

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

КЛИМОВИЧ Олена Сергіївна

УДК 546.23:544.344.3:544.236.2(546.56/.57+546.8+546.19)

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА СКЛОУТВОРЕННЯ
У СИСТЕМАХ $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$**

02.00.01– неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України, м. Луцьк

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук, доцент
Іващенко Інна Алімівна,
Східноєвропейський національний
університет імені Лесі Українки
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри хімії та технологій

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, старший
науковий співробітник
Бабіжецький Володимир Станіславович,
Львівський національний
університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
провідний науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Кохан Олександр Павлович,
ДВНЗ «Ужгородський національний
університет»
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри неорганічної хімії

Захист дисертації відбудеться «___»_____20__ року о ___ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий «___»_____2020 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



З. М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Пошук нових та вдосконалення вже існуючих функціональних матеріалів з набором необхідних хімічних, фізичних та експлуатаційних характеристик залишається одним з пріоритетних напрямків сучасної хімії. Важливим етапом розробки неорганічних матеріалів є дослідження закономірностей фізико-хімічної взаємодії в багатокомпонентних системах, вивчення структури та фізичних властивостей отриманих фаз, що також дозволяє робити теоретичні узагальнення та систематизацію знань в області неорганічної хімії та сучасного матеріалознавства.

Складні халькогеніди, що утворюються в системах $\text{Ge}(\text{Sn})\text{-As-Se}$, відіграють важливу роль в області нелінійної оптики, оптоелектроніки та ІЧ-приладобудування. Стекла системи Ge-As-Se відносяться до широковідомих та комерційно цікавих матеріалів. У порівнянні з оксидними чи галогенідними халькогенідні стекла відомі завдяки великій прозорості в ІЧ-частині спектру (до 13 мкм для селенідів). Вони також використовуються для генерації суперконтинууму завдяки високому нелінійному індексу заломлення (2,4 – 3,0 для селенідів) та високій оптичній нелінійності (приблизно в 500 разів вищій за силікатне скло). Стекла системи Ge-As-Se володіють такою в'язкістю, яка спрощує виготовлення волокон з високим критерієм добротності. Крім того, з халькогенідних стекол виготовляють іон-селективні мембрани для визначення Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Fe^{3+} . Додаток $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}$ до стекол $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ може підвищити їх провідність, що зробить їх цікавими для подальших досліджень в цьому напрямку.

Отже, все вищенаведене обумовлює високий інтерес до квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ та необхідність їх дослідження як у стабільному, так і метастабільному станах, що дозволить встановити температуру ліквідусу в цих системах, хід фазових рівноваг, окреслити межі областей склування і границі можливих змін складів стекол, а отже, змін їх хімічних, фізико-хімічних та фізичних параметрів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в рамках наукового напряму кафедри хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки у відповідності до наукових програм Міністерства освіти і науки України. Робота виконувалась в рамках держбюджетних тем: «Гетерогенні рівноваги складних халькогенідних систем: синтез, технологія монокристалів, стекол, композитів і їх властивості» (№ ДР 0100U000241), «Нові тетраїрні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування» (№ ДР 0103U000274), «Одержання та властивості нових тетраїрних халькогенідів для оптоелектроніки і нелінійної оптики» (№ ДР 0112U002159), «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (№ ДР 0117U002303). В межах вказаних тем здобувач проводила експериментальні дослідження.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи було вивчити характер фізико-хімічних взаємодій у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$,

дослідити структури проміжних фаз, визначити області склоутворення, дослідити фізико-хімічні властивості стекел, характеристичні температури, оптичні властивості (спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурну залежність коефіцієнта поглинання) та нелінійно-оптичні властивості стекел (температурну залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ)). Для реалізації поставленої мети виконувалися наступні **завдання**:

- прямим однотемпературним методом синтезу отримати зразки у полікристалічному та склоподібному станах;
- визначити фазовий склад синтезованих зразків методами РФА та МСА, побудувати ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К;
- методом порошку дослідити кристалічні структури проміжних фаз;
- за результатами ДТА, РФА та МСА побудувати діаграми стану, політермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник;
- методами РФА, ДТА визначити області склоутворення в системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$; виміряти мікротвердість та визначити характеристичні температури (склування T_g , кристалізації T_c , плавлення T_m та приведену температуру склування $T_{gr} = T_g/T_m$) зразків вказаних систем;
- дослідити спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурну залежність коефіцієнта поглинання, температурну залежність ГТГ стекел системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Об'єкт дослідження: квазіпотрійні системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, стекла систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Предмет дослідження: політермічні, ізотермічні перерізи, проекції поверхонь ліквідусу, кристалічні структури тернарних та тетрарних фаз, термічні, фізико-хімічні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості стекел.

Методи дослідження: прямий однотемпературний метод синтезу, диференційний термічний, рентгенофазовий, рентгеноструктурний та мікроструктурний аналізи, вимірювання мікротвердості, спектрів поглинання та сигналу ГТГ.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ у повному концентраційному інтервалі, побудовано їх ізотермічні перерізи при 513 К (4 системи). Вперше побудовані 6 діаграм стану, 11 політермічних перерізів систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, проекції поверхонь ліквідусу 3 систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Встановлені координати нонваріантних точок і характер моно- і нонваріантних процесів, що відбуваються у досліджуваних системах. Вперше встановлено існування тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ та досліджено кристалічну структуру сполук AgAs_3Se_5 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ методом порошку. Вперше встановлені області склоутворення в системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при загартуванні від 1073 К та визначені характеристичні температури отриманих склоподібних зразків, їх мікротвердість, досліджені оптичні властивості (спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурна залежність коефіцієнта поглинання)

та нелінійно-оптичні властивості стекел (температурна залежність генерації третьої гармоніки) системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані відомості щодо ізотермічних, політермічних перерізів, проекцій поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповнять довідникову базу для проведення досліджень в області неорганічної хімії та матеріалознавства, а також є важливою інформацією для прогнозування характеру взаємодії у недосліджених системах аналогічного типу. Інформація про кристалічні структури сполук доповнить бази даних та може бути використана при проведенні кристалохімічних досліджень споріднених систем, обговоренні і систематизації отриманих результатів, що розширить знання в області неорганічної хімії та напівпровідникового матеріалознавства. Знання діаграм стану досліджених квазібінарних систем та проекцій поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем дозволить обрати оптимальну методику отримання монокристалічних зразків (знизити температуру початку кристалізації монокристалів бінарних чи тернарних сполук) та стекел, зокрема, знизити температуру їх гарту. Зразки системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ у склоподібному стані можна використовувати як перспективні матеріали для генерації третьої гармоніки та досліджень нелінійно-оптичних властивостей. Цікавим було б дослідження їх електропровідності з метою виготовлення іон-селективних електродів для виявлення Cu^{2+} на їх основі.

Особистий внесок здобувача. Пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, РФА, РСА, ДТА, МСА зразків, вимірювання мікротвердості, побудова ізотермічних, політермічних перерізів, проекцій поверхонь ліквідусу досліджуваних систем, проведені дисертанткою самостійно згідно з вказівками наукового керівника к.х.н., доц. Іващенко І. А. та консультаціями д.х.н., проф. Олексеюка І. Д., к.х.н., доц. Змій О. Ф., д.х.н., проф. Гулая Л. Д. Дослідження оптичних властивостей стекел систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ проведено спільно з д.фіз.-мат.н., проф. Мирончук Г. Л. та к.фіз.-мат.н. Замуруєвою О. В. (кафедра експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки). Дослідження нелінійно-оптичних властивостей стекел системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ здійснено на факультеті електроніки Ченстоховського політехнічного інституту (м.Ченстохова, Польща) д.ф.-м.н., проф. Мирончук Г. Л. Дисертантка брала участь в обговоренні результатів дослідження фізичних властивостей стекел системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Апробація результатів дисертації. Отримані результати за темою дисертаційної роботи оприлюднені та апробовані на наукових конференціях: VII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Львів, 2002), XVI Українська конференція з неорганічної хімії (Ужгород, 2004), X наукова конференція «Львівські хімічні читання» (Львів, 2005), IX international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Львів, 2005), X international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Львів, 2007), XII international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Львів, 2013), XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014), I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (Луцьк, 2015), Міжнародна науково-

практична конференція молодих учених, студентів та аспірантів «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук» (Луцьк, 2019).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 робіт, у тому числі 5 статей в національних та 2 статті в закордонних фахових журналах, тези 9 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації двома мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Вона викладена на 150 сторінках (з них – 118 сторінок основного тексту, 7 сторінок у додатках), містить 78 рисунків (з них – 1 у додатках), 26 таблиць (з них – 9 у додатках). Список використаних джерел нараховує 186 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційного дослідження, сформульовано мету та основні завдання дослідження, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано відомості про апробацію роботи. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та темами кафедри хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

У **першому розділі** представлені літературні відомості про фазові рівноваги та склоутворення в бінарних $\text{Cu}(\text{Ag})\text{-Se}$, $\text{Ge}(\text{Sn})\text{-Se}$, As-Se та квазібінарних $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ системах і кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. Крім того наведено відомості про взаємодію у раніше досліджених квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{X-Ge}(\text{Sn})\text{X}_2\text{-As}_2\text{X}_3$, де $\text{X} = \text{S, Se}$, та зроблено огляд літератури щодо нелінійно-оптичних властивостей халькогенідних стекел. Проаналізована необхідність та цінність детального дослідження систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ у стабільному та метастабільному станах.

У **другому розділі** описано характеристики вихідних речовин, методи синтезу зразків та методики експериментальних досліджень. Для синтезу зразків, з масою шихти 2 г, використовували прості високочисті речовини: мідь, срібло, германій, олово, миш'як, селен (вміст основного компонента не менше 99,99 мас. %). Зразки отримували прямим однотемпературним методом синтезу у вакуумованих до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових контейнерах у печі шахтного типу шляхом ступінчастого нагріву шихти до максимальної температури 1450 К, подальшим гомогенізуючим відпалом протягом 600 год при 513 К (900 год для системи $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$) та гартуванням сплавів у 25% водний розчин NaCl . Склоподібні зразки гартували після витримки протягом 4 годин при температурі 1073 К у 25 % водний розчин NaCl .

Для проведення рентгенофазового (РФА) та рентгеноструктурного (РСА) аналізів використовувався стаціонарний рентгенівський дифрактометр ДРОН-4-13 (РФА полікристалічних зразків – CuK_α -випромінювання, $10^\circ < 2\theta < 80(90)^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в точці – 1 с; РФА склоподібних зразків – CuK_α -випромінювання, $10^\circ < 2\theta < 50(60)^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в точці – 1 с; РСА сполук – CuK_α -випромінювання, $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в точці – 20 с). Для проведення РФА обробку дифрактограм здійснювали комплексом

програм PDWin 2.0 та POWDER CELL-2.4. Ідентифікацію сполук проводили за теоретично побудованими дифрактограмами у програмі POWDER CELL-2.4. Визначення кристалічної структури проводили з використанням програми WinCSD. Дослідження синтезованих зразків методом диференційного термічного аналізу (ДТА) проводили на термографі «Термодент Н307/1» та дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey із двокоординатним самописцем ПДА-1 з регулюючим пристроєм та Pt – Pt/Rh термодією. Мікроструктурний аналіз зразків проводили на металмікроскопі ММУ-3, мікротвердість визначали на мікротвердометрі ПМТ-3. Дослідження спектрів поглинання стекел проводили на монохроматорі МДР-208. Для дослідження генерації третьої гармоніки стекел використовувався лазер із довжиною хвилі 4620 нм та частотою повторення 10 Гц.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ у стабільному та метастабільному станах.

Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К побудований за результатами РФА та МСА 137 зразків. При цій температурі квазіпотрійна система двофазними рівновагами $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{CuAsSe}_2$, $\text{CuAsSe}_2-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$ ділиться на чотири трифазні 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 $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Розчинність на основі бінарних і тернарних сполук становить менше 2 мол. % відповідної речовини.

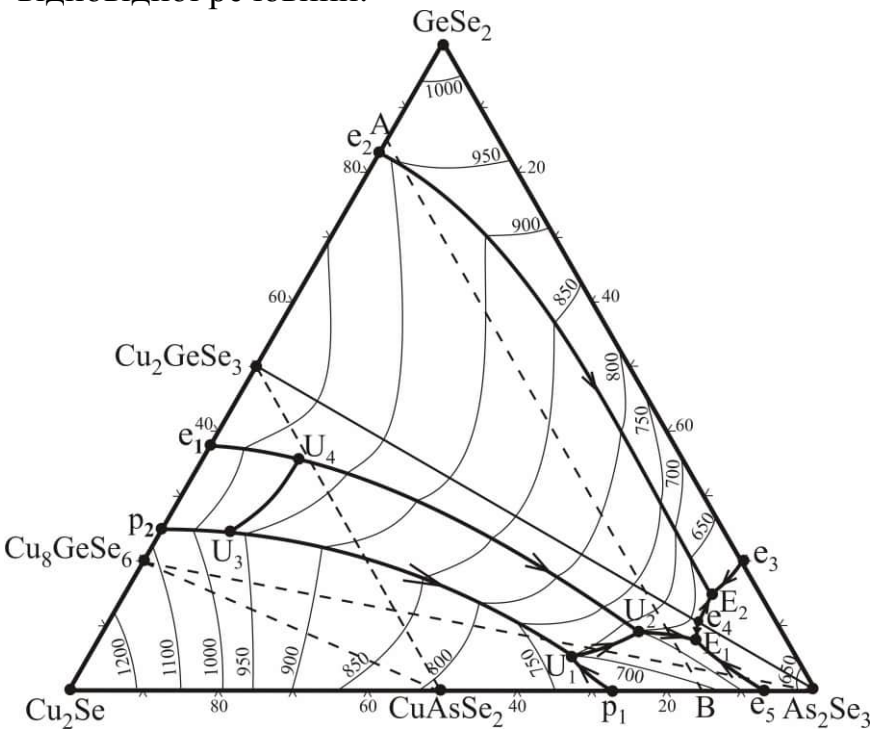


Рис. 1. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 1) на концентраційний трикутник побудована за результатами дослідження діаграм стану $\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$ (суцільні лінії), політермічних перерізів $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{As}_2\text{Se}_3$, А-В, де А: 85 мол. % GeSe_2 – 15 мол. % Cu_2Se ; В: 85 мол. % As_2Se_3 – 15 мол. % Cu_2Se (пунктирні лінії), ізотермічного перерізу при 513 К та літературними даними. Ліквідус складається з полів первинної кристалізації Cu_2Se

($\text{Cu}_2\text{Se}-p_2-U_3-U_1-p_1-\text{Cu}_2\text{Se}$), CuAsSe_2 ($p_1-U_1-U_2-E_1-e_5-p_1$), ВТМ- Cu_8GeSe_6 ($p_2-U_3-U_4-e_1-p_2$), НТМ- Cu_8GeSe_6 ($U_1-U_3-U_4-U_2-U_1$), Cu_2GeSe_3 ($e_1-U_4-U_2-E_1-e_4-E_2-e_2-e_1$) (найбільша область), GeSe_2 ($\text{GeSe}_2-e_2-E_2-e_3-\text{GeSe}_2$) та As_2Se_3 ($\text{As}_2\text{Se}_3-e_3-E_2-e_4-E_1-e_5-\text{As}_2\text{Se}_3$). Ці поля розділені 11 моноваріантними кривими та 13 нонваріантними точками.

Переріз $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{--As}_2\text{Se}_3$ є квазібінарним евтектичного типу і ділить досліджувану систему на дві підсистеми $\text{Cu}_2\text{Se--Cu}_2\text{GeSe}_3\text{--As}_2\text{Se}_3$ та $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3\text{--GeSe}_2$, де проходять нонваріантні процеси, температури та характер яких наведені у табл. 1.

Таблиця 1

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

Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. %		
			Cu_2Se	GeSe_2	As_2Se_3
e_1	$L \leftrightarrow \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	1033	62	38	0
e_2	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$	960	17	83	0
e_3	$L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	618	0	20	80
e_4	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633	11	11	78
e_5	$L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633	7	0	93
p_1	$L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725	27	0	73
p_2	$L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$	1083	75	25	0
U_1	$L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$	700	30	5	65
U_2	$L_{U_2} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	650	19	9	72
U_3	$\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + L_{U_3}$	970	66	25	9
U_4	$\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + L_{U_4}$	970	51	36	13
E_1	$L_{E_1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	565	12	8	80
E_2	$L_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$	540	7	15	78

Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$.

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ при 513 К побудований за результатами РФА та МСА 110 зразків. Встановлено, що на основі вихідних бінарних сполук Cu_2Se , SnSe_2 , As_2Se_3 та проміжних тернарних сполук Cu_2SnSe_3 ,

CuAsSe_2 розчинність є малою, до 2 мол.% відповідної речовини. Наявні при даній температурі двофазні рівноваги між сполуками Cu_2SnSe_3 та CuAsSe_2 , Cu_2SnSe_3 та As_2Se_3 ділять досліджувану квазіпотрійну систему на три трифазні області: $\text{Cu}_2\text{Se--Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--CuAsSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ та $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--SnSe}_2$.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ (рис. 2) побудована за літературними даними та результатами власних досліджень двох діаграм стану:

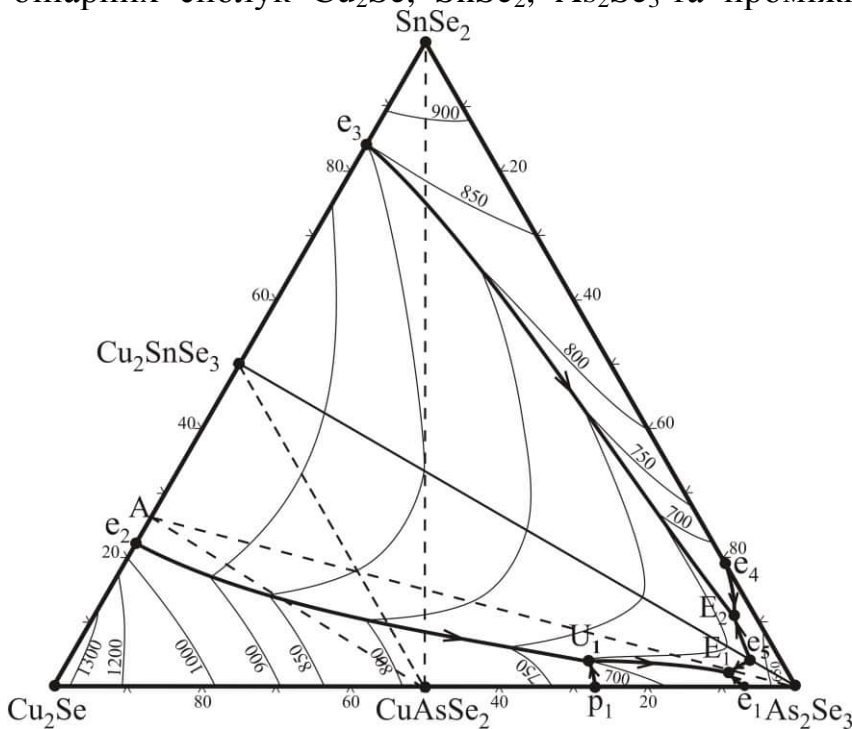


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$.

$\text{SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ (суцільні лінії), політермічних перерізів $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-CuAsSe}_2$, $\text{A-As}_2\text{Se}_3$ (A: 26 мол.% $\text{SnSe}_2\text{-74}$ мол.% Cu_2Se), A-CuAsSe_2 , $\text{SnSe}_2\text{-CuAsSe}_2$ (пунктирні лінії) та ізотермічного перерізу системи при 513 К. Ліквідус складається з полів первинної кристалізації Cu_2Se ($\text{Cu}_2\text{Se-e}_2\text{-U}_1\text{-p}_1\text{-Cu}_2\text{Se}$), Cu_2SnSe_3 ($\text{e}_2\text{-U}_1\text{-E}_1\text{-e}_5\text{-E}_2\text{-e}_3\text{-e}_2$), SnSe_2 ($\text{SnSe}_2\text{-e}_3\text{-E}_2\text{-e}_4\text{-SnSe}_2$), As_2Se_3 ($\text{As}_2\text{Se}_3\text{-e}_4\text{-E}_2\text{-e}_5\text{-E}_1\text{-e}_1\text{-As}_2\text{Se}_3$), CuAsSe_2 ($\text{p}_1\text{-U}_1\text{-E}_1\text{-e}_1\text{-p}_1$). Ці області розділені 8 моноваріантними кривими та 9 нонваріантними точками. Система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ є квазібінарною евтектичного типу і ділить досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$. Координати нонваріантних точок, характер і температури проходження нонваріантних процесів подані в табл. 2.

Таблиця 2

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

Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. %		
			Cu_2Se	SnSe_2	As_2Se_3
e_1	$\text{L} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633	7	0	93
e_2	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$	938	78	22	0
e_3	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	853	16	84	0
e_4	$\text{L} \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	640	0	19	81
e_5	$\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	630	4	4	92
p_1	$\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725	28	0	72
U_1	$\text{L}_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	700	26	4	70
E_1	$\text{L}_{E_1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	600	8	2	90
E_2	$\text{L}_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	610	3	11	86

Фазові рівноваги у системі $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ при 513 К побудований за результатами дослідження РФА та МСА 122 зразків. Встановлена наявність двофазних рівноваг: $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-AgAsSe}_2$, $\text{GeSe}_2\text{-AgAsSe}_2$, $\text{GeSe}_2\text{-AgAs}_3\text{Se}_5$, які ділять квазіпотрійну систему на відповідні області трифазних рівноваг $\text{Ag}_2\text{Se-Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-AgAsSe}_2$, $\text{AgAsSe}_2\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-GeSe}_2$, $\text{AgAs}_3\text{Se}_5\text{-AgAsSe}_2\text{-GeSe}_2$ та $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-AgAs}_3\text{Se}_5\text{-GeSe}_2$ при вказаній температурі. Розчинність на основі бінарних і тернарних сполук менше 5 мол. % відповідної речовини.

Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ (рис. 3) побудована за літературними даними та власними результатами досліджень трьох діаграм стану $\text{Ag}_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-AgAsSe}_2$ та $\text{GeSe}_2\text{-AgAsSe}_2$ (суцільні лінії), трьох політермічних перерізів $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{GeSe}_2\text{-AgAs}_3\text{Se}_5$ (пунктирні лінії) та ізотермічного перерізу системи при 513 К. Системи $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-AgAsSe}_2$ та $\text{GeSe}_2\text{-AgAsSe}_2$ є квазібінарними евтектичного типу і ділять досліджувану квазіпотрійну систему на три підсистеми: $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$, $\text{AgAsSe}_2\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-GeSe}_2$ та $\text{AgAsSe}_2 - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. Ліквідус квазіпотрійної системи складається з областей первинної кристалізації Ag_2Se ($\text{Ag}_2\text{Se-p}_2\text{-U}_1\text{-e}_3\text{-Ag}_2\text{Se}$), Ag_3AsSe_3 ($\text{e}_2\text{-E}_1\text{-U}_1\text{-p}_2\text{-e}_2$), VTM-AgAsSe_2 ($\text{p}_1\text{-U}_2\text{-e}_6\text{-E}_2\text{-e}_5\text{-E}_1\text{-e}_2\text{-p}_1$), AgAs_3Se_5 ($\text{e}_1\text{-E}_3\text{-U}_2\text{-p}_1\text{-e}_1$), As_2Se_3 ($\text{As}_2\text{Se}_3\text{-e}_7\text{-E}_3\text{-e}_1\text{-As}_2\text{Se}_3$), Ag_8GeSe_6

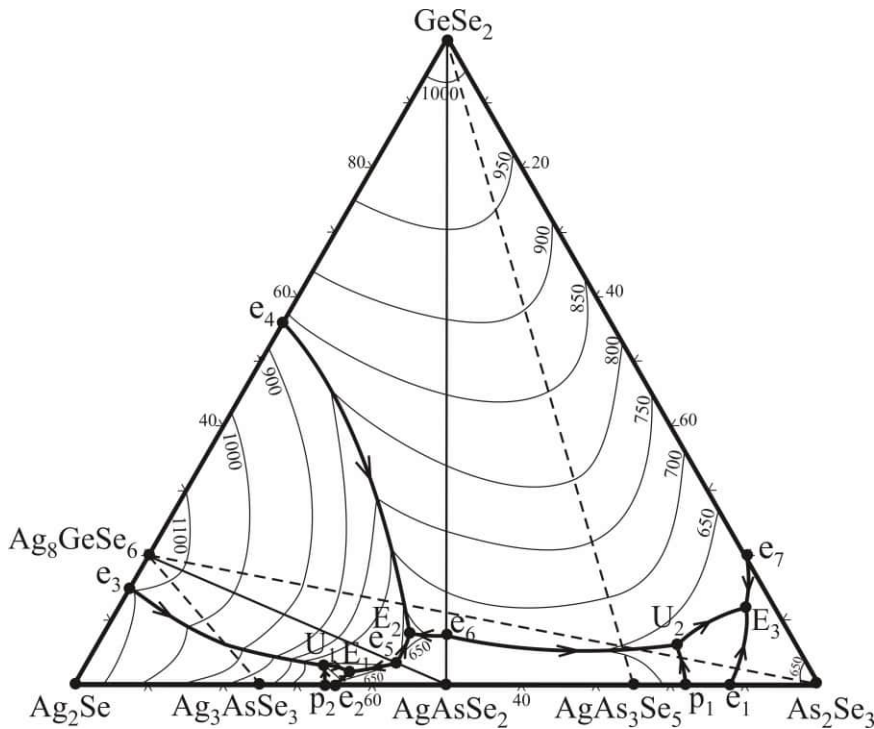


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

($e_3-U_1-E_1-e_5-E_2-e_4-e_3$) та GeSe_2 ($\text{GeSe}_2-e_7-E_3-U_2-e_6-E_2-e_4-\text{GeSe}_2$). Ці області розділені кривими відповідних моноваріантних евтектичних та перитектичних процесів та 14 нонваріантними точками, координати яких, а також характер і температури їх проходження наведені в табл. 3.

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К (рис. 4) побудовано за результатами РФА 81 зразка. Встановлено існування нової тетрарної

Таблиця 3

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

Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. %		
			Ag_2Se	GeSe_2	As_2Se_3
e_1	$L \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$	635	12	0	88
e_2	$L \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	655	65	0	35
e_3	$L \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_2\text{Se}$	1103	85	15	0
e_4	$L \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$	843	44	56	0
e_5	$L \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	660	55	3	42
e_6	$L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	670	46	8	46
e_7	$L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	618	0	20	80
p_1	$L + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5$	644	18	0	82
p_2	$L + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$	660	66	0	34
U_1	$L_{U_1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$	650	65	3	32
U_2	$L_{U_2} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$	634	16	6	78
E_1	$L_{E_1} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	640	62	2	36
E_2	$L_{E_2} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	630	51	8	41
E_3	$L_{E_3} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$	600	4	12	84

сполуки складу $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$, яка при 513 К перебуває у двофазних рівновагах із тернарними сполуками AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 та бінарними сполуками SnSe_2 , As_2Se_3 . Крім названих, існують двофазні рівноваги $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{AgAsSe}_2$ та $\text{SnSe}_2-\text{AgAsSe}_2$. Вони розділяють систему на 7 полів трифазних рівноваг: $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Ag}_3\text{AsSe}_3-\text{AgAsSe}_2$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{SnSe}_2-\text{AgAsSe}_2$, $\text{AgAsSe}_2-\text{SnSe}_2-\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$, $\text{AgAsSe}_2-\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}-\text{AgAs}_3\text{Se}_5$, $\text{AgAs}_3\text{Se}_5-\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Дослідження показали, що розчинності більше 5 мол. % на основі бінарних і тернарних сполук в системі не існує.

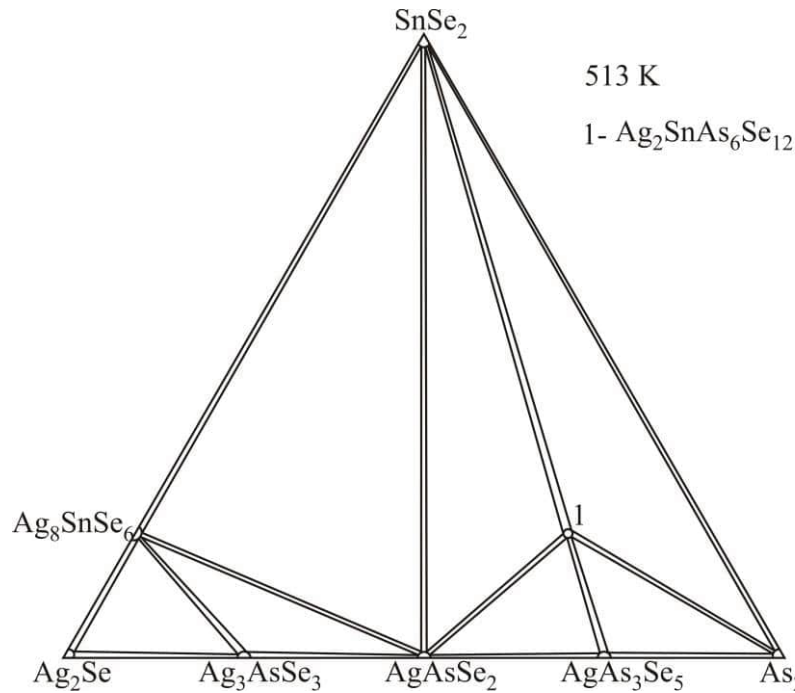


Рис. 4. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К.

Кристалічні структури сполук AgAs_3Se_5 та $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ досліджені методом порошку. Результати розрахунків наведені у табл. 4 – 6, рис. 5, 6.

Таблиця 4

**Результати дослідження кристалічної структури
сполук AgAs_3Se_5 та $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$**

Емпірична формула	AgAs_3Se_5	$\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$
Число формульних одиниць, Z	3	1
Просторова група	$R\bar{3}m$ (№ 166)	$R\bar{3}m$ (№ 166)
Структурний тип	власний	власний
a, нм	0,38195(1)	0,38118(2)
c, нм	5,0082(6)	3,9724(3)
Об'єм комірки (нм^3)	0,63273(6)	0,4999(9)
Кількість атомів в комірни	27	21
Обрахована густина (г/см^3)	5,7267	5,751
Кількість положень атомів	5	5
R_I	0,0868	0,0893
R_P	0,1484	0,1665

Таблиця 5

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполуки AgAs_3Se_5

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ (нм^2)
M	6c	0	0	0,11128(8)	0,5Ag + 0,5As	1,6(1)
As	6c	0	0	0,2963(1)	1	2,3(1)
Se1	3a	0	0	0	1	0,5(2)
Se2	6c	0	0	0,60063(9)	1	0,6(2)
Se3	6c	0	0	0,1971(1)	1	1,4(2)

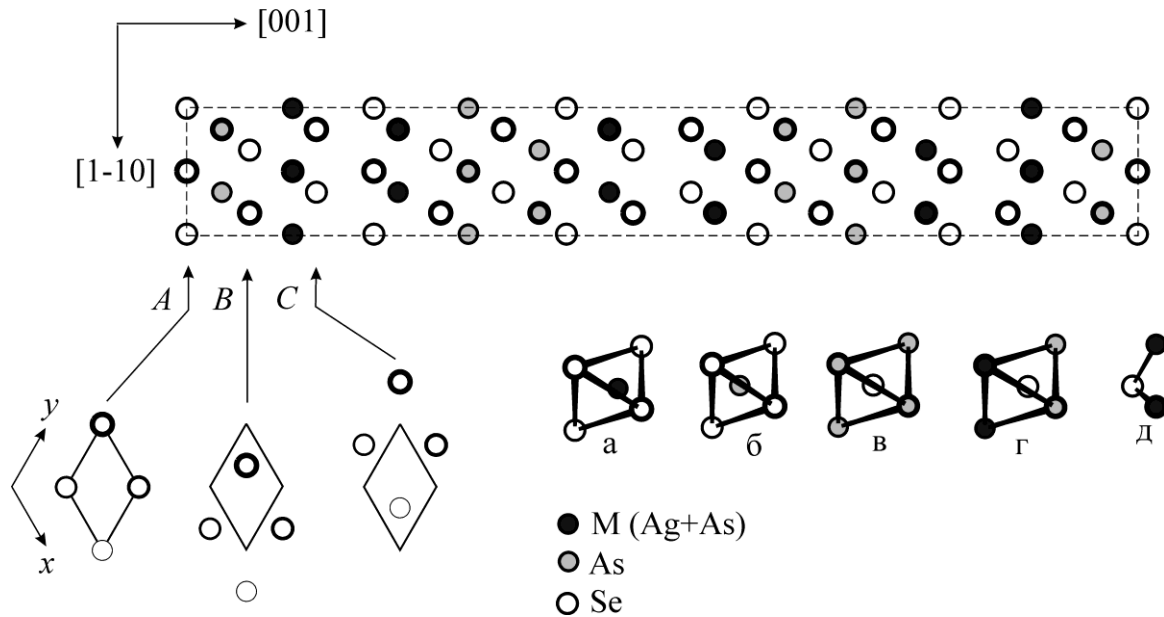


Рис. 5. Проекція елементарної комірки сполуки AgAs_3Se_5 на площину $[1-10]-[001]$, координаційні многогранники атомів М (а), As (б), Se1 (в), Se2 (г) і Se3 (д) та шари атомів Se гексагональної топології.

Таблиця 6

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

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ (nm^2)
М	$6c$	0	0	0,8826(1)	$0,333\text{Ag} + 0,167\text{Sn} + 0,500\text{As}$	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)

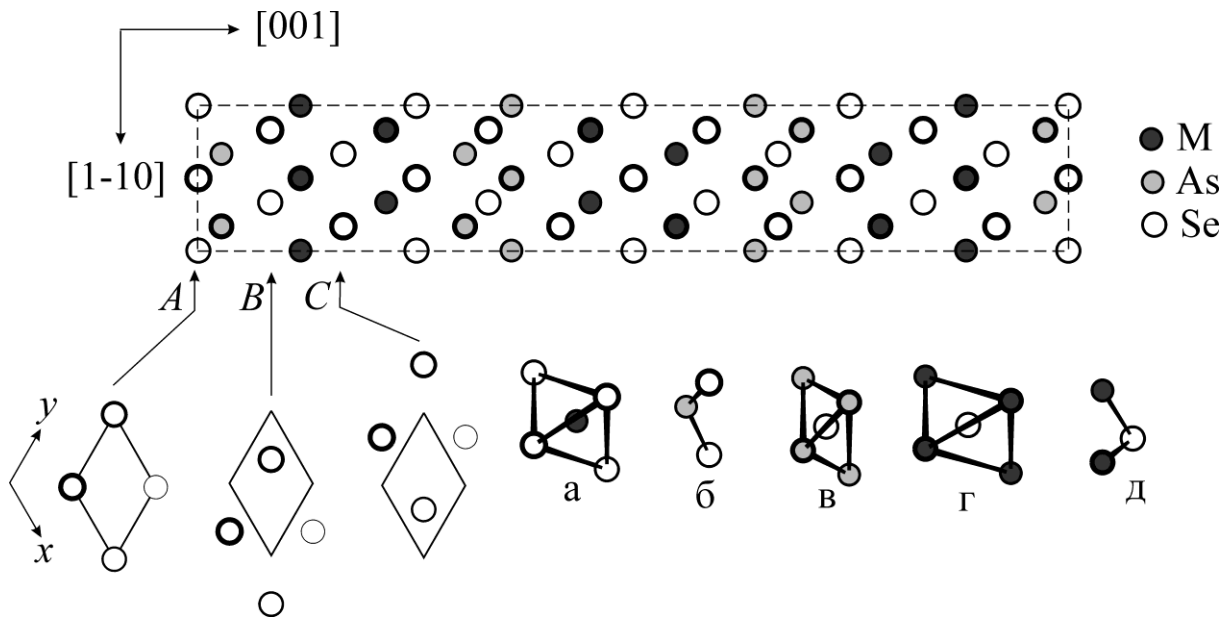


Рис. 6. Проекція елементарної комірки сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ на площину $[1-10]-[001]$, координаційні многогранники атомів М (а), As (б), Se1 (в), Se2 (г) і Se3 (д) та шари атомів Se гексагональної топології.

Склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

За результатами дослідження 86 взірців була визначена область *склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$* . Вона прилягає до квазібінарної системи $\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, суттєво розширюючись при зростанні вмісту As_2Se_3 . При вмісті As_2Se_3 0 – 45 мол. % область склоутворення паралельна до сторони $\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ з вмістом Cu_2Se менше 10 мол. %. При 60 – 100 мол. % As_2Se_3 максимальний вміст Cu_2Se сягає 35 мол. %. Области *склоутворення в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$* зосереджені біля As_2Se_3 і є меншими в порівнянні з аналогічними германійвмісними. Для зразків усіх цих трьох систем виміряли мікротвердість та характеристичні температури T_g , T_c , T_m . Температура розм'якшення зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ лежить в інтервалі 421 – 635 К, системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ – в інтервалі 431 – 500 К, системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ – в інтервалі 355 – 445 К. Розрахована приведена температура склування ($T_{gr} = T_g/T_m$; де T_g – температура склування, К; T_m – температура плавлення, К), значення якої лежать в межах 0,57 – 0,72 для системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, 0,63 – 0,70 для системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Це вказує на високу здатність зразків до склоутворення (згідно правила Каузмана оптимальне значення $T_{gr} \approx 0,67$). В системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ зразки мають підвищену схильність до кристалізації ($T_{gr} = 0,55 – 0,62$), що пов'язано з посиленням металічної складової хімічного зв'язку при заміні германій диселеніду на станум диселенід.

Для дослідження *оптичних властивостей стекел системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$* відібрані зразки по ізоконцентрах 60 мол. % As_2Se_3 , 5 мол. % Cu_2Se та 15 мол. % Cu_2Se . За результатами спектрального розподілу коефіцієнта поглинання оцінено їх ширину енергетичної щілини E_g при температурі 292 К (табл. 7), яка збільшується зі збільшенням вмісту GeSe_2 . Також досліджено енергетичну залежність коефіцієнта поглинання світла при різних температурах. Встановлено, що зі збільшенням температури ширина енергетичної щілини зменшується. З енергетичної залежності коефіцієнта поглинання та правила Урбаха визначена характеристична енергія ($\Delta = d(h\nu)/d(\ln\alpha)$), що описує ступінь розмиття краю поглинання і визначає міру розупорядкування матеріалу. Вона є типовою для напівпровідникових склоподібних матеріалів та лежить в діапазоні 0,05 – 0,16 еВ.

Таблиця 7

Ширина енергетичної щілини склоподібних зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 292 К

ізоконцентра 60 мол.% As_2Se_3 при 292 К і $\alpha=450 \text{ см}^{-1}$							
GeSe_2 , мол. %	7	10	15	28	34	38	
E_g , еВ	1,22	1,28	1,33	1,41	1,53	1,64	
ізоконцентра 5 мол.% Cu_2Se при 292 К і $\alpha=150 \text{ см}^{-1}$							
GeSe_2 , мол. %	0	5	15	25	35	45	85
E_g , еВ	1,35	1,36	1,39	1,43	1,45	1,48	1,58
ізоконцентра 15 мол.% Cu_2Se при 292 К і $\alpha=250 \text{ см}^{-1}$							
GeSe_2 , мол. %	0	5	10	20	25	30	
E_g , еВ	1,26	1,29	1,31	1,33	1,35	1,39	

Нелінійно-оптичні властивості стеклоподібних систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Досліджена залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ) від температури для склоподібних зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ по ізоконцентраті 60 мол. % As_2Se_3 для фундаментальних значень довжини хвилі 4,6 мкм. Спостерігається асиметрія в температурній залежності ГТГ (рис. 7). Встановлено, що зменшення ширини енергетичної щілини призводить до збільшення ефективності ГТГ, що є характерним для нелінійно-оптичних властивостей третього порядку.

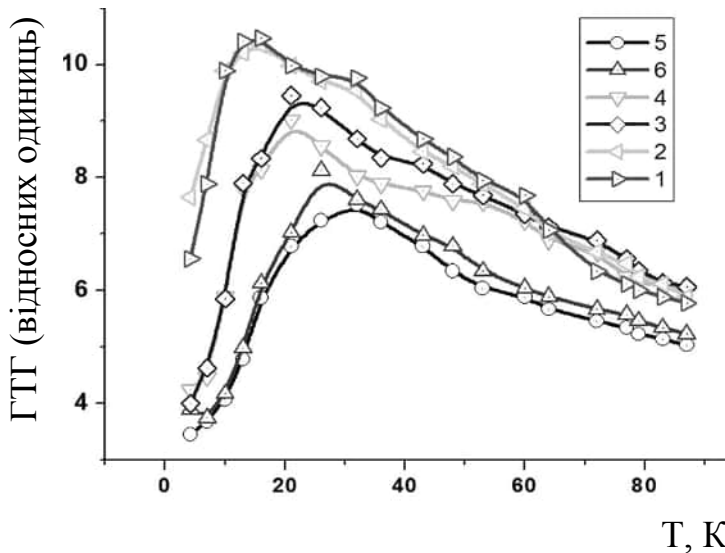


Рис. 7. Залежність генерації третьої гармоніки від температури для фундаментальних значень довжини хвилі 4,6 мкм для склоподібних зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ по ізоконцентраті 60 мол. % As_2Se_3 : 1) 33 мол. % Cu_2Se , 2) 30 мол. % Cu_2Se , 3) 25 мол. % Cu_2Se , 4) 12 мол. % Cu_2Se , 5) 6 мол. % Cu_2Se , 6) 2 мол. % Cu_2Se .

У четвертому розділі проаналізовано особливості взаємодії компонентів та особливості склоутворення у досліджених системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ і споріднених, також розглянуті особливості кристалічної структури досліджених сполук.

Особливості взаємодії компонентів у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та споріднених.

В досліджених системах різна кількість і природа сполук, що утворюються у квазібінарних системах, впливає на різний характер двофазних рівноваг на ізотермічних перерізах (рис. 8). Аналізуючи купрумвмісні системи (рис. 8 а, б) можна відмітити, що в обох досліджених системах відсутні тетрарні сполуки, як і значні області гомогенності на основі бінарних та тернарних сполук, що, на нашу думку, пов'язано з відмінностями в кристалічних структурах цих сполук. Характер ізотермічних перерізів аргентумвмісних систем (рис. 8 в, г) обумовлений фазовими рівновагами та утворенням сполук в системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ і $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. На відміну від $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, де існує лише сполука CuAsSe_2 (при співвідношенні $\text{Cu}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 1:1$), в аргентумвмісній системі існує три сполуки: Ag_3AsSe_3 ($\text{Ag}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 3:1$), AgAsSe_2 ($\text{Ag}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 1:1$), та AgAs_3Se_5 ($\text{Ag}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 1:3$). В системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ утворюється дві (система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$) або одна (система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$) сполуки: Cu_8GeSe_6 ($\text{Cu}_2\text{Se} : \text{GeSe}_2 = 4:1$), $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$ ($\text{Cu}_2\text{Se} : \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 = 1:1$). Оскільки, сполуки типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_3$ в аргентумвмісних системах відсутні, а присутні лише сполуки $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6$, то і характер двофазних рівноваг відрізняється від купрумвмісних систем. На перерізі

$\text{AgAs}_3\text{Se}_5\text{--Ge(Sn)Se}_2$ в германійвмісній системі відсутня тетраарна сполука, яка утворюється в станумвмісній системі, $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ ($\text{AgAs}_3\text{Se}_5 : \text{SnSe}_2 = 2:1$). На нашу думку, це обумовлено кристалохімічною природою атомів Sn та Ge, зокрема розмірним фактором та схильністю до певного координаційного оточення, октаедричного та тетраедричного, відповідно.

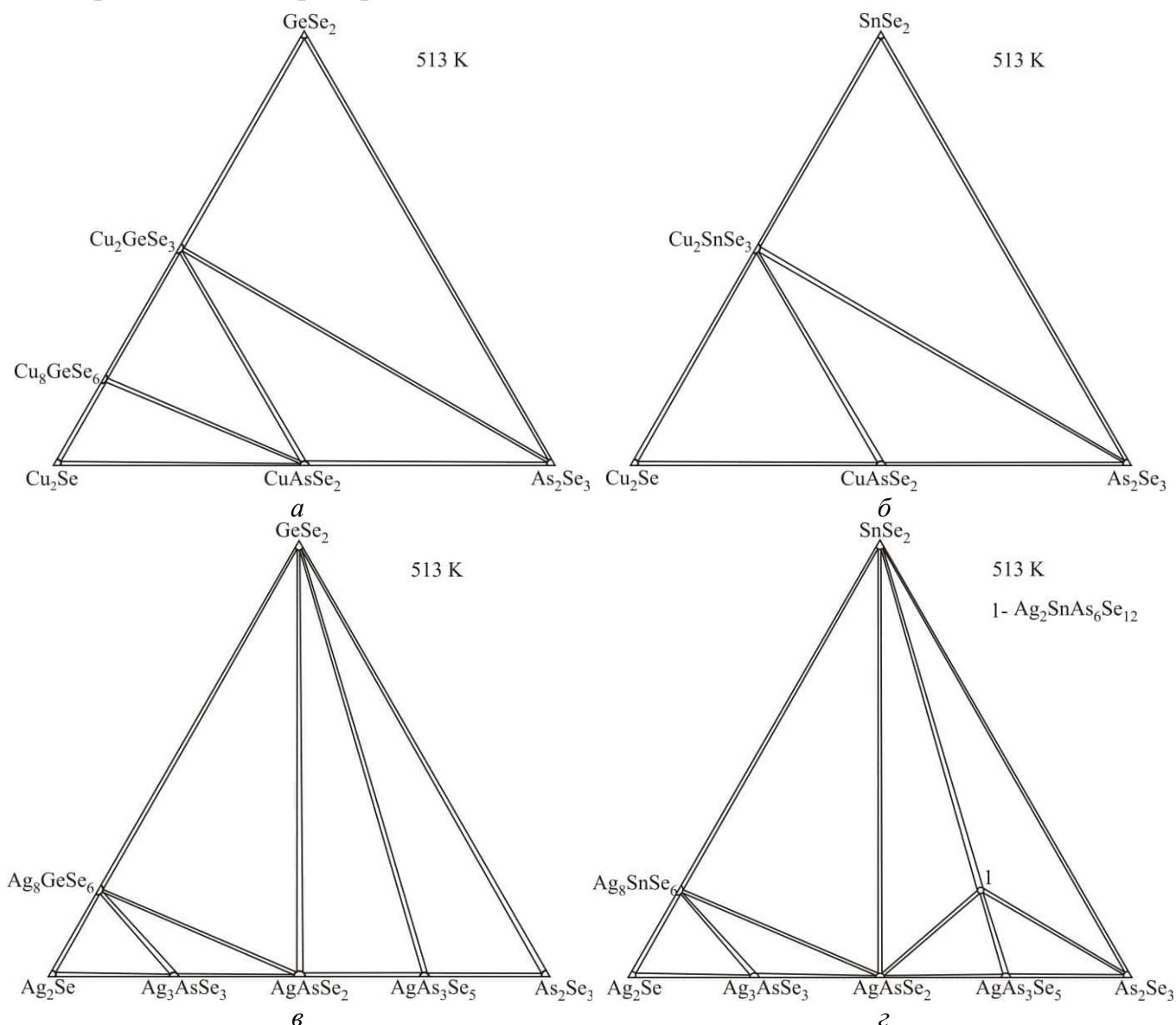
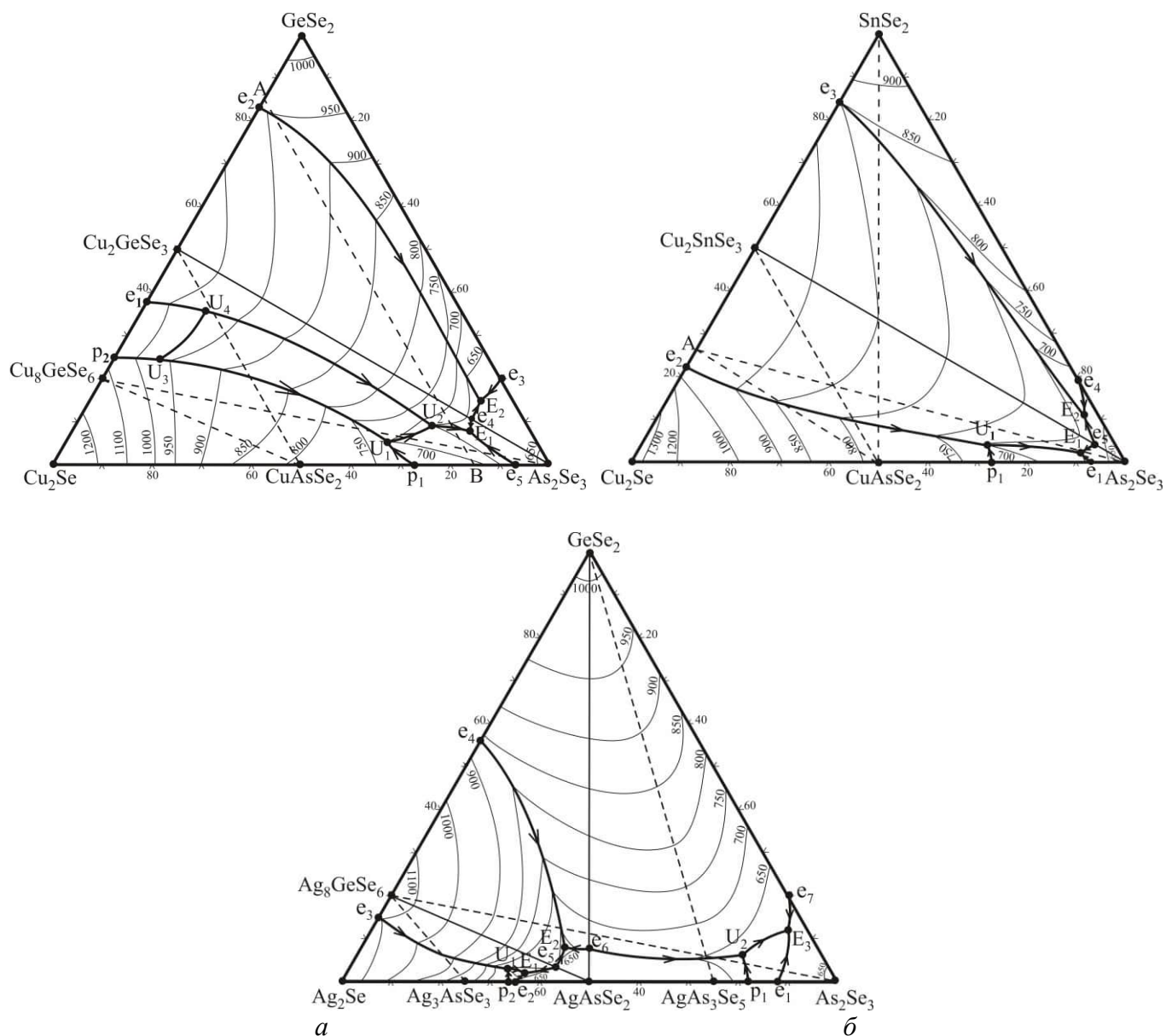


Рис. 8. Ізотермічні перерізи досліджених систем: $\text{Cu}_2\text{Se--GeSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ (а), $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ (б), $\text{Ag}_2\text{Se--GeSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ (в) та $\text{Ag}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--As}_2\text{Se}_3$ (г) при 513 К.

Різна кількість сполук та характер їх утворення впливає також на кількість та тип нонваріантних точок у квазіпотрійних системах, кількість областей первинної кристалізації та їх розміщення на проекціях поверхонь ліквідусу (рис. 9).

Особливості кристалічної структури досліджених сполук AgAs_3Se_5 та $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$.

У структурі сполуки AgAs_3Se_5 шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка) (рис. 5). Атоми статистичної суміші M ($0,5 \text{ Ag} + 0,5 \text{ As}$)



6

Рис. 9. Проекції поверхонь ліквідусу систем: $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (а); $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (б), $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (в).

заповнюють $2/5$ октаедричних пустот, атоми As також заповнюють $2/5$ октаедричних пустот, лишаючи незаповненими $1/5$ октаедричних пустот. У структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ шари атомів Se гексагональної топології також розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (рис. 6). Атоми статистичної суміші M ($0,333\text{Ag} + 0,167\text{Sn} + 0,500\text{As}$) заповнюють $1/2$ октаедричних пустот, атоми As статистично заповнюють половину решти октаедричних пустот, лишаючи $1/4$ октаедричних пустот незаповненими. Отже, можна стверджувати, що координаційними многогранниками атомів в обох сполуках є октаедри або похідні від них. На рис. 10 показано формування цих многогранників для атомів статистичної суміші M (а) та атомів As (б) у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$. Атоми статистичної суміші M розташовані практично в центрах координаційних октаедрів, сформованих атомами Se (рис. 10 а). В той же

час атоми As, хоча і розташовані в октаедрах з атомів Se, але зсунуті з їх центрів до однієї трикутної грані. Тому для них координаційними многогранниками можна вважати трикутники з атомів Se (рис. 10 б), хоча при цьому атоми As розташовані не в площині трикутників, а на незначній віддалі від неї.

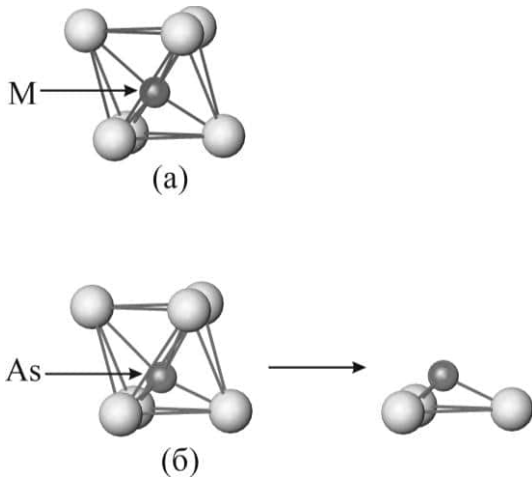


Рис. 10. Формування координаційних многогранників для атомів статистичної суміші М (а) та атомів As (б) у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$.

Структури сполук AgAs_3Se_5 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ близько споріднені до структури AgAsSe_2 (рис. 11).

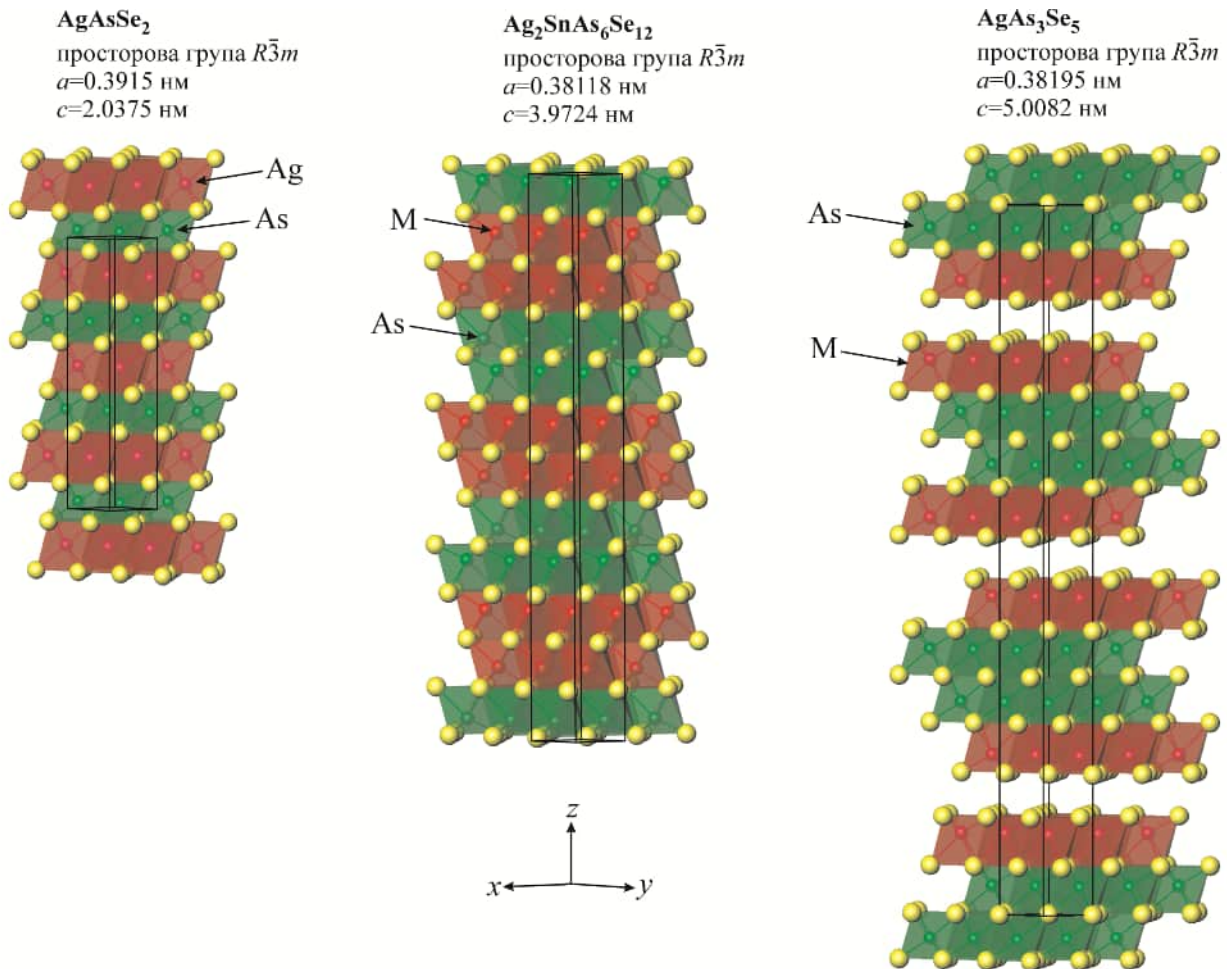


Рис. 11. Укладка центрованих катіонами октаедрів у структурі сполук AgAsSe_2 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ та AgAs_3Se_5 .

В сполучі AgAsSe_2 шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка), атоми Ag та As заповнюють по половині октаедричних пустот. 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 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$, AgAs_3Se_5 утворюються при $n = 2, 4, 5$, при цьому структуру сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ можна розглядати як проміжну між структурами AgAsSe_2 і AgAs_3Se_5 .

Особливості склоутворення в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та споріднених.

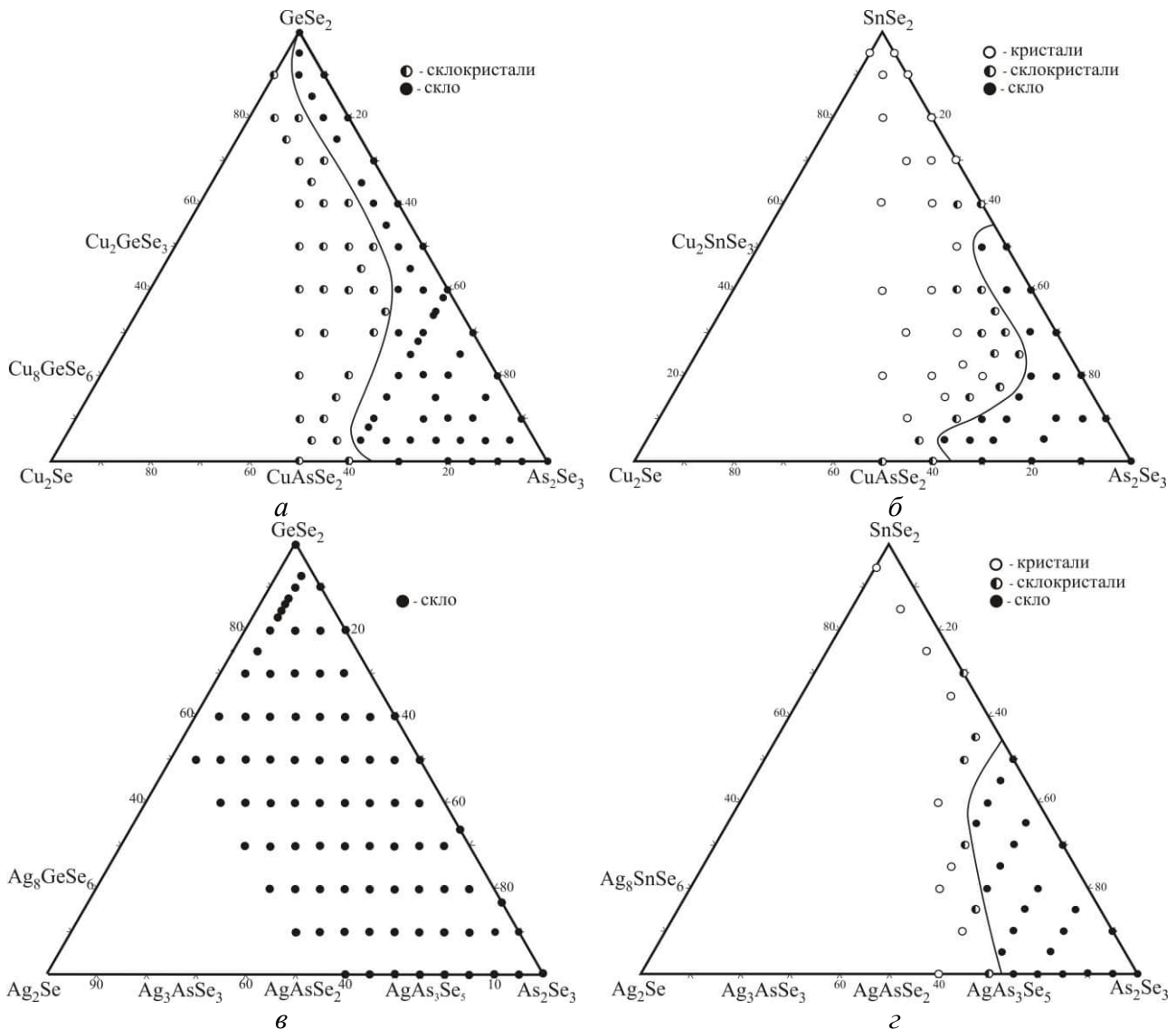


Рис. 12. Области утворення скла в системах: $a - \text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $б - \text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $в - \text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ [Тверьянович Ю. С. Электропроводность стекол системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ / Ю. С. Тверьянович, И. В. Патрушева, А. В. Пазин, Н. В. Белякова, А. Р. Таболин // ФХС. – 1997. – Т. 23, № 2. – С. 233 – 240], $г - \text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Области утворення скла в квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 12 a), $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 12 $б$) та $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ (рис. 12 $г$), визначені при загартуванні розплаву від 1073 К, зосереджені біля As_2Se_3 з досить широкими протяжностями всередину концентраційних трикутників. Области

склоутворення в германійвмісних системах (рис. 12 *а, в*) прилягають до сторони $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ і повністю простягаються вздовж неї. У станувмісних системах (рис. 12 *б, з*) така протяжність удвічі менша і зосереджена в куті As_2Se_3 , через слабку склоутворюючу здатність SnSe_2 . Порівнюючи системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ (рис. 12 *б, з*), бачимо, що у купрумвмісній системі спостерігається вигин в сторону As_2Se_3 , що пов'язано з характером зміни температур на проекції поверхні ліквідусу даної системи (рис. 9 *б*). Відсутність вигину в системі $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ пояснюється утворенням тетрарної сполуки (рис. 8 *з*), яка зумовлює істотно інший характер фазових рівноваг.

Аналізуючи значення ширини ерґетичної щілини склоразків в $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, отримані за спектральним розподілом коефіцієнта поглинання, виявили зниження відповідних значень E_g при збільшенні вмісту Cu_2Se та зменшенні GeSe_2 (табл. 7). Отже, зразки з найнижчими значеннями E_g можна отримати в куті As_2Se_3 , збільшуючи в них вміст Cu_2Se . Така особливість купрумвмісних стекел може бути цікавою для подальших досліджень електропровідності з метою вивчення можливості виготовлення іон-селективних електродів на основі цих стекел для визначення Cu^{2+} . Для зразків із більшим вмістом Cu_2Se спостерігається найбільша інтенсивність ГТГ (рис. 7), що можна пояснити найнижчими значеннями E_g (табл. 7). В подальшому можемо рекомендувати саме ці склоразки для дослідження нелінійно-оптичних властивостей.

Подібна закономірність зі зміною складів спостерігається для зміни мікротвердості. Її значення зростає при збільшенні $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, а введення Cu_2Se знижує мікротвердість стекел у германійвмісній системі більш помітно, ніж у станувмісній.

При порівнянні проекцій поверхні ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ та відповідних областей склоутворення (рис. 9 *а* та рис. 12 *а*; рис. 9 *б* та рис. 12 *б*) можна підмітити, що області склоутворення поширюються у відповідні концентраційні трикутники вздовж моноваріантних кривих, які прямують до потрійних евтектичних точок, що обумовлюється так званим «законом евтектик». Значення T_m склоподібних зразків та температур на проекції поверхні ліквідусу узгоджуються між собою.

ВИСНОВКИ

1. За результатами вивчення методами РФА та МСА синтезованих полікристалічних зразків вперше побудовані ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ (513 К) у повному концентраційному інтервалі. У системі $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$. В квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ нових сполук не виявлено.

2. За результатами вивчення методами ДТА, РФА та МСА синтезованих полікристалічних зразків квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ вперше побудовано 6 діаграм стану, 11 політермічних перерізів, що дало можливість побудувати проекції поверхонь ліквідусу на концентраційні трикутники для трьох досліджуваних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$. Визначені

області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон-і моноваріантних рівноваг.

3. Методом порошку визначено кристалічні структури тернарної AgAs_3Se_5 та тетрарної $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ сполук. Сполука AgAs_3Se_5 кристалізується в тригональній сингонії, пр. гр. $R\bar{3}m$ (власний структурний тип), параметри комірки $a = 0,38195(1)$ нм, $c = 5,0082(2)$ нм. Сполука $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ також кристалізується в тригональній сингонії, пр. гр. $R\bar{3}m$ (власний структурний тип), $a = 0,38124(2)$ нм, $c = 3,9733(3)$ нм. Кристалічні структури сполук $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ і AgAs_3Se_5 є близько споріднені до структури AgAsSe_2 і формують серію $a \times b \times n \cdot c$ ($n = 1; 2; 3 \dots$; при $a(b) \sim 0,4$ нм, $c \sim 1,0$ нм). Сполуки AgAsSe_2 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ і AgAs_3Se_5 утворюються при $n = 2; 4$ і 5 , відповідно.

4. Методом РФА та ДТА вперше дослідженні синтезовані склоподібні зразки та за результатами визначено області утворення скла в квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при загартуванні від 1073 К. Вони зосереджені біля As_2Se_3 з досить широкими протяжностями всередину концентраційних трикутників (максимальна протяжність становить 35 мол. % Cu_2Se по ізоконцентраті 5 мол. % GeSe_2 в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$). У всіх досліджених системах області склоутворення повністю прилягають до квазібінарних систем $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, але їх протяжність в станумвмісних системах є вдвічі меншими в порівнянні з аналогічними германійвмісними. Визначено характеристичні температури та мікротвердість отриманих стекол. Встановлена висока здатність германійвмісних сплавів до склоутворення на відміну від станумвмісних, зокрема в системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ зразки мають підвищену схильність до кристалізації ($T_{gr} = 0,55 - 0,62$).

5. Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних зразків квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено їх ширину забороненої зони E_g при температурі 292 К. Вона зменшується зі збільшенням вмісту Cu_2Se та зростає зі збільшенням вмісту GeSe_2 , зі збільшенням температури E_g зменшується. Аналіз літературних даних та власні результати вказують, що зразки в куті As_2Se_3 системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ можуть бути цікавими для подальших досліджень електропровідності з метою виготовлення іон-селективних електродів на основі цих стекол для визначення Cu^{2+} .

6. Продемонстровано можливість використання стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ як матеріалів для генерації третьої гармоніки. Встановлено, що зменшення ширини забороненої зони призводить до збільшення ефективності генерації третьої гармоніки, що є характерним для нелінійно-оптичних властивостей третього порядку. Тому, стекла в куті As_2Se_3 системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ можуть розглядатися як перспективні нелінійно-оптичні матеріали, маючи переваги над кристалічними, зокрема, завдяки нижчій собівартості.

ПУБЛІКАЦІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Климович О. С. Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ / О. С. Климович, О. Ф. Змій, І. Д. Олексеюк // *Наук. вісн. ВДУ імені Лесі Українки. Хімічні науки.* – 2007. – № 15. – С. 14 – 18.

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, дослідження їх методами рентгенофазового, мікроструктурного та диференційного термічного аналізу, обробка результатів, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

2. Zmiy O. F. Interaction of the components in the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system / O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk, **O. S. Klymovych** // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1. – P. 115 – 119. <https://doi.org/10.30970/cma1.0040>

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційний термічний, мікроструктурний аналізи. Обрахунок кристалічної структури – спільно з д.х.н., проф. Гулаєм Л. Д. Підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

3. Klymovych O. S. 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 / **O. S. Klymovych**, O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – №1. – P. 288 – 292. <https://doi.org/10.30970/cma1.0067>

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційний термічний, мікроструктурний аналізи. Обрахунок кристалічної структури – спільно з д.х.н., проф. Гулаєм Л. Д. Підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

4. Климович О. С. Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ / О. С. Климович, О. Ф. Змій, І. Д. Олексеюк // *Наук. вісн. СХУ імені Лесі Українки. Хімічні науки.* – 2013. – № 23. – С. 89 – 94.

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, рентгенофазовий, диференційний термічний, мікроструктурний аналізи та вимірювання мікротвердості. Підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

5. Reshak A. H. Glass formation and third harmonic generation of $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ glasses / A. H. Reshak, **O. S. Klymovych**, G. L. Myronchuk, O. V. Zamuruyeva, O. F. Zmiy, Z. A. Alahmed, J. Chyský, J. Bila and H. Kamarudin // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P.143102-1 – 143102-4. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4897457>

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційний термічний, мікроструктурний аналізи. Дослідження фізичних властивостей – спільно з д.фіз.-мат.н., проф. Мирончук Г. Л. та к.фіз.-мат.н. Замуруєвою О. В. Підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

6. Климович О. С. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ / О. С. Климович, І. А. Іващенко, І. Д. Олексеюк, О. Ф. Змій // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія. – 2020. – Т. 25, № 1(73). – С. 31 – 42. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198312](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198312)

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, рентгенофазовий, диференційний термічний, мікроструктурний аналізи, побудова політермічних перерізів. Підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

7. Klymovych O. Quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ / O. Klymovych, I. Ivashchenko, I. Olekseyuk, O. Zmiy, Z. Lavrynyuk // J. Phase Equilib. Diffus. – 2020. – Vol. 41, № 2. – P.157 – 163. <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00796-3>

(Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних, рентгенофазовий, диференційний термічний, мікроструктурний аналізи, побудова політермічних перерізів. Підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Zmiy O. F. Liquidus surface projection and glass formation in the $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ system / O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk, **O. S. Kupich***, V. R. Sobutska, O. V. Markitan // VII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: collected abstracts, Lviv, September 25 – 28, 2002. – Lviv, 2002. – P. 59. *(стендова доповідь).*

2. Купіч О. С.* Фазові рівноваги та склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ / О. С. Купіч*, О. Ф. Змій, І. Д. Олексеюк, М. Р. Гуч // XVI Українська конференція з неорганічної хімії: зб. наук. праць за матеріалами конф., Ужгород, 20 – 24 вересня 2004. – Ужгород, 2004. – С. 183. *(стендова доповідь).*

3. Змій О. Політермічні перерізи $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-AgAsSe}_2$ і $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_3\text{AsSe}_3$ / О. Змій, **О. Купіч***, Т. Новосад // Львівські хімічні читання – 2005: зб. наук. праць за матеріалами X наук. конф., Львів, 25 – 27 травня 2005. – Львів: Видавничий центр Львівського нац. ун-ту імені Івана Франка, 2005. – С. Н.38. *(стендова доповідь).*

4. Kupich O.* The $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ system / O. Kupich*, O. Zmiy, I. Olekseyuk // IX international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: collected abstracts, Lviv, September 20 – 24, 2005. – Lviv, 2005. – P. 54. *(стендова доповідь).*

5. Zmiy O. F. Component interaction in the $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ system / O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk, **O. S. Klymovych** // X international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: collected abstracts, Lviv, September 17 – 20, 2007. – Lviv, 2007. – P. 30. *(стендова доповідь).*

6. Klymovych O. S. Glass formation and the properties of glasses in the $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ system / O. S. Klymovych, G. L. Myronchuk, I. V. Kityk, O. V. Zamuruyeva, O. F. Zmiy // XII international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: collected abstracts, Lviv, September 22 – 26, 2013. – Lviv, 2013. – P. 154. *(стендова доповідь).*

*- дівоче прізвище дисертантки

7. Змій О. Ф. Синтез та властивості склоразків у системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ / О. Ф. Змій, **О. С. Климович**, О. П. Березнюк, Г. Л. Мирончук, О. В. Замуруєва // 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. (*стендова доповідь*).

8. Березнюк О. П. Властивості склоразків у системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ / О. П. Березнюк, **О. С. Климович**, А. С. Кримусь, Г. Л. Мирончук, О. Ф. Змій, І. Д. Олексеюк // Матеріали I Міжнародної конференції “Актуальні проблеми фундаментальних наук”, Луцьк, 30.05 – 03.06.2015. – Луцьк: Вежа-Друк, 2015. – С. 129 – 132. (*усна доповідь*).

9. Остапюк О. Політермічний переріз « $\text{Cu}_{30}\text{Ge}_{85}\text{Se}_{185}$ »–« $\text{Cu}_{30}\text{As}_{170}\text{Se}_{260}$ » / О. Остапюк, І. Іващенко, **О. Климович** // Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук: зб. матеріалів міжнародної наук.-практ. конф. молодих учених, студентів та аспірантів, Луцьк, 5 грудня 2019 року. – Луцьк: Вежа-Друк, 2019. – С. 150 – 151. (*усна доповідь*).

АНОТАЦІЯ

Климович О. С. Фазові рівноваги та склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – «Неорганічна хімія». – Міністерство освіти і науки України, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк, 2020. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів.

Методами диференційного термічного, рентгенофазового, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів, вимірювання мікротвердості, спектрів поглинання та сигналу генерації третьої гармоніки у дисертації вивчались фазові рівноваги, кристалічні структури проміжних фаз, склоутворення та властивості склоподібних зразків в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Вперше побудовано 4 ізотермічні перерізи систем при 513 К, 6 діаграм стану, 11 політермічних перерізів, 3 проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник. Визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг.

Вперше встановлено існування тетрарної сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ та методом порошку досліджено кристалічну структуру сполук AgAs_3Se_5 (пр. гр. $R\bar{3}m$, власний структурний тип, $a = 0,38195(1)$ нм, $c = 5,0082(2)$ нм) і $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, власний структурний тип, $a = 0,38124(2)$ нм, $c = 3,9733(3)$ нм).

Вперше встановлені області склоутворення в системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ при загартуванні від 1073 К, визначені характеристичні температури, мікротвердість, досліджені оптичні та нелінійно-оптичні властивості склоподібних зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Ключові слова: халькогеніди, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу, кристалічна структура, область склоутворення, оптичні властивості.

АННОТАЦИЯ

Климович О. С. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия». – Министерство образования и науки Украины, Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, г. Луцк. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов.

Методами дифференциального термического, рентгенофазового, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов, измерения микротвердости, спектров поглощения и сигнала генерации третьей гармоники в диссертации изучались фазовые равновесия, кристаллические структуры промежуточных фаз, стеклообразование и свойства стекол в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Впервые построены 4 изотермические сечения систем при 513 К, 6 диаграмм состояния, 11 политермических сечений, 3 проекции поверхностей ликвидуса на концентрационный треугольник. Определены области первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Впервые зафиксировано существование тетраэдрического соединения $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ и методом порошка исследована кристаллическая структура соединений AgAs_3Se_5 (пр. гр. $R\bar{3}m$, собственный структурный тип, $a = 0,38195(1)$ нм, $c = 5,0082(2)$ нм) и $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$, собственный структурный тип, $a = 0,38124(2)$ нм, $c = 3,9733(3)$ нм).

Впервые изучены области стеклообразования в системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ и $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ при закалке от 1073 К, определены характеристические температуры, микротвёрдость, исследованы оптические и нелинейно-оптические свойства стекол системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Ключевые слова: халькогениды, фазовые равновесия, изотермическое сечение, проекция поверхности ликвидуса, кристаллическая структура, область стеклообразования, оптические свойства.

SUMMARY

Klymovych O. S. Phase equilibria and glass formation in the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ systems. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Ph.D. (Chemistry) Thesis, specialization 02.00.01 «Inorganic Chemistry». – Ministry of Education and Science of Ukraine, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Lutsk, 2020. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv.

In the dissertation work the phase equilibria, crystal structure of intermediate phases, glass formation and properties of glass in $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ systems have been studied by means of methods of differential-thermal, X-ray phase, X-ray structural and microstructural analysis, measurement of microhardness, absorption spectra and THG signal.

The original results of the work are performed with the 4 isothermal sections of the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ systems at 513 K, 6 phase diagrams and 11 vertical

sections of the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ systems, 3 liquidus surface projections of the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ systems onto the concentration triangle, re-investigated phase diagram of the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ system. Fields of the primary crystallization of phases, types and coordinates of mono- and invariant equilibria have been determined for the first time.

The quasiternary $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system at 513 K is separated into 4 sub-systems $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{CuAsSe}_2-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{CuAsSe}_2-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$, and $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ by two-phase equilibria. The liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system consists of the fields of the primary crystallization of Cu_2Se , CuAsSe_2 , LT- Cu_8GeSe_6 , HT- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 and As_2Se_3 .

The quasiternary $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system at 513 K is separated into 3 sub-systems $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{CuAsSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{CuAsSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ and $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{SnSe}_2$ by two-phase equilibria. The liquidus of the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ consists of the fields of the primary crystallization of Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , As_2Se_3 , CuAsSe_2 .

The quasiternary $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system at 513 K is separated into 5 sub-systems $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{AgAsSe}_2$, $\text{AgAsSe}_2-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{GeSe}_2$, $\text{AgAs}_3\text{Se}_5-\text{AgAsSe}_2-\text{GeSe}_2$, and $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{AgAs}_3\text{Se}_5-\text{GeSe}_2$ by two-phase equilibria. The liquidus of the quasiternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ consists of the fields of the primary crystallization of Ag_2Se , Ag_3AsSe_3 , HT- AgAsSe_2 , AgAs_3Se_5 , As_2Se_3 , Ag_8GeSe_6 and GeSe_2 .

The quasiternary $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system at 513 K is separated into 7 sub-systems $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Ag}_3\text{AsSe}_3-\text{AgAsSe}_2$, $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{SnSe}_2-\text{AgAsSe}_2$, $\text{AgAsSe}_2-\text{SnSe}_2-\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$, $\text{AgAsSe}_2-\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}-\text{AgAs}_3\text{Se}_5$, $\text{AgAs}_3\text{Se}_5-\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ by two-phase equilibria.

The existence of the AgAs_3Se_5 compound has been confirmed with X-ray powder method, and its crystal structure has been determined as S. G. $R\bar{3}m$, $a = 0.38195(1)$ nm, $c = 5.0082(2)$ nm. The existence of a new quaternary compound $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ has been found that crystallizes in S. G. $R\bar{3}m$, with the unit cell periods $a = 0.38124(2)$ nm, $c = 3.9733(3)$ nm.

For the first time glass formation regions in the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ and $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ systems have been determined by quenching of the samples from 1073 K. The glass formation region in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ is adjacent to the quasi-binary system $\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, significantly expanding with increasing As_2Se_3 content. The maximum Cu_2Se content reaches 35 mol. % at 60 mol. % As_2Se_3 . The glass formation regions in the quasiternary systems $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ are located in the angle near As_2Se_3 and are smaller than in the analogous germanium-containing systems due to increased metallic component of the chemical bonding from germanium diselenide to tin diselenide. The glass formation regions are observed at the side system in the range of 0 – 55 mol. % SnSe_2 for the $\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ system, 0 – 35 mol. % Cu_2Se for the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ system, 0 – 30 mol. % Ag_2Se for the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ system.

The characteristic glass transition, crystallization and melting temperatures of the obtained glassy samples were determined. The tendency of alloys to glass formation is characterized by the reduced glass transition temperature $T_{gr}=T_g/T_m$.

Optical absorption spectra of the glassy samples along the concentration lines of 60 mol. % As_2Se_3 , 5 mol. % Cu_2Se , and 15 mol. % Cu_2Se were investigated. Their bandgap energy E_g at temperature 292 K has been estimated from the spectral distribution of the absorption coefficient near the fundamental absorption edge. Using Urbach's rule and the energy dependence of the absorption coefficient, the characteristic energy $\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$ has been determined which describes the degree of tailing of the absorption edge and determines the measure of disorder of the material. The characteristic Urbach's energy lies in the range of 0.05 – 0.16 eV.

The possibility of using the glasses of the $Cu_2Se-GeSe_2-As_2Se_3$ system as materials for third harmonic generation was demonstrated. These glasses can be considered as promising non-linear optical materials.

Key words: chalcogenides, phase equilibria, isothermal section, liquidus surface projection, crystal structure, glass formation region, optical properties.

Підписано до друку 10.10.2020 р. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Друк на різнографі. Обсяг 0,9 ум. друк. арк. 0,9 обл.-вид. арк.
Наклад 100 пр. Зам. 27. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).