено утворення фази Sb_2SnS_5 з інконгруентним характером плавлення. Системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ належать до перитектичного, а $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{GeS}(\text{Se})_2$, $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{SnS}(\text{Se})_2$ – до евтектичного типу взаємодії з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані.

Список використаних джерел до розділу 2

1. Rikel M., Harmelin M., Prince A. The Arsenic–Copper–Sulfur System. *Ternary Alloys*. 1994. Vol. 11. P. 109–127.
2. Raghavan V. As – Cu – Fe – S (Arsenic – Copper – Iron – Sulfur). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004. Vol. 25, № 5. P. 455–457. DOI: 10.1361/15477030420098
3. Kopilov N. I., Kaminskii Yu. D. Mishyak : monografiya. Novosibirsk : Sib. univ., 2004. 367 s.



4. Isabaev S. M., Kuzgibekova Kh. M., Milke E. G. Vivod mishyaka v netoksichnoi forme iz medno-mishyakovistogo shlama. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo sirya*. 1982. № 7. S. 74–76.
5. Weil R., Hocart R. The crystal structure of lautite. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. 1939. Vol. 209. P. 444–448.
6. Cambi L., Elli M. Processi idrotermali, sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi, nota II – cuprosolfoantimoniti. *La Chimica E L'Industria*. 1965. Vol. 47. № 2. P. 136–147.
7. Maske S., Skinner B. J. Studies of the sulsosalts of copper I. Phase and phase relations in the system Cu–As–S. *Economic Geology*. 1971. Vol. 66, № 6. P. 901–918. DOI: [10.2113/gsecongeo.66.6.901](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.6.901)
8. Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu–As–S. *Journal of the Less-common Metals*. 1989. Vol. 155, № 1. P. 1–8. DOI: [10.1016/0022-5088\(89\)90441-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90441-4)
9. Makovicki E., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper. IV. Structure and twinning of sinnerite, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$. *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. P. 998–1012.
10. Дембовський С. А., Кириленко В. В., Хворостенко А. С. Фазові рівноваги і склоутворення в системах As_2Se_3 – Cu_2Se и As_2Se_3 – SnSe (PbSe). *Неорганічні матеріали*. 1971. Т. 7, № 10. С. 1859–1861.
11. Хворостенко А. С., Кириленко В. В., Попов Б. І., Дембовський С. А., Никитина В. К., Лужна Н. П. Діаграма стану системи As_2Se_3 – Cu_2Se . *Неорганічні матеріали*. 1972. Т. 8, № 1. С. 73–79.
12. Blachnik R., Kurz G. Compounds in the System Cu_2Se – As_2Se_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1984. Vol. 55. P. 218–224. DOI: [10.1016/0022-4596\(84\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90267-6)
13. Cohen K., Rivet J., Dugue J. Description of the Cu – As – Se ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 224, № 1-2. P. 316–329.
14. Mashadiyeva L. F., Hasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the Cu_2Se – Cu_3AsSe_4 – As_2Se_3 system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2024. № 3. P. 83–93. DOI: 10.32737/0005-2531-2024-3-83-93.



15. Edenharter A., Koto K., Nowacki W. Ueber pearceit, polybasit und binnit. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1971. P. 337–341.
16. Імамов Р. М., Петров І. І. Електронно-дифракційне дослідження напівпровідникової сполуки CuAsSe_2 . *Кристалографія*. 1968. Т. 13. С. 412–416.
17. Babanli N. B. Fazovie ravnovesiya i termodinamicheskie svoistva sistem Cu – Ge(Sb) – khalkogen : avtoref. dis. ... kand. khim. nauk : 02.00.01. Baku, 1991. 23 s.
18. Abdullaev G. B., Malsagov A. U., Glazov V. M. Diagramma sostoyaniya sistemi $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1968. Vol. 4, № 6. S. 1233–1235.
19. Ilyasheva N. A. Diagramma sostoyaniya sistemi $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1973. Vol. 9, № 10. S. 1677–1679.
20. Bryndzia L. T., Davis A. M. Liquidus phase relations on the quasi-binary join $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Implications for the formation of tetrahedrite and skinnerite. *American Mineralogist*. 1989. Vol. 74. P. 236–242.
21. Kuliev R. A., Krestovnikov A. N., Glazov V. M. Sintez i termodinamicheskie svoistva splavov sistemi $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1969. T. 43, № 12. S. 3063–3066.
22. Golovei M. N., Tkachenko V. V., Rigan V. Yu. i dr. Sistema $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1990. Vol. 26, № 11. S. 4850–4854.
23. Соловей М. І., Ткаченко В. І., Риган М. Ю., Стасюк І. П. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в області сполуки CuSbSe_2 . *Неорганічні матеріали*. 1990. Т. 26, № 5. С. 933–934.
24. Makovicky E, Balic-Zunic T. The crystal structure of skinnerite, $\text{P2}_1/\text{c} - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$, from powder data. *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 655–663.
25. Pfitzner A., Reiser S. Refinement of the crystal structures of Cu_3PS_4 and Cu_3SbS_4 and a comment on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2002. № 217. P. 51–54. DOI: [10.1524/zkri.217.2.51.20632](https://doi.org/10.1524/zkri.217.2.51.20632)
26. Machatschki F. Praezisionsmessungn der Gitterkonstanten verschiedener Fahlerze. Formel und Struktur derselben.



- Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1928. № 68. P. 204–222.
27. Hoffmann W. Strukturelle und morphologische zusammenhaenge bei erzen vom formeltyp ABC_2 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1932. Vol. 84. P. 177–203.
28. Олексюк І. Д., Жбанков О. Є. Ізотермічні перетини систем $Cu_2Se-In_2Se_3-\{Sb, Bi\}_2Se_3$ при 673К. *Науковий вісник ВДУ*. 2006. С. 73.
29. Baker J., Kumar R. S., Sneed D., Connolly A., Zhang I., Velisavljevic N., Paladugu J., Pravica M., Chen C., Cornelius A., Zhao Y. Pressure induced structural transitions in $CuSbS_2$ and $CuSbSe_2$ thermoelectric compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 643. P. 186–194. DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.04.138](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.138)
30. Fiorentini Potenza M., Elli M., Cambi L. Solfo germanati cuprozi. *Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat.* 1962. Vol. 32, № 2. P. 185–191.
31. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du systeme Cu_2S-GeS_2 . Surstructure du compose Cu_2GeS_3 . Transition de phases du compose Cu_8GeS_6 . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973. № 3. P. 859–862.
32. Zotova T. V., Karagodin Yu. A. Issledovanie kharaktera fazovogo ravnovesiya v troinikh sistemakh $Cu-Ge(Sn)-S$ po razrezam $Ge(Sn)S_2-Cu_2S$: sb. nauchn. trudov po problemam mikroelektroniki. M: MIET, 1976. S. 174–181.
33. Alverdiyev I. J. Refinement of phase diagram in the Cu_2S-GeS_2 system chemical problems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. № 3. P. 17. DOI: [10.32737/2221-8688-2019-3-423-428](https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-3-423-428)
34. Chen X., Onoda M., Wada H., Sato A., Nozaki H., Herbst-Irmer R. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure, and Electronic Structure of Cu_4GeS_4 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 145. P. 204–211. DOI: [10.1006/jssc.1999.8243](https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8243)
35. Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H. Vibrational spectra and phase transitions of Cu_8MX_6 (M – Si, Ge; X – S, Se) and



- Cu_4GeS_4 . *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136. P. 403–407. DOI: [10.1016/S0167-2738\(00\)00469-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00469-0)
36. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : BSU Publisher, 1993. 341 p.
37. Березнюк О., Величко О., Піскач Л. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології: матеріали III Міжнародної наукової конференції (Луцьк, 1-3 червня 2023 року). Луцьк: Видавництво «Терен», 2023. 186 с.
38. Carcaly C., Chezean N., Rivet J., Flahaut J. Description du systeme $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Transition de phases du compose Cu_8GeSe_6 . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973. Vol. 4. P. 1192–1195.
39. Sharma V. V., Singh H. Stability of the tetrahedral phase in $\text{Cu} - \text{Ge} - \text{Se}$ system. *Journal of Solid State Chemistry*. 1974. Vol. 11, № 4. P. 285–293.
40. Rogachova Ye. P., Melikhova A. N., Panasenko N. M. Issledovanie sistemi $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1975. T. 11, № 5. S. 839–843.
41. Zolotova T. V., Karagodin Yu. A. Issledovanie fazovogo ravnovesiya v sistemakh $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{Se}$ po razrezam $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. *Sbornik nauchnikh trudov po problemam mikroelektroniki*. V. XXI. M: MIET, 1975. S. 57–61.
42. Romanyuk Ya. E., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{GeSe}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 348. P. 195–202. DOI: [10.1016/S0925-8388\(02\)00852-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00852-6)
43. Onoda M., Chen X. A., Kato K., Sato A., Wada H. Structure refinement of Cu_8GeS_6 using X-ray diffraction data from a multiple-twinned crystal. *Acta Crystallographica. Section B*. 1999. Vol. 55. P. 721–725. DOI: [10.1107/s0108768199004541](https://doi.org/10.1107/s0108768199004541)
44. Parasyuk O. V., Piskach L. V., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Zaremba V. I., Pekhnyo V. I. Phase relations in the quasibinary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{ZnS}$ and quasiternary $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Zn}(\text{Cd})\text{S} - \text{GeS}_2$ systems and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 397, № 1-2. P. 85–94. DOI:



- 10.1016/j.jallcom. 2004.12.045
45. Jaulmes S., Julien Pouzol M., Laruelle P., Rivet J. Variétés de haute et basse température du sélénure double de cuivre et de germanium. *Acta Crystallographica Section B*. 1991. Vol. 47. P. 1799–1803. DOI: 10.1107/S010827019100104X
 46. Onoda M., Ishii M., Pattison P., Shibata K., Yamamoto A., Chapuis G. Superspace-group approach to the phase transition of Cu_8GeSe_6 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. Vol. 146, № 2. P. 355–362. DOI: [10.1006/jssc.1999.8362](https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8362)
 47. Marcano G., Rincon C., Marin G., Delgado G. E., Mora A. J., Herrera-Perez J. L., Mendoza-Alvarez J. G., Rodriguez P. Raman scattering and X-ray diffraction study in Cu_2GeSe_3 . *Solid State Communications*. 2008. Vol. 146. P. 65–68. DOI: [10.1016/j.ssc.2008.01.018](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.01.018)
 48. Palatnik L. S., Komnik Yu. F., Belova E. K., Adroschenko L. V. A group of semiconducting compounds. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1961. Vol. 137. P. 68–71.
 49. Morihama M., Maeda T., Yamauchi I., Wada T. Crystallographic and optical properties of narrow band gap Cu_2GeSe_3 and $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_3$ solid solution. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 53. P. 05FW06.
 50. Adelifard M., Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, Eshghi H. Preparation and characterization Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Physica Scripta*. 2012. Vol. 85. № 3. P. 1–2. DOI: 10.1088/0031-8949/85/03/035603
 51. Hao Guan., Honglie Shen., Chao Gao., Xiancong He. Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2012. Vol. 24, № 5. P. 120–124. DOI: [10.1007/s10854-012-0960-x](https://doi.org/10.1007/s10854-012-0960-x)
 52. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ systemes. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1974. № 12. P. 2670–2676.
 53. Wu D., Knowles C. R., Chang L.Y. Copper-tin sulphides in the system $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$. *Miner. Mag.* 1986. Vol. 50, № 6. P. 322–325.



54. Olekseyuk I. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 368. P. 135–143. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.08.084
55. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J., Fichet R. Diagrammes de phases des systèmes $\text{SnSe} - \text{Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Phénomène ordre–désordre et conductivité thermique du composé Cu_2SnSe_3 . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1970. № 5. P. 1667–1670.
56. Berger L. I., Kotina Ye. G. Diagrammi sostoyaniya sistem $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ i $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1973. T. 9, № 3. S. 368–370.
57. Olekseyuk I. D., Piskach L. V. Fazovie ravnovesiya v sistemakh $\text{Cu}_2\text{SnX}_3 - \text{CdX}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1997. T. 42, № 2. S. 331–333.
58. Onoda M., Chen X.-A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 . *Materials Research Bulletin*. 2000. Vol. 35. P. 1563–1570. DOI: [10.1016/S0025-5408\(00\)00347-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0)
59. Chen X., Sato A., Wada H., Mieno M. Nozakin. Synthesis, Electrical conductivity and Crystal Structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and Structure refinement of Cu_2SnS_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1998. Vol. 139, № 1. P. 144–151. DOI: [10.1006/jssc.1998.7822](https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7822)
60. Matsumoto Y., Munemura A., Lihora N. Preparation of monoclinic Cu_2SnS_3 , single crystal by chemical vapor transport with Iodine. *Materials Letters*. 2016. Vol. 170. № 1. P. 154–160. DOI: [10.1016/j.matlet.2016.02.039](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.039)
61. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre – etain – soufre Cu_4SnS_4 . *Crystallographisssa*. 1997. Vol. 33. P. 540–542.
62. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S., Zmiy O. F. Monoclinic Cu_2SnSe_3 . *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2010. Vol. 66. P. 158–160.
63. Maeda T., Yamauchi I., Wada T. Crystallographic and optical properties of narrow band gap Cu_2GeSe_3 and $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_3$ solid solution. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014.



- Vol. 53. P. 05FW061-5.
64. Hahn H., Klingen W., Ness P., Schulze H. Ternäre Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zinn. *Naturwissenschaften*. 1966. № 53. S. 18.
 65. Fernandez B. J., Hanao J. A. Synthesis and characteristic of someternary compounds of the $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$ family. *Crystal Research and Technology*. 1996. Vol. 31. P. 65–68.
 66. Klymuk T. L., Olekseyuk I. D., Mazurets I. I. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. Vol. 8. P. 22- 26. DOI: 10.30970/cma8.0299
 67. Ivashchenko I. A., Klymovych O. S., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Halyan V. V., Strok O. M. Quasi-Ternary System $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022. Vol. 43. P. 483–494. DOI: [10.1007/s11669-022-00987-0](https://doi.org/10.1007/s11669-022-00987-0)
 68. Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiever J. W. The system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ and growth of crystals of proustite, smithite and pyrrargyrite. *Materials Research Bulletin*. 1968. Vol. 3. P. 767- 778. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90046-9
 69. Harker D. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 . *Journal of Chemical Physics*. 1936. Vol. 4. P. 381–390.
 70. Tarasevich S. A., Medvedeva Z. S., Kovaleva I. S., Antonova L. I. O vzaimodeistvii v troinoi sisteme $\text{Ag} - \text{As} - \text{Se}$ po rozrezu $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1972. T. 17. S. 1475–1478.
 71. Houphouet-Boigny D., Ollitrault-Fichet R., Eholie R., Flahaut J. Sur le système $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$: composé AgAs_3Se_5 et polymorphisme de AgAsSe_2 . *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série 2*. 1981. Vol. 292, № 6. P. 513–516.
 72. Voroshilov Yu. V., Golovei M. P., Potorii M. V. Rentgenovskie issledovaniya soedinenii AgAsSe_2 i Ag_3AsSe_3 . *Kristallografiya*. 1976. T. 21, Vol. 3. S. 595–596.
 73. Rosenstingl J, Pertlik F. Neuberechnung der Kristallstruktur von natuerlichem und synthetischem monoklinen Ag_3AsS_3 nebst einer Diskussion zur Symmetrie. *Mitteilungen der*



- Oesterreichischen Mineralogischen Gesellschaft*. 1993. № 138. P. 9–15.
74. Allen S. Phase transitions in proustite: I structural studies. *Phase Transition*. 1985. Vol. 6, № 1. P. 1–24. DOI: [10.1080/01411598508219887](https://doi.org/10.1080/01411598508219887)
75. Hellner E., Burzlaff H. Die Struktur des Smithits AgAsS_2 . *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51, № 2. P. 35–36.
76. Matsumoto T., Nowacki W. The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2 . *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1969. № 129. P. 163–177.
77. Sakai K., Koide T., Matsumoto T. Silver orthoselenoarsenite. *Acta Crystallographica*. 1978. Vol. 34. P. 3326–3328. DOI: [10.1107/S056774087801078X](https://doi.org/10.1107/S056774087801078X)
78. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. Vol. 52. P. 67–176. DOI: [10.1016/0016-7037\(88\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90064-6)
79. Kovaleva I. S., Popova L. D., Gendler F. M., Luzhnaya N. P. Oblasti sushchestvovaniya prustita i pirargirita v troinikh sistemakh. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1970. Vol. 6, № 7. S. 1345–1346.
80. Keighin C. W., Honea R. M. The System $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$ from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita*. 1969. Vol. 4. P. 153–171.
81. Popova L. D., Voinova L. G., Luzhnaya N. P., Kovaleva I. S., Bazakutsa V. A. O nekotorykh svoistvakh sinteticheskogo pirargirita Ag_3SbS_3 . *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1971. Vol. 7. P. 317–318.
82. Herre J.T., Zachariasen W. H. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system and the crystal structure of silver antimony sulfides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1971. Vol. 3, № 1. P. 68–75.
83. Hall H. T. The systems $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{S}$, $\text{Ag} - \text{As} - \text{S}$, and $\text{Ag} - \text{Bi} - \text{S}$: Phase relations and mineralogical significance : thesis. Brown University, 1966. 172 p.
84. Golovey M. I., Gurzan M. I., Olexeyuk I. D., Rez I. S.,



- Voroshilov Yu. V., Roman I. Yu. Preparation and Some Physical-Chemical Properties of Synthetic Pyrargyrite Single Crystals. *KristalTech*. 1973. Vol. 8. P. 453–456.
85. Chang L. L. Y. Dimorphic Relations in Ag_3SbS_3 . *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 429–432.
86. Walenta K. Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis*. 1998. Vol. 23, № 11. P. 21–23.
87. Bohac P., Orliukas A., Gäumann A., Girgis K. Phase Transitions in AgSbS_2 Crystals. *Helvetica Physica Acta*. 1977. Vol. 50. P. 853–856.
88. Koh J., Itagaki K. Measurements of thermodynamic quantities for molten $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ni}_3\text{S}_2$ systems by quantitative thermodynamic analysis. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1984. Vol. 25, № 5. P. 367–373.
89. Viskov V. S., Kovaleva I. S., Tokbaeva K., Antonova L. I., Fazovie perekhodi v $\alpha\text{-AgSbS}_2$. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1975. T. 11, № 10. S. 1879–1881.
90. Geller S., Wernick J. H. Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chloride-Like Structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiSe_2 , AgBiS_2 . *Acta Crystallographica*. 1959. Vol. 12. P. 46.
91. Tarasevich S. A., Kovaleva I. S., Medvedev Z. S., Antonova L. I. Interaction study in the $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{Se}$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1971. Vol. 16. P. 3341
92. Boutserit A., Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Dugué J. Description du système ternaire $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{Se}$. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 191. P. 223–232.
93. Smith J. V., Pluth J. J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS_2 . *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675.
94. Tokbaeva K. A., Kovaleva I. S., Antonova L. I., Luzhnaya N. P. Reaction between AgAsS_2 and AgSbS_2 . *Inorganic Materials*. 1975. Vol. 11. P. 1119–1120.
95. Ribar B, Nowacki W. Die Kristallstruktur von Stephanit. *Acta Crystallographica B*. 1970. № 26. P. 201–207.
96. Kutoglu A. Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3 . *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1968. № 4. P. 145–160.



97. Wattenberg U., Hellner E. E. Proustit und Pyrargyrit. Parameterverfeinerung und Strukturbeschreibung. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1966. P. 181–184.
98. Geller S., Wernik I. H. The crystal structure of CuAsSe_2 . *Acta Crystallographica*. 1959. Vol. 12. P. 46.
99. Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
100. Movsum-zade A. A., Salaeva Z. Yu., Allazov M. R. Sistema $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{Se}$. *Zhurnal neorganichnoi khimii*. 1987. T. 32, № 7. S. 1705–1709.
101. Gorochoy O. Les composes Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X}=\text{S, Se, Te}$). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
102. Salaeva Z. Yu., Movsum-zade A. A., Bagirov A. I., Skoroparov A. S. Troinaya sistema $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{S}$. *Neorganicheskie materialy*. 1988. T. 33, № 5. S. 1262–1267.
103. Movsum-zade A. A., Salaeva Z. Yu., Allazov M. R. Troinaya sistema $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1987. T. 34, № 9. S. 2324–2330.
104. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A. M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent. *Materials Research Bulletin*. 1992. Vol. 27, № 11. P. 1355–1361.
105. Nagel A., Range K.-J. Verbindungs bildung im System $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{AgI}$. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. Vol. 33. P. 1461–1464.
106. Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$ films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72. P. 161–163. DOI: [10.1063/1.120706](https://doi.org/10.1063/1.120706)
107. Олексеюк І., Парасюк О., Піскач Л., Горгут Г., Змій О., Криховець О., Сиса Л., Кадикало Е., Строк О., Марчук О., Галка В. Квазіпотрійні халькогенідні системи. За ред. І. Олексеюка. Луцьк: Вежа, 1999. Т. 1. 168 с.
108. Borisova Z. U., Rikova T. S., Turkina Ye. Yu., Tobolin A. P.



- Vzaimodeistvie i stekloobrazovanie v sisteme Ge – Se – Ag. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materiali*. 1984. T. 20, № 11. S. 1796–1800.
109. Mikolaichuk A. G., Moroz V. N. K voprosu o sushchestvovanii soedineniya Ag_2GeSe_3 . *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1987. T. 32, № 9. S. 2312–2313.
110. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tief temperature modifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatshefte für Chemie*. 1977. Vol. 108. P. 901–913.
111. Жбанков О. Є., Парасюк О. В., Федорчук А. О., Токайчук Я. Є., Олексеюк І. Д. Кристалічні структури сполук Ag_2SiS_3 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та Ag_2SnS_3 . Львівські хімічні читання – 2007 : збірн. наук. праць, м. Львів, 30 трав.-1 черв. 2007 р. Львів, 2007. С. 43.
112. Carre D., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. Structure de Ag_8GeSe_6 beta. *Acta Crystallographica Section B*. 1980. Vol. 36. P. 245–249.
113. Unterrichter J., Range K. J. Ag_8GeTe_6 , ein Vertreter der Argyroditfamilie. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. B. 33. S. 866–872.
114. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
115. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1978. P. 269–272.
116. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag – Sn – S system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*. 1985. Vol. 19.
117. Nekrasov I. Y., Kulakov M. P., Sokolovskaya Z. D., Chichagov A. V. Phase relations in the tin-silver systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. *Geochemistry International*. 1976. Vol. 13. P. 23–34.
118. Amiel O., Frankel D. C., Wada H. Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors $\text{Ag}_4\text{Zr}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 116. P. 409–421.



119. Gorochoy O., Fichet R., Flahaut J. Diagramme de phases et propriétés du système $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1966. Vol. 203. P. 1422–1427.
120. Ollitrault-Fichet R., Rivet R., Flahaut J., Daher H., Khanafer M. Description du système ternaire $\text{Ag} - \text{Sn} - \text{Se}$. *Journal of the Less-Common Metals*. 1988. Vol. 138. P. 241–261.
121. Olekseyuk I. D., Krykhovets O. V. The $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 316. P. 193–202. DOI: [10.1016/S0925-8388\(00\)01283-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01283-4)
122. Alverdiev I. J., Bagheri S. M., Aliyeva Z. M., Yusibov Yu., Babanly M. B. Phase Equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{SnSe}_2$ System and Thermodynamic Properties of $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ Solid Solutions. *Inorganic Materials*. 2017. Vol. 53, № 8. P. 786–796.
123. Balanovskaya A. E., Berger L. I., Petrov V. M. Полупроводникові і фізико-хімічні властивості ряду трійних сполук типу $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1966. T. 11, № 1. S. 810–813.
124. Ávila-Godoy R., Acosta-Najarro D., Camargo-E G., Magaña-Zavala C., Nieves L., Paredes-Dugarte S., Hidalgo-Prada B. Structural characterization of the layered compound Ag_2SnSe_3 from scanning and transmission electron microscopy and synchrotron powder diffraction. *Acta Microscopica*. 2018. Vol. 27, № 2. P. 76–82.
125. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421, № 1–2. P. 98–104. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.11.056](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.056)
126. Belandria E., Avila R., Fernández B. J. Synthesis and characterization of the ternary compound Ag_2SnS_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 132–133.
127. Fedorchuk A. O., Zhabankov O. Ye., Lakshminarayana G. Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 135, № 2–3. P. 249–253. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2012.04.025](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.025)
128. Hull S., Berastegui P., Grippa A. Ag^+ diffusion within the rock-salt structured superionic conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17. P. 1067–1084. DOI:



[10.1088/0953-8984/17/7/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/7/002)

129. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of beta-(Ag₈SnSe₆). *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 339, № 1-2. P. 113–117. DOI: [10.1002/chin.200311006](https://doi.org/10.1002/chin.200311006)
130. Hahn H. Über einige ternare Chalkogenide vom Argyrodit – Typ. *Naturwissenschaften*. 1965. Vol. 52, № 15. S. 451–455.
131. Khiminets O. V., Baranova L. P., Tsigika V. V., Dobosh M. V., Khiminets V. V. Vzaimodeistvie i protsessi stekloobrazovaniya v sisteme GeS₂ – As₂S₃. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1988. Vol. 33, № 6, 1541–1545.
132. Klymovych O., Ivashchenko I., Olekseyuk I., Zmiy O., Lavrynyuk Z. Quasi-ternarysystem Cu₂Se – GeSe₂ – As₂Se₃. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2020. Vol. 41, № 2. P.157–163. DOI: [10.1007/s11669-020-00796-3](https://doi.org/10.1007/s11669-020-00796-3)
133. Okamoto H. As – Se (Arsenic – Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 1998. Vol. 19, № 5. P. 488.
134. Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI₂ Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. DOI: [10.1201/9781003123507](https://doi.org/10.1201/9781003123507)
135. Березнюк О., Семенюк В., Кньовець А., Когут Ю., Піскач Л. Фізико-хімічна взаємодія в системах Ag₂S – {As, Sb, Bi}₂S₃ – GeS₂. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2024. Вип. 3. С. 11–18. DOI: [10.32782/pcsd-2024-3-2](https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2)
136. Zmrhalová Z., Málek J., Švadlák D., Barták J. The crystallization kinetics of Sb₂S₃ in (GeS₂)_{0.4}(Sb₂S₃)_{0.6} glass. *Physica Status Solidi (C)*. 2011. Vol. 8. № 11–12. P. 3127–3130. DOI:10.1002/pssc.201000771
137. Блецкан Д. І. Кристалічні і склоутворюючі халькогеніди Si, Ge, Sn і сплави на їх основі: монографія. Т. 1. Ужгород: Закарпаття, 2004. 292 с.
138. Dra M., Mora Aznar T. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutéctica de aleaciones del sistema GeSe₂ – Sb₂Se₃. Bellaterra, 1998.
139. Березнюк О. П., Семенюк В. О., Когут Ю. М., Піскач Л. В. Взаємодія в системах C^{III}₂S₃ – D^{IV}S₂ (C^{III} – As, Sb, Bi; D^{IV} – Ge, Sn). Актуальні проблеми фундаментальних наук – 2025: тези доп. VI Міжнародної наукової конференції, «Гарт»,



- ВНУ ім. Лесі Українки, 9-12 червня 2025 р. Світязь, 2025.
140. Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapuk T. A., Klymovych O. S. Interaction of the components in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system. *Chemical Metals & Alloys*. 2008. Vol. 1. P.115–119.
141. Климович О.С. Фазові рівноваги та склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / О. С. Климович. Луцьк, 2020. 150 с.
142. Rustamov P.G. Phase diagram of the $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1987. Vol. 43(1). P. 42.
143. Mamedov Sh. G. The phase equilibria of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry Series*. 2020. Vol. 18. P. 18–26. DOI: [10.17223/24135542/18/2](https://doi.org/10.17223/24135542/18/2)
144. Березнюк О., Смітюх О., Піскач Л. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. *Праці НТШ. Хімічні науки*. 2023. Т. LXXIII. С. 45–58. DOI: [10.37827/ntsh.chem.2023.73.045](https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.045)
145. Остап'юк Т. А. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ і $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та споріднених: канд. хім. наук: 02.00.01/ Т. А. Остап'юк. Луцьк, 2020. 165 с.
146. Семенюк В., Бодашко С., Березнюк О., Климович О., Остап'юк Т., Іващенко І., Піскач Л. Діаграми стану систем $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{C}^{\text{III}} - \text{As, Sb, Bi}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2025. Вип. 2.
147. Mc Clary S. A., Majher J. D., Morelock C. R., Neilson J. R. Solution-Processed Copper Arsenic Sulfide Thin Films for Photovoltaic Applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017. Vol. 5, № 28. P. 6913–6916. DOI: [10.1039/C7TC01920C](https://doi.org/10.1039/C7TC01920C)
148. Lee Go-Eun, Kim Il-Ho. Skinnerite Cu_3SbS_3 : Solid-State Synthesis and Thermoelectric Properties. *Korean Journal of Metals and Materials*. 2022. Vol. 60(6). P. 455–462. DOI: [10.3365/KJMM.2022.60.6.455](https://doi.org/10.3365/KJMM.2022.60.6.455)
149. Du Baoli, Zhang Ruizhi, Liu Ming, Chen Kan, Zhang Hangfeng, Reece Michael J. Crystal structure and improved thermoelectric performance of iron stabilized cubic Cu_3SbS_3 compound. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019. Vol. 7. P. 394–404. DOI: [10.1039/C8TC05301D](https://doi.org/10.1039/C8TC05301D)
150. Rastogi A., Janardhana N. Properties of CuSbS_2 thin films



- electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 565. P. 285–292. DOI: [10.1016/j.tsf.2014.06.031](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.031)
151. Hulme K. F., Jones O., Davies P. H. Synthetic proustite (Ag_3AsS_3): a new crystal for optical mixing. *Applied Physics Letters*. 1967. Vol. 10. P. 113. DOI: [10.1063/1.1754880](https://doi.org/10.1063/1.1754880)
152. O'Hara C., Shorrock N. M., Whatmore R. W., Jones O. The electromechanical and SAW properties of proustite and pyrrargyrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1982. Vol. 15, № 7. P. 1289. DOI: [10.1088/0022-3727/15/7/024](https://doi.org/10.1088/0022-3727/15/7/024)
153. Yang S. R., Taylor K. N. R. Temperature dependence of the frequency-dependent negative photoconductivity and photodielectric effects in proustite. *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 7. P. 3387–3392. DOI: [10.1063/1.345350](https://doi.org/10.1063/1.345350)
154. Yang S. R., Taylor K. N. R. Ionic conductivity in single-crystal proustite Ag_3AsS_3 . *Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 69. P. 420. DOI: [10.1063/1.347733](https://doi.org/10.1063/1.347733)
155. Avellaneda D., Nair M. T. S., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal Thermochem. Soc.* 2010. Vol. 158, № 6. P. 346–352. DOI: [10.1149/1.3384660](https://doi.org/10.1149/1.3384660)
156. Fiechter S. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu – Sn – S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. DOI: [10.1016/S00223697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S00223697(03)00172-0)
157. Kovalenker V. A., Malov V. S., Yevstigneeva T. L., Vyalsov L. N. Mokhit Cu_2SnS_3 – novii sulfid olova i medi. *Zapiski VMO*. 1982. Vol. 1, № 111. S. 110–114.
158. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021. Vol. 48. P. 198–213. DOI: [10.1016/j.mattod.2021.01.007](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007)
159. Semkiv I. V., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezh V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *OptoElectronics Review*. 2017. Vol. 25. № 1. P. 37–40. DOI: [10.1016/j.opelre.2017.04.002](https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002)
160. Yijing F., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H., Lu X., Zhou X. Enhanced thermoelectric



- properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *Journals of Alloys and Compounds*. 2020. № 822. P. 2168–2176. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.153665](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665)
161. Shen X., Xia Y., Yang C. C., Zhang Z., Li S., Tung Y. H., Benton A., Zhang X., Lu X., Wang G., He J., Zhou X. High Thermoelectric Performance in Sulfide-Type Argyrodites Compound $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Enabled by Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Extended Cubic Phase Regime. *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30. № 21. DOI: [10.1002/adfm.202000526](https://doi.org/10.1002/adfm.202000526)
162. Yang C., Luo Y., Xia Y., Fang T., Du Z. Improved Thermoelectric Performance of p-Type Argyrodite Cu_8GeSe_6 via the Simultaneous Engineering of the Electronic and Phonon Transports. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. Vol. 14. № 14. P. 16330–16337. DOI: [10.1021/acsami.2c02625](https://doi.org/10.1021/acsami.2c02625)
163. Chen H. M., Maohua C., Adams S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics Journal*. 2015. Vol. 17. P. 16494–16506. DOI: [10.1039/C5CP01841B](https://doi.org/10.1039/C5CP01841B)
164. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K.S., Chen F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic/electronic conductors. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 6824. DOI: [10.1038/ncomms7824](https://doi.org/10.1038/ncomms7824)



Розділ 3. КВАЗІПОТРІЙНІ СИСТЕМИ

 $\text{Cu}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ 3.1. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано близько 35 сплавів, їх хімічний та фазовий склад при 500 К наведений на рис. 3.1. У межах досліджуваної системи підтверджено існування п'яти тернарних сполук: Cu_3SbS_3 (ПГ *I-43m*, кубічна сингонія), CuSbS_2 (ПГ *Pnma*, орторомбічна сингонія), Cu_8GeS_6 (ПГ *Pmn2_1*, орторомбічна сингонія), Cu_4GeS_4 (ПГ *P2_1/c*, моноклінна сингонія), Cu_2GeS_3 (ПГ *Imm2*, ромбічна сингонія); їхні дифрактограми наведено на рис. А.1-А.2 (Дод. А). Існування CuSb_5S_8 та $\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$, про які повідомлялося в [1], не підтверджено. Встановлено, що ці

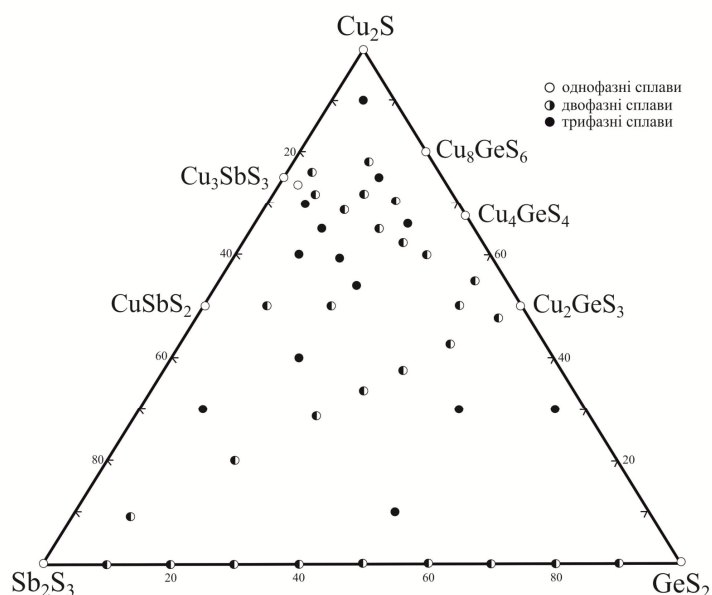


Рис. 3.1. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

зразки є двофазними сплавами (рис. А.1-А.2, див. Дод. А): дифрактограма зразка « CuSb_5S_8 » містить відбиття, характерні для CuSbS_2 (ПГ *Pnma*) та Sb_2S_3 (ПГ *Pnma*), а дифрактограма фази « $\text{Cu}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ » — відбиття Cu_2GeS_3 (ПГ *Imm2*) та GeS_2 (ПГ *P2_1/c*).

**3.1.1. Ізотермічний переріз системи** **$\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К**

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [2-5] за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 3.2). За цих умов на основі Cu_2S , Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 існують тверді розчини: α' , β , γ , δ , ε в межах 5-10 мол. % по перерізах. У системі наявні вісім однофазних: α' , β , GeS_2 , γ , CuSbS_2 , δ , Cu_4GeS_4 , ε ; тринадцять двофазних: $\alpha' - \gamma$, $\gamma - \text{CuSbS}_2$, $\text{CuSbS}_2 - \beta$, $\alpha' - \delta$, $\delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\varepsilon - \text{GeS}_2$, $\beta - \text{GeS}_2$, $\gamma - \delta$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon$; шість трифазних полів: $\alpha' - \gamma - \delta$, $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \varepsilon$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon - \text{GeS}_2$. Сполука еквімолярного складу Cu_2GeS_3 на перерізі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ перебуває у рівновазі з Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 та Sb_2S_3 . Рентгенограми проміжних зразків системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$

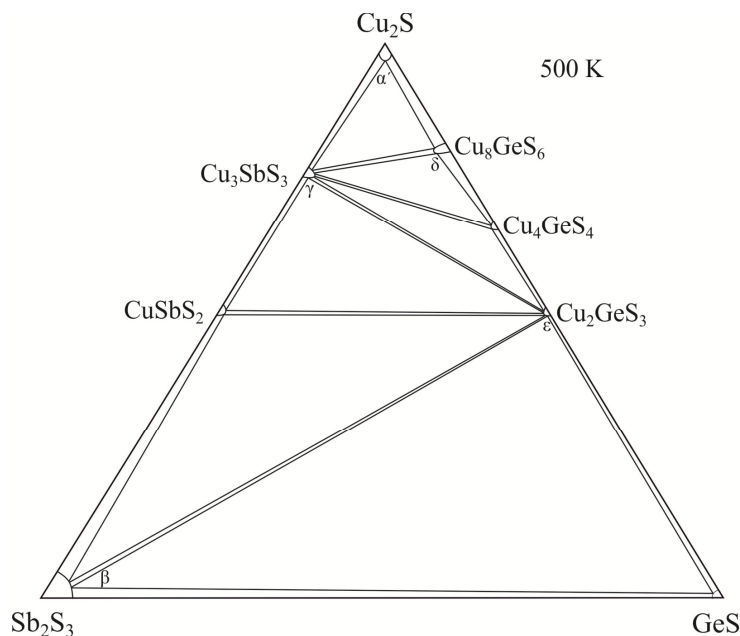


Рис. 3.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

(рис. Б.1, див. Дод. Б) містять два набори дифракційних відбить, що належать вихідним компонентам чи їх суміші, крім того для дифрактограм з вмістом 88-90 мол. % Cu_8GeS_6 характерний набір відбить, що належить до ромбічної структури

аргіродиту (ПГ $Pmn2_1$). Кубічну структуру сполуки Cu_8GeS_6 зафіксувати не вдалось, так як, незалежно від умов гарту,



BTM- Cu_8GeS_6 (ПГ $F-43m$) швидко переходить в НТМ- Cu_8GeS_6 (ПГ $Pmn2_1$). У межах області гомогенності спостерігається зміна параметрів елементарної ґратки, що свідчить про формування твердого розчину. Зокрема, параметри орторомбічної ґратки варіюють від $a = 0,70409$ нм, $b = 0,6858$ нм, $c = 0,9861$ нм для складу, наближеного до Cu_8GeS_6 , до $a = 0,6925$ нм, $b = 0,6632$ нм, $c = 0,9739$.

3.1.2. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

За результатами РФА і ДТА сплавів побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ (рис. 3.3), яка належить до евтектичного типу взаємодії [4]. Солідус системи описується нонваріантним процесом: $L \leftrightarrow \gamma' + \varepsilon$, де γ' , ε – тверді розчини на основі ВТ- модифікації Cu_3SbS_3 та Cu_2GeS_3 , відповідно. Евтектична точка має координати:

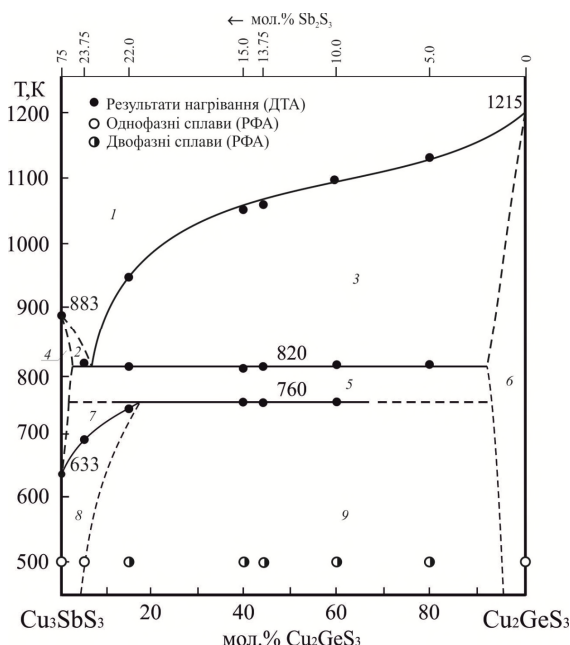


Рис. 3.3. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$:

1 – L ; 2 – $L + \gamma'$; 3 – $L + \varepsilon$; 4 – γ' ;
5 – $\gamma' + \varepsilon$; 6 – ε ; 7 – $\gamma' + \gamma$; 8 – γ ;
9 – $\gamma + \varepsilon$

7 мол. % Cu_2GeS_3 та 820 К. Горизонталь при 760 К відповідає перитектоїдному перетворенню $\gamma' + \varepsilon \leftrightarrow \gamma$, що пов'язане з поліморфним переходом на основі Cu_3SbS_3 . На дифрактограмах зразків (рис. Б.2, Дод. Б) при температурі відпалу, окрім вихідних тернарних сполук, зафіксовано наявність лише рефлексів, які належать Cu_3SbS_3 , Cu_2GeS_3 та γ' -, ε -твердим розчинам на їх основі.



3.1.3. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$ (рис. 3.4) [4], яка належить до евтектичного типу $L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$. Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації компонентів: ε - та β -твердих розчинів на основі Cu_2GeS_3 та Sb_2S_3 , відповідно. Координати

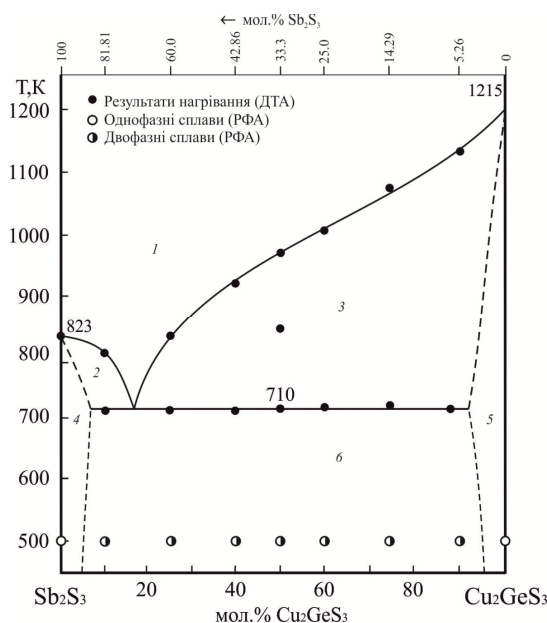


Рис. 3.4. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$:

1 – L; 2 – L + β ; 3 – L + ε ; 4 – β ;
5 – ε ; 6 – $\beta + \varepsilon$

належать обом фазам, без утворення проміжних сполук або розширеної області твердого розчину, що підтверджує, що відповідний концентраційний переріз системи є двофазною рівновагою.

евтектичної точки 18 мол. % Cu_2GeS_3 – 82 мол. % Sb_2S_3 , температура 710 К. Результати РФА свідчать про обмежену розчинність компонентів у твердому стані. Зокрема, розчинність на основі стибій (III) сульфідів та купрум (I) тіогерманату не перевищує 5 мол. %. На дифрактограмах окремих зразків системи (рис. Б.3, див. Дод. Б) спостерігається присутність рефлексів, що

3.2. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було синтезовано близько 70 сплавів, їх хімічний та фазовий склад за температури 500 К наведений на рис. 3.5 [6, 7]. В системі, окрім сполук Cu_3SbS_3



та CuSbS_2 (див. п. 3.1.), підтверджено існування ще чотирьох: Cu_4SnS_4 (ПГ $Pnma$, орторомбічна сингонія), Cu_2SnS_3 (ПГ $I-42m$, тетрагональна сингонія), $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (ПГ $R-3m$, тригональна сингонія), їх дифрактограми подано на рис. А.1, А.3 (див. Дод. А), а також Sb_2SnS_5 (кристалічну структуру не встановлено). Сполуки складу Cu_8SnS_6 та $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, що наведені в літературних джерелах [8, 9], не ідентифіковані як індивідуальні за наведених умов синтезу, а фази складів « $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ » та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ мають ідентичні дифрактограми та, ймовірно, є одним твердим розчином тригональної структури (ПГ $R-3m$). Встановлено, що фаза « Cu_8SnS_6 », демонструє дифракційну картину, яка за набором

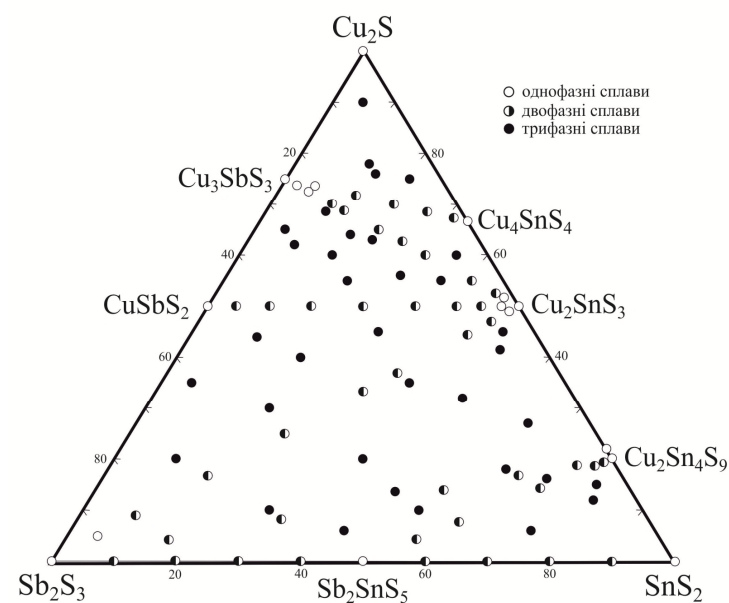


Рис. 3.5. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

інтенсивних рефлексів є ідентичною відомій сполуці Cu_4SnS_4 . Натомість інша фаза – « $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ » – за температури відпалу проявляє двофазну природу, що чітко простежується на дифрактограмах (рис. А.3, Дод. А).

3.2.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [2, 5-7, 10] за температури 500 К представлені ізотермічним перерізом (рис. 3.6).



За цих умов на основі Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ існують тверді розчини: α' , β , γ , δ ,

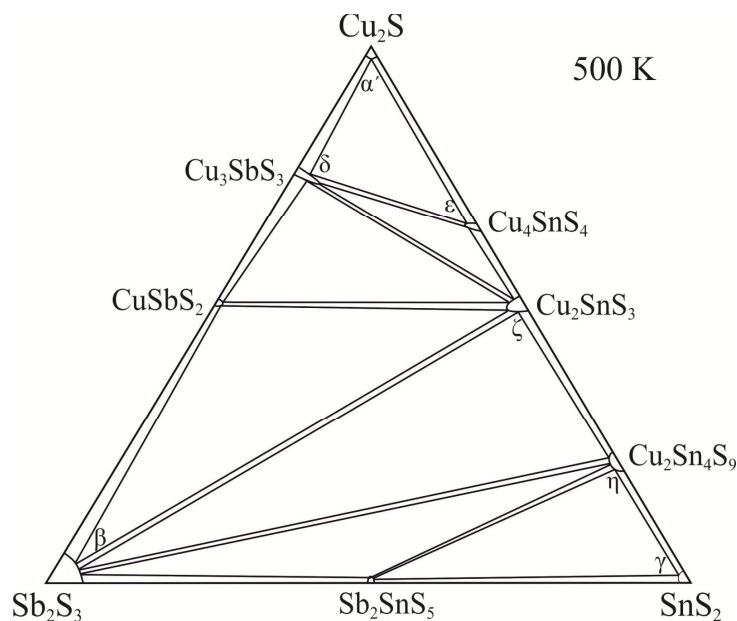


Рис. 3.6. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

ϵ , ζ , η . В системі наявні дев'ять однофазних: α' , β , γ , δ , CuSbS_2 , ϵ , ζ , η , Sb_2SnS_5 ; п'ятнадцять двофазних: $\alpha' - \delta$, $\delta - \text{CuSbS}_2$, $\text{CuSbS}_2 - \beta$, $\alpha' - \epsilon$, $\epsilon - \zeta$, $\zeta - \eta$, $\eta - \gamma$, $\beta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \gamma$, $\delta - \epsilon$, $\delta - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta$, $\beta - \eta$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta$; сім трифазних полів:

$\alpha' - \delta - \epsilon$, $\delta - \epsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$. Сполука Cu_2SnS_3 бічної сторони $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ перебуває у рівновазі з Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 та Sb_2S_3 . Також існує ще три концентраційні перерізи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, які демонструють двофазні рівноваги між вихідними сполуками, але не є квазібінарними. Основною причиною цього є характер утворення станумовмісних сульфідів, зокрема $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ та Cu_4SnS_4 , які формуються шляхом твердофазної взаємодії, а Sb_2SnS_5 – інконгруентно.

3.2.2. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Діаграма стану квазіподвійної системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, що була досліджена авторами [11, 12], належить до евтектичного типу взаємодії з обмеженою розчинністю



компонентів в твердому стані при 300 К. Координати евтектичної точки: 75 мол. % Cu_3SbS_3 , 780 К. Проте в цих же роботах вказаний склад евтектики не відповідає представленому рисунку. Тверді розчини, що утворюються на основі сполуки Cu_2SnS_3 сягають до 9 мол. % (кристалізуються у моноклінній сингонії), а на основі Cu_3SbS_3 – до 7 мол. %. Тому система $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (рис. 3.7) була повторно досліджена [7], отримані результати частково відрізняються. Аналогічно до [11, 12] система належить до евтектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів. Криві первинних кристалізацій твердих розчинів на основі $\text{BTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ') і Cu_2SnS_3 (ζ) перетинаються в евтектичній точці з іншими координатами: 866 К, 20 мол. % Cu_2SnS_3 (нонваріантний процес $L \leftrightarrow \delta' + \zeta$). Для сполуки Cu_3SbS_3 зафіксовано поліморфне перетворення:

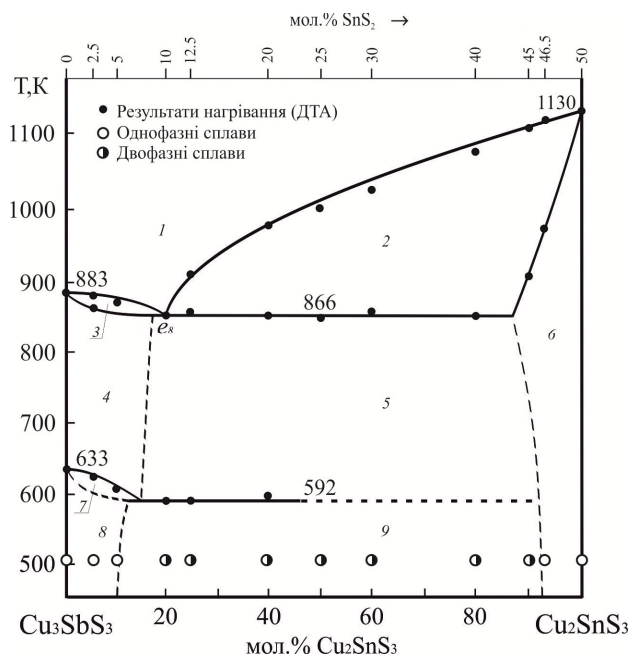


Рис. 3.7. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$:

1 – L; 2 – L + ζ ; 3 – L + δ' ; 4 – δ' ;
5 – $\delta' + \zeta$; 6 – ζ ; 7 – $\delta' + \delta$; 8 – δ ;
9 – $\delta + \zeta$

$\text{BTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ') $\leftrightarrow$ $\text{HTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ (δ) при 633 К, що бере участь в евтектоїдному процесі $\delta' \leftrightarrow \delta + \zeta$ при 592 К. При температурі евтектичного процесу область гомогенності на основі Cu_3SbS_3 знаходиться в межах 18 мол. %, а Cu_2SnS_3 – 12 мол. %. На основі $\text{HTM-Cu}_3\text{SbS}_3$ за 500 К встановлено існування твердого розчину протяжністю



0-10 мол. % Cu_2SnS_3 (δ -твердий розчин), який кристалізується в кубічній сингонії, ПГ $I-43m$ (рис. В.1, Дод. В). В межах твердого розчину період елементарної комірки a зменшується від 1,04209 нм для Cu_3SbS_3 до 1,0389 нм для граничного сплаву, що пов'язано з розмірним фактором (рис. 3.8). Розчинність на основі купрум (І) тіостанату складає 7-8 мол. % (ζ -твердий розчин), що підтверджується даними РФА (див. рис. В.1, Дод. В). Тверді розчини на основі Cu_2SnS_3 кристалізуються в тетрагональній сингонії (ПГ $I-42m$), що відрізняється від робіт [11, 12]. Зі збільшенням вмісту Cu_3SbS_3 параметри ґратки збільшуються від $a = 0,5413$ нм, $c = 1,0824$ нм, $V = 0,3171$ нм³ у Cu_2SnS_3 до $a = 0,5436$ нм, $c = 1,0841$ нм, $V = 0,3204$ нм³ (рис. 3.9).

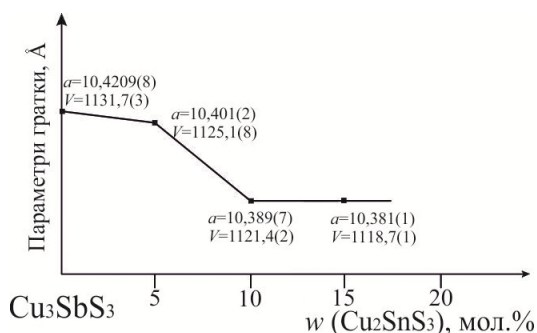


Рис. 3.8. Зміна параметрів ґратки НТМ- Cu_3SbS_3 в межах її області гомогенності при 500 К

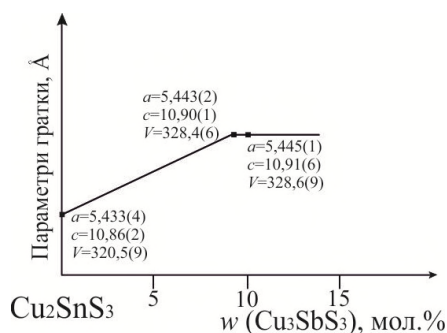


Рис. 3.9. Зміна параметрів ґратки Cu_2SnS_3 в межах її області гомогенності при 500 К

3.2.3. Переріз $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Діаграма стану системи $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, яка є квазібінарним перерізом системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, характеризується евтектичною взаємодією (рис. 3.10) [7]. Евтектика плавиться при температурі 796 К, її склад відповідає ~7 мол. % Cu_2SnS_3 ($L \leftrightarrow \text{CuSbS}_2 + \zeta$). При евтектичній температурі Cu_2SnS_3 розчиняє приблизно 35 мол. % CuSbS_2 (ζ -твердий розчин), зі зниженням



температури концентраційна межа твердого розчину звужується і при 500 К складає ~12 мол. %. Розчинність на основі сполуки CuSbS_2 при температурі відпалу не виявлена,

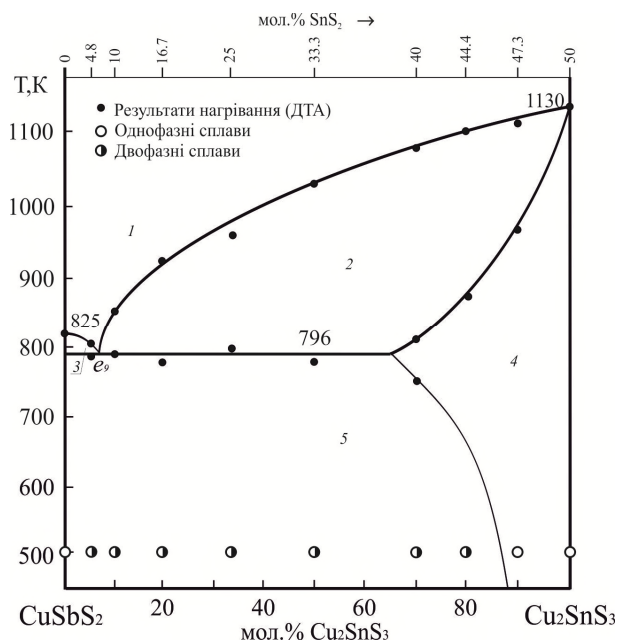


Рис. 3.10. Діаграма стану системи $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$:
1 – L; 2 – L + ζ ; 3 – L + CuSbS_2 ; 4 – ζ ;
5 – CuSbS_2 + ζ

що свідчить про її термодинамічну стабільність. Результати РФА добре узгоджуються із даними ДТА. У всіх зразках, крім вихідних сполук і складу 90 мол. % Cu_2SnS_3 , наявні системи рефлексів двох фаз, що відповідають CuSbS_2 (ПГ $Pnma$) та ζ -твердому розчину на основі Cu_2SnS_3 (ПГ $I-42m$) (рис. В.2, Дод. В).

3.2.4. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

T-x проекцію діаграми фазових рівноваг перетину $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ побудовану на основі результатів ДТА (рис. 3.11) та РФА (рис. В.3, Дод. В). Ця система є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ і відноситься до евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані (V тип діаграм стану за Розебомом) [7]. Ліквідус системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ містить дві криві первинної кристалізації твердих розчинів β і ζ , які перетинаються в точці e_{10} , яка характеризується нонваріантною рівновагою: $L \leftrightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{S}_3 + \zeta\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$. Координати евтектичної точки: склад 12 мол. % Cu_2SnS_3 ,



температура 765 К. При цій температурі розчинність на основі Sb_2S_3 та Cu_2SnS_3 становить 8 мол. % та 16 мол. % відповідно і зменшується із пониженням температури. На основі Cu_2SnS_3 за температури 500 К встановлено існування твердого розчину в межах 0-9 мол. % Sb_2S_3 , а на основі Sb_2S_3 – 5 мол. % Cu_2SnS_3 . Згідно [12] твердий розчин на основі стибій (III) сульфіді має протяжність від 0 до 12 мол. % Cu_2SnS_3 . Проте нами встановлено, що періоди елементарної комірки від складу 10 мол. % Cu_2SnS_3 не змінюються (рис. 3.12). За температури 500 К в рівновазі знаходяться тверді розчини β - Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та ζ - Cu_2SnS_3 (ПГ $I-42m$) (рис. В.3, Дод. В).

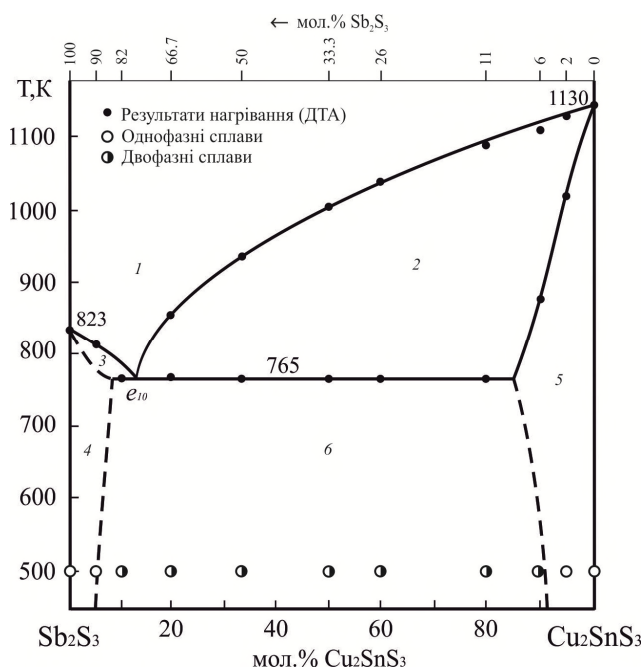


Рис. 3.11. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$:
1 – L; 2 – L + ζ ; 3 – L + β ; 4 – β ;
5 – ζ ; 6 – β + ζ

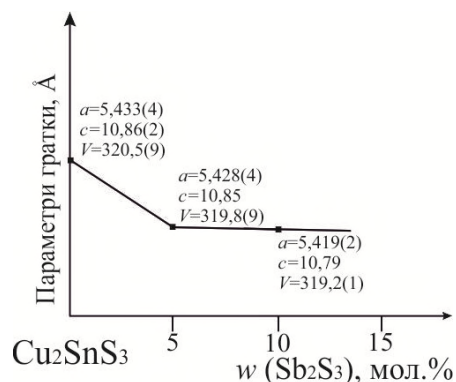


Рис. 3.12. Зміна параметрів ґратки Cu_2SnS_3 в межах її області гомогенності при 500 К



3.2.5. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ представлена на рис. 3.13 [7]. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ неквазібінарний, оскільки Cu_4SnS_4 утворюється твердофазно. Однак зразки в підсолідусній області є двофазними. Поверхня ліквідусу складається з трьох кривих кристалізації $d\text{C}$, e , $a\text{C}$ твердих розчинів на основі сполук Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 та Cu_2S відповідно. Позаяк різниця температур ліквідусу (1098 K), евтектичного $L \leftrightarrow a\text{C}\text{Cu}_2\text{S} + x\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ (1093 K) та твердофазового перитектоїдного $a\text{C}\text{Cu}_2\text{S} + x\text{-Cu}_2\text{SnS}_3 \leftrightarrow e\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$ (1083 K) процесів становить не більше 10 град між кожним, то після завершення перитектоїдного процесу, що починається на обмежуючій стороні $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$, на досліджуваному перетині від складу 80 мол. % Cu_4SnS_4

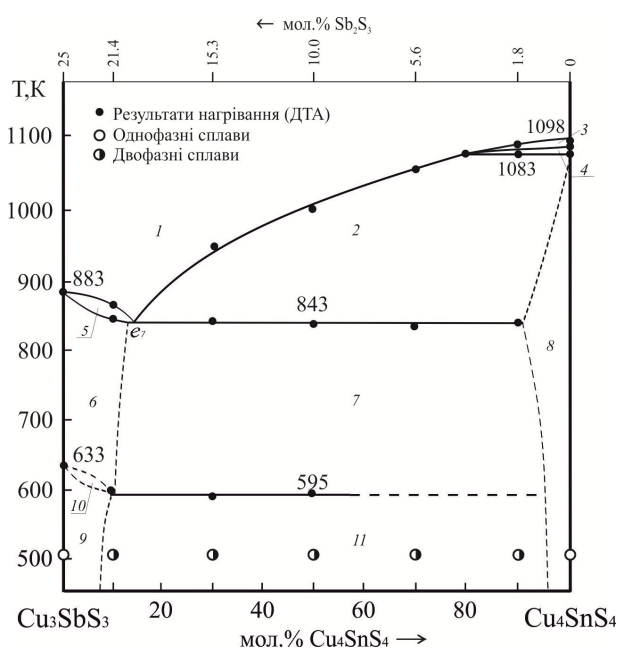


Рис. 3.13. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$:

- 1 – L; 2 – L + ε ; 3 – L + α'' ;
 4 – L + ζ + α'' ; 5 – L + δ' ; 6 – δ' ;
 7 – $\delta' + \varepsilon$; 8 – ε ; 9 – δ ; 10 – $\delta' + \delta$;
 11 – $\delta + \varepsilon$

розпочинається його первинна кристалізація, яка завершується при 843 K евтектичною взаємодією $L \leftrightarrow d\text{C}\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + e\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$. Евтектоїдний процес $d\text{C}\text{Cu}_3\text{SbS}_3 \leftrightarrow d\text{-Cu}_3\text{SbS}_3 + e\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$ при 595 K пов'язаний із поліморфізмом сполуки Cu_3SbS_3 . В підсолідусній області існує двофазна рівновага між $d\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ (ПГ I-43m) й $e\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$ (ПГ Pnma) (див. рис. В.4,



Дод. В). Розчинність на основі Cu_3SbS_3 становить ~ 10 мол. %, а на основі Cu_4SnS_4 близько 5 мол. %.

3.2.6. Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

Переріз $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ неквазібінарний [7]; проте в підсолідусній області всі синтезовані сплави є двофазними. Взаємодія між Sb_2S_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ аналогічна до взаємодії у попередньому перерізі (рис. 3.14). Однак ліквідус зі сторони $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ починається кристалізацією відразу двох фаз. Область первинної кристалізації тернарного сульфідів по перерізу є значно меншою через різницю у 118 град між евтектичним ($\text{L} \leftrightarrow \text{x-Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{g-SnS}_2$) та перитектоїдним ($\text{x-Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{g-SnS}_2 \leftrightarrow \text{h-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 943 K) процесами та знаходиться в межах 6-12 мол. % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і завершується евтектичним процесом $\text{L} \leftrightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{S}_3 + \text{h-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 762 K.

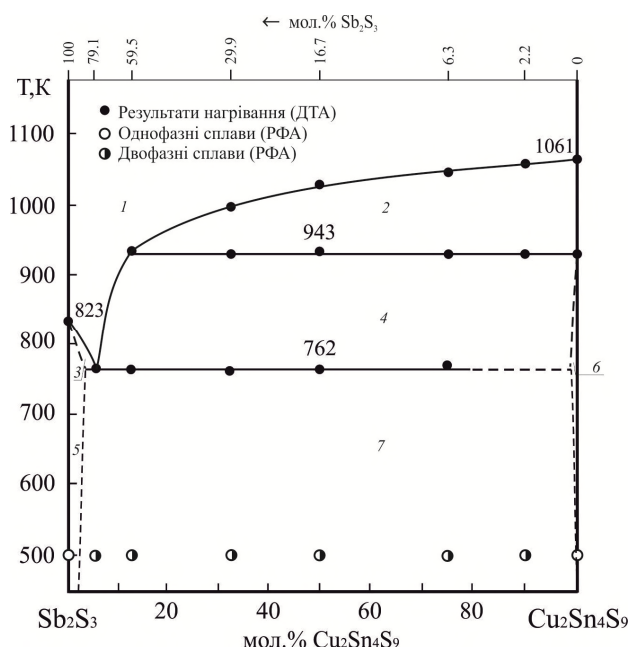


Рис. 3.14. Діаграма стану перерізу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$:

1 – L; 2 – L + ζ + γ ; 3 – L + β ;
4 – L + η ; 5 – β ; 6 – η ; 7 – β + η

Тобто переріз є частково квазібінарним та веде себе як квазіподвійна система у всьому концентраційному інтервалі нижче евтектичної температури. Розчинність на основі вихідних компонентів незначна, в рівновазі перебувають тверді розчини на основі сполук Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (ПГ $R-3m$) (рис. В.5, див. Дод. В).



3.2.7. Переріз $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

Переріз між $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ неквазібінарний, проте в підсолідусній області між Sb_2SnS_5 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ існує двофазна рівновага (рис. 3.15) [7]. Він об'єднує перитектоїдний $\text{x-Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{g-SnS}_2 \leftrightarrow \text{h-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ та перитектичний $\text{L} + \text{g-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ процеси із обмежуючих сторін $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ відповідно, які в квазіпотрійній системі призводять до перебігу чотирифазного перитектичного процесу $\text{L} + \text{g-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5 + \eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

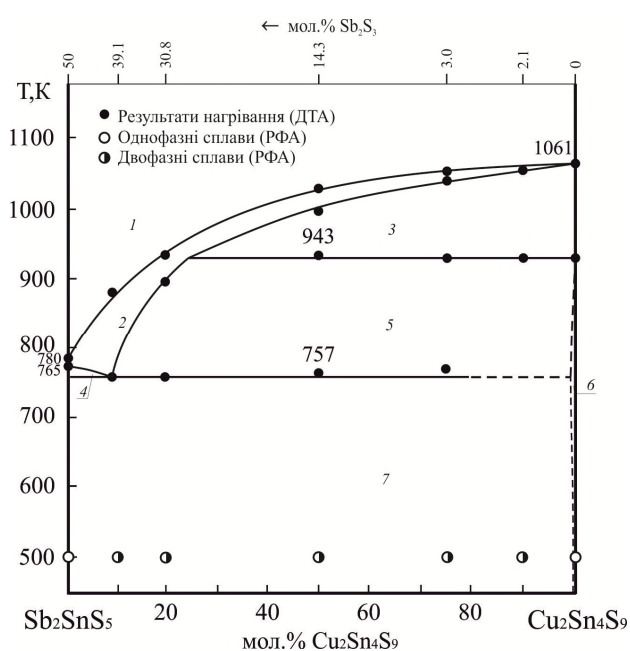


Рис. 3.15. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
 1 – L; 2 – L + γ ; 3 – L + ζ + γ ;
 4 – L + Sb_2SnS_5 + η ; 5 – L + η ; 6 – η ;
 7 – Sb_2SnS_5 + η

при температурі 757 К та двофазності усіх сплавів між Sb_2SnS_5 і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (ПГ $R\text{-}3m$) при температурі відпалу (500 К) окрім вихідних компонентів (рис. В.6, див. Дод. В). Розчинність на основі цих сполук є незначною. Горизонтальна лінія при 943 К відповідає чотирифазному перитектичному процесу $\text{L} + \text{x-Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{g-SnS}_2 \leftrightarrow \text{h-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

3.2.8. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

На основі результатів дослідження шести характерних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, з яких три є квазібінарними ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$,



$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$), три – неквазібінарними ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$), а також із урахуванням літературних даних щодо квазібінарних систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, побудовано проекцію поверхні ліквідуса цієї системи (рис. 3.16) [7]. На отриманій проекції окреслено поля первинної кристалізації дев'яти фаз, які розділені моноваріантними кривими. Перетинаються ці криві у відповідних потрійних моноваріантних точках, що відображають взаємодії між фазами в умовах одночасної присутності трьох компонентів.

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.16) виявлено двадцять одну моноваріантну криву, які описують умови стабільного співіснування рідкої фази з двома твердими, та дев'ять потрійних нонваріантних точок, серед яких три відповідають перитектичним, а шість – евтектичним реакціям (рис. 3.17). Найбільше поле первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідуса належить сполуці Cu_2SnS_3 . За її участю відбуваються два нонваріантні процеси на межі перерізу $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та ще дев'ять – у внутрішній частині трикутника системи, що свідчить про її термодинамічну стабільність у широкому діапазоні складів і температур. Крім того, в системі присутні потрійні сполуки Cu_4SnS_4 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, які утворюються у твердофазних реакціях і проявляють широкі області первинної кристалізації. Зокрема, точки U_1 та U_2 відповідають реакціям утворення цих фаз і позначаються значними площами їх первинного випадання. У точці U_3 завершується перитектичний процес, який включає взаємодію між рідкою фазою, $g\text{-SnS}_2$, Sb_2SnS_5 та $h\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

Особливу увагу привертає структурна організація системи через триангулювання її площини трьома



квазібінарними лініями: $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$. Ці лінії розділяють квазіпотрійну систему на чотири умовні підсистеми, кожна з яких характеризується своїм набором фазових рівноваг і характером нонваріантних реакцій. Крім вищезгаданих трьох перитектичних процесів ($U_1 - U_3$), у системі також зафіксовано шість евтектичних потрійних нонваріантних реакцій ($E_1 - E_6$), які проходять за певних температур та в специфічних ділянках складів. Параметри цих процесів, зокрема схеми, тип реакцій та їх температури, наведено на рис. 3.17.

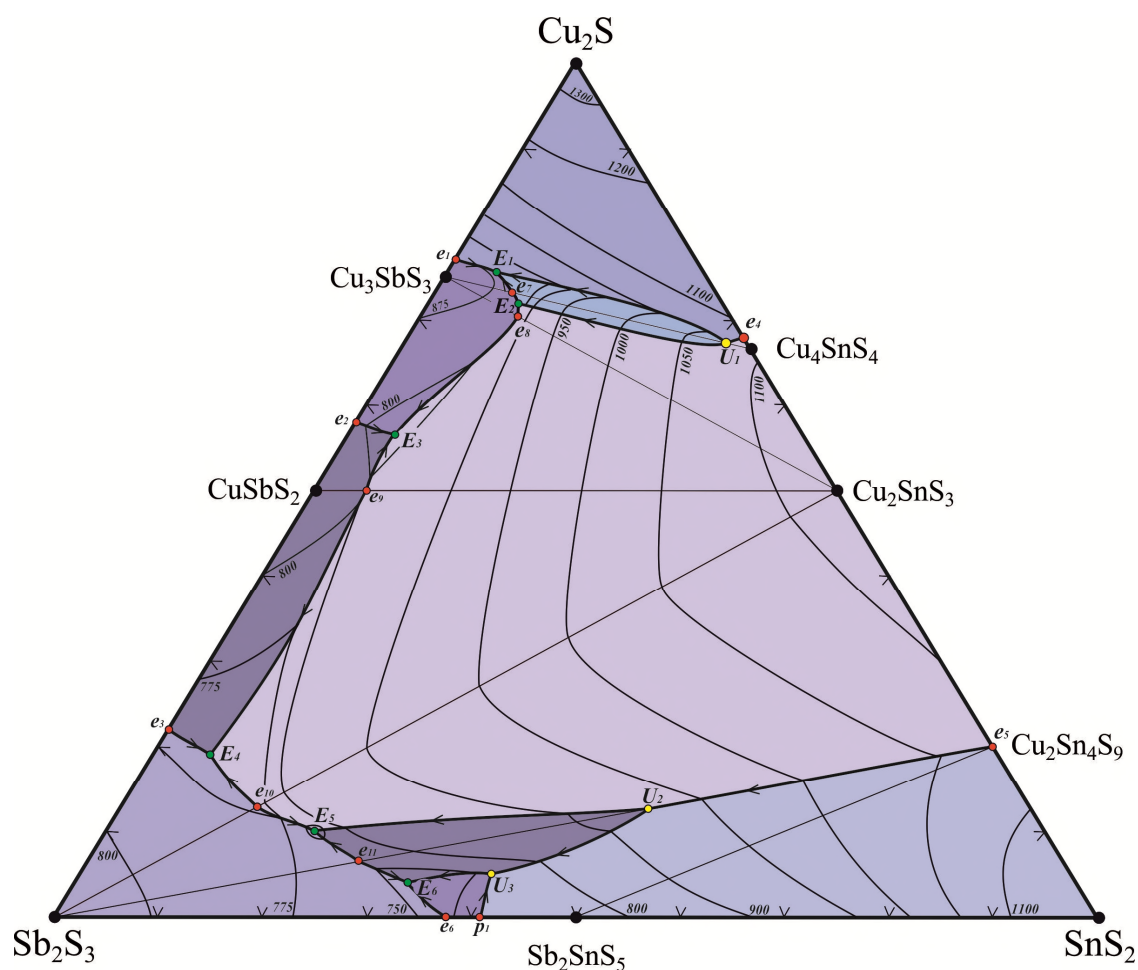


Рис. 3.16. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

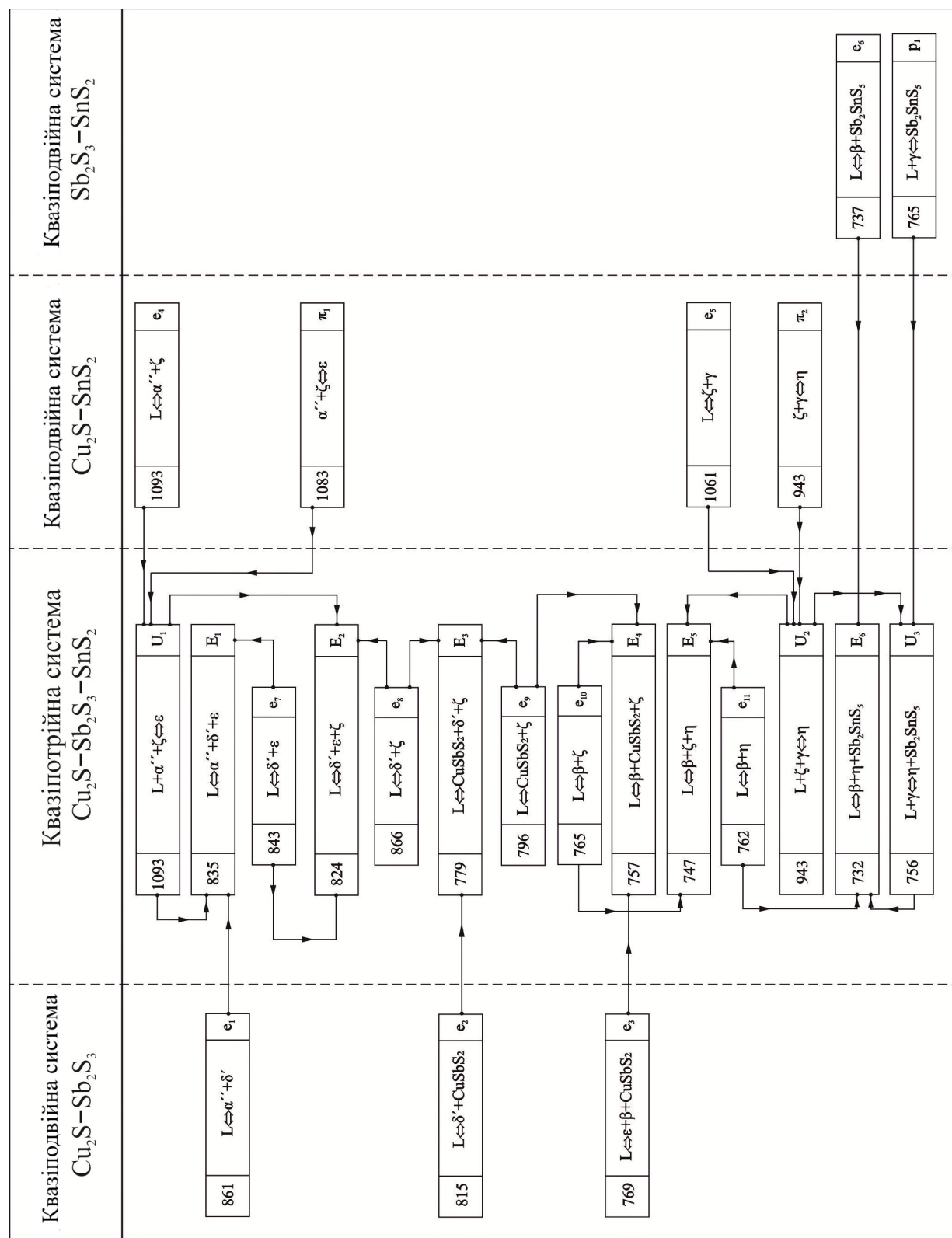


Рис. 3.17. Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$



3.3. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [13] було синтезовано 137 зразків, хімічний та фазовий склад яких при температурі 513 К представлений на рис. 3.18. Методом РФА встановлено, що бінарні сполуки Cu_2Se (ПГ $C2/c$), GeSe_2 (ПГ $P2_1/c$) та As_2Se_3 (ПГ $P2_1/c$) кристалізуються в моноклінній сингонії, що узгоджується з

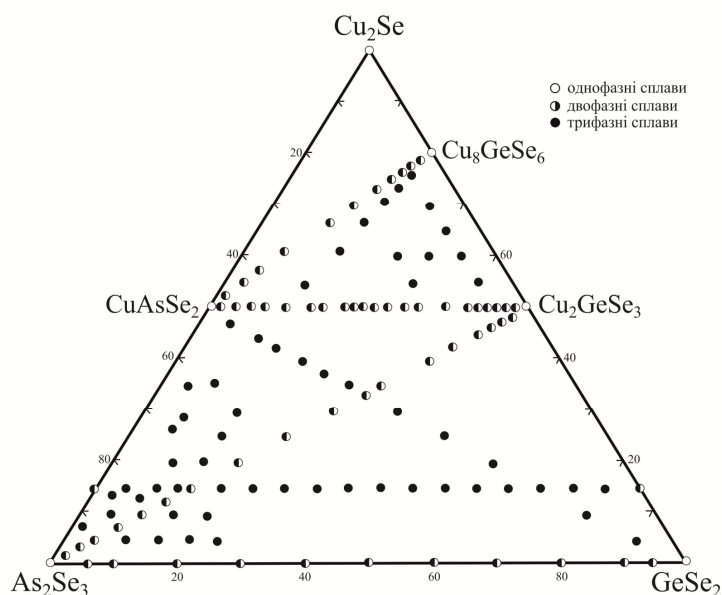


Рис. 3.18. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К

[14-16]. Виявлено існування сполук – Cu_8GeSe_6 (ПГ $P6_3cm$, гексагональна сингонія), Cu_2GeSe_3 (ПГ $Imm2$, ромбічна сингонія) та CuAsSe_2 (ПГ $R3$, структурний тип $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$, ромбоєдрична сингонія), що узгоджується з [17-19].

3.3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за температури 513 К детально охарактеризовані ізотермічним перерізом (рис. 3.19) [13]. У межах цієї квазіпотрійної системи за зазначених умов встановлено існування шести однофазних областей, що відповідають стабільним фазам Cu_2Se , As_2Se_3 , GeSe_2 , CuAsSe_2 , Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 . Простір системи розділяється на чотири трикутні підсистеми за



допомогою квазібінарних рівноваг ($\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$) між зазначеними фазами: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$; $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$; $\text{CuAsSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ та $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. Кожна з підсистем характеризується стабільністю

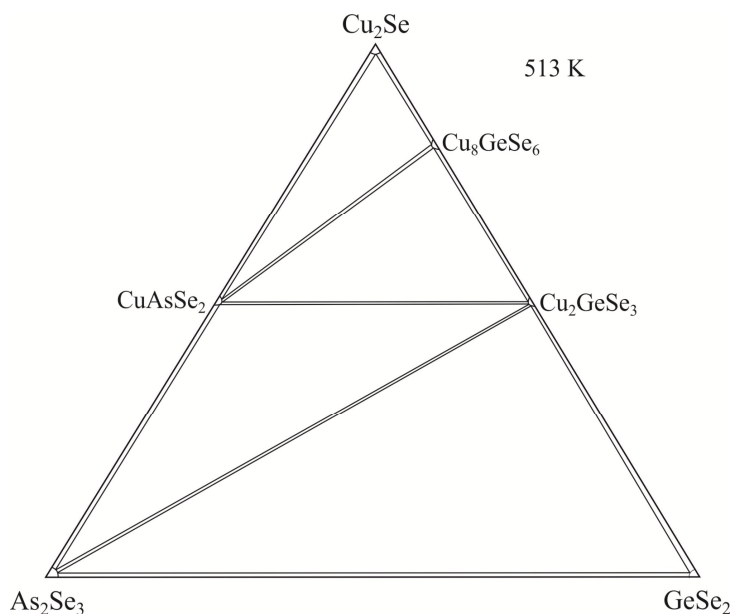


Рис. 3.19. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К

відповідних трьохфазних рівноваг. Встановлено, що розчинність у твердому стані на основі як бінарних, так і тернарних сполук не перевищує 2 мол. %, що свідчить про обмежену розчинність компонентів у твердому стані.

3.3.2. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$

Діаграма стану системи $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ наведена на рис. 3.20 [13].

Ліквідус представлений кривими первинної кристалізації: Cu_2GeSe_3 , $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$, Cu_2Se . Переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuAsSe}_2$ при температурі 700 К, де сходяться об'єми моноваріантних перитектичних процесів $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ та $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$. При 650 К існує площина нонваріантного



перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U2}} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$. До площини цього процесу сходяться об'єми евтектичних процесів: $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ та

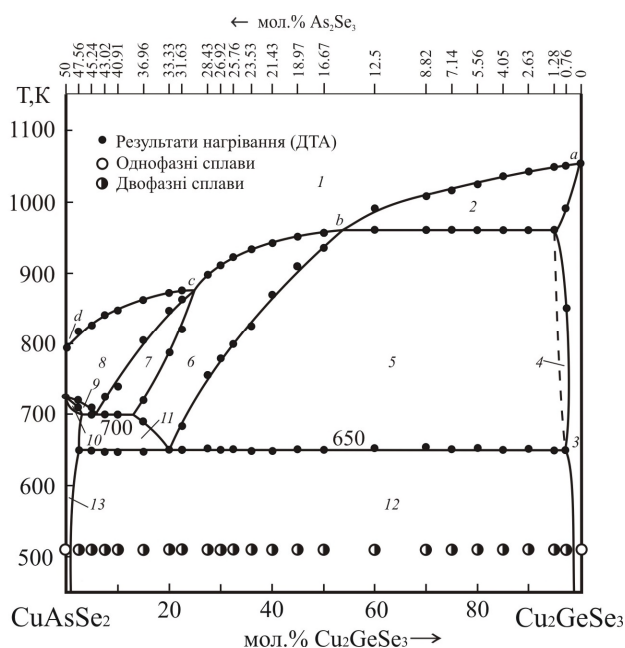


Рис. 3.20. Діаграма стану системи $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2GeSe_3 ; 3 – Cu_2GeSe_3 ;
 4 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 5 – L + $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$;
 6 – L + $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 7 – L + $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 8 – L + Cu_2Se ;
 9 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$; 10 – $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 11 – L + $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuAsSe}_2$; 12 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$;
 13 – CuAsSe_2

3.3.3. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

Ліквідус перерізу $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ (рис. 3.21) [13] представлений кривою первинної кристалізації Cu_2Se . При подальшому охолодженні переріз перетинає площину нонваріантного процесу, який реалізується за температури 970 K і відповідає поліморфному перетворенню $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}_{\text{U3}}$. Така поведінка

$\text{L} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuAsSe}_2$. При температурі 650 K зазначений нонваріантний перитектичний процес завершується повним зникненням як рідини L, так і кристалічної фази $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$, оскільки, розглядуваний переріз відповідає з'єднувальній прямій у межах перитектичної площини цієї реакції. Відповідно, за температур нижчих за 650 K сплави, розташовані вздовж цього перерізу – двофазні, що підтверджено РФА.



обумовлена термодинамічною нестабільністю ВТ-модифікації за зниження температури, що призводить до її розпаду з утворенням більш стабільних фаз. При температурі 700 К, відбувається перетин площини іншої нонваріантної реакції – перитектичного типу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuAsSe}_2$. У межах зазначеного перерізу цей перитектичний процес завершено повним зникненням рідини

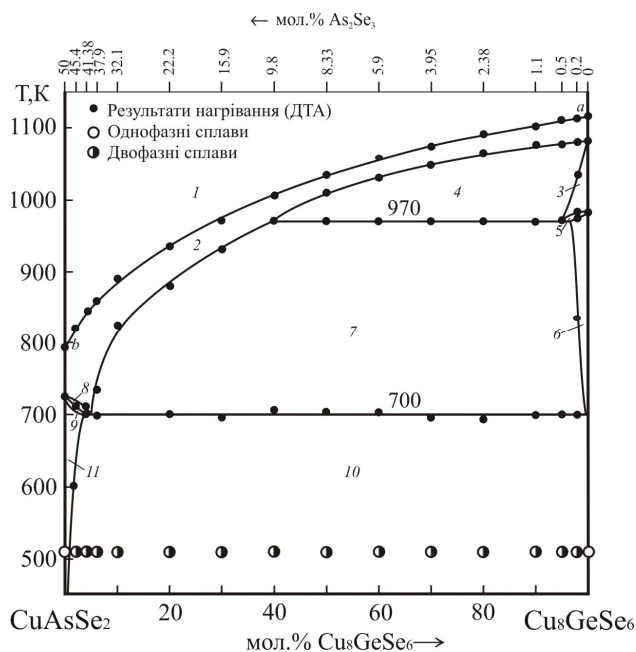


Рис. 3.21. Діаграма стану системи $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2Se ; 3 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 4 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 5 – $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 6 – $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 7 – L + $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 8 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$; 9 – $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 10 – $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuAsSe}_2$; 11 – CuAsSe_2

вказують на відсутність інших фаз у рівноважному стані та підтверджують завершення перитектичної реакції в усьому температурному діапазоні нижче 700 К.

L_{U1} та кристалічної фази Cu_2Se . Це зумовлено геометрією розташування перерізу, який збігається зі з'єднувальною діагоналлю перитектичної площини, тобто проходить через її центральну область, де вичерпуються обидва реагенти реакції. У результаті нижче 700 К у сплавах даного перерізу стабільно співіснують дві тверді фази: $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ і CuAsSe_2 . Це підтверджується експериментальними даними РФА та МСА, які



3.3.4. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ наведена на рис. 3.22 [13].

Ліквідус перерізу складається з кривих первинної кристалізації фаз Cu_2Se , $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$, CuAsSe_2 та As_2Se_3 . При температурі 970 К існує площина нонваріантного процесу $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}_{\text{U3}}$

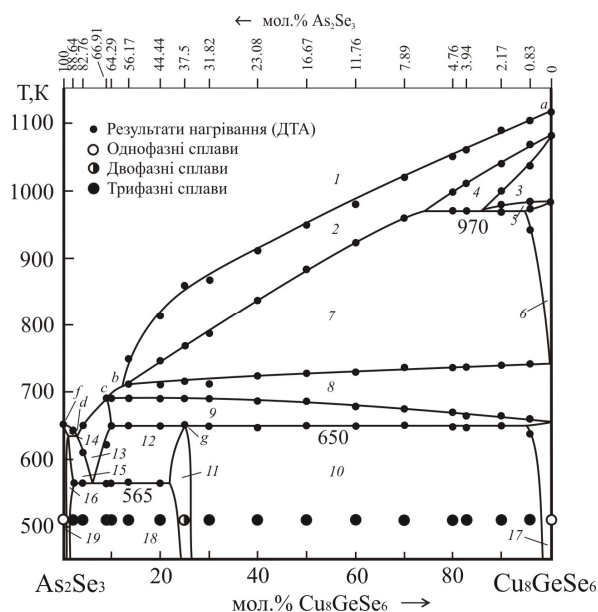


Рис. 3.22. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2Se ; 3 – $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$;
 4 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$;
 5 – $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 6 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$;
 7 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 8 – L + $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$;
 9 – L + $\text{CuAsSe}_2 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$;
 10 – $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$; 11 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$;
 12 – L + $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$;
 13 – L + CuAsSe_2 , 14 – L + As_2Se_3

зумовлена при 983 К поліморфним

перетворенням сполуки Cu_8GeSe_6 в квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$. Цей переріз перетинає ще одну площину нонваріантного перитектичного процесу:

$\text{L}_{\text{U2}} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що

проходить при температурі 650 К. До площини

зазначеного процесу сходиться об'єм

моноваріантного

евтектичного процесу, що описується реакцією: $\text{L} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$.

За даними рентгенофазового аналізу

сплав складу 25 мол. % Cu_8GeSe_6 є двофазним



(рис. 3.22), оскільки при 650 К реалізується нонваріантний процес $\text{L}_{\text{U2}} + \text{НТМ-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$. У результаті цього процесу при температурі 650 К відбувається повне зникнення як рідини L_{U2} , так і кристалів $\text{НТМ-Cu}_8\text{GeSe}_6$. Це зумовлює те, що в області температур 650 К поле 11 є двофазним, з присутністю тільки стабільних фаз Cu_2GeSe_3 і CuAsSe_2 . Результати рентгенофазового аналізу підтверджують наявність лише цих двох фаз у сплаві при даному складі та температурі. Ця область розділяє дві трифазні: сумісного існування фаз $\text{НТМ-Cu}_8\text{GeSe}_6$, CuAsSe_2 , Cu_2GeSe_3 (поле 10), та області моноваріантного евтектичного процесу $\text{L} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$. Ця область опускається до площини ще одного нонваріантного евтектичного процесу при температурі 565 К: $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \beta$. До цієї площини опускається і поле евтектичного процесу $\text{L} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Нижче цієї площини сплави трифазні: $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$.

3.3.5. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$

Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ представлена на рис. 3.23 [13]. Це квазібінарний переріз досліджуваної квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$, що відноситься до евтектичного типу (V тип за Розебомом).

Ліквідус цієї системи утворюється кривими первинної кристалізації фаз: Cu_2GeSe_3 та As_2Se_3 . При температурі 633 К спостерігається нонваріантний евтектичний процес, що описується $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ та характеризується утворенням стабільної евтектичної суміші двох фаз. Евтектична точка e_4 має склад: 11,7 мол. % Cu_2GeSe_3 та 88,3 мол. % As_2Se_3 . Нижче евтектичної горизонталі, при

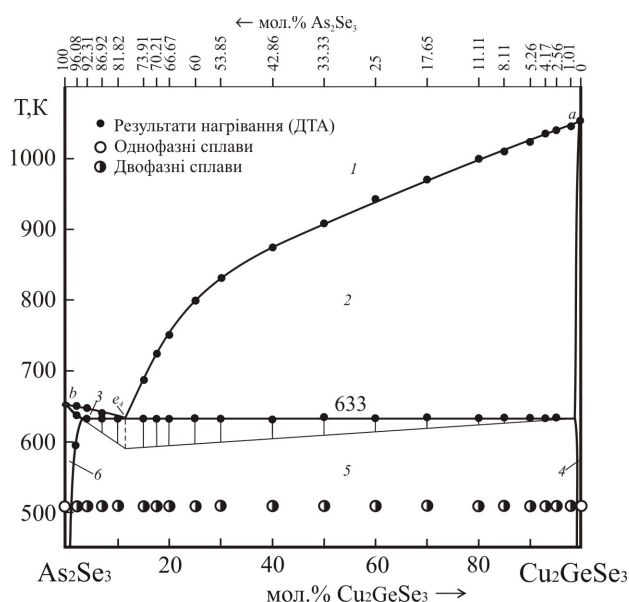


Рис. 3.23. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2GeSe_3 ; 3 – L + As_2Se_3 ; 4 – Cu_2GeSe_3 ; 5 – Cu_2GeSe_3 + As_2Se_3 ; 6 – As_2Se_3

температурі 633 К, сплави цієї системи складаються з двох фаз: As_2Se_3 та Cu_2GeSe_3 , що підтверджено результатами РФА. Розчинність у твердому стані не перевищує 2 мол. % для кожного з вихідних компонентів, що вказує на обмежену взаємну розчинність фаз в області низьких температур.

3.3.6. Переріз А – В, де А: 85 мол. % As_2Se_3 – 15 мол. % Cu_2Se ; В: 85 мол. % GeSe_2 – 15 мол. % Cu_2Se

Переріз А – В (А: 85 мол. % As_2Se_3 – 15 мол. % Cu_2Se ; В: 85 мол. % GeSe_2 – 15 мол. % Cu_2Se) наведено на рис. 3.24 [13, 20].

Ліквідус зображений кривими первинної кристалізації фаз GeSe_2 , Cu_2GeSe_3 , CuAsSe_2 . Цей переріз проходить через дві підсистеми квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$, що дозволяє визначити точки фазових переходів і фазові межі між різними областями кристалізації. В підсистемі $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ переріз перетинає площину нонваріантного евтектичного процесу $\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ при температурі 540 К. В підсистемі $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ при 565 К проходить нонваріантний евтектичний процес $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 +$



$\text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Зразки нижче площин цих процесів трифазні (поля 11, 12) і розділені двофазною областю (поле 6),

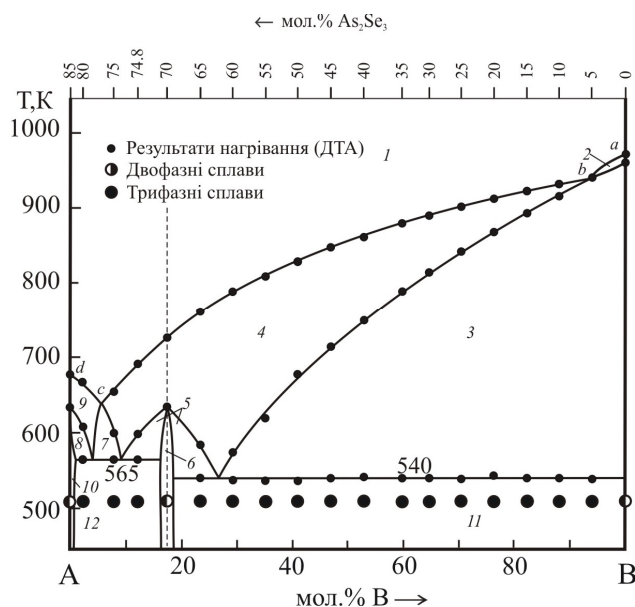


Рис. 3.24. Діаграма стану перерізу А – В:

1 – L; 2 – L + GeSe_2 ; 3 – L + GeSe_2 + Cu_2GeSe_3 ; 4 – L + Cu_2GeSe_3 ; 5 – L + Cu_2GeSe_3 + As_2Se_3 ; 6 – Cu_2GeSe_3 + As_2Se_3 ; 7 – L + Cu_2GeSe_3 + CuAsSe_2 ; 8 – L + As_2Se_3 + CuAsSe_2 ; 9 – L + CuAsSe_2 ; 10 – CuAsSe_2 + As_2Se_3 ; 11 – Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 + As_2Se_3 ; 12 – Cu_2GeSe_3 + CuAsSe_2 + As_2Se_3

існування якої обумовлене перетином з квазібінарною системою $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$. До площини нонваріантного процесу при температурі 540 К сходяться моноваріантні евтектичні процеси $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ та $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$. До площини нонваріантного евтектичного процесу при температурі 565 К сходяться моноваріантні евтектичні процеси $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, $\text{L} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$.

3.3.7. Проекція поверхні ліквідусу системи

$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (рис. 3.25, табл. 3.1) [13, 21] побудована на основі даних [22, 23] та за результатами досліджень двох діаграм стану, чотирьох політермічних перерізів. Складається з полів первинної кристалізації Cu_2Se , CuAsSe_2 , BTM- Cu_8GeSe_6 , HTM- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 та



As_2Se_3 . Ці поля розділені одинадцятьма моноваріантними кривими і тринадцятьма нонваріантними точками.

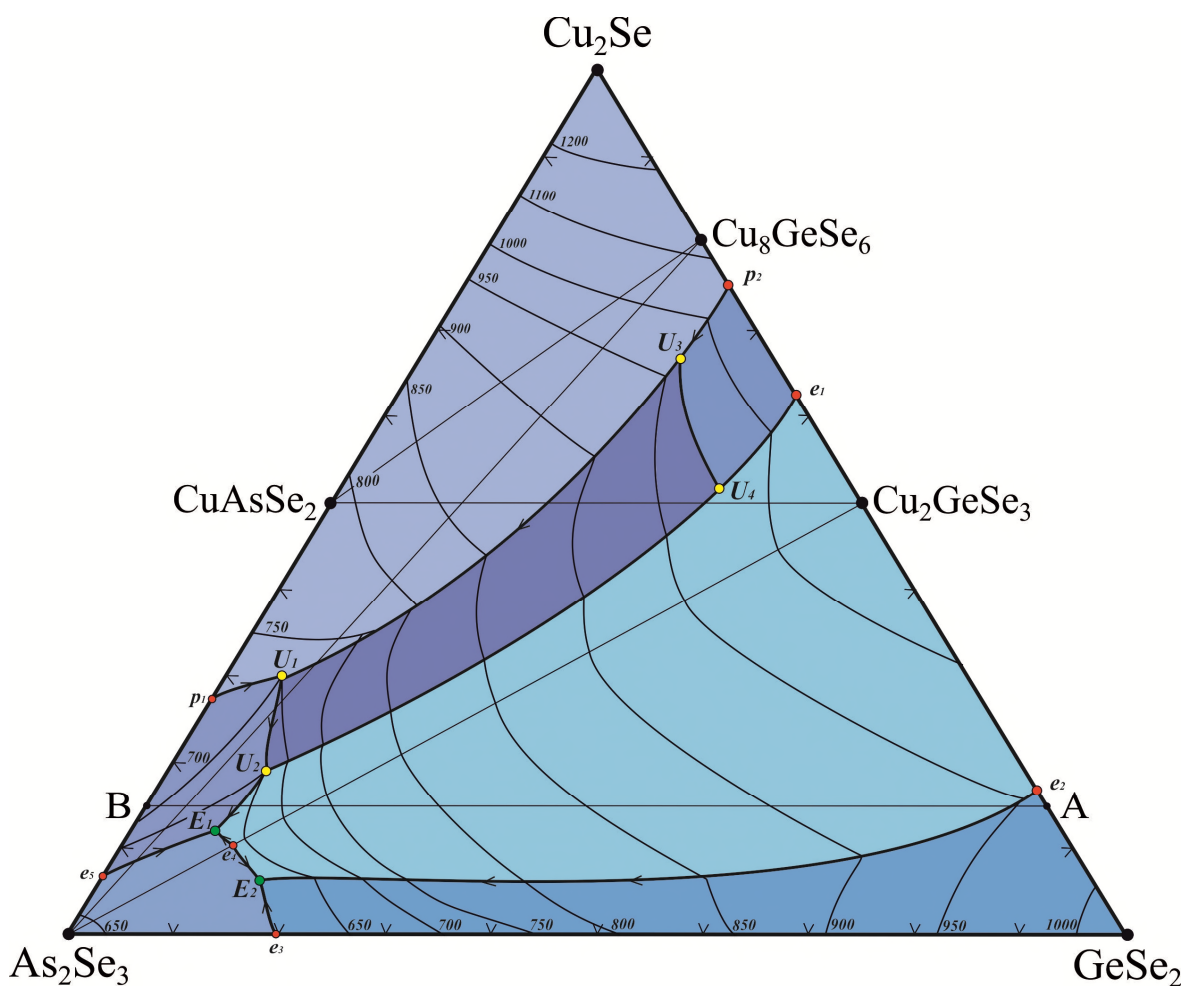


Рис. 3.25. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ є квазібінарним і розбиває досліджувану систему на дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ та $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. Точка U_1 лежить на площині нонваріантного перитектичного процесу $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$, що проходить при 700 К. Точка U_2 лежить на площині нонваріантного перитектичного процесу $L_{U_2} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що проходить при 650 К. Від точок U_2 , e_5 , e_4 відходять лінії моноваріантних евтектичних рівноваг: $L_{U_2-E_1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 +$



CuAsSe_2 , $\text{L}_{\text{e5-E1}} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{L}_{\text{e4-E1}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Усі вони сходяться в точку E_1 нонваріантного евтектичного процесу $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ при 565 К. Точки U_3 та U_4 лежать на площинах ізотермічних процесів $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}_{\text{U3}}$ та $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{L}_{\text{U4}}$, які існують внаслідок поліморфного перетворення $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ в квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$. В підсистемі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2$ проходить один нонваріантний евтектичний процес $\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$.

Таблиця 3.1

Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Нонваріантні точки	Нонваріантні процеси	T, К
e_1	$\text{L} \leftrightarrow \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	1033
e_2	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$	960
e_3	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	618
e_4	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633
e_5	$\text{L} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633
p_1	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725
p_2	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$	1083
U_1	$\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$	700
U_2	$\text{L}_{\text{U2}} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	650
U_3	$\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}_{\text{U3}}$	970
U_4	$\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{L}_{\text{U4}}$	970
E_1	$\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	565
E_2	$\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$	540



3.4. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

У системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ [24] для дослідження фазових рівноваг було синтезовано 110 зразків, хімічний та фазовий склад яких при 513 К представлений на рис. 3.26.

Методом РФА встановлено, що, окрім присутності вихідних бінарних сполук Cu_2Se та As_2Se_3 (див. п. 3.3), також ідентифіковано фазу SnSe_2 , яка кристалізується в тригональній сингонії з ПГ $P-3m$. Отримані результати узгоджуються з раніше опублікованими даними [14-16] і підтверджують стабільність цієї кристалічної фази в умовах

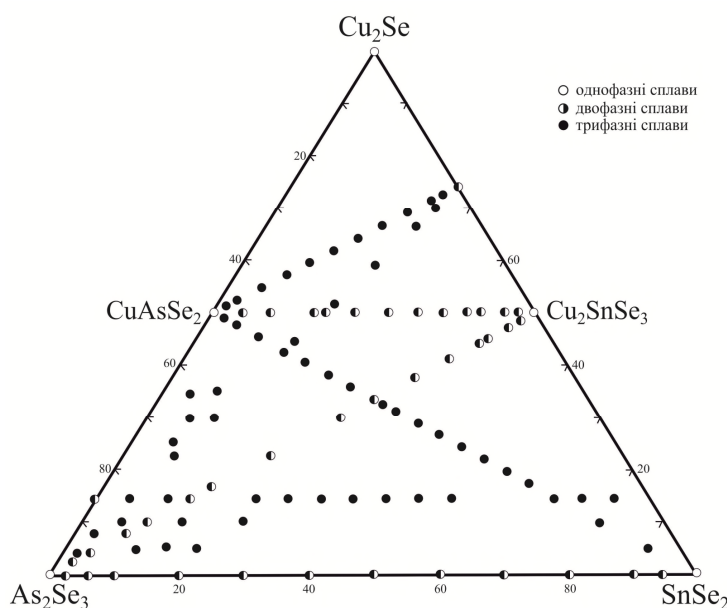


Рис. 3.26. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К

проведеного синтезу.

Також виявлено

утворення двох

тернарних селенідів –

Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 .

Перша з них,

кристалізується в

моноклінній сингонії

з ПГ Cs , що

узгоджується з [25].

Структура CuAsSe_2

близька до типу

енаргіту (див. п. 3.3),

як і зазначено у [18].

3.4.1. Ізотермічний переріз системи

$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ за температури 513 К представлено ізотермічним перерізом (рис. 3.27) [26, 27]. Згідно з отриманими результатами, на



основі вихідних бінарних сполук Cu_2Se , As_2Se_3 , SnSe_2 , а також відомих тернарних Cu_2SnSe_3 , CuAsSe_2 , не виявлено утворення твердих розчинів з протяжними областями гомогенності, що свідчить про обмежену взаємну розчинність компонентів у твердому стані за досліджуваної температури. За зазначених умов квазібінарні рівноваги $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ є межами поділу фазового простору і умовно розділяють всю квазіпотрійну систему на

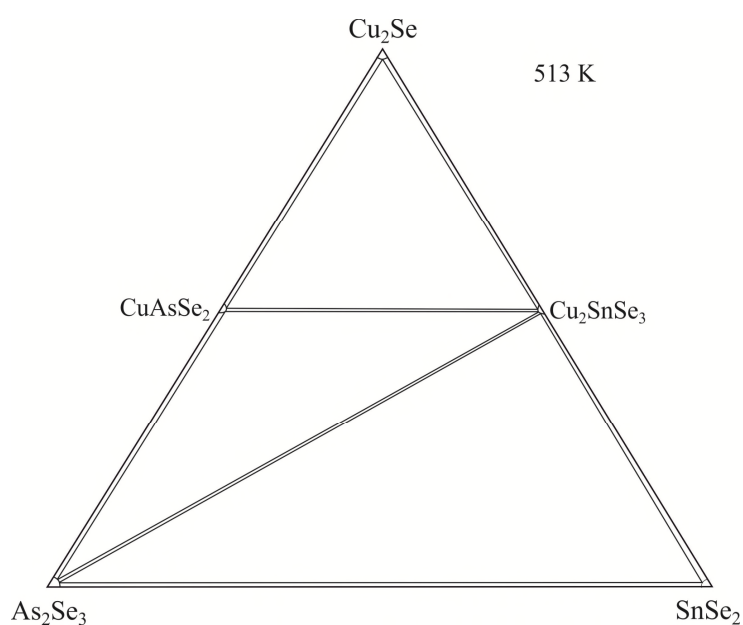


Рис. 3.27. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 K

три підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$, що дозволяє більш детально аналізувати характер фазових рівноваг і передбачати хімічну поведінку сплавів у кожній із зазначених підобластей.

3.4.2. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Діаграма стану системи $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ представлена на рис. 3.28 [28]. Ліквідус цієї системи формується кривими первинної кристалізації сполук Cu_2SnSe_3 та Cu_2Se , що вказує на участь останньої як проміжної фази у процесах тверднення. Переріз перетинає об'єми моноваріантних евтектичного $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$ та перитектичного $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$ процесів. Обидва



сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, який відбувається при температурі 700 К (табл. 3.2). Оскільки

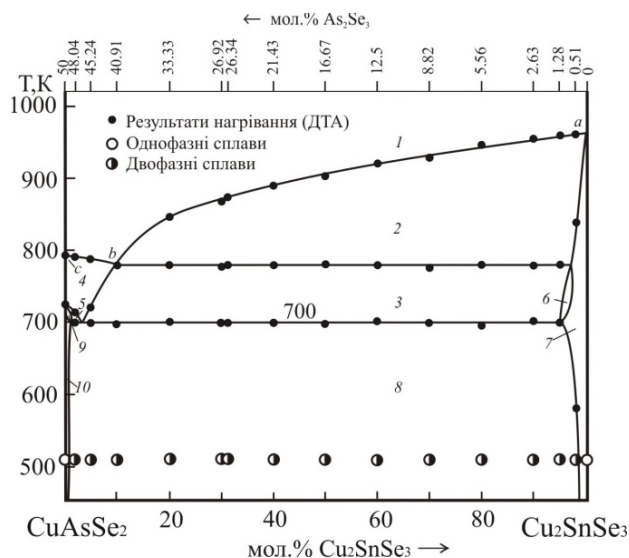


Рис. 3.28. Діаграма стану перерізу $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 4 – L + Cu_2Se ;
5 – L + $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$;
6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 7 – Cu_2SnSe_3 ;
8 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$;
9 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$; 10 – CuAsSe_2

переріз співпадає зі з'єднуючою діагоналлю площини цього перитектичного процесу, то він завершується у зразках даного перерізу зі зникненням як рідини L, так і кристалів Cu_2Se . Таким чином, за температур нижчих за 700 К, сплави на цьому перерізі є двофазними і містять кристали CuAsSe_2 та Cu_2SnSe_3 , що підтверджено РФА та МСА.

3.4.3. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$

Політермічний переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$ (рис. 3.29) [28] перетинає дві підсистеми $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (I) та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (II) квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$. Ліквідус представлений лініями первинної кристалізації фаз SnSe_2 , Cu_2SnSe_3 та Cu_2Se .

У підсистемі I переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ при температурі 700 К та евтектичного



процесу $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ при температурі 600 К. Зразки в області 67-98 мол. % CuAsSe_2 нижче

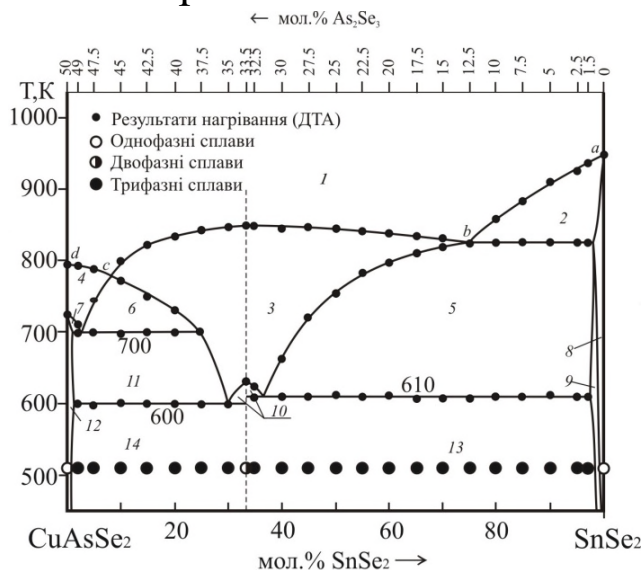


Рис. 3.29. Діаграма стану перерізу $\text{CuAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$:

- 1 – L; 2 – L + SnSe_2 ; 3 – L + Cu_2SnSe_3 ;
 4 – L + Cu_2Se ; 5 – L + Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 ;
 6 – L + Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 ;
 7 – L + Cu_2Se + CuAsSe_2 ; 8 – SnSe_2 ;
 9 – Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 ; 10 – L + Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3 ;
 11 – L + CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3 ; 12 – CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3 ;
 13 – Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 + As_2Se_3 ;
 14 – Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2 + As_2Se_3

температури 600 К є трифазними $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Зразок складу ~33,3 мол. % SnSe_2 при температурі 513 К є двофазним $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$, тому що потрапляє на квазібінарний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$. У підсистемі II переріз перетинає площину нонваріантного евтектичного процесу $\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ при температурі 610 К, нижче якої зразки цієї підсистеми містять три фази $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$.

3.4.4. Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{A}$, де А: 26 мол. % SnSe_2 – 74 мол. % Cu_2Se

Переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{A}$, де А має склад 26 мол. % SnSe_2 – 74 мол. % Cu_2Se , представлено на рис. 3.30 [28].

Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації сполук Cu_2SnSe_3 та Cu_2Se . Нижче ліквідусу знаходяться області двох моноваріантних процесів: евтектичного $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$ та перитектичного $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$.



Обидва ці об'єми сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$,

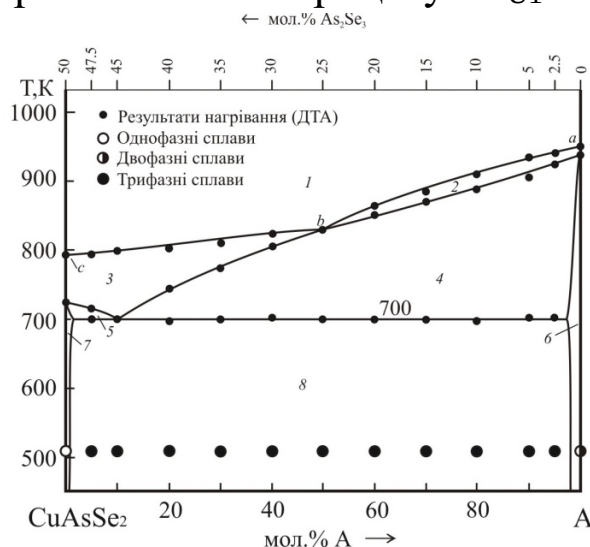


Рис. 3.30. Діаграма стану перерізу $\text{CuAsSe}_2 - \text{A}$

1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ;
3 – L + Cu_2Se ; 4 – L + Cu_2SnSe_3 +
 Cu_2Se ; 5 – L + Cu_2Se + CuAsSe_2 ;
6 – Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se ; 7 – Cu_2Se +
 CuAsSe_2 ; 8 – Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 +
 CuAsSe_2

який відбувається за температури 700 К. У сплавах, що відповідають даному перерізу, завершення нонваріантного процесу супроводжується повним зникненням рідкої фази L, внаслідок чого нижче температури 700 К утворюється трифазна область рівноваги: $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що підтверджено результатами рентгенофазового та мікроструктурного аналізів.

3.4.5. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ наведена на рис. 3.31 [28]. Ліквідус системи представлений кривими первинної кристалізації сполук Cu_2SnSe_3 та As_2Se_3 . Солідус визначається ізотермічною лінією при температурі 630 К, яка відповідає нонваріантному евтектичному перетворенню типу L_{e5} , що відбувається за реакцією $\text{L}_{\text{e5}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$. Склад евтектичної точки зміщений у бік As_2Se_3 і становить приблизно 96 мол. %, що свідчить про домінування цієї фази у більшості складів сплавів системи. Нижче евтектичної температури в усіх сплавах виявлена двофазна область



рівноваги, у якій співіснують кристалічні фази Cu_2SnSe_3 та As_2Se_3 . Цей фазовий склад підтверджено результатами

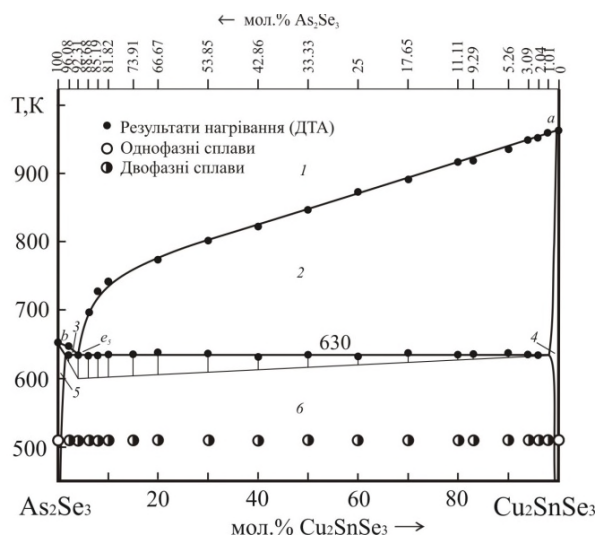


Рис. 3.31. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + As_2Se_3 ; 4 – Cu_2SnSe_3 ; 5 – As_2Se_3 ;
 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$

рентгенофазового аналізу, які свідчать про стабільність зазначених фаз.

Розчинність компонентів при температурі 513 К є обмеженою і не перевищує 2 мол. %, що свідчить про виражену стехіометричність обох фаз та відсутність значних твердих розчинів у системі.

3.4.6. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{A}$,

де А: 26 мол.% SnSe_2 – 74 мол.% Cu_2Se

Ліквідус політермічного перерізу $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{A}$ (рис. 3.32) [28] представлений кривими первинної кристалізації фаз Cu_2SnSe_3 та As_2Se_3 . У структурі політермічного перерізу зафіксовано перетин площини нонваріантного перитектичного процесу типу: $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що відбувається при температурі близько 700 К. У цьому ж температурному діапазоні також відбувається об'ємний вторинний процес кристалізації за реакцією $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. Нижче, при температурі 600 К, встановлено нонваріантний евтектичний процес: $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що зафіксований також у табл. 3.2. В точці ~33 мол. % As_2Se_3 нонваріантний процес (700 К) проходить зі



зникненням і рідини, і кристалів Cu_2Se , тому нижче цієї температури зразок складу ~ 33 мол. % As_2Se_3 є двофазним: Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 . Перитектичний процес при 700 К

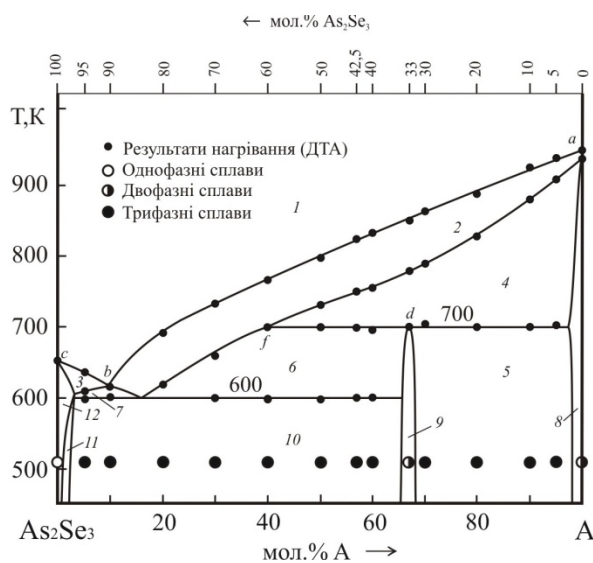


Рис. 3.32. Діаграма стану перерізу

$\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{A}$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + As_2Se_3 ; 4 – L + Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 ; 5 – Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2 ; 6 – L + CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3 ; 7 – L + Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3 ; 8 – Cu_2Se + Cu_2SnSe_3 ; 9 – Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2 ; 10 – Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3 + CuAsSe_2 ; 11 – Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3 ; 12 – As_2Se_3

проходить зі зникненням Cu_2Se , нижче цієї площини зразки перерізу – трифазні: L + CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3 .

Вказане трифазне поле опускається до площини евтектичного процесу

$\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ (600 К). Також

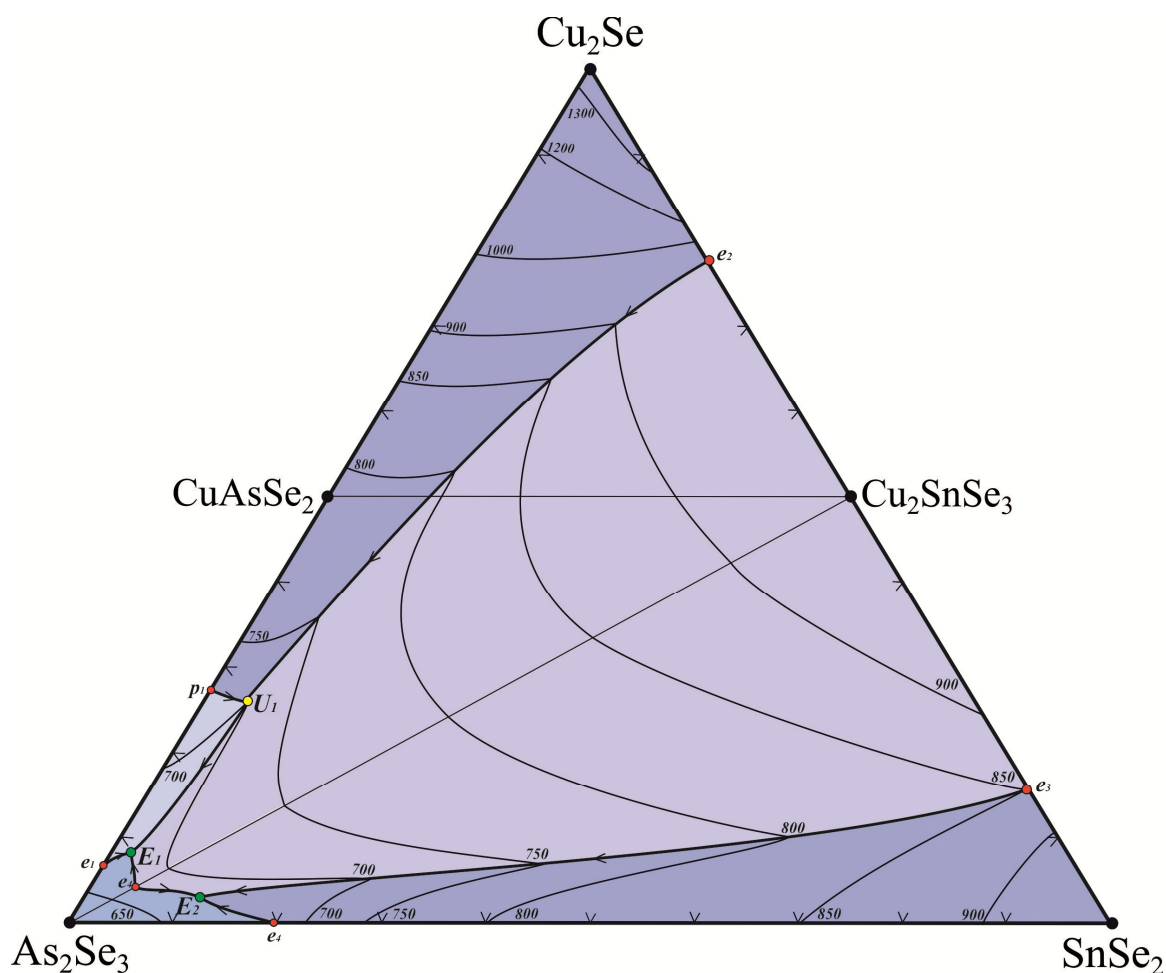
опускається об'єм моноваріантного процесу $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$.

Нижче 600 К усі зразки зі складом 35-96 мол. % As_2Se_3 є трифазними: $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$, що підтверджено результатами РФА та МСА.

3.4.7. Проекція поверхні ліквідусу системи

$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (рис. 3.33) [28] побудована на основі результатів термодинамічного аналізу, які узагальнюють експериментальні дані робіт [29, 30], а також комплексних досліджень чотирьох політермічних перерізів і двох квазібінарних систем ($\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$).

Рис. 3.33. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Згідно з цими даними, поверхня ліквідусу утворена п'ятьма полями первинної кристалізації відповідних фаз: Cu_2Se (область e_2U_1p), Cu_2SnSe_3 (область $e_2U_1E_1e_5E_2e_3$), SnSe_2 (область $e_3E_2e_4$), As_2Se_3 (область $e_4E_2e_5E_1e_1$), CuAsSe_2 (область $pU_1E_1e_1$). Зазначені області розділені вісьмома моноваріантними кривими, які відповідають траєкторіям реакцій первинної кристалізації та граничним умовам кристалізації в системі.

Перетини цих кривих утворюють дев'ять нонваріантних точок, кожна з яких відповідає певному реакційному типу: евтектичному або перитектичному. Переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ділить квазіпотрійну систему $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ на дві



окремі підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ (I) та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (II). У межах підсистеми I встановлено наявність двох нонваріантних перетворень (табл. 3.2): перитектичного типу при температурі 700 К $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ та евтектичного типу при 600 К $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. У підсистемі II зафіксовано одне нонваріантне евтектичне перетворення, яке відбувається при 610 К $\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Нонваріантні точки	Нонваріантні процеси	T, К
e ₁	$\text{L} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633
e ₂	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$	938
e ₃	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	853
e ₄	$\text{L} \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	640
e ₅	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	630
p ₁	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725
U ₁	$\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	700
E ₁	$\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	600
E ₂	$\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	610

3.5. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ було синтезовано близько 80 сплавів, їх хімічний та фазовий склад при 620 К наведений на рис. 3.34. У межах вивчення цієї системи експериментально підтверджено існування чотирьох тернарних сполук, з яких для трьох визначено мікротвердість. Зокрема, встановлено, що сполука Cu_2GeSe_3 кристалізується у в орторомбічній сингонії (ПГ *Imm2*) та характеризується мікротвердістю $3,21 \pm 0,01$ ГПа, що свідчить про її високу механічну міцність. Інша підтверджена фаза – НТМ- Cu_8GeSe_6



є нестехіометричною сполукою з характерною структурною впорядкованістю та гексагональною сингонією (ПГ $P6_3cm$).

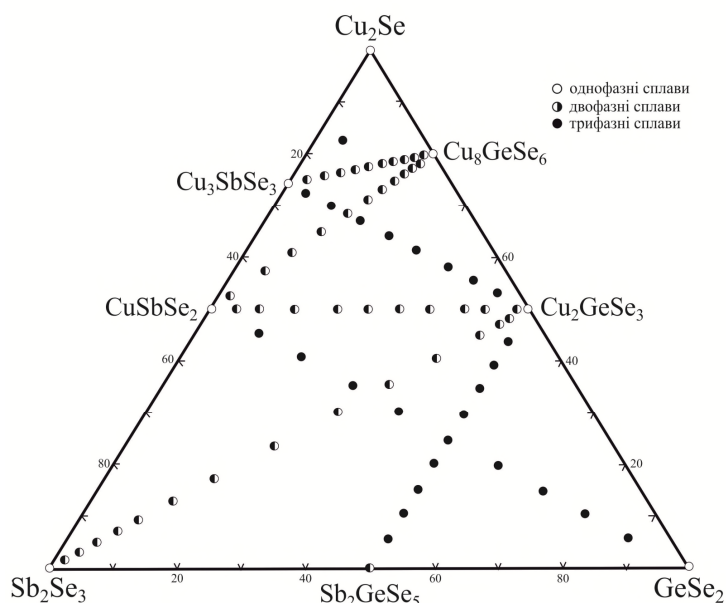


Рис. 3.34. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 620 К

Для орторомбічних фаз CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 , що кристалізуються в ПГ $Pnma$, визначено мікротвердість, яка становить відповідно $1,37 \pm 0,01$ ГПа та $2,94 \pm 0,01$ ГПа [31-34], що свідчать про різницю у характері внутрішньоатомних взаємодій.

3.5.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 620 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при температурі 620 К представлено ізотермічним перерізом (рис. 3.35) [35, 36]. Встановлено, що в межах цієї квазіпотрійної системи, що включає вихідні бінарні сполуки Cu_2Se , Sb_2Se_3 , GeSe_2 , а також проміжні тернарні сполуки Cu_2GeSe_3 , Cu_8GeSe_6 , CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 , не спостерігається наявності значних областей розчинності між компонентами, що свідчить про відсутність можливостей для утворення твердих розчинів в межах цієї системи. За температури 620 К в квазіпотрійній системі існує чотири подвійні рівноваги: $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{CuSbSe}_2 -$

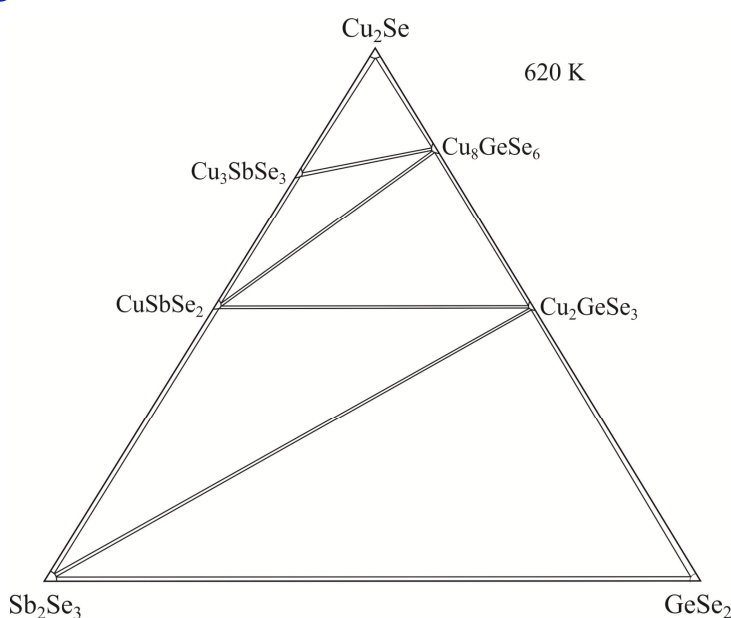


Рис. 3.35. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 620 К

Cu_2GeSe_3 , Sb_2Se_3 –
 Cu_2GeSe_3 , які
 формують п'ять
 областей трифазних
 рівноваг: $\text{GeSe}_2 -$
 $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$,
 $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 -$
 CuSbSe_2 , $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 -$
 $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$,
 $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 -$
 CuSbSe_2 , $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 -$
 $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$.

3.5.2. Переріз $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$

Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ (рис. 3.36) належить до евтектичного типу з незначною розчинністю на

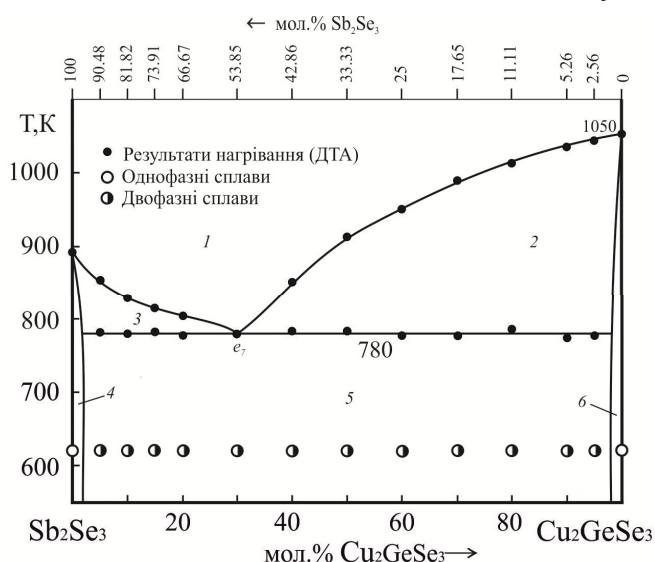


Рис. 3.36. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2GeSe_3 ; 3 – L + Sb_2Se_3 ; 4 – Sb_2Se_3 (тв. р-н.);
 5 – Cu_2GeSe_3 + Sb_2Se_3 ;
 6 – Cu_2GeSe_3 (тв. р-н.)

основі вихідних
 компонентів [35-36].
 Ліквідус системи
 представлений двома
 кривими первинної
 кристалізації компонентів
 Cu_2GeSe_3 та Sb_2Se_3 , що
 підтверджує наявність
 чітко виражених фазових
 меж між ними при
 високих температурах.
 Евтектична точка має
 координати: 70 мол. %
 Sb_2Se_3 та 30 мол. %



Cu_2GeSe_3 з температурою евтектики $T_{e7} = 780 \text{ K}$. Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, спостерігається, що зразки, які складаються виключно з вихідних сполук Sb_2Se_3 та Cu_2GeSe_3 є однофазними. Водночас, дифрактограми всіх інших зразків демонструють наявність рефлексів, характерних для двофазних систем.

3.5.3. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$

Ліквідус системи $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, представлена на рис. 3.37 [35, 36], характеризується двома кривими первинної кристалізації компонентів CuSbSe_2 та Cu_2GeSe_3 . Ці криві сходяться в нонваріантній евтектичній точці з координатами 10 мол. % Cu_2GeSe_3 . Евтектичний процес відбувається при

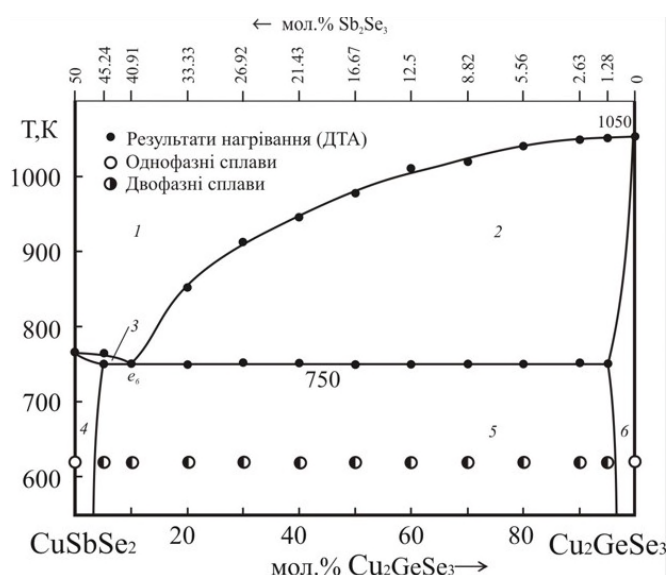


Рис. 3.37. Діаграма стану системи $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2GeSe_3 ; 3 – L + CuSbSe_2 ; 4 – CuSbSe_2 (тв. р-н);
5 – Cu_2GeSe_3 + CuSbSe_2 ;
6 – Cu_2GeSe_3 (тв. р-н)

750 K: $\text{Le}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$. Горизонталь якого, разом із кривими завершення кристалізації Cu_2GeSe_3 та CuSbSe_2 , формує солідус системи. Нижче 750 K система перебуває у двофазному стані, де присутні лише CuSbSe_2 та Cu_2GeSe_3 . Спостерігається незначна розчинність між тернарними сполуками, яка обмежується 5 мол. %.



3.5.4. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

Діаграма стану перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ представлена на рис. 3.38 [35, 36]. Ліквідус складається з трьох кривих первинної кристалізації сполук: Cu_2Se , Cu_3SbSe_3 та CuSbSe_2 , які вказують на етапи утворення кристалічних фаз при охолодженні рідкої фази. Переріз цієї системи проходить через кілька площин нонваріантних процесів.

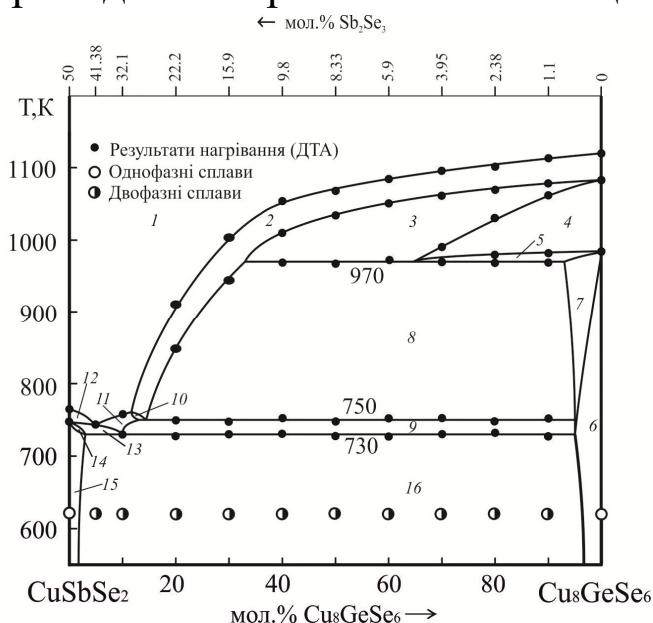


Рис. 3.38. Діаграма стану перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2Se ; 3 – L + Cu_2Se + BT- Cu_8GeSe_6 ; 4 – L + BT- Cu_8GeSe_6 ; 5 – L + BT- Cu_8GeSe_6 + HT- Cu_8GeSe_6 ; 6 – HT- Cu_8GeSe_6 ; 7 – L + HT- Cu_8GeSe_6 ; 8 – L + Cu_2Se + HT- Cu_8GeSe_6 ; 9 – L + HT- Cu_8GeSe_6 + Cu_3SbSe_3 ; 10 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 ; 11 – L + Cu_3SbSe_3 ; 12 – L + CuSbSe_2 ; 13 – L + Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 ; 14 – Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 ; 15 – CuSbSe_2 ; 16 – HT- Cu_8GeSe_6 + CuSbSe_2 ; 17 – BT- Cu_8GeSe_6 ; 18 – BT- Cu_8GeSe_6 + HT- Cu_8GeSe_6 ; 19 – Cu_2Se

Перший, що перетинає переріз, – перехід BTM- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow$ HTM- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}$, який відбувається при 970 К. Цей процес описує фазовий розподіл між рідиною та твердими фазами, зокрема з утворенням Cu_2Se при кристалізації. Другий процес $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow$ HTM- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ відбувається при температурі 750 К. Третій – перитектичний, $\text{L}_{\text{U2}} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \leftrightarrow$ HTM- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuSbSe}_2$, відбувається при 730 К. В зразках цієї системи після завершення перитектичного процесу, відбувається зникнення



як рідини L , так і кристалів Cu_3SbSe_3 , що вказує на те, що нижче температури 730 К сплави є двофазними, в них наявні лише фази CuSbSe_2 та Cu_8GeSe_6 , що підтверджено результатами РФА.

3.5.5. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$

Діаграма стану політермічного перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$ наведена на рис. 3.39 [35, 36]. Усі дифрактограми, отримані для зразків цього перерізу, містять рефлекси трьох фаз, крім вихідних сполук. Для зразків з вмістом GeSe_2 більше 40 мол. % спостерігаються фази GeSe_2 , Sb_2Se_3 та Cu_2GeSe_3 , в той час як зразки з вмістом GeSe_2 менше 40 мол. % демонструють наявність фаз Sb_2Se_3 , Cu_2GeSe_3

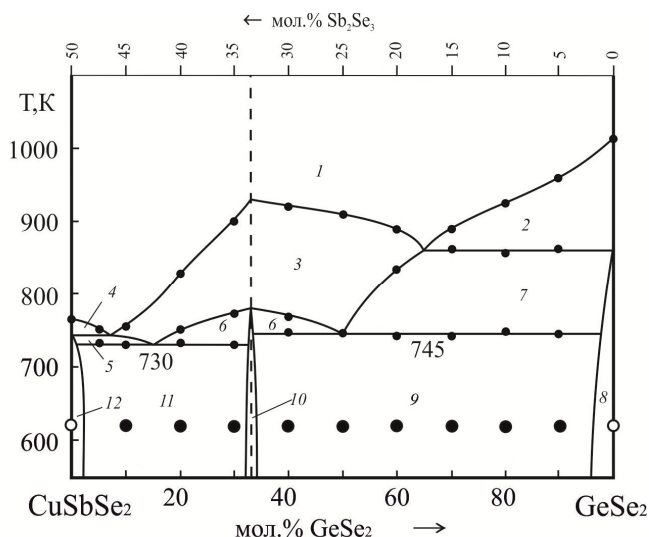


Рис. 3.39. Діаграма стану перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$:

- 1 – L ; 2 – $L + \text{GeSe}_2$; 3 – $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$;
 4 – $L + \text{CuSbSe}_2$; 5 – $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$;
 6 – $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$;
 7 – $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$; 8 – $\text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$;
 9 – $\text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$;
 10 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$;
 11 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$;
 12 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$

та CuSbSe_2 . Ліквідус перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$ (рис. 3.39) перетинає поля первинної кристалізації фаз GeSe_2 , CuSbSe_2 , Cu_2GeSe_3 . Наступні стадії охоплюють поля вторинної кристалізації:

$L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$;
 $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$;
 $L + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$.

Горизонталі при 730 К та 745 К відповідають евтектичним процесам:
 $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$
 $+ \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ відповідно.



3.5.6. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

Діаграма стану політермічного перерізу $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ наведена на рис. 3.40 [35, 36]. Він перетинає поле

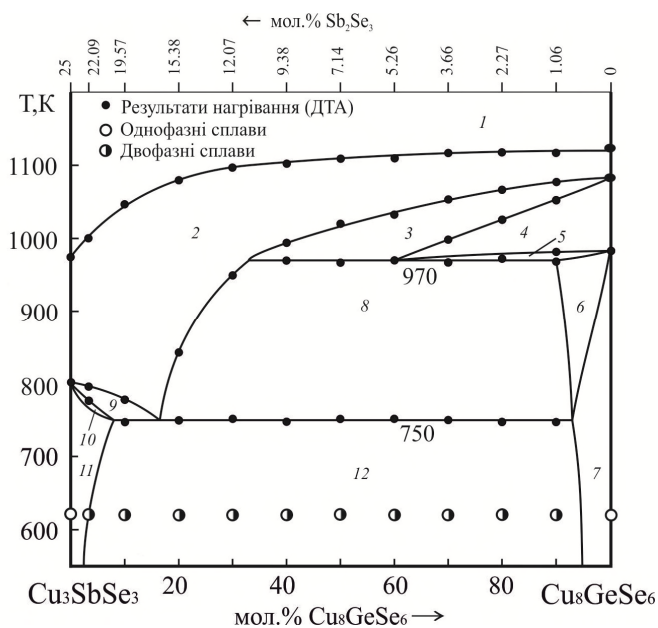


Рис. 3.40. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2Se ; 3 – L + Cu_2Se + $\text{BT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 4 – L + $\text{BT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 5 – L + $\text{HT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + $\text{BT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 6 – L + $\text{HT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 7 – $\text{HT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 8 – L + Cu_2Se + $\text{HT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 9 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 ; 10 – Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 ; 11 – Cu_3SbSe_3 ; 12 – $\text{HT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + Cu_3SbSe_3 ; 13 – $\text{BT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 14 – $\text{BT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + $\text{HT-Cu}_8\text{GeSe}_6$; 15 – Cu_2Se

сходиться до площини при температурі 750 К неваріантного перитектичного процесу $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. У зразках перерізу він завершується зникненням і рідини, і кристалів купрум (I) селеніду, тому нижче сплави – двофазні, що підтверджено результатами рентгенофазового аналізу.

первинної кристалізації Cu_2Se , нижче якого знаходяться об'єми вторинної кристалізації перитектичних процесів: $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ (I) та $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (II). Процес I спускається до площини неваріантного процесу при температурі 970 К, де лежить точка U_3 : $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}_{\text{U3}}$. Нижче вказаної температури знаходиться об'єм моноваріантного процесу $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$, який разом з процесом II



3.5.7. Переріз « Sb_2GeSe_5 » – Cu_2GeSe_3

Діаграма стану політермічного перерізу « Sb_2GeSe_5 » – Cu_2GeSe_3 подана на рис. 3.41 [35, 36]. Склад « Sb_2GeSe_5 » відповідає еквімолярній кількості Sb_2Se_3 та GeSe_2 на

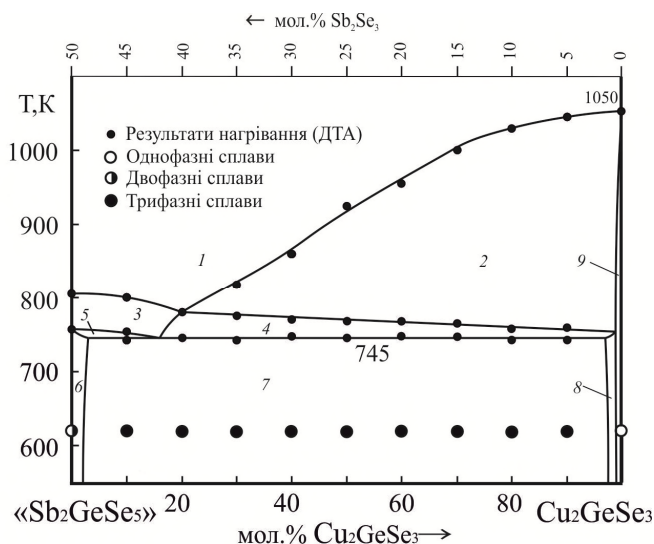


Рис. 3.41. Діаграма стану системи

« Sb_2GeSe_5 » – Cu_2GeSe_3 :

1 – L; 2 – L + Cu_2GeSe_3 ; 3 – L + GeSe_2 ;

4 – L + GeSe_2 + Cu_2GeSe_3 ;

5 – L + Sb_2Se_3 + GeSe_2 ; 6 – GeSe_2 + Sb_2Se_3 ; 7 – Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 + Sb_2Se_3 ;

8 – GeSe_2 + Cu_2GeSe_3 ;

9 – Cu_2GeSe_3

складається з двох кривих первинної кристалізації фаз Cu_2GeSe_3 та GeSe_2 . Поле 4 відповідає вторинній кристалізації L, Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , а поле 5 – вторинній кристалізації L, GeSe_2 , Sb_2Se_3 . Горизонталь при температурі 745 К відповідає перетину перерізом « Sb_2GeSe_5 » – Cu_2GeSe_3 евтектичної площини, на якій відбувається нонваріантний евтектичний процес $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Нижче вказаної температури сплави трифазні.

обмежуючій стороні квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$.

Рентгенофазовий аналіз зразків показав, що однофазним є лише зразок, який відповідає вихідній сполуці Cu_2GeSe_3 . Зразок, що відповідає складу « Sb_2GeSe_5 » є двофазним: GeSe_2 , Sb_2Se_3 , а всі інші зразки – трифазними: GeSe_2 , Sb_2Se_3 , Cu_2GeSe_3 . Ліквідус перерізу « Sb_2GeSe_5 » – Cu_2GeSe_3



3.5.8. Проекція поверхні ліквідусу системи

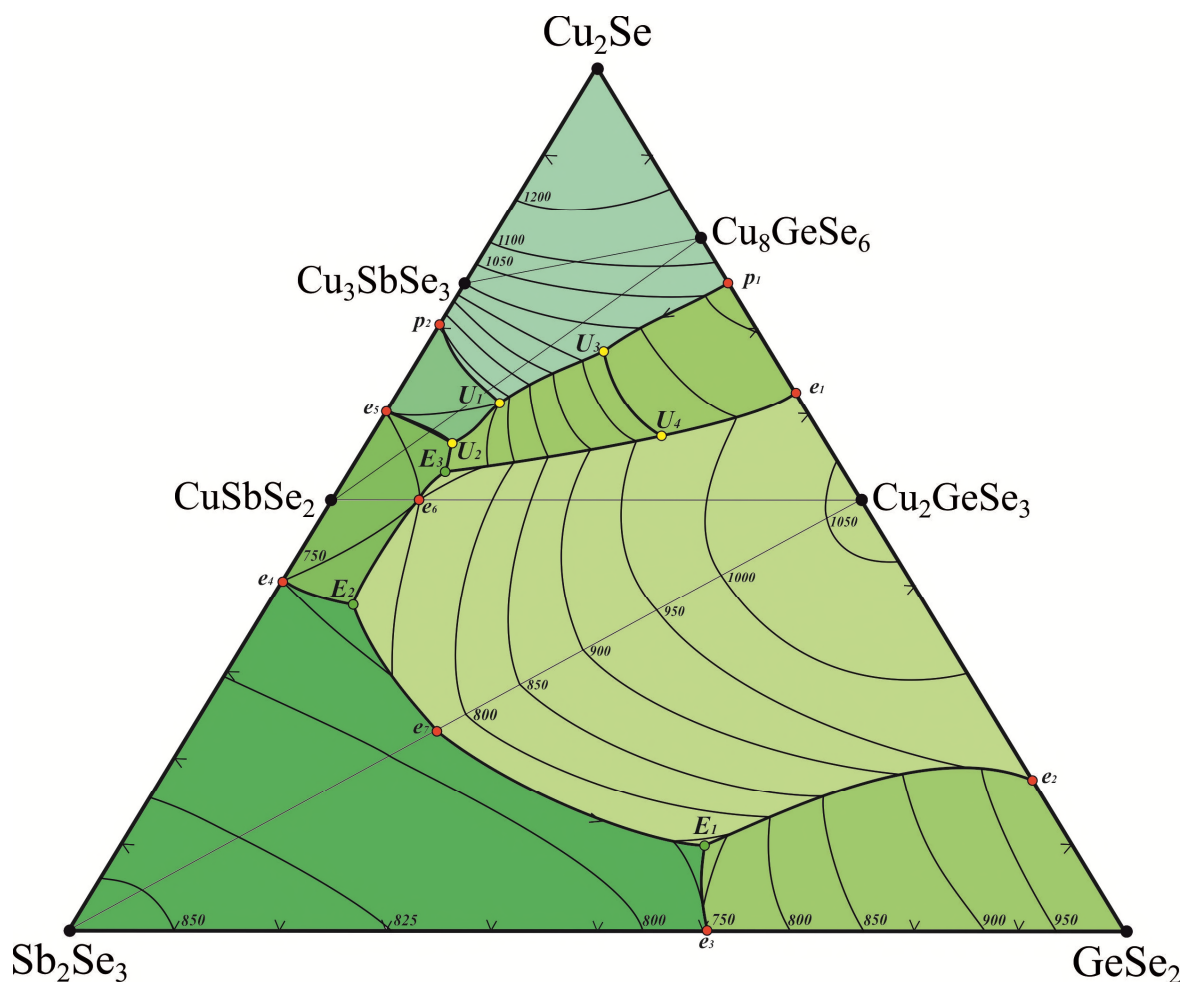
$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ представлена полями первинної кристалізації фаз: Cu_2Se , BTM- Cu_8GeSe_6 , HTM- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 . Ці поля розділені дев'ятьма нонваріантними точками, що відповідають процесам, які протікають в межах квазібінарних систем.

Крім того, на поверхні ліквідусу ідентифіковано сім нонваріантних точок, що лежать на площинах відповідних нонваріантних процесів, що відбуваються в квазіпотрійних підсистемах (рис. 3.42–3.43).

Квазібінарні перерізи $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ та $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ умовно поділяють квазіпотрійну систему на три термодинамічно відокремлені підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (I), $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (II), $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (III).

У межах підсистеми I відбувається п'ять нонваріантних процесів, два з яких є перитектичними, що проходять на площинах, де розташовані точки U_1 та U_2 . Крім того, у цій підсистемі спостерігаються два поліморфні перетворення за участю BTM- та HTM-модифікацій Cu_8GeSe_6 : U_3 та U_4 . Точка U_3 відповідає реакції BTM- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 \rightarrow$ HTM- Cu_8GeSe_6 за участю фази Cu_2Se та рідкої фази L_{U3} . Точка U_4 – перетворенню BTM- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 \rightarrow$ HTM- Cu_8GeSe_6 у присутності Cu_2GeSe_3 та рідини L_{U4} . Точка E_3 відповідає площині, де відбувається евтектичний розпад L_{E3} на HTM- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 і CuSbSe_2 .

Рис. 3.42. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

У підсистемах II та III проходять нонваріантні процеси евтектичного розпаду. Зокрема, процес $\text{L}_{\text{E}2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$ відбувається при температурі 730 К, а процес $\text{L}_{\text{E}1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ спостерігається при 745 К (рис. 3.42-3.43). Ці евтектичні перетворення формують нижні температурні межі існування рідкої фази в відповідних підсистемах та визначають остаточний фазовий склад більшості сплавів при охолодженні до твердого стану.

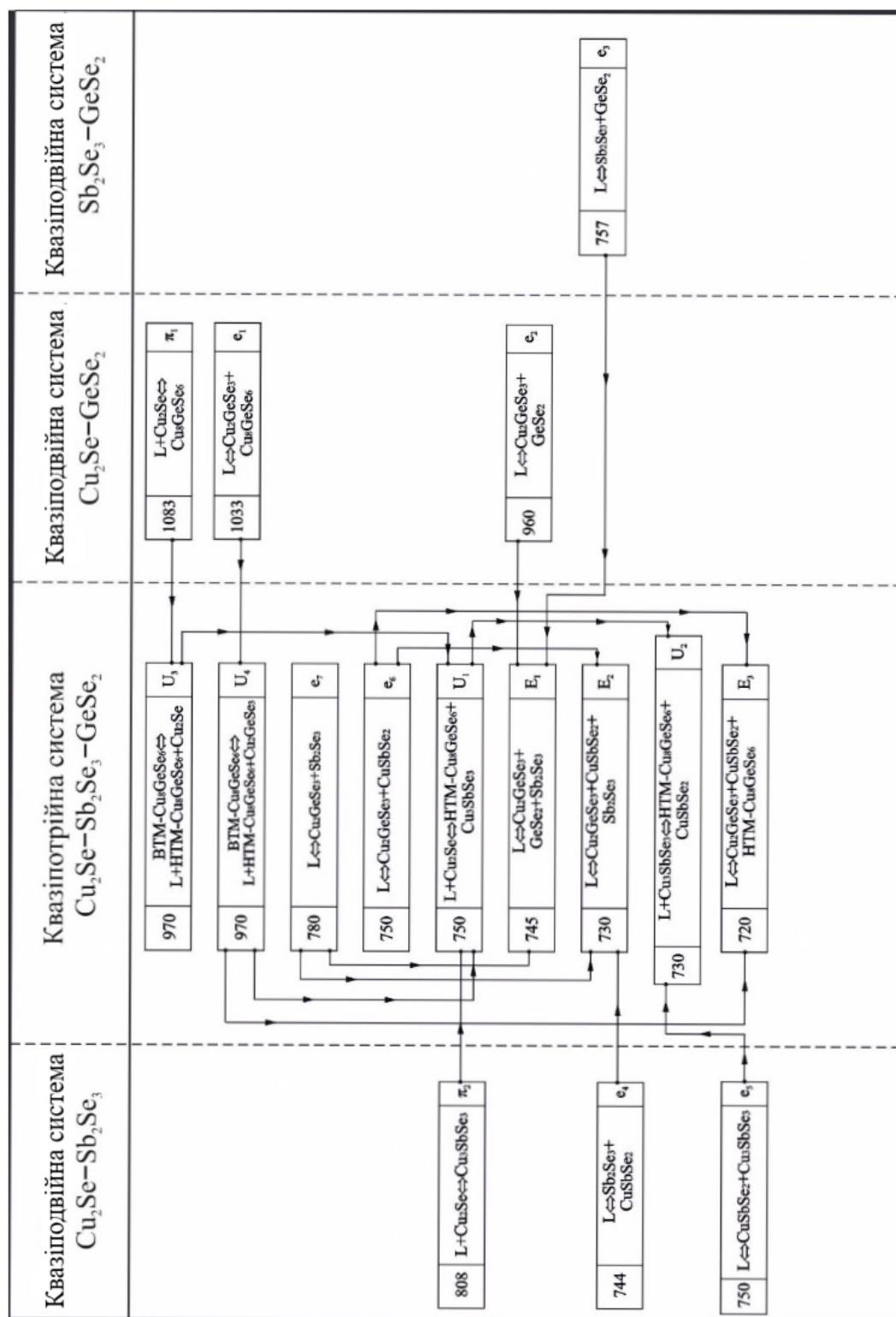


Рис. 3.43. Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$



3.6. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Для дослідження квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ було синтезовано близько 90 зразків, їх хімічний та фазовий склад при температурі 620 К представлено на рис. 3.44 [37-38]. Підтверджено існування трьох тернарних селенідів: Cu_2SnSe_3 , що кристалізується в

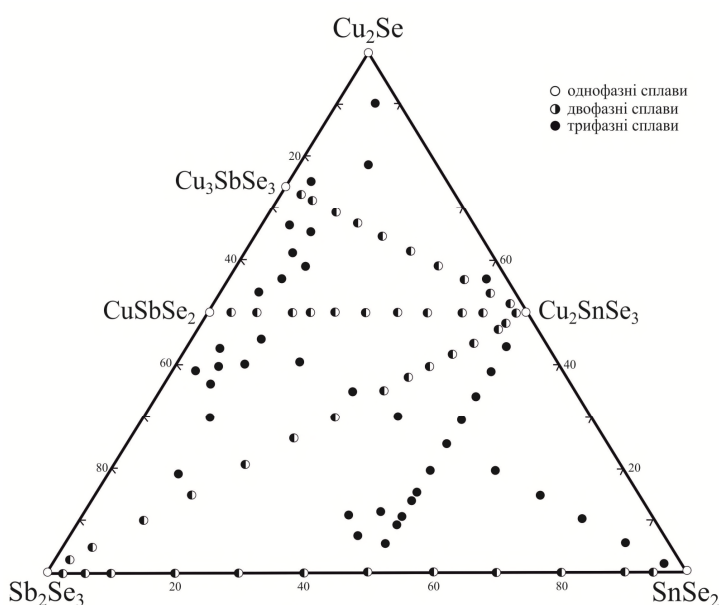


Рис. 3.44. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 620 К

моноклінній сингонії

з просторовою

групою C_s (згідно з

[24]); CuSbSe_2 та

Cu_3SbSe_3 (див. п. 3.5).

Крім визначення

структури зазначених

сполук, було також

проведено

вимірювання

мікротвердості для

двох останніх фаз,

результати яких

наведено в пункті 3.5.

3.6.1. Ізотермічний переріз системи

$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 620 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при температурі 620 К представлено ізотермічним перерізом, який наведено на рис. 3.45 [38]. Отримані результати свідчать про те, що при вказаних умовах не встановлено утворення нових тетрарних сполук. Тверді розчини, сформовані на основі бінарних сполук Cu_2Se , Sb_2Se_3 , SnSe_2 , а також тернарних сполук CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 ,



Cu_2SnSe_3 , виявилися обмеженими за складом, що вказує на невисоку здатність до ізоморфного заміщення у відповідних кристалічних структурах при вказаній температурі. Концентраційний трикутник системи при 620 К перетинають три основні подвійні рівноваги: $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, які поділяють трикутник на чотири окремі трифазні області, що утворюють відповідні поля трифазних рівноваг: $\text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$. Таким чином, у

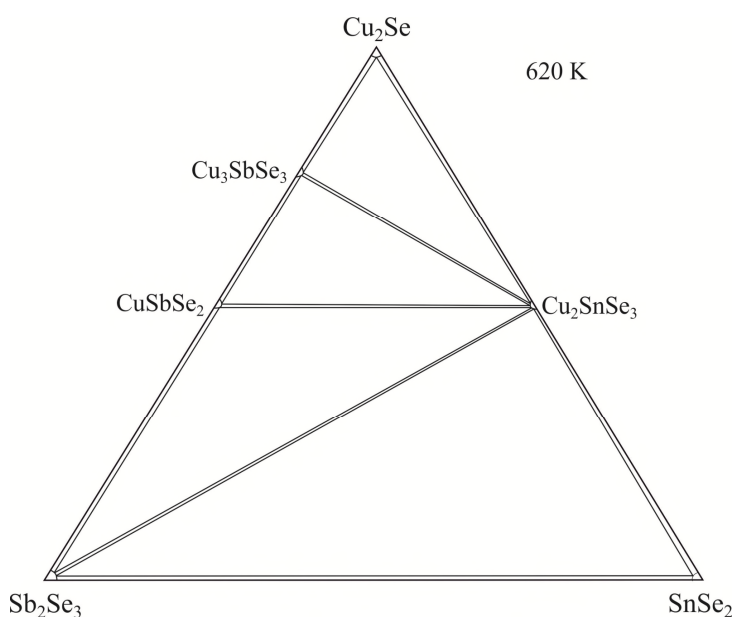


Рис. 3.45. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 620 К

центрі системи домінує фаза Cu_2SnSe_3 , яка входить до складу усіх виявлених трифазних полів та відіграє ключову роль у фазових перетвореннях при заданій температурі. Крім трьох основних подвійних рівноваг у системі також

встановлено існування додаткових подвійних рівноваг, що лежать вздовж меж між вихідними компонентами та тернарними сполуками. До таких рівноваг належать: $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$, $\text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$, $\text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$.



3.6.2. Переріз $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Побудований політермічний переріз діаграми стану системи $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ наведений на рис. 3.46 [38]. Ліквідус перерізу складається з двох чітко виражених ділянок

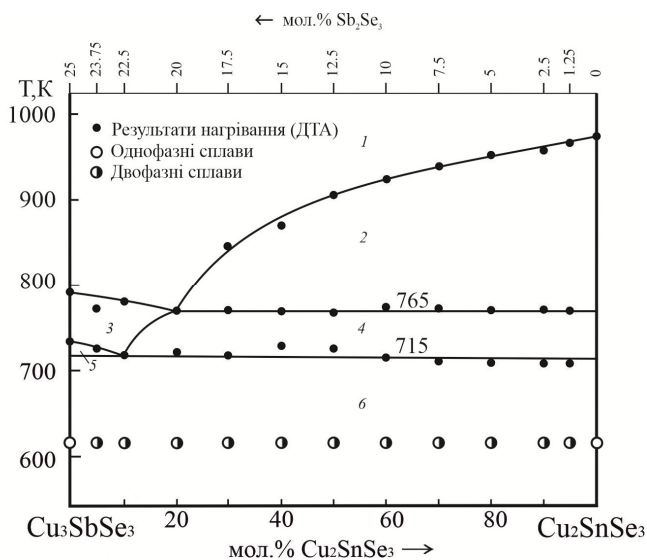


Рис. 3.46. Діаграма стану системи $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$:

- 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + Cu_2Se ;
4 – L + Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se ;
5 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 ;
6 – Cu_2SnSe_3 + Cu_3SbSe_3

первинної кристалізації, що відповідають фазам Cu_2SnSe_3 та Cu_2Se . Підліквідусна частина перерізу представлена двома окремими полями вторинної кристалізації, що відповідають одночасному співіснуванню рідини з твердими фазами: L + Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se та L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 . Солідус представлений горизонталлю при 715 К.

3.6.3. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Діаграма стану політермічного перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ представлена на рис. 3.47 [38]. Це квазіподвійна система евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів.

Ліквідус системи складають криві первинної кристалізації твердих розчинів на основі Cu_2SnSe_3 та CuSbSe_2 . Координати евтектичної точки: 93 мол. % CuSbSe_2 , 730 К.

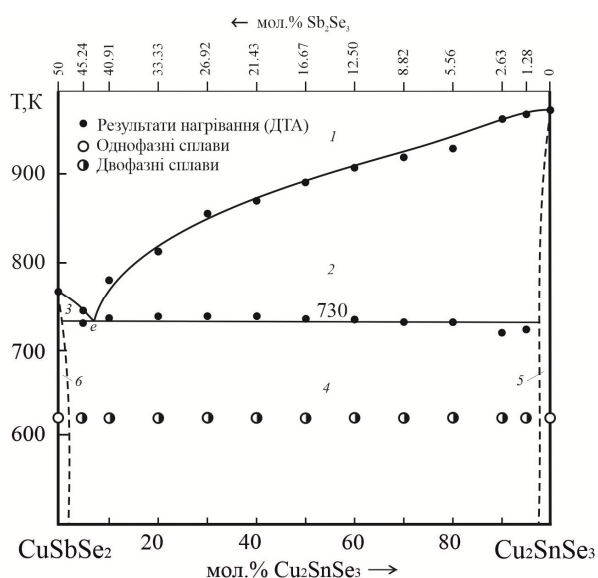


Рис. 3.47. Діаграма стану системи $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ;
 3 – L + CuSbSe_2 ; 4 – Cu_2SnSe_3 + CuSbSe_2 ; 5 – Cu_2SnSe_3 (тв. р-н);
 6 – CuSbSe_2 (тв. р-н)

3.6.4. Переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$

Діаграма стану політермічного перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$ наведена на рис. 3.48 [37-39]. Політермічний переріз системи $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$, представлений на рис. 3.48 [37-39], відображає основні закономірності фазових перетворень і кристалізації в цій частині квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$. Діаграма містить ліквідусну поверхню, яка окреслює області первинної кристалізації трьох основних фаз: CuSbSe_2 , Cu_2SnSe_3 та SnSe_2 . Нижче ліквідусної кривої спостерігаються окремі області вторинної кристалізації, які характеризуються співіснуванням рідини з двома твердими фазами, зокрема, на діаграмі чітко виокремлюються наступні трифазні поля: $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$, $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$. Ці області є наслідком евтектичних або перитектичних реакцій, що відбуваються в процесі охолодження з розплаву. Поле $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ відокремлене від поля $\text{L} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$ твердофазною

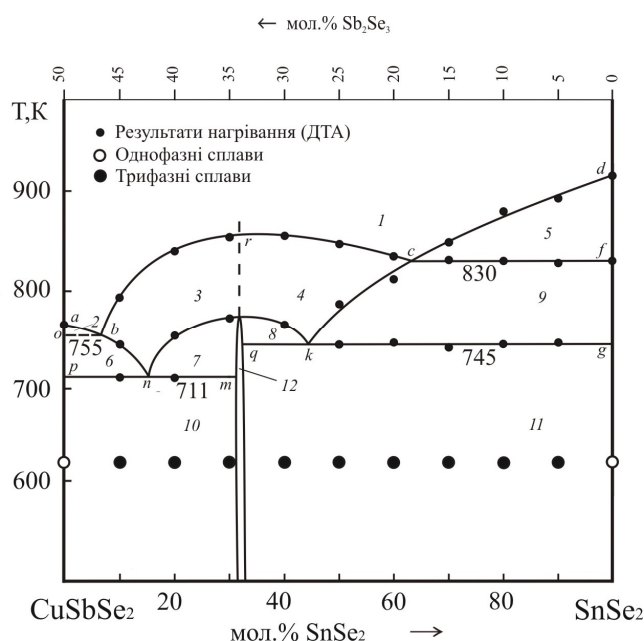


Рис. 3.48. Діаграма стану системи $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$:

1 – L; 2 – L + CuSbSe_2 ; 3, 4 – L + Cu_2SnSe_3 ; 5 – L + SnSe_2 ; 6 – L + Cu_2SnSe_3 + CuSbSe_2 ; 7, 8 – L + Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3 ; 9 – L + Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 ; 10 – Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3 + CuSbSe_2 ; 11 – SnSe_2 + Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 ; 12 – Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3

реакцією. Крім того, на діаграмі зафіксовано дві ізотермічні горизонталі, що відповідають температурним рівням третинної кристалізації: горизонталь при 711 К відповідає процесу одночасної кристалізації трьох фаз Cu_2SnSe_3 , CuSbSe_2 , Sb_2Se_3 ; горизонталь при температурі 745 К відповідає іншому третинному кристалізаційному процесу фаз Sb_2Se_3 , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 .

3.6.5. Переріз $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ (рис. 3.49) належить до евтектичного типу взаємодії з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів [37-38], що підтверджується відсутністю суттєвого зсуву меж фазових областей або утворення нових проміжних сполук.

Ліквідус системи складається з двох кривих первинної кристалізації твердих розчинів на основі Cu_2SnSe_3 та Sb_2Se_3 . Координати евтектичної точки: 72 мол.% Sb_2Se_3 , 770 К. Для уточнення наявності твердого розчину на основі Cu_2SnSe_3

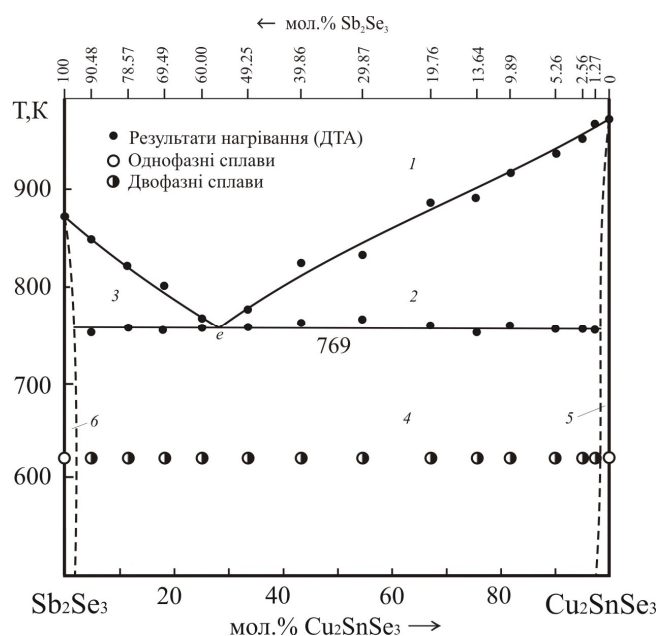


Рис. 3.49. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$:
 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + Sb_2Se_3 ;
 4 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$;
 5 – Cu_2SnSe_3 (тв. p-n);
 6 – Sb_2Se_3 (тв. p-n)

ДОДАТКОВО СИНТЕЗОВАНО
 зразки складу
 97,2 мол. % та 95 мол. %
 Cu_2SnSe_3 . За даними
 рентгенофазового
 аналізу зразки
 ідентифіковані як
 однофазні, проте
 мікроструктурні
 дослідження засвідчили
 наявність двофазної
 структури, що свідчить
 про існування
 мікрогетерогенності, не
 виявленої при
 рентгенографії.

3.6.6. Переріз « Sb_2SnSe_5 » – Cu_2SnSe_3

Діаграма стану політермічного перерізу « Sb_2SnSe_5 » – Cu_2SnSe_3 представлена на рис. 3.50 [37, 38].

Ліквідусна крива цього перерізу складається з двох основних ділянок первинної кристалізації, які відповідають фазам: Cu_2SnSe_3 та SnSe_2 . У підліквідусній області, тобто нижче температури 767 K, відбувається вторинна кристалізація з рідкої фази. Зокрема, у центральній частині перерізу формується двофазна суміш Cu_2SnSe_3 та SnSe_2 , тоді як у напрямку до умовного складу « Sb_2SnSe_5 » відбувається вторинне виділення SnSe_2 разом із Sb_2Se_3 . Солідус

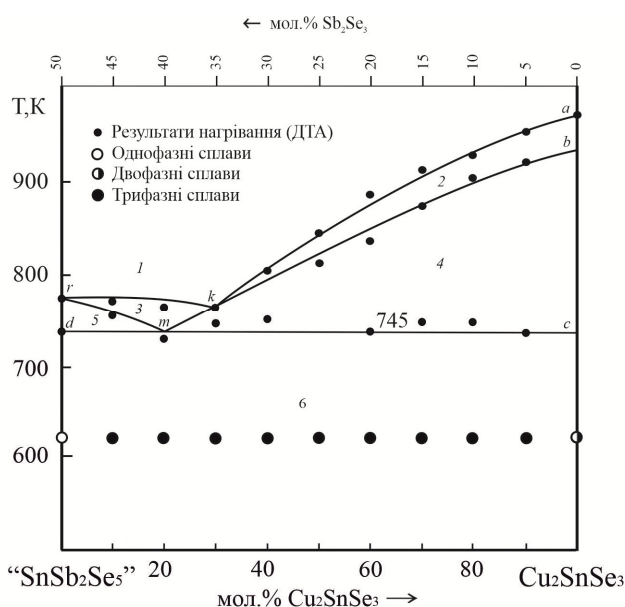


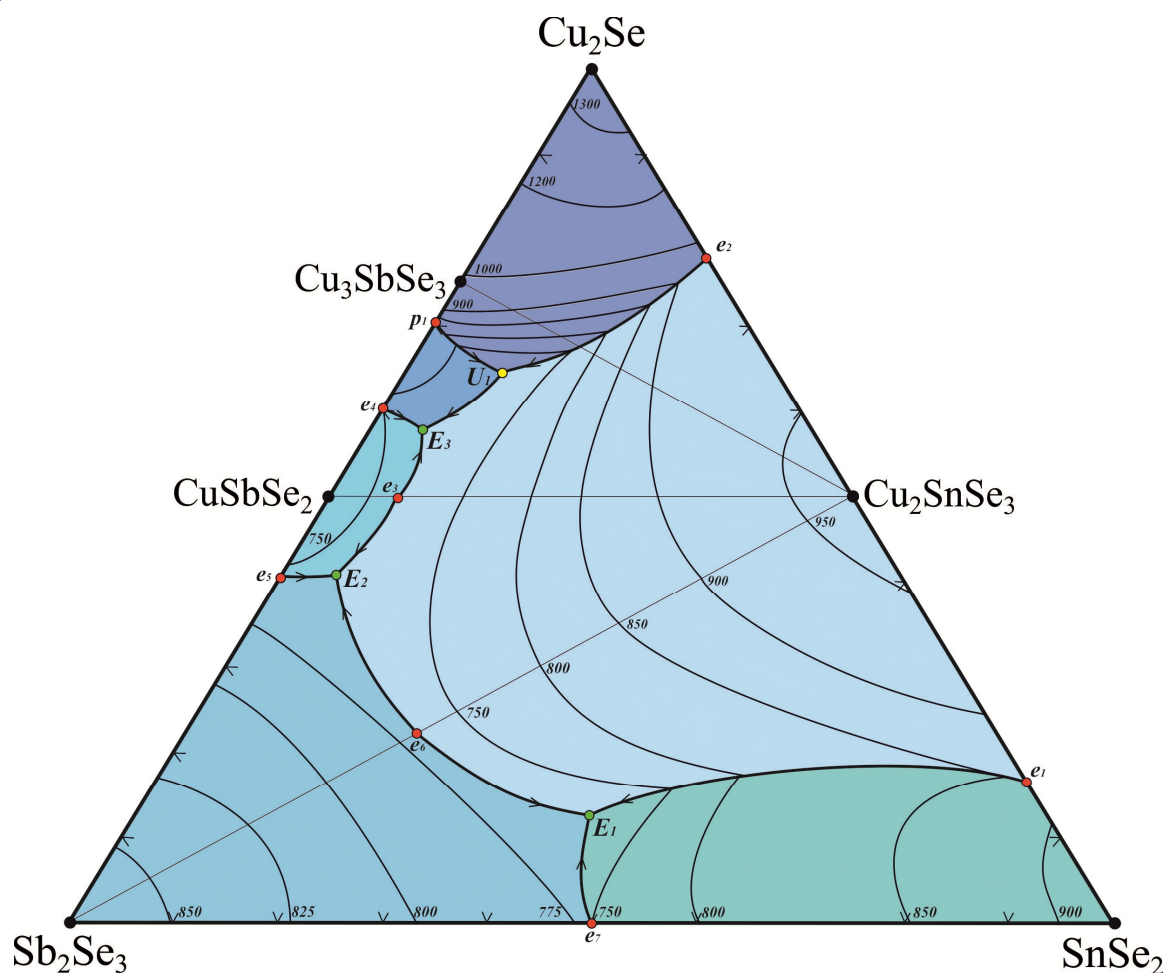
Рис. 3.50. Діаграма стану перерізу
« Sb_2SnSe_5 » – Cu_2SnSe_3 :

- 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + SnSe_2 ;
4 – L + Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 ; 5 – L +
 SnSe_2 + Sb_2Se_3 ; 6 – Cu_2SnSe_3 +
 SnSe_2 + Sb_2Se_3

перерізу визначається
ізотермічною
горизонталлю при
температурі 745 К, на якій
реалізується
нонваріантний
евтектичний процес типу:
 $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 +$
 SnSe_2 . Цей процес
свідчить про завершення
кристалізації рідкої фази з
утворенням стабільної
трьохфазної суміші в
усьому досліджуваному
діапазоні складів.

3.6.7. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

На основі досліджень політермічних перерізів $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$, $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, « Sb_2SnSe_5 » – Cu_2SnSe_3 та даних про взаємодію у квазіподвійних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ побудовано проекцію поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ на концентраційний трикутник (рис. 3.51) [37, 40]. В табл. 3.3 наведені нонваріантні процеси та температури їх протікання у системі. Поверхня ліквідусу складається з шести полів первинної кристалізації фаз Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 , які розділені одинадцятьма моноваріантними лініями, що перетинаються в дванадцяти нонваріантних точках.

Рис. 3.51. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Квазіподвійні системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (нанесені суцільними лініями) триангулюють досліджувану систему на три підсистеми: $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. В системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ проходить евтектичний процес $L_{E1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe}_2$ при 745 К. Координати евтектичної точки E_1 : 12 мол. % Cu_2Se – 44 мол. % SnSe_2 – 44 мол. % Sb_2Se_3 . У системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$ проходить процес $L_{E2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 711 К. Координати евтектичної точки E_2 : 41 мол. % Cu_2Se – 5 мол. % SnSe_2 – 54 мол. % Sb_2Se_3 . В системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$ при 733 К проходить



перитектичний процес $\text{L}_{\text{U}_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, а при 715 К – евтектичний процес $\text{L}_{\text{E}_3} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$. Координати нонваріантних точок становлять відповідно U_1 : 66 мол. % Cu_2Se – 5 мол. % SnSe_2 – 29 мол. % Sb_2Se_3 ; E_3 : 59 мол. % Cu_2Se – 6 мол. % SnSe_2 – 35 мол. % Sb_2Se_3 .

На проекції найбільшу площу займає поле первинної кристалізації сполуки Cu_2SnSe_3 . В системі встановлено, що вона триангулюється на три підсистеми $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$, які можна розглядати незалежно. В системі чотири нонваріантні точки: E_1 ($\text{L}_{\text{E}_1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe}_2$), E_2 ($\text{L}_{\text{E}_2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$), E_3 ($\text{L}_{\text{E}_3} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$), U_1 ($\text{L}_{\text{U}_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$), одинадцять моноваріантних кривих (e_1E_1 , e_7E_1 , e_6E_1 , e_6E_2 , e_5E_2 , e_3E_2 , e_3E_3 , e_4E_3 , U_1E_3 , e_2U_1 , pU_1), по яких проходить кристалізація двох фаз, які межують по цих кривих.

Таблиця 3.3

Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Нонваріантні точки	Нонваріантні процеси	T, K
e_1	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	853
e_2	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$	938
e_3	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$	730
e_4	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$	750
e_5	$\text{L} \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	744
e_6	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	770
e_7	$\text{L} \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	773
p_1	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$	808
E_1	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe}_2$	745
E_2	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	710
E_3	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$	715
U_1	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$	733



Висновки до розділу 3

У результаті проведеного дослідження встановлено закономірності фазових рівноваг та кристалохімічних особливостей у шести квазіпотрійних системах на основі сульфідів і селенідів Купруму (I) з халькогенідами тривалентних Арсену та Стибію, чотиривалентних Германію та Стануму. Досліджено системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. Для кожної з них побудовані ізотермічні перерізи за температур 500 K (чи при 513 K або 620 K) з визначенням одно- і багатофазних областей рівноваг у конденсованому стані.

Побудовані проекції поверхонь ліквідуса п'яти квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. Для кожної системи визначено поля первинної кристалізації, моноваріантні криві та нонваріантні точки, типи реакцій у вузлах трифазних рівноваг, а також проаналізовано термодинамічну стабільність ключових фаз.

У сульфуровмісних квазіпотрійних системах за температури 500 K ідентифіковано сполуки: Cu_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , GeS_2 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , Sb_2SnS_5 , Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. У селеновмісних квазіпотрійних системах за температури 513 K ідентифіковано сполуки: Cu_2Se , As_2Se_3 , $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, CuAsSe_2 , Cu_8GeSe_6 , $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$; за температури 620 K: Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 .

У сульфуровмісних квазіпотрійних системах встановлено значно більшу кількість тернарних сполук у порівнянні з селеновмісними аналогами, що призводить до складнішої триангулюючої розбивки концентраційного трикутника та формування більшої кількості трифазних



полів. Усі системи характеризуються широкими твердими розчинами як на основі простих бінарних (Cu_2S , Sb_2S_3 , GeS_2 , SnS_2), так і складних тернарних фаз (Cu_3SbS_3 , CuSbS_2 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 , Cu_2SnS_3).

Для системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К характерна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів α , β , γ , δ , ε на основі Cu_2S , Sb_2S_3 , Cu_3SbS_3 , Cu_8GeS_6 , Cu_2GeS_3 відповідно. У системі існує вісім однофазних полів між якими знаходиться тринадцять двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на шість трифазних областей: $\alpha - \gamma - \delta$, $\gamma - \delta - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$, $\gamma - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \varepsilon$, $\text{CuSbS}_2 - \gamma - \varepsilon$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \varepsilon$, $\beta - \varepsilon - \text{GeS}_2$.

В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К існують тверді розчини α , β , γ , δ , ε , ζ , η на основі сполук Cu_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Cu_3SbS_3 , Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ відповідно. Встановлено існування п'ятнадцяти двофазних рівноваг, які розділяють площину концентраційного трикутника на сім трифазних полів: $\alpha - \delta - \varepsilon$, $\delta - \varepsilon - \zeta$, $\text{CuSbS}_2 - \delta - \zeta$, $\beta - \text{CuSbS}_2 - \zeta$, $\beta - \zeta - \eta$, $\beta - \eta - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \eta - \gamma$.

Проекція ліквідусної поверхні квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ складається з шести полів первинної кристалізації, розділених двадцять однією моноваріантною кривою. Дев'ять потрійних нонваріантних точок, серед яких три перитектичні (U_1-U_3) та шість евтектичних (E_1-E_6), описують характерні термодинамічні перетворення в системі. Найбільшу площу первинної кристалізації займає фаза Cu_2SnS_3 . Важливою є присутність потрійних фаз Cu_4SnS_4 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, які мають широкі області первинної кристалізації. Точки U_1 і U_2 відповідають їх утворенню, а точка U_3 фіксує завершення перитектичного процесу за участі фаз γ - SnS_2 ,



Sb_2SnS_5 та $\eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Топологія ліквідусної поверхні організована трьома квазібінарними лініями ($\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$), які триангулюють площину системи на чотири підсистеми.

В системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при температурі 513 К встановлено існування восьми однофазних полів між якими знаходиться дев'ять двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на чотири трифазних області: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$.

Проекція поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ має сім полів первинної кристалізації: Cu_2Se , CuAsSe_2 , Cu_8GeSe_6 (у двох модифікаціях – BTM та HTM), Cu_2GeSe_3 (найбільше поле), GeSe_2 та As_2Se_3 . Поля розділені одинадцятьма моноваріантними кривими і тринадцятьма нонваріантними точками. Особливу роль відіграє квазібінарний переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, що структурно розділяє систему на дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ та $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. В системі встановлено два перитектичні та два евтектичні процеси.

В системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при температурі 513 К ідентифіковано п'ять однофазних полів. Квазібінарні рівноваги $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ розбивають квазіпотрійну систему на три підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$.

Проекція поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ складається з п'яти полів первинної кристалізації: Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , As_2Se_3 та CuAsSe_2 , які розмежовані вісьмома моноваріантними кривими та



дев'ятьма нонваріантними точками, що описують як евтектичні, так і перитектичні реакції. Важливу роль у кристалізаційних процесах відіграє фаза Cu_2SnSe_3 , яка займає значну частину площини ліквідуса.

В системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 620 К виявлено існування семи однофазних полів та чотири подвійні рівноваги, які триангулюють систему у твердому стані на п'ять полів трифазних рівноваг: $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$.

Проекція поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ має вісім полів первинної кристалізації: Cu_2Se , BTM- Cu_8GeSe_6 , HTM- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 і Cu_3SbSe_3 , які розділені дев'ятьма моноваріантними кривими та шістнадцятьма нонваріантними точками. Ключову роль у структурі ліквідусної поверхні відіграють квазібінарні перерізи $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ та $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, які структурно ділять систему на три підсистеми.

В системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при температурі 620 К ідентифіковано шість однофазних областей, три подвійні рівноваги, які розділяють систему на чотири поля трифазних рівноваг: $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$.

Проекція поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ складається з шести полів первинної кристалізації: Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 , розмежованих одинадцятьма моноваріантними кривими, що перетинаються в чотирьох нонваріантних точках



(три евтектичні, одна перитектична). Система ефективно триангульована двома квазіподвійними перерізами ($\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ і $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$) на три досліджувані підсистеми. Моноваріантні криві відображають типову послідовність двофазної кристалізації і з'єднують відповідні фази, зокрема: Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 , Sb_2Se_3 і SnSe_2 .

Таким чином, отримані результати є важливим внеском у вивчення термодинаміки та кристалохімії складних халькогенідних систем. Вони становлять основу для побудови термодинамічних моделей, прогнозування поведінки матеріалів у реальних умовах синтезу та експлуатації та можуть бути використані при створенні нових функціональних матеріалів у галузях твердотільної електроніки, термоелектрики, фотоніки та іонної провідності.

Список використаних джерел до розділу 3

1. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : BSU Publisher, 1993. 341 p.
2. Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В. Фізико-хімічна взаємодія між $\text{A}^{\text{I}}_3\text{C}^{\text{V}}\text{X}_3$ та сполуками в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}$. *Хімічні Каразінські читання – 2023: тези доп. XIV Всеукр. наук. конф. студ. та асп., м. Харків, 25–27 квітня 2023 р. Харків, 2023. С. 18–19.*
3. Березнюк О. П., Нестерчук О. В. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К. *Проблеми та перспективи розвитку української науки : збірник наук. матер. XIII Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф., м. Вінниця, 27 жовт. 2017 р. Вінниця, 2017. С. 30–33.*
4. Березнюк, О., Піскач, Л. Взаємодія в квазіпотрійній системі



- $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2023. № 3. С. 3–12. DOI: [10.32782/pcsd-2023-3-1](https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-3-1)
5. Березнюк О. П. Фазові рівноваги, склоутворення і властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ (P_2S_5) : дис. ... д-ра філософії : 10 – Природничі науки, 102 – Хімія / О. П. Березнюк ; Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки. Луцьк, 2023. 268 с.
 6. Березнюк О. П., Алрікік М., Когут Ю. М., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 17–30. DOI: [10.32782/pcsd-2022-4-2](https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2)
 7. Bereznjuk O., Smitiukh O., Piskach L. The $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ System. *Proceedings of the Shevchenko Scientific Society Series Chemical sciences*. 2023. № 73. P. 45–58. DOI: [10.37827/ntsh.chem.2023.73.045](https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.045)
 8. Zotova T. V., Karagodin Yu. A. Issledovanie kharaktera fazovogo ravnovesiya v troinikh sistemakh $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ po razrezam $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$: sb. nauchn. trudov po problemam mikroelektroniki. M: MIET, 1976. S. 174–181.
 9. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du systeme $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Surstructure du compose Cu_2GeS_3 . Transition de phases du compose Cu_8GeS_6 . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973. № 3. P. 859–862.
 10. Березнюк О. П., Олексюк І. Д., Мазурець І. І. Фазові рівноваги у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ при 500 К. *Львівські хімічні читання – 2019: збірник наук. праць XVII наук. конф., присвяченої 150 річчю від дня створення період. сист. хім. елем., м. Львів, 2–5 черв. 2019 р. Львів, 2019. С. 210.*
 11. Mamedov Sh. G. Fazovie ravnovesiya v sisteme $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_3$. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2019. № 15. С. 26–35. DOI: [10.17223/24135542/15/3](https://doi.org/10.17223/24135542/15/3)
 12. Mamedov Sh. G. Fazoobrazovanie v sisteme $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2020. № 18. С. 18–26. DOI: [10.17223/24135542/18/2](https://doi.org/10.17223/24135542/18/2)
 13. Klymovych O., Ivashchenko I., Olekseyuk I., Zmiy O., Lavrynyuk Z. Quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$.



- Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2020. Vol. 41, № 2. P. 157–163.
14. Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. Crystal structure of Cu_2Se . *Chemistry of Metals and Alloys*. 2011. Vol. 4. P. 200–205.
 15. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von Germanium diselenid. *Acta Crystallographica*. 1976. Sect. B, Vol. 32. S. 2726–2728.
 16. Renninger A., Averbach B. Crystalline structures of As_2Se_3 and As_4Se_4 . *Acta Crystallographica*. 1973. Vol. 29. P. 1583–1589.
 17. Parthe E., Garin J. Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung $1_{(2)}46_{(3)}/$. *Monatshefte für Chemie*. 1971. Vol. 102. P. 1197–1208.
 18. Jaulmes S., Julien Pouzol M., Laruelle P., Rivet J. Variétés de haute et basse température du sélénure double de cuivre et de germanium. *Acta Crystallographica*. 1991. Vol. 47. P. 1799–1803.
 19. Takeuchi Y., Horiuchi H. The application of the partial Patterson method and the thirteen fold hexagonal superstructure of $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Vol. 135, № 1–2. P. 93–119.
 20. Остапчук О., Іващенко І., Климович О. Політермічний переріз « $\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{85}\text{Se}_{185}$ » – « $\text{Cu}_{30}\text{As}_{170}\text{Se}_{260}$ » // Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук: зб. матеріалів міжнар. наук.-практ. конф. молодих учених, студентів та аспірантів, Луцьк, 5 грудня 2019 р. Луцьк: Вежа-Друк, 2019. С. 150–151.
 21. Zmiy O. F., Olekseyuk I. D., Kupich O. S., Sobutska V. R., Markitan O. V. Liquidus surface projection and glass formation in the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system // VII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: Collected Abstracts, Lviv, September 25–28, 2002. Lviv, 2002. P. 59.
 22. Romanyuk Ya. E., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{GeSe}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 348. P. 195–202.
 23. Cohen K., Rivet J., Dugue J. Description of the Cu – As – Se



- ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 224. P. 316–329.
24. Климович О. С., Іващенко І. А., Олексеюк І. Д., Змій О. Ф. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія*. 2020. Т. 25, № 1. С. 31–42.
 25. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S., Zmiy O. F. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$. *Acta Crystallographica Section E*. 2010. Vol. 66. P. 158–160.
 26. Купіч О. С., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д., Гуч М. Р. Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ // XVI Українська конференція з неорганічної хімії: зб. наук. праць за матеріалами конф., Ужгород, 20–24 вересня 2004 р. Ужгород, 2004. С. 183.
 27. Климович О. С., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник СНУ імені Лесі Українки. Серія: Хімічні науки*. 2013. № 23. С. 89–94.
 28. Климович О. С., Іващенко І. А., Олексеюк І. Д., Змій О. Ф. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Вісник Одеського національного університету. Серія: Хімія*. 2020. Т. 25, № 1. С. 31–42.
 29. Berger L. I., Kotina Ye. G. Diagrammi sostoyaniya sistem $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ і $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1973. Т. 9, № 3. S. 368–370.
 30. Cohen K., Rivet J., Dugue J. Description of the Cu–As–Se ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 224. P. 316–329.
 31. Brandenburg K. DIAMOND. Release 3.2c. Crystal Impact GbR. Bonn, Germany, 2009.
 32. Мікротвердометр ПМТ-3. Технічне описання та інструкція з експлуатації. Ленінград, 1977. 27 с.
 33. Goryunova N. A. *Khimiyaalmazopodobnikh poluprovodnikov*. L.: Izd-vo Leningradskogo un-ta, 1963. 180 s.
 34. Дубок В. А., Котенко О. С. Хімія і фізика напівпровідників: підручник для студентів вищих навчальних закладів. Київ: Вища школа, 1973. 250 с.



35. Остап'юк Т. А., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник Волинського національного університету імені Лесі Українки. Серія: Хімія*. 2009. Вип. 24. С. 23–28.
36. Змій О. Ф., Павленко Р. М., Климович О. С., Олексеюк І. Д., Остап'юк Т. А., Хвалеба В. В., Гулай Л. Д., Дашкевич М., Петрашко А. Взаємодія компонентів у системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$ // Збірник тез доповідей XVII укр. конф. з неорган. хімії, 15–19 вересня 2008 р. Львів, 2008. С. 42.
37. Ostap'yuk T. A., Yermiychuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009. Vol. 2. P. 164–169.
38. Єрміїчук І. М., Остап'юк Т. А., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К // Збірник тез доповідей II Міжнар. наук.-практ. конф. аспірантів і студентів «Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє», 13–14 трав. 2009 р. Луцьк, 2009. С. 12.
39. Остап'юк Т. А., Змій О. Ф., Єрміїчук І. М. Взаємодія компонентів на перерізі $\text{SnSe}_2 - \text{CuSbSe}_2$ // Збірник тез доповідей X Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», 19–22 трав. 2009 р. Київ, 2009. С. 56.
40. Єрміїчук І. М., Змій О. Ф., Остап'юк Т. А., Олексеюк І. Д. Взаємодія фаз у системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ // Збірник тез доповідей XX Всеукр. конф. «Львівські хімічні читання», 1–4 черв. 2009 р. Львів, 2009. С. Н24.



Розділ 4. КВАЗІПОТРІЙНІ СИСТЕМИ

 $\text{Ag}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ 4.1. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Для дослідження фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано 35 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 4.1. За температури 500 К в системі підтверджено існування наступних тернарних сполук: Ag_3AsS_3 (ПГ $R\bar{3}c$, тригональна сингонія), AgAsS_2 (ПГ $C2/c$, моноклінна сингонія), Ag_8GeS_6 (НТМ: ПГ $Pna2_1$, орторомбічна сингонія; ВТМ: ПГ $F-43m$, кубічна сингонія), $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ (ПГ Cc , моноклінна сингонія), Ag_2GeS_3 (ПГ $Cmc2_1$, орторомбічна сингонія); на рис. А.4, А.6 (див. Дод. А) наведено їх дифрактограми. Однак за умов

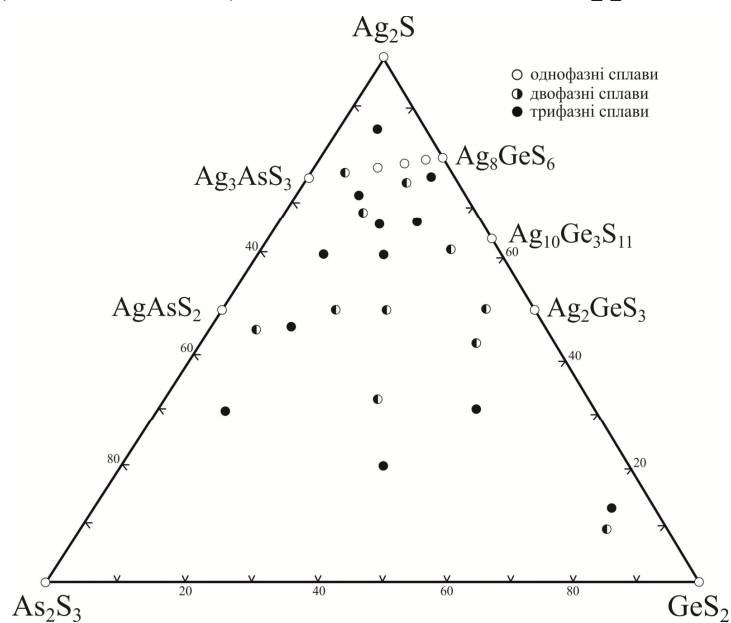


Рис. 4.1. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

синтезу не завжди вдавалося отримати чисту фазу Ag_2GeS_3 або зразки з її участю. Ймовірно, за цієї температури відбувається не фазовий перехід, а розкладання або твердофазне плавлення сполуки. Фаза складу « Ag_4GeS_4 », виявлена



при температурі 500 К (згідно з даними [1]), демонструє дифрактограму, ідентичну до тієї, що характерна для відомої фази $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$. Така відповідність набору дифракційних відбиттів свідчить про те, що Ag_4GeS_4 не є самостійною індивідуальною фазою. Склад, що відповідає сполуці Ag_8GeS_6 , був детально досліджений. Встановлено, що дана сполука утворюється конгруентно при температурі 1223 К, а також характеризується наявністю поліморфного фазового переходу при температурі 493 К. Отримані результати добре узгоджуються з наявними літературними даними, що підтверджує достовірність отриманих експериментальних спостережень.

4.1.1. Ізотермічний переріз системи

$\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [2-5] при 500 К представлено ізотермічним перерізом на рис. 4.2. Встановлено існування восьми однофазних полів: Ag_2S , As_2S_3 , GeS_2 , Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , α -твердого розчину на основі Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 між якими існує тринадцять двофазних рівноваг ($\text{Ag}_2\text{S} - \alpha$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2$, $\alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$), які поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{GeS}_2$. Із п'яти досліджених перерізів чотири виявилися квазібінарними в усіх досліджених концентраційних та температурних



інтервалах. Найширшу область гомогенності (~20-100 мол. % Ag_8GeS_6) встановлено вздовж перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (рис. Г.1, Дод. Г), що свідчить про значну взаємну розчинність компонентів у твердому стані на основі аргіродитної фази Ag_8GeS_6 . У той час як області твердих розчинів на основі інших тернарних сполук є вузькими та обмежуються стехіометричними складами. На рис. Г. 2 (див. Дод. Г) наведено дифрактограми зразків перерізу $\text{AgAsS}_2 -$

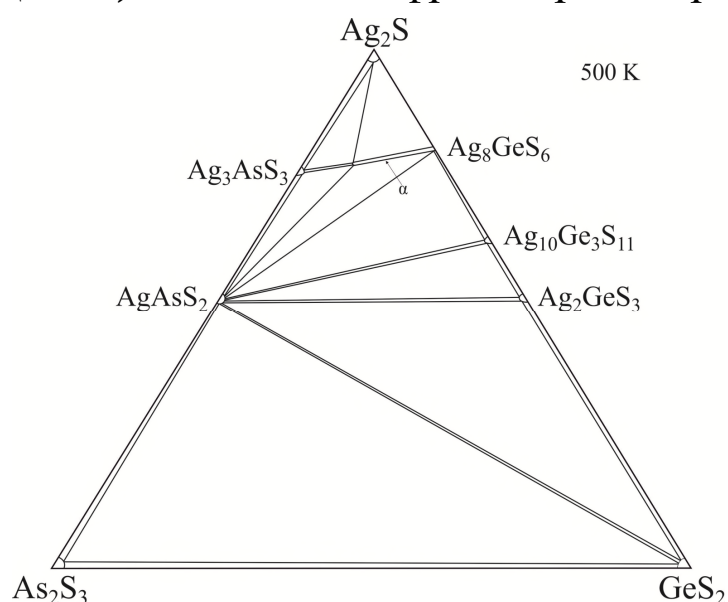


Рис. 4.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Ag_8GeS_6 . Для зразка складу 85 мол. % AgAsS_2 /15 мол. % Ag_8GeS_6 вивлено дифракційні відбиття, характерні для обох вихідних фаз, що свідчить про існування двофазної рівноваги між AgAsS_2 та Ag_8GeS_6 . Отримані дані заперечують наявність інших

можливих двофазних рівноваг у цій області, зокрема між: Ag_3AsS_3 та $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 чи GeS_2 .

4.2. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

З метою дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було синтезовано близько 70 зразків, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 4.3. При температурі 500 К в системі підтверджено існування тернарних сполук, зокрема Ag_3SbS_3 (ПГ R3c,



тригональна сингонія), AgSbS_2 (ПГ Cc , моноклінна сингонія), Ag_8SnS_6 (НТМ: ПГ $\text{Pna}2_1$, орторомбічна сингонія; ВТМ: ПГ $F-43m$, кубічна сингонія), Ag_2SnS_3 (ПГ Cc , моноклінна сингонія), $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (ПГ $\text{P}4_132$, кубічна сингонія). Крім того, виявлено наявність сполуки Sb_2SnS_5 , проте її кристалографічні характеристики наразі залишаються невизначеними через відсутність достовірних структурних даних. Рентгенівські дифрактограми відповідних зразків наведено на рис. А.5, А.7 (див. Дод. А), що дозволяє однозначно встановити належність фаз до відповідних кристалічних структур. Згідно з літературними даними [6] у квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ можлива кристалізація сполуки складу Ag_5SbS_4 , яка відповідає мінералу – стефаніту.

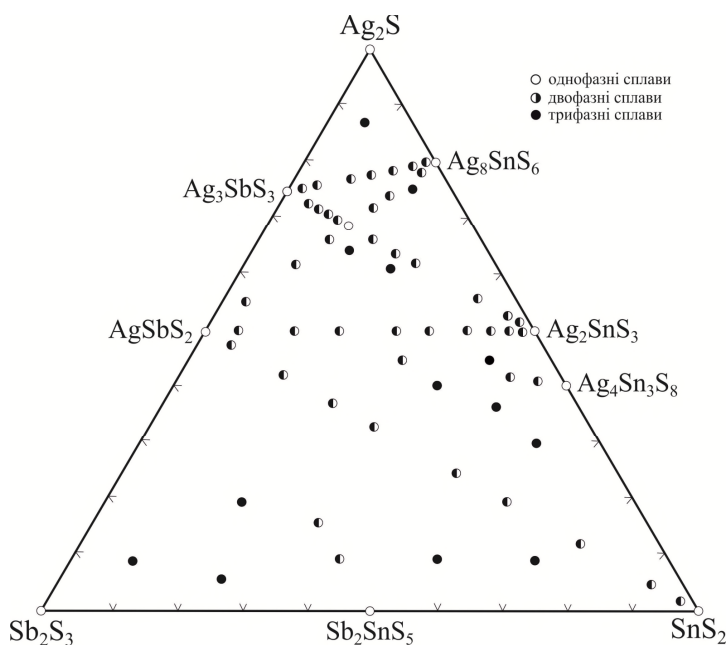


Рис. 4.3. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

В межах вивчення фазових рівноваг у трикомпонентній підсистемі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ існування зазначеної сполуки за 500 К не підтверджено. Згідно аналізу порошкової дифрактограми фази « $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ », встановлено, що її рентгенівські відбиття повністю

збігаються з характерними піками фази $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (рис. А.7, Дод. А), тому її не вважаємо індивідуальною фазою.



4.2.1. Ізотермічний переріз системи

 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [2, 7, 8] при температурі 500 К досліджено та представлено ізотермічним перерізом (рис. 4.4). В цій системі на перетині перерізів $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$. У системі також існують області твердофазної розчинності: α' , β , γ , δ , ε , ζ , η , σ , які базуються на основі сполук Ag_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ відповідно. Вказані області розчинності відображають часткову заміщуваність катіонів у відповідних кристалічних структурах без утворення нових фаз. Система характеризується наявністю дев'яти трифазних полів: $\alpha' - \delta - \zeta$, $\delta - \zeta - \sigma$, $\varepsilon - \delta - \sigma$, $\sigma - \zeta - \eta$, $\varepsilon - \sigma - \eta$, $\varepsilon - \eta - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\varepsilon - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \gamma$, $\text{Sb}_2\text{SnS}_5 - \varepsilon - \gamma$, $\beta - \varepsilon - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, які утворюються внаслідок перетину двофазних рівноваг. Крім

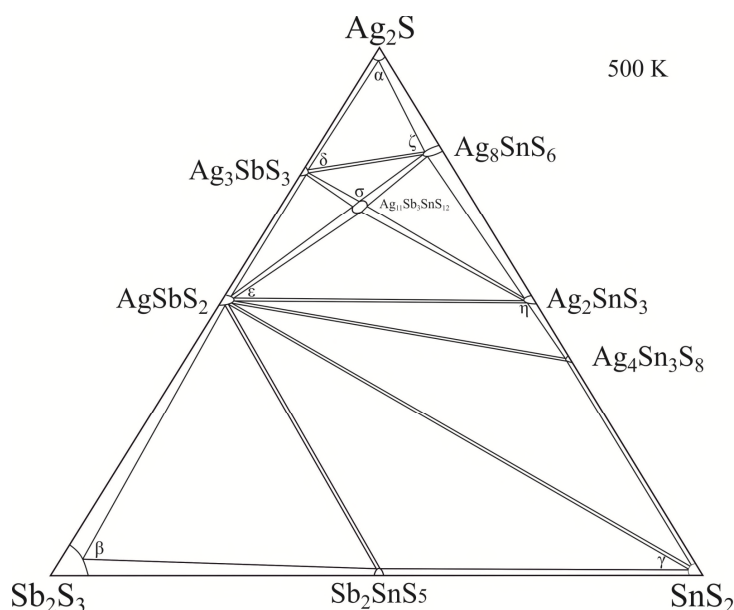


Рис. 4.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

того, у квазіпотрійній системі виділено п'ять перерізів: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (Ag_2SnS_3), $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (Ag_2SnS_3 , SnS_2), які є квазібінарними та залишаються стійкими в межах усього інтервалу складів.



4.2.2. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

Квазібінарний переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ [2, 7, 8] характеризується евтектичним типом фазових перетворень (рис. 4.5). Солідус системи описується реакцією $\text{L} \leftrightarrow \delta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3 + \zeta\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$, яка відповідає евтектичному процесу. Координати евтектичної точки становлять 10 мол. % Ag_8SnS_6

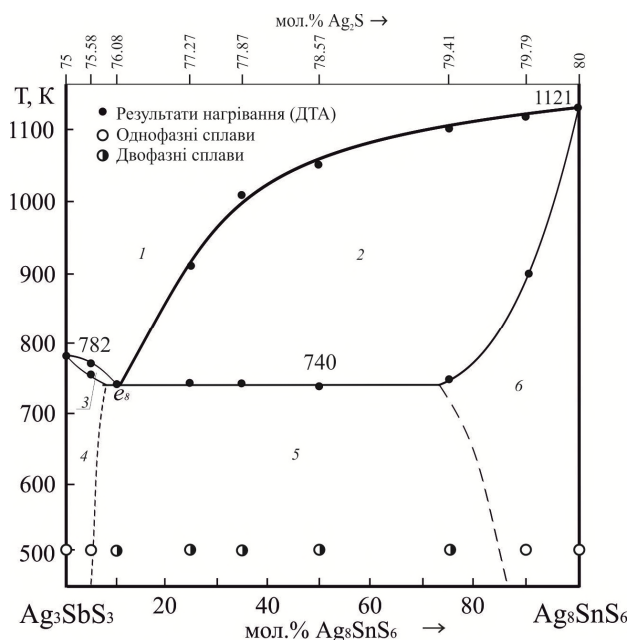


Рис. 4.5. Діаграма стану системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$:
 1 – L; 2 – L + ζ ; 3 – L + δ ; 4 – δ ;
 5 – δ + ζ ; 6 – ζ

при температурі 740 К, що свідчить про асиметричний характер фазової діаграми в бік фази Ag_3SbS_3 . За температури 500 К у системі спостерігається обмежена твердофазна розчинність компонентів: на основі піраргіриту (δ -) становить 5 мол. %, тоді як на основі аргіродитного сульфідру (ζ -фази) вона досягає 15 мол. %, що є найвищим значенням

твердофазної розчинності серед усіх досліджених областей цієї системи. При підвищенні температури до евтектичної точки розчинність збільшується: у δ -фазі – до 8 мол. %, а у ζ -фазі – до 22 мол. %. При 500 К у системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ в рівновазі перебувають тверді розчини на основі ВТМ обох вихідних сполук Ag_3SbS_3 тригональної (ПГ $R3c$) та Ag_8SnS_6 кубічної (ПГ $F-43m$) сингоній (рис. Д.1, див. Дод. Д). Однак обидві зазначені ВТ-модифікації є термодинамічно нестабільними за кімнатної температури, оскільки при



зниженні температури вони зазнають твердофазних фазових переходів у відповідні НТ-модифікації. Ці переходи відбуваються при температурах, нижчих за 500 К, і супроводжуються ендотермічними або екзотермічними ефектами, які чітко реєструються під час проведення ДТА.

4.2.3. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

Квазібінарний переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ [2, 7, 8] характеризується утворенням при мольному співвідношенні компонентів 3:1 тетрарної тіосполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, що підтверджується як МСА (рис. 4.6), так і ДТА (рис. 4.7). Згідно з даними мікроструктурного аналізу, отриманий зразок являє собою однофазну область кристалізації, що вказує на



Рис. 4.6.

Мікроструктура
зразка складу
тетрарної сполуки
 $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$

конгруентний характер плавлення цієї сполуки. Відсутність ознак евтектичних або перитектичних структур на мікрофотографії додатково підтверджує однорідність утвореної фази та її стійкість у зазначеному температурному інтервалі. Тетрарна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ утворюється

при 920 К та володіє поліморфізмом з переходом при 646 К і є фазою змінного складу, її область гомогенності простягається від 16 до 27 мол. % Ag_8SnS_6 в межах нонваріантних евтектичних процесів і від 20 до 25 мол. % Ag_8SnS_6 при 500 К. Сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ утворює евтектики з вихідними сульфідами, що підтверджується морфологічними ознаками мікроструктури та характером кристалізації (рис. 4.7). Солідус системи представлений двома евтектичними процесами $\text{L} \leftrightarrow \varepsilon' + \sigma'$, $\text{L} \leftrightarrow \sigma' + \eta$ (ε' ,



σ' , η – тверді розчини на основі BTM-AgSbS_2 , $\text{BTM-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, Ag_8SnS_6 відповідно) з координатами евтектичних точок: 12 мол. % Ag_8SnS_6 при 747 К та 30 мол. % Ag_8SnS_6 при 742 К та кривими кристалізації відповідних твердих розчинів. Тверді розчини, що формуються на основі тернарних сполук BTM-AgSbS_2 та Ag_8SnS_6 , позначені як ϵ' та η відповідно, кристалізуються в структурах, ідентичних їхнім вихідним фазам. Зокрема, фаза ϵ' в моноклінній сингонії з ПГ Cc , η -фаза в кубічній сингонії з ПГ $F-43m$. Натомість кристалічна структура тетрарної фази

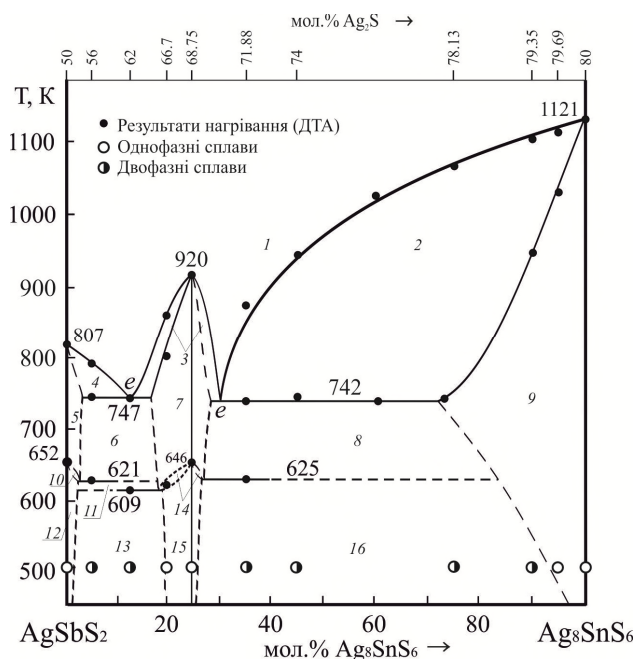


Рис. 4.7. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$:

- 1 – L; 2 – L + ζ ; 3 – L + σ' ; 4 – L + ϵ' ;
 5 – ϵ' ; 6 – $\epsilon' + \sigma'$; 7 – σ' ; 8 – $\sigma' + \zeta$;
 9 – ζ ; 10 – $\epsilon' + \epsilon$; 11 – $\epsilon + \sigma'$; 12 – ϵ ;
 13 – $\epsilon + \sigma$; 14 – $\sigma' + \sigma$; 15 – σ ;
 16 – $\sigma + \zeta$

$\text{BTM-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, на основі якої формується σ' , на даний момент не встановлена. Області гомогенності в досліджуваній системі демонструють асиметричний характер: на основі BTM-AgSbS_2 (ϵ') область твердофазної розчинності незначна, у той час як на основі Ag_8SnS_6 (η) розчинність сягає понад 15 мол. %, що вказує на більшу структурну гнучкість (рис. Д.2, Дод. Д).



Морфологія поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ досліджувалася із застосуванням скануючої електронної мікроскопії. Зображення, отримане в режимі високої роздільної здатності, подано на рис. 4.8. Аналіз виявив однорідну поверхню без домішкових фаз, що дозволяє охарактеризувати зразок як однофазний.

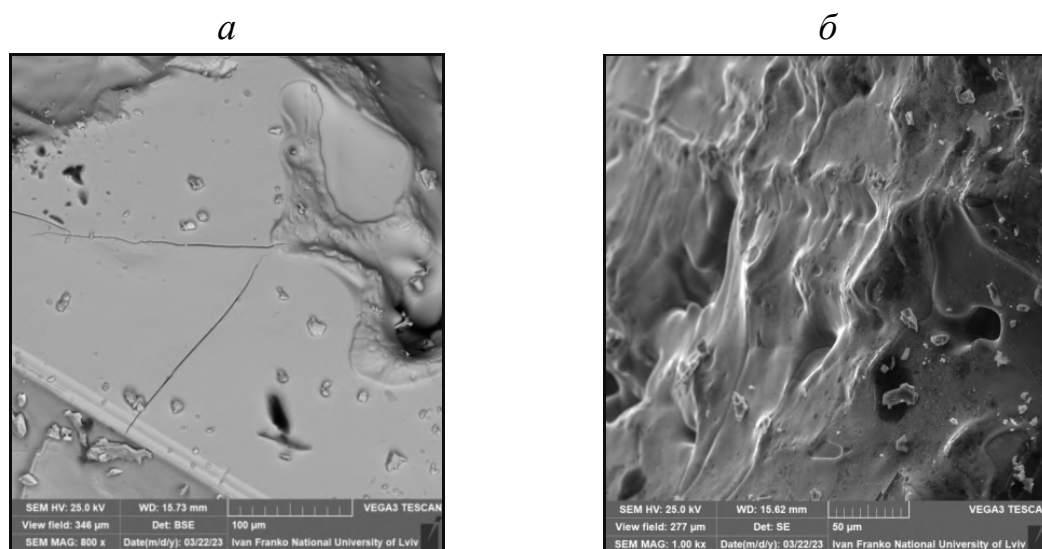


Рис. 4.8. СЕМ-зображення поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ при різному збільшенні: *a* – 800 х, *б* – 1.00 кх

Якісний та кількісний елементний склад тетрарної сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ було визначено методом ЕДРС. Отримані результати, наведені на рис. 4.9, підтверджують відповідність експериментального співвідношення елементів номінальному складу сполуки, що свідчить про її стехіометричну стабільність та правильність вибраної методики синтезу.

Таким чином, результати обох методів: ЕДРС і СЕМ – взаємно підтверджують однорідність та хімічну чистоту синтезованої фази $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, що є важливою передумовою для подальших досліджень її фізико-хімічних властивостей та кристалічної структури.



Розділ 4. Квазіпотрійні системи $\text{Ag}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

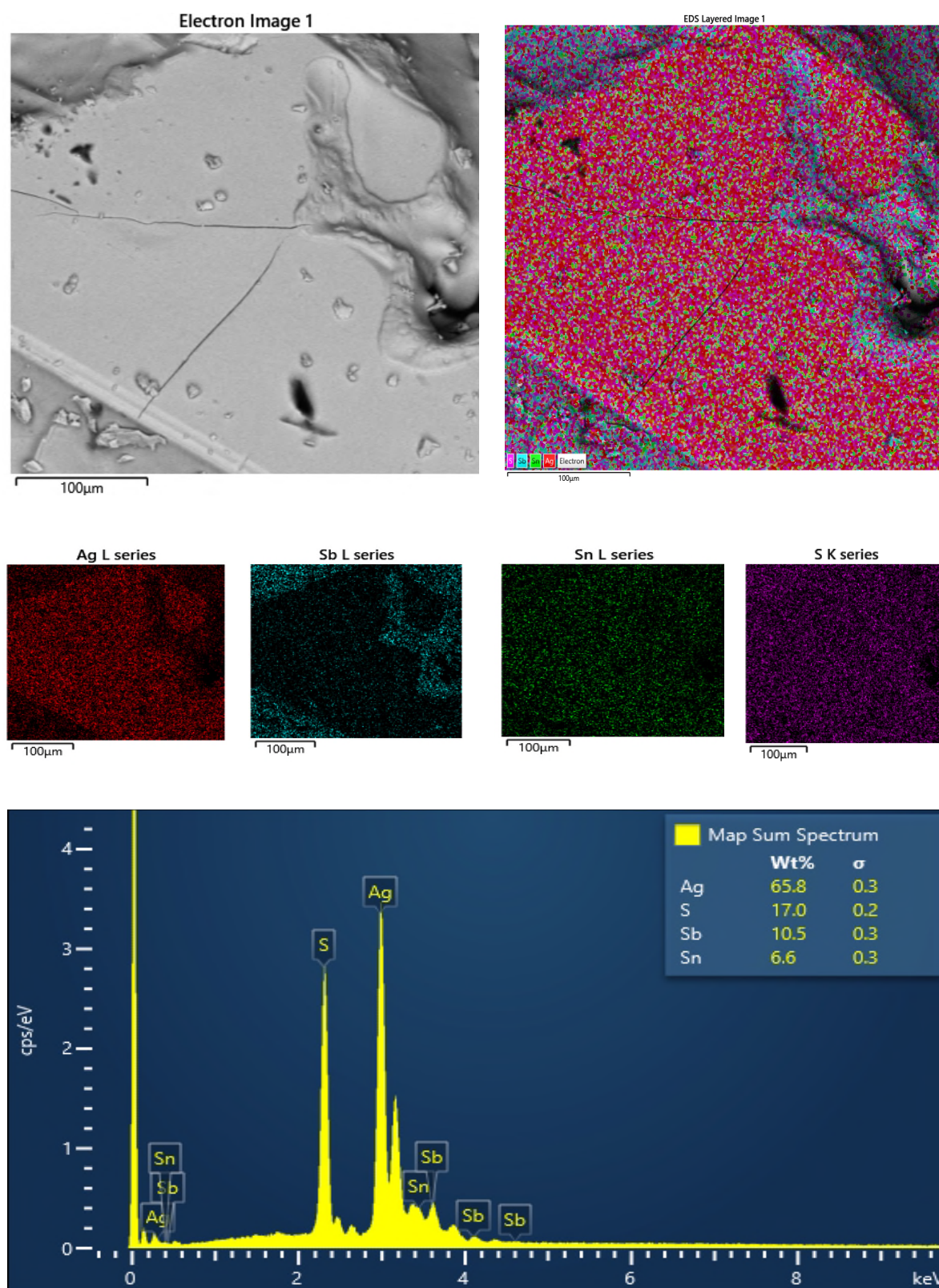


Рис. 4.9. Результат дослідження методом ЕДРС зразка складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$



4.2.4. Переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Оскільки сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ плавиться конгруентно, то вона приймає участь в триангуляції квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ в частині $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. Тому переріз $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ (рис. 4.10) є квазібінарною системою і перетинає при складі тетрарної фази вищеописаний переріз [2, 7, 8]. На ньому сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ також утворюється при співвідношенні компонентів 3:1. При 7 мол. % Ag_2SnS_3 і 757 К та 43 мол. % Ag_2SnS_3 і 745 К в системі проходять евтектичні процеси $L \leftrightarrow \delta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3 + \sigma'\text{-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, $L \leftrightarrow \sigma'\text{-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} + \eta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$. Область розчинності на основі Ag_3SbS_3 та по обидві

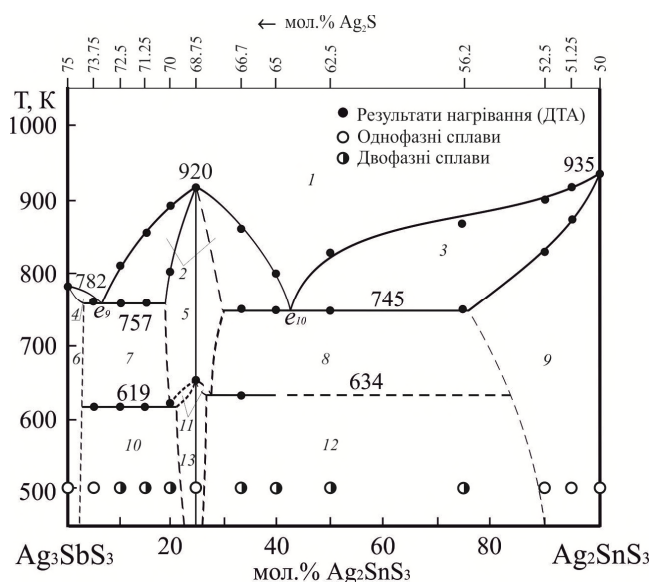


Рис. 4.10. Діаграма стану системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$:

- 1 – L; 2 – L + σ' ; 3 – L + η ; 4 – L + δ ;
 5 – σ' ; 6 – δ ; 7 – δ + σ' ; 8 – σ' + η ;
 9 – η ; 10 – δ + σ ; 11 – σ' + σ ;
 12 – σ + η ; 13 – σ

на основі $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$): $\sigma'\text{-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} \text{ @ } \sigma\text{-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} + \delta\text{-Ag}_3\text{SbS}_3$ при 619 К та $\sigma'\text{-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} \text{ @ } \sigma\text{-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} + \eta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ при 634 К відповідно. Тверді розчини δ - та η - типу,

сторони від $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ складає не більше 2-3 мол. %, а на основі Ag_2SnS_3 є більшою за 10 мол. % при 500 К, при евтектичній температурі сягає близько 30 мол. % (рис. 4.10). Підсолідусна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних процесів, що пов'язані з поліморфізмом перетворенням тетрарної фази (σ -твердого розчину



які формуються на основі вихідних сполук, кристалізуються у тригональній (ПГ $R\bar{3}c$) та кубічній (ПГ $F-43m$) структурах відповідно, що підтверджено результатами РФА (рис. Д.3, Дод. Д).

4.2.5. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$

На відміну від попередніх перерізів $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (рис. 4.11) є неквазібінарним перерізом через перитектичне утворення $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ з первинною кристалізацією при цьому складі SnS_2 [2, 7, 8]. Однак, діаграма стану є частково квазібінарною в усьому концентраційному інтервалі нижче температури 737 К. На основі AgSbS_2 існують граничні тверді розчини НТ- (ϵ) та ВТ- (ϵ') модифікацій. Ліквідус системи утворюють криві первинної кристалізації ϵ' - та η - (на основі SnS_2) твердих розчинів, які перетинаються в перевальній

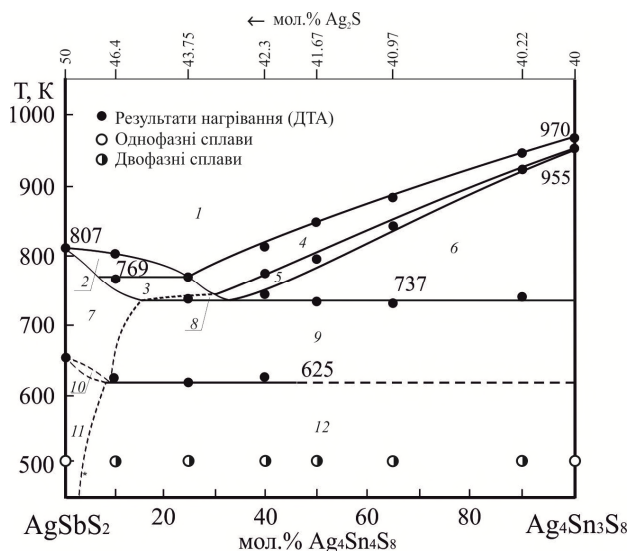


Рис. 4.11. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$:

- 1 – L; 2 – L + ϵ' ; 3 – L + $\epsilon' + \gamma$;
 4 – L + γ ; 5 – L + $\gamma + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$;
 6 – L + $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$; 7 – ϵ' ; 8 – L + $\epsilon' + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$;
 9 – $\epsilon' + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$;
 10 – $\epsilon' + \epsilon$; 11 – ϵ ; 12 – $\epsilon + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$

з координатами 25 мол. % $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, 769 К. В інтервалі концентрацій 0-67 мол. % AgSbS_2 температура перитектичного перетворення $L + \gamma\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ зменшується з обмежуючої сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ із 955 К до 737 К. Цей бінарний перитектичний процес переходить в потрійний: $L + \gamma\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \epsilon'\text{-AgSbS}_2 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ з повним використанням розплаву L і



кристалів β -твердих розчинів на основі SnS_2 . Підсолідусна частина характеризується проходженням евтектоїдного нонваріантного процесу на основі поліморфного перетворення AgSbS_2 : $\epsilon'\text{-AgSbS}_2 \leftrightarrow \epsilon\text{-AgSbS}_2 + \gamma\text{-SnS}_2$ при 625 К. Область гомогенності на основі AgSbS_2 за температури 500 К є обмеженою і не перевищує 5 мол. %; на основі $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ твердофазна розчинність не встановлена. ϵ -твердий розчин, який утворюється на основі AgSbS_2 , кристалізується у моноклінній сингонії, ПГ Cc ; $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ характеризується кубічною сингонією, ПГ $P4_132$. Результати РФА, що підтверджують ці структурні особливості, наведені на рис. Д.4 (див. Дод. Д).

4.2.6. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ [8] не може бути рівноважною системою у надсолідусній області, оскільки станумовмісний сульфід, згідно з літературними даними [9] утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{SnS}_5$ (рис. 4.12).

Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації AgSbS_2 та SnS_2 , які перетинаються при 755 К на 40 мол. % Sb_2SnS_5 . Характер взаємодії аналогічний перерізу $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. Бінарний перитектичний процес від 765 К переходить у потрійний: $\text{L}_{\text{U}2} + \beta\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \epsilon'\text{-AgSbS}_2 + \text{Sb}_2\text{SnS}_5$, при 730 К. Ізотерма при 620 К відповідає процесу твердофазного евтектоїдного розкладу сполуки AgSbS_2 : $\epsilon'\text{-AgSbS}_2 \rightarrow \epsilon\text{-AgSbS}_2 + \text{Sb}_2\text{SnS}_5$. Розчинність на основі компонентів у межах досліджуваного перерізу при температурі 500 К є вкрай обмеженою, що підтверджується відсутністю помітного зсуву дифракційних піків на



порошкових рентгенограмах досліджених сплавів (рис. Д.5, Дод. Д). Рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи підтверджують відсутність додаткових фаз, окрім вихідних компонентів, що свідчить про відсутність утворення нових стабільних твердих розчинів чи фаз у межах цього

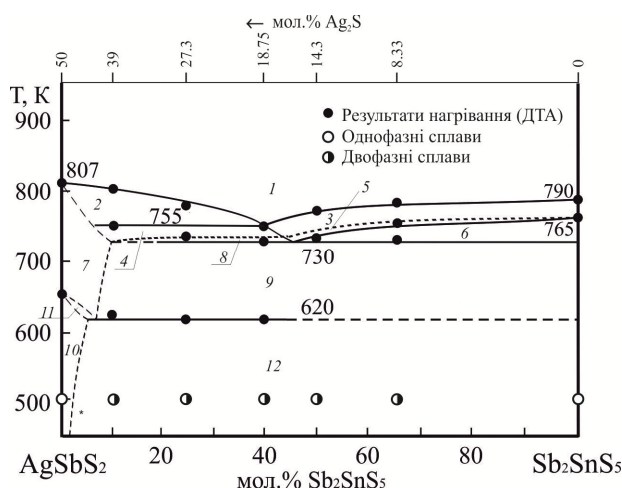


Рис. 4.12. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$:

- 1 – L; 2 – L + ϵ' ; 3 – L + γ ;
 4 – L + ϵ' + γ ; 5 – L + γ + Sb_2SnS_5 ;
 6 – L + Sb_2SnS_5 ; 7 – ϵ' ; 8 – L + ϵ' +
 Sb_2SnS_5 ; 9 – ϵ' + Sb_2SnS_5 ; 10 – ϵ ;
 11 – ϵ' + ϵ ; 12 – ϵ + Sb_2SnS_5

перерізу за заданої температури. Отримані результати свідчать про те, що при охолодженні нижче 730 К у досліджуваних зразках повністю зникає залишкова рідка фаза L, а також ВТМ- AgSbS_2 . Таким чином, при температурі 500 К усі зразки даного перерізу знаходяться у двофазному стані, що підтверджено результатами РФА та МСА.

4.2.7. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, подібно до інших розглянутих систем, є квазібінарним і характеризується евтектичним типом взаємодії (рис. 4.13) [2, 7, 8]. Солідус представлений двома кривими, що описують області граничних твердих розчинів на основі: AgSbS_2 та Ag_2SnS_3 – при температурах вище 750 К та евтектичною лінією $L \leftrightarrow \epsilon' - \text{AgSbS}_2 + \eta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ з координатами евтектичної точки – 30 мол. % Ag_2SnS_3 , 750 К. Області розчинності на основі AgSbS_2 та Ag_2SnS_3 при температурі відпалу знаходяться в



межах 5 мол. %. Обидві фази кристалізуються в моноклінній сингонії, ПГ Сс. При евтектичній температурі межі розчинності розширюються до 15 мол. % для $\epsilon\text{-AgSbS}_2$ та до 11 мол. % для $\eta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$ (рис. Д.6, див. Дод. Д). Зі зростанням

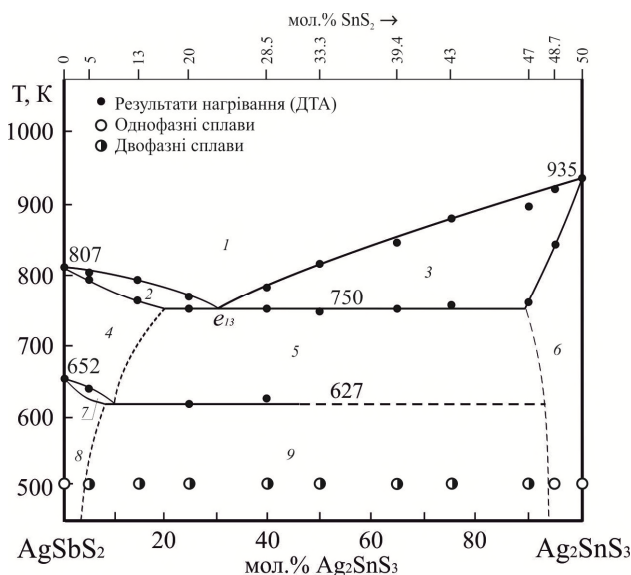


Рис. 4.13. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$:
 1 – L; 2 – L + ϵ' ; 3 – L + η ; 4 – ϵ' ;
 5 – $\epsilon' + \eta$; 6 – η ; 7 – $\epsilon' + \epsilon$; 8 – ϵ ;
 9 – $\epsilon + \eta$

вмісту Ag_2SnS_3 у твердих розчинах спостерігається зниження температури твердофазного фазового переходу між ВТМ та НТМ AgSbS_2 , що відбувається при 627 К і є результатом евтектоїдного розкладу $\epsilon'\text{-AgSbS}_2$ з утворенням рівноважної двофазної суміші $\epsilon'\text{-AgSbS}_2 + \eta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$: $\epsilon'\text{-AgSbS}_2 \rightleftharpoons \epsilon'\text{-AgSbS}_2 + \eta\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$.

4.2.8. Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$

Переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$ також належить до систем евтектичного типу (рис. 4.14) [2, 7, 8]. Діаграма фазового стану демонструє типову для евтектичних систем поведінку з утворенням двох ділянок ліквідусної кривої, які відповідають процесам кристалізації твердих розчинів ϵ та γ , стабілізованих на основі компонентів AgSbS_2 і SnS_2 відповідно. При температурі 741 К спостерігається нонваріантний евтектичний перехід типу $L \leftrightarrow \epsilon'\text{-AgSbS}_2 + \gamma\text{-SnS}_2$. Нонваріантна точка евтектики розташована при складі 25 мол. % SnS_2 . Крім того, в системі виявлено евтектоїдне

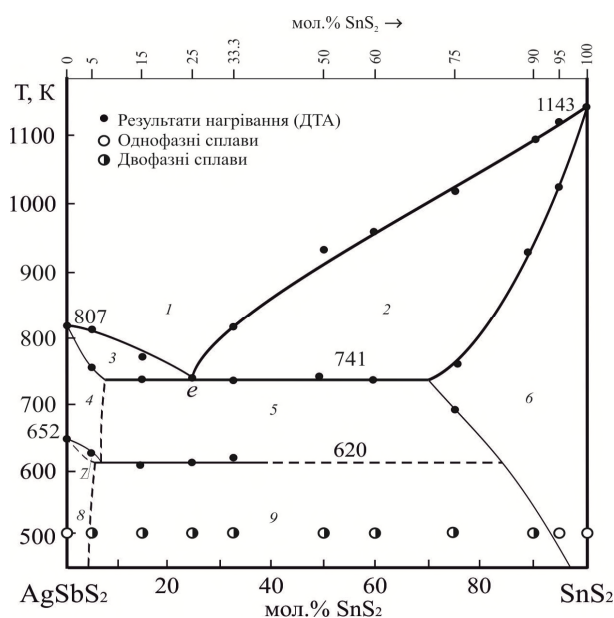


Рис. 4.14. Діаграма стану системи $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$:

1 – L; 2 – L + γ ; 3 – L + ϵ' ; 4 – ϵ' ; 5 – $\epsilon' + \gamma$; 6 – γ ; 7 – $\epsilon' + \epsilon$; 8 – ϵ ; 9 – $\epsilon + \gamma$

перетворення, що відбувається при 620 К. У цьому випадку спостерігається розпад ВТМ твердого розчину на основі AgSbS_2 : $\epsilon' - \text{AgSbS}_2 \rightarrow \epsilon - \text{AgSbS}_2 + \gamma - \text{SnS}_2$. Розчинність компонентів у твердому стані є обмеженою. Область твердого розчину на основі AgSbS_2 , який кристалізується у моноклінній сингонії (ПГ Cc), становить приблизно 3 мол. %. У свою чергу, γ -фаза на основі SnS_2 (тригональна сингонія, ПГ $R\text{-}3m_1$) виявляє дещо ширшу область гомогенності, яка сягає до 5 мол. % (рис. Д.7, Дод. Д). Варто зазначити, що при евтектичній температурі розчинність SnS_2 суттєво зростає, і може досягати значення близько 30 мол. %, що є наслідком зростання ентропійного фактора при високих температурах.

4.2.9. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

На основі експериментальних досліджень семи характерних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, а також з урахуванням наявних літературних даних щодо бінарних взаємодій у системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [9], побудовано проекцію поверхні



ліквідусу зазначеної системи на концентраційний трикутник (рис. 4.15) [5, 8].

Поверхня ліквідусу виявляє складну морфологію й складається з десяти окремих полів первинної кристалізації, кожне з яких відповідає утворенню певної фази або твердого розчину. До таких фаз належать тверді розчини на основі бінарних компонентів Ag_2S (α'), Sb_2S_3 (β), SnS_2 (η), проміжних сполук Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 (d , e' , x , h відповідно), тетрарної фази $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$ (s'), а також сполук $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і Sb_2SnS_5 .

Кожне з полів первинної кристалізації обмежується лініями моноваріантних рівноваг, які сходяться у дев'яти потрійних нонваріантних точках. Серед них виділяють сім евтектичних (E_1 - E_7) та дві перитектичні (U_1 , U_2) точки.

Для детальнішої інтерпретації та подальшого аналізу складної конфігурації фазових рівноваг було обрано п'ять ключових квазіподвійних перерізів: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$, які використовувалися для триангуляції всієї квазіпотрійної системи, що дозволило охопити повний концентраційний і температурний простір фазових перетворень.

У результаті проведеної триангуляції виділено сім характерних підсистем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{AgSbS}_2$, $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{SnS}_2$, що структурно описують фазові взаємодії в різних ділянках системи.



На рис. 4.16 схематично зображено моноваріантні реакції (лініями зі стрілками), що відображають напрямки фазових перетворень при поступовому зниженні температури з області рідкої фази. Крім того, на схемі позначено нонваріантні реакції, які відбуваються у потрійних точках (евтектичних та перитектичних), що супроводжують утворення трифазних рівноваг. Загальна картина цих моноваріантних і нонваріантних реакцій відображає складну послідовність кристалізаційних переходів у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

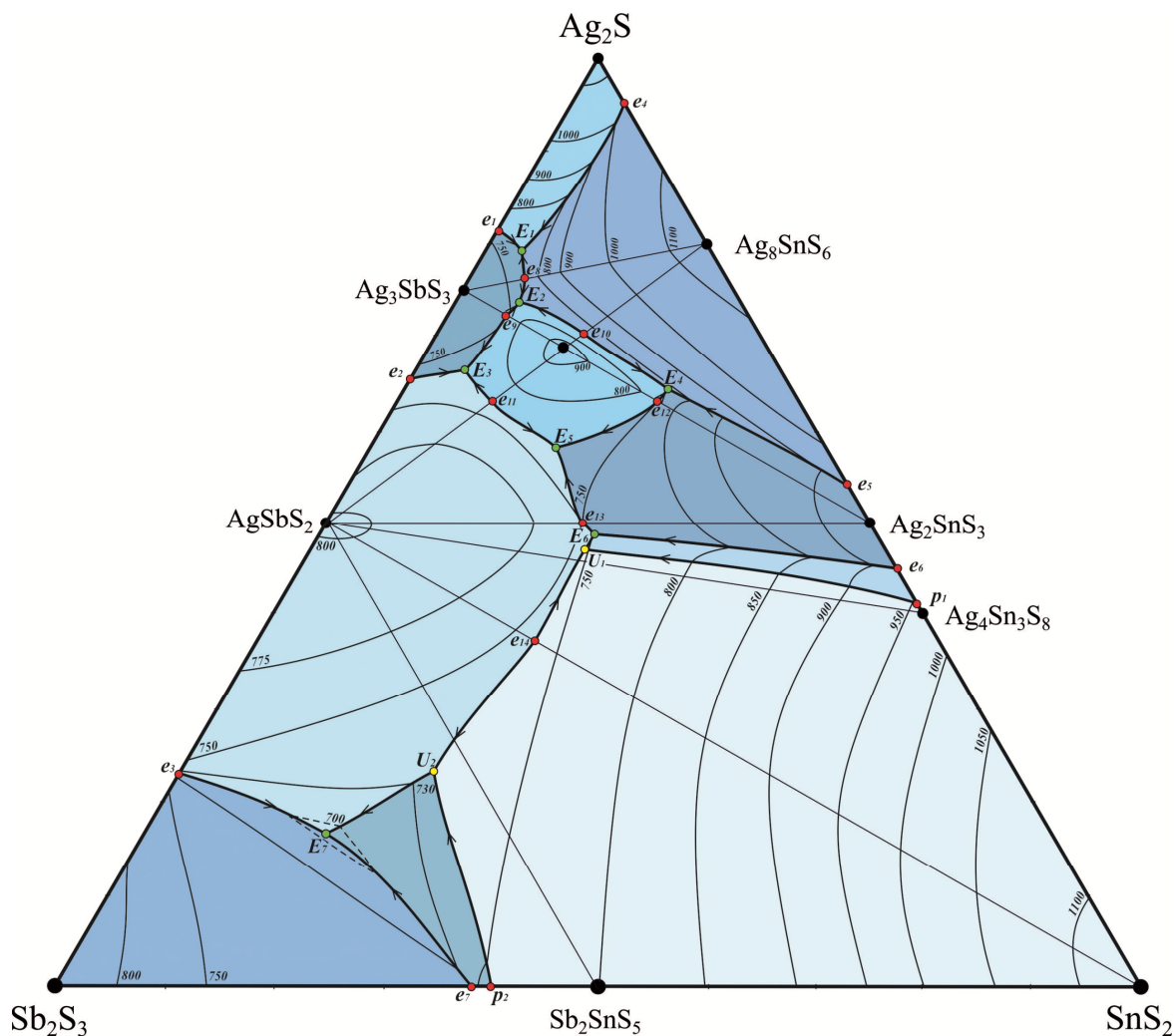


Рис. 4.15. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$





4.3. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Для дослідження особливостей фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ було проведено комплексне експериментальне вивчення, що охоплювало синтез та аналіз хімічного і фазового складу близько 122 сплавів з різною концентрацією компонентів (рис. 4.17) [10]. Для вивчення фазового стану було застосовано метод рентгеноструктурного аналізу при 513 К. За отриманими дифрактограмами встановлено, що основні бінарні компоненти системи кристалізуються у таких

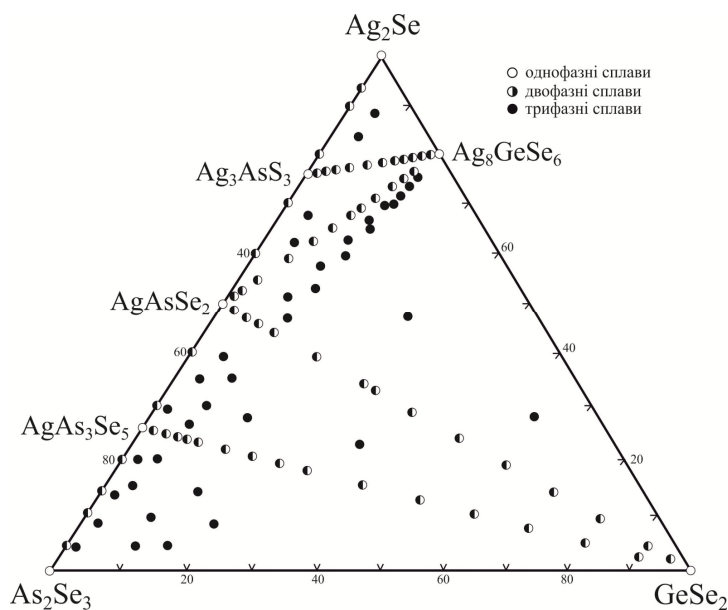


Рис. 4.17. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К

структурах: Ag_2Se в кубічній, ПГ $Im-3m$; GeSe_2 в моноклінній сингонії, ПГ $P2_1/c$; As_2Se_3 в моноклінній сингонії, ПГ $P2_1/c$, що узгоджується з [11-13]. У результаті дослідження виявлено існування чотирьох тернарних сполук у квазіпотрійній системі. Зокрема, сполука Ag_3AsSe_3

кристалізується у гексагональній сингонії, ПГ $R3c$; структура є ізотипною до мінералу пруститу (Ag_3AsS_3), що свідчить про структурну аналогію між селенідною та сульфідною системами. Тернарні фази AgAsSe_2 та AgAs_3Se_5 з ромбодричними сингоніями, ПГ $R-3m$; сполука аргіродитного типу Ag_8GeSe_6 з ромбічною сингонією, ПГ



$Pmn2_1$, що узгоджується з роботами [14-16]. Дифрактограми вищезазначених сполук подано на рис. А.8 (див. Дод. А), що підтверджує правильність індексації та наявність однорідних фаз без домішкових включень.

4.3.1. Ізотермічний переріз системи

$\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ за 513 К детально проаналізовано на основі побудованого ізотермічного перерізу, що наведений на рис. 4.18 [10, 17]. Аналіз отриманих результатів дозволив встановити, що як вихідні бінарні сполуки (Ag_2Se , As_2Se_3 , GeSe_2), так і виявлені тернарні фази (Ag_3AsSe_3 , AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , Ag_8GeSe_6) не утворюють твердих розчинів з помітною шириною гомогенності за заданої температури. При встановленні фазових рівноваг було виявлено сім однофазних областей, які відповідають стійкому існуванню індивідуальних фаз: Ag_2Se , As_2Se_3 , GeSe_2 , Ag_3AsSe_3 , AgAsSe_2 ,

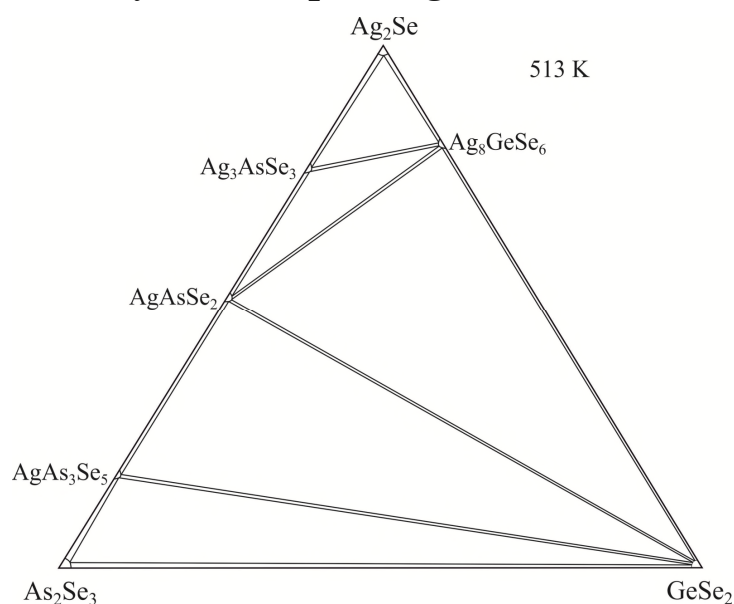


Рис. 4.18. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К

AgAs_3Se_5 , Ag_8GeSe_6 . Також встановлено чотири двофазні області рівноваг: $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$, $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ та $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, які розділяють систему на п'ять трифазних областей: $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$,



$Ag_3AsSe_3 - Ag_8GeSe_6 - AgAsSe_2$, $AgAsSe_2 - Ag_8GeSe_6 - GeSe_2$, $AgAs_3Se_5 - AgAsSe_2 - GeSe_2$ та $As_2Se_3 - AgAs_3Se_5 - GeSe_2$.

Отримані результати свідчать про утворення досить впорядкованої квазіпотрійної системи з переважанням стехіометричних фаз та відсутністю значних ділянок твердофазної взаємної розчинності.

4.3.2. Переріз $Ag_3AsSe_3 - Ag_8GeSe_6$

Ліквідус перерізу $Ag_3AsSe_3 - Ag_8GeSe_6$ (рис. 4.19) [10, 18] проходить через області первинної кристалізації фаз

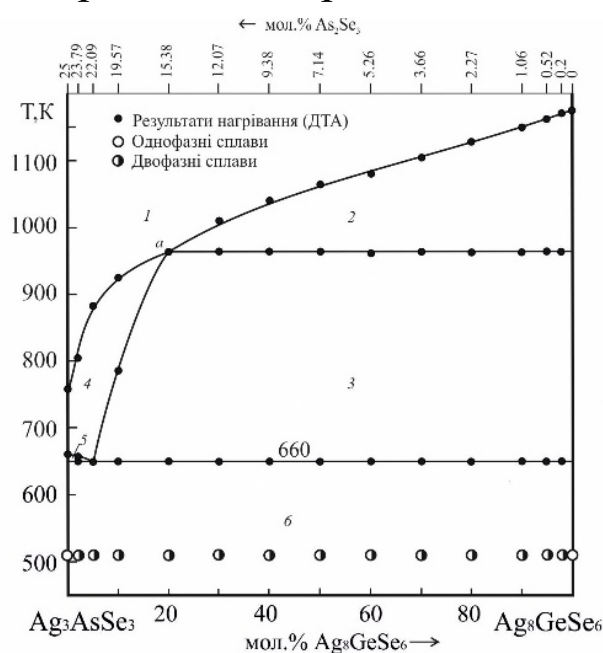


Рис. 4.19. Діаграма стану системи

$Ag_3AsSe_3 - Ag_8GeSe_6$:

- 1 – L; 2 – L + Ag_8GeSe_6 ; 3 – L + Ag_2Se + Ag_8GeSe_6 ; 4 – L + Ag_2Se ; 5 – L + Ag_2Se + Ag_3AsSe_3 ; 6 – Ag_8GeSe_6 + Ag_3AsSe_3

Ag_8GeSe_6 та Ag_2Se .

Утворення вторинних фаз здійснюється внаслідок моноваріантного

евтектичного процесу

$L_{e3} \leftrightarrow Ag_2Se + Ag_8GeSe_6$, а

також перитектичної

взаємодії за схемою

$L_{p2-U1} + Ag_2Se \leftrightarrow Ag_3AsSe_3$.

Обидва ці процеси

поступово сходяться до

площини нонваріантної

реакції: $L_{U1} + Ag_2Se \leftrightarrow$

$Ag_8GeSe_6 + Ag_3AsSe_3$, яка

відбувається за 650 K і

супроводжується повним

зникненням залишкової

рідини L та твердої фази Ag_2Se , що вказує на завершення процесів твердіння та формування стабільної двофазної



області. Таким чином, нижче 650 К система досягає рівноважного стану, який характеризується існуванням двох співіснуючих фаз: Ag_3AsSe_3 та Ag_8GeSe_6 , що підтверджено експериментально на основі РФА та МСА. Зазначимо, що за умов проведеного дослідження взаємна розчинність на основі вихідних фаз Ag_3AsSe_3 і Ag_8GeSe_6 не виявлена, що свідчить про стехіометричну стабільність зазначених сполук та відсутність суттєвих твердих розчинів у цьому перерізі системи.

4.3.3. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$

Діаграма стану системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ [10, 18] (рис. 4.20), побудована на основі результатів ДТА (рис. 4.21), РФА (рис. Е.1, див. Дод. Е) та МСА, належить до евтектичного типу. На діаграмі встановлено нонваріантну евтектичну точку e_5 , що має координати: 2 мол. % Ag_8GeSe_6 – 98 мол. % AgAsSe_2 , температура 660 К. За цих умов відбувається евтектична реакція: $\text{L}_{e5} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{BTM-AgAsSe}_2$, де BTM-AgAsSe_2 є фазою, що кристалізується при охолодженні розплаву. Крива ліквідусу представлена двома гілками, що відповідають первинній кристалізації фаз Ag_8GeSe_6 та твердого розчину на основі BTM-AgAsSe_2 . При температурі 590 К спостерігається евтектоїдне перетворення: $\text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$. Нижче вказаної температури спостерігається стійке двофазне співіснування фаз Ag_8GeSe_6 і HTM-AgAsSe_2 , що підтверджено результатами РФА та МСА досліджених зразків. Варто зазначити, що в умовах проведеного дослідження взаємна розчинність між вихідними фазами є обмеженою – значної розчинності на основі сполук AgAsSe_2 та Ag_8GeSe_6 не виявлено.

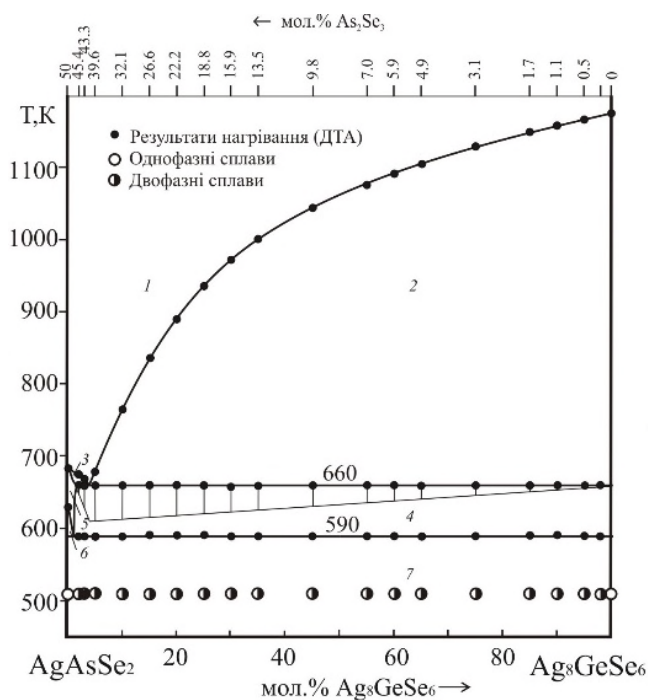


Рис. 4.20. Діаграма стану системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$:
 1 – L; 2 – L + Ag_8GeSe_6 ; 3 – L + BTM- AgAsSe_2 ; 4 – Ag_8GeSe_6 + BTM- AgAsSe_2 ;
 5 – BTM- AgAsSe_2 ;
 6 – BTM- AgAsSe_2 + HTM- AgAsSe_2 ;
 7 – Ag_8GeSe_6 + HTM- AgAsSe_2

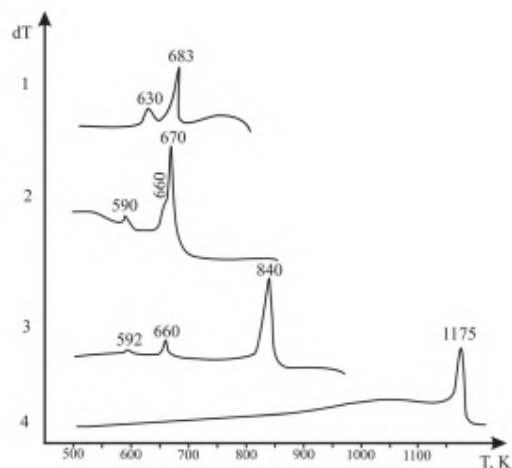


Рис. 4.21. Результати ДТА окремих зразків системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$:
 1 – AgAsSe_2 ;
 2 – 97 мол. % AgAsSe_2 ;
 3 – 85 мол. % AgAsSe_2 ;
 4 – Ag_8GeSe_6

4.3.4. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{GeSe}_2$

Діаграма стану квазібінарної системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{GeSe}_2$ (рис. 4.22) [10] належить до евтектичного типу. Поверхня ліквідусу представлена двома кривими, що відповідають первинній кристалізації: GeSe_2 та твердого розчину на основі BTM- AgAsSe_2 . При температурі 670 K відбувається нонваріантна евтектична реакція: $\text{L}_{\text{e6}} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{BTM-}\text{AgAsSe}_2$, координати якої 7,7 мол. % GeSe_2 . При 610 K, зафіксовано евтектоїдне перетворення: $\text{BTM-}\text{AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{HTM-}\text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$, що вказує на нестабільність

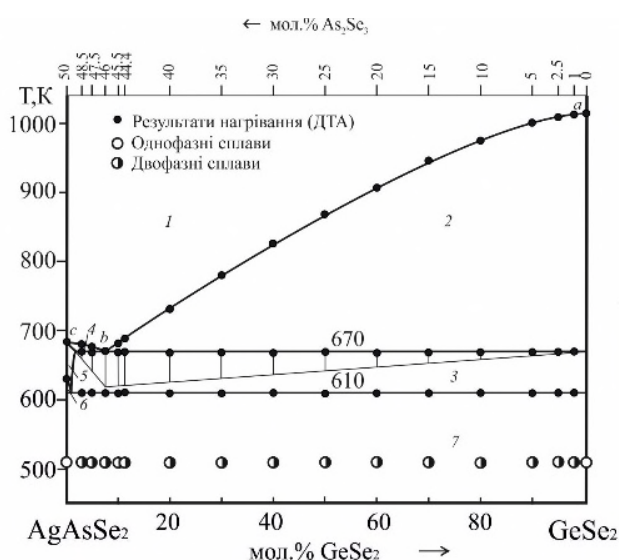


Рис. 4.22. Діаграма стану системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{GeSe}_2$:

- 1 – L; 2 – L + GeSe_2 ; 3 – GeSe_2 + BTM- AgAsSe_2 ; 4 – L + BTM- AgAsSe_2 ;
 5 – BTM- AgAsSe_2 ; 6 – BTM- AgAsSe_2 + HTM- AgAsSe_2 ;
 7 – GeSe_2 + HTM- AgAsSe_2

високотемпературної фази AgAsSe_2 в області низьких температур. Після цього перетворення в зразках фіксується двофазний стан, представлений співіснуванням GeSe_2 та HTM- AgAsSe_2 . На основі аналізу дифрактограм та мікроструктурних даних встановлено, що взаємна розчинність між вихідними фазами практично відсутня.

4.3.5. Переріз $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{GeSe}_2$

Політермічний переріз квазібінарної системи $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{GeSe}_2$ представлений на рис. 4.23 [10].

Поверхня ліквідусу у межах перерізу складається з двох основних кривих, які відповідають первинній кристалізації: BTM- AgAsSe_2 та стехіометричного GeSe_2 . У цій системі спостерігається нонваріантний перитектичний процес, що відбувається при 634 К за схемою: $\text{L}_{\text{U2}} + \text{BTM-}\text{AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$. Цей процес супроводжується одночасним зникненням рідкої фази L та BTM- AgAsSe_2 . Таким чином, нижче 634 К зразки в системі переходять у двофазний стан, представлений AgAs_3Se_5 і GeSe_2 , що було підтверджено за результатами РФА та МСА. Значна взаємна



розчинність між вказаними фазами у дослідженому температурному інтервалі не виявлена.

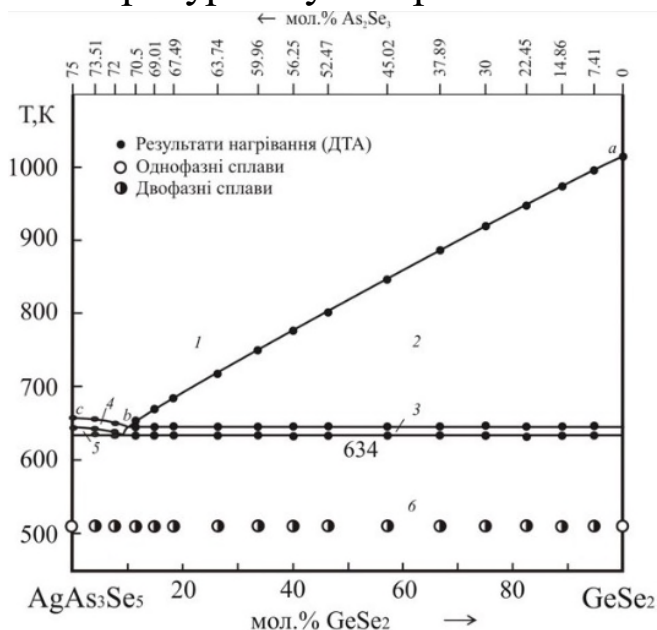


Рис. 4.23. Діаграма стану системи $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{GeSe}_2$: 1 – L; 2 – L + GeSe_2 ; 3 – L + BTM-AgAsSe_2 + GeSe_2 ; 4 – L + BTM-AgAsSe_2 ; 5 – L + BTM-AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 ; 6 – GeSe_2 + AgAs_3Se_5

4.3.6. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$

Політермічний переріз системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ наведено на рис. 4.24 [10, 19]. Ліквідус представлений кривими первинної кристалізації Ag_8GeSe_6 , GeSe_2 , BTM-AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 та As_2Se_3 .

Переріз перетинає дві підсистеми квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$: $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ (II) та $\text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ (III). У підсистемі II переріз перетинає площину при температурі 630 K, на якій проходить нонваріантний евтектичний процес $L_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, який завершується зникненням рідини, тому нижче 630 K в області 2-75 мол. % As_2Se_3 сплави трифазні. Горизонталь при температурі 590 K відповідає процесу в підсолідусній області $\text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$, тому нижче 590 K сплави містять HTM-AgAsSe_2 і є трифазними ($\text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$). Зразок складу 80 мол. % As_2Se_3 при температурі 513 K



є двофазним ($\text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$), тому що потрапляє на квазібінарний переріз $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$. У підсистемі III переріз перетинає площину при 634 К, на якій проходить нонваріантний процес $\text{L}_{\text{U2}} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$. В зразках із більшим вмістом Ag_8GeSe_6 нонваріантний процес завершується зникненням рідини, тому сплави даної підсистеми нижче 634 К трифазні.

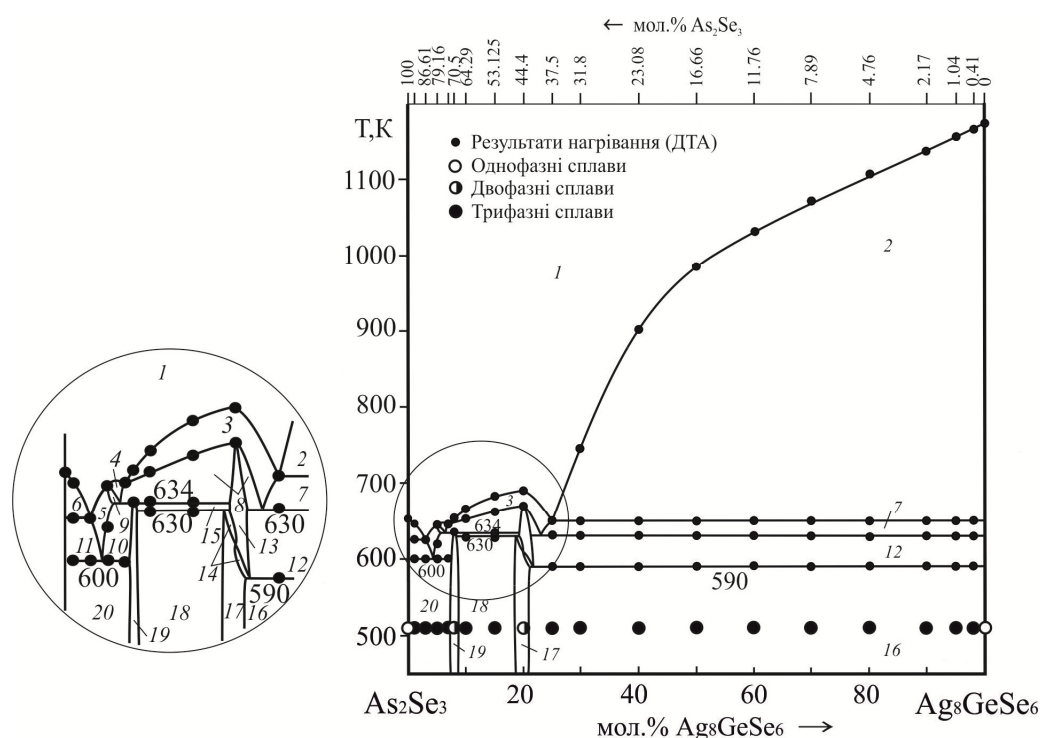


Рис. 4.24. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$:

1 – L; 2 – L + Ag_8GeSe_6 ; 3 – L + GeSe_2 ; 4 – L + BTM-AgAsSe_2 ;
 5 – L + AgAs_3Se_5 ; 6 – L + As_2Se_3 ; 7 – L + $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$; 8 – L + $\text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$;
 9 – L + $\text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$; 10 – L + $\text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$; 11 – L + $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$; 12 – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$;
 13 – $\text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$; 14 – $\text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{HTM-AgAsSe}_2$;
 15 – $\text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$; 16 – $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$;
 17 – $\text{GeSe}_2 + \text{HTM-AgAsSe}_2$; 18 – $\text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$;
 19 – $\text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$; 20 – $\text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$



Горизонталь при температурі 630 К відповідає процесу в підсолідусній області $\text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$, тому нижче 630 К сплави містять HTM-AgAsSe_2 та є трифазними ($\text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$). В точці k цей процес завершується зникненням i L, і кристалів BTM-AgAsSe_2 , тому нижче сплави двофазні $\text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$. Зразки перерізу з більшим вмістом As_2Se_3 завершують нонваріантний процес при 634 К зникненням BTM-AgAsSe_2 . Тому нижче температури 634 К сплави трифазні $L + \text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$. Це поле, разом з областю вторинної кристалізації $L + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ спускається до площини при 600 К, де проходить нонваріантний процес $L_{E3} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, який завершується зникненням рідини, тому нижче 600 К сплави трифазні ($\text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$). Фазовий склад зразків було встановлено за результатами РФА та МСА.

4.3.7. Проекція поверхні ліквідусу системи

$\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (рис. 4.25) побудовано на основі узагальнення літературних джерел та експериментальних даних, отриманих в результаті вивчення ряду перерізів: $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$, $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, а також ізотермічного перерізу системи за температури 513 К [10].

Ліквідусна поверхня системи включає області первинної кристалізації семи фаз: Ag_2Se ($p_2U_1e_3$), Ag_3AsSe_3 ($e_2E_1U_1p_2$), BTM-AgAsSe_2 ($p_1U_2e_6E_2e_5E_1e_2$), AgAs_3Se_5



($e_1E_3U_2p_1$), As_2Se_3 ($e_7E_3e_1$), Ag_8GeSe_6 ($e_3U_1E_1e_5E_2e_4$) та GeSe_2 ($e_7E_3U_2e_6E_2e_4$). Найбільші за площею поля первинної кристалізації належать фазам Ag_8GeSe_6 та GeSe_2 , що свідчить про їх переважну стабільність у широкому концентраційному діапазоні. Області первинної кристалізації розділено тринадцятьма моноваріантними кривими, що відповідають бінарним евтектичним та перитектичним реакціям. Взаємозв'язки між фазами додатково ускладнюються наявністю чотирнадцяти нонваріантних точок, у яких реалізуються трьохфазні рівноваги.

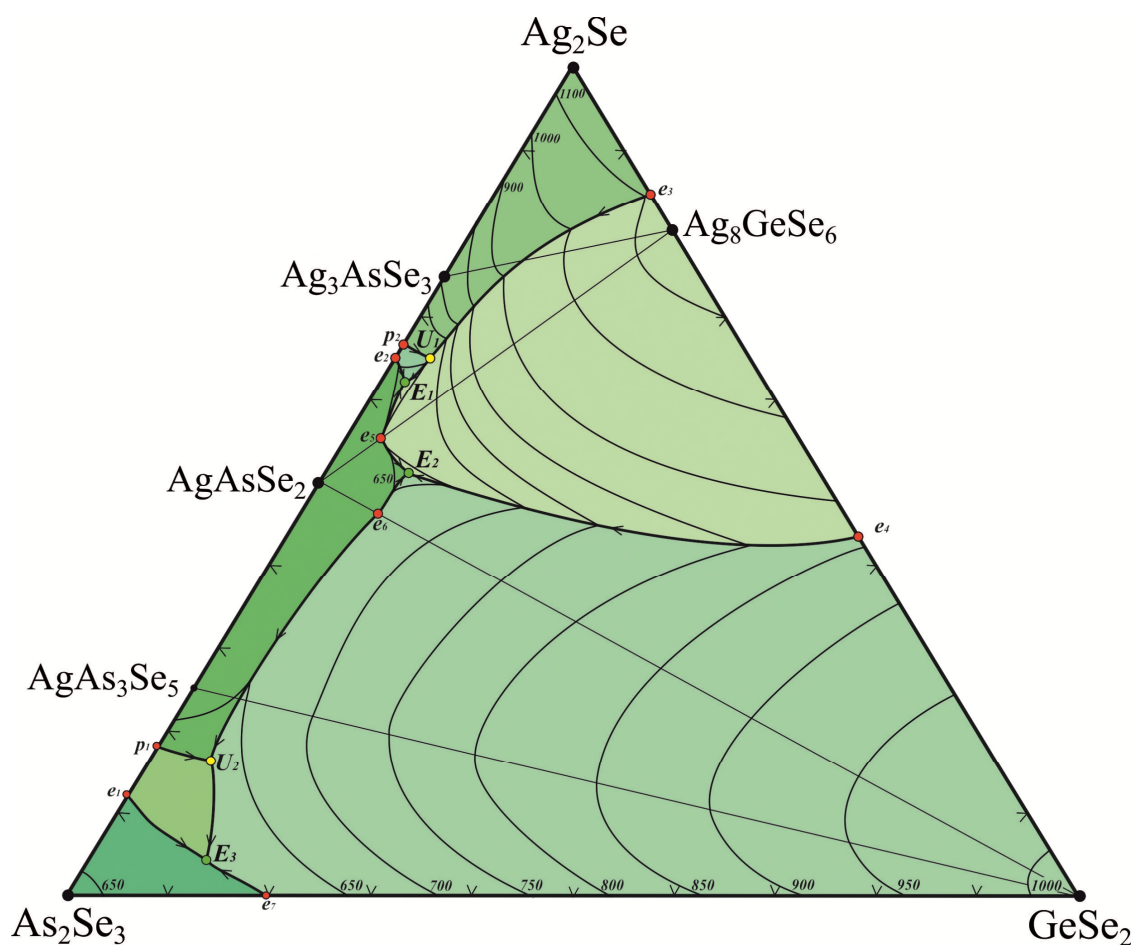


Рис. 4.25. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$



У системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ ідентифіковано п'ять нонваріантних процесів, які наведено у табл. 2.4. Зокрема, перитектичний при 650 К: $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$; евтектичний при 640 К: $\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$; евтектичний при 630 К: $\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$; перитектичний при 634 К: $\text{L}_{\text{U2}} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$ та евтектичний при 600 К: $\text{L}_{\text{E3}} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$. Ці нонваріантні точки визначають ключові вузли фазових перетворень у квазіпотрійній системі та розділяють її на відповідні області трифазних рівноваг.

Таблиця 4.1
Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі
 $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Нонваріантні точки	Нонваріантні процеси	T, К
e ₁	$\text{L} \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$	635
e ₂	$\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	655
e ₃	$\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_2\text{Se}$	1103
e ₄	$\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$	843
e ₅	$\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	660
e ₆	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	670
e ₇	$\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	618
p ₁	$\text{L} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5$	644
p ₂	$\text{L} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$	660
U ₁	$\text{L}_{\text{U1}} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$	650
U ₂	$\text{L}_{\text{U2}} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$	634
E ₁	$\text{L}_{\text{E1}} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	640
E ₂	$\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	630
E ₃	$\text{L}_{\text{E3}} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$	600



4.4. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ було синтезовано близько 80 сплавів, їх хімічний та фазовий склад наведено на рис. 4.26 [20]. З метою встановлення фазової поведінки та характеру взаємодії компонентів досліджувані зразки було охарактеризовано методами РФА, ДТА та МСА (рис. 4.27). За температури 513 К дифрактограми бінарних компонентів

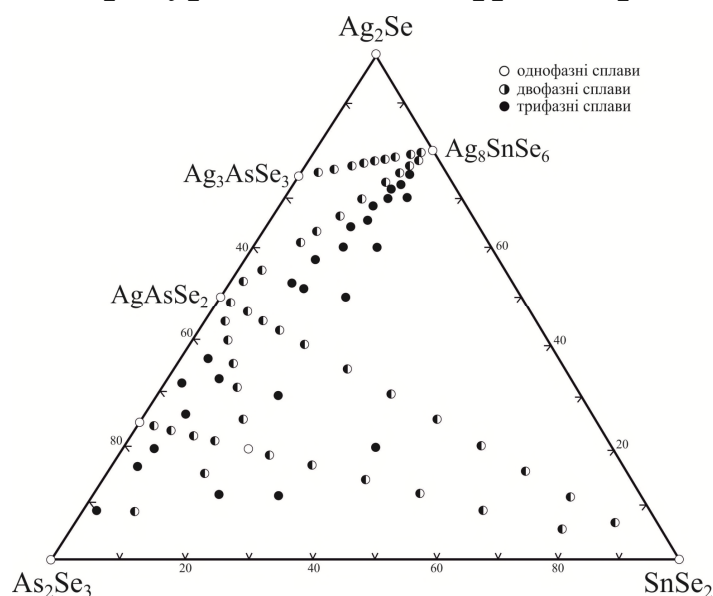


Рис. 4.26. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К

системи індексуються у таких структурах: $\text{HTM-Ag}_2\text{Se}$ в ромбічній сингонії, ПГ $P2_12_12_1$; SnSe_2 в тригональній сингонії, ПГ $P-3m$; As_2Se_3 в моноклінній сингонії, ПГ $P2_1/c$.

Отримані результати добре узгоджуються з даними [13, 21-23].

У квазіпотрійній системі виявлено також формування чотирьох відомих тернарних сполук: Ag_3AsSe_3 (див. п. 4.3), AgAsSe_2 (див. п. 4.3), AgAs_3Se_5 (див. п. 4.3), Ag_8SnSe_6 кристалізується в ромбічній сингонії, ПГ $Pmn2_1$, аналогічна відомій Ag_8GeSe_6 , що узгоджується з [24]. Крім того, вперше виявлено нову тетрарну сполуку складу $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, яка за даними РСА кристалізується у тригональній сингонії, ПГ $R-3m$ [25]. Результати дифракційного аналізу тернарних та тетрарної сполук представлено на рис. А.8-А.9 (Дод. А), де



наведено характерні рефлекси, що підтверджують існування зазначених фаз.

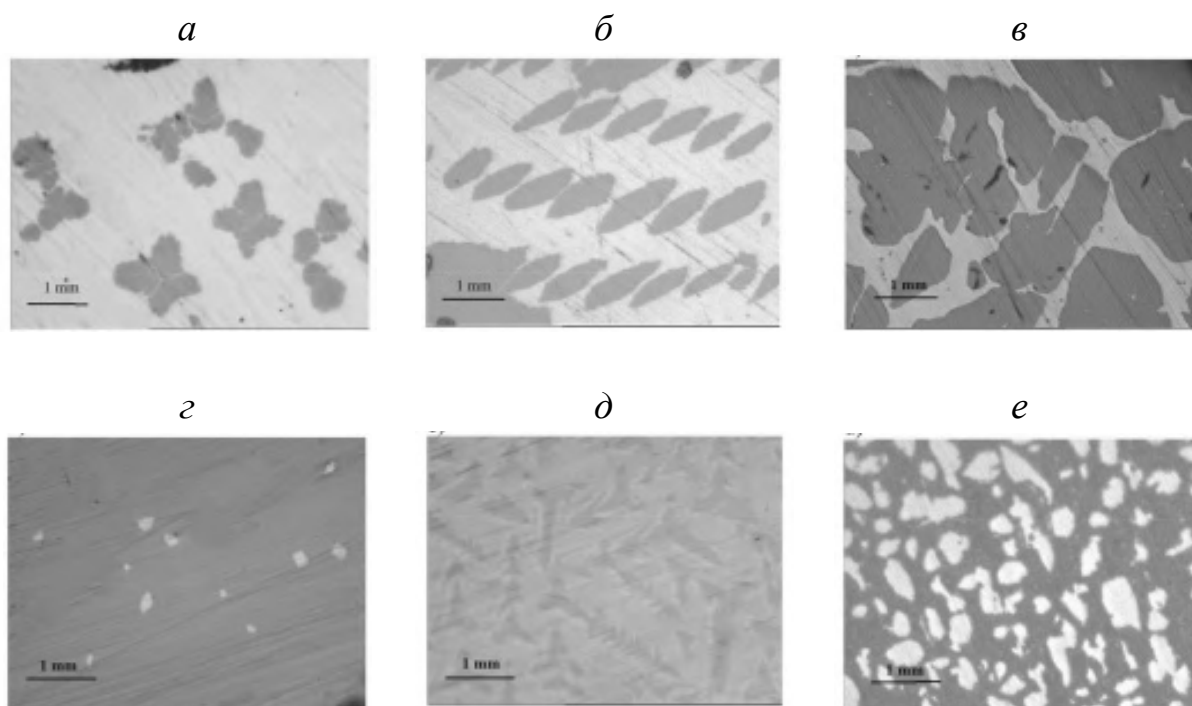


Рис. 4.27. Мікроструктурний аналіз окремих сплавів системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$:

- а) 80 мол. % SnSe_2 – 20 мол. % AgAs_3Se_5 ; б) 70 мол. % SnSe_2 – 30 мол. % AgAs_3Se_5 ; в) 60 мол. % SnSe_2 – 40 мол. % AgAs_3Se_5 ; г) 40 мол. % SnSe_2 – 60 мол. % AgAs_3Se_5 ; д) 15 мол. % SnSe_2 – 85 мол. % AgAs_3Se_5 ; е) 20 мол. % SnSe_2 – 80 мол. % AgAs_3Se_5

4.4.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К

Фазові рівноваги у системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (рис. 2.79) [20, 26] досліджено при 513 К і представлено ізотермічним перерізом. На основі експериментальних даних, отриманих методами РФА, ДТА та МСА, встановлено, що у системі відсутні області значної твердорозчинної взаємодії між компонентами на основі бінарних і тернарних сполук.

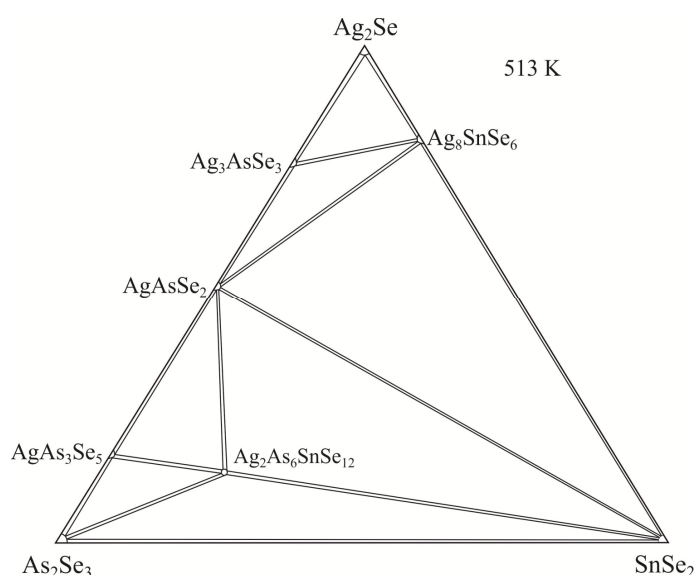


Рис. 4.28. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при 513 К

Встановлено існування восьми однофазних полів: Ag_2Se , As_2Se_3 , SnSe_2 , Ag_3AsSe_3 , AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , Ag_8SnSe_6 , $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. При 513 К тетрарна сполука перебуває у рівновазі із тернарними HTM-AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5

та бінарними сполуками As_2Se_3 , SnSe_2 . У системі зафіксовано наступні ключові двофазні рівноваги: $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$, $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ та $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_2\text{Se}$.

Сім двофазних рівноваг поділяють квазіпотрійну систему на сім областей трифазних рівноваг: $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{HTM-AgAsSe}_2$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2 - \text{HTM-AgAsSe}_2$, $\text{HTM-AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2 - \text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, $\text{HTM-AgAsSe}_2 - \text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} - \text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$.

4.4.2. Кристалічна структура сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$

При дослідженні системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ [25]. Дослідження кристалічної структури цієї сполуки проводилось методом порошку. Дифрактограма зразка складу $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ була проіндексована у тригональній сингонії з періодами комірки, наведеними в табл. 4.2.



Аналіз індексів hkl рефлексів дозволив вибрати просторову групу симетрії $R\text{-}3m$. Використовуючи ПГ симетрії $R\text{-}3m$, за допомогою прямих методів та різницевого синтезу Фур'є, отримано достовірну модель структури. При обрахунку структури враховано значну текстуру. Два положення катіонів і три положення аніонів були визначені при обрахунку. Всі положення аніонів є повністю заповнені. Перше положення катіонів (М) заповнене атомами статистичної суміші Ag, Sn і As ($0,333\text{Ag} + 0,167\text{Sn} + 0,500\text{As}$), друге положення – атомами As ($0,5\text{As}$). Склад статистичної суміші (М) і заповнення положення атомів As вибрані і зафіксовані відповідно до складу зразка.

Таблиця 4.2

Деталі експерименту та результати дослідження
кристалічної структури сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$

Емпірична формула	$\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$
Число формульних одиниць, Z	1
Просторова група	$R\text{-}3m$ (№ 166)
a , нм	0,38118(2)
c , нм	3,9724(3)
Об'єм комірки (нм^3)	0,4999(9)
Кількість атомів в комірни	21
Обрахована густина (г/см^3)	5,751
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість положень атомів	5
Функція профілю	Псевдо-Войт
R_I	0,0893
R_p	0,1665
Вісь текстури і параметр	[0 0 1] 0,432(9)

Деталі експерименту та результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ наведено в



табл. 4.2, тоді як координати атомів та ізотропні теплові параметри – в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Координати атомів та ізотропні теплові параметри
для сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2 \text{ (нм}^2\text{)}$
M	6c	0	0	0,8826(1)	0,333Ag + 0,167 Sn + 0,500As	0,7(1)
As	6c	0	1	0,6400(2)	0,5	2,4(4)
Se1	3a	0	0	0	1	1,2(3)
Se2	3b	0	0	1/2	1	0,7(2)
Se3	6c	0	0	0,2508(1)	1	1,8(3)

Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними діаграма для сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ показана на рис. 4.29.

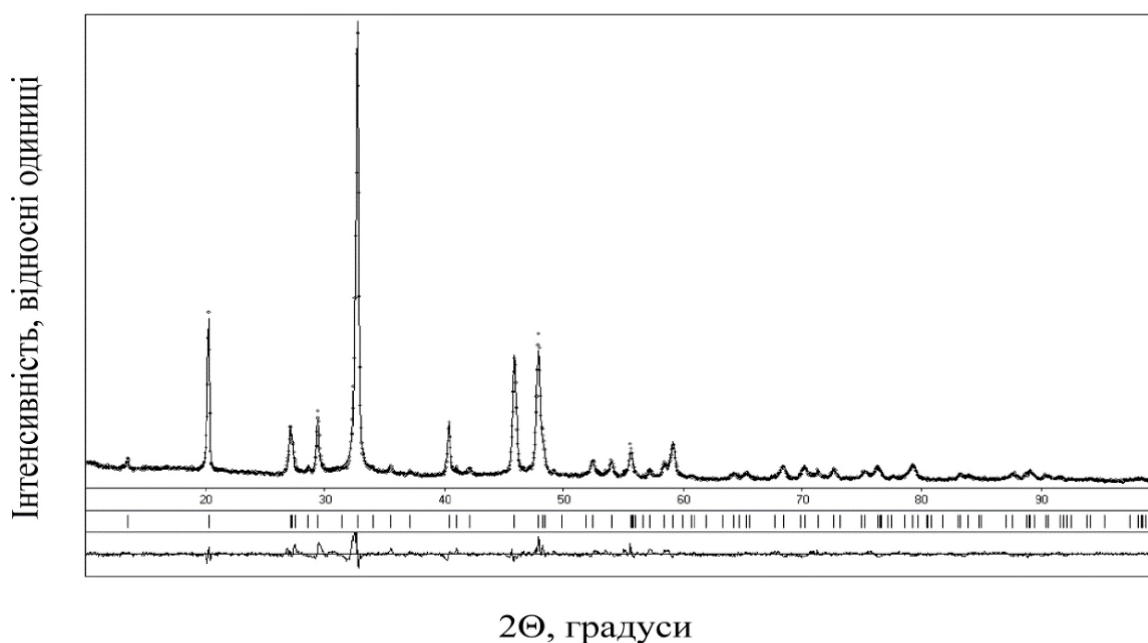


Рис. 4.29. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними діаграма для сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ наведені у табл. 4.4.



Таблиця 4.4

Міжатомні відстані та КЧ атомів у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$

Атоми		d , нм	КЧ
M*	- 3Se3	0,2600(4)	6
	- 3Se2	0,2944(3)	
As	- 3Se1	0,2443(4)	3
Se1	- 6As	0,2443(4)	6
Se2	- 6M	0,2944(3)	6
Se3	- 3M	0,2600(4)	3
*M = 0,333Ag+0,167Sn+0,500As			

Міжатомні відстані добре узгоджуються з сумами іонних радіусів [27]. Кожен з атомів статистичної суміші M ($0,333\text{Ag} + 0,167\text{Sn} + 0,500\text{As}$) оточений шістьма атомами Se, які утворюють октаедр. Атоми As мають три сусіди. Цей координаційний многогранник можна охарактеризувати як трикутник, центрований ззовні. Кожен з атомів Se1 і Se2 оточений шістьма катіонами, які формують октаедр.

Проекція комірки структури сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ на площину $[1-10]-[001]$, координаційні многогранники атомів M (а), As (б), Se1 (в), Se2 (г) і Se3 (д) та шари атомів Se гексагональної топології показані на рис. 4.30.

Структура сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ близько споріднена до структур сполук AgAsSe_2 і AgAs_3Se_5 . У структурі сполуки AgAsSe_2 шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка). Атоми Ag заповнюють половину октаедричних пустот, атоми As – решту октаедричних пустот. У структурі сполуки AgAs_3Se_5 шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка) (рис. 4.30). Атоми статистичної суміші M ($0,5\text{Ag} + 0,5\text{As}$)



заповнюють $2/5$ октаедричних пустот. Атоми As також заповнюють $2/5$ октаедричних пустот, $1/5$ октаедричних пустот є незаповненою.

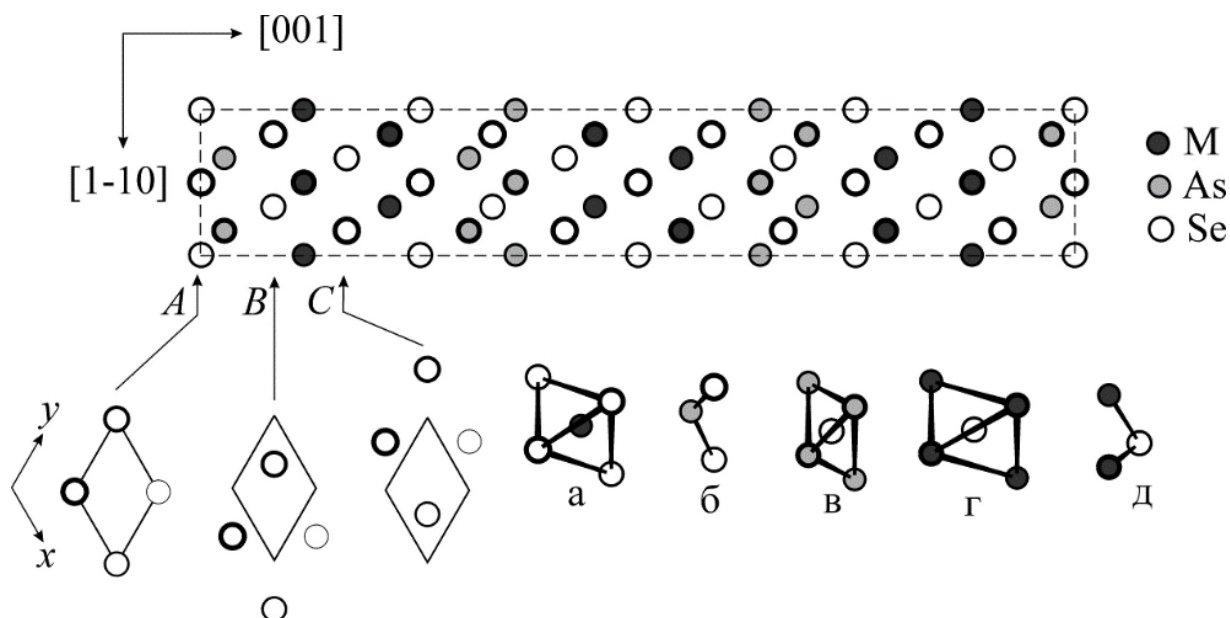


Рис. 4.30. Проекція комірки структури сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ на площину $[1-10]$ - $[001]$, координаційні многогранники атомів М (а), As (б), Se1 (в), Se2 (г) і Se3 (д) та шари атомів Se гексагональної топології

У структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка) (рис. 4.30). Атоми статистичної суміші М ($0,333\text{Ag} + 0,167\text{Sn} + 0,500\text{As}$) заповнюють $1/2$ октаедричних пустот. Атоми As розташовані в решті октаедричних пустот і статистично заповнюють половину з них. Тобто, у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ $1/4$ октаедричних пустот є незаповненою.

Враховуючи вище сказане, можна стверджувати, що координаційними многогранниками для атомів трьох сполук є октаедри або похідні від них.



На рис. 4.31 показано формування координаційних многогранників для атомів статистичної суміші М (*a*) та атомів As (*б*) у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. Атоми статистичної суміші розташовані практично в центрах октаєдрів, тому координаційними многогранниками для них є октаєдри, сформовані атомами Se (рис. 4.31, *a*). В той же час атоми As також розташовані в октаєдрах з атомів Se, але зсунуті з їх центрів до трикутної грані. Тому координаційними многогранниками для них є трикутники з атомів Se (рис. 4.31, *б*). Але атоми As розташовані не в площині трикутників, а на незначній віддалі від неї.

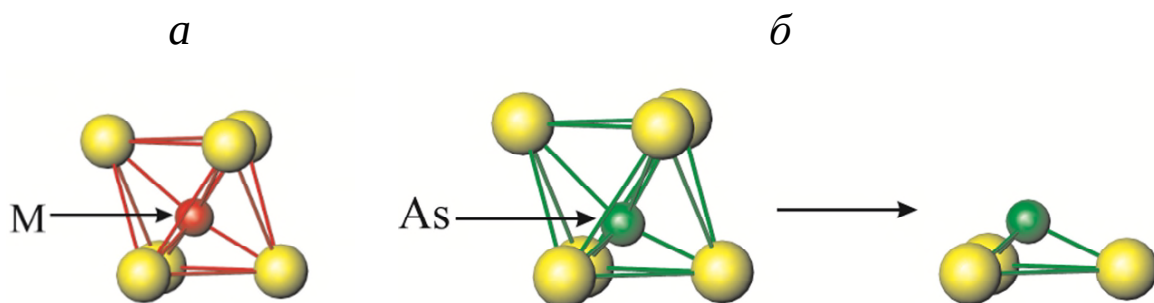


Рис. 4.31. Формування координаційних многогранників для атомів статистичної суміші М (*a*) та атомів As (*б*) у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$

Укладка центрованих катіонами октаєдрів у структурі сполук AgAsSe_2 , $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ та AgAs_3Se_5 наведена на рис. 4.32. Порівнюючи параметри елементарних комірок, можна зауважити, що утворюється серія сполук з набором параметрів елементарної комірки: $a(b)$; nc , де $a(b) \approx 0,4$ нм, $c \approx 1,0$ нм, $n = 1; 2; 3 \dots$. Як видно, сполуки AgAsSe_2 , $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, AgAs_3Se_5 утворюються при $n = 2, 4, 5$, при цьому структуру сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ можна розглядати як проміжну між структурами AgAsSe_2 і AgAs_3Se_5 .

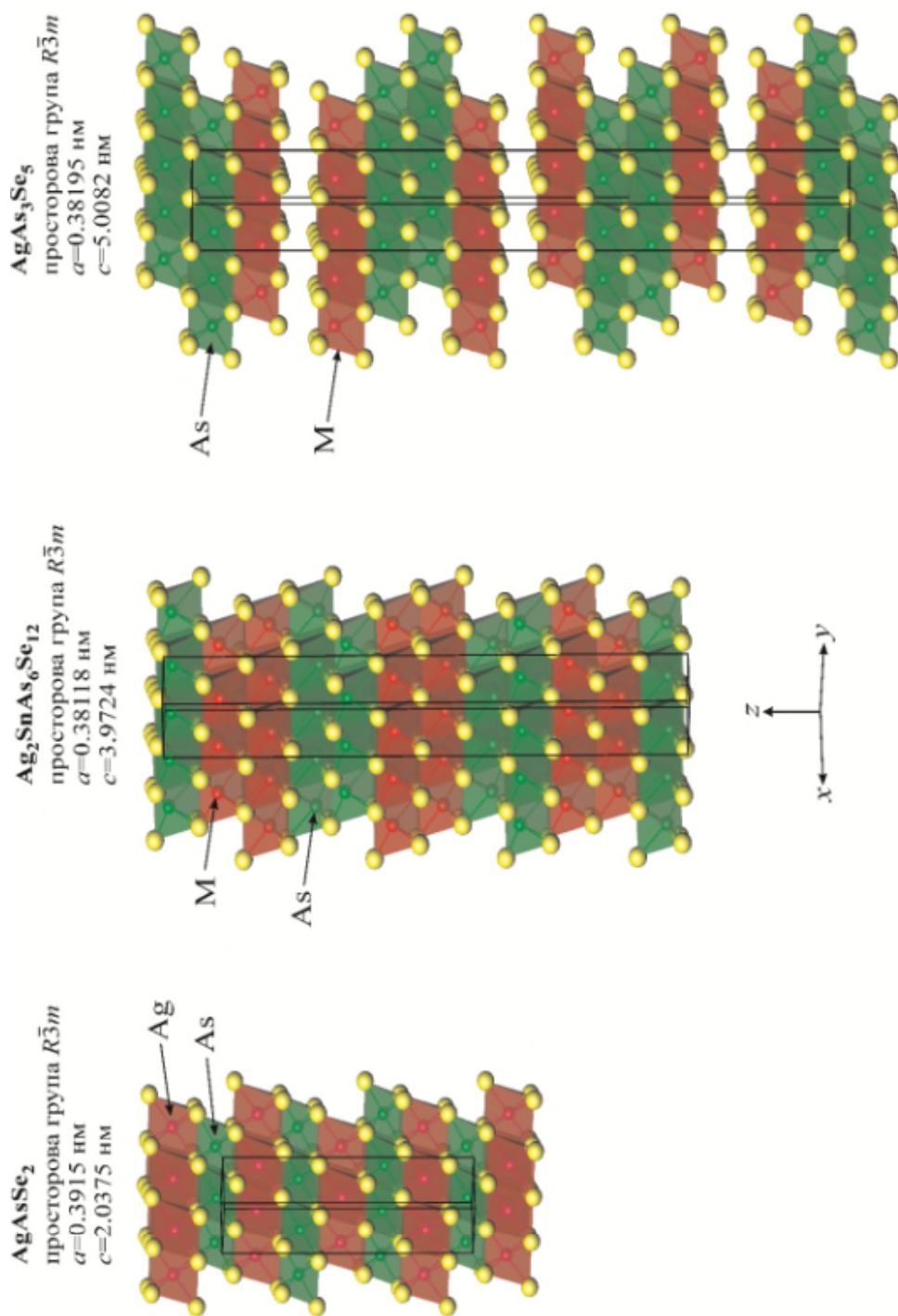


Рис. 4.32. Укладка центрованих катіонами октадрів у структурі AgAsSe_2 , $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ та AgAs_3Se_5



4.4.3. Переріз $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Політермічний переріз квазіподвійної системи $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ представлено на рис. 4.33 [20]. Ліквідус формується двома кривими первинної кристалізації Ag_8SnSe_6 та Ag_2Se . Горизонталь при 845 К відповідає моноваріантному евтектичному процесу $\text{L}_{\text{e}2} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$. У цій області відбувається вторинна кристалізація, де з розплаву одночасно виділяються фази Ag_8SnSe_6 та Ag_2Se . Зі зниженням температури до 645 К спостерігається завершення вторинної кристалізації внаслідок моноваріантного перитектичного процесу: $\text{L}_{\text{p}1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$. У результаті взаємодії двох моноваріантних процесів – евтектичного (при 845 К) та перитектичного (при 645 К) – формується площа нонваріантного процесу: $\text{L}_{\text{U}1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$.

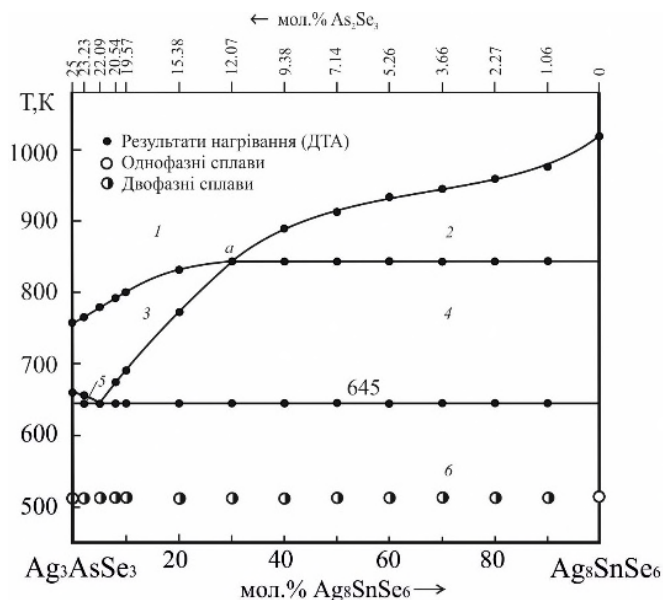


Рис. 4.33. Діаграма стану системи

$\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$:

1 – L; 2 – L + Ag_8SnSe_6 ; 3 – L + Ag_2Se ;

4 – L + Ag_2Se + Ag_8SnSe_6 ;

5 – L + Ag_2Se + Ag_3AsSe_3 ;

6 – Ag_8SnSe_6 + Ag_3AsSe_3

Цей нонваріантний процес визначає точку завершення присутності як рідкої L, так і проміжної Ag_2Se фаз, що повністю зникає нижче 645 К. При температурах нижче зазначеної усі сплави перерізу є двофазними, і складаються з рівноважного співіснування кристалів Ag_3AsSe_3 та Ag_8SnSe_6 , що підтверджено РФА та МСА.



4.4.4. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Фазова діаграма квазіподвійної системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ (рис. 4.34) належить до евтектичного типу взаємодії [20]. Ліквідус системи складається з двох кривих первинної кристалізації сполук ВТМ- AgAsSe_2 і Ag_8SnSe_6 . Взаємодія компонентів у рідкому стані завершується нонваріантним евтектичним процесом при 650 К: $L_{e7} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{ВТМ-}\text{AgAsSe}_2$. Нижче 650 К усі сплави в системі є двофазними, і містять ВТМ- AgAsSe_2 та Ag_8SnSe_6 як рівноважні фази. При подальшому зниженні температури відбувається поліморфне перетворення: $\text{ВТМ-}\text{AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{НТМ-}\text{AgAsSe}_2$ при 630 К, раніше встановлене в роботі [15] і

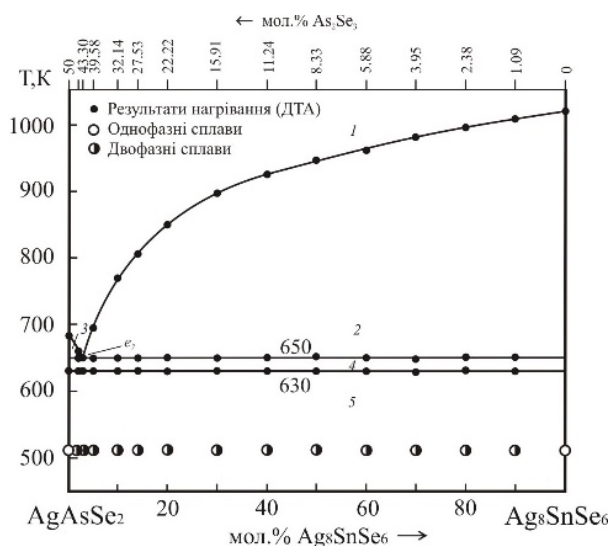


Рис. 4.34. Діаграма стану системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$:

1 – L; 2 – L + Ag_8SnSe_6 ; 3 – L + ВТМ- AgAsSe_2 ; 4 – Ag_8SnSe_6 + ВТМ- AgAsSe_2 ; 5 – Ag_8SnSe_6 + НТМ- AgAsSe_2

підтверджене за результатами термічного аналізу. Нижче горизонталі при 630 К усі зразки системи представлені двофазною сумішшю: НТМ- AgAsSe_2 та Ag_8SnSe_6 . На основі вихідних компонентів твердої розчинності не виявлено, що вказує на обмежену взаємну дифузію у твердому стані та відсутність істотного зміщення меж фазових областей.



4.4.5. Переріз $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$

Політермічний переріз діаграми стану квазібінарної системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$ (рис. 4.35) [20] відображає евтектичну взаємодію без утворення проміжних фаз. Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації BTM-AgAsSe_2 та SnSe_2 . Взаємодія компонентів у розплаві завершується нонваріантним евтектичним процесом при температурі 665 К: $\text{L}_{\text{e6}} \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$. Координати евтектичної точки e_6 становлять: 16 мол. % SnSe_2 , температура 665 К. Після евтектичної кристалізації утворюються двофазні структури, що підтверджено за результатами МСА та РФА. При подальшому охолодженні в системі фіксується поліморфне

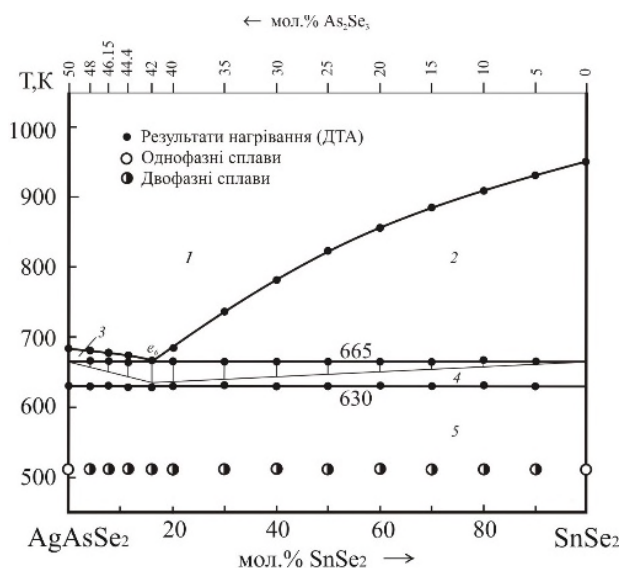


Рис. 4.35. Діаграма стану системи $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$:

1 – L; 2 – L + SnSe_2 ; 3 – L + BTM-AgAsSe_2 ; 4 – SnSe_2 + BTM-AgAsSe_2 ; 5 – SnSe_2 + HTM-AgAsSe_2

перетворення $\text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2$ при 630 К. Таким чином, нижче температури 630 К фазовий склад зразків представлений стабільними фазами: HTM-AgAsSe_2 та SnSe_2 . Розчинності на основі вихідних компонентів у твердому стані не виявлено, що підтверджує обмежену взаємодію між фазами після завершення евтектичної кристалізації.



4.4.6. Переріз $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{SnSe}_2$

Фазова діаграма системи $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{SnSe}_2$ (рис. 4.36) побудована на основі результатів РФА (рис. Є.1, див. Дод. Є), ДТА та МСА, цей переріз є квазібінарним у діапазоні 20 - 100 мол. % SnSe_2 [20]. Ліквідус складаються з трьох областей первинної кристалізації: бінарного компоненту SnSe_2 , тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ та фази змінного складу BTM-AgAsSe_2 . Кристалізація тетрарної фази $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ відбувається в результаті перитектичної реакції типу $\text{L} + \text{SnSe}_2 \rightarrow \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ при 675 К. У системі також спостерігається процес: $\text{L}_{\text{U3}} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ при 635 К. У цій реакції

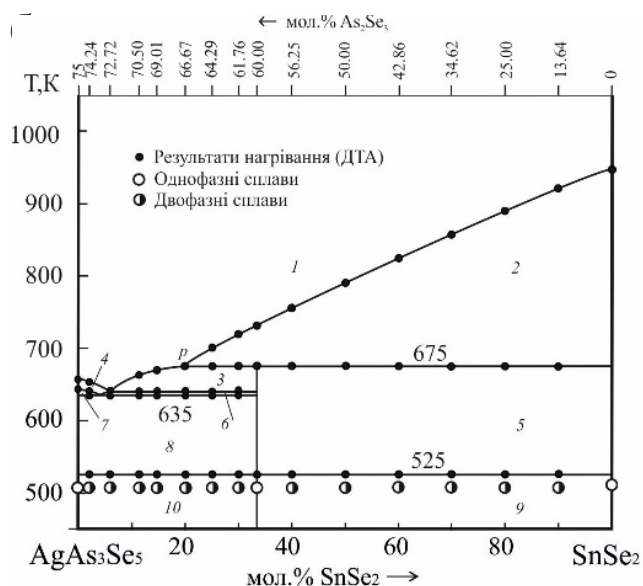
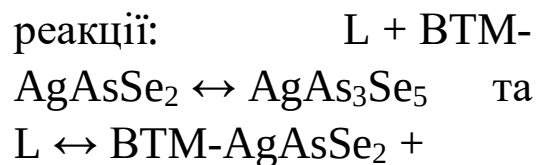


Рис. 4.36. Діаграма стану системи $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{SnSe}_2$:

- 1 – L; 2 – L + SnSe_2 ; 3 – L + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 4 – L + BTM-AgAsSe_2 ; 5 – $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + SnSe_2 ; 6 – L + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + BTM-AgAsSe_2 ; 7 – L + BTM-AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 ; 8 – $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + AgAs_3Se_5 ; 9 – $\text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + SnSe_2 ; 10 – $\text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + AgAs_3Se_5

фази – L, BTM-AgAsSe_2 та AgAs_3Se_5 . Моноваріантні реакції:



$\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, є передумовою формування тетрарної сполуки, і їх об'єми фазового простору сходяться до згаданої площини нонваріантного процесу при 635 К. За

результатами ДТА встановлено, що $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ при 525 К зазнає поліморфного перетворення: $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} \leftrightarrow \text{HTM-}$



$\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. НТ- модифікація $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ кристалізується в ромбодричній сингонії, ПГ $R-3m$ з параметрами елементарної комірки: $a = 0,3811(2)$ нм, $c = 3,971(3)$ нм, що узгоджується з даними, наведеними в роботі [26]. Нижче температури поліморфного переходу (525 К) зразки системи є двофазними, про що свідчать результати РФА (рис. Є.1, див. Дод. Є), а також МСА.

4.4.7. Переріз $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Політермічний переріз діаграми стану системи $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ представлено на рис. 4.37 [20].

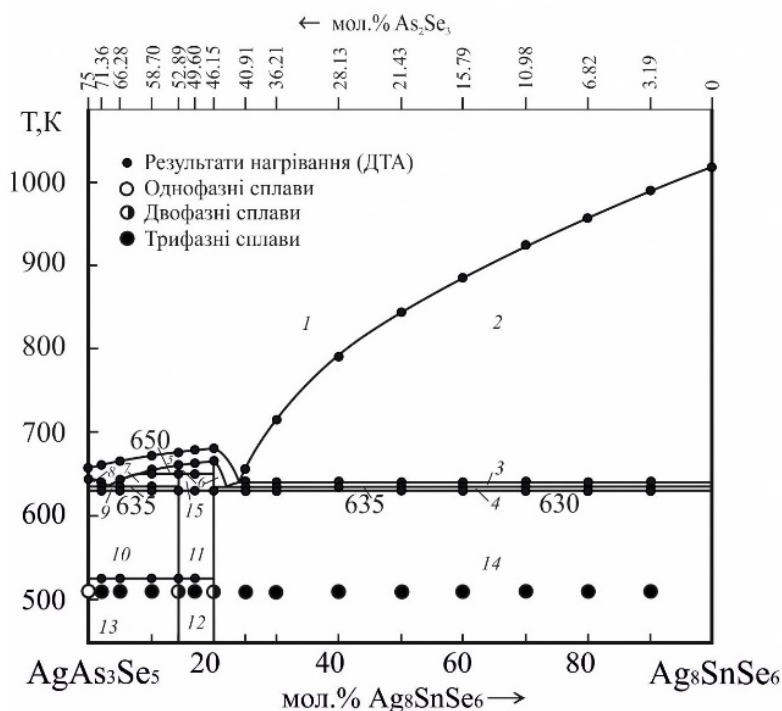


Рис. 4.37. Діаграма стану системи $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$:

- 1 – L; 2 – L + Ag_8SnSe_6 ; 3 – L + Ag_8SnSe_6 + BTM- AgAsSe_2 ; 4 – Ag_8SnSe_6 + BTM- AgAsSe_2 + SnSe_2 ; 5 – L + BTM- AgAsSe_2 ; 6 – L + BTM- AgAsSe_2 + SnSe_2 ; 7 – L + BTM- AgAsSe_2 + BTM- $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 8 – L + BTM- AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 ; 9 – BTM- AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 + BTM- $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 10 – HTM- AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 + BTM- $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 11 – HTM- AgAsSe_2 + BTM- $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + SnSe_2 ; 12 – HTM- AgAsSe_2 + HTM- $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + SnSe_2 ; 13 – HTM- AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 + HTM- $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 14 – Ag_8SnSe_6 + BTM- AgAsSe_2 + SnSe_2



Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації Ag_8SnSe_6 та BTM-AgAsSe_2 . Горизонталь при 635 К відповідає площині евтектичного процесу $\text{L}_{\text{E2}} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$ при температурі 635 К. Поля 3 і 6 відповідають моноваріантним процесам евтектики: $\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{BTM-AgAsSe}_2$ і $\text{L} \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$. Горизонталь при 642 К є сполучною лінією об'єму вторинної кристалізації Ag_8SnSe_6 та BTM-AgAsSe_2 , а при 630 К відповідає поліморфному перетворенню $\text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2$, враховуючи яке сплави є трифазними і складаються з Ag_8SnSe_6 , SnSe_2 , BTM-AgAsSe_2 . Зразок складу 80 мол. % AgAs_3Se_5 є двофазним ($\text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{SnSe}_2$) за 513 К, оскільки знаходиться на квазіподвійній ділянці $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2$: вище 630 К – фази SnSe_2 та BTM-AgAsSe_2 , нижче 630 К – SnSe_2 та HTM-AgAsSe_2 . Область моноваріантного процесу $\text{L} \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{SnSe}_2$ опускається до горизонтальної лінії площини нонваріантного процесу $\text{L}_{\text{U2}} + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ при 650 К. Зразок складу 85 мол. % AgAs_3Se_5 є двофазним $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, де нонваріантний процес $\text{L}_{\text{U2}} + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ завершується зникненням як рідини L, так і кристалів SnSe_2 . При температурі 525 К проходить поліморфне перетворення $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} \leftrightarrow \text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. Нонваріантний процес $\text{L}_{\text{U2}} + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ при 650 К закінчується зникненням кристалів SnSe_2 і під площиною відбувається евтектичний процес $\text{L} \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. Разом з полем 8 перитектичного процесу $\text{L}_{\text{p2}} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ поле 7 при 635 К спускається до нонваріантного процесу $\text{L}_{\text{U3}} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \rightarrow \text{BTM-}$



$\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, нижче якої зразки є трифазними: BTM-AgAsSe_2 , $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, AgAs_3Se_5 .

4.4.8. Переріз $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Фазова діаграма політермічного перерізу $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ наведена на рис. 4.38 [20]. Ліквідус представлено кривими первинної кристалізації фаз Ag_8SnSe_6 та BTM-AgAsSe_2 , SnSe_2 , $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, AgAs_3Se_5 та As_2Se_3 .

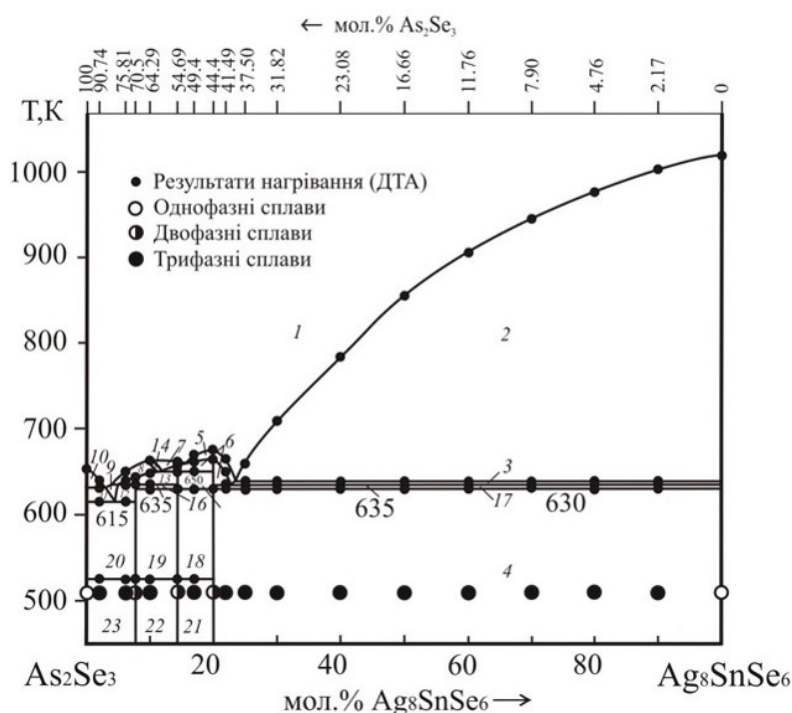


Рис. 4.38. Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$:

- 1 – L; 2 – L + Ag_8SnSe_6 ; 3 – L + Ag_8SnSe_6 + BTM-AgAsSe_2 ;
 4 – Ag_8SnSe_6 + HTM-AgAsSe_2 + SnSe_2 ; 5 – L + BTM-AgAsSe_2 ;
 6 – L + BTM-AgAsSe_2 + SnSe_2 ; 7 – L + SnSe_2 ; 8 – L + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$;
 9 – L + AgAs_3Se_5 ; 10 – L + As_2Se_3 ; 11 – L + AgAs_3Se_5 + As_2Se_3 ;
 12 – L + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + AgAs_3Se_5 ; 13 – L + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ +
 BTM-AgAsSe_2 ; 14 – L + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + SnSe_2 ; 15 – SnSe_2 + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + BTM-AgAsSe_2 ;
 16 – $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ + BTM-AgAsSe_2 + AgAs_3Se_5 ; 17 – SnSe_2 + BTM-AgAsSe_2 + Ag_8SnSe_6 ; 18 – SnSe_2 + HTM-AgAsSe_2 + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$;
 19 – AgAs_3Se_5 + HTM-AgAsSe_2 + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$;
 20 – AgAs_3Se_5 + As_2Se_3 + $\text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 21 – SnSe_2 +
 HTM-AgAsSe_2 + $\text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$; 22 – AgAs_3Se_5 + HTM-AgAsSe_2 + $\text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$;
 23 – AgAs_3Se_5 + As_2Se_3 + $\text{HTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$



Цей переріз переважно подібний до описаного раніше $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ і перетинає площини четвертинних нонваріантних процесів: $\text{L}_{\text{U}2} + \text{SnSe}_2 \rightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ при 650 К, $\text{L}_{\text{U}3} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \rightarrow \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12} + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ при 635 К. Горизонтальні лінії при температурах 630 К та 525 К відповідають поліморфному перетворенню сполук AgAsSe_2 та $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$ відповідно. При температурі 615 К ця ділянка перетинає площину нонваріантного процесу $\text{L}_{\text{E}3} \rightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. Над ним розташовані об'єми моноваріантних процесів: $\text{L} \rightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ та $\text{L} \rightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{BTM-Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$.

4.4.9. Проекція поверхні ліквідусу системи

$\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Проекція поверхні ліквідусу квазітрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$, побудована за результатами комплексного фазового аналізу, представлена на рис. 4.39 [20]. Ліквідусна поверхня складається з кількох полів первинної кристалізації, які відокремлені між собою моноваріантними кривими. До цих полів належать: Ag_2Se ($\text{Ag}_2\text{Se}-\text{e}_2-\text{U}_1-\text{p}_1-\text{Ag}_2\text{Se}$), Ag_3AsSe_3 ($\text{p}_1-\text{U}_1-\text{E}_1-\text{e}_3-\text{p}_1$), BTM-AgAsSe_2 ($\text{e}_3-\text{E}_1-\text{e}_7-\text{E}_2-\text{e}_6-\text{U}_2-\text{U}_3-\text{p}_2-\text{AgAs}_3\text{Se}_5-\text{BTM-AgAsSe}_2-\text{e}_3$), AgAs_3Se_5 ($\text{p}_2-\text{U}_3-\text{E}_3-\text{e}_4-\text{p}_2$), As_2Se_3 ($\text{As}_2\text{Se}_3-\text{e}_5-\text{U}_4-\text{E}_3-\text{e}_4-\text{As}_2\text{Se}_3$), Ag_8SnSe_6 ($\text{e}_2-\text{U}_1-\text{E}_1-\text{e}_7-\text{E}_2-\text{e}_1-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{e}_2$) і SnSe_2 ($\text{SnSe}_2-\text{e}_1-\text{E}_2-\text{e}_6-\text{U}_2-\text{p}_3-\text{U}_4-\text{e}_5-\text{SnSe}_2$). Найбільшими за площею є поля первинної кристалізації Ag_8SnSe_6 та SnSe_2 , що свідчить про їхню стабільність і домінування при кристалізації в широкому інтервалі складів. Аналогічне домінування цих фаз спостерігається і в спорідненій системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 -$



GeSe_2 [10], що дозволяє зробити висновок про певну структурну й термодинамічну подібність між відповідними системами.

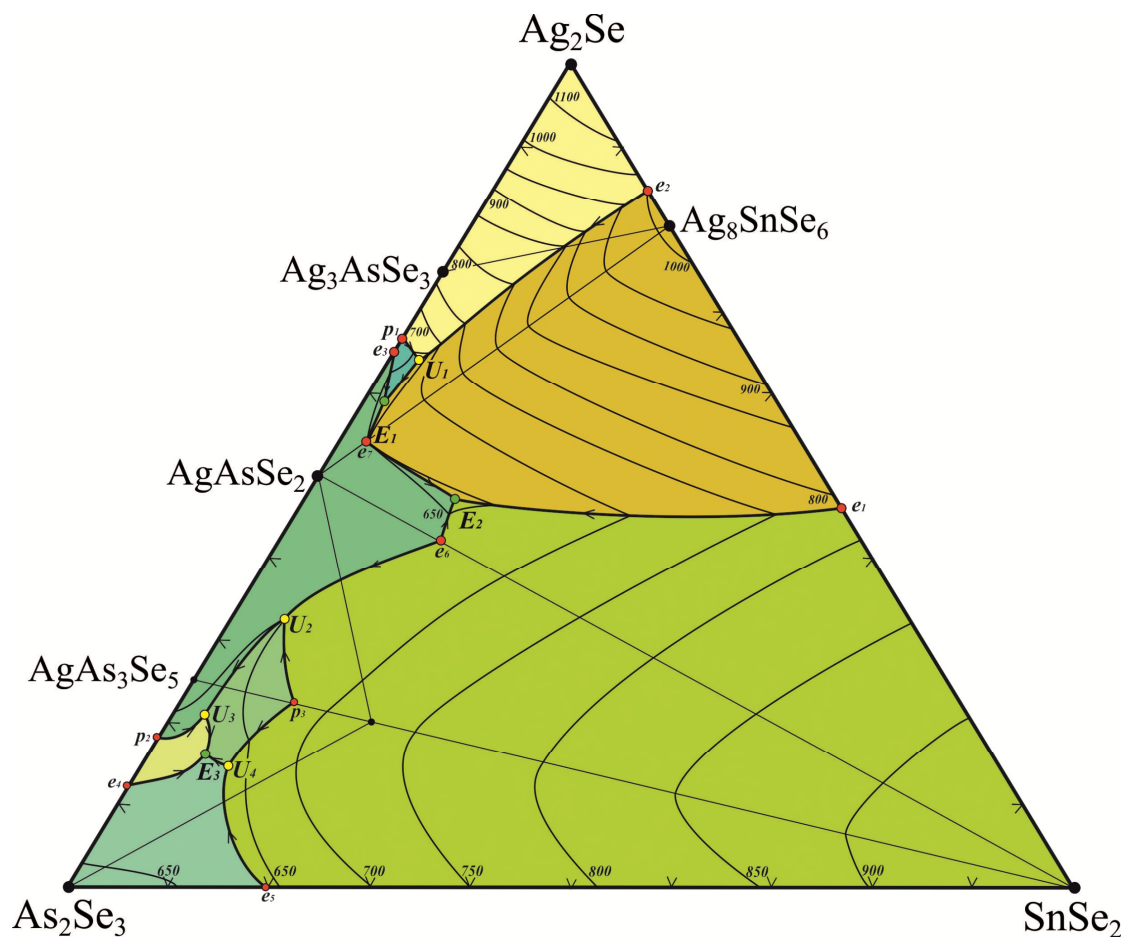


Рис. 4.39. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Крім того, у системі реалізуються сімнадцять нонваріантних процесів (рис. 4.40), кожен з яких представлений певною точкою на проекції. Таким чином, проекція поверхні ліквідусу в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ демонструє складну картину фазових перетворень з великою кількістю варіантів утворення твердих фаз.

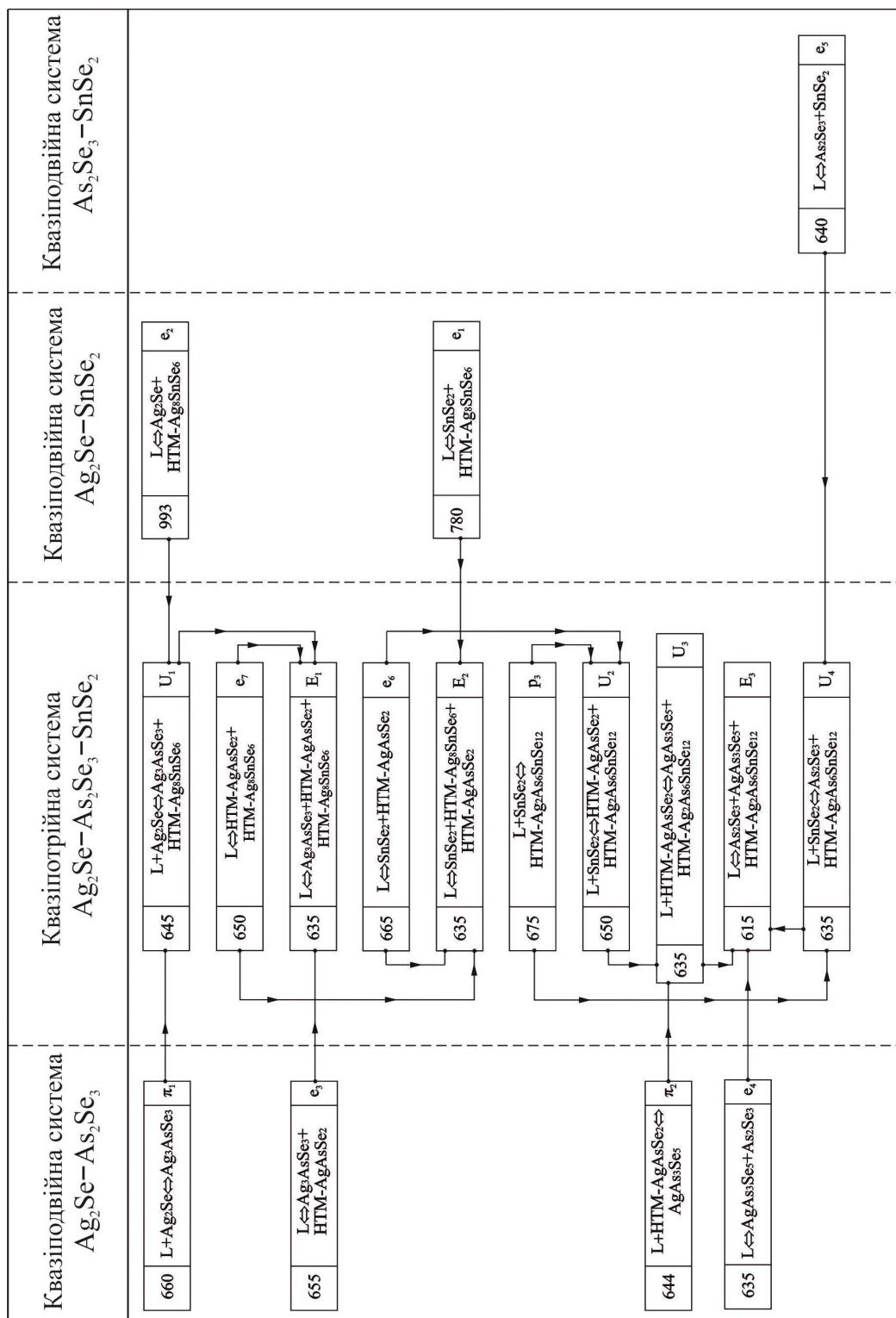


Рис. 4.40. Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$



Висновки до розділу 4

У розділі 4 проведено комплексне дослідження фазових рівноваг, ізотермічних перерізів чотирьох аргентумовмісних квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ та побудовано проекції поверхонь ліквідусу трьох останніх. Дослідження охоплює як сульфідні, так і селенідні системи.

У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К існує вісім однофазних і тринадцять двофазних областей, що формують десять трифазних рівноваг. Найширшу область гомогенності (~20–100 мол. %) виявлено на основі аргіродиту Ag_8GeS_6 уздовж перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$. Інші тернарні фази мають обмежену гомогенність.

У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К досліджено ізотермічний переріз і виявлено нову тетрарну сполуку $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$. Встановлено вісім областей твердофазної розчинності (α' , β , γ , δ , ε , ζ , η , σ) на основі Ag_2S , Sb_2S_3 , SnS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$. Двофазні рівноваги утворюють дев'ять стабільних трифазних полів. П'ять квазібінарних перерізів залишаються стабільними у всьому дослідженому температурному інтервалі. Ліквідус характеризується широкими полями первинної кристалізації Ag_8SnS_6 та $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ має складну структуру і складається з десяти полів первинної кристалізації, що відповідають утворенню твердих розчинів на основі Ag_2S (α), Sb_2S_3 (β), SnS_2 (γ), а також проміжних сполук: Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 , тетрарної фази $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$, та сполук $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і Sb_2SnS_5 .



Кожне поле обмежене лініями моноваріантних рівноваг, які сходяться у дев'яти нонваріантних точках (семи евтектичних і двох перитектичних). Для аналізу складної конфігурації фазових рівноваг було виділено п'ять ключових квазібінарних перерізів, які забезпечили триангуляцію всієї системи та виділення семи підсистем, що охоплюють основні концентраційні і температурні області фазових перетворень.

На відміну від сульфідних, системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ мають переважно стехіометричний характер фаз, у них відсутні великі області твердорозчинної взаємодії. Зокрема, у системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при 513 К встановлено сім однофазних областей: Ag_2Se , As_2Se_3 , GeSe_2 , Ag_3AsSe_3 , AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , Ag_8GeSe_6 . Виявлено чотири двофазні рівноваги: $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$, $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ та $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$, що розділяють концентраційний трикутник на п'ять трифазних полів. Система характеризується впорядкованою структурою фазових співвідношень без утворення твердих розчинів.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ включає сім полів первинної кристалізації фаз: Ag_2Se , Ag_3AsSe_3 , BTM-AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , As_2Se_3 , Ag_8GeSe_6 та GeSe_2 . Найбільші поля належать Ag_8GeSe_6 і GeSe_2 , що вказує на їх високу стабільність. Області розділені тринадцятьма моноваріантними кривими (евтектичні, перитектичні реакції) та чотирнадцятьма нонваріантними точками з трифазними рівновагами. В системі визначено п'ять основних нонваріантних термодинамічних процесів (перитектичних і евтектичних), які розділяють систему на ключові області трифазних рівноваг.



У системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ за 513 К виявлено вісім стехіометричних фаз: Ag_2Se , As_2Se_3 , SnSe_2 , Ag_3AsSe_3 , AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , Ag_8SnSe_6 , $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$. Вперше визначено кристалічну структуру нової складної фази $\text{Ag}_2\text{As}_6\text{SnSe}_{12}$, що є потенційно перспективною для досліджень у галузі йонної провідності та фотоніки. Твердофазна взаємна розчинність у системі практично відсутня. Сім двофазних рівноваг розділяють систему на сім трифазних областей.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ складається з полів первинної кристалізації: Ag_2Se , Ag_3AsSe_3 , BTM- AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , As_2Se_3 , Ag_8SnSe_6 та SnSe_2 . Найбільші за площею поля – Ag_8SnSe_6 та SnSe_2 . Квазіпотрійна система відзначається більшою кількістю нонваріантних процесів (сімнадцять), порівняно із аналогічною системою $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$, де таких точок п'ятнадцять, що вказує на більш складний характер фазових переходів у системі з SnSe_2 . Поля розділені сімнадцятьма моноваріантними кривими, що відповідають бінарним евтектичним і перитектичним реакціям.

Загалом, результати цього розділу розширюють уявлення про фазові перетворення у квазіпотрійних халькогенідних системах і можуть бути використані для розробки нових матеріалів у мікроелектроніці, сенсоріці та оптоелектроніці.

Список використаних джерел до розділу 4

1. Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
2. Березнюк О. П., Алрікік М., Піскач Л. В. Фізико-хімічна



- взаємодія між $\text{A}^{\text{I}}_3\text{C}^{\text{V}}\text{X}_3$ та сполуками в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{C}^{\text{V}} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Sn}$. *Хімічні Каразінські читання – 2023: тези доп. XIV Всеукр. наук. конф. студ. та асп., м. Харків, 25–27 квітня 2023 р. Харків, 2023. С. 18–19.*
3. Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Skipalskiy M. I. Phase equilibria, glass formation and optical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ systems ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$). *Physics and Chemistry of Solid State. Section: Chemistry*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 57–61. DOI: 10.15330/pcss.23.1.57-61.
 4. Березнюк О. П., Остапчук Я. В., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К. *Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття: тези доповідей III Міжнар. наук.-практ. конф., м. Чернівці, 25–26 трав. 2018 р. Херсон, 2018. С. 185–188.*
 5. Березнюк О. П. Фазові рівноваги, склоутворення і властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$ (P_2S_5): дис. ... д-ра філософії: 10 – Природничі науки, 102 – Хімія / О. П. Березнюк; Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки. Луцьк, 2023. 268 с.
 6. Ribar B, Nowacki W. Die Kristallstruktur von Stephanit. *Acta Crystallographica B*. 1970. № 26. P. 201–207.
 7. Березнюк О. П., Алрікік М., Когут Ю. М., Піскач Л. В. Фазові рівноваги в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2022. Вип. 4. С. 17–30. DOI: [10.32782/pcsd-2022-4-2](https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-2)
 8. Berezniuk O. P., Kogut Y. M., Gulay L. D., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ system and the novel quaternary chalcogenide $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{SnS}_{12}$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024. Vol. 45. P. 723–731. DOI: [10.1007/s11669-024-01126-7](https://doi.org/10.1007/s11669-024-01126-7)
 9. Rustamov P. G. Phase diagram of the $\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ system. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1987. Vol. 43, № 1. P. 42.
 10. Ivashchenko I. A., Klymovych O. S., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Halyan V. V., Strok O. M. Quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*.



2022. Vol. 43. P. 483–494. DOI: [10.1007/s11669-022-00987-0](https://doi.org/10.1007/s11669-022-00987-0)
11. Rahlfs P. Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers. *Phase Transitions*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
 12. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid. *Acta Crystallographica Section B*. 1976. Vol. 32. P. 2726–2728. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567740876008704>
 13. Renninger A., Averbach B. Crystalline structures of As_2Se_3 and As_4Se_4 . *Acta Crystallographica Section B*. 1973. Vol. 29. P. 1583–1589. DOI: 10.1107/S0567740873005091
 14. Vorshilov Yu. V., Golovei M. P., Potorii M. V. Rentgenovskie issledovaniya soedinenii AgAsSe_2 i Ag_3AsSe_3 . *Kristallografiya*. 1976. T. 21, № 3. S. 595–596.
 15. Klymovych O. S., Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ system and crystal structure of the AgAs_3Se_5 compound. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008. Vol. 1. P. 288–292.
 16. Carré D., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. Structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 \beta'$. *Acta Crystallographica Section B*. 1980. Vol. 36. P. 245–249. DOI: 10.1107/S0567740880003032
 17. Kupich O., Zmiy O., Olekseyuk I. The $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system. *IX International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: Collected Abstracts*, Lviv, September 20–24, 2005. Lviv, 2005. P. 54.
 18. Змії О., Купіч О., Новосад Т. Політермічні перерізи $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ і $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$. *Львівські хімічні читання – 2005: зб. наук. праць*, 25–27 травня 2005 р. Львів: ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2005. С. Н38.
 19. Купіч О., Змії О., Остап'юк Т., Борсук А. Квазібінарна система $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Львівські хімічні читання – 2005: зб. наук. праць*, 25–27 травня 2005 р. Львів: ВЦ ЛНУ ім. І. Франка, 2005. С. Н39.
 20. Ivashchenko I. A., Klymovych O. S., Halyan V. V., Novosad O. V., Zelinskiy A. V., Pankevych V. Z., Piskach L. V., Gulay L. D., Matras-Postolek K. Physical properties of AgAs_3Se_5 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ (co-doped with Er^{3+} , Nd^{3+}) single crystals formed



- in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2024. Vol. 332. Art. 124581. DOI: [10.1016/j.jssc.2024.124581](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124581)
21. Aliev F. F., Dzhafarov M. B., Saddinova A. A. Termoelektricheskie svoistva Ag_2Se . *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2010. № 7 (87). S. 44–48.
 22. Billetter H., Ruschewitz U. Structural phase transitions in Ag_2Se (Naumannite). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2008. Vol. 634. P. 241–246. DOI: [10.1002/zaac.200700452](https://doi.org/10.1002/zaac.200700452)
 23. Lazarev V., Peresh E., Starosta V., Mudryi V. Optical and electrical properties of $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2\text{--Ag}_2\text{Se}$ glasses. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985. Vol. 30. P. 857.
 24. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 339. P. 113–117. DOI: [10.1016/S0925-8388\(01\)01970-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3)
 25. Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S. Component interaction in the $\text{Ag}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ system. *X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: Collected Abstracts*, Lviv, September 17–20, 2007. Lviv, 2007. P. 30.
 26. Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A., Klymovych O. S. Interaction of the components in the $\text{Ag}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008. Vol. 1. P. 115–119. DOI: [10.30970/cma1.0040](https://doi.org/10.30970/cma1.0040)
 27. Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. S. 1838–1841.



Розділ 5. СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ

5.1. Загальні особливості структури склоподібних речовин $C^{III}_2X_3$ та $D^{IV}X_2$

Халькогенідні стекла характеризуються переважно ковалентною природою хімічного зв'язку, що зумовлює низку характерних фізико-хімічних властивостей цих матеріалів. Зокрема, ширина енергетичної щілини, яка визначає енергетичний інтервал між валентною зоною та зоною провідності, зазвичай становить менше 3 еВ. Це свідчить про напівпровідникову природу халькогенідних стекол і пояснює їх оптичну непрозорість у видимому діапазоні спектра, хоча в інфрачервоній області багато зразків можуть проявляти значну прозорість.

До ключових переваг халькогенідних стекол належать зручність та відносна простота отримання при швидкому охолодженні розплаву. Це дає змогу варіювати склад системи у широких межах, що розширює можливості створення нових функціональних матеріалів.

Крім того, такі стекла характеризуються високою стійкістю до девіттрифікації – здатності зберігати аморфний стан при зберіганні або термічній обробці – та низькою ймовірністю спонтанної кристалізації, що є важливим фактором при розробці довговічних оптоелектронних компонентів.

Область склоутворення в халькогенідних системах досить широка, що забезпечує можливість введення домішок.



Навіть у малих концентраціях ці елементи можуть суттєво змінювати електронну структуру матеріалу, а отже, і його оптичні, електричні та фотоелектричні властивості, що відкриває перспективи створення матеріалів із заданими функціональними характеристиками, зокрема для застосування в інфрачервоній оптиці, фотореєстрації, волоконно-оптичних системах і фазових елементах пам'яті [1].

Структура та компонентний склад склоподібних сплавів є головними факторами, що визначають комплекс їх властивостей. Відомості про структуру скла та закономірності утворення структурних одиниць дозволяють прогнозувати властивості стекол і межі склоутворення. Склоподібними речовинами вважаються аморфні тіла, отримані шляхом переохолодження розплаву незалежно від їхнього хімічного складу та температурної області затвердіння, які мають механічні властивості твердих тіл, унаслідок поступового збільшення в'язкості. Процес переходу з рідкого стану в склоподібний є оборотним. Скло володіє характеристиками невизначених хімічних сполук із ізотропністю властивостей у макромасштабі та відсутністю чіткої точки плавлення: при підвищенні температури речовина розм'якшується та переходить у рідкий стан поступово [2]. Особливістю склоподібного стану є збереження ближнього порядку структури, тобто локальні атомні структури у межах 0,3-0,5 нм у кристалічному та аморфному станах збігаються [3].

Бінарні сполуки $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{GeS}(\text{Se})_2$ належать до склоутворювачів – речовин, здатних утворювати безперервну структуру скла.



Здатність речовини виступати як склоутворювач характеризується питомою склоутворюючою здатністю, яка дорівнює відношенню:

$$\bar{n} \cdot \bar{k} / \bar{z},$$

де $\bar{k}$ – кратність зв'язку в усередненій структурній одиниці; $\bar{n}$ – середнє квантове число ($\bar{n} = \sum n_i \cdot \chi_i$, де n_i – головне квантове число i -го валентного електрона, χ_i – атомна частка елемента в формульній одиниці); $\bar{z}$ – середній заряд ядра ($\bar{z} = \sum z_i \cdot \chi_i$, де z_i – заряд ядра i -го елемента) [4]. Ця величина повинна бути в межах $0,09 < \bar{n} \cdot \bar{k} / \bar{z} < 0,36$.

У наведених бінарних халькогенідів питома склоутворююча здатність перебуває у вказаному діапазоні, тому вони можуть виступати склоутворювачами.

Для опису структури халькогенідних склоподібних напівпровідників найчастіше використовують сіткову модель, оскільки, за даними [5], вона найкраще відображає структуру скла. Існують дві основні структури: випадкова ковалентна сітка, що пояснює розподіл хімічних зв'язків статистично, та хімічно впорядкована сітка, яка трактує гетерополярні зв'язки [5-7]. Згідно з [8], матриця стекол бінарних систем $C^{III} - X$, де $C^{III} - As, Sb$; $X - S, Se$ побудована переважно з пірамідальних молекул $C^{III}X_{3/2}$, з'єднаних подвійно координованими атомами халькогену. Присутні також структурні фрагменти з гомополярними зв'язками $C^{III} - C^{III}$, $X - X$, причому їхня концентрація зростає при відхиленні складу скла від стехіометричного.

Крім цього, матриця стекол містить значну кількість дефектів: дефекти неправильної атомної координації (пов'язані зі зміною валентності атомів) та неправильних



зв'язків, що суттєво впливає на густину електронних станів [5]. У стеклах на основі Ge переважає тривимірний шароподібний сітка, а на основі As – двовимірний. Це впливає на властивості, зокрема твердість і температуру склування, які більші для складів на основі Ge [3].

Структура германій (IV) сульфідів складається з тетраедрів GeS_4 , з'єднаних вершинами, тоді як склоподібний арсен (III) сульфід – з пірамідальних угруповань $\text{AsS}_{3/2}$, де атом Арсену є вершиною піраміди з основою з трьох атомів Сульфуру. Матриця скла As_2S_3 також містить структурні фрагменти з «неправильними» зв'язками As – As та S – S, що сприяє розпушуванню остову стекол. В структурі Sb_2S_3 атоми розташовані в гофрованих шарах [6].

Таким чином, особливості структури є ключовими факторами, які формують унікальні властивості і потенціал застосування халькогенідних стекол у функціональній оптиці та електроніці.

5.2. Склоутворення в подвійних системах

$\text{C}^{\text{III}} - \text{X}$, $\text{D}^{\text{IV}} - \text{X}$ та властивості склоподібних речовин

У дослідженнях [9, 10] підтверджено, що бінарні сполуки Арсену здатні існувати як у кристалічному, так і в аморфному склоподібному стані. Склоутворення в системі As – S вивчалось багатьма авторами, проте дані щодо концентраційних меж області склоутворення є неоднозначними. Так в роботах [11, 12] наведено різні межі області склоутворення, що коливаються від 5 до 45 ат. % As, залежно від умов синтезу та подальшої обробки. Для стекол складів As – S характерна область склоутворення, яка простягається в межах 5,4-45 ат. % As (синтез проводили в



закритих кришкою тиглях в інертній атмосфері, сплави повільно охолоджували в режимі вимкненої печі від максимальної температури синтезу) [11] чи 5-15 ат. % As (в результаті синтезу із простих речовин при 1173 К, проте стекла розшаровуються) [12]. Деякі дослідження [13] демонструють розширення цієї області до 70 ат. % As за умови використання високих тисків і швидкого загартування. Грубі вказує на існування в системі As – S області склоутворення в інтервалі концентрацій 51-66 ат. % As, стекла отримували методом вакуумного синтезу, максимальна температура синтезу на 573-673 К вища температури ліквідуса відповідних сплавів, з наступним гартуванням розплаву в холодну воду. Зазначена система є прикладом стабільного оптичного скла, придатного для застосувань в інфрачервоній оптиці [1]. В роботі [14] виявлено, що нелінійна оптична сприйнятливість стекол As_2S_3 перевищує аналогічні показники кварцового скла у 100 разів, що відкриває перспективи їх застосування в оптичних пристроях.

Область склоутворення в системі As – Se охоплює широкий діапазон від 0 до 70 ат. % As [15], що свідчить про високу структурну та хімічну сумісність компонентів системи та формування розгалуженої ковалентної сітки з переважанням гетероатомних зв'язків As – Se.

У системі Sb – S процеси склоутворення є більш складними. Вперше вивчена в [16], ця система характеризується низькою схильністю до утворення аморфної фази. Зокрема, зазначалося, що навіть при загартування розплаву в рідкий азот, кристалізація не припиняється повністю, що свідчить про низьку схильність цього складу до



склоутворення і ускладнює синтез аморфної фази зазначеної сполуки традиційними методами.

Втім, існують методи гідрохімічного осадження та загартування з високою швидкістю охолодження, які дозволяють отримати стабільні склоподібні модифікації Sb_2S_3 [17–19]. Зокрема, шляхом осадження солей Sb^{3+} сірководнем із розчину [17] чи отримання стибій (III) сульфідів загартуванням розплаву в льодяну воду зі швидкістю охолодження 230-250 К/с [18]. Додатково, у роботі [19] наведено приклад отримання скла складу $\text{Sb}_{33.3}\text{S}_{66.7}$ методом прямого загартування з розплаву. Для цього було використано вакуумно запаяну ампулу з кварцового скла (SiO_2), що забезпечує герметичність системи та мінімізує забруднення. Температура склування отриманого скла становила 436 К, що відповідає характерним значенням для стибійвмісних халькогенідних стекол і свідчить про можливість формування стабільної аморфної фази при відповідному складі й умовах.

Систему Ge – S в метастабільному стані досліджували ряд авторів [20-24]. Область склоутворення знаходиться в інтервалі 28-37 ат. % Ge [20], чи 0-45 ат. % Ge [21]. В роботах [22, 23] за умов жорсткого гарту (від 1273 К на повітрі або у воду), встановлено дві області склоутворення: перша знаходиться в межах складів $\text{GeS}_{1.21}$ – $\text{GeS}_{1.5}$, друга – від GeS_2 до GeS_9 . Автори [24], застосувавши гарт від 1170-1370 К у воду кімнатної температури зі швидкістю охолодження 100 К/с, об'єднали дві області в одну і отримали стекла складу $\text{GeS}_{1.1}$. Склоподібний халькогенід стехіометричного складу GeS_2 отримали шляхом загартування на повітрі від 1273 К [21, 25]. Сульфід GeS_2 використовують для оптичних



елементів технологічних CO_2 лазерів [26]. Авторами роботи [27] досліджено фоточутливість скла GeS_2 у відповідь на фемтосекундне опромінення і встановлено, що для хвилеводів, виготовлених із германій (IV) сульфідів, значно нижчі втрати та більший контроль над формою хвилеводів досягаються за допомогою багатоканального виготовлення.

Система $\text{Ge} - \text{Se}$ також вивчалась в метастабільному стані [15, 28-33]. Область склоутворення в цій системі простягається від чистого Se до 25 ат. % Ge [28] чи 40-45 ат.% Ge [30], залежно від технологічних умов отримання зразків. В роботі [29] вказується на можливість отримання GeSe_2 в склоподібному стані методом загартування у холодну воду.

Щодо систем $\text{Sn} - \text{S}$ та $\text{Sn} - \text{Se}$, систематизованих даних про області склоутворення поки що немає [34–36]. Незважаючи на численні дослідження, спрямовані на отримання склоподібних сполук на основі елементів IV групи, зокрема Стануму, сполуки SnS_2 та SnSe_2 у склоподібному стані не були синтезовані. Зазначені фази проявляють високу схильність до кристалізації.

Отримані результати підкреслюють важливість оптимізації технологічних параметрів для створення функціональних халькогенідних стекол.

5.3. Склоутворення в квазіподвійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \{\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3, \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2\}$, $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ та властивості склоподібних речовин

5.3.1. Системи $\text{Cu}_2\text{X} - \{\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3, \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2\}$

Метастабільний стан системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ було вперше досліджено в контексті вивчення процесів



склоутворення в потрійній системі $\text{Cu} - \text{As} - \text{Se}$ [37-39]. Склоподібні зразки отримували шляхом швидкого гартування розплавів за температури 1073 K у воду [37], у температурному діапазоні 870-1070 K [38], або ж при 1220 K із подальшим перемішуванням та охолодженням на повітрі [39].

Згідно з експериментальними даними, максимальний вміст Купруму в склоподібних сплавах становить приблизно 25 ат. %, що відповідає складу CuAsSe_2 [39]. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ охоплює вміст 0-30 мол. % Cu_2Se при гартуванні в умовах «виключеної печі» [40], а за інших умов синтезу – може розширюватись до 0-50 мол. % Cu_2Se [41].

Введення Cu у халькогенідну матрицю помітно впливає на фізико-хімічні властивості стекол. Зокрема, зі зростанням вмісту Купруму в стеклах системи $\text{Cu} - \text{As} - \text{Se}$ спостерігається монотонне зростання таких властивостей як: густина, температура склування, електропровідність, а також збільшується кристалізаційна здатність стекол [42].

5.3.2. Системи $\text{Ag}_2\text{X} - \{\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3, \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2\}$

У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ авторами [43] було встановлено наявність двох окремих областей склоутворення. Перша охоплює концентраційний інтервал 0-70 мол. % Sb_2S_3 , тоді як друга знаходиться у межах 10-40 мол. % Sb_2S_3 . Отримання склоподібних зразків здійснювалося шляхом нагрівання компонентів до температури 973 K в атмосфері аргону.

У системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ склоутворення досліджували в роботах [44, 45]. У цих дослідженнях склади в межах 0-22 мол. % Ag_2Se отримували за допомогою вакуумного



синтезу, після чого проводили швидке охолодження: або на повітрі [44], або у воді [45]. Максимальна температура синтезу становила 1073-1223 К. Температура склування отриманих зразків варіювалася в межах 430-450 К, що свідчить про їх термічну стабільність в аморфному стані.

Для системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, згідно з результатами досліджень [46-48], область склоутворення охоплює широкий інтервал складів від 45-50 мол. % до 100 мол. % GeS_2 . Така здатність системи формувати аморфні фази пов'язана з присутністю тривимірної сітки, сформованої тетраедричними координаційними комплексами $[\text{GeS}_4]$, яка забезпечує стабільність аморфної структури. Однак за високого вмісту срібла, наприклад у складі $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, реалізація склоподібного стану ускладнена, що пов'язано з руйнуванням структурної сітки та заміщенням зв'язків $\text{Ge}-\text{S}$ йонами Ag^+ [46].

Підвищення концентрації срібла в системі $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$ призводить до зростання йонної провідності, що особливо проявляється в сполуках типу Ag_8GeS_6 . Як встановлено в [49], ця сполука демонструє змішану йонно-електронну провідність при 300 К, а також перехід у суперіонний стан при переході в високотемпературну модифікацію, подібно до інших представників родини аргіродитів. Структурна неупорядкованість, наявність дефектних позицій і розгалужена сітка створюють сприятливі умови для міграції Ag^+ -йонів. Особливо це помітно у $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, який демонструє високу йонну провідність уже при кімнатній температурі [15].

Склоподібні сплави системи $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$ також є перспективними функціональними матеріалами. Як



відзначено в роботі [50], масивні стекла в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS} - \text{GeS}_2$ можуть бути використані в йоноселективних мембранах для малогабаритних джерел живлення – завдяки високій питомій електропровідності й значному числу переносу катіонів Аргентуму.

Згідно з даними [51-53], у системі $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{Se}$ спостерігається виражена схильність до кристалізації, особливо по перерізу $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$. Отримані склоподібні зразки локалізуються поблизу області подвійної евтектики, що має склад ~ 55 мол. % GeSe_2 . За даними [54], у цій області фіксуються характерні структурні й термічні особливості, які визначають поведінку аморфних фаз і обмежують ширину області склоутворення.

5.3.3. Системи $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

У системі $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ область склоутворення охоплює широкий інтервал – 0-62,5 мол. % GeS_2 , що свідчить про здатність цієї системи формувати аморфні фази в широкому діапазоні концентрацій. Синтез склоподібних зразків, збагачених GeS_2 , проводився при температурі до 773 К [13].

У системі $\text{Sb} - \text{Ge} - \text{S}$ область склоутворення витягнута вздовж квазібінарного перерізу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ в усьому концентраційному інтервалі [15]. Така здатність зумовлена відмінностями у структурному формуванні пірамідальних одиниць SbS_3 та тетраедричних комплексів GeS_4 [55]. Стекла синтезували методом вакуумного сплавлення з витримкою при 923-1173 К протягом 4-12 годин, після чого проводили гартування на повітрі або у воді.



Отримані матеріали характеризуються стійкістю на повітрі та гнучкими термічними властивостями [15].

У роботі [55] наведено дослідження оптичних властивостей стекол складу $(100-x)$ $\text{GeS}_2 - x\text{Sb}_2\text{S}_3$ ($x = 0-90$). Встановлено, що зі зростанням вмісту Sb_2S_3 : ширина забороненої зони зменшується (від 2,70 до 1,67 eV), лінійний показник заломлення зростає (від 2,1188 до 2,4458), що свідчить про потенціал застосування таких складів в ІЧ-області спектру.

У [56] досліджено взаємодію Sb_2S_3 з елементарним Германієм, у результаті чого утворюються композити типу скло-нанокристал. Зокрема, тонкоплівкове покриття, виготовлене із зразка еквімолярного складу системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}$, характеризується вищою механічною міцністю та високою оптичною прозорістю (коефіцієнт розсіювання 0,02-0,03 %) порівняно із чистим Sb_2S_3 .

Область склоутворення в системі $\text{As} - \text{Ge} - \text{Se}$ вивчалась у [28, 44, 57]. Склоподібні зразки по перерізу $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ отримані в усьому концентраційному діапазоні [57], хоча згідно [28], область існування стекол дещо вужча. Синтез здійснювали як в режимі гарту від 1173-1273 K на повітря [57], так і в режимі повільного охолодження від максимальної температури 1173 K [28].

Температура склування стекол в системі змінюється в межах від 351 K до 679 K і зростає зі збільшенням вмісту Ge та As [58, 59]. Густина стекол, визначена методом гідростатичного зважування, становить 4,32-4,68 г/см³ [28].

Мікротвердість підвищується зі зростанням вмісту в них германію, причому за однакового вмісту Ge вища мікротвердість спостерігається в стеклах із нижчим вмістом



селену [28].

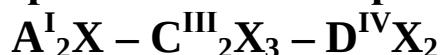
Кристалізаційна здатність досліджувалась у [60], де зразки були піддані відпалу протягом двох місяців. Застосовано метод «примусової кристалізації» з температурним градієнтом. Отримані зразки аналізували за допомогою ДТА, РФА та мікроскопічних методів.

Система $\text{As} - \text{Sn} - \text{Se}$ у метастабільному стані досліджена в [61, 62]. Зокрема, область склоутворення по перерізу $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ становить 0-33 мол. % SnSe_2 [62]. Склади отримували методом вакуумного синтезу при температурі до 1173 К, що забезпечує високу чистоту та відсутність окиснення.

Халькогенідні стекла систем $\text{As} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{Se}$, знайшли широке застосування в області нелінійної оптики, оптоелектроніки та ІЧ-приладобудування. У порівнянні з оксидними чи галогенідними матеріалами, ці стекла мають високу прозорість в ІЧ-області спектру (до 13 мкм для селенідів). Завдяки високому нелінійному індексу заломлення (2,4-3,0 для селенідів) та високій оптичній нелінійності (приблизно в 500 разів вищій за силікатне скло) використовуються для генерації суперконтинууму. Також халькогенідні стекла використовуються для виготовлення іон-селективних мембран для визначення Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Fe^{3+} . Відомо, що введення іонопровідних компонентів, таких як Cu_2Se або Ag_2Se , у складі аморфних систем на основі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ значно підвищує їх електропровідність, що розширює сферу застосування в сенсорних та енергетичних пристроях.



5.4. Склоутворення в квазіпотрійних системах



Області склоутворення досліджені у 12 квазіпотрійних системах. Отримані криві рентгенодифракційних експериментів підтвердили аморфну природу стекол, що є неупорядкованими системами, в яких відсутній дальній порядок. Зокрема, на дифрактограмах стекол спостерігали «галло». Критерієм визначення склоподібного стану досліджених сплавів також був характерний вигляд диференційних кривих нагрівання та охолодження. Отримані стекла були від прозорого жовто-червоного до темно-сірого кольору зі зламом характерним для скла. Відомості про межі існування склоподібних фаз у цих квазіпотрійних системах можуть бути використані як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства. Це відкриває можливості для цілеспрямованого синтезу нових аморфних матеріалів із наперед заданими властивостями, що є актуальним для розробки функціональних пристроїв і систем на основі халькогенідних стекол.

5.4.1. Системи $Cu_2S - As_2S_3 - Ge(Sn)S_2$

Для дослідження склоутворення в системі $Cu_2S - As_2S_3 - GeS_2$ [63-66] синтезовано близько 40 сплавів. Область існування склоподібних фаз при загартуванні сплавів від температури 1173 К показана на рис. 5.1, а їх дифрактограми на рис. Ж.1 (див. Дод. Ж).

У склоподібному стані вздовж обмежуючої сторони $As_2S_3 - GeS_2$ було отримано аморфні сплави у повному концентраційному інтервалі. Однією з причин такої широкої області склоутворення є те, що вихідні компоненти –



арсен (III) та германій (IV) сульфідів є потужними склоутворювачами. Крім того, розташування атомів As, Ge, S у Періодичній системі елементів визначає майже повну відсутність іонної складової в хімічному зв'язку цих стекол, що сприяє стабільності аморфної фази і розширенню області склоутворення [67]. Максимальний вміст Cu_2S , який вдалося ввести до складу скла, не перевищує 15 мол. %.

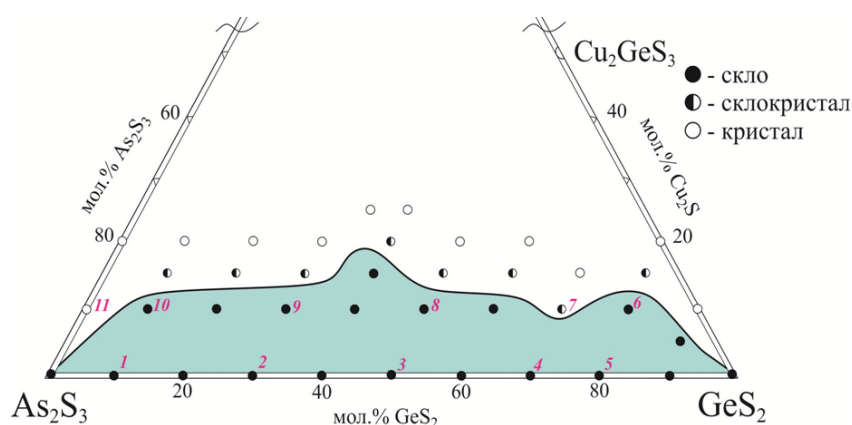


Рис. 5.1. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$
(рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [64-66] область склоутворення (рис. 5.2) встановлена на основі результатів дослідження ~25 сплавів. Аморфний стан отриманих зразків підтверджено методом РФА: на дифрактограмах (див. рис. Ж.2, Дод. Ж) відсутні інтенсивні піки, характерні для кристалічних фаз, і спостерігається лише «галло», що вказує на безладну атомну структуру, типову для стекол.

Область склоутворення на перерізі $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ простягається в інтервалі 75-100 мол. % As_2S_3 , що узгоджується з тим, що арсен (III) сульфід є класичним склоутворювачем, тоді як станум (IV) сульфід має низьку склоутворювальну здатність, що зумовлено його іонною природою та переважанням шаруватої кристалічної



структури в твердому стані, яка не сприяє утворенню тривимірної аморфної сітки. Область склоутворення розширюється в напрямку до центру концентраційного трикутника $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, однак із суттєвим обмеженням вмісту Cu_2S , який не перевищує 15 мол. %.

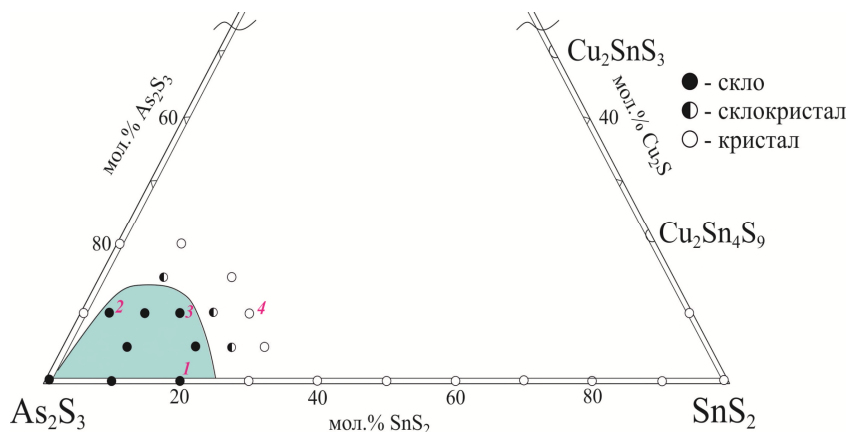


Рис. 5.2. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$
(рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

Величина області існування стекол в станумовмісній системі є значно меншою порівняно з аналогічною германій-вмісною. Це пояснюється природою металу – на відміну від германію, який проявляє типові склоутворювальні властивості завдяки здатності утворювати міцну тривимірну ковалентну сітку на основі тетраедричних фрагментів $[\text{GeX}_4]$ (де $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$), олово не утворює подібні структури. У сполуках типу SnX_2 ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) Sn^{4+} зазвичай формує переважно шаруваті або лінійні структури, що ускладнює утворення неперервної аморфної сітки при охолодженні з розплаву, а отже, і зменшує здатність систем до склоутворення. Крім того, більш виражений металічний характер олова порівняно з германієм також сприяє кристалізації під час охолодження, навіть за умов швидкого гарту.



5.4.2. Системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$

Для дослідження області склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (рис. 5.3) було синтезовано ~85 сплавів [68, 69]. Одержані стекла були темними, блискучими, монолітними зразками. При загартуванні від 1073 К існують стекла в усьому концентраційному інтервалі по перерізу $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$, суттєво розширюючись в глибину концентраційного трикутника при вмісті 60-100 мол. % As_2Se_3 .

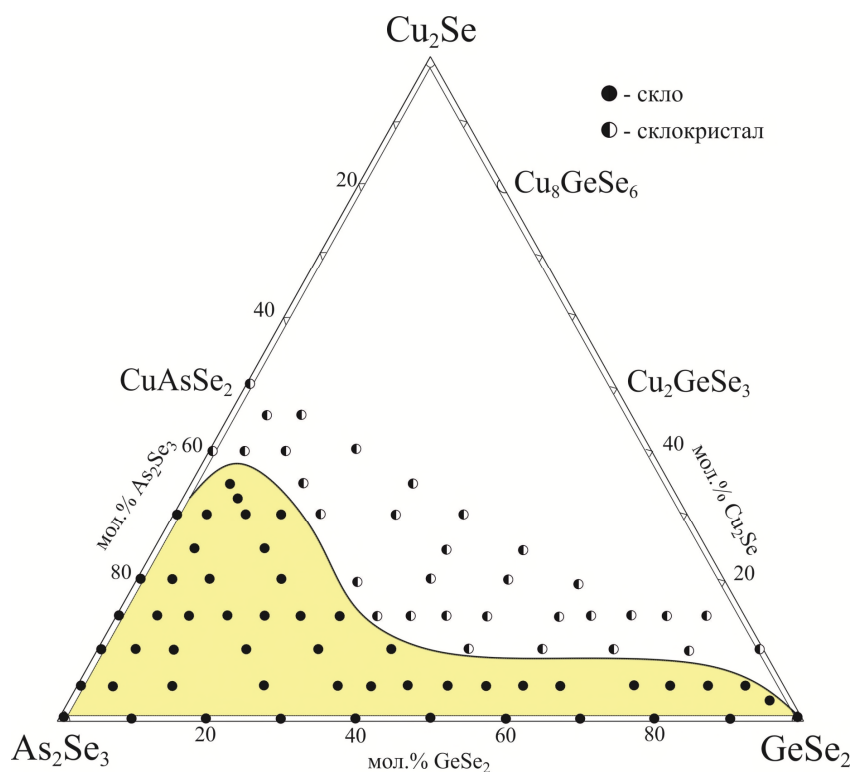


Рис. 5.3. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Максимальний вміст Cu_2Se , який вдалось ввести до складу стекол досягає 35 мол. % при вмісті 5 мол. % GeSe_2 . При вмісті 0-45 мол. % As_2Se_3 область склоутворення практично паралельна до сторони $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$, вміст Cu_2Se менше 10 мол. %.



Область склоутворення поширюється в трикутник вздовж лінії моноваріантної евтектичної рівноваги $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ і є найбільшою у тій частині квазіпотрійної системи, де знаходяться точки бінарних та потрійних евтектик. Наявність великого інтервалу склування на бічній стороні $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ сприяє розширенню області склоутворення при переході від сторони $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ до $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$.

Отже, розчинність Cu_2Se у склоподібних зразках системи $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ зростає із збільшенням вмісту As_2Se_3 . Область склоутворення у бінарних системах $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ і $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ узгоджується з даними [15, 39, 41, 42, 70, 71]. Дифрактограми склоподібних сплавів по ізоконцентраті 5 мол. % та 15 мол. % Cu_2Se подано на рис. Ж. 3 (Дод. Ж).

Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (рис. 5.4) була встановлена на основі дослідження ~60 сплавів із використанням РФА, МСА, ДТА [72]. Усі сплави, що увійшли до встановленої області склоутворення, мали вигляд блискучих, темно-сірих, монолітних зразків зі зломом, характерним для скла. Натомість зразки, розташовані поза межами області склоутворення, мали матову сірого кольору поверхню, а в зоні, наближеній до компонента SnSe_2 , – шарувату структуру, що свідчить про наявність кристалізаційних процесів.

При загартуванні від температури 1073 К склоподібними виявились зразки: у квазіподвійних системах $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ до 55 мол. % SnSe_2 та $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ до 35 мол. % Cu_2Se , відповідно; на перерізі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – при вмісті більше 65 мол. % As_2Se_3 .

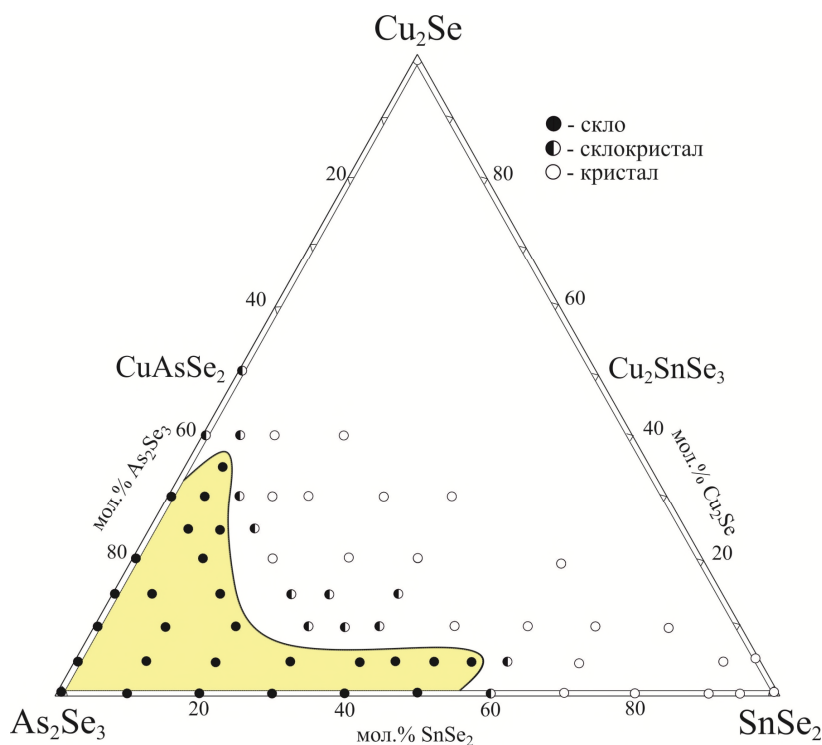


Рис. 5.4. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

5.4.3. Системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Для дослідження області склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [64-66] було синтезовано ~45 сплавів. Результати експерименту представлені на рис. 5.5.

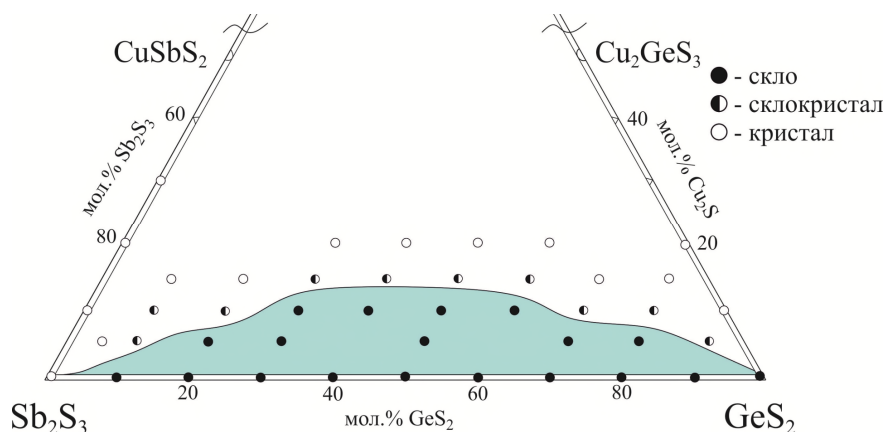


Рис. 5.5. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$



На перерізі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ склоподібні зразки були отримані в усьому концентраційному інтервалі, проте стибій (III) сульфід при загартуванні сплавів від 1173 К в розчин натрій хлориду з подрібненим льодом отримати не вдалось. Область склоутворення в системі розширюється в глибину концентраційного трикутника, включаючи до 10 мол. % Cu_2S . У літературі [16] зазначено, що отримати Sb_2S_3 в склоподібному стані навіть при загартування в рідкий азот досить складно. Водночас, за даними [18], склоподібний стибій (III) сульфід було синтезовано шляхом загартування розплаву в льодяну воду зі швидкістю охолодження 230-250 К/с. На нашу думку, складність отримати Sb_2S_3 в склоподібному стані пояснюється тим, що існує велика відмінність у зв'язках і розташуванні між пірамідальними SbS_3 та тетраедричними GeS_4 одиницями [55].

Область існування стекол в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 5.6) [64-66] була встановлена за результатами РФА ~30 зразків.

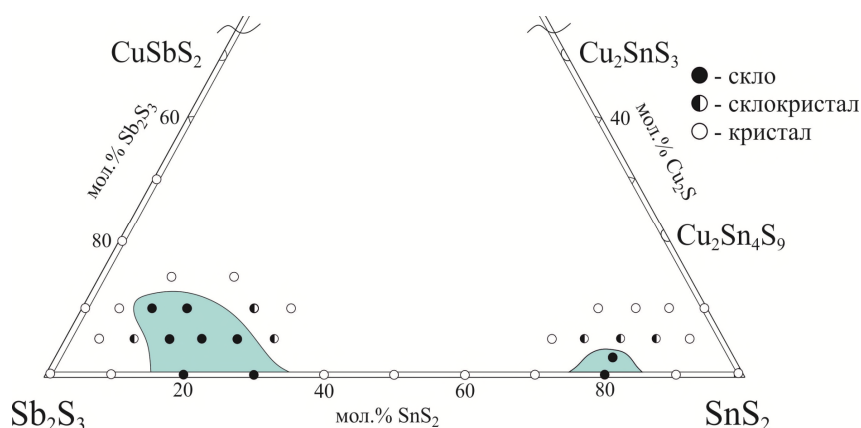


Рис. 5.6. Область склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

На обмежуючій стороні $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ концентраційного трикутника виявлено дві відокремлені області склоутворення:



перша – у межах 15-25 мол. % Sb_2S_3 при вмісті Cu_2S до 5 мол. %, друга – в інтервалі 65-85 мол. % Sb_2S_3 при вмісті Cu_2S до 15 мол. %.

У порівнянні з аналогічною германійвмісною системою $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, встановлено суттєве зменшення області склоутворення. На нашу думку, це зумовлено як природою металу, так і труднощами отримання вихідних бінарних халькогенідів SnS_2 та Sb_2S_3 в склоподібному стані. Зокрема, станум (IV) сульфід має шарувату кристалічну структуру з переважно іонно-ковалентними зв'язками, що не сприяє утворенню тривимірної аморфної сітки.

5.4.4. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Область склоутворення в аргентумовмісній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [65, 66, 73, 74] встановлена за результатами РФА та ДТА ~55 сплавів (рис. 5.7), дифрактограми окремих подано на рис. Ж. 4 (Дод. Ж).

Максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла у квазіпотрійній системі становить 70 мол. %. На перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ в склоподібному стані отримали сполуку Ag_2GeS_3 , одержати $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ в аморфному стані не вдалось. Результати добре корелюють із даними [15]. Це пояснюється відсутністю структурно-хімічної основи у вигляді сітки різним чином з'єднаних тетраедрів $[\text{GeS}_4]$. Натомість, руйнування структурної сітки при збільшенні вмісту срібла сприяє значному зростанню іонної провідності, як це є у випадку Ag_8GeS_6 [46]. Ag_8GeS_6 при кімнатній температурі має змішану іонно-електронну провідність і переходить у суперіонний стан лише при переході у високотемпературну



модифікацію, що характерно для більшості сполук родини аргіродитів [49]. Наявність великої кількості дефектних позицій і значною мірою розшита структурна сітка створюють сприятливі умови для міграції іонів і можуть бути причиною високої іонної провідності по Ag^+ -іонах у сполуці $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ уже при кімнатній температурі [15]. Область склоутворення на обмежуючій стороні $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ має більшу протяжність 0-70 мол. % Ag_2S , що узгоджується з даними [75].

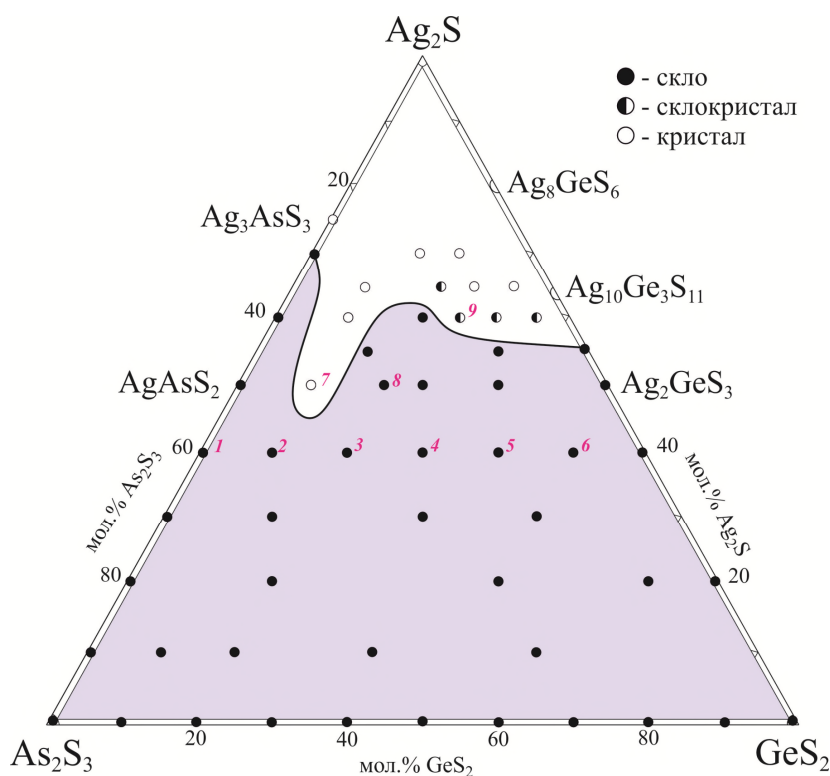


Рис. 5.7. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$
(рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ [64, 66, 73] область існування стекол (рис. 5.8) встановлена на основі результатів аналізу ~45 зразків.

Область склоутворення при вмісті 30-100 мол. % As_2S_3 практично паралельна до сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, вміст SnS_2



при цьому не перевищує 20 мол. %. На перерізі $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ як і в аналогічній купрумівмісній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ в усьому концентраційному інтервалі – стекла.

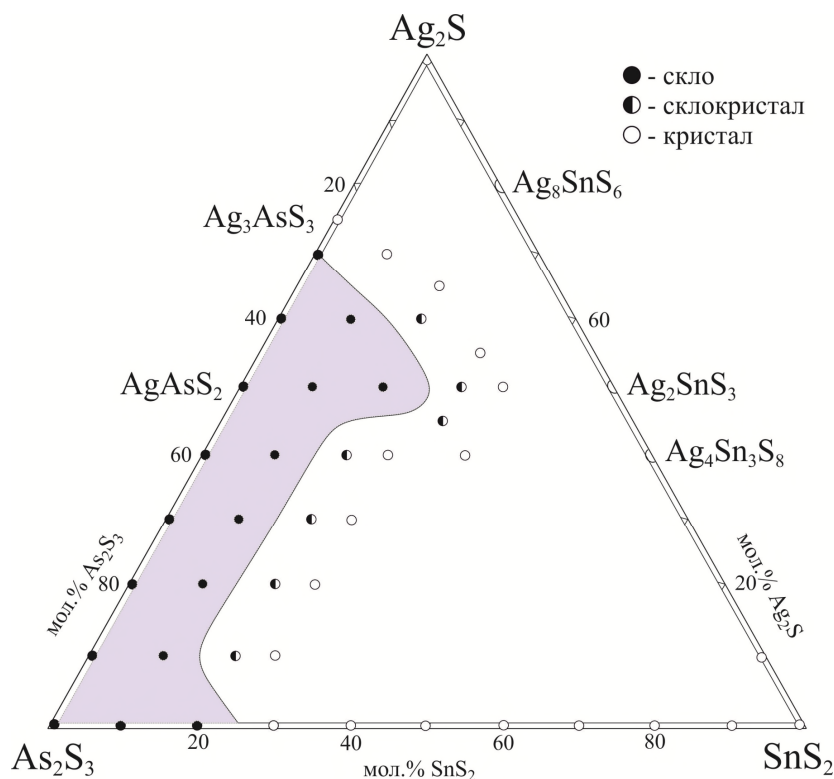


Рис. 5.8. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

5.4.5. Системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$

Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ є значною (рис. 5.9) [76]. Зокрема, вздовж бінарного перерізу $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ склозразки утворюються в усьому дослідженому концентраційному інтервалі, що вказує на високу сумісність структурних одиниць AsSe_3 та GeSe_4 у формуванні аморфної сітки.

Область склоутворення рівномірно розширюється в глибину концентраційного трикутника до ізоконцентрати 45 мол. % Ag_2Se , зберігаючи при цьому аморфний характер зразків. В системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ склоподібна область



встановлена в інтервалі 0-40 мол. % As_2Se_3 . Стекла отримували шляхом швидкого гартування розплавів від 1123 К у воду. Склоподібний стан зразків підтверджено за відсутністю кристалічних включень при перегляді в мікроскоп при збільшеннях $\times 400$, $\times 1000$.

Отримані результати свідчать про те, що As_2Se_3 та GeSe_2 є ефективними склоутворювачами, а Ag_2Se , незважаючи на свою йонну природу, може бути введений у значних кількостях без втрати аморфного стану.

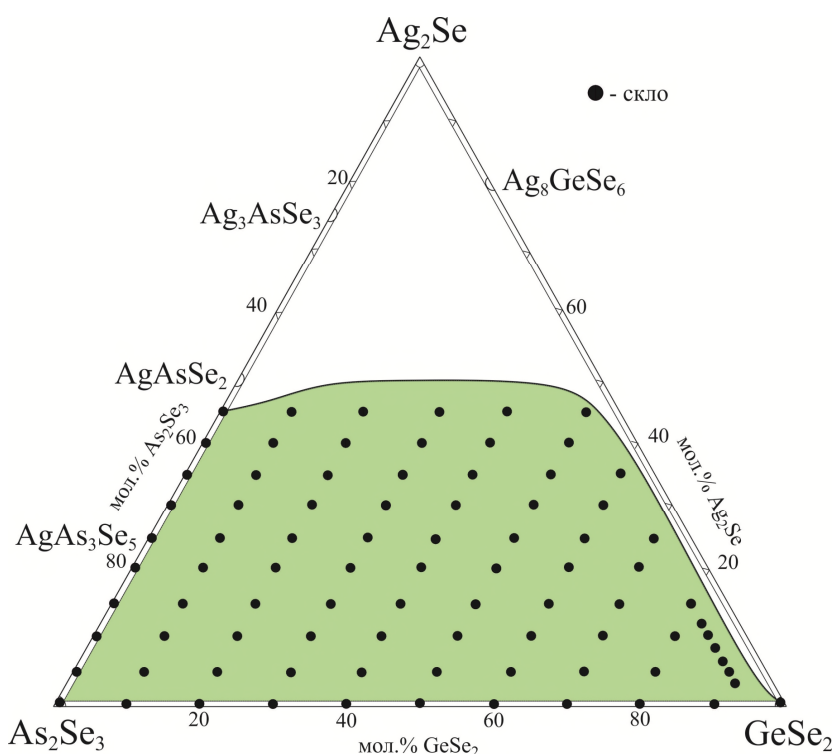


Рис. 5.9. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Область склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ (рис. 5.10) встановлена на основі аналізу близько 40 зразків із використанням методів РФА та ДТА.

Область склоутворення локалізується переважно в куті концентраційного трикутника, що відповідає високому вмісту



As_2Se_3 . Вона простягається вздовж бічної сторони As_2Se_3 – SnSe_2 до вмісту приблизно 50 мол. % SnSe_2 , при цьому вміст Ag_2Se в склоподібних зразках не перевищує 30 мол. %.

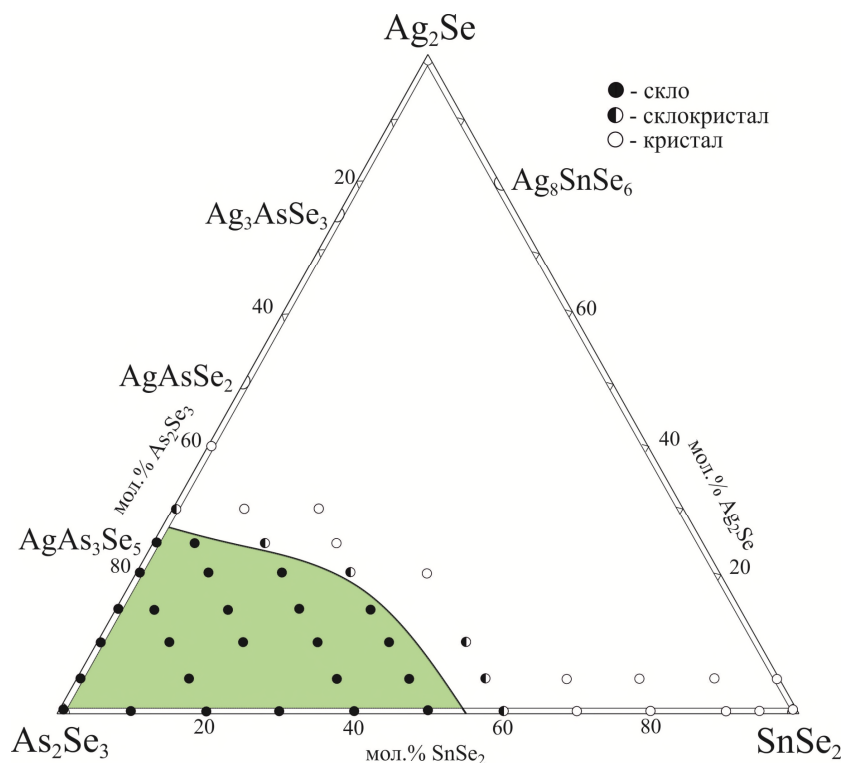


Рис. 5.10. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

5.4.6. Системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$

Область існування стекол в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 5.11) [64, 66, 73, 74] встановлена за результатами РФА та ДТА ~60 зразків, дифрактограми окремих подано на рис. Ж. 5 (Дод. Ж).

Область склоутворення прилягає до квазібінарної системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, суттєво розширюючись в глибину концентраційного трикутника. При цьому по перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ в склоподібному стані отримали зразки від 45 до 100 мол. % GeS_2 , що добре узгоджується з даними [15]. Встановлено, що в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при вибраному



режимі гарту стекла не утворюються. Аморфну оранжево-червону модифікацію Sb_2S_3 згідно [15] можна отримати використовуючи високу швидкість охолодження (473-523 K). Проте при нагріванні отриманого стекла до 723 K відбувається його повна кристалізація. Імовірно, можливість отримання Sb_2S_3 в склоподібному стані пов'язана з особливістю структури сполуки, а саме зі здатністю до зниження координаційного числа Стибію.

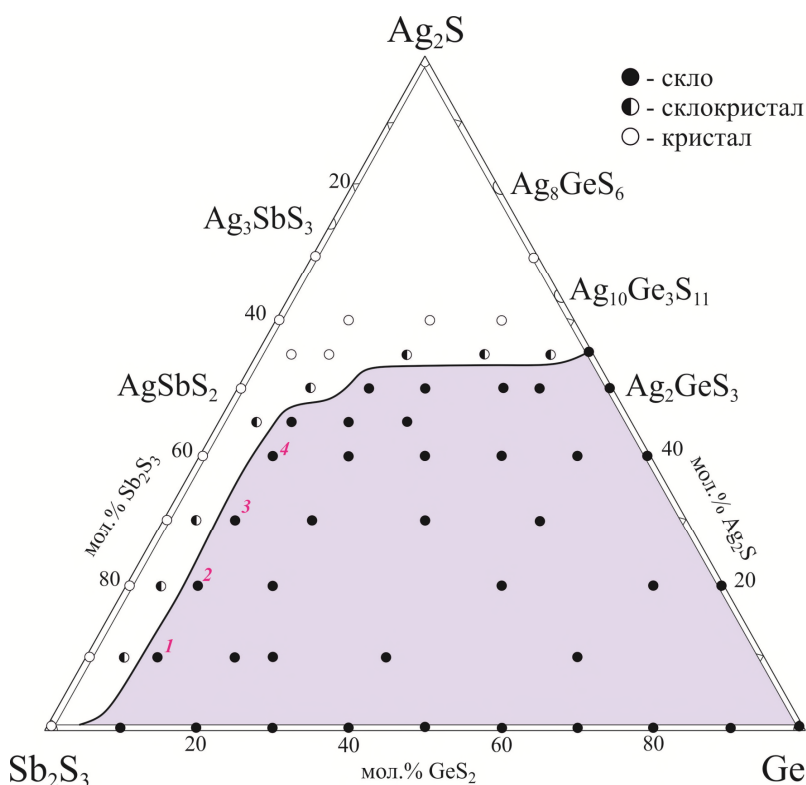


Рис. 5.11. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рожевим кольором позначено склади зразків, для яких приведені дифрактограми)

Для дослідження області склоутворення в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 5.12) [64, 66, 73, 74] синтезовано ~40 зразків. В результаті дослідження встановлено наявність двох ізольованих областей склоутворення в межах концентраційного трикутника: одна



знаходиться в інтервалі 15-35 мол. % SnS_2 , включаючи при цьому менше 15 мол. % Ag_2S , інша – в інтервалі 75-85 мол. % SnS_2 , максимальний вміст Ag_2S , що входить до складу скла, становить до 10 мол. %.

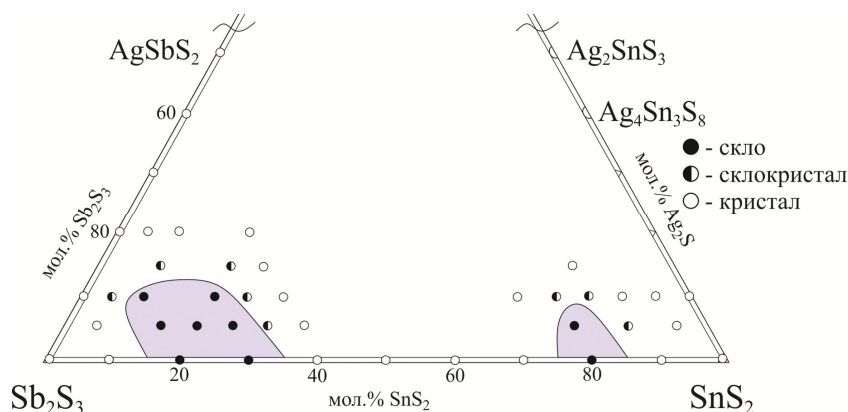


Рис. 5.12. Область склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Обмежений характер склоутворення пояснюється низькою склоутворювальною здатністю як SnS_2 (через його шарувату структуру), так і Sb_2S_3 . У поєднанні з наявністю Ag_2S як модифікуючого компоненту суттєво ускладнює формування однорідної аморфної фази в більшій частині концентраційного простору.

5.5. Властивості склоподібних зразків квазіпотрійних систем

5.5.1. Термічні характеристики

Для окремих склоразків систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ методом ДТА визначено основні термічні параметри: температуру розм'якшення (склування) – T_g , температуру кристалізації – T_c , температуру плавлення – T_m . На основі отриманих результатів розраховано приведену температуру



склування T_{gr} ($T_{gr} = T_g / T_m$) для кількісної оцінки термічної стабільності стекол та константу Грубі $K_G = [(T_c - T_g)/(T_m - T_c)]$ для оцінки стабільності переохолодженого розплаву. Згідно з правилом Каузмана, якщо швидкість охолодження розплавів становить 10-100 K/с, то співвідношення температур склування і плавлення для аморфного матеріалу зазвичай становить приблизно 2/3 ($T_{gr} \approx 2/3$) [77]. Пізніші дослідження підтверджують універсальність цього правила навіть при значно вищих швидкостях гарту.

Система $Cu_2Se - As_2Se_3 - GeSe_2$. Результати ДТА для склоподібних зразків системи $Cu_2Se - As_2Se_3 - GeSe_2$ наведено в табл. 5.1-5.2. За отриманими даними встановлено, що всі термічні характеристики поступово зростають зі збільшенням вмісту $GeSe_2$. Вигляд типової термограми склоподібного зразка подано на рис. 5.13.

Уздовж ізоконцентрати 60 мол. % As_2Se_3 (табл. 5.1) досліджено зміну термічних характеристик залежно від вмісту $GeSe_2$. У межах 0-15 мол. % $GeSe_2$ усі досліджувані параметри залишаються практично незмінними. Це свідчить про незначний вплив Германію на структуру аморфної матриці при високій концентрації As_2Se_3 .

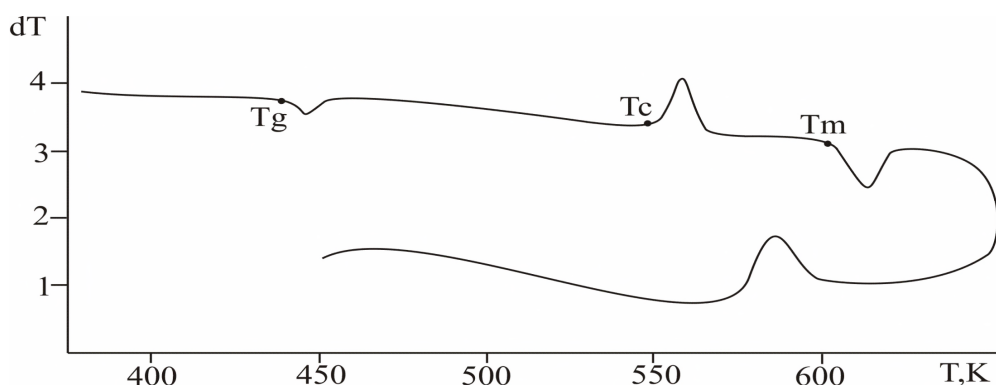


Рис. 5.13. Термограма склоподібного зразка складу 10 мол. % Cu_2Se – 85 мол. % As_2Se_3 – 5 мол. % $GeSe_2$



При вмісті понад 15 мол. % GeSe_2 спостерігається різка зміна термічних параметрів, що вказує на структурну перебудову аморфної фази. Цей перегин на залежності «склад – властивість» відповідає складу, що лежить на перетині As_2Se_3 – Cu_2GeSe_3 .

Таблиця 5.1

Склади та характеристичні температури склозразків системи Cu_2Se – As_2Se_3 – GeSe_2 по ізоконцентраті 60 мол. % As_2Se_3

Склад, мол.%			Характеристичні температури, К			T_{gr}
Cu_2Se	As_2Se_3	GeSe_2	T_g	T_c	T_m	
35	60	5	464	603	726	0,64
33	60	7	459	613	731	0,63
30	60	10	459	620	742	0,62
25	60	15	460	625	783	0,59
20	60	20	465	645	823	0,56
15	60	25	467	632	810	0,58
12	60	28	470	640	815	0,58
10	60	30	483	697	827	0,58
6	60	34	480	675	805	0,58
5	60	35	479	665	809	0,59
2	60	38	490	672	770	0,64
0	60	40	491	633	739	0,66

Основні характеристики стекол у системі Cu_2Se – As_2Se_3 – GeSe_2 демонструють тенденцію до зростання зі збільшенням вмісту GeSe_2 при сталому вмісті Cu_2Se (табл. 5.2).

Графічне зображення залежностей температури склування T_g склоподібних сплавів від концентрації GeSe_2 по ізоконцентратах 5 мол. % та 15 мол. % Cu_2Se наведено на рис. 5.14 та на рис. 5.15 відповідно.



Таблиця 5.2

Склади та характеристичні температури склоразків
системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$

Склад, мол.%			Характеристичні температури, К			T_{gr}
Cu_2Se	As_2Se_3	GeSe_2	T_g	T_c	T_m	
1	2	3	4	5	6	7
0	100	0	458	592	649	0,71
	90	10	464	591	641	0,72
	80	20	471	521	623	0,71
	70	30	480	599	707	0,68
	60	40	491	633	739	0,66
	50	50	504	625	758	0,66
	40	60	530	689	798	0,66
	30	70	560	711	873	0,64
	20	80	580	699	925	0,62
	10	90	604	822	990	0,61
	0	100	635	833	1010	0,63
5	95	0	448	575	647	0,69
	90	5	452	594	640	0,71
	80	15	458	523	629	0,72
	70	25	472	609	715	0,66
	60	35	479	665	809	0,59
	55	40	484	607	803	0,60
	50	45	491	673	811	0,61
	45	50	499	697	821	0,61
	40	55	507	733	841	0,60
	35	60	512	726	854	0,60
	30	65	517	686	863	0,60
	20	75	533	678	910	0,58
	15	80	545	680	932	0,58
	10	85	561	676	965	0,58
	5	90	582	790	995	0,58
10	90	0	451	584	646	0,70
	85	5	442	554	630	0,70
	80	10	449	528	630	0,71
	70	20	449	594	786	0,57
15	85	0	427	497	670	0,64
	80	5	443	568	628	0,69
	75	10	439	535	651	0,67



Продовження табл. 5.2

1	2	3	4	5	6	7
15	70	15	448	524	782	0,57
	65	20	453	558	781	0,58
	60	25	467	632	810	0,58
	55	30	483	583	812	0,59
20	80	0	421	540	668	0,63
	75	5	431	599	670	0,64
	70	10	453	513	652	0,69
	60	20	465	645	823	0,56
0	100	0	458	592	649	0,71
5	95		448	575	647	0,69
10	90		451	584	646	0,70
15	85		427	497	670	0,64
20	80		421	540	668	0,63
30	70		459	501	738	0,62
5	90	5	457	594	640	0,71
15	80		443	568	628	0,69
20	75		431	599	670	0,64
25	70		457	566	695	0,66
30	65		454	524	693	0,66
35	60		464	603	726	0,64

По ізоконцентраті 5 мол. % Cu_2Se (рис. 5.14) перегини відповідають складам, що лежать, відповідно, на перерізі $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ (5 мол. % GeSe_2) та з моноваріантною кривою e_3E_2 і евтектичною точкою E_2 на ліквідусі квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ (15 мол. % GeSe_2).

По ізоконцентраті 15 мол. % Cu_2Se на залежності T_g від вмісту GeSe_2 виявляється мінімум при ~ 10 мол. %, що відповідає ділянці, близькій до моноваріантної кривої U_2E_1 .

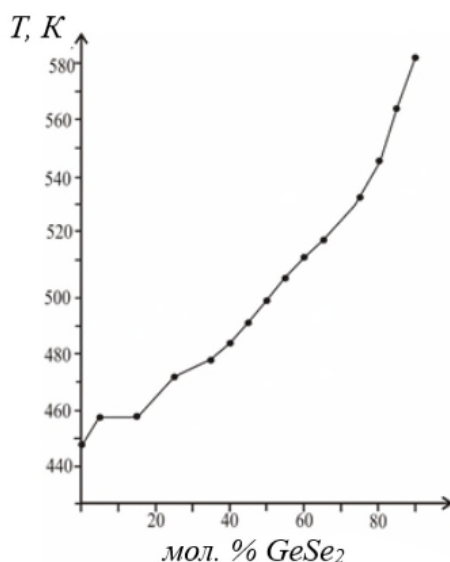


Рис. 5.14. Залежність T_g від вмісту GeSe_2 по ізоконцентраті 5 мол. % Cu_2Se

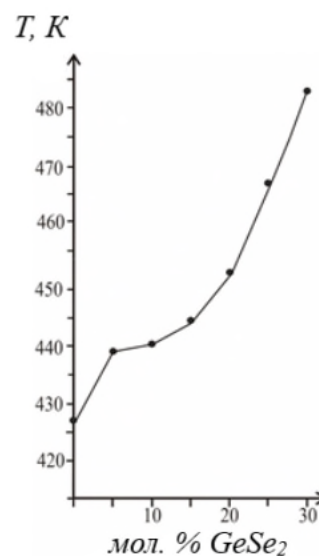


Рис. 5.15. Залежність T_g від вмісту GeSe_2 по ізоконцентраті 15 мол. % Cu_2Se

По ізоконцентрах GeSe_2 (табл. 5.2) спостерігається мінімум у значеннях властивостей стекол. Така зміна властивостей пояснюється різною послідовністю формування структурних одиниць в стеклах, яка, у свою чергу, визначається поверхнею ліквідуса квазіпотрійної системи [78].

Температура розм'якшення склоподібних зразків досліджуваної системи лежить в інтервалі 421-635 К. Схильність сплавів до склоутворення охарактеризована за допомогою приведеної температури склування, яка становить 0,57-0,72, що вказує на високу здатність зразків до склоутворення.

Порівняння з ізотермічним перетином системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ показує, що область склоутворення формується у трифазних областях, де присутні склоутворювачі – арсен (III) та германій (IV) селеніди. Ці зони характеризуються підвищеною ймовірністю формування



аморфної фази завдяки більш складній структурній організації, сприятливій для створення нерегулярної тривимірної сітки.

Порівнюючи область склоутворення з проекцією поверхні ліквідуса, бачимо, що склоподібні зразки потрапляють в область розміщення трьох квазібінарних евтектик, двох перехідних точок та двох потрійних евтектик. Чим менша різниця між температурами ліквідуса і солідуса, тим краще проходить склування, оскільки зменшується час на проходження температурного інтервалу між ними, тому найкраще отримуються у склоподібному стані склади нонваріантних точок. Поєднання розташування області склоутворення і елементів поверхні ліквідуса дозволяє припустити, які саме структурні одиниці та, яка послідовність їхнього формування у будь-якій одиничній склоподібній системі і, отже, вирішити питання будови, ступеня сформованості структурної одиниці і властивостей склоподібних напівпровідників складних систем.

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$. Результати ДТА склоподібних зразків квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ наведено в табл. 5.3.

Значення величини приведеної температури склування перебувають у межах 0,63-0,70. Такі значення є характерними для аморфних матеріалів з підвищеною термодинамічною стабільністю та високою здатністю до склоутворення. Значення T_{gr} із збільшенням вмісту SnSe_2 зменшуються, що свідчить про зростання схильності до кристалізації.



Таблиця 5.3

Склади та характеристичні температури склозразків
системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Склад, мол. %			Характеристичні температури, К			T_{gr}
Cu_2Se	As_2Se_3	SnSe_2	T_g	T_c	T_m	
0	100	0	458	602	648	0,70
30	70	0	459	608	684	0,67
2	91	7	460	603	682	0,67
0	90	10	434	603	650	0,67
3	83	14	478	609	702	0,68
4	77	19	480	603	707	0,68
0	80	20	431	609	664	0,65
10	70	20	486	602	718	0,68
6	66	28	498	607	715	0,69
0	70	30	474	604	738	0,64
0	60	40	482	605	770	0,63
0	50	50	500	608	776	0,64

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Для склозразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [74] методом ДТА визначено фізико-хімічні характеристики, характеристичні температури, по ізоконцентрах 0 мол. % GeS_2 та 40 мол. % Ag_2S .

В цій системі (табл. 5.4) для склозразків обмежуючої сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ характеристичні температури особливо не змінюються при збільшенні вмісту аргентум (І) сульфиду.

По ізоконцентраті 40 мол. % Ag_2S при збільшенні вмісту GeS_2 від 0 до 60 мол. % зростають температури склування (від 409 до 573 К), кристалізації (від 476 до 694 К), плавлення (від 668 до 809 К). Ймовірно тому, що область склоутворення в цій квазіпотрійній системі має значну протяжність і температури нонваріантних процесів по обмежуючій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ є значно нижчими (температури евтектики – 580 К і ліквідусу – ~680 К [79]) по цій



ізоконцентраті ніж по обмежуючій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ (температури евтектики – 903 K і ліквідусу – 910 K [49]).

Таблиця 5.4

Склади та характеристичні температури склозразків
системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Склад, мол.%			Характеристичні температури, K			T_{gr}	K_G
Ag_2S	As_2S_3	GeS_2	T_g	T_c	T_m		
0	100	0	402	469	608	0,66	0,48
10	90		419	492	673	0,62	0,40
20	80		416	472	669	0,62	0,28
30	70		421	486	657	0,64	0,38
40	60		409	476	668	0,61	0,35
40	50	10	436	572	643	0,67	1,91
	40	20	459	558	646	0,71	1,13
	30	30	474	584	688	0,68	1,06
	20	40	522	623	757	0,69	0,75
	10	50	561	643	768	0,73	0,66
	0	60	573	694	809	0,70	1,05

Значення величини приведеної температури склування (табл. 5.4) лежать в інтервалі 0,61-0,73. Це вказує на те, що більша частина зразків мають високу здатність до склоутворення ($T_{gr} = 0,64-0,74$), при $T_{gr} < 0,64$ сплави мають підвищену схильність до кристалізації [77].

Зростання температури розм'якшення також викликане і структурою скла. Особливістю структури фази GeS_2 є наявність ланцюжків, що сформовані тетраедрами $\text{GeS}_{4/2}$, які зв'язані по кутах, в результаті формується шарувато-ланцюжкова структура GeS_2 . Арсен (III) сульфід містить пірамідальні угруповання $\text{AsS}_{3/2}$, для склозразків на основі Арсену переважає двовимірна шароподібна сітка. Це впливає на твердість і температуру склування, які більші для складів стекол на основі германію [80, 81]. В квазіпотрійній



системі вцілому спостерігаємо збільшення тенденції склозразків до кристалізації з розплаву зі зростанням вмісту германій (IV) сульфідів, що пояснюється його шаруватою структурою.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Для склозразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [74] методом диференційно-термічного аналізу визначено характеристичні температури по ізоконцентрах 10 мол. % GeS_2 та 40 мол. % Ag_2S (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Склади та характеристичні температури склозразків
системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Склад, мол.%			Характеристичні температури, К			T_{gr}	K_G
Ag_2S	Sb_2S_3	GeS_2	T_g	T_c	T_m		
10	80	10	438	534	685	0,63	0,64
20	70		412	532	662	0,62	0,92
30	60		386	502	634	0,61	0,88
40	50		373	464	602	0,62	0,66
40	40	20	397	522	652	0,61	0,96
	30	30	426	546	694	0,61	0,81
	20	40	442	589	748	0,59	0,92
	10	50	484	632	792	0,61	0,93
	0	60	573	694	809	0,70	1,05

По ізоконцентраті 10 мол. % GeS_2 зі збільшенням вмісту аргентум (I) сульфідів значення характеристичних температур зменшуються. При сталій концентрації Ag_2S (40 мол. %) зі збільшенням вмісту германій (IV) сульфідів температура розм'якшення має тенденцію до зростання від 373 К до 573 К, також зростають значення температур кристалізації (464-694 К) та плавлення (602-809 К), як і в аналогічній арсеновмісній квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Значення приведеної температури склування



для стекол (табл. 5.5) знаходиться в межах від 0,59 до 0,70. Отже, більшість зразків мають здатність до склоутворення.

Для окремих склоразків системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ визначено характеристичні температури методом ДТА по ізоконцентрах 0 мол. %, 5 мол. %, 10 мол. %, 15 мол. %, 20 мол. % Ag_2Se (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Склади та характеристичні температури склоразків
системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$

Склад, мол.%			Характеристичні температури, К			T_{gr}
Ag_2Se	As_2Se_3	SnSe_2	T_g	T_c	T_m	
0	100	0	458	578	600	0,74
	90	10	425	570	590	0,72
	70	30	445	583	600	0,74
	50	50	445	590	615	0,72
5	60	35	423	590	660	0,64
	80	15	413	572	625	0,66
	95	0	419	588	610	0,69
10	90	0	372	528	555	0,67
	80	10	355	520	538	0,66
	70	20	360	512	655	0,55
	60	30	425	495	670	0,72
	50	40	378	512	660	0,57
15	50	35	392	470	665	0,59
	60	25	385	495	665	0,58
	70	15	392	498	663	0,59
	80	5	385	485	625	0,62
	85	0	355	500	640	0,55
20	80	0	372	485	628	0,59
	70	10	380	465	638	0,71
	60	20	385	475	665	0,58

Отримані результати свідчать, що температура розм'якшення склоподібних сплавів системи у дослідженому інтервалі складів змінюється в межах 355-445 К, що характерно для халькогенідних матеріалів з середньою



міцністю міжатомних зв'язків. Величини приведеної температури склування знаходяться в інтервалі 0,55-0,74, що вказує на те, що частина зразків має високу здатність до склоутворення ($T_{gr} = 0,64-0,74$), інші мають підвищену схильність до кристалізації ($T_{gr} = 0,55-0,62$).

5.5.2. Мікротвердість

Мікротвердість аморфних матеріалів, що містять халькогени (S, Se, Te) у своєму складі, є одним із ключових параметрів, що визначає їх стійкість до механічних деформацій та придатність до використання в різних технологічних застосуваннях. Оптимізація хімічного складу та режимів термічної обробки дозволяє керовано змінювати механічні властивості цих матеріалів, що розширює перспективи їх застосування, зокрема, в оптоелектроніці та мікроелектроніці.

Вимірювання мікротвердості (H) зразків склоподібних матеріалів квазіпотрійних систем $Cu_2Se - As_2Se_3 - Ge(Sn)Se_2$ (табл. 5.7) здійснювали за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса [82]. Мікротвердість обчислювали за формулою:

$$H = 1854 \cdot P / d^2,$$

де P – навантаження, кг; d – довжина діагоналі квадратної основи відбитку на досліджуваній поверхні, мм.

Діагональ відбитку визначалась за формулою:

$$d = d' \cdot 0,315 \cdot 10^{-6} \text{ мм},$$

де d' – покази окулярмікрометра приладу ПМТ-3; $0,315 \cdot 10^{-6}$ мм – ціна поділки [83].

Оптимальні значення мікротвердості халькогенідних стекол зазвичай знаходяться в межах 9,8-39,2 ГПа. Проте



мікротвердість є динамічною характеристикою, що змінюється під впливом зовнішніх чинників, зокрема, лазерного опромінення. Тому конкретні значення мікротвердості залежать від складу матеріалу та умов його експлуатації. Наприклад, згідно з [84], під впливом лазерного випромінювання мікротвердість аморфних тонкоплівкових зразків системи As – Ge – Se знижується на 10-27 % протягом 25-30 хв експозиції. Аналогічно, в роботі [85] зазначено, що опромінення плівок складу $\text{Ge}_{32}\text{As}_8\text{Se}_{60}$ лазером з довжиною хвилі 655 нм і потужністю 50 мВт зменшує мікротвердість на 20 %. Після припинення опромінення спостерігається часткове відновлення механічних властивостей.

Значення мікротвердості стекол систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ наведено в табл. 5.7. Як видно з результатів, введення модифікатора Cu_2Se призводить до зниження мікротвердості, що пов'язано із формуванням більшої кількості слабших ковалентно-йонних зв'язків типу Cu – Se. Крім того, присутність йонного провідника купрум (I) селеніду може зумовлювати збільшення пористості матеріалу, що додатково знижує його твердість.

У свою чергу, склоутворювач As_2Se_3 сприяє формуванню просторово зв'язаних склоподібних структур, а GeSe_2 – утворенню міцних Ge – Se зв'язків, що забезпечують підвищення твердості. Зростання вмісту германію в системі посилює жорсткість структури завдяки більш щільному упаковуванню атомів, що, у свою чергу, позитивно впливає на механічну міцність матеріалу [81].

Залежно від функціонального призначення матеріалу, вимоги до значень мікротвердості можуть суттєво відрізнятися. Так, для оптичних застосувань прийнятними є



значення в межах 1,0-3,0 ГПа, для фазозмінних носіїв інформації – 1,5-2,5 ГПа, в електроніці та сенсорних пристроях – 2,0-4,0 ГПа, а для біомедичних матеріалів – 1,5-3,5 ГПа [86-88].

Таблиця 5.7

Склади та значення мікротвердості склоразків систем

$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$

Склад, мол. %			Н, ГПа	Склад, мол. %			Н, ГПа
Cu_2Se	As_2Se_3	GeSe_2		Cu_2Se	As_2Se_3	SnSe_2	
0	0	100	2,62	0	50	50	1,65
0	10	90	2,17	0	60	40	1,58
0	20	80	1,49	0	70	30	1,56
0	30	70	1,42	0	80	20	1,52
0	40	60	1,41	0	90	10	1,47
0	50	50	1,36	0	100	0	1,44
0	90	10	1,19	3	83	14	1,56
5	10	85	2,05	4	77	19	1,55
5	15	80	1,84	6	66	28	1,59
5	20	75	1,77	10	70	20	1,58
5	35	60	1,73	30	70	0	1,66
5	45	50	1,43				
5	55	40	1,37				
5	90	5	1,19				
10	50	40	1,46				
10	60	30	1,38				
10	70	20	1,04				
10	80	10	1,46				
10	90	0	1,46				
15	80	5	1,45				
20	70	10	1,45				
20	75	5	1,45				
20	80	0	1,15				
30	60	10	1,45				

Халькогенідні стекла широко використовуються в інфрачервоній оптиці: як матеріали для виготовлення лінз, оптичних волокон та інших елементів. Для таких застосувань важливо забезпечити достатній рівень мікротвердості для



стійкості до механічних впливів, при збереженні відносної пластичності, щоб уникнути крихкого руйнування. Надмірно низька твердість (< 1 ГПа) призводить до швидкого зношування при механічній обробці, тоді як надто висока твердість (> 3 ГПа) може спричинити підвищену крихкість матеріалу [89].

5.5.3. Оптичні властивості

Оптичні властивості склоподібних напівпровідникових матеріалів значною мірою визначаються положенням і формою краю фундаментального поглинання, що безпосередньо впливає на електричні, фотоелектричні та інші фізичні характеристики стекол. Дослідження спектрів оптичного поглинання в широкій області складу є важливим інструментом для аналізу електронної структури склоподібних напівпровідників і прогнозування їхніх властивостей.

У більшості аморфних матеріалів край фундаментального поглинання характеризується наявністю експоненціального «хвоста» у спектрах коефіцієнта поглинання, спектрально-температурна поведінка якого описується правилом Урбаха [90]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E_0 - h\nu}{\Delta}\right),$$

де Δ – параметр, що характеризує ступінь структурного безладу в матеріалі, зумовлений флуктуаціями складу, порушеннями симетрії, топологічним безладом тощо. Для скла Δ зазвичай не залежить від температури [90].

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. Досліджено серії склоподібних зразків по ізоконцентрах: 60 мол. % As_2Se_3 [91, 92], 5 мол. % Cu_2Se [93] та 15 мол. % Cu_2Se [94] системи



$\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$. Спектри поглинання $\alpha(h\nu)$ в області 1,0-2,0 еВ при температурі 293 К, що представлені на рис. 5.16, дозволили оцінити ширину забороненої зони E_g , яка зменшується зі збільшенням вмісту Cu_2Se (табл. 5.8).

Зі сторони високоенергетичної ділянки спектра (рис. 5.16) спостерігається експоненційна залежність $\alpha(h\nu)$, що свідчить про виконання правила Урбаха [95-97].

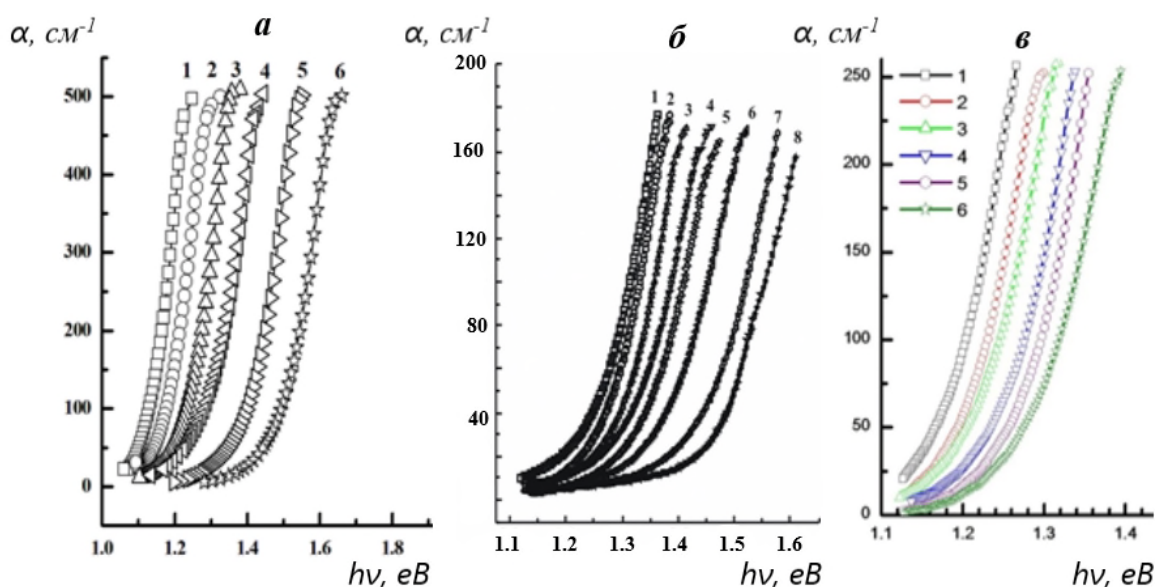


Рис. 5.16. Залежність коефіцієнта поглинання світла стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ від енергії фотонів по ізоконцентрацях:

- a** – 60 мол. % As_2Se_3 (1 – 33 мол. % Cu_2Se ;
2 – 30 мол. % Cu_2Se ; 3 – 25 мол. % Cu_2Se ; 4 – 12 мол. % Cu_2Se ;
5 – 6 мол. % Cu_2Se ; 6 – 2 мол. % Cu_2Se),
б – 5 мол. % Cu_2Se (1 – 0 мол. % GeSe_2 ; 2 – 5 мол. % GeSe_2 ; 3 – 15 мол. %
 GeSe_2 ; 4 – 25 мол. % GeSe_2 ; 5 – 35 мол. % GeSe_2 ; 6 – 45 мол. % GeSe_2 ;
7 – 85 мол. % GeSe_2 ; 8 – 90 мол. % GeSe_2),
в – 15 мол. % Cu_2Se (1 – 0 мол. % GeSe_2 ; 2 – 5 мол. % GeSe_2 ;
3 – 10 мол. % GeSe_2 ; 4 – 20 мол. % GeSe_2 ; 5 – 25 мол. % GeSe_2 ;
6 – 30 мол. % GeSe_2)

За правилом Урбаха з енергетичної залежності коефіцієнта поглинання визначено характеристичну енергію $\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$. Величина Δ для цих зразків змінюється в



діапазоні 0,05-0,16 еВ, що узгоджується з даними робіт [96, 97], в яких показано, що параметр нахилу урбахівського краю для найрізноманітніших склоподібних систем має значення 0,05-0,25 еВ. У нашому випадку величина D залежить від складу склоподібних сплавів. Найбільш впорядкованими є склади з низькою концентрацією модифікатора: 33 мол. % Cu_2Se /7 мол. % GeSe_2 /60 мол. % As_2Se_3 ; 95 мол. % As_2Se_3 /5 мол. % Cu_2Se .

Таблиця 5.8

Оптична ширина енергетичної щілини склоподібних сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при $T = 293 \text{ K}$

Склад, мол. %			a, cm^{-1}	E_g, eV
Cu_2Se	As_2Se_3	GeSe_2		
33	60	7	450	1,22
30		10		1,28
25		15		1,33
12		28		1,41
6		34		1,53
2		38		1,64
5	95	0	150	1,35
	90	5		1,36
	80	15		1,39
	70	25		1,43
	60	35		1,45
	50	45		1,48
	10	85		1,56
	5	90		1,58
15	85	0	250	1,26
	80	5		1,29
	75	10		1,31
	65	20		1,33
	60	25		1,35
	55	30		1,39

При збільшенні концентрації модифікатора Cu_2Se спостерігається збільшення крутизни краю поглинання, що



можна інтерпретувати зменшенням величини випадкового потенціального рельєфу для електронів в хвостах щільності станів, які примикають до країв зон. При введенні в склоутворюючу матрицю GeSe_2 спостерігається зростання Δ , тобто збільшення розмиття краю поглинання. Це можна інтерпретувати як наслідок зростання випадкового потенціального рельєфу в «хвостах» густини станів.

Підвищення температури призводить до зсуву спектрів оптичного поглинання в довгохвильову область, що свідчить про зменшення енергії фотонів, необхідної для міжзонних переходів. Вимірювання спектрів поглинання проводилось для всіх зразків цієї квазіпотрійної системи в широкому температурному діапазоні. Як приклад подано результати для зразка складу 15 мол. % Cu_2Se – 10 мол. % GeSe_2 – 75 мол. % As_2Se_3 (рис. 5.17). Для досліджуваного діапазону температур параметр Δ залишається сталим. Відомо [98], така поведінка характерна для більшості неупорядкованих структур і свідчить про домінування статичного безладу.

Температурна залежність ширини забороненої зони $E_g(T)$ у високотемпературній області описується лінійним наближенням [98]. Зміна E_g з температурою визначається температурним коефіцієнтом $\beta = dE_g/dT$, який кількісно описує ступінь зменшення ширини забороненої зони зі зростанням температури. З експериментальних даних (рис. 5.18) визначено, що значення температурного коефіцієнта становить приблизно $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$, що узгоджується з характерними значеннями для аморфних напівпровідників халькогенідного типу. Як видно з графіка, зі зростанням температури спостерігається поступове зменшення ширини забороненої зони. Така поведінка



пов'язана з розширенням енергетичних підзон, зростанням амплітуди коливань атомів та зміною локального оточення атомів, що призводить до більш щільного розміщення енергетичних станів поблизу країв зон.

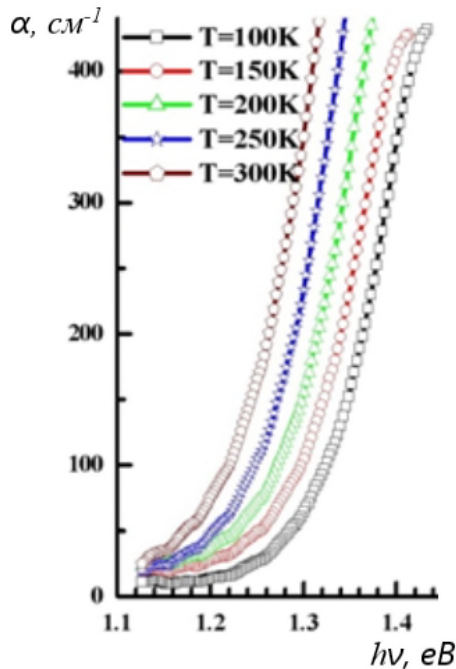


Рис. 5.17. Залежність коефіцієнта поглинання світла від енергії фотонів склосразка складу 15 мол. % Cu_2Se – 10 мол. % GeSe_2 – 75 мол. % As_2Se_3 при різних температурах

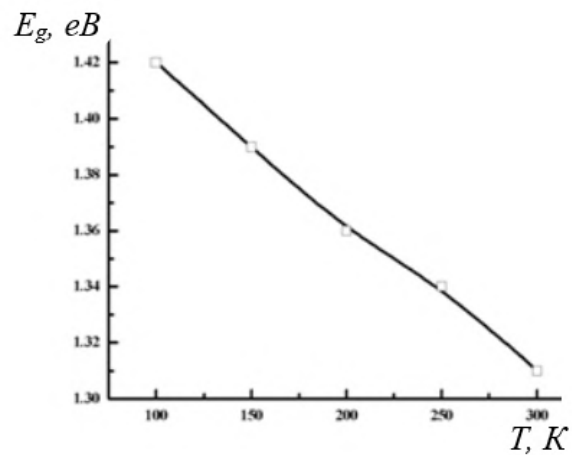


Рис. 5.18. Температурна залежність ширини забороненої зони для зразка складу 15 мол. % Cu_2Se – 10 мол. % GeSe_2 – 75 мол. % As_2Se_3

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Край поглинання для склоків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [73, 74] має експоненціальну форму. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ при кімнатній температурі ($T \approx 293$ K) для склоподібних сплавів системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [73] подано на рис. 5.19. В області краю дозовлених енергетичних зон спостерігається утворення «хвостів» густини станів, що є



наслідком позиційного розупорядкування атомів у некристалічній структурі.

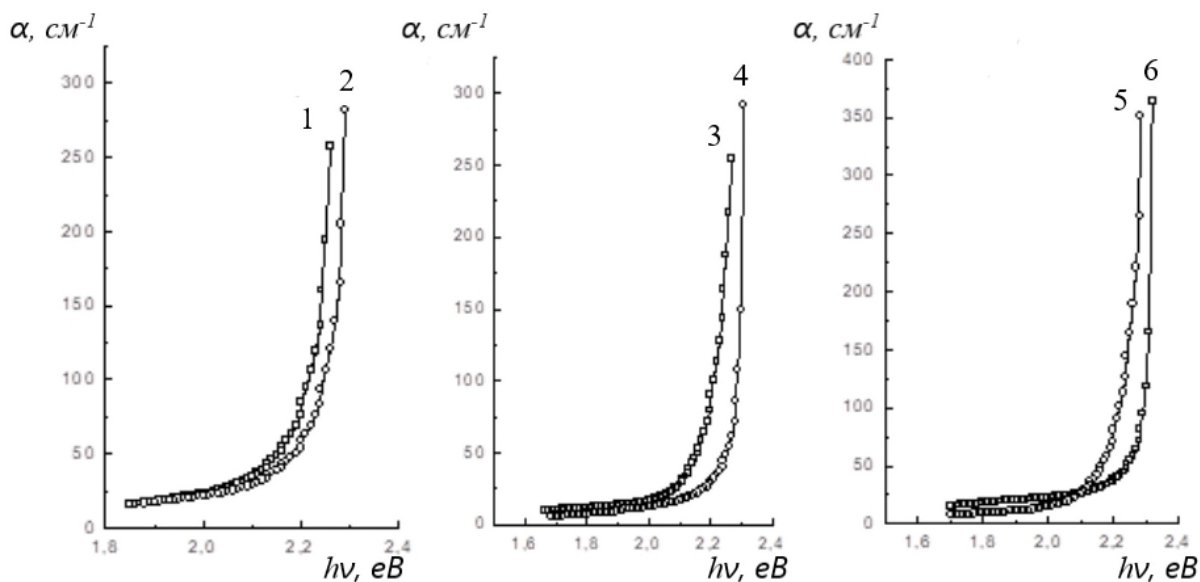


Рис. 5.19. Спектральні залежності краю поглинання для стекол системи As_2S_3 – GeS_2 при $T \approx 293$ К:

- 1 – 90 мол. % As_2S_3 – 10 мол. % GeS_2 ; 2 – 85 мол. % As_2S_3 – 15 мол. % GeS_2 ; 3 – 80 мол. % As_2S_3 – 20 мол. % GeS_2 ; 4 – 70 мол. % As_2S_3 – 30 мол. % GeS_2 ; 5 – 75 мол. % As_2S_3 – 25 мол. % GeS_2 ; 6 – 30 мол. % As_2S_3 – 70 мол. % GeS_2 ;

У дослідженій області $h\nu > 2,2$ еВ спектри $\alpha(h\nu)$ демонструють лінійну поведінку у напівлогарифмічному масштабі, що свідчить про виконання правила Урбаха [90]. Зі збільшенням вмісту арсен (III) сульфідів спостерігається зсув краю поглинання в довгохвильову область, що свідчить про вплив структурної досконалості на оптичні характеристики матеріалу.

Ширина забороненої зони E_g , визначена за значенням $\alpha \approx 300$ см^{-1} , наведена в табл. 5.9. Значення E_g для досліджуваних стекол знаходиться в межах 2,27–2,32 еВ і практично не залежить від складу, що пояснюється



подібними склоутворювальними властивостями арсен (III) та германій (IV) сульфідів, а також близькими йонними радіусами As^{3+} (0,047 нм) і Ge^{4+} (0,053 нм).

Залежно від складу, характеристична енергія розмиття краю поглинання $\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$, визначена згідно з правилом Урбаха [99], змінюється в межах 0,15-0,21 еВ (табл. 5.9). Отримані значення узгоджуються з даними [100, 101], згідно з якими параметр Δ для аморфних матеріалів зазвичай знаходиться в діапазоні 0,05-0,25 еВ.

Таблиця 5.9

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія
склоподібних сплавів системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Склад зразка, мол. %		E_g , еВ	Δ , еВ
As_2S_3	GeS_2		
90	10	2,27	0,17
85	15	2,30	0,18
80	20	2,28	0,21
75	25	2,32	0,17
70	30	2,31	0,15
30	70	2,29	0,15

Частотну залежність $\alpha(h\nu)$ для зразків системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [74] із різними співвідношеннями компонентів при кімнатній температурі подано на рис. 5.20. Результати оцінки ширини енергетичної щілини E_g ($\alpha \approx 150 \text{ см}^{-1}$) наведено в табл. 5.10.

Для стекол в області, де вікно пропускання незначне $h\nu < 1,9 \text{ еВ}$, формується «хвіст» щільності станів. Різке зростання α при $h\nu \approx 1,9 \text{ еВ}$ свідчить про домінування міжзонного поглинання над розсіюванням. На краю смуги власного поглинання, яка починається при $h\nu > 2,0 \text{ еВ}$,



наближення $\alpha(h\nu)$ до лінійної залежності свідчить про дотримання правила Урбаха.

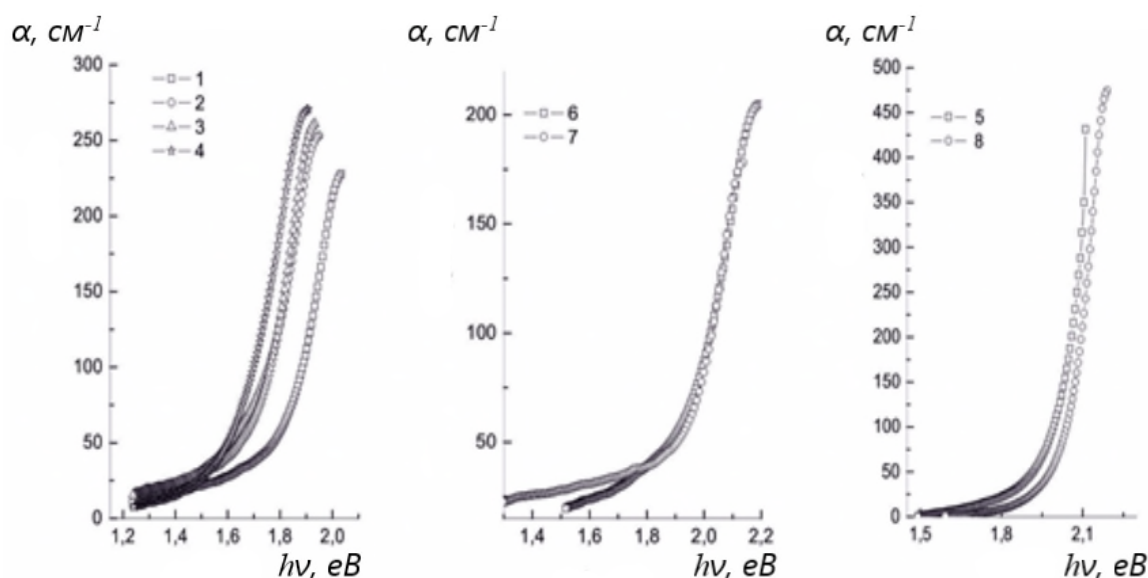


Рис. 5.20. Спектральні залежності краю поглинання для стекол системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при $T \approx 293 \text{ K}$

Таблиця 5.10

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

№ зразка	Склади зразків, мол. %			E_g , eV	Δ , eV
	Ag_2S	As_2S_3	GeS_2		
1	10	70	20	2,03	0,066
2	20	60		1,95	0,070
3	40	40		1,93	0,071
4	60	20		1,89	0,072
5	10	50	40	2,11	0,073
6	20	30	50	2,19	0,074
7	30	20		2,13	0,076
8	10	30	60	2,44	0,079

Зі збільшенням вмісту аргентум (I) сульфід у складі стекол за сталої концентрації GeS_2 (20 мол. %), край поглинання зсувається у довгохвильову область, при цьому ширина забороненої зони зменшується від 2,03 до 1,89 eV.



Аналогічне зниження E_g фіксується також при ізоконцентраті 50 мол. % GeS_2 – від 2,19 до 2,13 еВ при збільшенні вмісту Ag_2S на 10 мол. %. Це свідчить про появу додаткових станів у забороненій зоні внаслідок модифікації склоутворювальної матриці.

Отримані значення характеристичної енергії Δ для зразків цієї серії наведено в табл. 5.10. Результати свідчать про те, що зростання концентрації Ag_2S супроводжується розширенням «хвоста Урбаха», що є ознакою збільшення ступеня структурного безладу в аморфній матриці. Водночас отримані значення $\Delta=0,066\text{--}0,079$ еВ залишаються в межах, характерних для халькогенідних стекол, і вказують на помірний рівень безладу, незважаючи на введення модифікатора.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ для стекол системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [73, 74] при температурі 293 К наведено на рис. 5.21. Результат оцінки ширини енергетичної щілини E_g ($\alpha = 150 \text{ см}^{-1}$) подано в табл. 5.11.

Усі досліджені зразки демонструють експоненціальну поведінку краю поглинання, що свідчить про виконання правила Урбаха в області власного поглинання. Це означає, що оптичні переходи формуються з участю «хвостів» щільності станів, які примикають до країв дозволених зон.

Результати досліджень свідчать, що за сталої концентрації GeS_2 (20 мол. %) зі збільшенням вмісту аргентум (І) сульфідів з 10 до 40 мол. % ширина забороненої зони E_g зменшується від 1,84 до 1,68 еВ, що вказує на збагачення структури електронними станами в забороненій зоні. За сталої концентрації GeS_2 (50 мол. %) аналогічне



зменшення E_g спостерігається – від 2,12 до 2,08 еВ при збільшенні вмісту Ag_2S з 20 до 30 мол. %.

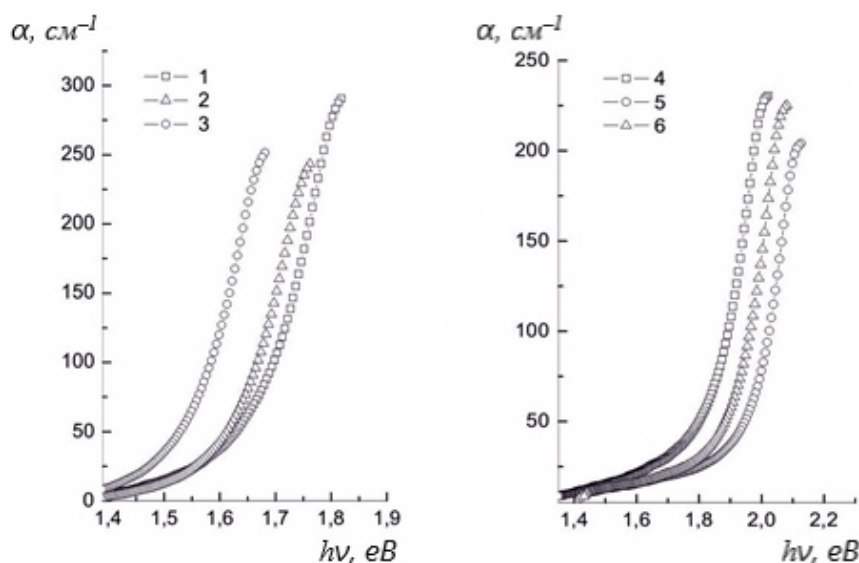


Рис. 5.21. Спектральні залежності краю поглинання стекол системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при $T \approx 293 \text{ K}$

Таблиця 5.11

Ширина енергетичної щілини та характеристична енергія склоподібних сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

№ зразка	Склади зразків, мол. %			E_g , еВ	Δ , еВ
	Ag_2S	Sb_2S_3	GeS_2		
1	10	70	20	1,84	0,067
2	30	50		1,76	0,071
3	40	40		1,68	0,073
4	10	50	40	2,02	0,072
5	20	30	50	2,12	0,074
6	30	20		2,08	0,076

Отже, введення аргентум (І) сульфіді до склоутворювальної матриці $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ призводить до зсуву краю поглинання в довгохвильову область, що супроводжується зменшенням ширини забороненої зони.



Параметр Δ , що визначає розмитість краю поглинання згідно з правилом Урбаха, для досліджених зразків знаходиться в межах 0,067-0,076 еВ, що відповідає значенням, характерним для халькогенідних аморфних матеріалів.

Крутизна краю поглинання зростає зі збільшенням вмісту Ag_2S (тобто зменшується Δ), що свідчить про зменшення структурного безладу – ймовірно, через зниження рельєфу випадкового потенціалу поблизу країв зони.

Найбільш впорядкованим зразком з цієї серії є скло складу 10 мол. % Ag_2S – 70 мол. % Sb_2S_3 – 20 мол. % GeS_2 , що має найбільше значення $E_g = 1,84$ еВ при мінімальному значенні $\Delta = 0,067$ еВ.

5.5.4. Нелінійно-оптичні властивості

Нелінійно-оптичні ефекти виникають в умовах дії інтенсивного електромагнітного поля на матеріал і зумовлені нелінійною поляризованістю середовища. Поляризація $P(E)$ у такому випадку описується розкладом у ряд за степенями напруженості електричного поля:

$$P(E) = \epsilon_0 [\epsilon^{(1)}E + \epsilon^{(2)}E^2 + \epsilon^{(3)}E^3 + \dots + \epsilon^{(m)}E^m + \dots],$$

де ϵ – n -порядку нелінійна оптична сприйнятливість, E – напруженість поля. Відповідно, такі ефекти, як генерація вищих гармонік, самофокусування та двофотонне поглинання, є результатом вищих членів цього розкладу, що проявляються при збільшенні інтенсивності світла.

Халькогенідні стекла, зокрема сульфідні та селенідні, застосовуються в телекомунікаційних пристроях і ключовою вимогою є визначення оптимального складу скла відносно нелінійної добротності (*Figure of Merit, FOM*) для фотонного



застосування. Вони повинні також володіти високими нелінійними індексами заломлення n_2 , низькою двофотонною абсорбцією (ТРА), визначеною за нелінійним абсорбційним коефіцієнтом β , що веде до оптимізації $FOM = n_2/\lambda\beta_{TRA}$, де λ – довжина хвилі лазера.

Сульфідні та селенідні стекла вважаються непрямозонними аморфними матеріалами, тому для них застосовуються деякі наближення при обрахунку оптичної ширини зони E_g (наприклад, через присутність «хвостів» важко точно встановити край власного поглинання). Існування хвостів Урбаха пояснюється статистичним розупорядкуванням та термічними ефектами, обумовлюючи двофотонну абсорбцію значно нижче половини ширини забороненої зони.

Лінійні властивості, α (лінійний абсорбційний коефіцієнт) і n_0 (лінійний індекс заломлення), значення яких є нижчими енергії забороненої зони, не проявляють сильної залежності від E_g , на відміну від нелінійних. Природньо, при заданих λ лазера, двофотонна абсорбція збільшується для Se-вмісного скла при зменшенні ширини забороненої зони. Для телекомунікаційних довжин хвиль потрібна ширина зони більша ніж 1,6 еВ для незначної двофотонної абсорбції. Певне її зростання в селенідних стеклах можна допустити, якщо n_2 росте швидше [102-106].

В роботах [107, 108] вивчалися системи As – S (Se,Te) та Ge – As – S (Se,Te). Заміна S на Se чи Te збільшувала n_2 з $2\cdot 10^{-18}$ м²/Вт для стекол на основі As₂S₃ до $11\text{-}30\cdot 10^{-18}$ м²/Вт для стекол на основі As₂Se₃ в близькій ІЧ-області. Автори вважають, що n_2 не тільки залежить від електронної густини незв'язуючої пари As і Se, але й від двофотонного



резонансного підсилення, яким супроводжується двофотонна абсорбція, коли енергія фотонів працюючого лазера приблизно рівна половині ширини забороненої зони матеріалів. В роботі [109] було показано, що гомополярні зв'язки As – As або Ge – Ge відіграють певну роль на малих відстанях.

В роботах [110-113] досліджувалися стекла складів $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ з точки зору генерації суперконтинууму, проводилося комп'ютерне моделювання процесів в оптоволокнах на їх основі. Був досягнутий когерентний суперконтинуумний спектр шириною 2-11 мкм при піковій потужності 950 Вт у волокні 10 мм, що працює в ІЧ-області; ці стекла перспективні в медичній візуалізації.

Досліджено температурну залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ) у склоподібних зразках системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [91] по ізоконцентраті 60 мол. % As_2Se_3 . Визначення проводились при фіксованому значенні довжини хвилі випромінювання $\lambda = 4,6 \mu\text{m}$ (рис. 5.22). Залежність інтенсивності ГТГ від температури виявила виражену асиметрію: у діапазоні низьких температур (4–40 К) спостерігається різке зростання інтенсивності генерації, після чого з підвищенням температури зростання сповільнюється.

Зі зменшенням ширини енергетичної щілини спостерігається зростання ефективності генерації третьої гармоніки, що узгоджується з результатами [114-117]. Така поведінка пояснюється особливостями нелінійно-оптичних процесів третього порядку, де поляризованість третього порядку значною мірою залежить від енергетичного розриву між заповненими і незаповненими станами. При зменшенні E_g зменшується енергетичний бар'єр для міжзонних



переходів, що підвищує ймовірність збудження електронів під дією інтенсивного оптичного поля і, відповідно, посилює нелінійну відповідь матеріалу.

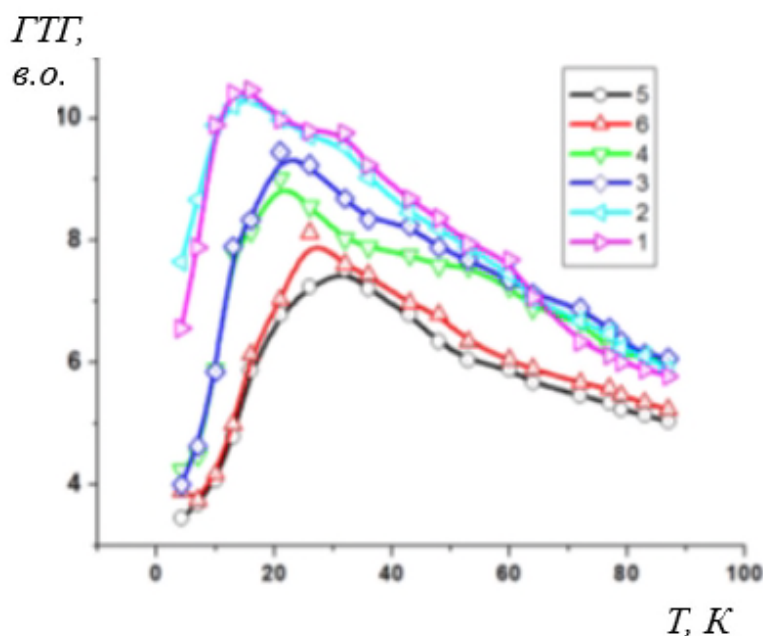


Рис. 5.22. Залежність генерації третьої гармоніки від температури для фундаментальних значень довжини хвилі 4,6 μm :

- 1) 33 мол. % Cu_2Se – 7 мол. % GeSe_2 – 60 мол. % As_2Se_3 ,
- 2) 30 мол. % Cu_2Se – 10 мол. % GeSe_2 – 60 мол. % As_2Se_3 ,
- 3) 25 мол. % Cu_2Se – 15 мол. % GeSe_2 – 60 мол. % As_2Se_3 ,
- 4) 12 мол. % Cu_2Se – 28 мол. % GeSe_2 – 60 мол. % As_2Se_3 ,
- 5) 6 мол. % Cu_2Se – 34 мол. % GeSe_2 – 60 мол. % As_2Se_3 ,
- 6) 2 мол. % Cu_2Se – 38 мол. % GeSe_2 – 60 мол. % As_2Se_3

5.5.5. Люмінесцентні властивості

Халькогенідні стекла, леговані тривалентними йонами рідкісноземельних металів, є предметом інтенсивних досліджень завдяки їхнім унікальним властивостям, зумовленим особливостями електронної структури цих елементів. Такі матеріали розглядаються як перспективні для застосування в оптичних сенсорах, активних середовищах лазерної техніки та в телекомунікаційних системах [118-120].



Сульфідні стекла характеризуються високим показником заломлення ($n = 1,8-2,5$), широким діапазоном прозорості у видимій та інфрачервоній області спектра, а також проявляють виражені нелінійно-оптичні характеристики [121-122].

Ключовою умовою формування ефективних люмінофорів та активних середовищ для лазерної і сенсорної техніки є оптимальний вибір складу склоутворюючої матриці і концентрації легуючої домішки. Введення йонів РЗМ у халькогенідне скло призводить до виникнення напружень у катіонній підґратці і деформації структури скляної матриці, що зумовлено значною різницею йонних радіусів катіонів склоутворюючих компонентів і РЗМ: $r(\text{Ge}^{4+}) = 0,044$ нм, $r(\text{As}^{3+}) = 0,069$ нм, $r(\text{Sb}^{3+}) = 0,09$ нм, $r(\text{Nd}^{3+}) = 0,099$ нм та $r(\text{Er}^{3+}) = 0,085$ нм [123].

Люмінесценція в сульфідних стеклах зазвичай спостерігається лише при низьких температурах (менше 100 К), що істотно обмежує їх застосування в оптоелектроніці. Для розширення робочого температурного діапазону до скла вводять йони РЗМ, які виступають як оптично активні центри випромінювання. Внутрішньооболонкові f-f переходи в таких йонах забезпечують ефективну фотолюмінесценцію навіть за кімнатної температури [124].

Фотолюмінесцентні властивості досліджувалися для стекол систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [125] з огляду на широкі області склоутворення [64] і можливість варіювати вміст компонентів у значних межах без втрати аморфного стану [126-127]. Як активні йони для легування були обрані Nd^{3+} та Er^{3+} , що є добре вивченими модельними РЗМ.



Спектри фотолюмінесценції зразків складів 50 мол. % Ag_2S – (48- x) мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – x мол. % Er_2S_3 , де $x=1, 2, 3, 4$ [125] подано на рис. 5.23. Вимірювання проводились в інфрачервоному діапазоні (1000-1500 нм) за кімнатної температури. Рентгенофазовий аналіз (рис. 5.24) підтвердив аморфний стан матеріалів, відсутність кристалічних включень.

Результати спектроскопічного дослідження показали наявність двох характерних максимумів фотолюмінесценції при довжинах хвиль ~ 1070 нм та ~ 1350 нм, які відповідають переходам $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ та $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ в йонах Nd^{3+} та Er^{3+} , відповідно.

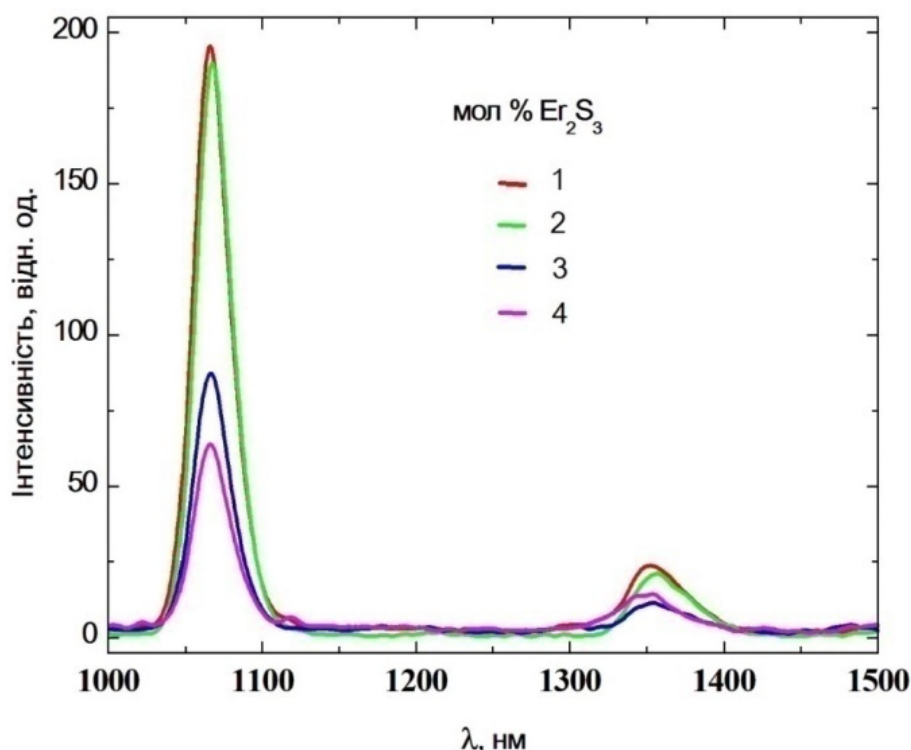


Рис. 5.23. Спектри фотолюмінесценції стекол складів 50 мол. % Ag_2S – (48- x) мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – x мол. % Er_2S_3 у ІЧ діапазоні (цифрами вказано x)

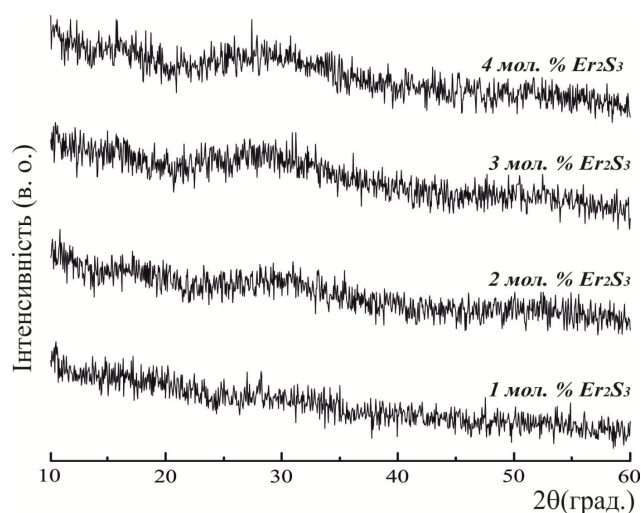


Рис. 5.24. Рентгенівські дифракційні шаблони стекол

Морфологія поверхні та елементний склад скла 50 мол. % Ag_2S – 44 мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – 4 мол. % Er_2S_3 досліджені за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 5.25) і енергодисперсійного аналізу (рис. 5.26), які підтвердили однорідність структури та відповідність вказаному складу.

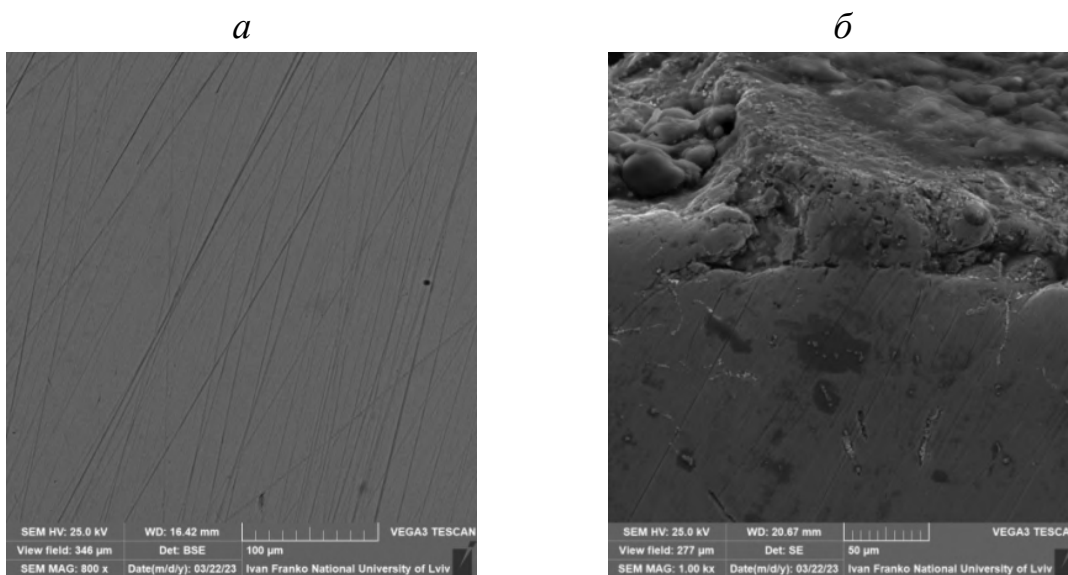


Рис. 5.25. SEM-зображення поверхні скла складу 50 мол. % Ag_2S – 44 мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – 4 мол. % Er_2S_3 при різному збільшенні: а – 800 х, б – 1.00 кх

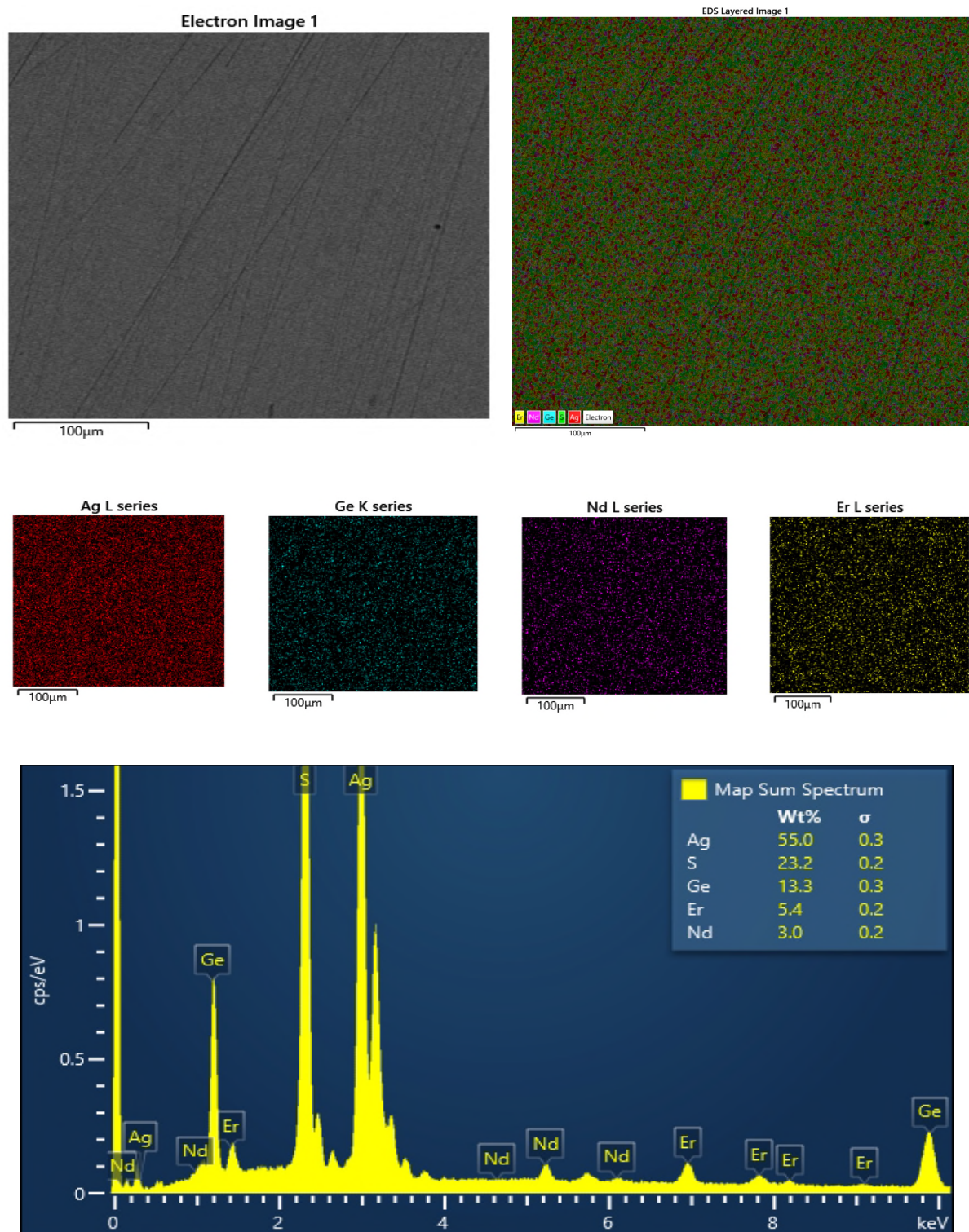


Рис. 5.26. Якісний та кількісний склад скложразка
50 мол. % Ag_2S – 44 мол. % GeS_2 – 2 мол. % Nd_2S_3 – 4 мол. % Er_2S_3



Для оцінки впливу Sb_2S_3 на люмінесцентні властивості було досліджено серію зразків скла складу 20 мол. % Ag_2S – 60 мол. % GeS_2 – (18- y) мол. % Sb_2S_3 – 2 мол. % Nd_2S_3 – y мол. % Er_2S_3 , де $y = 1, 2, 3, 4$.

Спектри фотолюмінесценції представлено на рис. 5.27, а результати рентгенофазового аналізу для відповідних складів – на рис. 5.28. Аналіз спектрів показав наявність інтенсивних піків випромінювання з максимумами при 1075 нм та 1350 нм, які, як і в попередньому випадку, є характерними для електронних переходів в йонах Nd^{3+} . Їх наявність свідчить про збереження активної люмінесцентної здатності неодимових центрів навіть при частковій заміні Sb_2S_3 на Er_2S_3 .

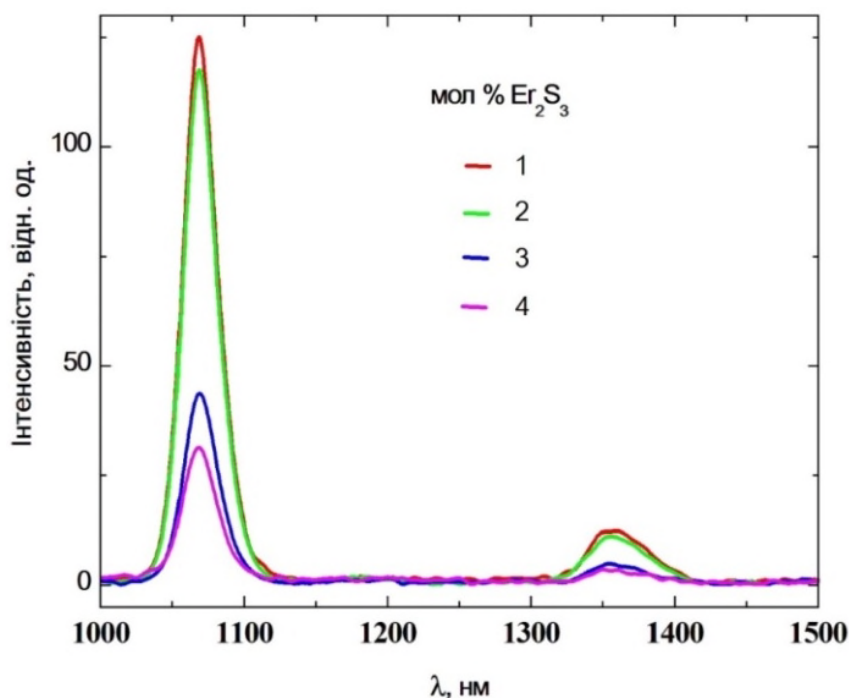


Рис. 5.27. Спектри фотолюмінесценції стекол складів 20 мол. % Ag_2S – 60 мол. % GeS_2 – (18- y) мол. % Sb_2S_3 , – 2 мол. % Nd_2S_3 – y мол. % Er_2S_3 у інфрачервоному діапазоні (цифрами вказано y)

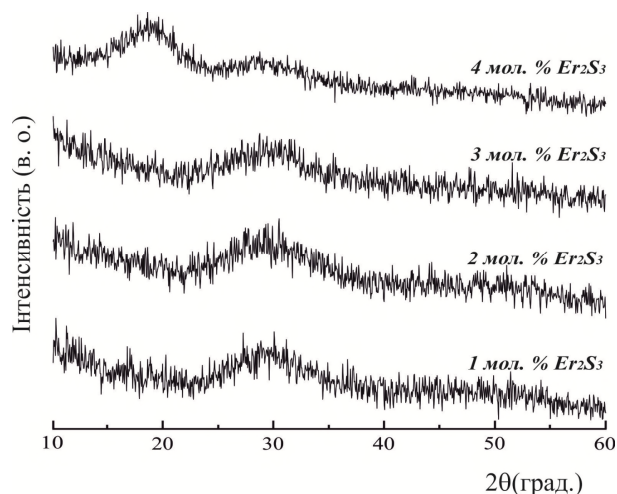


Рис. 5.28. Рентгенівські дифракційні шаблони стекол

Крім того, зіставлення спектральних даних із результатами фазового аналізу дозволяє зробити припущення про можливу роль структурного оточення йонів Nd^{3+} в ефективності випромінювання, а також про вплив ербію як можливого донора чи акцептора енергії у процесах міжйонного переносу.

Для з'ясування механізму випромінювання використано енергетичну діаграму рівнів йона Nd^{3+} (рис. 5.29). При збудженні зразків світлом із довжиною хвилі 805 нм йони Nd^{3+} переходять з стану $^4\text{I}_{9/2}$ в $^4\text{F}_{5/2}$. Після

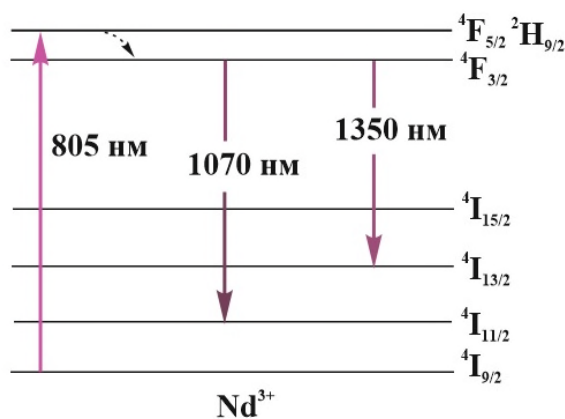
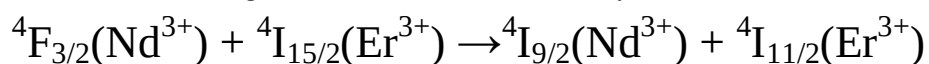


Рис. 5.29. Діаграма енергетичних рівнів в йоні Nd^{3+}

безвипромінювальної релаксації зі стану $^4\text{F}_{5/2}$ в стан $^4\text{F}_{3/2}$ йони Nd^{3+} випромінюють інтенсивну смугу фотолюмінесценції із максимумом довжини хвилі 1070 нм, переходячи в стан $^4\text{I}_{11/2}$. Крім того, перехід йонів зі стану $^4\text{F}_{3/2}$ в стан



$^4I_{13/2}$ супроводжується випромінюванням із довжиною хвилі 1350 нм. Незважаючи на присутність йонів Er^{3+} , характерні для них смуги фотолюмінесценції у межах 1000-1500 нм не зафіксовані, що зумовлено переважанням безвипромінювальних процесів у цих йонах у досліджених матрицях. Крім того, встановлено, що збільшення концентрації Er^{3+} спричиняє енергетичний трансфер між сусідніми йонами Nd^{3+} і Er^{3+} за схемою:



Відсутність смуг фотолюмінесценції, які пов'язані з йонами ербію в дослідженому спектральному діапазоні, обумовлено домінуванням безвипромінюючих переходів в йонах Er^{3+} в стеклах систем $Ag_2S - GeS_2$ та $Ag_2S - GeS_2 - Sb_2S_3$, які леговані неодимом та ербієм.

Висновки до розділу 5

Області склоутворення визначені в 12 квазіпотрійних системах, які в германійвмісних системах прилягають до сторін $As(Sb)_2S(Se)_3 - GeS(Se)_2$ та охоплюють увесь досліджуваний концентраційний інтервал. Проте отримати стибій (III) сульфід у склоподібному стані шляхом загартування розплавів від 1173 К у розчині натрій хлориду з подрібненим льодом не вдалося, що відповідає очікуванням згідно з літературними джерелами. Складність синтезувати Sb_2S_3 в склоподібному стані, на нашу думку, пояснюється тим, що існує велика відмінність у зв'язках і розташуванні між пірамідальними SbS_3 та тетраедричними GeS_4 одиницями.

Водночас, сполуки GeS_2 , As_2S_3 проявляють властивості ефективних склоутворювачів, що, зокрема,



пояснює широкі області утворення скла. GeS_2 – кристалохімічний аналог однієї з модифікацій SiO_2 – має шарувату структуру, що зумовлює його високу здатність до утворення скла. Важливим чинником є також електронна конфігурація атомів Ge, As і S, завдяки якій у структурі скла практично відсутні йонна та металічна складові хімічного зв'язку.

Максимальний вміст Cu_2S , який вдалося ввести до складу скла в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, становить приблизно 10-15 мол. %. У системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ області склоутворення значно вужчі, ніж у германійвмісних, і здебільшого зосереджені на перерізах $\text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Це, ймовірно, пов'язано як із хімічною природою металу, так і з труднощами отримання Sb_2S_3 та SnS_2 у склоподібному стані, хоча їх можна вважати склоутворювачами.

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ область склоутворення простягається від 75 до 100 мол. % As_2S_3 по перерізу $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, поширюючись у центральну частину концентраційного трикутника з включенням до ~15 мол. % Cu_2S .

У селеновмісних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ області склоутворення також прилягають до сторін $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. Для германійвмісної системи ця область простягається вздовж усієї межі.

У системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$, подібно до сульфуровмісної системи, область склоутворення обмежена і зосереджена поблизу кута As_2Se_3 .

В аргентумовмісних системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, на відміну від купрумовмісних, області склоутворення охоплюють майже весь концентраційний трикутник. Це, на



нашу думку, пов'язано зі збільшенням ковалентної складової хімічного зв'язку при переході від Cu_2S до Ag_2S .

У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ область склоутворення має велику протяжність, причому максимальний вміст Ag_2S у складі скла досягає 70 мол. %. На перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ у склоподібному стані вдалось синтезувати сполуку еквімолярного складу Ag_2GeS_3 , проте отримати аморфну фазу $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ за наведених умов не вдалось.

Область склоутворення на обмежуючій стороні $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ охоплює 0-70 мол. % Ag_2S . Область існування скла в аналогічній станумовмісній системі є меншою; при вмісті 30-100 мол. % As_2S_3 практично паралельна до сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, вміст SnS_2 при цьому не перевищує 20 мол. %. Це пояснюється тим, що SnS_2 , на відміну від GeS_2 , не був отриманий у склоподібному стані.

Порівняння систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ із відповідними селеновмісними системами свідчить про незначну різницю в областях склоутворення. У системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, подібно до арсеновмісної, область склоутворення охоплює значну частину трикутника. Проте за досліджених умов гарту утворення скла по перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ не зафіксовано. Ймовірно, здатність Sb_2S_3 переходити в склоподібний стан залежить від особливостей його структури, зокрема – від схильності Стибію до зниження координаційного числа.

Список використаних джерел до розділу 5

1. Нові склоподібні матеріали і методи їх синтезу. Хімія склоподібних матеріалів [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освіт. програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів»



- спец. 161 Хімічні технології та інженерія / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: М.М. Племянніков, Н.В. Жданюк. Електрон. текст. дані (1 файл). Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. 74 с.
2. Невпорядковані системи та квазікристали : навч. посіб. / Боровий М. О., Каленик О. О., Куницький Ю. А., Цареградська Т. Л. Київ : Інтерсервіс, 2014. 228 с.
 3. Stronskiy O. V., Telbiz G. M., Oleksenko P. F. Vlastyvosti i zastosuvannya khalkogenidnykh stekol. *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*. 2013. Vyp. 48. S. 30–53.
 4. Baidakov L. A., Blinov L. N. O korrelyatsii mezhdru atomno-strukturnimi kharakteristikami rasplavov i ikh sposobnostyu k stekloobrazovaniyu. *Fizika i khimiya stekla*. 1987. T. 13, № 3. S. 340–345.
 5. Amorfne poluprovodniki / M. Brodskii i dr.; pod red. M. Brodskii. M., 1982. 416 s.
 6. Felts A. Amorfne i stekloobraznie neorganicheskie tverdie tela. M., 1986. 556 s.
 7. Thorpe M. F., Cai Y. Mechanical and vibrational properties of networks structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989. Vol. 114. P. 19–24. DOI: [10.1016/0022-3093\(89\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90056-2)
 8. Petrov V. V., Kryuchin A. A., Rubish V. M. Materialy perspektivnykh optoelektronnikh ustroistv. Kiev : Naukova dumka, 2012. 336 s.
 9. Venger Ye. F., Melnichuk A. V., Stronskii A. V. Fotostimulirovannye protsessy v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh i ikh prakticheskoe primeneniye. Kiev : Akademperiodika, 2007. 283 s.
 10. Bernstein G. H., Liu W. P., Khawaja Y. N., Kozickiand M. N., Kerry D. K. High Resolution electron beam lithography with negative an dinorganic resists. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1988. Vol. 6, № 6. P. 2298–2307. DOI: 10.1116/1.584074.
 11. Flaschen S. S., Pearson A. D., Northover W. R. Low-melting inorganic glasses with high melt fluidities below 400°. *Journal of the American Ceramic Society*. 1959. Vol. 42, № 9. P. 450.
 12. Myuller R. L., Baidakov L. A., Borisova Z. U. Opit



- issledovaniya elektroprovodnosti sistemi mishyak – sera v stekloobraznom sostoyanii. *Vestn. LGU. Fizika i khimiya*. 1969. Vip. 4, № 22. S. 77–89.
13. Vinogradova G. Z., Dembovskii S. A. Issledovanie oblasti stekloobrazovaniya v sisteme S – As. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1965. T. 1, № 10. S. 1838–1844.
 14. Tolmachev I. D., Stronskii A. V. Opticheskie nelineinosti v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh (obzor). *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*. 2010. Vyp. 45. S. 27–48.
 15. Vinogradova G. Z. Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khalkogenidnykh sistemakh. Dvoynie i troinye sistemy. M.: Nauka, 1984. 176 s.
 16. Dembovskii S. A. Issledovanie v oblasti khimii khalkogenidnykh stekloobrazuyushchykh soedinenii i sistem na ikh osnove : avtoref. dis. ... d-ra khim. nauk : 02.00.00. M., 1971. 65 s.
 17. Karyakin Yu. V., Angelov I. I. Chistie khimicheskie veshchestva : prakt. rukovodst. M. : Khimiya, 1974. 409 s.
 18. Melekh B. T., Maslova Z. V., Ablova M. S. i dr. Stekloobraznii sulfid surmy i nekotorye yego svoistva. *Fizika i khimiya stekla*. 1976. T. 2, № 2. S. 189–190.
 19. Takebe H., Hirakawa T., Ichiki T., Morinaga K. Thermal Stability and Structure of Ge – Sb – S Glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2003. Vol. 111, № 1296. P. 572–575. DOI: [10.2109/jcersj.111.572](https://doi.org/10.2109/jcersj.111.572)
 20. Imaoka M., Yamazaki T. Chalcogenide glass of the GeS₂ system. *Seison Kenkyn*. 1967. Vol. 19, № 9. P. 261–262.
 21. Hilton A. R., Jones C. E., Brau M. New high temperature in frared transmitting glasses: II. *Infrared Physics and Technology*. 1962. Vol. 4, № 3. P. 213–221. DOI: 10.1016/0020-0891(64)90029-6.
 22. Kawamoto Y., Tsuchihashi S. Glass-forming regions and structure of glasses in the system Ge – S. *Journal of the American Ceramic Society*. 1969. Vol. 52, № 11. P. 626–627. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb15856.x.
 23. Bletskan D. I., Gerasimenko V. S., Sichka M. Yu. Opticheskie



- svoistva stekol GeS_x . *Fizika tverdogo tela*. 1967. T. 10, № 10. S. 3160–3162.
24. Bletskan D. I. Glass formation in binary and ternary chalcogenide Systems. *Chalcogenide Letters*. 2006. Vol. 3, № 11. P. 81–119.
 25. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192. DOI: 10.1107/S0567740876004913
 26. Шемет В. Я., Садовська Ю. В.. Халькогеніди у сучасному матеріалознавстві. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. 2014. Вип. 44. С. 81–119.
 27. Ayiriveetil A., Sabapathy T., Ajoy K. Kar, Asokan S. Photosensitivity study of GeS_2 chalcogenide glass under femtosecond laser pulses irradiation. *International Conference on Optical and Photonic Engineering* : conf. mater., Singapore, 17 July 2015. Singapore, 2015. DOI: 10.1117/12.2189653
 28. Aio L. G., Kokorina V. F. Stekloobrazovanie i svoistva stekol sistemy As – Ge – Se. *Optiko-mekhanicheskaya promyshlennost*. 1963. № 2. S. 36–43.
 29. Dembovskii S. A. Sopotavlenie fiziko-khimicheskikh svoistv khalkogenov i osnovnykh khalkogenidnykh soedineniy (stekloobrazovateley). *Neorganicheskie materialy*. 1969. T. 5, № 3. S. 463–471.
 30. Haistry R. W., Krebs H. Electrical conductivity of melts and their ability to form glasses. I. The germanium – antimony – selenium system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1969. Vol. 1, № 5. P. 399–426. DOI: 10.1016/0022-3093(69)90017-4.
 31. Nemilov S. V. Vyazkost i struktura stekol sistemy Se – Ge. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1964. T.37, № 5. S. 1020–1023.
 32. Feltz A., Lippman F. Zur Glasbildung im System germanium–selenium. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1973. Bd. 398, Nr. 2. S. 157–166.
 33. Bletskan D. I. Kristallicheskiye i stekloobraznyye khalkogenidy Si, Ge, Sn i splavi na ikh osnove. Uzhgorod : Zakarpattya, 2004. 292 s.
 34. Huang X., Zhang Y., Yang Z., Yu Y., Zhang Y., Zhang L.,



- Zhang X. Glass formation and mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in germanium–tin–sulfur ternary system. *Optical Materials Express*. 2016. Vol. 6, № 10. P. 3053–3060. DOI: 10.1364/OME.6.003053
35. Kaban I., Beuneu B., Hoyer W. Glass-formation region of ternary Sn–Sb–Se-based chalcogenide glasses. *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 7774–7780. DOI: 10.1007/s10853-005-0655-2
36. Shpotyuk O., Shpotyuk M., Ingram A., Golovchak R. Chalcogenide systems at the border of the glass-formation domain. *Physica Status Solidi B*. 2013. Vol. 250, № 10. P. 1986–1991. DOI: 10.1002/pssb.201350104
37. Goryunova N. A., Kolomiets B. T., Shilo V. P. Stekloobraznie poluprovodniki. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1958. T. 28, № 5. S. 981–985.
38. Danilov A. V., Myuller R. P. Elektroprovodnost sistemy $\text{AsSe}_{1.5}$ – Cu v stekloobraznom sostoyanii. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1962. T. 35, № 9. S. 2012–2016.
39. Savan Ya., Kozhina I. I., Borisova Z. U. Oblast stekloobrazovaniya v sisteme mishyak – selen – med. *Vestnik LGU. Fizika i khimiya*. 1967. № 10. S. 141–144.
40. Dembovskiy S. A., Kirilenko V. V., Khvorostenko A. S. Fazovye ravnovesiya i stekloobrazovanie v sistemakh As_2Se_3 – Cu_2Se i As_2Se_3 – SnSe (PbSe). *Neorganicheskie materialy*. 1971. T. 7, № 10. C. 1859–1861.
41. Orlova H. M., Alimbarashvili I. I., Dorogokuptseva A. P. O kharaktere strukturno-khimicheskogo vzaimodeystviya komponentov v stekloobraznoy sisteme As – Se – Cu. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1972. Vol. 45, № 11. P. 2385–2389.
42. Savan Ya., Kozhina I. I., Orlova H. M., Binder Kh. Issledovanie kristallizatsii stekol v sisteme Cu – As – Se. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1969. Vol. 5, № 3. P. 492–497.
43. Sun H. W., Tanguy B., Reau J. M. New Chalcoenide Glasses in the Sb–Ag–S System: Chemical and Electrical Properties, Structural Approach. *Materials Research Bulletin*. 1987. Vol. 22, № 7. P. 923–933.
44. Kolomiets B. T., Goryunova N. A., Shilo V. P. Stekloobraznoe



- sostoyanie v khalkogenidakh. *Stekloobraznoe sostoyanie*. L: Izd-vo AN SSSR, 1960. P. 456–460.
45. Kreidl N. D., Assabghi F., Boulos E., Patel P. Stekla, sodержashchie znachitelnye kolichestva serebra. *Fizika i khimiya stekla*. 1976. Vol. 2, No. 2. P. 170–177.
 46. Kovach S. K., Kokhan A. P., Voroshilov Yu. V. Elektrokhimicheskoe povedenie Ag_8GeS_6 i Ag_8GeSe_6 . *Ukrainskiy khimicheskiy Zhurnal*. 1993. Vyp. 59, № 4. S. 396–398.
 47. Kamitsos E. I., Kapoutsis J. A., Chryssikos G. D. et al. Structure and Optical Conductivity of Silver Thiogermanate Glasses. *Journal of Solid State Chemistry*. 1994. Vol. 112. P. 255–261. DOI: 10.1006/jssc.1994.1301.
 48. Mkami H. El, Deroide B., Zanchetta J. V. et al. Electron paramagnetic resonance study of Mn^{2+} and Cu^{2+} spin probes in $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{1-x}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 208. P. 21–28. DOI: 10.1016/S0022-3093(96)00509-1.
 49. Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
 50. Миколайчук О. Г., Мороз М. В., Орленко В. Ф., Олексин Д. І., Мороз В. М. Т-х діаграма стану в областях формування скла системи Ag – Ge – S. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9, № 4. С. 804–808.
 51. Borisova Z. U., Rykova T. S., Turkina E. Yu., Tabolin A. R. Vzaimodeystvie i stekloobrazovanie v sisteme Ge – Se – Ag. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1984. Vol. 20, № 11. P. 1796–1800.
 52. Borisova Z. U., Bogdanova A. V., Kazakova E. A., Rykova T. S., Sokolov N. A. Serebrosoderzhashchie khalkogenidnye stekla kak tverdye elektrolity. *Fizika i khimiya stekla*. 1982. Vol. 8, № 5. P. 578–583.
 53. Rykova T. S., Turkina E. Yu. Transportnye svoystva stekol v sisteme srebro – germanij – selen. *Fizika i khimiya stekla*. 2000. № 4. P. 535–539.
 54. Olekseyuk I. D., Kogut Yu. M., Parasyuk O. V. Glass-



- formation in the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se} - \text{GeSe}_2$ systems. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009. Vol. 2, № 3. P. 49–54. DOI: 10.31577/cma.2009.2.3.49
55. Yanying Li, Changgui Lin, Zhuobin Li, Feili Wang. Large tailorable range in optical properties of $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ chalcogenide glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2012. Vol. 14, № 9-10. P. 717–721.
56. Зінченко В. Ф., Чигринов В. Е., Мозкова О. В., Магунов І. Р., Стоянова І. В. Взаємодія та оптичні властивості зразків у системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ge}$. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 2. С. 366–371.
57. Baidakov L. A. Elektroprovodnost' stekloobraznoy sistemy mysh'yak – selen – germaniy. *Vestn. LGU. Fizika i khimiya*. 1962. № 22, Vyp. 4. P. 105–113.
58. Nemilov S. V. Vyazkost' i struktura stekol sistemy As – Ge – Se v oblasti bol'shogo sodержaniya selen. *Zhurnal prikladnoi Khimii*. 1964. Vol. 37, № 7. P. 1452–1457.
59. Nemilov S. V. Vyazkost' i struktura stekol sistemy As – Ge – Se v oblasti malogo sodержaniya selen. *Zhurnal prikladnoi Khimii*. 1964. Vol. 37, № 8. P. 1699–1708.
60. Vinogradova H. Z., Dembovskii S. A. Polya kristallizatsii sistemy As – Se – Ge v oblasti stekloobrazovaniya. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1968. Vol. 13, № 5. P. 1445–1450.
61. Borisova Z. U. Khimiya stekloobraznykh poluprovodnikov. L: Izd-vo Leningradskogo universiteta, 1972. 247 p.
62. Vasil'ev L. N., Seregin P. P., Shipatov V. T. Effekt Messbauera v sisteme As – Se – Sn. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1971. Vol. 7, № 11. P. 2069–2070.
63. Березнюк О. П., Дацька А. П., Мазурець І. І., Олексюк І. Д. Фазові рівноваги та область склоутворення у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Теорія і практика сучасної науки* : матеріали IV між нар. наук.-практ. конф., м. Одеса, 23–24 листоп. 2018 р. Херсон, 2018. Ч. 2. С. 157–160.
64. Березнюк О. П., Петрусь І. І., Смітюх О. В., Олексюк І. Д. Склоутворення в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$, $\text{C}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 4. С. 3–10. DOI: [10.](#)



- [32782/pcsd-2021-4-1.](#)
65. Березнюк О. П., Мазурець І. І., Олексеюк І. Д. Встановлення меж областей склоутворення у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$. *Хімічні Каразінські читання – 2018 : тези доповідей Х Всеукр. наук. конф. студ. та асп., м. Харків, 23–25 квітня 2018 р.* Харків, 2018. С. 19–20.
66. Березнюк О. П., Олексеюк І. Д., Петрусь І. І. Склоутворення в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали: матеріали Х Міжнар. наук. конф., м. Луцьк – Світязь, 25-29 черв. 2020 р.* Луцьк, 2020. С. 60–62.
67. Borisova Z. U. *Khalkogenidnye poluprovodnikovye stekla.* Leningrad : Leningr. un-t, 1983. 344 s.
68. Климович О. С., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д.. Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник ВДУ імені Лесі Українки. Хімічні науки.* 2007. № 15. С. 14 – 18.
69. Reshak A. H., Klymovych O. S., Myronchuk G. L., Zamuruyeva O. V., Zmiy O. F., Alahmed Z. A., Chyskŷ J., Bila J., Kamarudin H. Glass formation and third harmonic generation of $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ glasses. *Journal of Applied Physics.* 2014. Vol. 116. Article ID 143102. DOI: 10.1063/1.4897644
70. Aio L. H. Stekloobrazovanie i svoystva stekol sistemy As – Ge – Se. *Optiko-mekhanicheskaya promishlennost.* 1963. №. 2. P. 36–43.
71. Tarasevich S. A., Medvedeva Z. S., Kovaleva I. S., Antonova L. I. O vzaimodeystvii v troynoy sisteme Ag – As – Se po razrezu $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Zhurnal neorganicheskoy khimii.* 1972. Vol. 17. P. 1475–1478.
72. О. С. Купіч, О. Ф. Змій, І. Д. Олексеюк, М. Р. Гуч. Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. XVI Українська конференція з неорганічної хімії: зб. наук. праць за матеріалами конф., Ужгород, 20 – 24 вересня 2004. Ужгород, 2004. С. 183.
73. Berezniuk O. P., Petrus' I. I., Olekseyuk I. D.,



- Zamuruyeva O. V., Skipalskiy M. I. Phase equilibria, glass formation and optical properties of glasses in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{B}^{\text{IV}}\text{S}_2 - \text{C}^{\text{V}}\text{S}_3$ systems ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{C}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$). *Physics and Chemistry of Solid State. Section: Chemistry*. 2022. Vol. 23, № 1. P. 57–61. DOI: 10.15330/pcss.23.1.57-61.
74. Березнюк О. П., Петрусь І. І., Замуруєва О. В., Піскач Л. В. Властивості склоразків систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2022. Вип. 2, № 44. С. 41–44. DOI: 10.24144/2414-0260.2020.2.41-44.
75. Liu Jun, Videau J. J., Tanguy B., Portier J., Reau J. M. Investigation on glass in the $\text{As} - \text{Ag} - \text{S}$ system. *Materials Research Bulletin*. 1988. Vol. 23. P. 1315–1320.
76. Tveryanovich Yu. S., Patrusheva I. V., Pazin A. V., Belyakova N. V., Tabolin A. R. Electrical conductivity of glasses in the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system. *Fizika i khimiya stekla*. 1997. 23(2). P. 233–240.
77. Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low Temperatures. *Chemical Reviews*. 1948. № 43. P. 219–256. DOI: 10.1021/cr60135a002.
78. Олексеюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me} - \text{B}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$. Луцьк: Вежа, 1995. 347 с.
79. Klymuk T. L., Olekseyuk I. D., Mazurets I. I. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. № 8. P. 22–26.
80. Felts A. Amorfnie i stekloobraznie neorganicheskie tverdye tela. M., 1986. 556 s.
81. Stronskii O. V., Telbiz G. M., Oleksenko P. F. Vlastivosti i zastosuvannya khalkogenidnikh stekol. *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika*. 2013. Vyp. 48. S. 30–53.
82. Glazov V. M., Vigdorovich V. N. Mikrotverdost metallov i poluprovodnikov. M: Metallurgiya, 1969. 248 s.
83. Mikrotverdometr PMT–3. Instruktsiya po ispolzovaniyu. Leningradskoe optiko-mekhanicheskoe obedinenie, 1967. 17 s.
84. Rubish V. M., Pop M. M., Petrov V. V., Makar L. I., Kryuchyn A. A., Yasinko T. I., Rubish V. V., Mikaylo O. A., Kainz D. I., Kostyukevych S. O. Laser-induced changes of optical



- properties of amorphous films in the Ge-Se system. *Physical fundamentals, principles, and data registration methods*. 2024.
85. Kuzma V. V., Bilanich V. S., Flachbart K., Lofaj F., Csach K., Rizak V. M. Photoinduced changes of microhardness of amorphous thin films in the Ge-As-Se system. *Scientific Bulletin of Uzhhorod University. Physics Series*. 2014. № 36.
86. Шпортько К. В., Венгер Є. Ф. Оптичні властивості фазозмінних халькогенідів у інфрачервоному діапазоні. *Наукові вісті КІП : міжнародний науково-технічний журнал*. 2020. № 1(128). С. 61–66. DOI: 10.20535/kpi-sn.2020.1.198013
87. Boulard B., Tran V. T. T., Łukowiak A., Bouajaj A., Gonçalves R. R., et al. Photonic glass-ceramics: consolidated outcomes and prospects. *SPIE Optics and Photonics*, Aug 2015, San Diego, United States. 2015. Vol. 9364. P. 93640Z-1–93640Z-10. DOI: 10.1117/12.2078263
88. Reshef O., Keren-Zur S., Katz O., Markovich G., Oron D. Tellurite glass rods with nanodiamonds as photonic magnetic field and temperature sensors. *arXiv preprint*. 2021. DOI: 10.48550/arXiv.2110.08132
89. Sakaloš I. I., Sharkanj J. P., Horvat H. T., Rizak V. M. Gradient waveguides with a given profile of refractive index on the basis of chalcogenide glassy semiconductors for mid-infrared band. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2012. № 2. P. 19–24. DOI: 10.18524/1815-7459.2012.2.112978
90. Kolobov A. V., Konstantinov O. V. The Urbach rule in the configuration-coordinate model of amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine B*. 1979. Vol. 40, № 6. P. 475–481. DOI: 10.1080/01418637908226771.
91. Reshak A. H., Klymovych O. S., Myronchuk G. L., Zamuruyeva O. V., Zmiy O. F., Alahmed Z. A., Chyskŷ J., Bila J., Kamarudin H. Glass formation and third harmonic generation of $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ glasses. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116. P. 143102. DOI: 10.1063/1.4897644
92. Klymovych O. S., Myronchuk G. L., Kityk I. V., Zamuruyeva O. V., Zmiy O. F. Glass formation and the properties glasses in



- the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ system. *XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds: Collected abstracts*, Lviv, September 22–26, 2013. Lviv, 2013. P. 154.
93. Змій О. Ф., Климович О. С., Березнюк О. П., Мирончук Г. Л., Замуруєва О. В. Синтез та властивості склозразків у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ / XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, Одеса, 7 – 11 вересня 2014: тези доповідей. Одеса: Одеський нац. ун-т ім. Мечникова МОН України, 2014. С. 214.
94. Березнюк О. П., Климович О. С., Кримусь А. С., Мирончук Г. Л., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д. Властивості склозразків у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ / Матеріали I Міжнародної конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук», Луцьк, 30.05 – 03.06.2015. Луцьк: Вежа-Друк, 2015. С.129–132.
95. Vainshtein I. A., Zatsepin A. F., Kortov V. S. Osobennosti proyavleniya pravila Urbakha v stekloobraznikh materialakh. *Fizika i khimiya stekla*. 1999. T. 25, № 1. С. 85–95.
96. Vainshtein I. A., Zatsepin A. F., Kortov V. S., Shchapova Yu. V. Pravilo Urbakha v steklakh $\text{PbO} - \text{SiO}_2$. *Fizika tvyordogo tela*. 2000. T. 42, № 2. С. 224–229. DOI: 10.1002/pssc.200405416
97. Parasyuk O. V., Reshak A. H., Klymuk T. L., Mazurets I. I., Zamuruyeva O. V., Myronchuk G. L., Owsik J. Photothermal poling of glass complexes $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Optics Communications*. 2013. Vol. 307. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.optcom.2013.05.012
98. Klyava Ya. G. Pravilo Urbakha i kontinualnaya neuporyadochennost v nekristallicheskikh tverdykh telakh. *Fizika tvyordogo tela*. 1985. T. 27, № 5. С. 1350–1353.
99. Кевшин А. Особенности оптических свойств халькогенідних стекол та сильно дефектних монокристалічних халькогенідних сполук групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. *Фізика твердого тіла*. 2013. № 2. С. 35–40.



100. Tsisar O. V., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Marushko L. P., Olekseyuk I. D., Zamuruyeva O. V., Czaja P., Karasiński P., Naggar A. M., Albassam A. A., Lakshminarayana G. $\text{Ti}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ glasses for optically operated laser thirdharmonic generation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28. P. 19003–19009. DOI: 10.1007/s10854-017-7854-x
101. Parasyuk O. V., Reshak A. H., Klymuk T. L., Mazurets I. I., Zamuruyeva O. V., Myronchuk G. L., Owsik J. Photothermal poling of glass complexes $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Optics Communications*. 2013. № 307. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.optcom.2013. 05.012
102. Nasu H., Kubodera K., Kobayashi M., Nakamura M., Kamiya K. 3rd-harmonic generation from some chalcogenide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. Vol. 73, № 6. P. 1794–1796. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb09838.x
103. Harbold J. M., Ilday F. O., Wise F. W., Aitken B. G. Highly nonlinear Ge–As–Se and Ge–As–S–Se glasses for all-optical switching. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2002. Vol. 14, № 6. P. 822–824.
104. Harbold J. M., Ilday F. O., Wise F. W., Sanghera J. S., Nguyen V. Q., Shaw L. B., Aggarwal I. D. Highly nonlinear As–S–Se glasses for all-optical switching. *Optics Letters*. 2002. Vol. 27, № 2. P. 119–121.
105. Cardinal T., Richardson K. A., Shim H., Schulte A., Beatty R., Le Foulgoc K., Meneghini C., Viens J. F., Villeneuve A. Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As–S–Se. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. Vol. 257. P. 353–360. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)01025-5
106. Lenz G., Spalter S. Chalcogenide glasses. *Nonlinear Photonic Crystals*. 2003. Vol. 10. P. 255–267.
107. Smektala F., Quemard C., Leneindre L., Lucas J., Barthélémy A., De Angelis C. Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. Vol. 239, № 1–3. P. 139–142. DOI: 10.1016/S0022-3093(98) 00445-X
108. Cherukulappurath S., Guignard M., Marchand C., Smektala F.,



- Boudebs G. Linear and nonlinear optical characterization of tellurium-based chalcogenide glasses. *Optics Communications*. 2004. Vol. 242, № 1–3. P. 313–319. DOI: 10.1016/j.optcom.2004.05.080
109. Gopinath J. T., Soljačić M., Ippen E. P., Fuflyigin V. N., King W. A., Shurgalin M. Third order nonlinearities in Ge–As–Se-based glasses for telecommunications applications. *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96, № 11. P. 6931–6933. DOI: 10.1063/1.1807560
110. Goncalves C., Kang M., Sohn B., Yin G., Hu J., Tan D. T. H., Richardson K. New candidate multicomponent chalcogenide glasses for supercontinuum generation. *Applied Sciences*. 2018. Vol. 8. P. 2082. DOI: 10.3390/app8102082
111. Качалова Н. М., Войцехович В. С., Хоменко В. В. Генерація спектрального суперконтинууму в мікроструктурованих волокнах. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т.Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки*. 2010. № 4. С. 279–282.
112. Sharma R., Kaur S., Chauhan P., Kumar A. Computational design and analysis of $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ based rib waveguide for mid-infrared supercontinuum generation. *Optik*. 2020. Vol. 220. P. 165032. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165032
113. Chauhan P., Kumar A., Kalra Y. Numerical exploration of coherent supercontinuum generation in multicomponent $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ chalcogenide based photonic crystal fiber. *Optical Fiber Technology*. 2020. Vol. 54. P. 102100. DOI: 10.1016/j.yofte.2020.102100
114. Климович О. С., Іващенко І. А., Олексюк І. Д., Змій О. Ф. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. *Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія*. 2020. Т. 25, № 1. С. 31–42.
115. Купіч О. С., Змій О. Ф., Олексюк І. Д., Гуч М. Р. Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ / XVI Українська конференція з неорганічної хімії: зб. наук. праць за матеріалами конф., Ужгород, 20–24 вересня 2004. Ужгород, 2004. С. 183.
116. Климович О. С., Змій О. Ф., Олексюк І. Д. Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 -$



- As_2Se_3 . *Науковий вісник ЧНУ імені Лесі Українки. Хімічні науки*. 2013. № 23. С. 89–94.
117. Klymovych O. S., Zmiy O. F., Gulay L. D., Ostapyuk T. A. Phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ system and crystal structure of the AgAs_3Se_5 compound. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008. Vol. 1. P. 288–292.
118. Kumar K., Rai S. B., Rai A. Strong blue emission from Pr^{3+} ions through energy transfer process from Nd^{3+} to Pr^{3+} via Yb^{3+} in tellurite glass. *Spectrochimica Acta A*. 2008. Vol. 71. P. 508–512.
119. Nurhafizah H., Rohani M. S., Ghoshal S. K.. $\text{Er}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$ concentration dependent spectral features of lithium-niobate-tellurite amorphous media. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 443. P. 23–32. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.002)
120. Kityk I. V., Halyan V. V., Yukhymchuk V. O. Strelchuk V.V., Ivashchenko I. A., Zhydashchevskii Ya., Suchocki A., Oleksyuk I. D., Kevshyn A. G., Piasecki M. NIR and visible luminescence features of erbium doped $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 498. P. 380–385. DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.024](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.024)
121. Hager I. Z., El-Mallawany R., Bulou A. Luminescence spectra and optical properties of $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ glasses doped with Nd, Sm and Er rare earth ions. *Physica B: Condensed Matter*. 2011. Vol. 406, № 4. P. 972–980. DOI: [10.1016/j.physb.2010.12.041](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.12.041)
122. Naggar A. M., Albassam A. A., Lakshminarayana G., Halyan V. V., Ivashchenko I. A., Kevshyn A. H. Exploration of Nonlinear Optical Features of $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ Glasses for Optoelectronic Applications. *Glass Physics and Chemistry*. 2019. Vol. 45. P. 467–471. DOI: [10.1134/S1087659619060142](https://doi.org/10.1134/S1087659619060142)
123. Huang Y., Chen F., Lin R., Zhang X., Dai S., Nie Q., Zhang X. Glass formation and mid-infrared optical nonlinearities of chalcogenide glasses in germanium-tin-sulfur ternary system. *Optical Materials Express*. 2016. Vol. 6, № 10. P. 3053. DOI: [10.1364/OME.6.003053](https://doi.org/10.1364/OME.6.003053)
124. Kougia K., Munzar M., Tonchev D., Haugen C. D., Décorby R.



- G., McMullin J. N. Photoluminescence in Er-doped Ge–Ga–Se glasses. *Journal of Luminescence*. 2005. Vol. 112, № 1–4. P. 92–96. DOI: 10.1016/j.jlumin.2004.09.002
125. Яцинюк Т., Кевшин А., Галян В., Іващенко І., Артюх В., Березнюк О., Тарасенко А. Люмінесцентні властивості стекол $\text{Ag}_2\text{S–GeS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{S–GeS}_2\text{–Sb}_2\text{S}_3$ легованих ербієм та неодимієм. *Фізика та освітні технології*. 2023. № 4. С. 28–34. DOI: 10.32782/pet-2023-4-4
126. Галян В. В., Іващенко І. А., Кевшин А. Г., Олексеюк І. Д., Третяк А. П., Тищенко П. В. Безконтактні оптичні термосенсиори на основі монокристалу $(\text{Ga}_{54.59}\text{In}_{44.66}\text{Er}_{0.75})_2\text{S}_{300}$. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2018. Т. 15, Вып. 1. С. 44–52. DOI:10.18524/1815-7459.2018.1.126352.
127. Halyan V. V., Shevchuk M. V., Davydyuk G. Ye., Voronyuk S. V., Kevshyn A. H., Bulatetsky V. V. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2$ system. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2009. Vol. 12, № 2. P. 138–142. DOI: 10.15407/spqeo12.02.138.



Додаток А

Дифрактограми бінарних та тернарних сполук

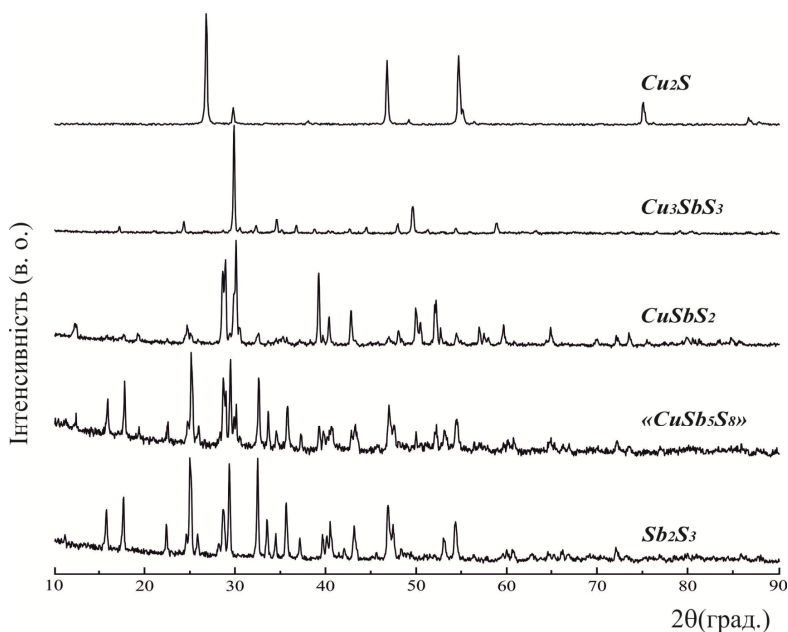


Рис. А.1.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К

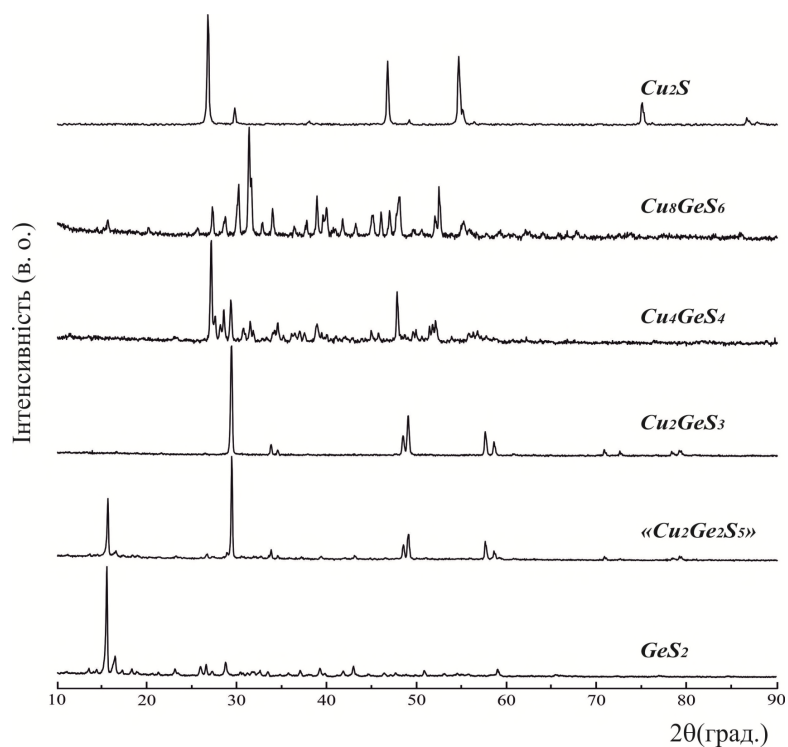


Рис. А.2.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ при 500 К



Продовження Дод. А

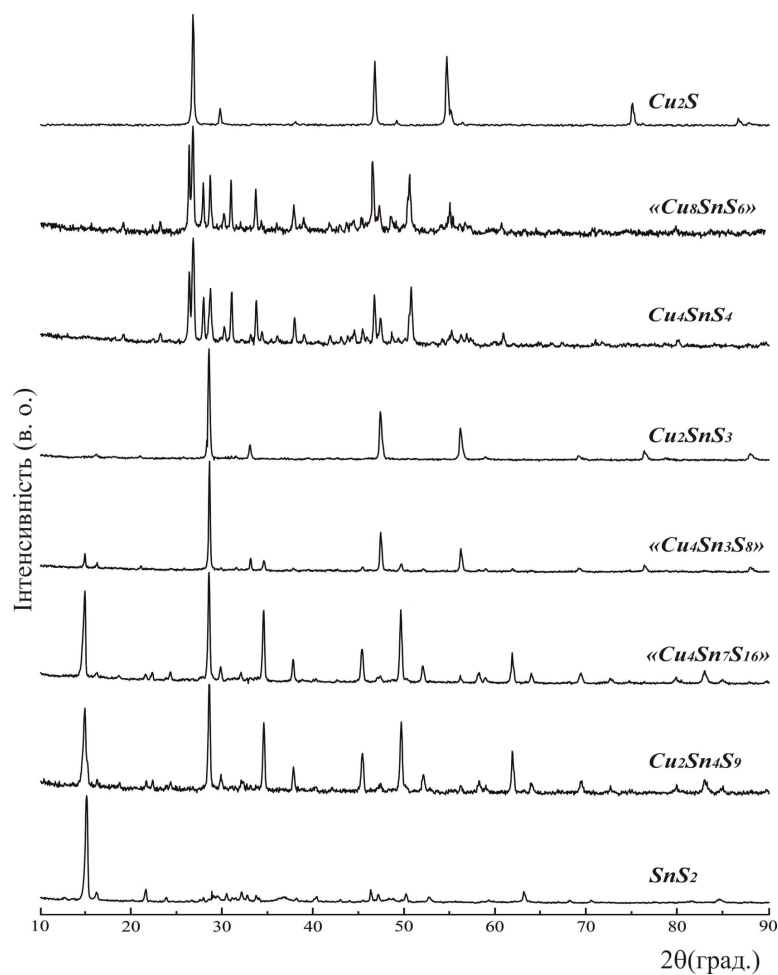


Рис. А.3.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ при 500 К

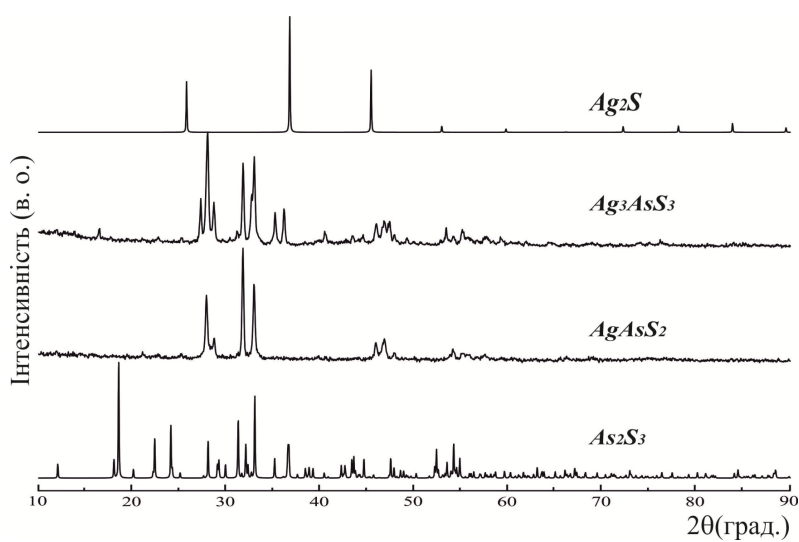


Рис. А.4.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$
при 500 К



Продовження Дод. А

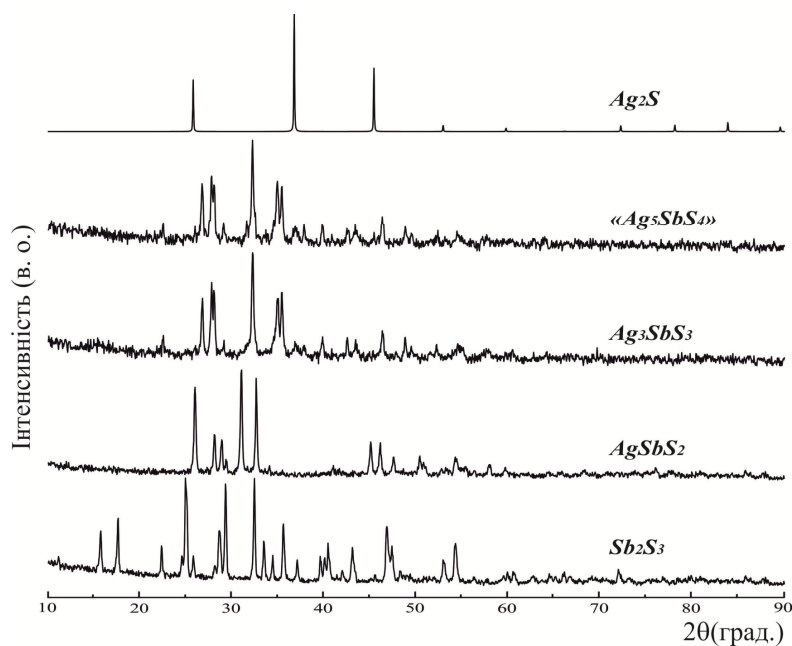


Рис. А.5.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 500 К

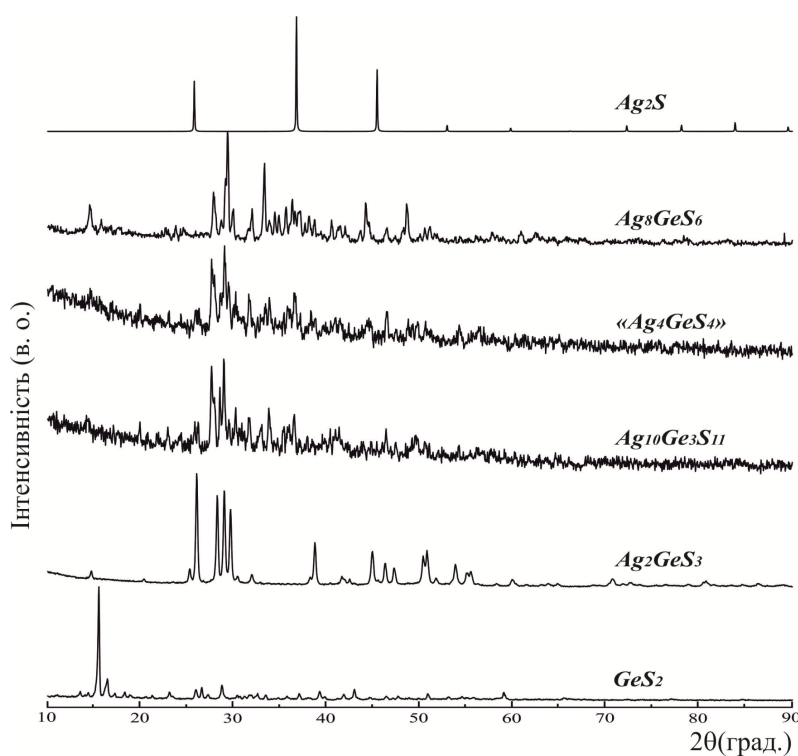


Рис. А.6.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ при 500 К



Продовження Дод. А

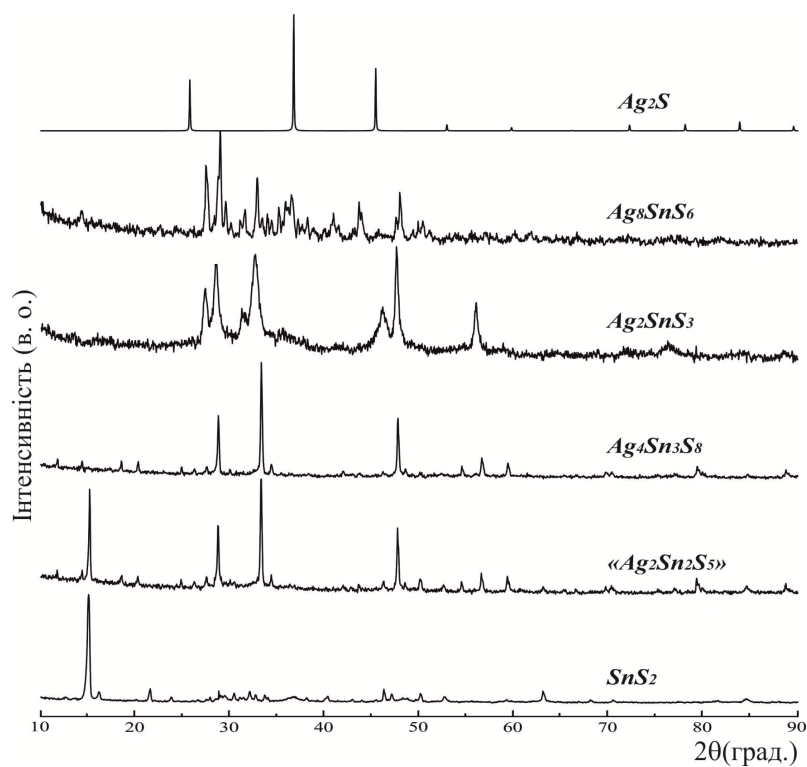


Рис. А.7.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ при 500 К



Продовження Дод. А

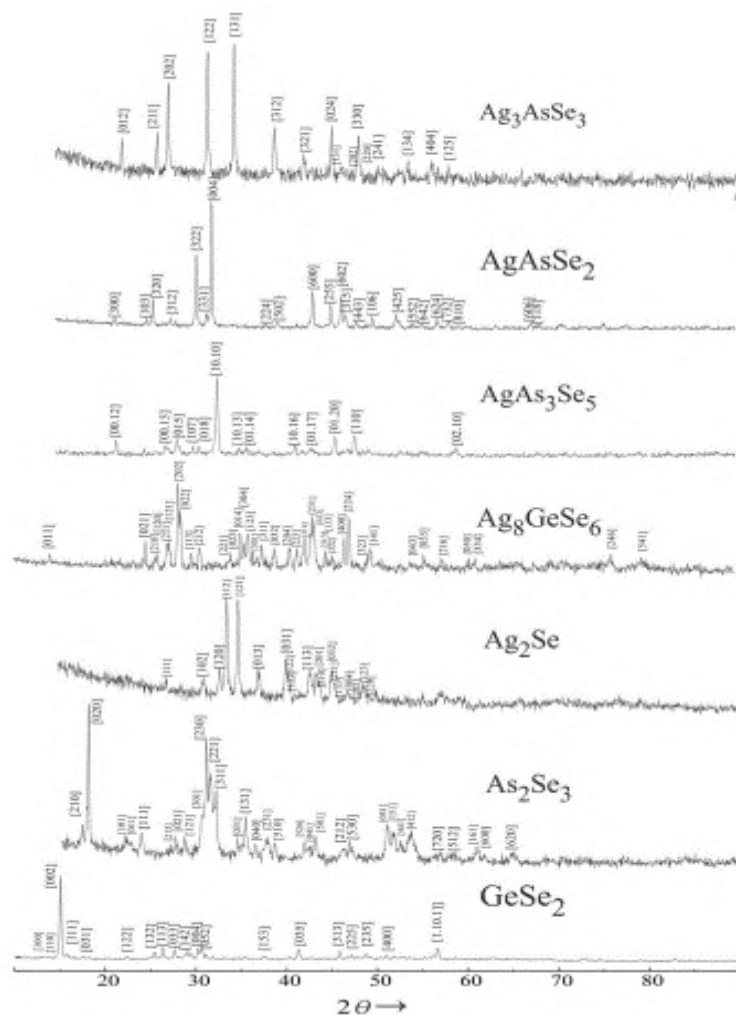


Рис. А.8.
Дифрактограми
сполук систем
 $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$,
 $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$
при 513 К

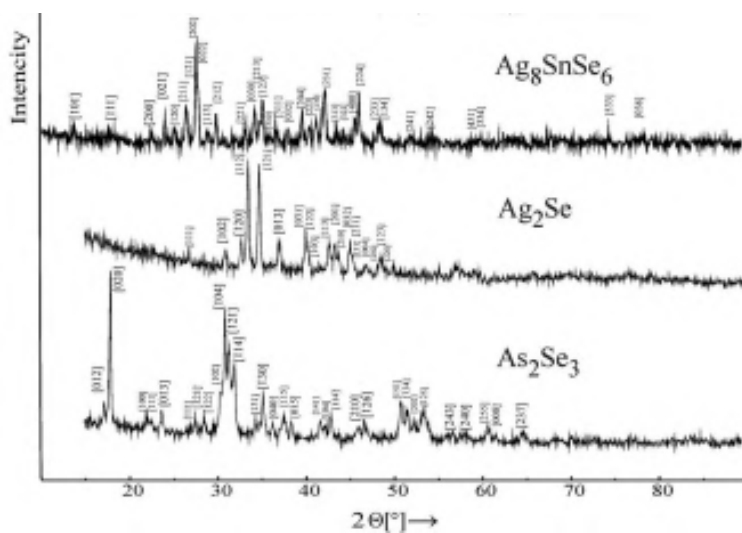


Рис. А.9.
Дифрактограми
сполук системи
 $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$
при 513 К



Додаток Б

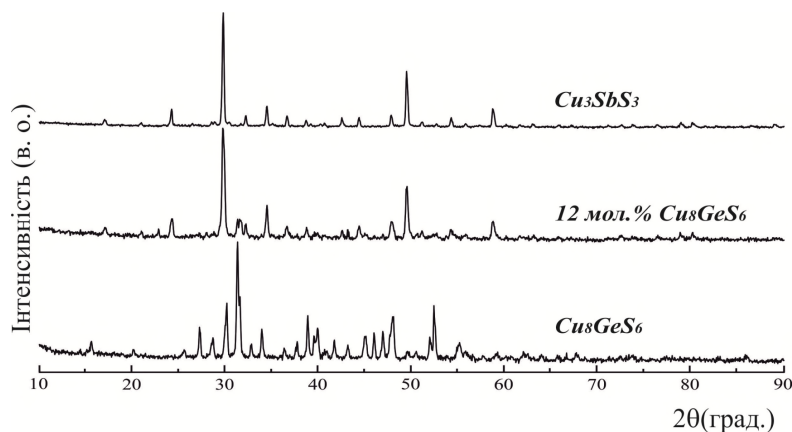
Дифрактограми окремих зразків квазіпотрійної системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при температурі 500 К

Рис. Б.1.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$

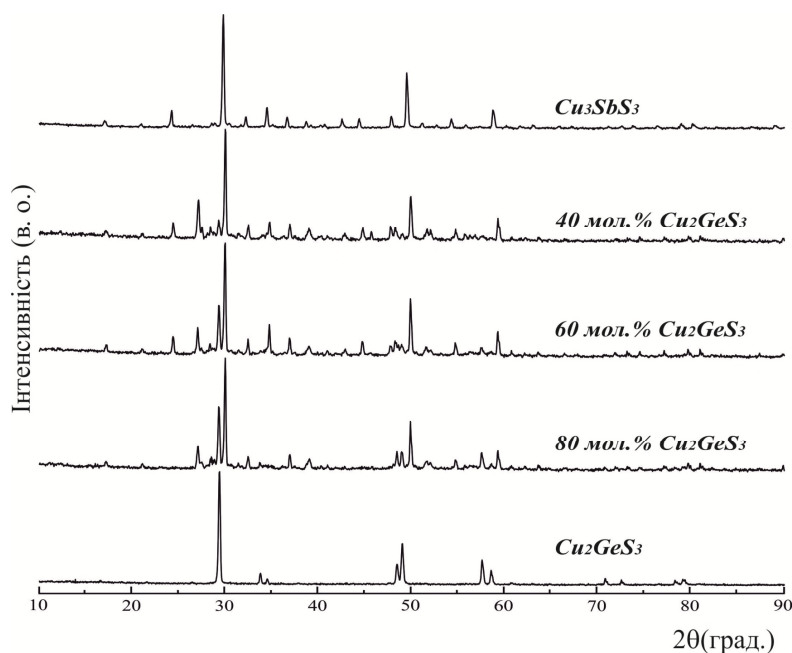


Рис. Б.2.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$



Продовження Дод. Б

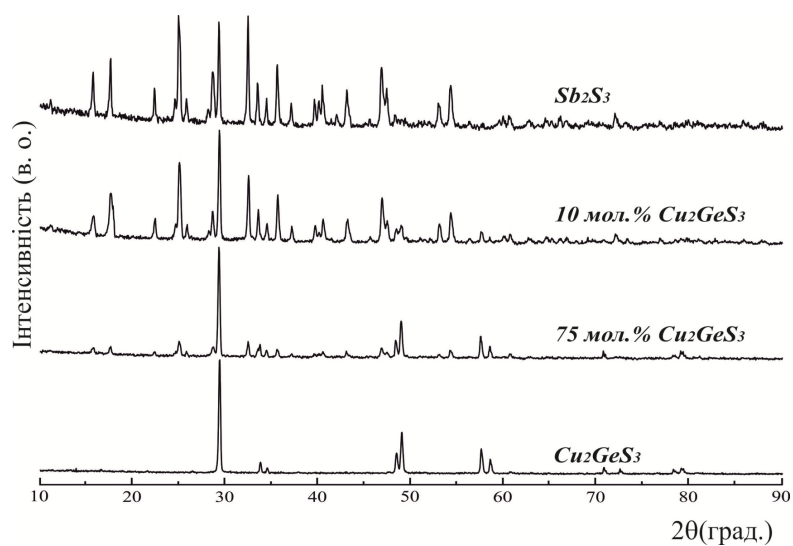


Рис. Б.3.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $Sb_2S_3 - Cu_2GeS_3$



Додаток В

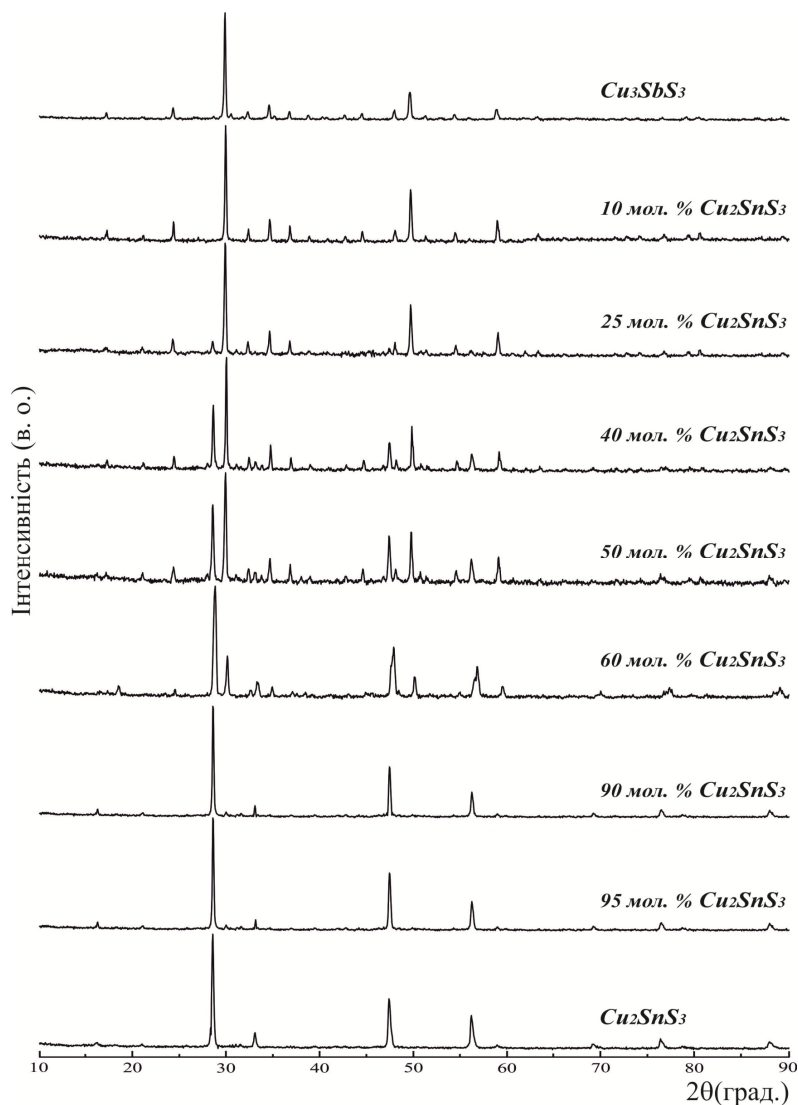
Дифрактограми окремих зразків квазіпотрійної системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при температурі 500 К

Рис. В.1.
Дифрактограми
зразків системи
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$



Продовження Дод. В

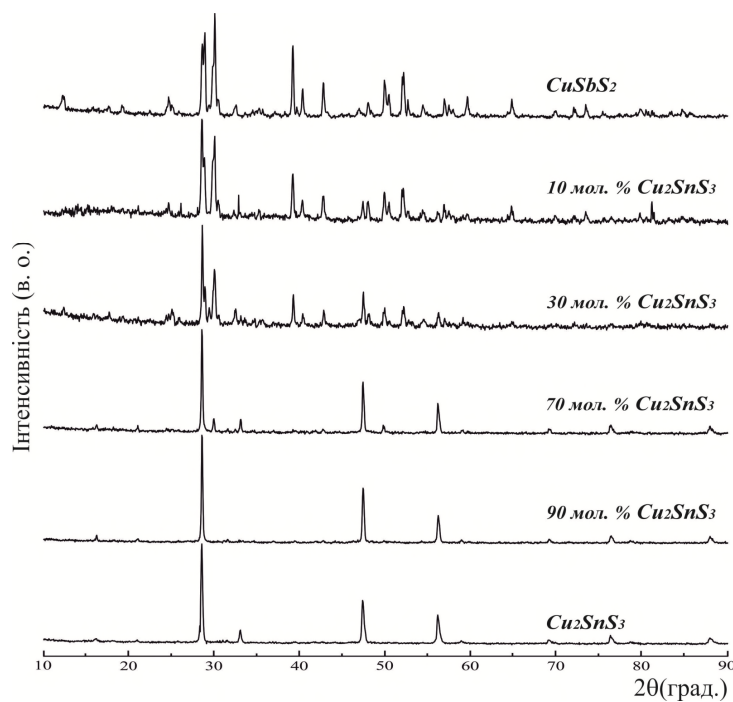


Рис. В.2.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{CuSbS}_2 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

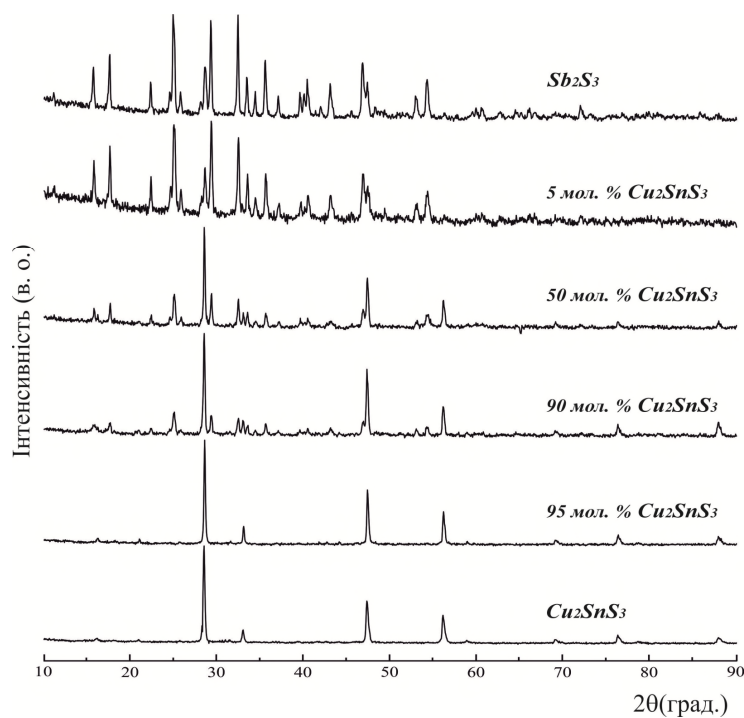


Рис. В.3.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$



Продовження Дод. В

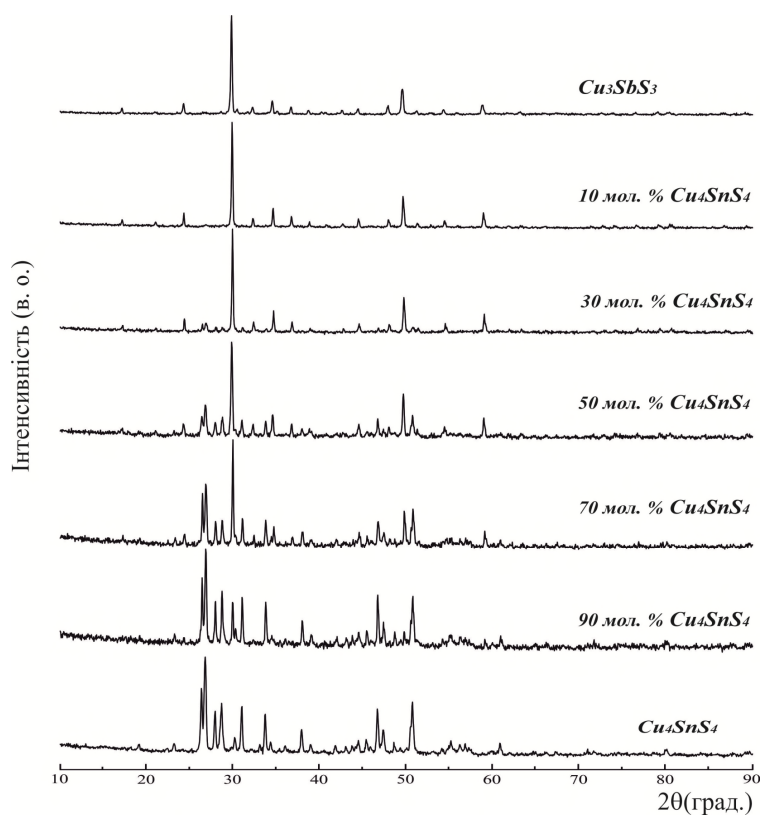


Рис. В.4.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

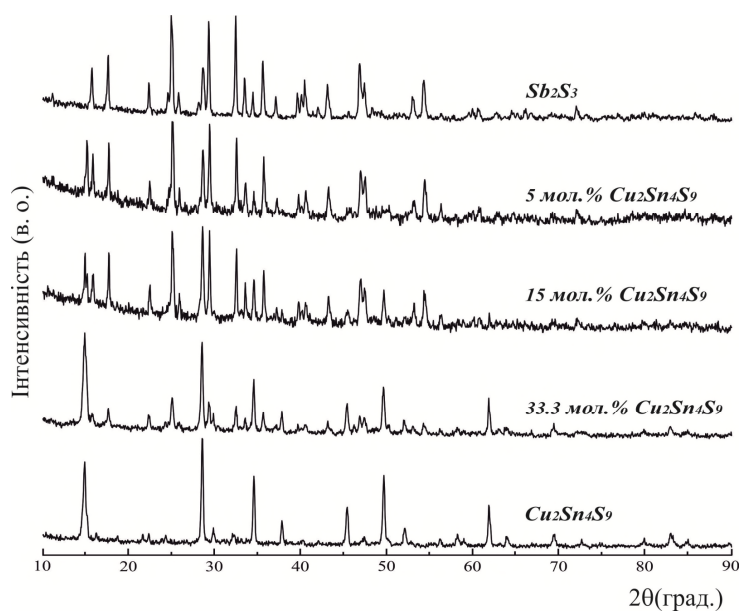


Рис. В.5.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$



Продовження Дод. В

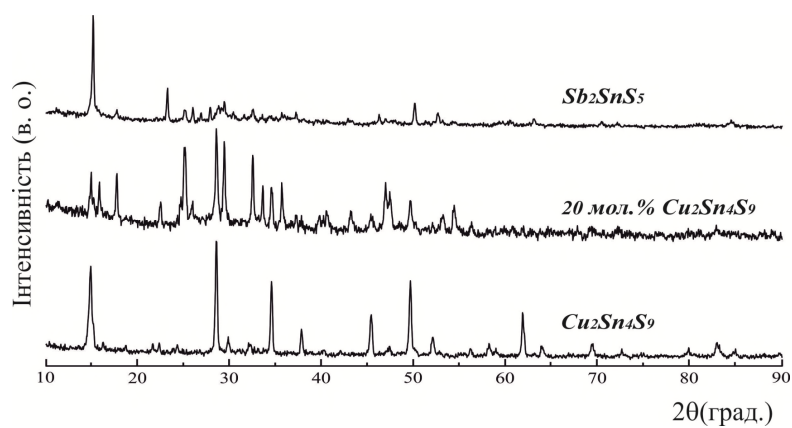


Рис. В.6.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $Sb_2SnS_5 - Cu_2Sn_4S_9$



Додаток Г

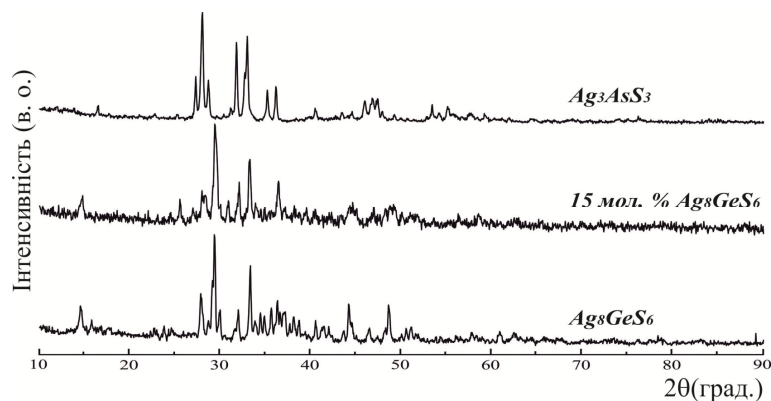
Дифрактограми окремих зразків квазіпотрійної системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при температурі 500 К

Рис. Г.1.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

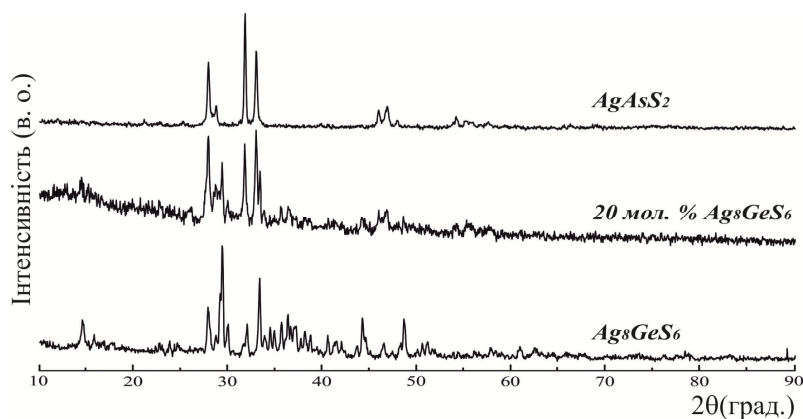
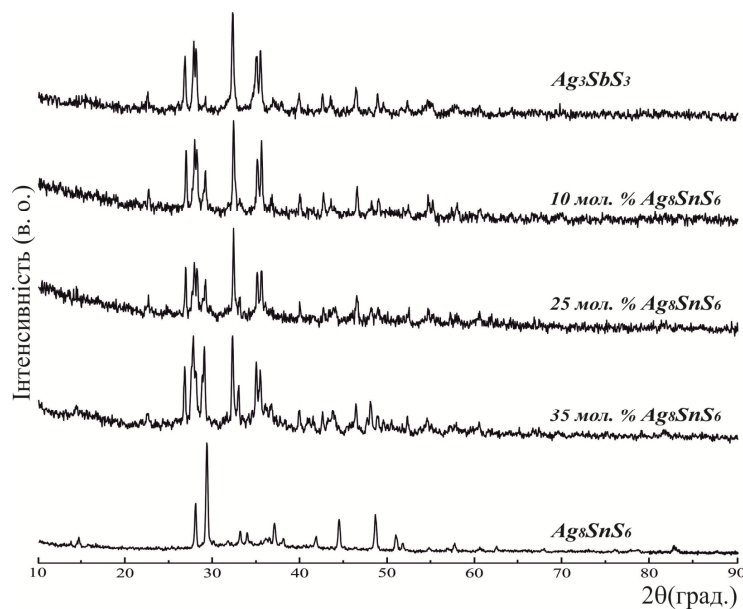
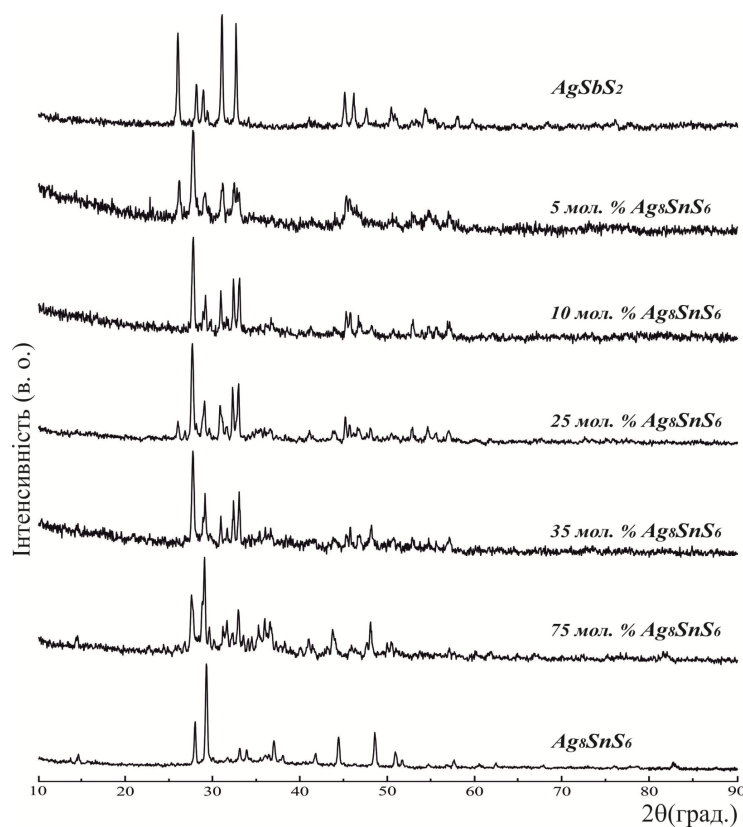


Рис. Г.2.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$



Додаток Д

Дифрактограми окремих зразків квазіпотрійної системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при температурі 500 КРис. Д.1.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ Рис. Д.2.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$



Продовження Дод. Д

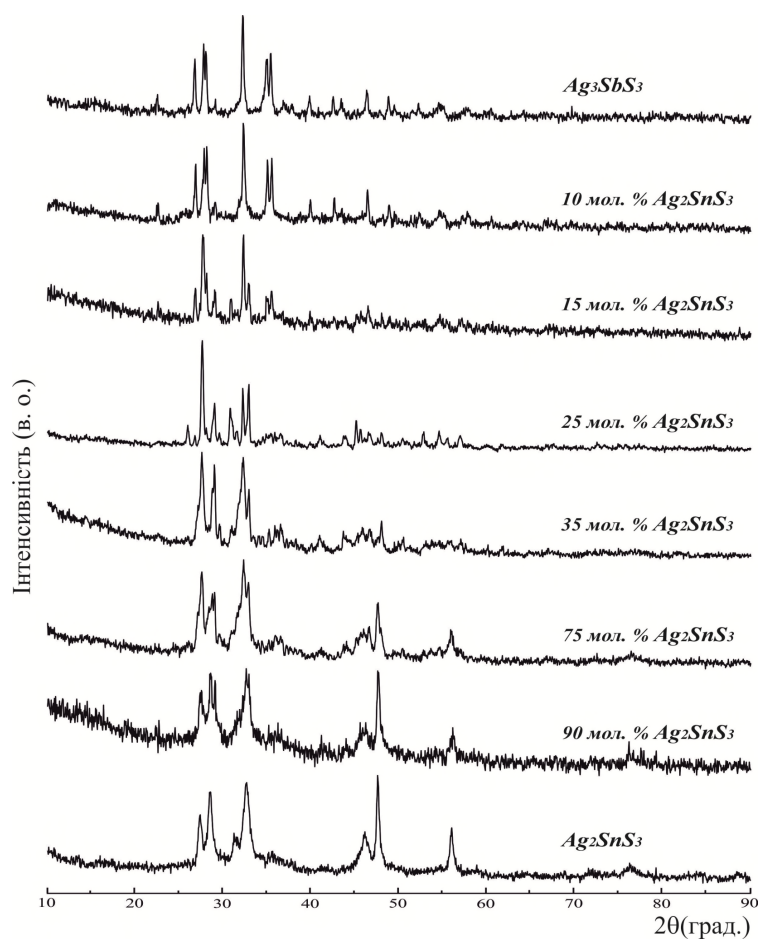


Рис. Д.3.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

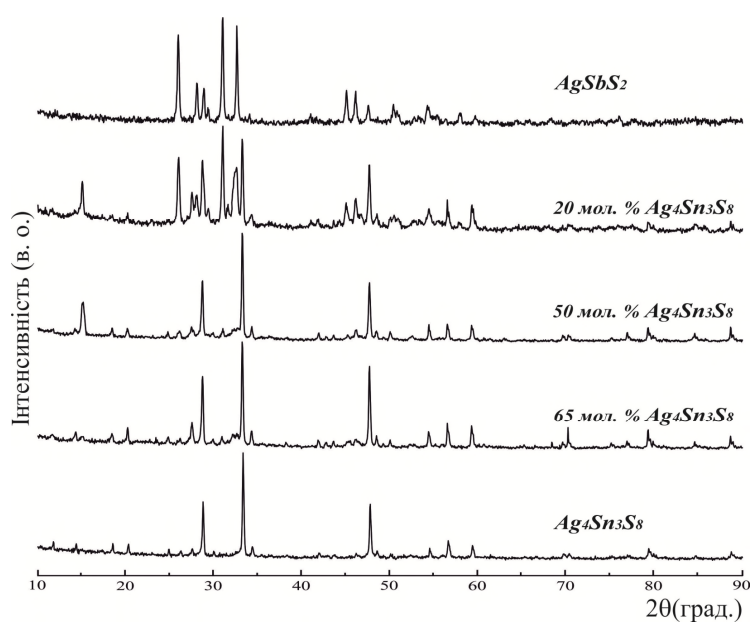


Рис. Д.4.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$



Продовження Дод. Д

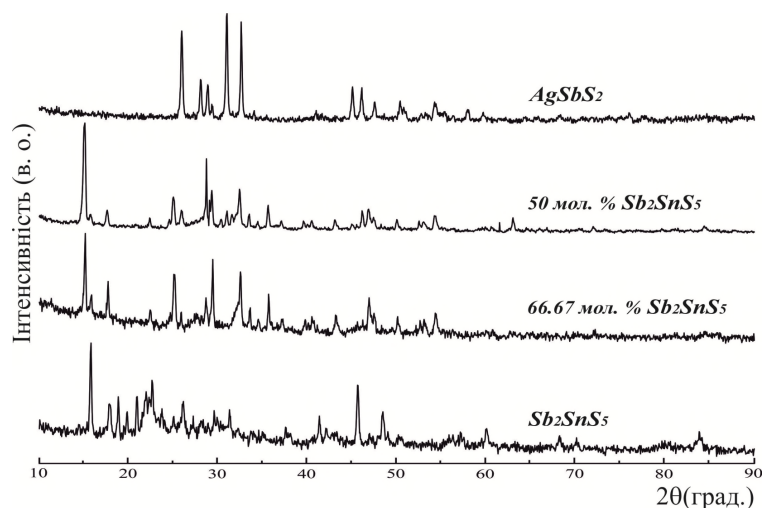


Рис. Д.5.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgSbS}_2 - \text{Sb}_2\text{SnS}_5$

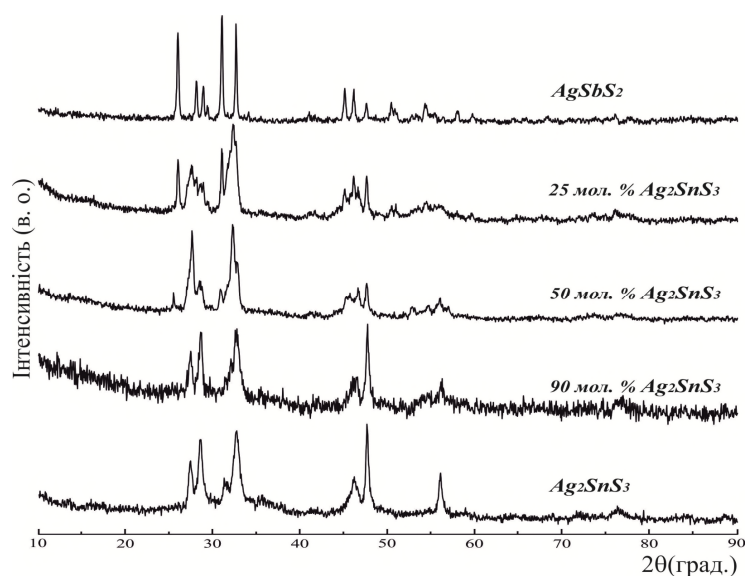


Рис. Д.6.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$



Продовження Дод. Д

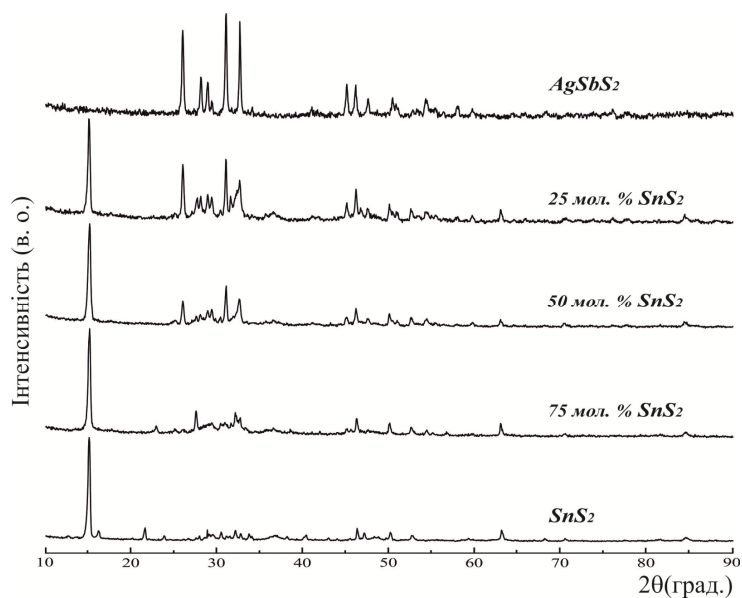


Рис. Д.7.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $AgSbS_2 - SnS_2$



Додаток Е

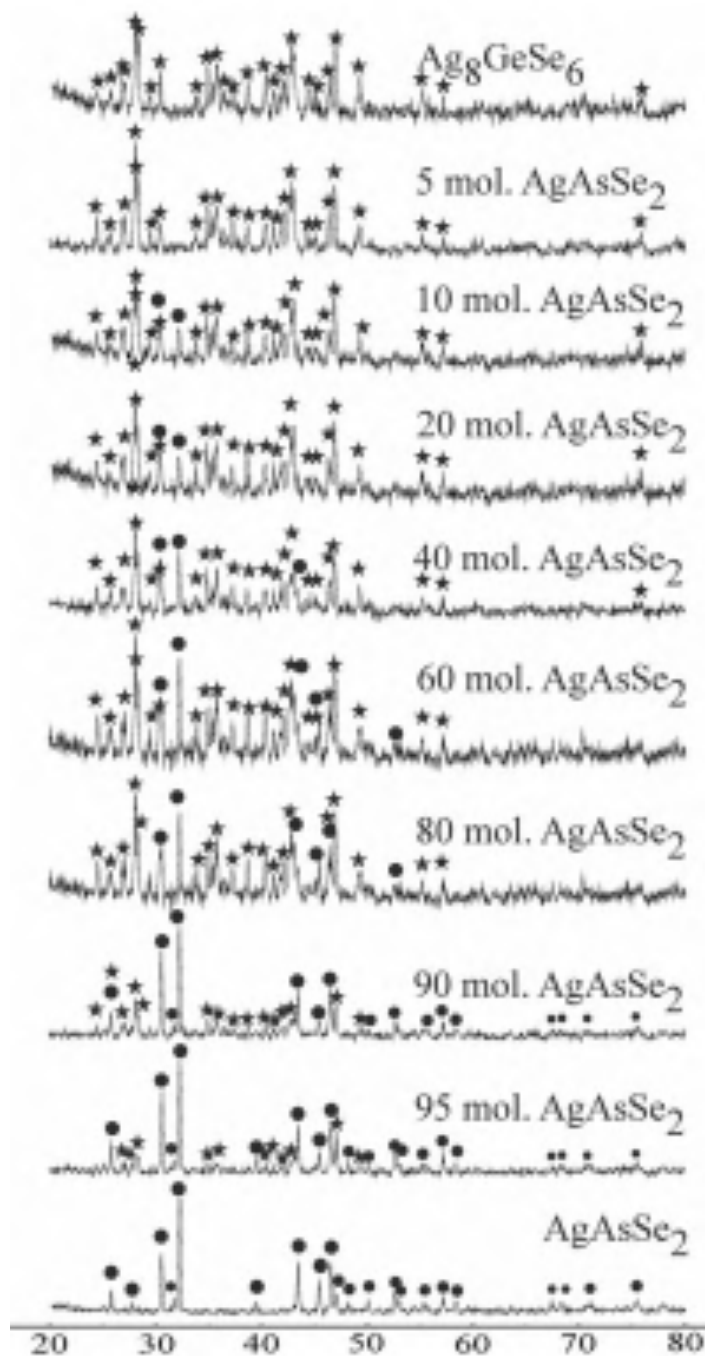
Дифрактограми окремих зразків квазіпотрійної системи
 $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ при температурі 500 К

Рис. Е.1.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$



Додаток Є

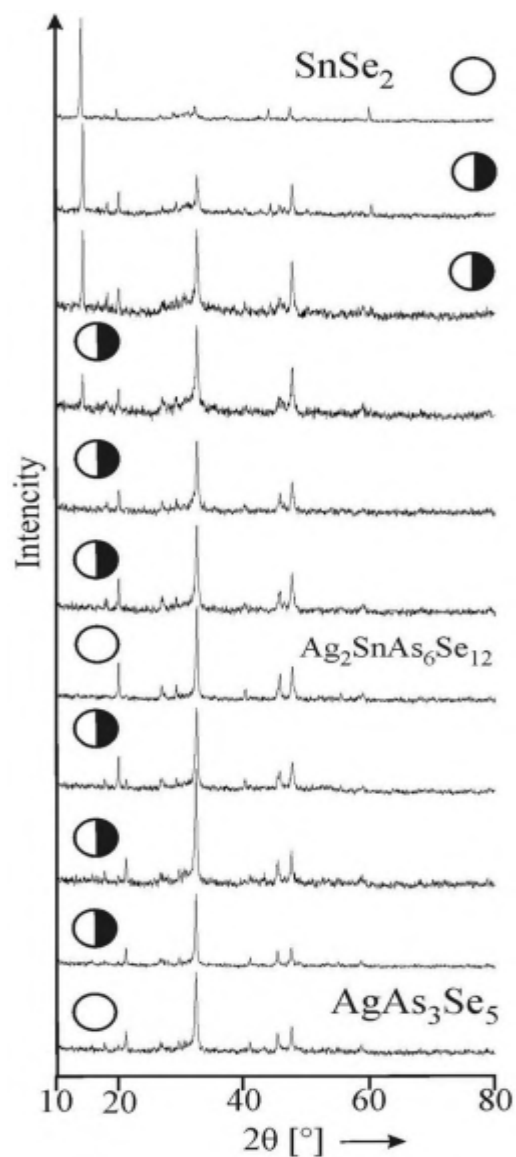
Дифрактограми окремих зразків квазіпотрійної системи
 $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ при температурі 513 К

Рис. Є.1.
Дифрактограми
зразків перерізу
 $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{SnSe}_2$



Додаток Ж

Дифрактограми окремих склоподібних сплавів
квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}(\text{Se})_2$
та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

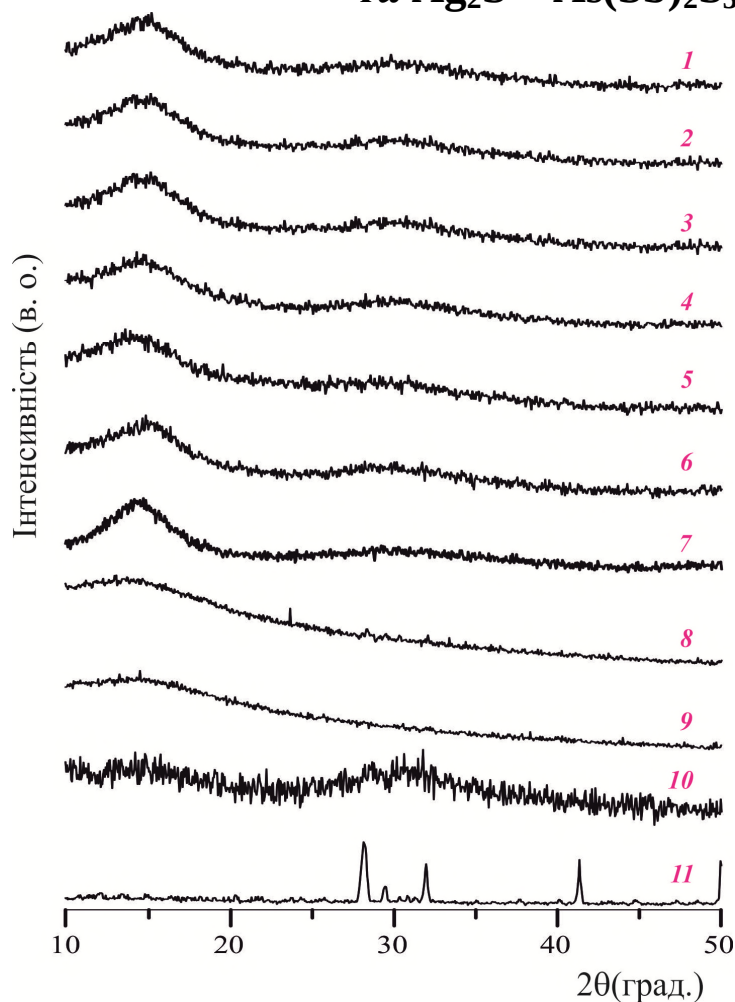


Рис. Ж.1. Дифрактограми
зразків системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

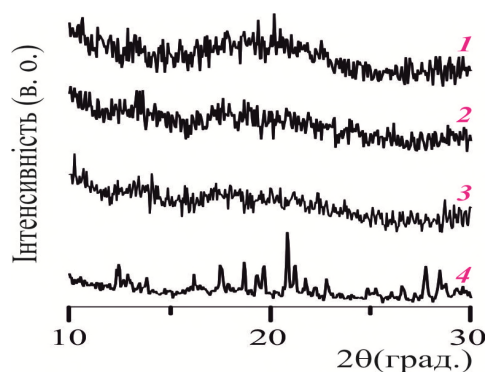


Рис. Ж.2. Дифрактограми
зразків системи
 $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$



Продовження Дод. Ж

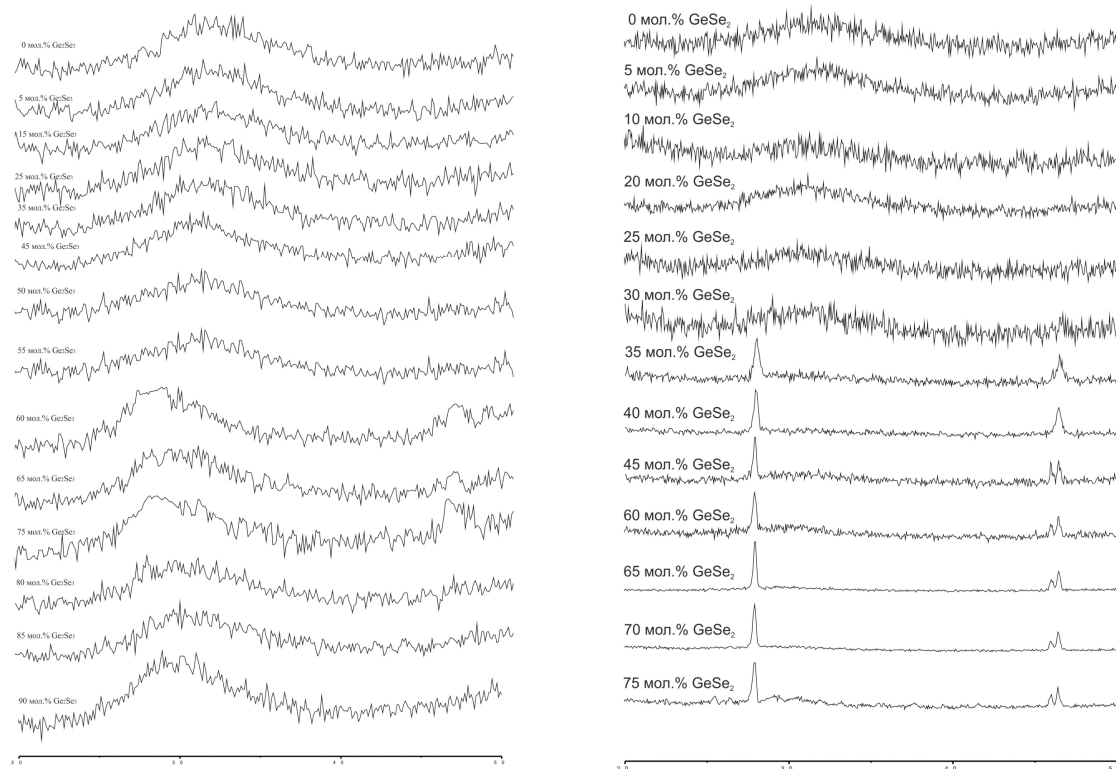


Рис. Ж.3. Дифрактограми склоподібних сплавів по ізоконцентрації 5 мол.% та 15 мол. % Cu_2Se у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$



Продовження Дод. Ж

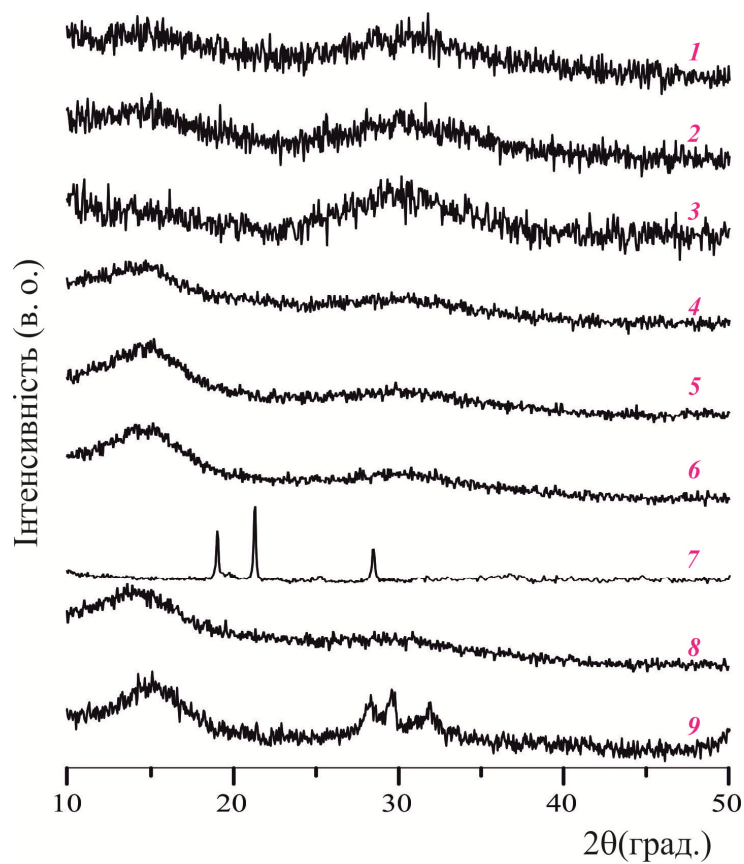


Рис. Ж.4.
Дифрактограми
зразків системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 -$
 GeS_2

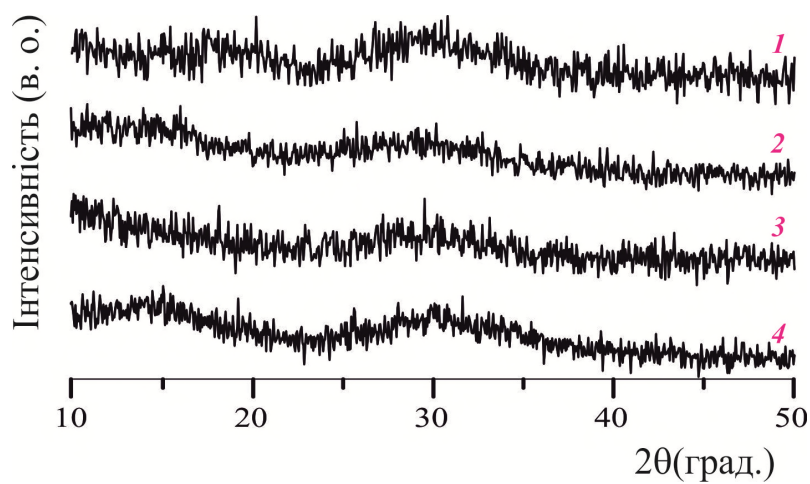


Рис. Ж.5.
Дифрактограми
зразків системи
 $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 -$
 GeS_2

Наукове електронне видання CD-ROM

**Березнюк О. П.,
Піскач Л. В.,
Гулай Л. Д.,
Климович О. С.,
Іващенко І. А.**

**Квазіпотрійні системи $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$
($A^I - Cu, Ag$; $C^{III} - As, Sb$; $D^{IV} - Ge, Sn$; $X - S, Se$):
фазові рівноваги, склоутворення,
властивості проміжних фаз**

Монографія

Матеріали друкуються в авторській редакції

Один електронний оптичний диск (CD-ROM). Об'єм даних 32,55 Мб.

Тираж 300 прим. Зам. 92. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк,
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. 38 066 936 25 49).

E-mail: vezhaprint@gmail.com

Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення
ДК № 4607 від 30.08.2013 р

ВЕЖА-ДРУК

ISBN 978-966-940-621-7



9 789669 406217 >