

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки  
Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КЛИМОВИЧ ОЛЕНА СЕРГІЇВНА**

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

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**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

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О. С. Климович \_\_\_\_\_

Науковий керівник: Іващенко Інна Алімівна, кандидат хімічних наук, доцент

Луцьк – 2020

## 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». – Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк, 2020. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів.

### *Зміст анотації:*

У дисертаційній роботі вивчалися фазові рівноваги, кристалічна структура проміжних фаз, склоутворення та властивості скла в системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Вперше за отриманими результатами побудовано 4 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, 6 діаграм стану та 11 політермічних перерізів систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , 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, уточнено діаграму стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг. Вперше досліджено кристалічну структуру нової тетрарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ , що утворюється в квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та тернарної сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , що утворюється в квазібінарній системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Вперше визначено межі областей склоутворення у системах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , а також визначено характеристичні температури отриманих стекол, виміряна мікротвердість, досліджені оптичні та нелінійно-оптичні властивості стекол системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К побудований згідно з результатами РФА та МСА 137 зразків. Квазіпотрійна система при 513 К квазібінарними рівновагами  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 -$

$\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  розбивається на 4 підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Граничні тверді розчини великої протяжності відсутні, розчинність на основі бінарних і тернарних сполук менше 2 мол. %.

Проекція ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  складається з полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ , НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , ВТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Ці поля розділені 11 моноваріантними кривими і 13 нонваріантними точками. Переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  є квазібінарним і розбиває досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (I) та  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2$  (II).

Відповідно до результатів РФА та МСА 110 зразків побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К. Квазібінарні рівноваги між сполуками  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  розбивають досліджувану квазіпотрійну систему при 513 К на 3 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  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$ . На основі вихідних бінарних та проміжних тернарних сполук відсутні області значної розчинності.

Ліквідус квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  складається з полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ . Усі області розділені 8 моноваріантними кривими і 9 нонваріантними точками. Система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  ділить досліджувану квазіпотрійну систему на 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).

Ізотермічний перетин квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К побудовано, враховуючи результати дослідження РФА та МСА 122 зразків. Методом порошку підтверджено існування та визначено кристалічну структуру сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , яка кристалізується в пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0,38195(1)$  нм,  $c = 5,0082(2)$  нм. У досліджуваній квазіпотрійній

системі встановлено наявність чотирьох двофазних рівноваг:  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$  та  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ . Вони поділяють квазіпотрійну систему на 5 областей трифазних рівноваг  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$ . На основі бінарних та тернарних сполук області значної розчинності відсутні.

Ліквідус квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  складається з областей первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{VTM-AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{GeSe}_2$  (найбільші поля відповідають первинній кристалізації сполук  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{GeSe}_2$ ). Поля первинної кристалізації розділені 13 моноваріантними кривими бінарних евтектичних, перитектичних процесів та 14 нонваріантними точками. Перерізи  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$  та  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$  є квазібінарними і розбивають досліджувану квазіпотрійну систему на три підсистеми:  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAsSe}_2$  (I),  $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$  (II) та  $\text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (III).

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  побудовано згідно з результатами РФА та МСА 81 зразка. Встановлено існування нової тетрарної сполуки складу  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ , яка кристалізується в пр. гр.  $R\bar{3}m$ , з періодами елементарної комірки  $a = 0,38124(2)$  нм,  $c = 3,9733(3)$  нм та яка при 513 К перебуває у двофазних рівновагах із тернарними сполуками  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  та бінарними сполуками  $\text{SnSe}_2$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Крім названих двофазних рівноваг, 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  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{AgAsSe}_2$ . Двофазні рівноваги розділяють систему на 7 полів трифазних рівноваг:  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ ,  $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$

–  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Значної розчинності (більше 1 – 2 мол%) на основі бінарних і тернарних сполук в системі не існує.

Встановлено області утворення скла 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 загартування від 1073 К. Одержані склоподібні сплави являли собою темно-сірі блискучі монолітні зразки. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  прилягає до квазіподвійної системи  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , суттєво розширюючись при зростанні вмісту  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . При вмісті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  0 – 45 мол. % область склоутворення паралельна до сторони  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , вміст  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при цьому менше 10 мол.%. При 60 – 100 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  максимальний вміст  $\text{Cu}_2\text{Se}$  досягає 35 мол. %. Области склоутворення в квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  зосереджені в куті біля  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і є меншими в порівнянні з аналогічними германійвмісними, що пов'язано з посиленням металічної складової хімічного зв'язку при заміні германій диселеніду на станум диселенід. На бічних сторонах склоутворення в інтервалі: 0 – 55 мол. %  $\text{SnSe}_2$  для системи  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , 0 – 35 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  для системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ , 0 – 30 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  для системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Визначено характеристичні температури розм'якшення, кристалізації та плавлення отриманих склоподібних взірців. Схильність сплавів до склоутворення охарактеризована за допомогою приведеної температури склування ( $T_{gr} = T_g/T_m$ ). Для більшості зразків цей показник має значення 0,64 – 0,7, що вказує на високу здатність сплавів до склоутворення.

Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних зразків квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  по ізоконцентрах 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 5 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та 15 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено їх ширину забороненої зони  $E_g$  при температурі 292 К. Встановлено, що ширина забороненої зони в склоподібних сплавах системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  зменшується зі збільшенням вмісту  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та зростає зі збільшенням вмісту  $\text{GeSe}_2$ , а також, що зі збільшенням температури ширина забороненої

зони 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. Характеристична енергія типова для напівпровідникових склоподібних матеріалів та лежить в діапазоні 0,05 – 0,16 еВ.

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.

**Ключові слова:** халькогеніди, фазові рівноваги, ізотермічні перерізи, проекції поверхні ліквідусу, кристалічна структура, склоутворення, оптичні властивості.

*Список публікацій:*

**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.
- 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>
- 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  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  compound / O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1. – P. 288 – 292.  
<https://doi.org/10.30970/cma1.0067>
- 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. ЧНУ імені Лесі Українки. Хімічні науки. – 2013. – № 23. – С. 89 – 94.

- 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. Chyskŷ, Jiri Bila and H. Kamarudin // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P.143102.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4897457>

- 6 Климович О. С. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / О. С. Климович, І. А. Іващенко, І. Д. Олексеюк, О. Ф. Змії // 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)

- 7 Klymovych O. Quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / 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>

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. Zmiy O. F. Liquidus surface projection and glass formation in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / О. С. Купіч, О. Ф. Змії, 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  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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)
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. (заочна участь)
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*)

### ANNOTATION

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 equated to manuscript.

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

#### *Content of the summary:*

The dissertation is devoted to the study of phase equilibria, glass formation and properties of intermediate phases and glasses in the  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}$  –  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  systems. The original results of the work are 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, 5 phase diagrams and 12 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 were determined for the first time. The crystal structure of a new quaternary compound  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  formed in the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se}$  –  $\text{SnSe}_2$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and a ternary compound  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  formed in the quasi-binary system  $\text{Ag}_2\text{Se}$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  were investigated for the first time. The glasses of 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 were obtained for the first time, the characteristic temperatures of the obtained glasses were determined, and the optical and nonlinear optical properties of the glasses of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system were studied.

Isothermal section of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  at 513 K was constructed by XRD and microstructure analysis results of 137 samples. The quasi-ternary 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 the quasi-binary equilibria  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . No large solid solutions were found, solid solubility in the binary and ternary compounds is less than 2 mol. %.

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  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ , LT- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , HT- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . The sefields are separated by 11 monovariant curves and 13 invariant points. The  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  section is quasi-binary and splits the system into two sub-systems,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (I) and  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2$  (II).

Isothermal section of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  at 513 K was constructed by XRD and microstructure analysis results of 110 samples. The quasi-binary equilibria of the compounds  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$  splits the investigated system at 513 K into three 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  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$ . No large solid solution ranges of the initial binary and intermediate ternary compounds were found.

The liquidus of the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  consists of the fields of the primary crystallization of  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ . All fields are separated by 8 monovariant curves and 9 invariant points. The  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system splits the investigated quasi-ternary system into two sub-systems,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (I) and  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$  (II).

Isothermal section of the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  at 513 K was constructed from results of XRD and microstructure analysis of 122 samples. The existence of the  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  compound was confirmed using X-ray powder method, and its crystal structure was determined as S.G.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.38195(1)$  nm,  $c = 5.0082(2)$  nm. The existence of four quasi-binary equilibria,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$  and  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , was established in the investigated quasi-ternary system. They split the quasi-ternary system into 5 fields of three-phase equilibria  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$ , and  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$ . No large solid solution ranges of the binary and ternary compounds were found.

The liquidus of the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  consists of the fields of the primary crystallization of  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , HT- $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  and  $\text{GeSe}_2$  (the latter two have the largest fields). The fields of the primary crystallization are separated by 13 monovariant curves of the binary eutectic and peritectic processes and 14 invariant points. The  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$  and  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$  section are quasi-binary and split the system into three sub-systems,  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAsSe}_2$  (I),  $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$  (II), and  $\text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (III).

Isothermal section of the quasi-ternary system  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  was investigated by XRD and microstructure analysis on 81 samples. The existence of a new quaternary compound  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  was 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. This compound forms at 513 K two-phase equilibria with the ternary compounds  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  and binary compounds  $\text{SnSe}_2$  and  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Additionally, two-phase equilibria  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ , and  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{AgAsSe}_2$  were found. The two-phase equilibria separate the system into 7 fields of three-phase equilibria,  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2 -$

$\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ ,  $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Notable solid solubility (over 1 – 2 mol.%) in binary or ternary compounds of the system was not found.

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 were determined by quenching from 1073 K. Obtained glasses were dark gray shiny monolithic samples. The glass formation region in the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  is adjacent to that of the quasi-binary system  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , significantly expanding with increasing  $\text{As}_2\text{Se}_3$  content. The glass formation region is parallel to the  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  side for the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  content below 45 mol. %, and the content of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  is less than 10 mol. %. The maximum  $\text{Cu}_2\text{Se}$  content reaches 35 mol. % at 60 – 100 mol. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . The glass formation regions in the quasi-ternary systems  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  are located in the angle near  $\text{As}_2\text{Se}_3$  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 is observed at the side systems in the range of 0 – 55 mol. %  $\text{SnSe}_2$  for the  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system, 0 – 35 mol. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  for the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  system, 0 – 30 mol. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  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  $T_{\text{gr}}=T_g/T_m$ . For most samples, this value is 0.64 – 0.7, which indicates the high ability of alloys to form glass.

Optical absorption spectra of the glassy samples of the quasi-ternary system along the concentration lines of 60 mol. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 5 mol. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , and 15 mol. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  were investigated. Their bandgap energy  $E_g$  at temperature 292 K was estimated from the spectral distribution of the absorption coefficient near the fundamental absorption edge. It was determined, that the bandgap in the glassy alloys of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system decreases with increasing

$\text{Cu}_2\text{Se}$  content and increases with increasing  $\text{GeSe}_2$  content;  $E_g$  also decreases with increasing temperature. Using Urbach's rule and the energy dependence of the absorption coefficient, the characteristic energy  $\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$  was 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  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system as materials for third harmonic generation was demonstrated. These glasses can be considered as promising non-linear optical materials.

**Keywords:** chalcogenides, phase equilibria, isothermal sections, liquidus surface projections, crystal structure, glass formation, optical properties.

*List of publications:*

**Scientific works in which the principal results of the thesis were published:**

1. Klymovych O. S. Glass formation in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system / O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // *Lesya Ukrainka Volyn State Univ. Sci. Bull. Chemistry series.* – 2007. – №. 15. – P. 14 – 18. (in Ukrainian)
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>
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  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  compound / O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1. – P. 288 – 292.  
<https://doi.org/10.30970/cma1.0067>
4. Klymovych O. S. Phase equilibria and glass formation in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system / O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk //

- Lesya Ukrainka Volyn State Univ. Sci. Bull. Chemistry series.– 2013. – №. 23. – P. 89 – 94. (in Ukrainian)
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, Jiri Bila and H. Kamarudin // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P.143102.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4897457>
  6. Klymovych O. S. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{SnSe}_2$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  / O. S. Klymovych, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk, O. F. Zmiy // Odessa Nat'Univ. Bull. Chemistry series.– 2020. – V. 25, № 1(73). – P. 31 – 42. (in Ukrainian)  
[http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198312](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198312)
  7. Klymovych O. Quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{GeSe}_2$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  / 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>

#### **Scientific works that confirm the approbation of thesis materials:**

1. Zmiy O. F. Liquidus surface projection and glassformation in the  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{GeSe}_2$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  system / O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk, O. S. Kupich, V. R. Sobutska, O. V. Markitan // VII International conferece on crystal chemistry of intermetallic compounds: Collected abstracts, (Lviv, 25 – 28 september, 2002). – Lviv, 2002. – P. 59. (*poster presentation*)
2. Kupich O. S. Phase equilibria and glass formation in the  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{SnSe}_2$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  system / O. S. Kupich, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk, M. R. Guch // XVI Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry. Proceedings of the conference (Uzhhorod, September 20–24, 2004). – Uzhgorod, 2004. – P.183. (in Ukrainian) (*poster presentation*)

3. Zmiy O. Vertical sections  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$  and  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  / O. Zmiy, O. Kupich, T. Novosad // Lviv Chemical Readings – 2005: Proc. X Sci. Conf. (Lviv, May 25–27, 2005). – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv Publishing House. 2005. – P. N38. (in Ukrainian) (*poster presentation*)
4. Kupich O. The  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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. (*poster presentation*)
5. Zmiy O. F. Component interaction 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. Klymowych // X international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: Collected abstracts, (Lviv, September 17 – 20, 2007). – Lviv, 2007. – P. 30. (*poster presentation*)
6. Klymowych O. S. Glass formation and the properties of glasses in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  system / O. S. Klymowych, 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. (*poster presentation*)
7. Zmiy O. F. Synthesis and properties of glass samples in the system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / O. F. Zmiy, O. S. Klymowych, O. P. Bereznyuk, G. L. Myronchuk, O. V. Zamurueva // Collected Abstracts XIX Ukrainian Conf. on Inorganic Chemistry with Int'l Scientist Participation, Odesa, September 7–11, 2014. – Odesa: Mechnikov Odessa National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, 2014. – P. 214. (in Ukrainian) (*correspondence participation*)
8. Bereznyuk O. P. Properties of glass samples in the system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  // O. P. Bereznyuk, O. S. Klymowych, A. S. Krymus', G. L. Myronchuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Proc. II Int'l Sci. Conf.

«Actual Problems of Fundamental Sciences», 30.05-03.06.2015. – Lutsk: Vezha-Druk, 2017. – P. 129 – 132. (in Ukrainian) (*oral presentation*)

9. Ostapyuk O. Vertical section «Cu<sub>30</sub>Ge<sub>85</sub>Se<sub>185</sub>» – «Cu<sub>30</sub>As<sub>170</sub>Se<sub>260</sub>» / O. Ostapyuk, I. Ivashchenko, O. Klymovych // Actual problems of development of natural and human sciences: collection. materials of international scientific-practical. conf. young scientists, students and graduate students (Lutsk, December 5, 2019). – Lutsk: Vezha-Druk, 2019. – P. 150 – 151. (in Ukrainian) (*oral presentation*)

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>5</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>12</b>
1.1. Подвійні системи.....	12
1.1.1. Системи Cu(Ag) – Se.....	12
1.1.2. Системи Ge(Sn) – Se .....	15
1.1.3. Система As – Se.....	17
1.2. Квазібінарні системи .....	18
1.2.1. Система Cu <sub>2</sub> Se – GeSe <sub>2</sub> .....	18
1.2.2. Система Cu <sub>2</sub> Se – SnSe <sub>2</sub> .....	21
1.2.3. Система Ag <sub>2</sub> Se – GeSe <sub>2</sub> .....	22
1.2.4. Система Ag <sub>2</sub> Se – SnSe <sub>2</sub> .....	24
1.2.5. Система Cu <sub>2</sub> Se – As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	26
1.2.6. Система Ag <sub>2</sub> Se – As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	29
1.2.6. Система GeSe <sub>2</sub> – As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	31
1.2.6. Система SnSe <sub>2</sub> – As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	32
1.3. Квазіпотрійні системи Cu(Ag) <sub>2</sub> X – Ge(Sn)X <sub>2</sub> – As <sub>2</sub> X <sub>3</sub> , де X = S, Se .....	35
1.3.1. Склоутворення в системі Ag <sub>2</sub> Se – GeSe <sub>2</sub> – As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	35
1.3.2. Взаємодія компонентів у системах Cu(Ag) <sub>2</sub> S – Ge(Sn)S <sub>2</sub> – As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	36
1.4. Нелінійно-оптичні властивості халькогенідних стекол .....	37
1.5. Висновки з огляду літератури.....	38
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....</b>	<b>41</b>
2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу сплавів .....	41
2.2. Методи фізико-хімічного аналізу .....	42
2.3.1. Рентгенівські методи дослідження.....	42
2.3.2. Диференційно-термічний аналіз.....	43
2.3.3. Мікроструктурний аналіз .....	43
2.3.4. Вимірювання мікротвердості.....	44

2.3. Вимірювання спектрів поглинання .....	44
2.4. Вивчення нелінійно-оптичних властивостей .....	45
<b>РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	47
3.1. Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	47
3.1.1. Система $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	47
3.1.2. Система $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	48
3.1.3. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ .....	49
3.1.4. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$ .....	50
3.1.5. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	51
3.1.6. Політермічний переріз А – В (А = 85 мол.% $\text{GeSe}_2$ – 15 мол. % $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; В = 85 мол.% $\text{As}_2\text{Se}_3$ – 15 мол.% $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).....	53
3.1.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К	54
3.1.8. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	56
3.2. Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	59
3.2.1. Система $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	59
3.2.2. Система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	59
3.2.3. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ .....	60
3.2.4. Політермічний переріз А – $\text{As}_2\text{Se}_3$ (А: 26 мол.% $\text{SnSe}_2$ – 74 мол.% $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).....	61
3.2.5. Політермічний переріз А – $\text{CuAsSe}_2$ (А: 26 мол.% $\text{SnSe}_2$ – 74 мол.% $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).....	63
3.2.6. Політермічний переріз $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$ .....	64
3.2.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К	65
3.2.8. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	67
3.3. Фазові рівноваги у системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	69
3.3.1. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	69
3.3.2. Система $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ .....	70
3.3.3. Політермічний переріз $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ .....	71
3.3.4. Система $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ .....	72

3.3.5. Політермічний переріз $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	73
3.3.6. Політермічний переріз $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ .....	75
3.3.7. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К	76
3.3.8. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	79
3.4. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 513 К.....	81
3.5. Кристалічна структура сполук .....	83
3.5.1. Кристалічна структура сполуки $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ .....	83
3.5.2. Кристалічна структура сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ .....	86
3.6. Склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	90
3.6.1. Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	90
3.6.2. Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	97
3.6.3. Склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	98
3.6.4 Оптичні властивості стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	101
3.6.5. Нелінійно-оптичні властивості стекел системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .....	106
<b>РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ</b> .....	108
4.1. 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.....	108
4.2. Особливості кристалічної структури сполук .....	112
4.3. Особливості склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ та споріднених.....	116
ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	123
ДОДАТКИ.....	144
Додаток А.....	144
Додаток Б .....	147
Додаток В .....	150

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

- ДТА – диференційно-термічний аналіз;  
РФА – рентгенофазовий аналіз;  
РСА – рентгеноструктурний аналіз;  
МСА – мікроструктурний аналіз;  
ат. % – атомні відсотки;  
мол. % – молярні відсотки;  
ВТМ – високотемпературна модифікація;  
НТМ – низькотемпературна модифікація;  
пр. гр. – просторова група;  
КЧ – координаційне число;  
ПСТ – правильна система точок;  
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – параметри елементарної комірки;  
 $R_f, R_p$  – фактори розбіжності (метод порошку);  
 $x/a, y/b, z/c$  – параметри атомів;  
 $B_{izo}$  – ізотропний параметр теплових коливань атомів;  
АВС – послідовність укладки атомних шарів;  
 $T_g$  – температура розм'якшення (склування);  
 $T_c$  – температура кристалізації;  
 $T_m$  – температура плавлення;  
 $T_{gr}$  – приведена температура склування;  
Н – мікротвердість;  
 $\alpha$  - коефіцієнт поглинання;  
 $E_g$  – ширина забороненої зони;  
 $\Delta$  - характеристична енергія;  
ГТГ – генерація третьої гармоніки.

## ВСТУП

**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-хімічних взаємодій у багатокомпонентних системах, вивчення структури та фізичних властивостей отриманих фаз, що, крім того, дозволяє робити теоретичні узагальнення та систематизацію знань в області неорганічної хімії та сучасного матеріалознавства.

Складні халькогеніди, що утворюються в системах  $\text{Ge}(\text{Sn}) - \text{As} - \text{Se}$  відіграють важливу роль в області нелінійної оптики, оптоелектроніки та ІЧ-приладобудування. Стекла системи  $\text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$  відносяться до широко-відомих та комерційно-цікавих матеріалів. В 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  $\text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$  володіють такою в'язкістю, яка спрощує виготовлення волокон з високим критерієм добротності. Крім того, з халькогенідних стекел виготовляють іон-селективні мембрани для визначення  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ . Додаток  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}$  до стекел  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  може підвищити їх провідність, що зробить їх цікавими для подальших досліджень в цьому напрямку.

Отже, все вищенаведене обумовлює високий інтерес до квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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 напрямку 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 тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування» (№ ДР 0103U000274), “Одержання та властивості нових тетрарних 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  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , дослідити структури проміжних фаз, визначити області склоутворення, дослідити деякі фізико-хімічні властивості стекол, характеристичні температури, оптичні властивості (спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурну залежність коефіцієнта поглинання) та нелінійно-оптичні властивості стекол (температурну залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ)). Для реалізації поставленої мети виконувалися наступні **завдання**:

– прямим однотемпературним методом синтезу отримати сплави у полікристалічному та склоподібному станах;

– визначити фазовий склад синтезованих зразків методами РФА та МСА, побудувати ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (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 (температури склування  $T_g$ , температури кристалізації  $T_c$ , температури 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 стекол 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 стекол.

*Методи дослідження:* прямий однотемпературний метод синтезу, диференційно-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 характери 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  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  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 стекел, досліджені оптичні властивості (спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурна залежність коефіцієнта поглинання) та нелінійно-оптичні властивості стекел (температурна залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ)) системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані дані по ізотермічним, політермічним перерізам квазіпотрійних систем, проекціям 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 по кристалічним структурам сполук поповнить бази даних та може бути використана при проведенні кристалохімічних досліджень споріднених систем, обговорені 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. Також, цікавим було б дослідження їх електропровідності з метою виготовлення іон-селективних електродів для виявлення  $\text{Cu}^{2+}$  на їх основі.

**Особистий внесок здобувача.** Пошук та аналіз літературних даних, синтез сплавів, РФА, ДТА, МСА зразків, помір мікротвердості, побудова ізотермічних, політермічних перерізів, проєкцій поверхонь ліквідусу досліджуваних систем, РСА зразків було проведене дисертанткою самостійно відповідно до вказівок 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 стекол 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 стекол 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.

**Апробація результатів.** 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 Міжнародній науковій конференції «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 роботи.** 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.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Подвійні системи

##### 1.1.1. Системи Cu(Ag) – Se

Дослідженню фазових рівноваг у системі Cu – Se присвячена значна кількість робіт [1-5 і ін.], що відображено в ряді фундаментальних довідникових видань, монографій та оглядів [6-10]. Діаграма стану системи Cu – Se (рис. 1.1) приведена згідно з [10]. У системі утворюється чотири селеніди  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ .  $\text{Cu}_2\text{Se}$  плавиться конгруентно та має значну область гомогенності, склад якої описується загальною формулою  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Максимальна температура плавлення купрум (I) селеніду відповідає складу  $\text{Cu}_{1,994}\text{Se}$  і становить 1421 К. Зразок стехіометричного складу  $\text{Cu}_2\text{Se}$  плавиться при 1419 К [10]. Для цієї сполуки характерним є поліморфне перетворення  $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} \leftrightarrow \beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$  при 396 К, температура якого зменшується із збільшенням вмісту селену. Кристалохімічні характеристики модифікацій  $\text{Cu}_2\text{Se}$  наведені в табл. 1.1. Моноселенід і диселенід купруму утворюються за перитектичними реакціями ( $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{L}_4 \leftrightarrow \gamma\text{-CuSe}$  при  $T = 652,7$  К та  $\gamma\text{-CuSe} + \text{L}_4 \leftrightarrow \text{CuSe}_2$  при  $T = 605$  К, відповідно).  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$  утворюється внаслідок твердофазної взаємодії  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  та  $\beta\text{-CuSe}$  при 386 К. В системі наявні дві області незмішуваності в рідкому стані: зі сторони Cu (4 – 31,5 ат. % Se, температура монотектики 1380 К) та зі сторони Se (52,5 – 99,6 ат. % Se, температура монотектики 796 К). Горизонталі при 1336 К та 494 К відповідають евтектичним взаємодіям, причому евтектична точка зі сторони Se є виродженою.

Діаграма стану системи Ag – Se (рис. 1.2) представлена згідно з [6, 7]. В системі утворюється одна сполука  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , що плавиться конгруентно при

1170 К. При температурі 401 К сполука  $\text{Ag}_2\text{Se}$  зазнає поліморфного перетворення.

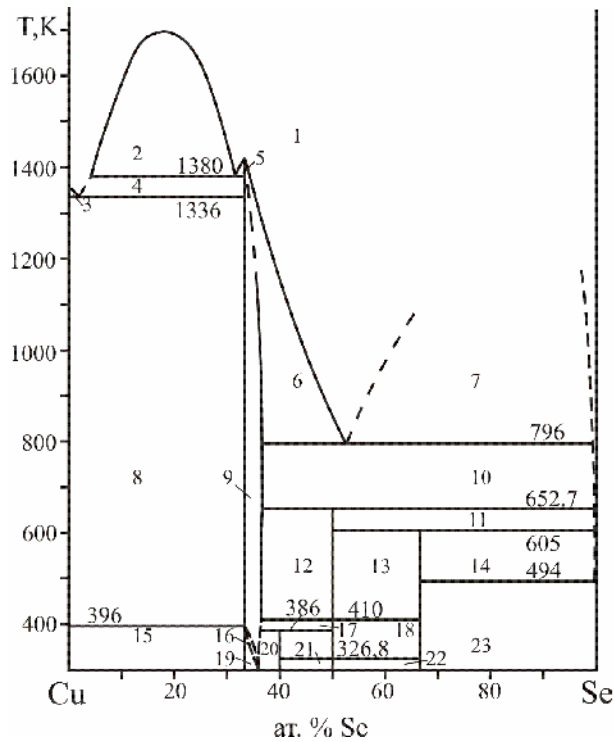


Рис. 1.1.

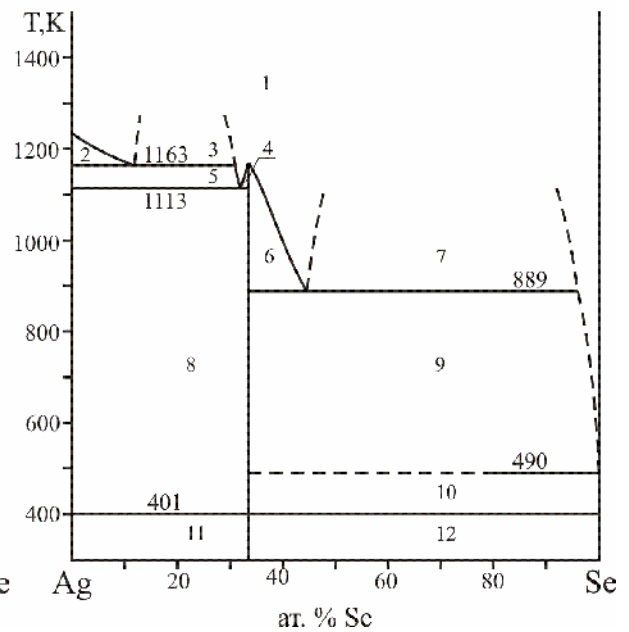


Рис. 1.2.

Рис. 1.1. Діаграма стану системи  $\text{Cu} - \text{Se}$  [10]: 1 – L, 2 –  $L_1 + L_2$ , 3 –  $L_1 + \text{Cu}$ , 4 –  $L_1 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 5 –  $L_2 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 6 –  $L_3 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 7 –  $L_3 + L_4$ , 8 –  $\text{Cu} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 9 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 10 –  $L_4 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 11 –  $L_4 + \gamma\text{-CuSe}$ , 12 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \gamma\text{-CuSe}$ , 13 –  $\gamma\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$ , 14 –  $L_4 + \text{CuSe}_2$ , 15 –  $\text{Cu} + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 16 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 17 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-CuSe}$ , 18 –  $\beta\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$ , 19 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 20 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{Se}_2$ , 21 –  $\text{Cu}_3\text{Se}_2 + \alpha\text{-CuSe}$ , 22 –  $\alpha\text{-CuSe} + \text{CuSe}_2$ , 23 –  $\text{CuSe}_2 + \text{Se}$ .

Рис. 1.2. Діаграма стану системи  $\text{Ag} - \text{Se}$  [6, 7]: 1 – L, 2 –  $L_1 + \text{Ag}$ , 3 –  $L_1 + L_2$ , 4 –  $L_2 + \text{Ag}_2\text{Se}$ , 5 –  $L_2 + \text{Ag}$ , 6 –  $L_3 + \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 7 –  $L_3 + L_4$ , 8 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}$ , 9 –  $L_4 + \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 10 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Se}$ , 11 –  $\text{Ag} + \alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 12 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Se}$ .

Дана система також характеризується наявністю двох областей незмішуваності в рідкому стані: зі сторони Ag (12 – 31 ат. % Se, температура монотектики 1163 К) та зі сторони Se (44,5 – 96 ат. % Se, температура монотектики 889 К). Горизонталі при 1113 К та 490 К відповідають евтектичним взаємодіям  $L_2 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}$  (евтектична точка при 32 ат.% Se) та  $L_4 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \text{Se}$  (вироджена).

Відповідно до літературних даних [11, 12] в системі Ag – Se існує область склоутворення від чистого Se до 10 ат. % Ag.

Сполука  $\text{Cu}_2\text{Se}$  цікава тим, що володіючи напівпровідниковими властивостями в твердому стані (напівпровідник р-типу, ширина забороненої зони рівна  $\Delta E = 1,7 - 2$  еВ [7]), зберігає їх і в розплаві [13].

Сполука  $\text{Ag}_2\text{Se}$  – вузькозонний напівпровідник *n*-типу, з шириною забороненої зони  $\Delta E = 0,18$  еВ, характеризується високою питомою електричною провідністю  $5 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , важливими термоелектричними властивостями [14].

Кристалохімічні характеристики модифікацій  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [4, 15-23] наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Кристалохімічні характеристики сполук  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та  $\text{Ag}_2\text{Se}$ 

Сполука	Структ. тип / сингонія	Пр. гр.	Параметри ґратки, нм			Л-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1	2	3	4	5	6	7
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	ромб.	....	0,4119	0,7028	2,0390	[15]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	монокл.	....	1,4087	2,0481	0,4145	[4]
			$\beta = 90^\circ 23$			
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	монокл.	<i>Cm</i>	0,7115	1,234	0,119	[16]
			$\beta = 108^\circ$			
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	монокл.	<i>C2/c</i>	0,71379	1,23823	2,73904	[17]
			$\beta = 94,308^\circ$			
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$\text{CaF}_2$	<i>Fm <math>\bar{3}m</math></i>	0,5837	–	–	[15]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7
$\beta$ -Cu <sub>2</sub> Se	куб.	$Fm\bar{3}m$	0,5787	–	–	[18]
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Se	ромб.	$P2_12_12_1$	0,4333	0,7062	0,7764	[19]
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Se	ромб.	$P222_1$	0,705	0,785	0,433	[20]
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Se	ромб.	$P2_12_12_1$	0,43373	0,70702	0,7773 0	[21]
$\beta$ -Ag <sub>2</sub> Se	куб.	$Im\bar{3}m$	0,49830	-	-	[22]
$\beta$ -Ag <sub>2</sub> Se	куб.	$Im\bar{3}m$	0,5043	-	-	[23]

### 1.1.2. Системи Ge(Sn) – Se

Діаграма стану системи Ge – Se вивчалась у роботах [24-32], результати яких добре узгоджуються між собою. В системі (рис. 1.3) утворюється дві проміжні фази: GeSe<sub>2</sub>, що плавиться конгруентно при 1013 К, та GeSe, що утворюється за перитектичною реакцією  $L + Ge \leftrightarrow GeSe$  при 948 К. Координати перитектичної точки – 52,6 ат.% Se. Германій моноселенід існує у двох поліморфних модифікаціях (температура фазового переходу становить 939 К). GeSe та GeSe<sub>2</sub> утворюють між собою евтектику при 859 К і 58 ат.% Se. В частині GeSe<sub>2</sub> – Se також кристалізується евтектика з координатами евтектичної точки 92,8 ат.% Se і 485 К. В сплавах, збагачених германієм, виявлено область незмішуваності в рідкому стані з координатами монотектичної точки 14 ат. Se і 1177 К.

Результати досліджень системи Sn – Se відображені у роботах [6, 7, 33, 34]. В системі (рис. 1.4) існує дві сполуки: SnSe та SnSe<sub>2</sub>. Для них встановлено конгруентний характер плавлення при 1153 К та 948 К, відповідно. Сполука SnSe зазнає поліморфного перетворення при 813 К.

Між SnSe та SnSe<sub>2</sub> утворюється евтектика при 898 К та 61 ат. % Se. Ще дві евтектики мають вироджений характер в сторони вихідних компонентів. В інтервалі 18 – 48 ат.% Se має місце незмішуваність

у рідкому стані (температура монотектичної реакції  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta\text{-SnSe}$  1093 K).

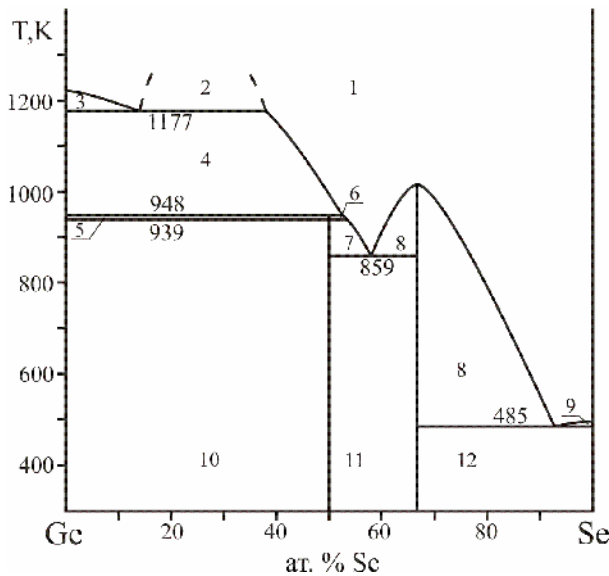


Рис. 1.3.

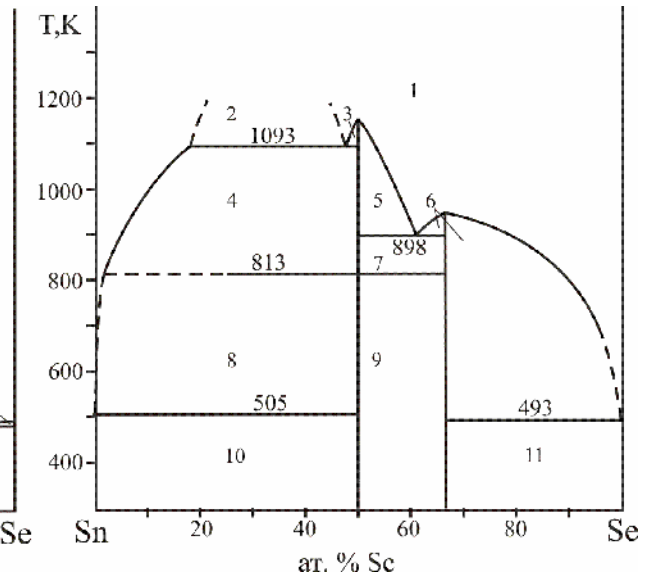


Рис. 1.4.

Рис. 1.3. Діаграма стану системи Ge – Se [32]: 1 – L, 2 –  $L_1 + L_2$ , 3 –  $L_1 + \text{Ge}$ , 4 –  $L_2 + \text{Ge}$ , 5 –  $\text{Ge} + \beta\text{-GeSe}$ , 6 –  $L + \beta\text{-GeSe}$ , 7 –  $L + \alpha\text{-GeSe}$ , 8 –  $L + \text{GeSe}_2$ , 9 –  $L + \text{Se}$ , 10 –  $\text{Ge} + \alpha\text{-GeSe}$ , 11 –  $\alpha\text{-GeSe} + \text{GeSe}_2$ , 12 –  $\text{GeSe}_2 + \text{Se}$ .

Рис. 1.4. Діаграма стану системи Sn – Se [33]: 1 – L, 2 –  $L_1 + L_2$ , 3 –  $L_1 + \beta\text{-SnSe}$ , 4 –  $L_2 + \beta\text{-SnSe}$ , 5 –  $L + \beta\text{-SnSe}$ , 6 –  $L + \text{SnSe}_2$ , 7 –  $\beta\text{-SnSe} + \text{SnSe}_2$ , 8 –  $L + \alpha\text{-SnSe}$ , 9 –  $\alpha\text{-SnSe} + \text{SnSe}_2$ , 10 –  $\text{Sn} + \alpha\text{-SnSe}$ , 11 –  $\text{SnSe}_2 + \text{Se}$ .

Основні кристалохімічні характеристики сполук  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{SnSe}_2$  [23, 35-38] наведені в таблиці 1.2.

Система Ge – Se також вивчалась в метастабільному стані [12, 39-48]. Область склоутворення в цій системі простягається від чистого Se до 25 ат. % [40, 41] Ge чи 40 – 45 ат.% Ge [45] (залежно від технологічних умов отримання взірців). В роботі [44] вказується на можливість отримання  $\text{GeSe}_2$  в склоподібному стані методом загартування у холодну воду.

За електричними властивостями германій диселенід, із шириною забороненої зони  $\Delta E = 2,69$  еВ, наближається до ізоляторів [24]. Станом диселенід – напівпровідник з шириною забороненої зони  $\Delta E = 1,0 - 1,1$  еВ. Монокристали станом диселеніду, вирощені з газової фази, завжди були n-типу, а монокристали  $\text{SnSe}_2$ , отримані методом Бріджмена, були завжди p-типу [7].

Таблиця 1.2

Кристалохімічні характеристики сполук  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{SnSe}_2$ 

Сполука	Структ. тип / сингонія	Пр. гр.	Параметри ґратки, нм			Л-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{GeSe}_2$	$\text{GeSe}_2$	$P2_1/c$	0,7016	1,6796	1,1831	[35]
			$\beta = 90,65^\circ$			
$\text{GeSe}_2$	орторомб.	$Fdd2$	0,692	1,221	2,311	[23]
$\text{GeSe}_2$	тетрагон.	$I\bar{4}2d$	0,57307	-	0,9691	[36]
$\text{SnSe}_2$	$\text{CdJ}_2$	$P\bar{3}ml$	0,3811	-	0,6137	[37]
$\text{SnSe}_2$	$\text{CdJ}_2$	$P\bar{3}ml$	0,3811	-	0,6141	[38]

**1.1.2. Система As – Se**

Дослідженню фазових рівноваг у системі As – Se присвячено роботи [7, 12, 49-52] (рис. 1.5).

В системі (рис. 1.5) [52] виявлено три сполуки:  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{AsSe}$ , які плавляться конгруентно при температурах 648 К і 573 К, відповідно, та сполуку  $\text{As}_4\text{Se}_3$ , що утворюється за реакцією  $\text{AsSe} + \text{As} \leftrightarrow \text{As}_4\text{Se}_3$  при температурі 400 К. Частинні діаграми Se –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  –  $\text{AsSe}$  та  $\text{AsSe}$  – As мають евтектичний характер.

Основні кристалохімічні характеристики сполуки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [53, 54] подано в таблиці 1.3.

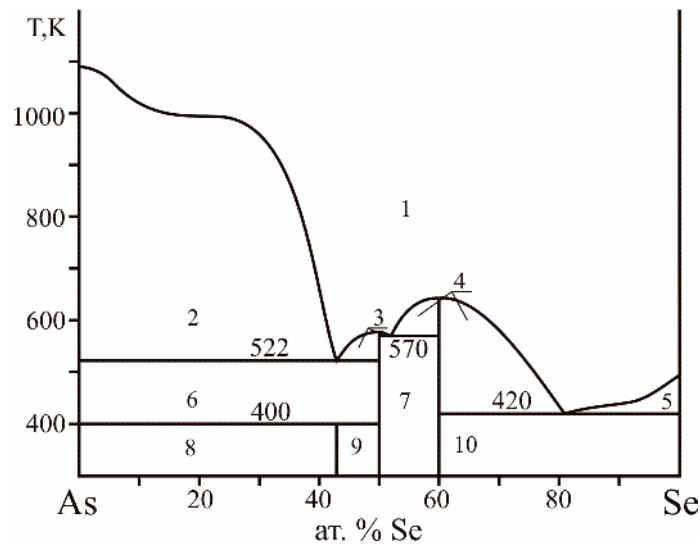


Рис. 1.5. Діаграма стану системи As – Se [52]: 1 – L, 2 – L + As, 3 – L + AsSe, 4 – L + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 5 – L + Se, 6 – As + AsSe, 7 – AsSe + As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 8 – As + As<sub>5</sub>Se<sub>4</sub>, 9 – As<sub>5</sub>Se<sub>4</sub> + AsSe, 10 – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> + Se.

Таблиця 1.3

Кристалохімічні характеристики сполуки As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Сполука	Структ. тип / сингонія	Пр. гр.	Параметри ґратки, нм			Л-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	моноклінна	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	1,20774	0,99037	0,42835	[53]
			β = 90,458°			
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	моноклінна	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	0,42835	0,99037	1,27820	[54]
			β = 109,14°			

Літературний огляд робіт, присвячених склоутворенню в системі As – Se, наведений в [12]. Склоподібний стан у цій системі поширюється для сплавів з вмістом As від 0 до 70 ат. %.

## 1.2. Квазібінарні системи

### 1.2.1. Система Cu<sub>2</sub>Se – GeSe<sub>2</sub>

Дослідженню діаграми стану системи Cu<sub>2</sub>Se – GeSe<sub>2</sub> присвячені роботи [55-58]. Всі автори вказують на утворення в системі двох сполук,

але існують протиріччя щодо характеру плавлення однієї та місцезнаходження іншої сполуки. Згідно з [55-57] (рис.1.6-1.8) утворюються:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  [55-57] та  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [55] або  $\text{Cu}_6\text{GeSe}_5$  [56, 57].

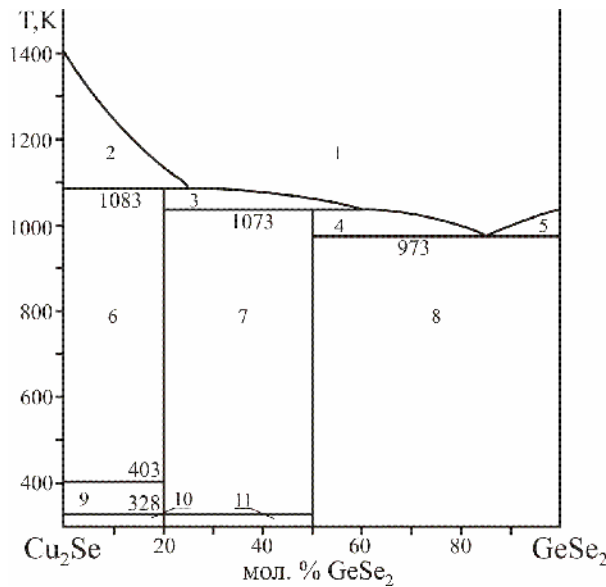


Рис. 1.6.

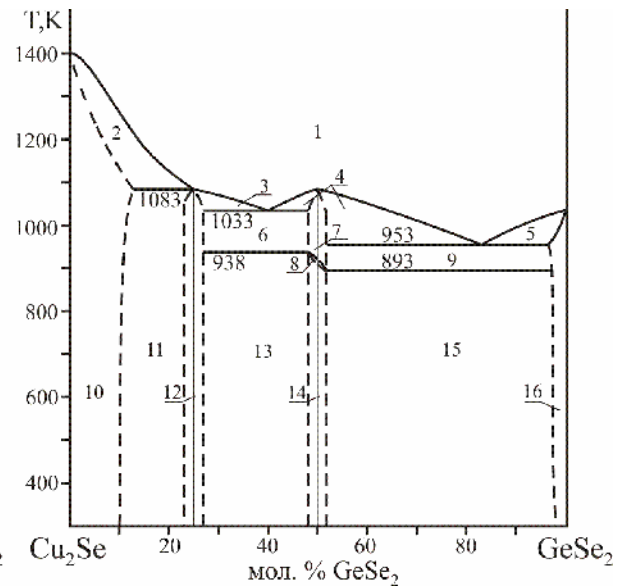


Рис. 1.7.

Рис. 1.6. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  [55]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 5 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 6 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 7 –  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 8 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 9 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 10 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 11 –  $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .

Рис. 1.7. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  [56]: 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 5 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 6 –  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 7 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 8 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 9 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 10 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 11 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 12 –  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 13 –  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 14 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 15 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 16 –  $\text{GeSe}_2$ .

Згідно з [55]  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  плавиться інконгруентно при 1037 K, згідно робіт [56, 57] – конгруентно при 1056 K [56] чи 1033 K [57], відповідно, і їй властиве поліморфне перетворення. Сполука  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  плавиться інконгруентно при 1083 K та володіє поліморфним перетворення при 328 K

[55]. Сполука  $\text{Cu}_6\text{GeSe}_5$ , як стверджують автори робіт [56, 57], утворюється за перитектичною реакцією при 1083 К [56] чи 1073 К [57] і також володіє поліморфним перетворенням [57]. З огляду на вказані протиріччя, авторами роботи [58] було здійснено детальне вивчення даної системи (рис. 1.9).

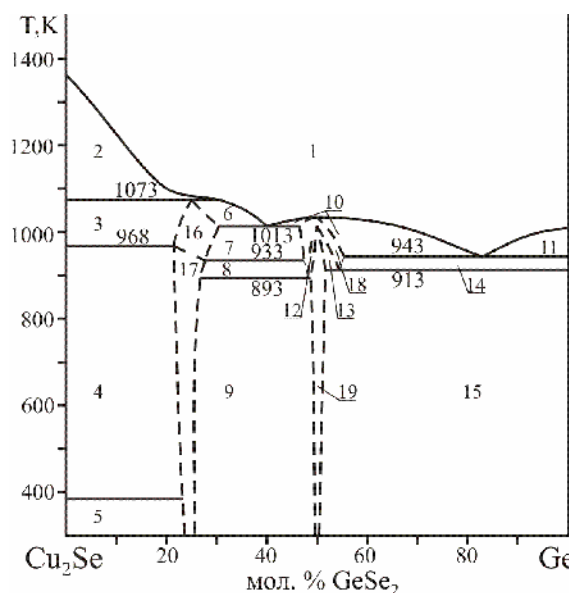


Рис. 1.8.

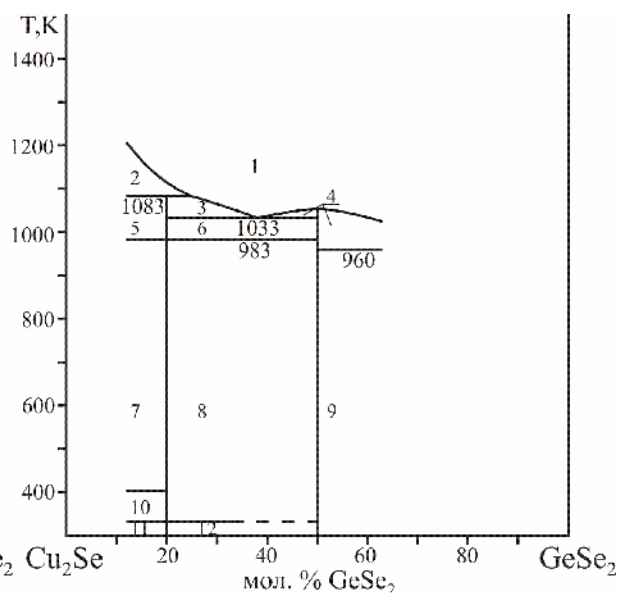


Рис. 1.9.

Рис. 1.8. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  [57]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 3 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$ , 4 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$ , 5 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$ , 7 –  $\beta\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$  +  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 8 –  $\alpha\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$  +  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 9 –  $\alpha\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$  +  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 10 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 11 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 12, 13 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 14 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 15 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 16 –  $\beta\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$ , 17 –  $\alpha\text{-Cu}_6\text{GeSe}_5$ , 18 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 19 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ .

Рис. 1.9. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  [58]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 5 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 6 –  $\gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 7 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 8 –  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 9 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 10 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 11 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 12 –  $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ .

Було підтверджено існування в системі двох сполук:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ . Сполука  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  плавиться конгруентно при 1053 К. Фаза

$\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  утворюється за перитектичною реакцією при 1083 К і володіє двома поліморфними перетвореннями при 983 К та 333 К. Горизонталь при 403 К відповідає поліморфному перетворенню  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Координати евтектики між  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  38 мол. %  $\text{GeSe}_2$  і 1033 К.

Кристалохімічні характеристики сполук  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [59, 60] та  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  [61-64] представлені в таблиці 1.4.

### 1.2.2. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

Фазовим рівновагам у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  (рис. 1.10, 1.11) присвячено роботи [56, 65-67], результати яких добре узгоджуються між собою.

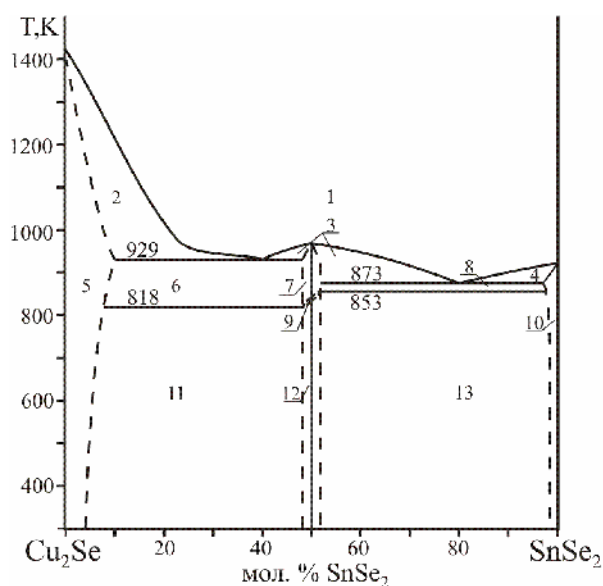


Рис. 1.10.

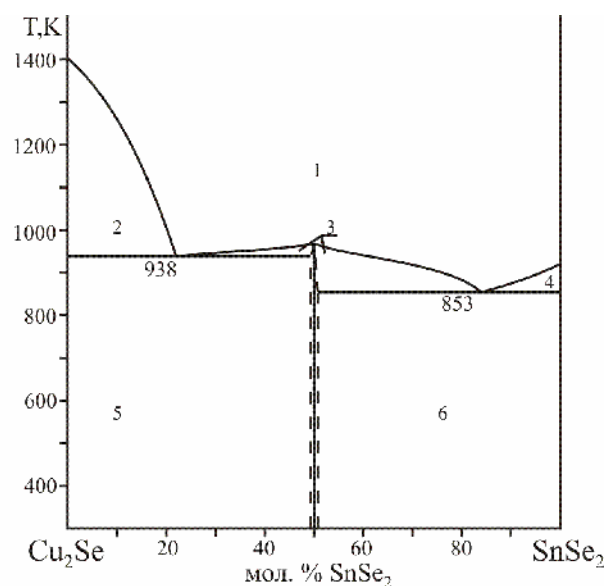


Рис. 1.11.

Рис. 1.10. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  [56]: 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 4 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 5 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 7 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 8 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ , 9 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 10 –  $\text{SnSe}_2$ , 11 –  $\text{Cu}_2\text{Se} + \alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 12 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 13 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ .

Рис. 1.11. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  [66]: 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 4 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 5 –  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$ .

Встановлено існування однієї сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , що кристалізується безпосередньо з розплаву при 963 К [65] чи 968 К [56, 66] (згідно з [56] їй властиве енантіотропне поліморфне перетворення при 818 К – 873 К). Взаємодії між  $\text{Cu}_2\text{Se}$  і  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  і  $\text{SnSe}_2$  мають евтектичний характер. Координати евтектичних точок – 27 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , 941 К та 83 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , 877 К [65]; 22 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , 938 К та 84 мол. %  $\text{SnSe}_2$ , 853 К [66, 67]; 40 мол. %  $\text{SnSe}_2$  і 929 К та 80 мол. %  $\text{SnSe}_2$  і 873 К [56]. У літературі відомо декілька інтерпретацій кристалічної структури сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [68-73] (див. табл. 1.4)

### 1.2.3. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$

Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  досліджувалась у роботах [74-76, 81]. Результати цих робіт є неоднозначними щодо кількості сполук, які утворюються в системі. Так згідно з [74] (рис. 1.12) в системі існує одна сполука  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  з конгруентним характером плавлення при 1175 К, яка зазнає двох поліморфних перетворень при температурах 269 К і 321 К, відповідно, та утворює евтектики з  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і  $\text{GeSe}_2$  з координатами 15 мол. %, 1103 К та 57 мол. %, 843 К. Автори пізніших досліджень системи [75] (рис. 1.13) стверджують, що, окрім сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  (плавиться конгруентно при 1175 К, має один поліморфний перехід при 323 К і утворює евтектику з  $\text{Ag}_2\text{Se}$  при 1083 К і 15 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ), в системі існує сполука  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ , що утворюється інконгруентно при 823 К. Результати одержані в роботі [76] підтверджують дані отримані в [74]: в системі утворюється лише сполука  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , яка має фазовий перехід при 321 К і плавиться конгруентно при 1155 К. Деяко відрізняються координати евтектичних точок: 5 мол.%  $\text{GeSe}_2$  (1028 К); 55 мол.%  $\text{GeSe}_2$  (833 К).

Суперечливими є дані щодо існування сполук  $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ , де В – Si, Ge, Sn; С – S, Se, Te). В роботі [77] повідомляється про одержання лише сполук  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$  та  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$ . Натомість, автори роботи [78] приводять

відомості про фізичні властивості сполук  $\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}(\text{Te})_3$ . Проте авторами робіт [79, 80] утворення сполуки  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  не встановлено.

Протириччя щодо факту існування фази  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  стали причиною детального вивчення даної системи авторами роботи [81]. Підтверджено утворення тернарної сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , наявність поліморфного переходу  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  при 321 К. Інших проміжних фаз не виявлено. Уточнено координати евтектичних точок: 1103 К, 15 мол.%  $\text{GeSe}_2$  і 843 К, 56 мол.%  $\text{GeSe}_2$ , що добре узгоджується з [74].

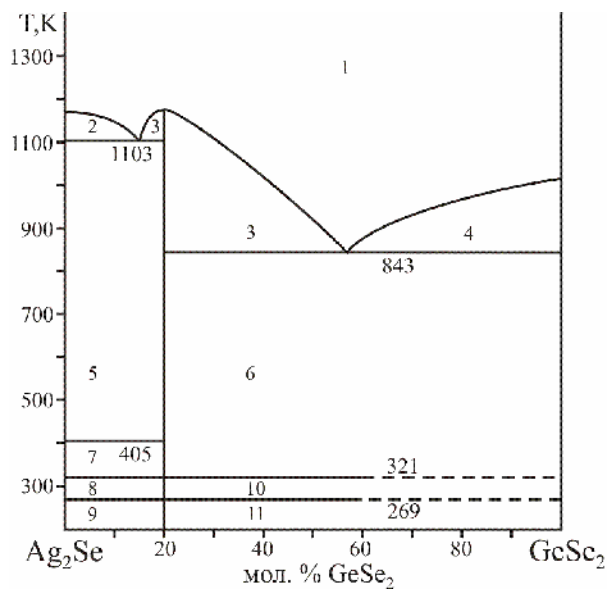


Рис. 1.12.

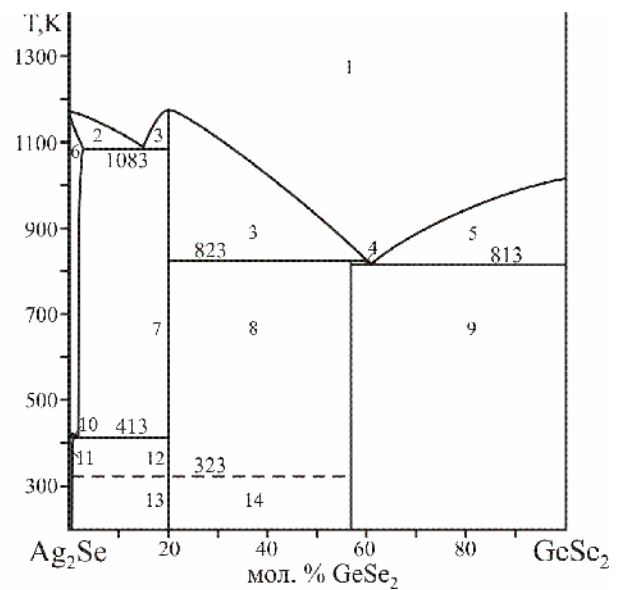


Рис. 1.13.

Рис. 1.12. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  [74]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 5 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 6 –  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{GeSe}_2$ , 7 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 8 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 9 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 10 –  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{GeSe}_2$ , 11 –  $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{GeSe}_2$ .

Рис. 1.13. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  [75]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ , 5 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 6 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 7 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 8 –  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ , 9 –  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$ , 10 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 11 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 12 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 13 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 14 –  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ .

Кристалохімічні параметри сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  [74, 82, 83] наведені в таблиці 1.4.

У роботах [79, 84, 85] описані дані щодо вивчення області склоутворення та властивостей стекол у системі  $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{Se}$ . Відзначено підвищену кристалізаційну здатність стекол. По перерізу  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  склоподібними отримувались зразки поряд з подвійною евтектикою ( $\sim 55$  мол. %  $\text{GeSe}_2$ ), що підтверджується результатами [86].

#### 1.2.4. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$

Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  вперше побудована в роботі [87] (рис. 1.14). Згідно з даними цієї роботи, в системі існує одна сполука  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , що утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  при 1008 К та володіє поліморфним перетворенням при 356 К.  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та  $\text{SnSe}_2$  утворюють евтектику з координатами: 778 К і 56,5 мол. %  $\text{SnSe}_2$ . Досліджуючи фазові рівноваги у потрійній системі  $\text{Ag} - \text{Sn} - \text{Se}$ , автори [88] (рис. 1.15) підтвердили існування тернарної сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , яка, однак, плавиться конгруентно (при 1017 К).

Проте, автори [88] стверджують, що переріз  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  (рис 1.15) не є квазіподвійною системою в усьому концентраційному та температурному інтервалі, так як він перетинає область первинної кристалізації проміжної фази  $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ . Отже, квазіподвійною системою є ділянка  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а частина  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2$  є квазіподвійною в підсолідусній області.

Зважаючи на наведені протиріччя, автори робіт [89, 90], провели незалежні додаткові дослідження системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  і отримали збіжні результати (рис. 1.16). Сполука  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  плавиться конгруентно при 1017 К [89] (1027 К [90]) і зазнає поліморфного перетворення при 360 К [89] (355 К [90]). Частинні діаграми  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2$  є евтектичного типу з координатами 993 К, 15 мол. %  $\text{SnSe}_2$  [89] (985 К,

16 мол. %  $\text{SnSe}_2$  [90]) та 780 К, 54 мол. %  $\text{SnSe}_2$  [89] (775 К, 58 мол. %  $\text{SnSe}_2$  [90]).

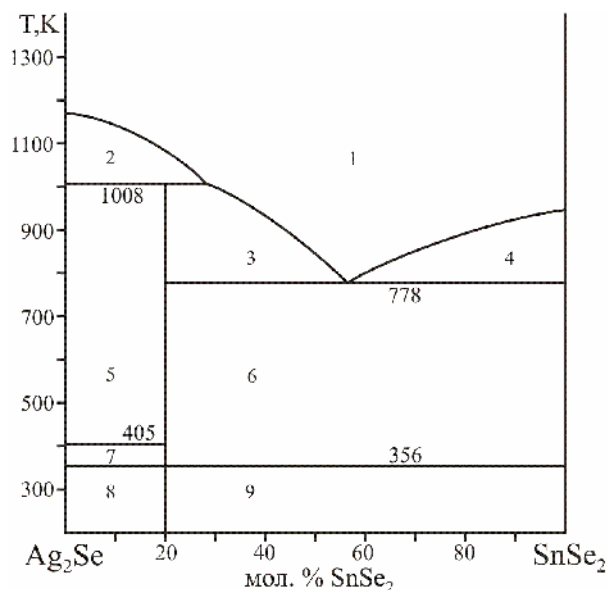


Рис. 1.14.

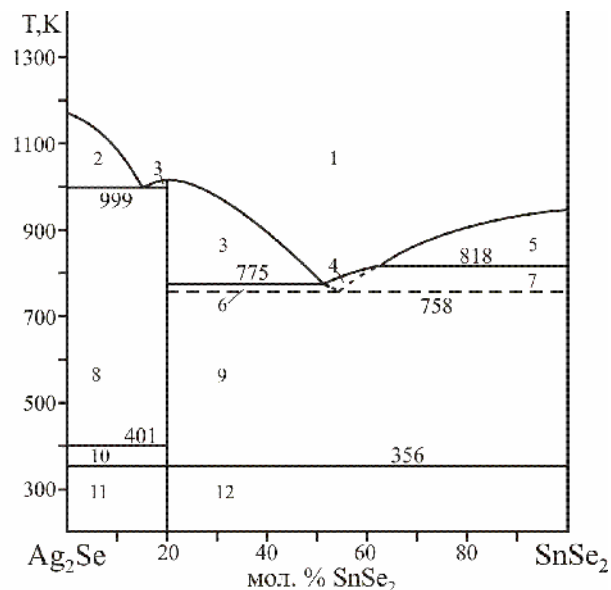


Рис. 1.15.

Рис. 1.14. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  [87]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 4 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 5 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 6 –  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  +  $\text{SnSe}_2$ , 7 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 8 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 9 –  $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{SnSe}_2$ .

Рис. 1.15. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  [88]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 4 – L +  $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 6 – L +  $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 7 – L +  $\text{SnSe}_2$  +  $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ , 8 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 9 –  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  +  $\text{SnSe}_2$ , 10 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 11 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 12 –  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  +  $\text{SnSe}_2$ .

Дифрактограма  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  проіндексована в кубічній сингонії [89]. Кристалохімічні характеристики сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  [74, 87, 91-93] наведені в таблиці 1.4.

Як зазначено у пункті 1.2.3, відомості щодо існування сполук  $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ , де B – Si, Ge, Sn; C – S, Se, Te) є суперечливими. Відповідно

до досліджень [77, 78, 94, 95] сполука  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  існує. Проте, у роботах [87-90] утворення сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  не встановлено.

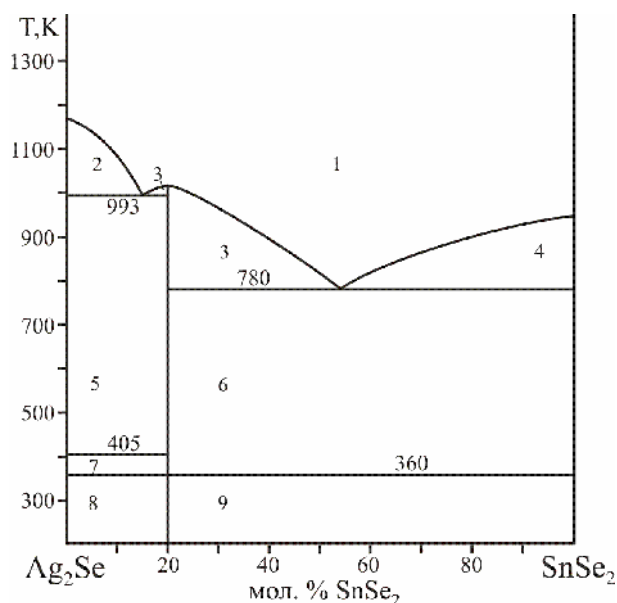


Рис. 1.16. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  [89]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 4 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 5 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 6 –  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  +  $\text{SnSe}_2$ , 7 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 8 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ , 9 –  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  +  $\text{SnSe}_2$ .

### 1.2.5. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$

Відомості про характер взаємодії  $\text{Cu}_2\text{Se}$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$  приведені у роботах [96-99]. Авторами робіт [96, 97] (рис. 1.17) в системі виявлено дві проміжні фази:  $\delta$ -фаза на основі сполуки  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , яка утворюється при 773 K за перитектичною реакцією і має широку область гомогенності від 66,7 до 80 [96] чи 82 [97] мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та друга фаза – сполука  $\text{CuAsSe}_2$ , яка також утворюється за перитектичною реакцією при 723 K і існує в інтервалі температур 723 – 648 K. При температурі нижчій 648 K вона зазнає евтектоїдного розпаду. На основі сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  утворюється обмежений твердий розчин (до 10 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 773 K та до 5 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при кімнатній температурі). Характерною ознакою цієї системи є існування виродженої евтектики зі сторони  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

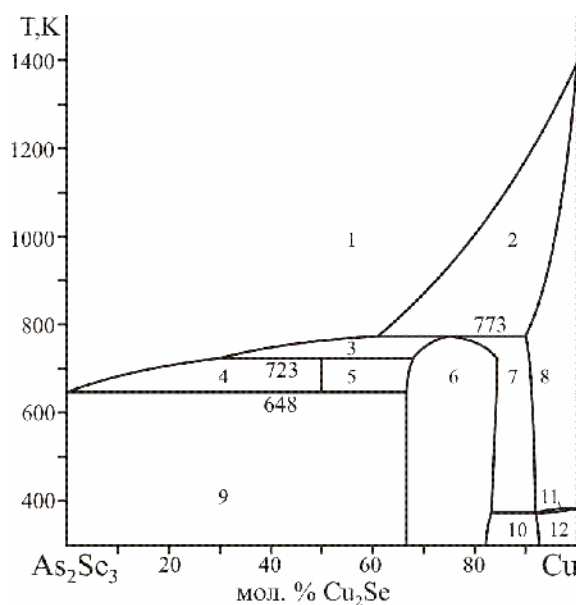


Рис. 1.17.

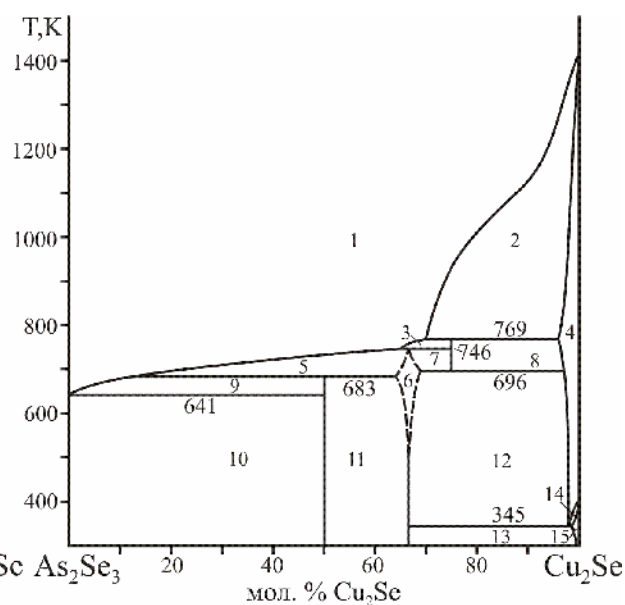


Рис. 1.18.

Рис. 1.17. Діаграма фазових рівноваг системи  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$  [96, 97]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\delta$ , 4 – L +  $\text{CuAsSe}_2$ , 5 –  $\text{CuAsSe}_2 + \delta$ , 6 –  $\delta$ , 7 –  $\delta + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 8 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 9 –  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \delta$ , 10 –  $\delta + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 11 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 12 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ .

Рис. 1.18. Діаграма фазових рівноваг системи  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$  [98]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , 4 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ , 6 –  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ , 7 –  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5 + \text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , 8 –  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 9 – L +  $\text{CuAsSe}_2$ , 10 –  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$ , 11 –  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ , 12 –  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5 + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 13 –  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5 + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 14 –  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , 15 –  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ .

У роботі [98] наведено фазову діаграму системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 1.18), де, крім сполук  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ , існує також сполука  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ , яка утворюється за перитектичною реакцією при 746 К і володіє вузькою областю гомогенності (5 мол. % при 683 К), що простягається вдовж стехіометричного складу сполуки.  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  плавиться перитектично при 769 К і існує в інтервалі температур 769 – 696 К. Сполука  $\text{CuAsSe}_2$  – плавиться інконгруентно при 683 К. Між  $\text{CuAsSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вироджена евтектика при 641 К.

В роботі [99] (рис. 1.19) автори детально дослідили розглядувану систему і стверджують, що в ній існує лише одна сполука  $\text{CuAsSe}_2$ , яка утворюється за перитектичною реакцією при 725 К без подальшого розкладу. Сполука  $\text{CuAsSe}_2$  евтектично взаємодіє з  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 633 К. В системі на основі сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  утворюється твердий розчин, область якого при 725 К простягається до 9 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , що узгоджується з попередніми даними.

Кристалохімічні характеристики тернарної сполуки  $\text{CuAsSe}_2$  представлені в таблиці 1.4 [100, 101].

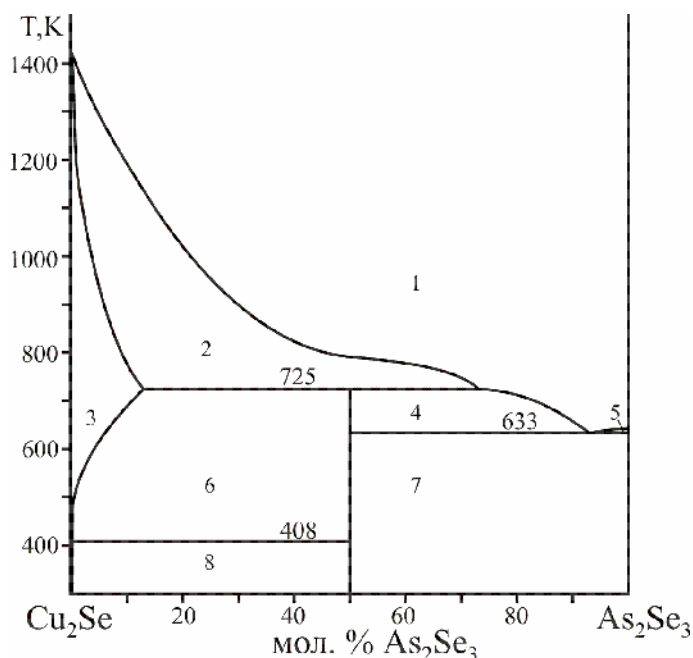


Рис. 1.19. Діаграма фазових рівноваг системи  $\text{As}_2\text{Se}_3$  –  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [99]: 1 – L, 2 – L +  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 –  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 4 – L +  $\text{CuAsSe}_2$ , 5 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 7 –  $\text{CuAsSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 8 –  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ .

Вперше метастабільний стан системи  $\text{Cu}_2\text{Se}$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вивчався при дослідженні склоутворення в системі  $\text{Cu}$  –  $\text{As}$  –  $\text{Se}$  [102-104]. Синтез проводили: в режимі різкого гарту від 1073 К в воду [102]; при 870 – 1070 К [103] або 1220 К [104] з перемішуванням і загартуванням на повітря. Максимальний вміст  $\text{Cu}$  складає 25 ат. % [104], що відповідає

складу  $\text{CuAsSe}_2$ . Згідно з [96] область склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  простягається до  $\sim 30$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (режим виключеної печі). За даними [105] область склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  відповідає інтервалу 0 – 50 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Введення Cu в халькогенідні стекла помітно впливає на їхні властивості. Так при збільшенні вмісту купруму в стеклах системи Cu – As – Se спостерігається монотонне зростання густини, температури склування, електропровідності, крім того підвищується кристалізаційна здатність стекел [106].

### 1.2.6. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$

Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  вперше побудована і описана у роботі [107] (рис. 1.20). Показано, що переріз  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  є квазібінарним і містить дві сполуки:  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  і  $\text{AgAsSe}_2$ . Сполука  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  утворюється за перитектичною реакцією при 673 К. Сполука  $\text{AgAsSe}_2$  плавиться конгруентно при 683 К. Ці дві сполуки між собою утворюють евтектику складу 35 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  і 663 К. Між сполуками  $\text{AgAsSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  також евтектична взаємодія з координатами евтектичної точки 90 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $T = 648$  К. В роботі говориться про можливість поліморфного перетворення для сполуки  $\text{AgAsSe}_2$  при 658 К.

Кристалічна структура сполуки  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  була встановлена у роботах [108, 109]. Сполука є аналогом мінералу пруститу ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) пр. гр.  $R\bar{3}c$ ; згідно з [108] має періоди  $a = 1,1285$  нм,  $c = 0,8803$  нм; згідно з [109]  $a = 1,1298$  нм,  $c = 0,8757$  нм.

У роботі [108] для сполуки  $\text{AgAsSe}_2$  підтверджено конгруентний характер плавлення і наявність поліморфного перетворення при 658 К. Для високотемпературної модифікації  $\text{AgAsSe}_2$  автори [108] встановили кристалічну структуру: пр. гр.  $R\bar{3}m$ , стр. тип  $\text{NaCrS}_2$ ,  $a = 0,3915$  нм,  $c = 2,0375$  нм. Для низькотемпературної модифікації  $\text{AgAsSe}_2$  наведена дифрактограма, яка проіндексована авторами [108] у примітивній тетрагональній комірці з  $a = 1,2548$  нм,  $c = 1,1140$  нм.

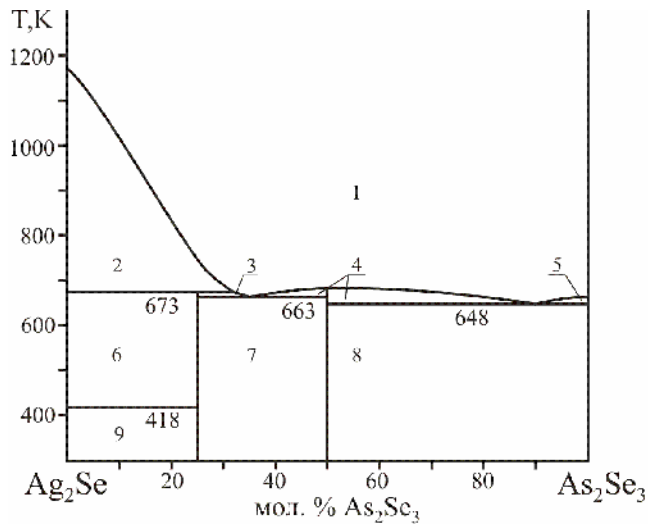


Рис. 1.20.

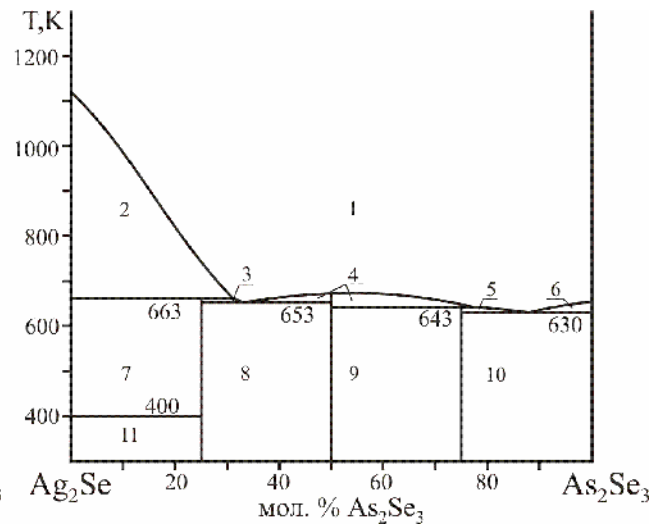


Рис. 1.21.

Рис. 1.20. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  [107]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 4 – L +  $\text{AgAsSe}_2$ , 5 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 7 –  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  +  $\text{AgAsSe}_2$ , 8 –  $\text{AgAsSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 9 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\text{AgAsSe}_2$ .

Рис. 1.21. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  [110]: 1 – L, 2 – L +  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 4 – L +  $\text{AgAsSe}_2$ , 5 – L +  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 6 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 7 –  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 8 –  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  +  $\text{AgAsSe}_2$ , 9 –  $\text{AgAsSe}_2$  +  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 10 –  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 11 –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ .

За даними роботи [110] (рис. 1.21) у системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  встановлено існування трьох сполук:  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{AgAsSe}_2$  та  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ . Сполука  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L} + \text{AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5$  при 643 К і утворює зі сполукою  $\text{As}_2\text{Se}_3$  евтектику складу 87 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 630 К. Сполука  $\text{AgAsSe}_2$  плавиться конгруентно при 673 К і не володіє поліморфним перетворенням. Перитектичний процес  $\text{L} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  проходить при 663 К. Координати евтектики між  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  та  $\text{AgAsSe}_2$  становлять 33 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та 653 К. Кристалічна структура сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  невідома [110].

При дослідженні склоутворення в системі  $\text{Ag} - \text{As} - \text{Se}$  у роботах [111, 112] по перерізу  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  склоподібними отримувались зразки

в інтервалі 0 – ~ 22 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Зразки отримували методом вакуумного синтезу, максимальна температура 1073 – 1223 К, загартування на повітря [111] чи у воду [112]. Температури склування 430 – 450 К.

### 1.2.7. Система $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Система  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  в стабільному стані є малодослідженою. Вона є перерізом потрійної системи  $\text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$ , яка найчастіше досліджувалась з точки зору її здатності до склоутворення. Область склоутворення в системі  $\text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$  вивчалась авторами [111, 113, 114]. Скло отримували як в режимі гарту від 1173 – 1273 К на повітря [114] (зі швидкістю ~ 200 К/с [111]), так і в режимі повільного охолодження від максимальної температури 1173 К [113]. Область склоутворення, вказана в [114] дещо більша, ніж наведена в [113]. Згідно з [114] склоподібні зразки по перерізу  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  можна отримати в усьому концентраційному інтервалі.  $T_g$  стекол в системі змінюється в широких межах – від 351 до 679 К і підвищується при збільшенні вмісту  $\text{Ge}$  і  $\text{As}$  [115, 116]. Густина склоподібних сплавів в системі  $\text{Ge} - \text{As} - \text{Se}$  вивчалась методом гідростатичного зважування, змінюється вона в межах 4,32 – 4,68 г/см<sup>3</sup> [113]. Мікротвердість склоподібних сплавів змінюється в межах 80 – 307 Гпа; підвищується при збільшенні вмісту в них  $\text{Ge}$ , при однаковому вмісті  $\text{Ge}$  мікротвердість більша у стекол, в яких невеликий вміст  $\text{Se}$  [113].

Умови кристалізації стекол було досліджено авторами [117]. Зразки для кристалізації були піддані тривалому відпалу (два місяці). Для їх кристалізації було застосовано метод “примусової” кристалізації в печі з градієнтом температур. Закристалізовані зразки були досліджені методами ДТА, РФА, мікроструктури і мікротвердості. Дані цих досліджень свідчать, що в системі  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  не утворюється ніяких проміжних фаз, взаємодія  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  має евтектичний характер. Діаграма стану даної квазіподвійної системи не побудована.

### 1.2.8. Система $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Діаграма стану квазіподвійної системи  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  не побудована. Склоутворення в системі  $\text{Sn} - \text{As} - \text{Se}$  досліджувалось авторами робіт [46, 102, 118, 119]. Скловидні зразки отримували методом вакуумного синтезу, максимальна температура синтезу становила 1173 К. У роботі [119] вказано, що до складу скла по перерізу  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  вдалося ввести до  $\sim 33$  мол. %  $\text{SnSe}_2$ . Введення  $\text{Sn}$  до складу скла  $\text{As} - \text{Se}$  веде до зміцнення структури скла, про що свідчить підвищення мікротвердості [46].

Таблиця 1.4

Кристалохімічні характеристики тернарних сполук, що утворюються  
у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Сполука	Структ. тип / сингонія	Пр. гр.	Параметри ґратки	Л-ра
1	2	3	4	5
НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$		$P6_3cm$	$a = 1,2648 \text{ нм}, c = 1,176 \text{ нм}$	59
ВТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$		$P6_3mc$	$a = 0,7307 \text{ нм}, c = 1,175 \text{ нм}$	59
			$a = 0,73164 \text{ нм}, c = 1,17679 \text{ нм}$	60
			$a = 0,72999 \text{ нм}, c = 1,17570 \text{ нм}, \beta = 119,999^\circ$	60
$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	$Imm2$	$a = 1,1860 \text{ нм}, b = 0,3960 \text{ нм}, c = 0,5485 \text{ нм}$	61
	орторомб.	$Imm2$	$a = 1,1854 \text{ нм}, b = 0,3954 \text{ нм}, c = 0,5489$	63
	сфалерит	$F\bar{4}3m$	$a = 0,555 \text{ нм}$	62
	$\text{Cu}_2\text{GeS}_3$	$Cc$	$a = 0,6738 \text{ нм}, b = 1,1820 \text{ нм}, c = 0,6750 \text{ нм}, \beta = 108,41^\circ$	64
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$		$F\bar{4}3m$	$a = 0,5696 \text{ нм}$	65
		$F\bar{4}3m$	$a = 0,56877 \text{ нм}$	68
		$I\bar{4}2d$	$a = 0,568 \text{ нм}, c = 1,137 \text{ нм}$	69
	ромб.		$a = 0,4028 \text{ нм}, b = 0,5696 \text{ нм}, c = 1,2084 \text{ нм}$	70
		$Cc$	$a = 0,65936 \text{ нм}, b = 1,21593 \text{ нм}, c = 0,66084 \text{ нм}, \beta = 108,56^\circ$	71

Продовження таблиці 1.4

1	2	3	4	5
Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>		<i>Cc</i>	$a = 0,69670$ нм, $b = 1,20493$ нм, $c = 0,69453$ нм, $\beta = 109,19^\circ$	72
		<i>Cc</i>	$a = 0,69612$ нм, $b = 1,2043$ нм, $c = 2,6481$ нм, $\beta = 94,97^\circ$	73
HTM-Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	$a = 0,7823$ нм, $b = 0,7712$ нм, $c = 1,0885$ нм	82
			$a = 0,7742$ нм, $b = 0,7852$ нм, $c = 1,0925$ нм	74
BTM-Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>3</i>	$a = 1,095$ нм	83
	Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	<i>F</i> $\bar{4}$ <i>3m</i>	$a = 1,099$ нм	83
HTM-Ag <sub>8</sub> SnSe <sub>6</sub>	Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	$a = 0,79168$ нм, $b = 0,78219$ нм, $c = 1,10453$ нм	91
BTM- Ag <sub>8</sub> SnSe <sub>6</sub>	куб.	<i>P4</i> <sub>2</sub> <i>32</i>	$a = 1,096$ нм	92
	Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>3</i>	$a = 1,107$ нм	93
	Ag <sub>8</sub> SiTe <sub>6</sub>	<i>F</i> $\bar{4}$ <i>3m</i>	$a = 1,112$ нм	74, 87
CuAsSe <sub>2</sub>	сфалерит	<i>F</i> $\bar{4}$ <i>3m</i>	$a = 0,575$ нм	100
	ромбоedr.	<i>R3m</i>	$a = 0,405$ нм, $c = 1,9720$ нм	100
	Cu <sub>7</sub> AsSe <sub>13</sub>	<i>R3</i>	$a = 1,4025$ нм, $c = 0,961$ нм	101
Ag <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	<i>R3c</i>	$a = 1,1285$ нм, $c = 0,8803$ нм	108
			$a = 1,1298$ нм, $c = 0,8757$ нм	109
HTM-AgAsSe <sub>2</sub>	тетрагон.	....	$a = 1,2548$ нм, $c = 1,1140$ нм	108
BTM-AgAsSe <sub>2</sub>	NaCrS <sub>2</sub>	<i>R-3m</i>	$a = 0,3915$ нм, $c = 2,0375$ нм	108

### 1.3. Квазіпотрійні системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{X} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{X}_2 - \text{As}_2\text{X}_3$ , де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$

#### 1.3.1. Склоутворення в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Авторами роботи [120] для стекол системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  були вивчені концентраційні залежності температури склування та густини, також температурні залежності електропровідності при постійному та змінному струмі. Синтезували склоподібні зразки з простих речовин марки «осч». Режим синтезу: нагрів вакуумованих до  $10^{-3}$  мм. рт. ст. кварцових ампул з шихтою до максимальної температури 1253 К (швидкість нагріву 5 К/хв до 873 К, від 873 К до 1253 К – 2 К/хв) у печі, що коливається; витримка при максимальній температурі 4 год; загартування у воду з льодом від 1123 К. Склоподібний стан зразків встановлювали за відсутністю кристалічних включень при перегляді в мікроскоп ( $\times 400$ ,  $\times 1000$  збільшення).

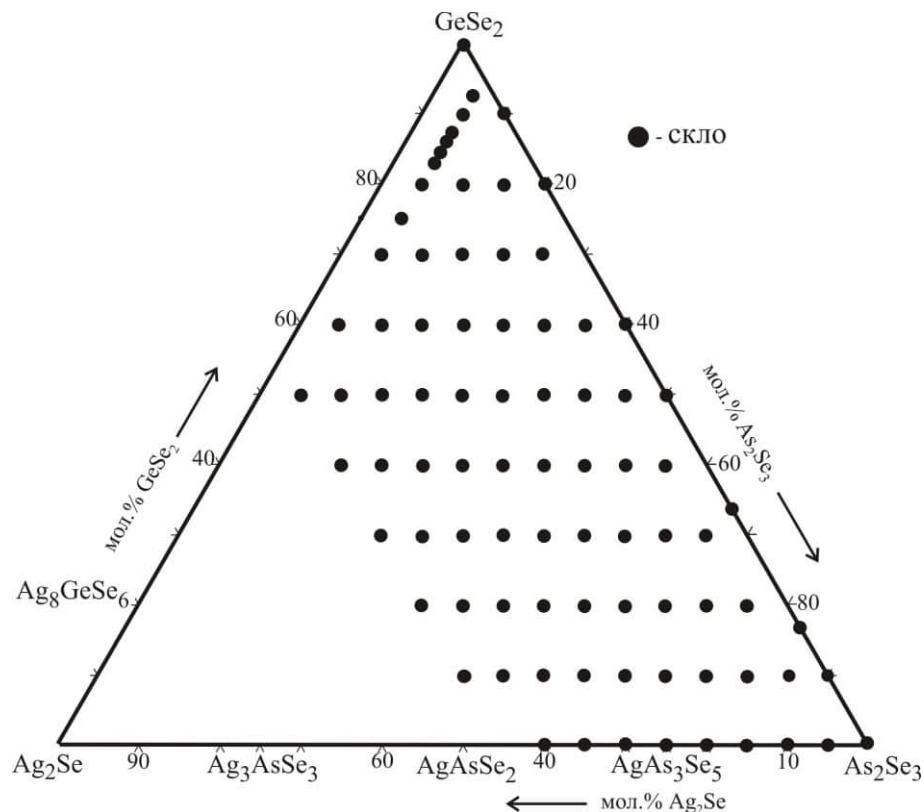


Рис. 1.22. Область склоутворення в системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  [120].

У роботі вивчалась концентраційна залежність електричних властивостей склоподібних зразків.

Згідно з даними цих досліджень область склоутворення в системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  є значною. В квазіподвійній системі  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  склоподібними були зразки в усьому концентраційному інтервалі; в системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  в склоподібну область введено 0 – 40 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ; в трикутнику область склоутворення від  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  рівномірно простягається до ізоконцентрати 45 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  включно (рис. 1.22). Температура склування отриманих взірців становить 409 – 563 К, зростаючи при збільшенні вмісту  $\text{GeSe}_2$ .

### 1.3.2. Взаємодія компонентів у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$

Авторами робіт представлено результати дослідження взаємодій компонентів у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  [121-123].

Методом РФА встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  [121] та  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  [122] при 500 К. Підтверджено існування одинадцяти тернарних сполук:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  та  $\text{AgAsS}_2$ . Система  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  при 500 К розділена на сім трифазних областей:  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$ . Система  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  при 500 К розділена на шість трифазних полів:  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ . Розчинність на основі вихідних компонентів досліджуваних систем не перевищує 2 мол. %.

Системи  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  також були досліджені в метастабільному стані [121, 123]. Склоподібні зразки отримували прямим

однотемпературним методом, нагріваючи до максимальної температури 1173 К, з наступним гартуванням у розчин натрій хлориду. Склоподібний стан зразків контролювався методом РФА. Встановлено, що область склоутворення у системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  прилягає до квазіподвійної системи  $\text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  і включає до 10 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$ , область склоутворення у системі  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  простягається від 75 до 100 мол. %  $\text{As}_2\text{S}_3$  та включає до 10 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

#### 1.4. Нелінійно-оптичні властивості халькогенідних стекел

До нелінійних ефектів відносять такі, що обумовлені нелінійною поляризованістю середовища під дією сильних світлових полів і протікання яких залежить від інтенсивності падаючого світла. При розгляді таких ефектів визначну роль відіграють наступні за лінійним члени розкладу поляризованості середовища:

$$P(E) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(m)} E^m + \dots],$$

де  $\chi$  – нелінійна сприйнятливність,  $E$  – напруженість поля.

Халькогенідні стекла 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 нелійними індексами заломлення  $n_2$ , низькою двофотонною абсорбцією (*TPA*), визначеною за нелінійним абсорбційним коефіцієнтом  $\beta$ , що веде до оптимізації

$$FOM = n_2 / \lambda \beta_{TPA},$$

де  $\lambda$  – 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,  $\alpha$  (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  $\lambda$  лазера, двофотонна абсорбція збільшується для Se-вмісного скла при зменшенні ширини забороненої зони. Для телекомунікаційних довжин хвиль потрібна ширина зони більша ніж 1,6 eV для незначної двофотонної абсорбції. Певне її зростання в селенідних стеклах можна допустити, якщо  $n_2$  росте швидше [124-128]. В роботах [129, 130] також вивчалися системи As – S(Se,Te) та Ge – As – S(Se,Te). Заміна S на Se чи Te збільшувала  $n_2$  з  $2 - 7 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{Вт}$  для стекел на основі  $\text{As}_2\text{S}_3$  до  $11 - 30 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{Вт}$  для стекел на основі  $\text{As}_2\text{Se}_3$  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. Крім того в роботі [131] було показано, що гомеополярні зв'язки (Ge – Ge або As – As) можуть відігравати певну роль на малих віддальх.

В роботах [132-135] досліджувалися стекла складів  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$  з точки зору генерації суперконтинууму, також проводилося комп'ютерне моделювання процесів в оптоволокнах на їх основі. Був досягнутий когерентний суперконтинуумний спектр шириною 2 – 11 мкм при лазерному імпульсі 85 фс, піковій потужності 950 Вт у волокні 10 мм, що працює в ІЧ-області. Ці стекла мають широкі перспективи застосування, зокрема в медичній візуалізації.

### 1.5. Висновки з огляду літератури

Подвійні системи  $\text{Cu}(\text{Ag}) - \text{Se}$ ,  $\text{Ge}(\text{Sn}) - \text{Se}$ ,  $\text{As} - \text{Se}$  є достатньо вивченими. Сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  характеризуються важливими фізичними властивостями; кристалізуються безпосередньо

з розплаву, мають вузькі області гомогенності, тому можуть виступати вихідними компонентами квазіпотрійних систем, що є об'єктом даного дослідження.

Системи  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  є квазіподвійними, тому можуть виступати обмежуючими сторонами потрійних систем. У більшості систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  утворюється фаза  $\text{A}_8\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_6$  (крім системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ). Крім того, у системах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  утворюється фаза  $\text{Cu}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_3$ . Системи  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  відрізняються кількістю сполук, які в них утворюються:  $\text{CuAsSe}_2$  (система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ), та  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  (система  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ). Кристалічна структура  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  не встановлена, в літературі існують протиріччя щодо факту існування сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  та наявності поліморфного перетворення  $\text{AgAsSe}_2$ , що потребує уточнення.

Кількість перспективних, з точки зору утворення стекол, багатокомпонентних халькогенідних систем дуже велика [136-143] завдяки реальнодосяжним різноманітним комбінаціям бінарних халькогенідів. З літератури відомо, що  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  володіють необхідною будовою до склоутворення. А саме: наявність в їх структурі локалізованих парноелектронних зв'язків ковалентної природи; побудова основної структурної сітки з безкінечних полімерних комплексів; наявність в основній структурній сітці зв'язків, які можна назвати шарнірними (Ван-дер-ваальсівські або іонні, тобто ненапрявлені), що забезпечує гнучкість структурних елементів по відношенню один до одного без утворення напруження, що руйнує структуру. Враховуючи, що наявність склоутворюючих сполук – важливий фактор для процесу склоутворення в складніших об'єктах, для дослідження були обрані системи, де однією з обмежуючих сторін є  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Подібних систем, де в якості третього компонента обиралися різні халькогеніди ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{SnTe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  і т.д.) вже досліджена певна кількість [138-141]. Діаграми стану систем  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  не побудовані, у зв'язку з високою здатністю

зразків систем до склоутворення, хоча існують відомості, що взаємодія компонентів у системі  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  має евтектичний характер. Склоподібні сплави по перерізу  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  можуть бути отримані в усьому концентраційному інтервалі, по перерізу  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  – в інтервалі 0 – 33 мол. %  $\text{SnSe}_2$ . До складу склоподібних сплавів системи  $\text{Cu} - \text{As} - \text{Se}$ , може бути введено 20 – 25 ат. %  $\text{Cu}$  (25 ат. %  $\text{Cu}$  відповідає складу  $\text{CuAsSe}_2$ ), по перерізу  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  склоподібними отримувались зразки в інтервалі 0 – ~ 40 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . З літературного огляду відомо, що область склоутворення у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  є значною: зі сторони  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  рівномірно простягається до ізоконцентрати 45 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Отож, слід очікувати наявності значних областей склоутворення в квазіпотрійних системах типу  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{X} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{X}_2 - \text{As}_2\text{X}_3$ , де  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ .

В таких багатоконпонентних системах реалізується велика кількість процесів, що відбуваються одночасно, і обумовлюють ефекти мікроліквації (існування нанорозмірних областей збагачених певними структурними елементами, які можуть відрізнятися по складу від вихідних компонентів). Тому такою важливою є побудова проєкцій поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем, які дозволяють прогнозувати і пояснювати структурні елементи стекол.

В літературі є лише відомості про дослідження фазових рівноваг у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$ , про області склоутворення в них та  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Систематичне дослідження взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та областей склоутворення в них відсутнє. Тому, вивчення цих систем у стабільному та метастабільному станах, кристалічних структур проміжних фаз та фізико-хімічних, оптичних властивостей склоподібних зразків, є актуальним напрямком дослідження.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу взірців

Для синтезу взірців досліджуваних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  використовували прості високочисті речовини мідь, срібло, германій, олово, миш'як, селен (вміст основного компонента не менше 99,99 мас. %).

Контейнерним матеріалом були кварцові ампули довжиною 70 мм, діаметром 8 мм і товщиною стінок 1 мм. Попередньо контейнери очищали: обробляли теплим мильно-содовим розчином, з подальшим промиванням проточною водою, потім травили концентрованою нітратною кислотою протягом 45 – 60 хв, промивали 15 – 20 разів дистильованою водою та сушили у сушильній шафі при температурі 373 – 393 К.

У підготовані, як описано вище, кварцові контейнери завантажували розраховані відповідно до складу зразків (програма Наважка 0.1) та зважені на аналітичних терезах ВЛР – 200 Г (точність  $\pm 0,00005$  г) кількості вихідних простих речовин. Загальна маса наважки становила 2 г. Контейнери вакуумували до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па та запаювали.

Синтез зразків проводили прямим одотемпературним методом у шахтній печі з системою регулювання і підтримки температури (похибка при вимірюванні температури  $\pm 5$  К). Температурно-часовий режим синтезу кристалічних зразків: швидкість нагріву і охолодження 10 К/год, тригодинні витримки під час нагріву при температурах плавлення простих речовин, максимальна температура синтезу 1450 К, витримка при максимальній температурі 4 год, гомогенізуючий відпал протягом 600 год при 513 К (900 год для системи  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ), після чого зразки гартували у 25%-ному водному розчині NaCl.

Склоподібні зразки одержували аналогічно вищеприведеним, за винятком їх охолодження, яке проводили методом гартування від максимальної температури (1073 К) після витримки протягом 4 годин у 25 %-ий водний розчин NaCl.

## **2.2. Методи фізико-хімічного аналізу**

### **2.2.1. Рентгенівські методи дослідження**

Рентгенівські методи аналізу (зокрема рентгенофазовий (РФА) та рентгеноструктурний (РСА)) базуються на отриманні та аналізі дифракційної картини, що виникає в результаті інтерференції рентгенівських променів, розсіяних атомами досліджуваного об'єкта. Дифракційна картина залежить від структури досліджуваного об'єкта, природи і довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Дифракція рентгенівських променів підпорядковується закону Вульфа-Брега:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , де  $n$  – порядок відбиття,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\theta$  – кут відбиття,  $d$  – міжплощинна віддаль [144, 145].

Для проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу в роботі використовувався стаціонарний рентгенівський дифрактометр середньої точності ДРОН-4-13 [146] (РФА кристалічних зразків –  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ < 2\theta < 80-90^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція в точці – 1 с; РФА скловидних зразків –  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ < 2\theta < 50-60^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція в точці – 1 с; РСА сполук –  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ < 2\theta < (100)^\circ$ , крок зйомки  $0,05^\circ$ , експозиція в точці – 20 с). Для проведення РФА обробку дифрактограм здійснювали за допомогою програмного комплексу PDWin 2.0 [147] та програми POWDER CELL-2.4 [148]. Ідентифікацію сполук проводили за теоретично побудованими дифрактограмами (програма POWDER CELL-2.4). Визначення кристалічної структури проводили з використанням програми CSD [149].

### 2.2.2. Диференційно-термічний аналіз

Термічний аналіз є одним з основних методів фізико-хімічного аналізу, який дозволяє дослідити різні перетворення простих і складних систем за тепловими ефектами, які супроводжують ці перетворення [150, 151]. 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 термопарами, який дає змогу проводити запис диференційної кривої зміни температури [131]. В ролі реперних речовин виступали Ag, Al, Cd, Cu, In, Sn, Zn, Sb, Ge, Se, Te, NaCl. Для цього досліджували зразки (~ 1 г), реперні речовини і еталон загрузали в контейнери Степанова, які вакуумували до залишкового тиску  $0,133 \cdot 10^{-2}$  Па і запаювали. Як еталон використовували  $Al_2O_3$ , попередньо прожарений протягом 10 годин при 1270 К. Рівномірне нагрівання печі здійснювалось програмним управлінням із швидкістю  $18^\circ C/xv$ , охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагрівання становила 1450 К.

### 2.2.3. Мікроструктурний аналіз

Для фазового аналізу зразків в підсолідусній частині діаграми стану найбільш простим і доступним методом є метод мікроструктурного аналізу [152]. Для цього частину або весь злиток шліфують, полірують, а потім піддають травленню. Шліфування зразків проводили: спочатку на наждачному папері, потім на склі з використанням у ролі абразиву  $Al_2O_3$  змішаного з гліцеролом. Після шліфування зразки промивали водою і проводили полірування на сукні, на яке наносилась паста «ГОІ», після чого промивали водою та етиловим спиртом [151]. В якості травників використовували хромову суміш або суміш концентрованих розчинів HF і  $H_2O_2$  (1:1), час травлення 10 – 30 хв [153]. Мікроструктурний аналіз зразків проводили на металмікроскопі ММУ-3 [154].

### 2.2.4. Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість попередньо відполірованих зразків визначалася методом Вікерса [155] на мікротвердометрі ПМТ-3 з алмазним наконечником, що має форму піраміди з двограним кутом при вершині 136. Юстування приладу проводили за значенням мікротвердості монокристалу натрій хлориду ( $20 - 22 \text{ кг/мм}^2$ ) перед кожним початком роботи. Визначення мікротвердості проводилось із 10 вимірювань одного й того ж складу. Навантаження становило  $10 - 30 \text{ г}$ . Значення мікротвердості обраховували 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;  $0,315 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$  – ціна поділки [156].

### 2.3. Вимірювання спектрів поглинання

Оптико-фізичні методи дослідження в теперішній час широко використовуються при розробці і дослідженні нових матеріалів і структур. Дослідження спектрів оптичного поглинання є потужним інструментом для прогнозування фізичних властивостей напівпровідників.

Вимірювання спектрів поглинання проводилось на стандартній заводській установці, блок-схема якої представлена на рис. 2.1. При цьому виготовлялись плоско-паралельні зразки товщиною  $\sim 0,2 \text{ мм}$  з відполірованими поверхнями оптичної якості.

З галогенної лампи (1 – джерело світла), через фокусуючий коліматор світло направляється на вхідну щілину монохроматора МДР-208 (2). Із монохроматора промінь (зі строго визначеною частотою) через модулятор (3) спрямовується дзеркальним конденсором (4) на зразок (5), який встановлюється перед фотоприймачем (6). З допомогою АЦП перетворювача аналоговий сигнал з фотоприймача (6) перетворюється

в цифровий і вводиться в комп'ютер (7). Для обробки сигналу використовували спеціальну програму «Монохроматор».

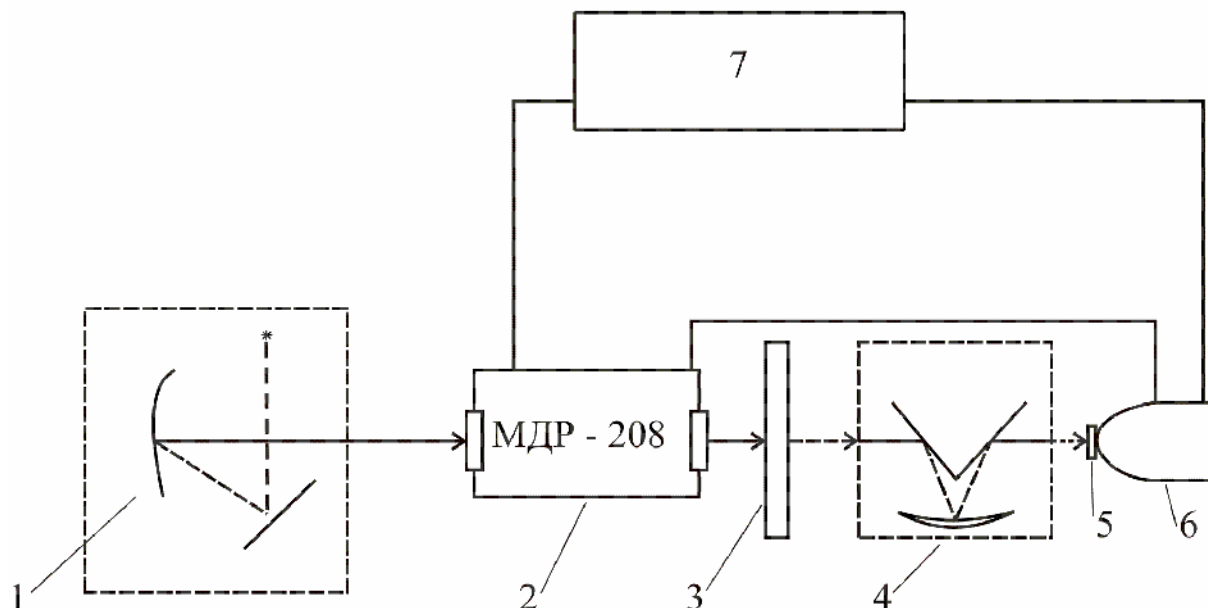


Рис. 2.1. Схема установки для вимірювання спектрів оптичного поглинання: 1 –джерело світла із фокусуючим коліматором; 2 – монохроматор МДР-208; 3 – модулятор; 4 – дзеркальний конденсор; 5 – зразок; 6 – фотоприймач на основі кремнію або PbS; 7 – комп'ютер.

#### 2.4. Вивчення нелінійно-оптичних властивостей

Для вивчення нелінійно-оптичних властивостей склоподібних зразків системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  використовували установку, схема якої представлена на рис. 2.2.

Як джерело основного випромінювання використовувався лазер (1) з довжиною хвилі 4620 нм і частотою повторення 10 Гц. Генерація третьої гармоніки вимірювалась на довжині хвилі 1540 нм. Інтенсивність фундаментального променя налаштовувалась поляризатором Глана (2) зі змінною густиною потужності лазера  $4 \text{ ГВт/см}^2$ . Діаметр лазерного променя приблизно 8 мм. Максимальна густина енергії близько  $100 \text{ Дж/м}^2$ . Інтенсивність сигналу фундаментального променя оцінювалась германієвим фотодетектором (5). Сигнал ГТГ, попередньо відділений інтерферометричним фільтром (8), оцінювався фотопомножувачем

Хамамацу (9). Досліджувані зразки (6) розташовувались на обертовому столику (7) зі спеціальним покриттям. Отримані параметри сигналів фундаментального променя та ГТГ реєструвались та вимірювались за допомогою осцилографа Tektronix MSO 3054 (10), підключеного до персонального комп'ютера (11).

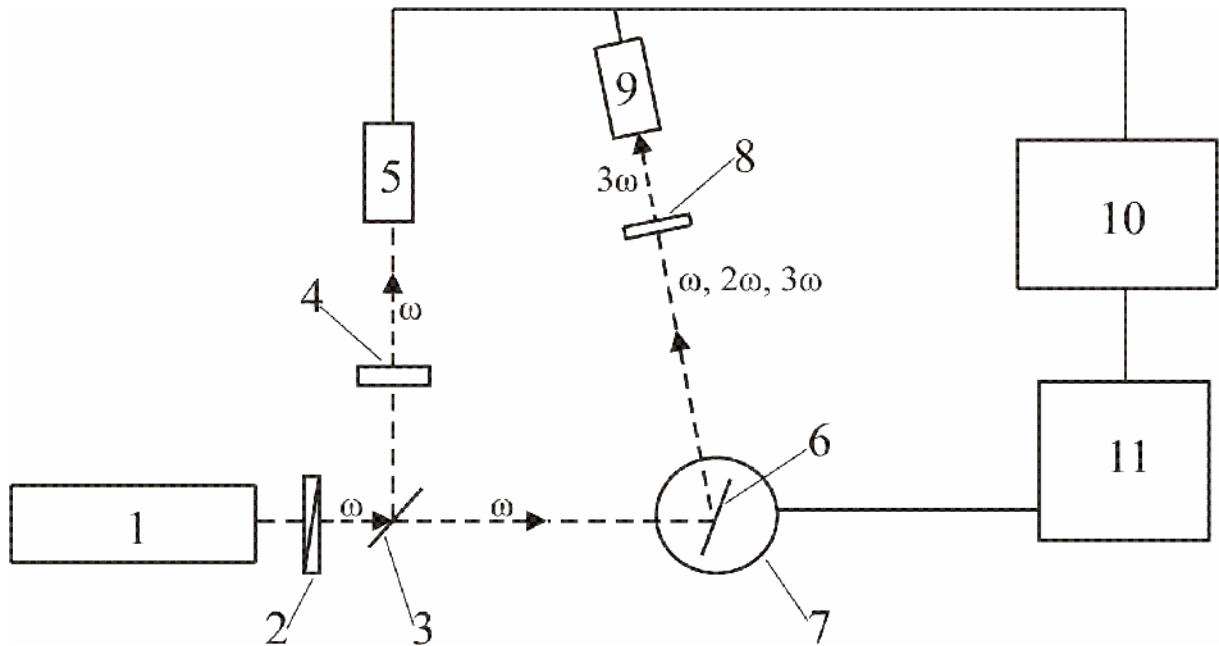


Рис. 2.2. Схема установки для вивчення генерації третьої гармоніки (ГТГ): 1 – лазер, 2 – поляризатор Глана, 3 – дзеркало, 4 – лінза, 5 – германієвий фотодетектор, 6 – зразок, 7 – обертовий столик, 8 – інтерферометричний фільтр, 9 – фотопомножувач, 10 – осцилограф, 11 – персональний комп'ютер.

## РОЗДІЛ 3

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Фазові рівноваги у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ 3.1.1. Система  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ 

За даними ДТА, РФА і МСА побудована діаграма стану  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.1) [157].

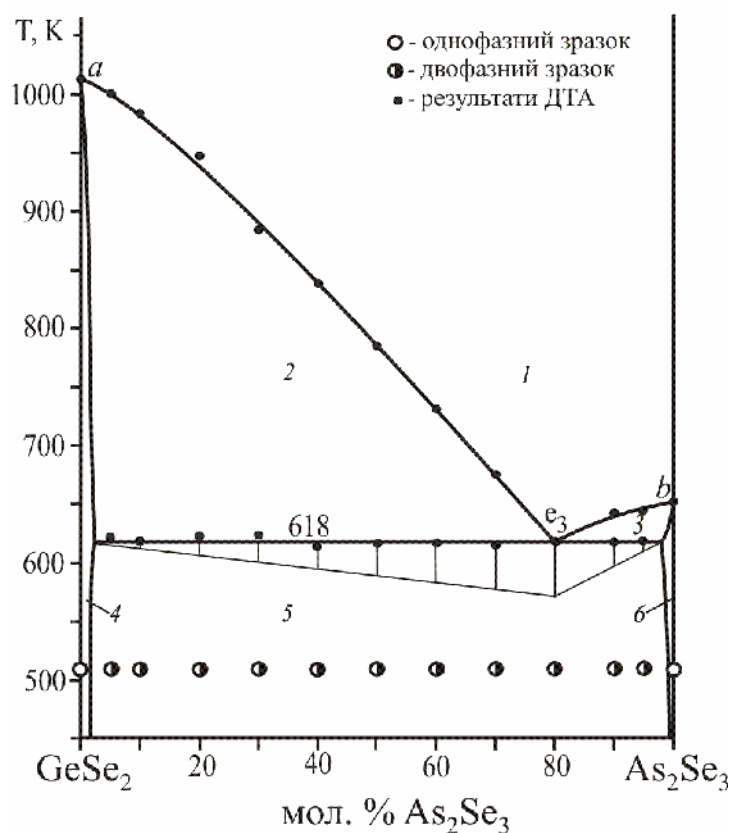


Рис. 3.1. Діаграма стану системи  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L, 2 –  $L + \text{GeSe}_2$ , 3 –  $L + \text{As}_2\text{Se}_3$ , 4 –  $\text{GeSe}_2$ , 5 –  $\text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Германій диселенід плавиться конгруентно при 1013 К, що добре узгоджується з літературними даними [32], для сполуки  $\text{As}_2\text{Se}_3$  отримана дещо відмінна від літературних даних температура плавлення – 652 К (на відміну від 648 К [52]). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Солідусом системи є евтектична горизонталь при 618 К. Евтектична точка визначалася побудовою трикутника Тамана [150], відповідає складу 20 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 80 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Нижче евтектичної горизонталі сплави двофазні. Розчинність на основі вихідних компонентів є незначною, менша 4 мол.% при 513 К. Тут і далі тверді розчини незначної протяжності на основі бінарних чи тернарних сполук позначатимемо формулою сполуки для спрощення сприйняття інформації.

### 3.1.2. Система $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ – $\text{As}_2\text{Se}_3$

Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  побудовано за результатами РФА, ДТА та МСА (рис. 3.2) [157].

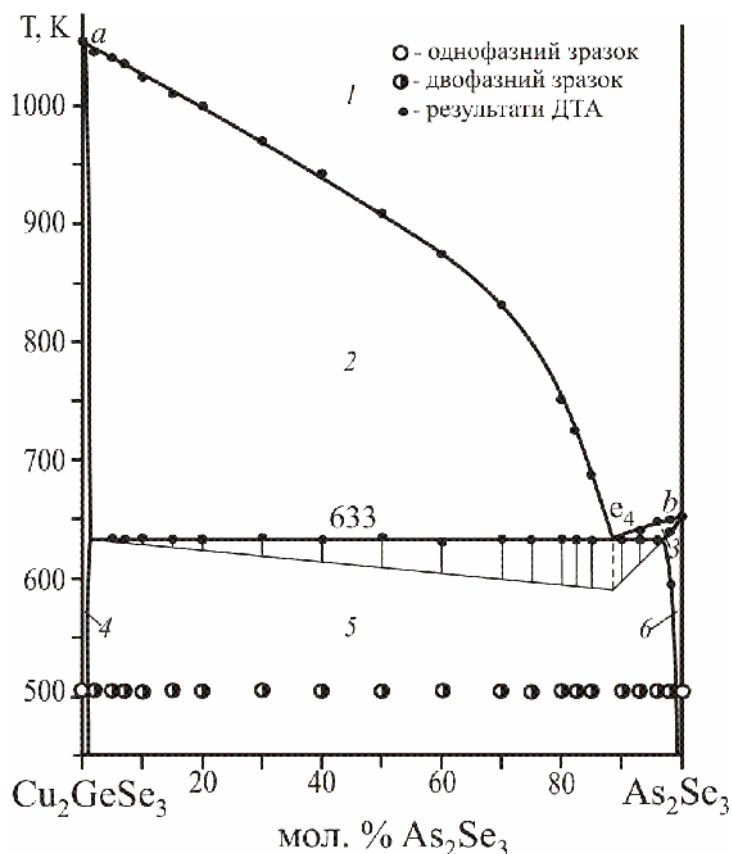


Рис. 3.2. Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 3 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 4 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 5 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  ( $ae_4$ ) та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $e_4b$ ). При 633 К відбувається нонваріантний

евтектичний процес  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ . Евтектична точка  $e_4$ , що визначалася за побудовою трикутника Тамана, знаходиться при складі 11,7 мол. %  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 88,3 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Нижче евтектичної горизонталі сплави двофазні:  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ . Розчинність при 513 К складає менше 2 мол.% на основі  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та на основі  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , відповідно.

### 3.1.3. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$

Переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$  досліджений методами ДТА, РФА та МСА (рис. 3.3) [157]. Ліквідус перерізу представлений кривими первинної кристалізації:  $ab - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $bc - \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $cd - \text{Cu}_2\text{Se}$ .

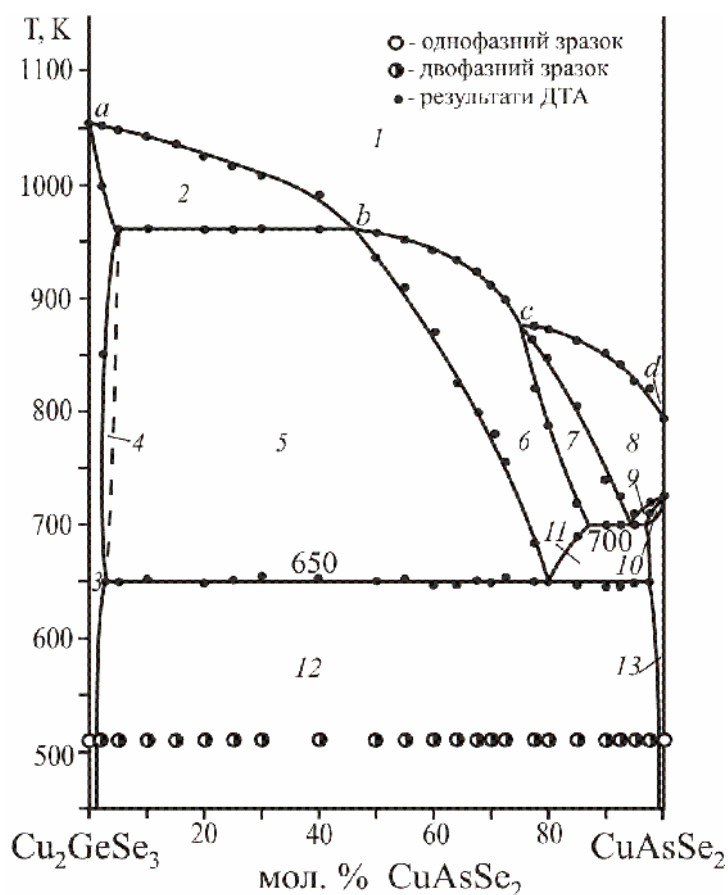


Рис. 3.3. Політермічний переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 3 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 4 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 6 – L +  $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 7 – L +  $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$ , 8 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 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 –  $\text{CuAsSe}_2$ .

Переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U1} + Cu_2Se \leftrightarrow НТМ-Cu_8GeSe_6 + CuAsSe_2$  при 700 К, куди сходяться об'єми моноваріантних перитектичних процесів  $L + Cu_2Se \leftrightarrow НТМ-Cu_8GeSe_6$  та  $L + Cu_2Se \leftrightarrow CuAsSe_2$ . При 650 К існує площина нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U2} + НТМ-Cu_8GeSe_6 \leftrightarrow Cu_2GeSe_3 + CuAsSe_2$ . До площини цього процесу сходяться об'єми моноваріантних евтектичних процесів:  $L \leftrightarrow Cu_2GeSe_3 + НТМ-Cu_8GeSe_6$  та  $L \leftrightarrow НТМ-Cu_8GeSe_6 + CuAsSe_2$ . При 650 К вищезгаданий нонваріантний перитектичний процес закінчується зникненням і L, і кристалів НТМ- $Cu_8GeSe_6$ , оскільки даний переріз є з'єднуючою прямою перитектичної площини цього процесу. Отже, нижче 650 К сплави перерізу двофазні, що встановлено за даними РФА та МСА (Рис. 3.3).

#### 3.1.4. Політермічний переріз $Cu_8GeSe_6 - CuAsSe_2$

За результатами ДТА, РФА і МСА досліджений переріз  $Cu_8GeSe_6 - CuAsSe_2$  (рис. 3.4) [157]. Ліквідусом перерізу є крива первинної кристалізації  $Cu_2Se$ . Далі переріз перетинає площину нонваріантного процесу при 970 К  $ВТМ-Cu_8GeSe_6 \leftrightarrow НТМ-Cu_8GeSe_6 + Cu_2Se + L_{U3}$ , існування якого обумовлено наявністю поліморфного перетворення  $Cu_8GeSe_6$  в системі  $Cu_2Se - GeSe_2$ .

При 700 К переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U1} + Cu_2Se \leftrightarrow НТМ-Cu_8GeSe_6 + CuAsSe_2$ , який у сплавах перерізу закінчується зникненням рідини і кристалів  $Cu_2Se$ , оскільки переріз співпадає зі з'єднуючою діагоналлю площини. Отже, нижче 700 К сплави двофазні: НТМ- $Cu_8GeSe_6$  і  $CuAsSe_2$ , що підтверджено результатами РФА та МСА (рис. 3.4).

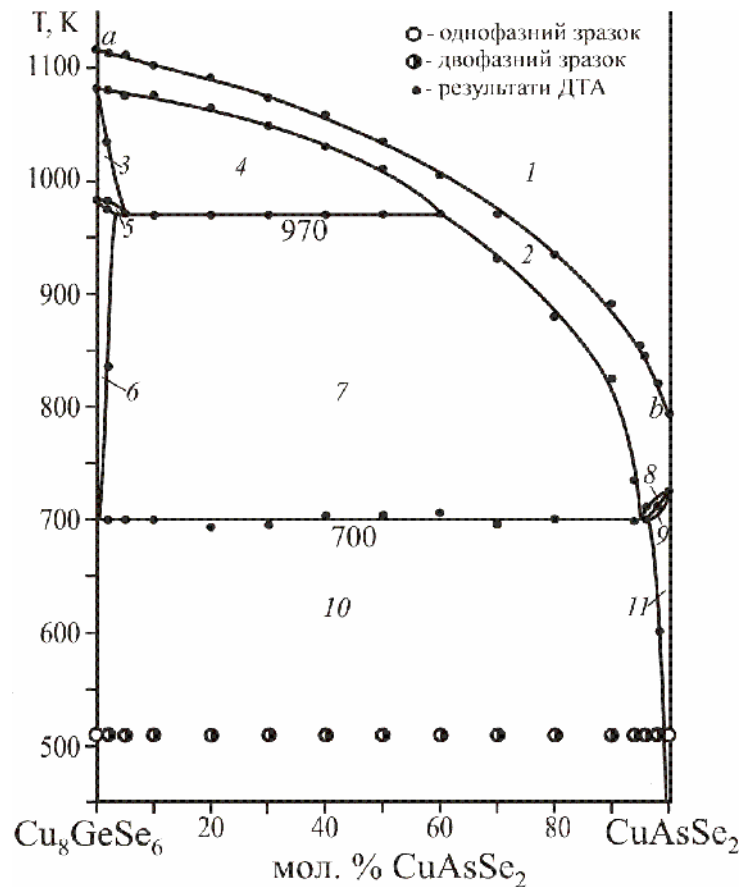


Рис. 3.4. Політермічний переріз  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 –  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 5 –  $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$ , 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 –  $\text{CuAsSe}_2$ .

### 3.1.5. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Переріз  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.5) досліджений методами ДТА, РФА та МСА [157]. Ліквідус перерізу складається з кривих *ab* (первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), *bc* (первинної кристалізації  $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , *cd* (первинної кристалізації  $\text{CuAsSe}_2$ ) та *df* (первинної кристалізації  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ). При 970 К існує площина нонваріантного процесу  $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}_{\text{U3}}$  зумовлена поліморфним перетворенням  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  при 983 К в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ . Досліджуваний переріз перетинає ще одну площину нонваріантного процесу (перитектичного):  $\text{L}_{\text{U2}} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ , що проходить при 650 К. До площини

вказаного процесу сходиться об'єм моноваріантного евтектичного процесу  
 $L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ .

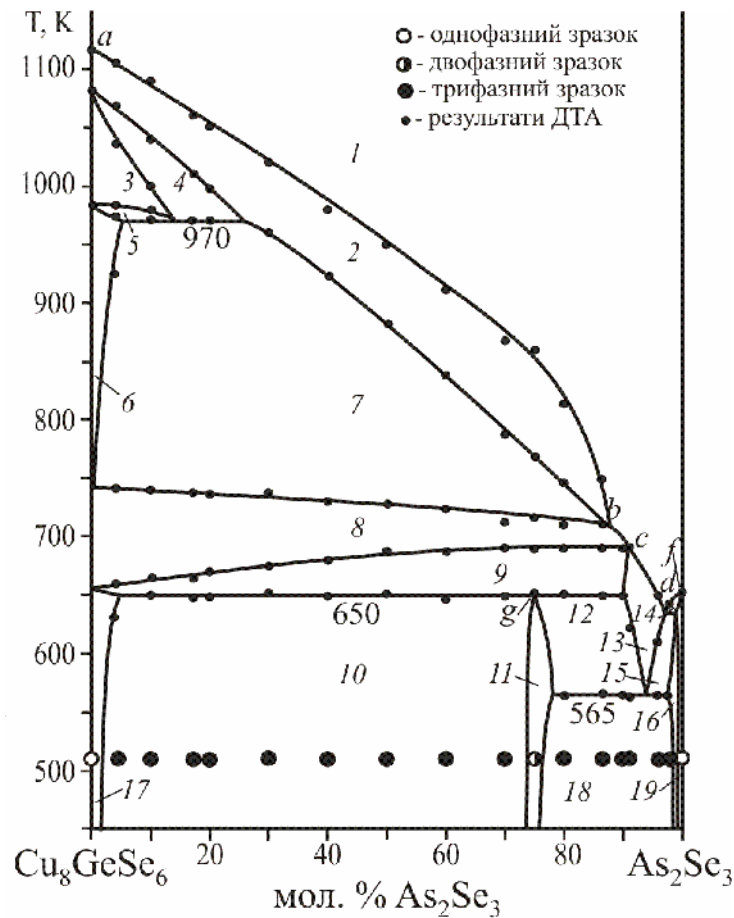


Рис. 3.5. Політермічний переріз  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 –  $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 5 –  $\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$ , 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 +  $\text{CuAsSe}_2$ , 14 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 15 – L +  $\text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ , 16 –  $\text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ , 17 –  $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuAsSe}_2$ , 18 –  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ , 19 –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Сплав 25 мол. %  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - 75$  мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  за даними РФА є двофазним (Рис. 3.5), тому що в точці g нонваріантний процес  $L_{U2} + \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$  закінчується із зникненням і рідини, і кристалів  $\text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ , тому поле 11 двофазне. Ця область розділяє дві

трифазні: сумісного існування трьох фаз НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (поле 10), та області моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (поле 12). Ця область опускається до площини ще одного нонваріантного процесу (евтектичного):  $L_{E1} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \beta$  при 565 К. До цієї площини опускається і поле іншого моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (поле 15). Нижче цієї площини сплави трифазні:  $\text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (поле 18).

### 3.1.6. Політермічний переріз А – В (А = 85 мол.% $\text{GeSe}_2$ – 15 мол. % $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; В = 85 мол.% $\text{As}_2\text{Se}_3$ – 15 мол.% $\text{Cu}_2\text{Se}$ )

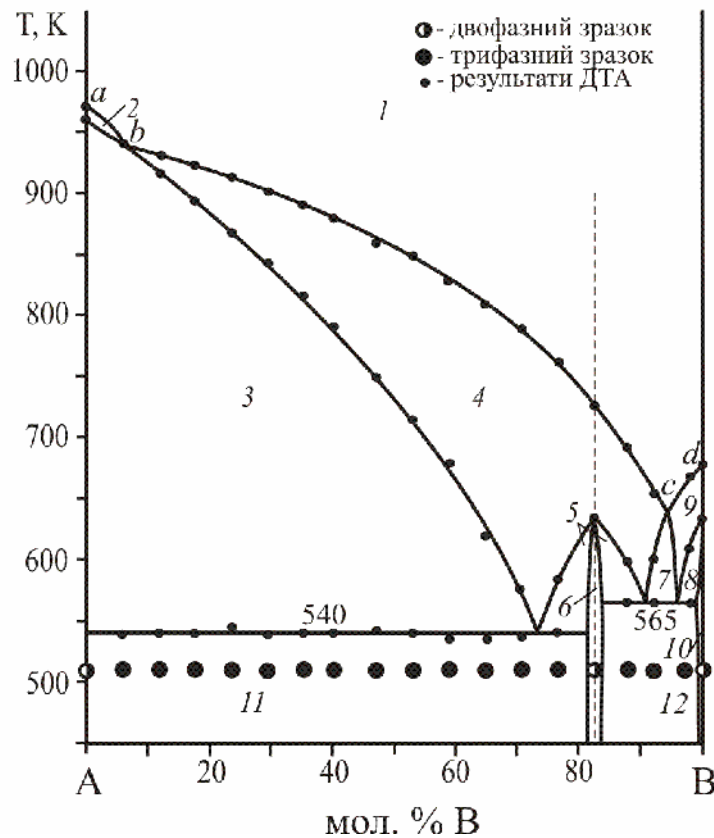


Рис. 3.6. Політермічний переріз А – В (А: 85 мол.%  $\text{GeSe}_2$  – 15 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; В: 85 мол.%  $\text{GeSe}_2$  – 15 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ): 1 – L, 2 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 3 – L +  $\text{GeSe}_2$  +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 7 – L +  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 8 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 9 – L +  $\text{CuAsSe}_2$ , 10 –  $\text{CuAsSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 11 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{GeSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 12 –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Переріз А – В досліджений методами ДТА, РФА і МСА (рис. 3.6) [157, 158]. Ликвідус перерізу зображений кривими  $ab$  – первинної кристалізації  $\text{GeSe}_2$ ,  $bc$  – первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $cd$  – первинної кристалізації  $\text{CuAsSe}_2$ . Політермічний переріз проходить через дві підсистеми квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . В підсистемі  $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  переріз перетинає площину нонваріантного евтектичного процесу при 540 К  $L_{E2} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ . 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  $L_{E1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ . Зразки нижче площин цих процесів трифазні (поля 11, 12). Ці трифазні області розділені двофазною (поле 6), існування якої обумовлене перетином з квазібінарною системою  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . До площини нонваріантного процесу при 540 К сходяться моноваріантні евтектичні процеси  $L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ . До площини нонваріантного евтектичного процесу при 565 К сходяться моноваріантні евтектичні процеси  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (поле 5),  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$  (поле 7),  $L \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2$  (поле 8). Фазовий склад при температурі відпалу 513 К визначався РФА та МСА (Рис. 3.6).

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

Виходячи з результатів РФА та МСА 137 зразків (рис. 3.7) побудований ізотермічний переріз системи при 513 К (рис. 3.8) [157].

Встановлено, що бінарні сполуки кристалізуються:  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 0,7135(2)$  нм,  $b = 1,2383(1)$  нм,  $c = 2,7387(4)$  нм,  $\beta = 94,307(2)^\circ$ ;  $\text{GeSe}_2$  в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0,7007(2)$  нм,  $b = 1,6819(5)$  нм,  $c = 1,1806(3)$  нм,  $\beta = 90,74(2)^\circ$ ;  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0,4267(2)$  нм,  $b = 0,9874(5)$  нм,  $c = 1,2794(7)$  нм,  $\alpha = 109,96(4)^\circ$ , що добре узгоджується з літературними даними ([17], [35] та [54], відповідно). Було підтверджено існування трьох потрійних сполук  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ . Дифрактограми

потрійних сполук були проіндексовані:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  в пр. гр.  $Imm2$ ,  $a = 1,1859(1)$  нм,  $b = 0,3951(4)$  нм,  $c = 0,54879(2)$  нм;  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  в пр. гр.  $R\bar{6}3m$ ,  $a = 1,26421(2)$  нм,  $c = 1,17567(3)$  нм;  $\text{CuAsSe}_2$  в пр. гр.  $R3$  (структурний тип  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ ) з параметрами ґратки  $a = 1,4014(2)$  нм,  $c = 0,9583(3)$  нм, що добре узгоджується з літературними даними [61, 59, 101].

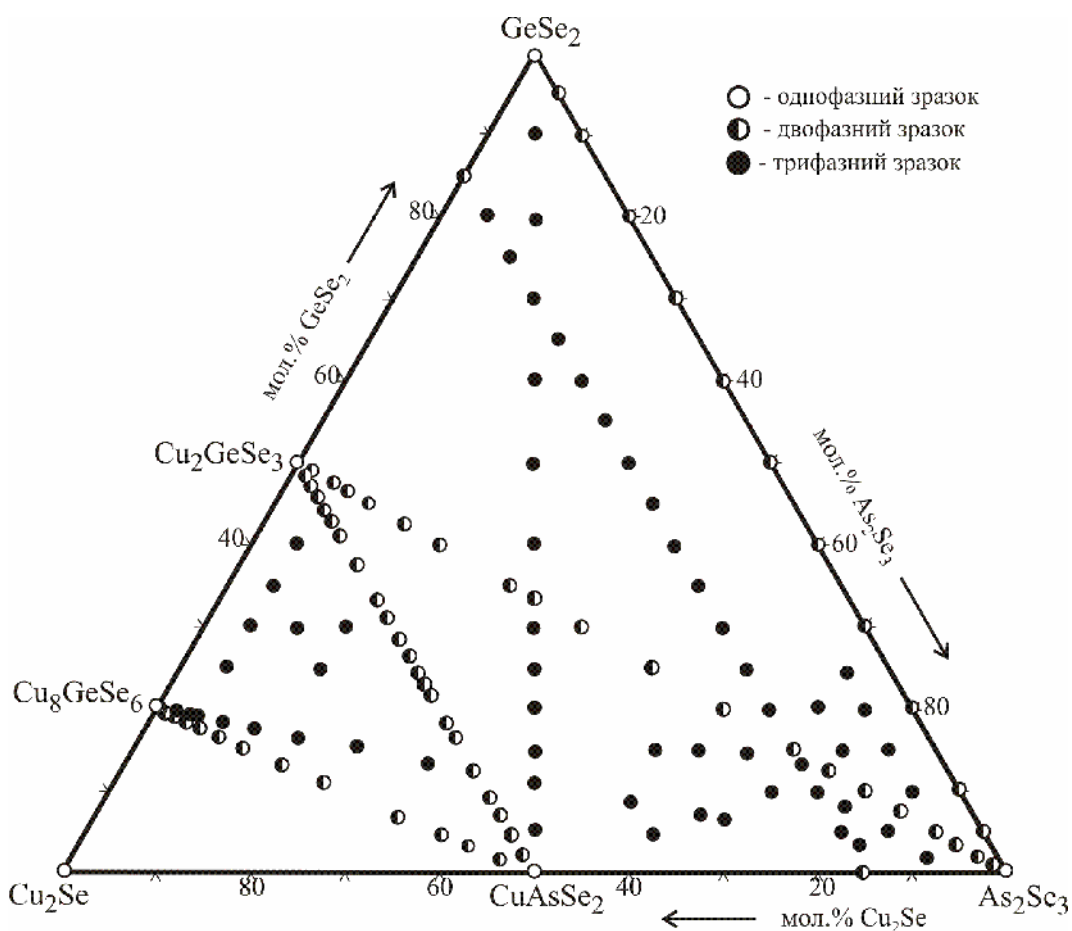


Рис. 3.7. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

Квазіпотрійна система при 513 К квазібінарними рівновагами  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  розбивається на 4 підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2$ ;  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ;  $\text{CuAsSe}_2 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Граничні тверді розчини великої протяжності відсутні, розчинність на основі бінарних і тернарних сполук менше 2 мол. %.

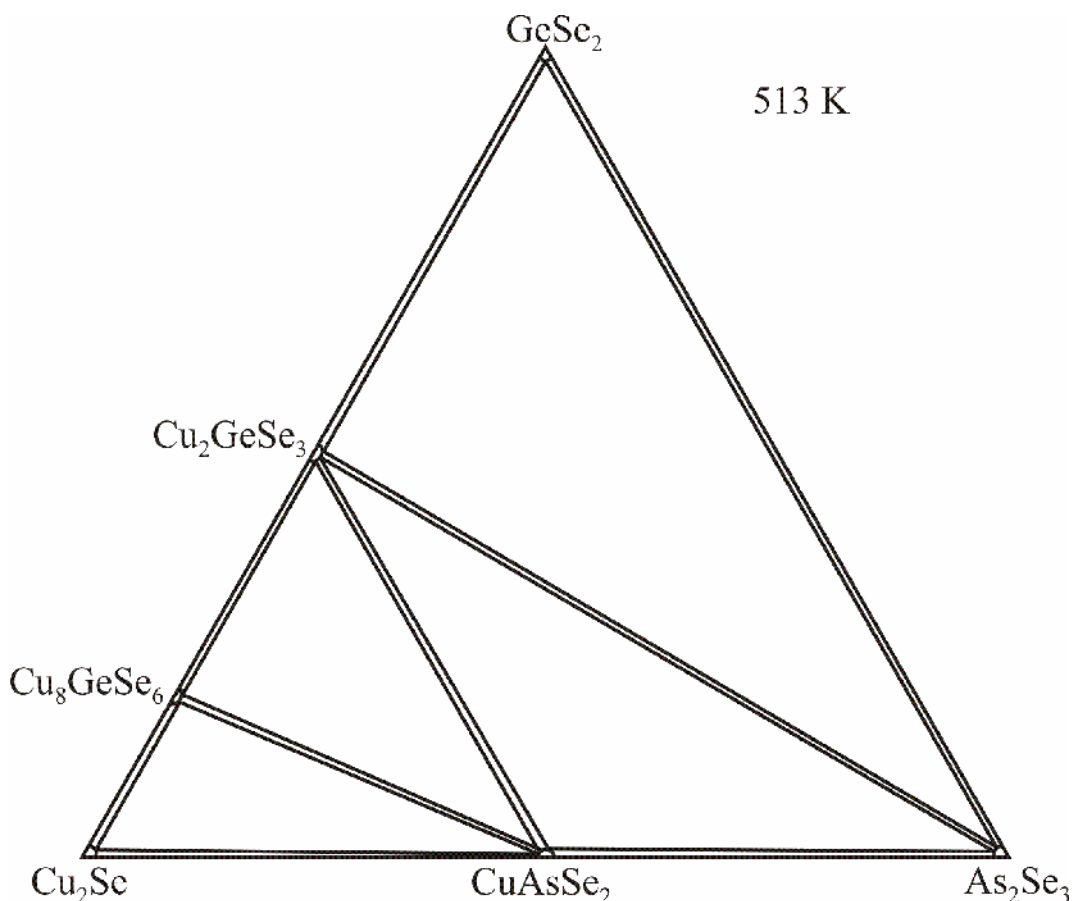


Рис. 3.8. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

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

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.9, табл. 3.1) [157, 159] побудована на основі літературних даних [58, 99] та за результатами досліджень двох діаграм стану, чотирьох політермічних перерізів та окремих зразків для уточнення нонваріантних точок (рис. 3.9). Проекція ліквідусу складається з полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ , ВТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (найбільша область),  $\text{GeSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Ці поля розділені 11 моноваріантними кривими і 13 нонваріантними точками. Переріз  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  є квазібінарним і розбиває досліджувану систему на дві підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2$ . Точка  $U_1$  лежить на площині нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{НТМ-}\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , 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:  $L_{U_2-E_1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ ,  $L_{e_5-E_1} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $L_{e_4-E_1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ .

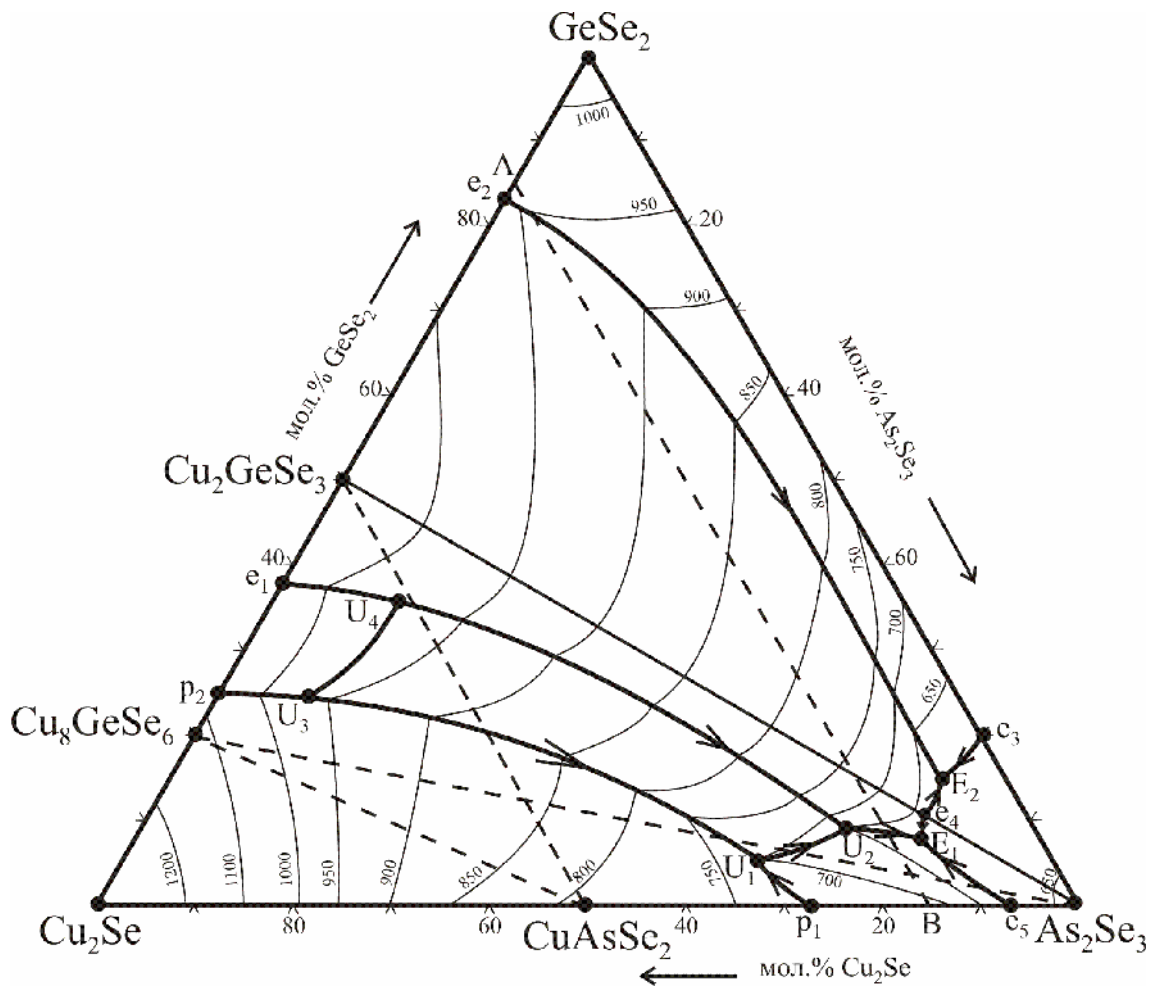


Рис. 3.9. Проекція ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Усі вони сходяться в точку  $E_1$  нонваріантного евтектичного процесу  $L_{E_1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  при 565 К. Точки  $U_3$  та  $U_4$  лежать на площинах ізотермічних процесів  $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + L_{U_3}$  та  $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + L_{U_4}$ , які існують внаслідок поліморфного перетворення  $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$  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  $L_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 +$

$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$  при 540 К. В точку  $E_2$  сходяться криві моноваріантних евтектичних процесів:  $L_{e_2-E_2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ ,  $L_{e_3-E_2} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $L_{e_4-E_2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Таблиця 3.1

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

Нонв. точки	Нонваріантні процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$
$e_1$	$L \leftrightarrow \text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$	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	10.5	10.5	79
$e_5$	$L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	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	24.5	9.5
$U_4$	$\text{BTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + L_{U_4}$	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

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

#### 3.2.1. Система $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Діаграма стану системи  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  побудована за результатами ДТА, РФА і МСА (рис. 3.10) [160]. Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації  $\text{SnSe}_2$  ( $ae_3$ ) та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $e_3b$ ). Солідусом системи є евтектична горизонталь при 640 К. Евтектична точка, яка визначалася побудовою трикутника Тамана [150], відповідає складу 19 мол. %  $\text{SnSe}_2$ . Нижче евтектичної горизонталі сплави двофазні. Розчинність на основі вихідних компонентів при 513 К менше 2%.

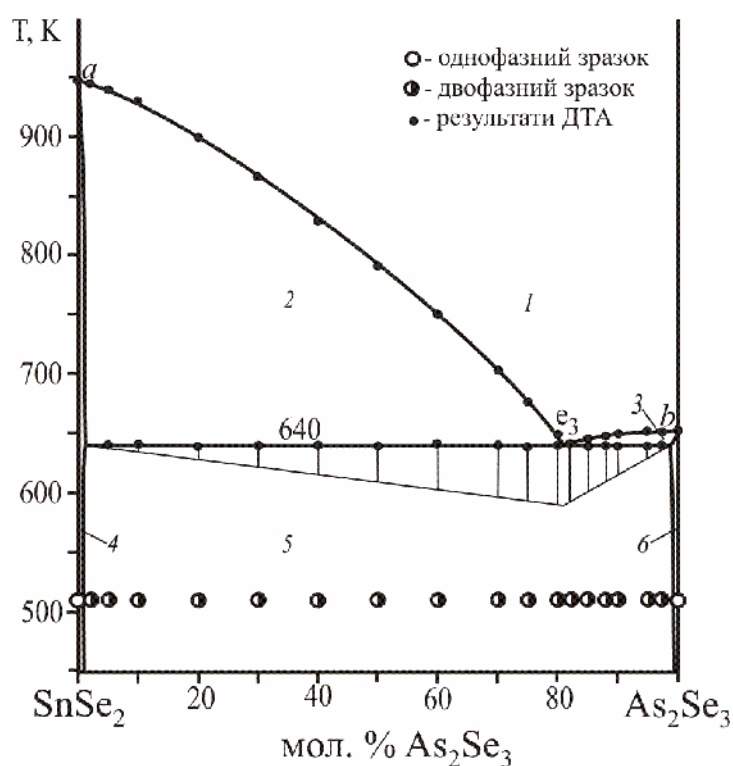


Рис. 3.10. Діаграма стану системи  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 3 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 4 –  $\text{SnSe}_2$ , 5 –  $\text{SnSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6 –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

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

Система побудована за даними ДТА, РФА та МСА (рис. 3.11) [161]. Ліквідус системи представлений кривими  $ae_5$  – первинної  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $e_5b$  – первинної кристалізації  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Солідус системи представлений горизонталлю при температурі 630 К, що відповідає нонваріантному

евтектичному процесу  $L_{e_5} \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3$ . Точка евтектики, визначена з допомогою трикутника Тамана, відповідає 96 мол. %  $As_2Se_3$ . Нижче евтектичної горизонталі зразки двофазні ( $Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3$ ), що встановлено за результатами РФА. Розчинність на основі компонентів, які обмежують систему, незначна.

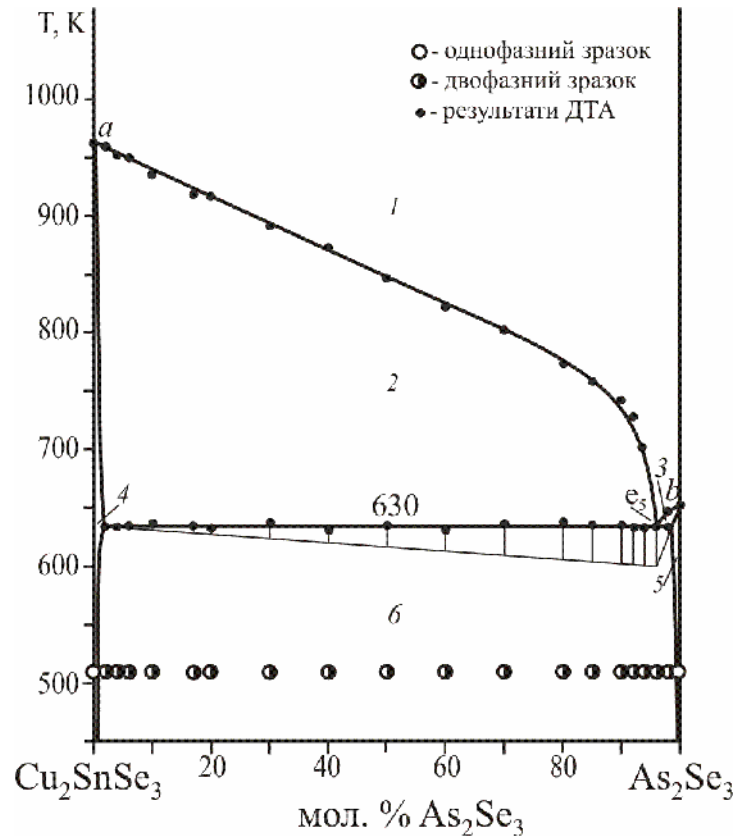


Рис. 3.11. Діаграма стану системи  $Cu_2SnSe_3 - As_2Se_3$ : 1 – L, 2 – L +  $Cu_2SnSe_3$ , 3 – L +  $As_2Se_3$ , 4 –  $Cu_2SnSe_3$ , 5 –  $As_2Se_3$ , 6 –  $Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3$ .

### 3.2.3. Політермічний переріз $Cu_2SnSe_3 - CuAsSe_2$

Політермічний переріз  $Cu_2SnSe_3 - CuAsSe_2$  (рис. 3.12) є з'єднуючою лінією в підсистемі  $Cu_2Se - Cu_2SnSe_3 - As_2Se_3$  [161]. Він побудований за результатами ДТА, РФА та МСА. Ліквідус складається з кривих первинної кристалізації  $Cu_2SnSe_3$  ( $ab$ ) та  $Cu_2Se$  ( $bc$ ). Переріз перетинає об'єми моноваріантних евтектичного  $L \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$  та перитектичного  $L + Cu_2Se \leftrightarrow CuAsSe_2$  процесів. Вони сходяться

до площини нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U1} + Cu_2Se \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$ , що відбувається при 700 К (табл. 3.2).

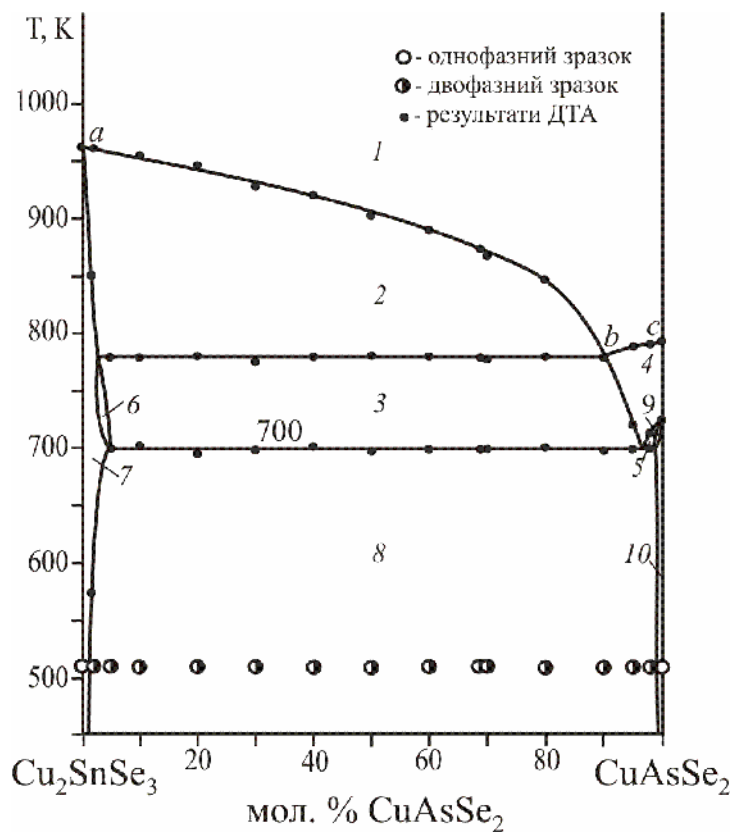


Рис. 3.12. Політермічний переріз  $Cu_2SnSe_3 - CuAsSe_2$ : 1 – L, 2 – L +  $Cu_2SnSe_3$ , 3 – L +  $Cu_2SnSe_3$  +  $Cu_2Se$ , 4 – L +  $Cu_2Se$ , 5 – L +  $Cu_2Se$  +  $CuAsSe_2$ , 6 –  $Cu_2SnSe_3$  +  $Cu_2Se$ , 7 –  $Cu_2SnSe_3$ , 8 –  $Cu_2SnSe_3$  +  $CuAsSe_2$ , 9 –  $Cu_2Se$  +  $CuAsSe_2$ , 10 –  $CuAsSe_2$ .

Оскільки переріз співпадає зі з'єднуючою діагоналлю площини перитектичного процесу, то він завершується у взірцях даного перерізу зі зникненням рідини і кристалів  $Cu_2Se$ . Отже, нижче 700 К сплави перерізу двофазні і містять кристали  $Cu_2SnSe_3$  та  $CuAsSe_2$ , що підтверджено результатами РФА та МСА.

### 3.2.4. Політермічний переріз А – $As_2Se_3$ (А: 26 мол.% $SnSe_2$ – 74 мол.% $Cu_2Se$ )

Ліквідус даного перерізу (рис. 3.13) [161] представлений кривими  $ab$  – первинної кристалізації  $Cu_2SnSe_3$  та  $bc$  – первинної кристалізації  $As_2Se_3$ .

Переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу  $L_{U1} + Cu_2Se \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$  (700 K) (табл. 3.2) та нонваріантного евтектичного процесу  $L_{E1} \leftrightarrow As_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$  (600 K) (табл. 3.2).

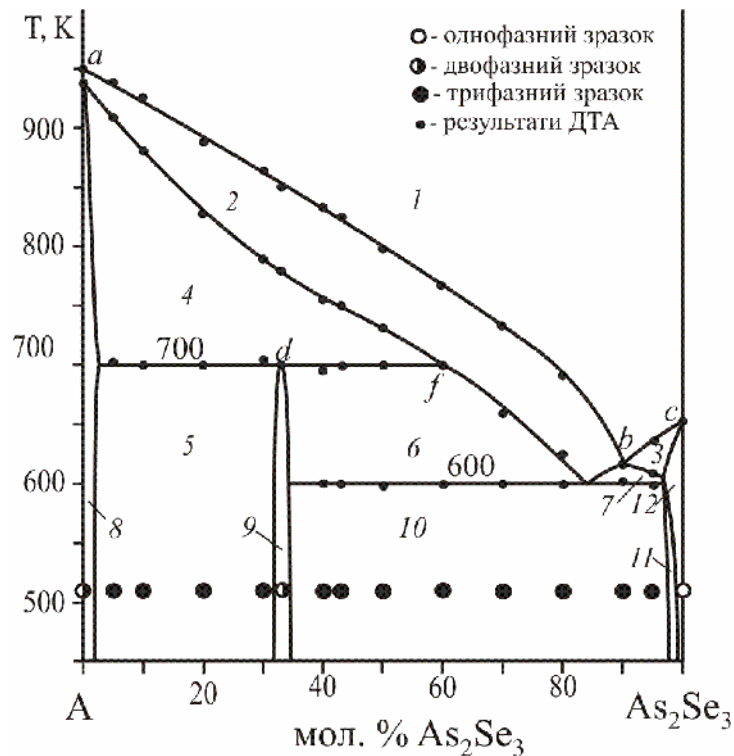


Рис. 3.13. Політермічний переріз А –  $As_2Se_3$  (А: 26 мол.%  $SnSe_2$ –74 мол.%  $Cu_2Se$ ): 1 – L, 2 – L +  $Cu_2SnSe_3$ , 3 – L +  $As_2Se_3$ , 4 – L +  $Cu_2Se$  +  $Cu_2SnSe_3$ , 5 –  $Cu_2Se$  +  $Cu_2SnSe_3$  +  $CuAsSe_2$ , 6 – L +  $CuAsSe_2$  +  $Cu_2SnSe_3$ , 7 – L +  $Cu_2SnSe_3$  +  $As_2Se_3$ , 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 –  $As_2Se_3$ .

До площини при 700 K сходиться об'єм вторинної кристалізації  $L \leftrightarrow Cu_2Se + Cu_2SnSe_3$ . В точці *d* (33 мол.%  $As_2Se_3$ ) нонваріантний процес при 700 K проходить зі зникненням і рідини, і  $Cu_2Se$ , тому нижче 700 K зразок складу 33 мол.%  $As_2Se_3$  є двофазним ( $Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$ ). В частині *df* перитектичний процес при 700 K проходить зі зникненням  $Cu_2Se$ , тому нижче цієї площини зразки перерізу трифазні ( $L + CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3$ ). Вказане трифазне поле опускається до площини нонваріантного евтектичного процесу  $L_{E1} \leftrightarrow As_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2$  (600 K). Сюди також опускається об'єм моноваріантного процесу  $L \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3$ .

Нижче 600 К зразки складів 35 – 96 мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  трифазні і містять  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ , що підтверджено результатами РФА та МСА.

### 3.2.5. Політермічний переріз А – $\text{CuAsSe}_2$ (А: 26 мол.% $\text{SnSe}_2$ – 74 мол.% $\text{Cu}_2\text{Se}$ )

Переріз побудований за результатами ДТА, РФА та МСА (рис. 3.14) [161]. Його ліквідус представлений кривими  $ab$ ,  $bc$  – первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , відповідно. Нижче ліквідусу знаходяться об'єми моноваріантного 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.

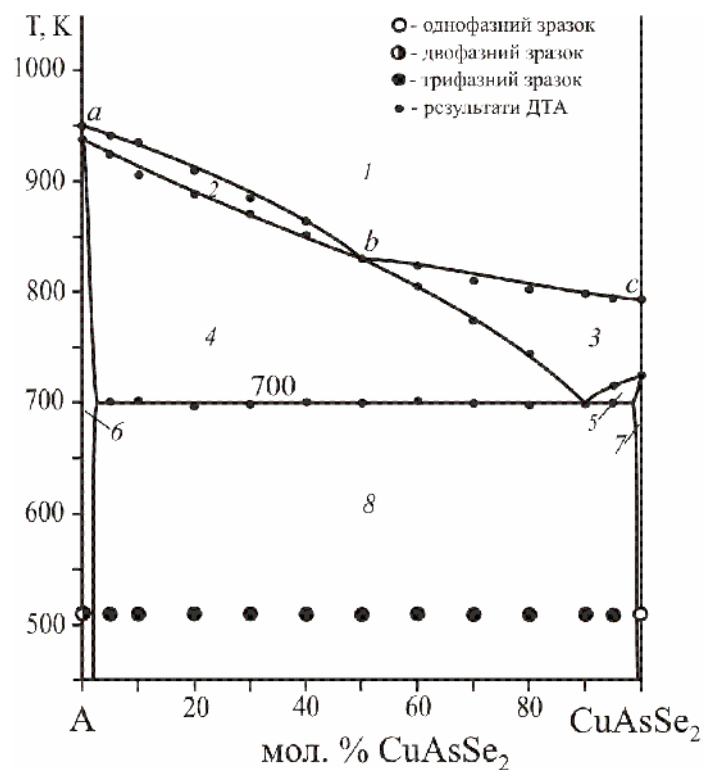


Рис. 3.14. Політермічний переріз А –  $\text{CuAsSe}_2$  (А: 26 мол.%  $\text{SnSe}_2$  – 74 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ): 1 – L, 2 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 7 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 8 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$ .

Ці об'єми сходяться до площини нонваріантного перитектичного процесу  $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ , який у сплавах даного перерізу завершується зникненням рідини. Тому нижче 700 К сплави

перерізу трифазні:  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$ , що підтверджено РФА та МСА.

### 3.2.6. Політермічний переріз $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$

Переріз  $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$  (рис. 3.15) [161] перетинає дві підсистеми досліджуваної квазіпотрійної системи:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (I) та  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$  (II). Ліквідус представлений лініями первинної кристалізації фаз  $\text{SnSe}_2$  (*ab*),  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (*bc*) та  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (*cd*).

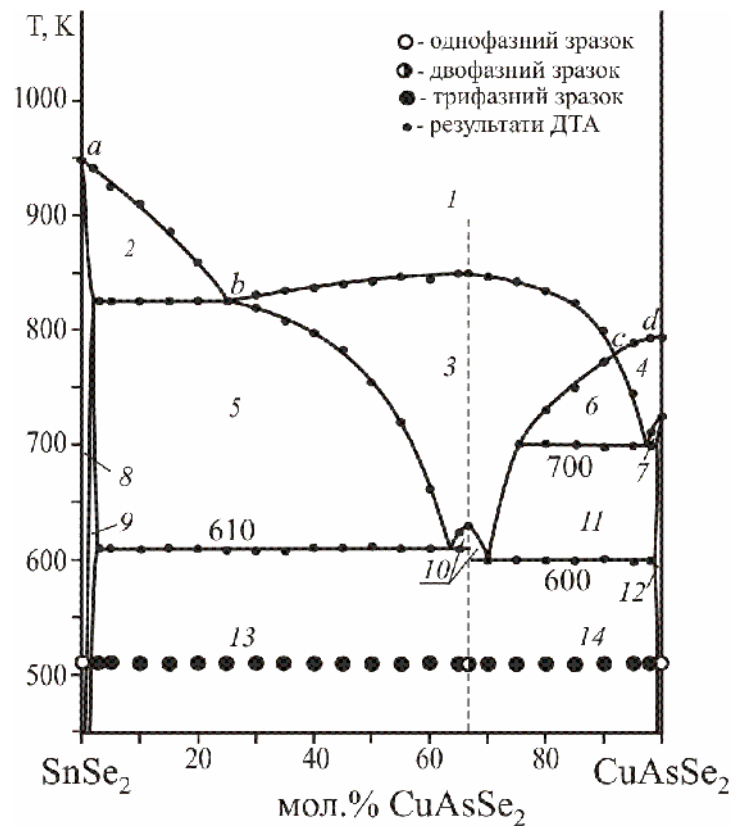


Рис. 3.15. Політермічний переріз  $\text{SnSe}_2 - \text{CuAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{SnSe}_2$ , 3 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 4 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{SnSe}_2$ , 6 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 7 – L +  $\text{Cu}_2\text{Se}$  +  $\text{CuAsSe}_2$ , 8 –  $\text{SnSe}_2$ , 9 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{SnSe}_2$ , 10 – L +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 11 – L +  $\text{CuAsSe}_2$  +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 12 –  $\text{CuAsSe}_2$  +  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , 13 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{SnSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 14 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  +  $\text{CuAsSe}_2$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

У підсистемі I переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного процесу  $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$  (700 K)

та евтектичного процесу  $L_{E1} \leftrightarrow As_2Se_3 + CuAsSe_2 + Cu_2SnSe_3$  (600 K). Нижче 600 K зразки в області 67 – 98 мол.%  $CuAsSe_2$  є трифазними  $Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2 + As_2Se_3$ . Зразок складу  $\sim 33,3$  мол.%  $SnSe_2$  при температурі відпалу є двофазним ( $Cu_2SnSe_3 + As_2Se_3$ ), тому що потрапляє на квазібінарний переріз  $Cu_2SnSe_3 - As_2Se_3$ . У підсистемі II переріз перетинає площину нонваріантного евтектичного процесу  $L_{E2} \leftrightarrow Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 + As_2Se_3$  при 610 K. Нижче 610 K зразки даної підсистеми містять три фази ( $Cu_2SnSe_3 + CuAsSe_2 + As_2Se_3$ ).

### 3.2.7. Ізотермічний переріз системи $Cu_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$ при 513 K

За результатами РФА та МСА синтезованих 110 зразків (рис. 3.16) побудований ізотермічний переріз досліджуваної системи (рис. 3.17) [161, 162, 163].

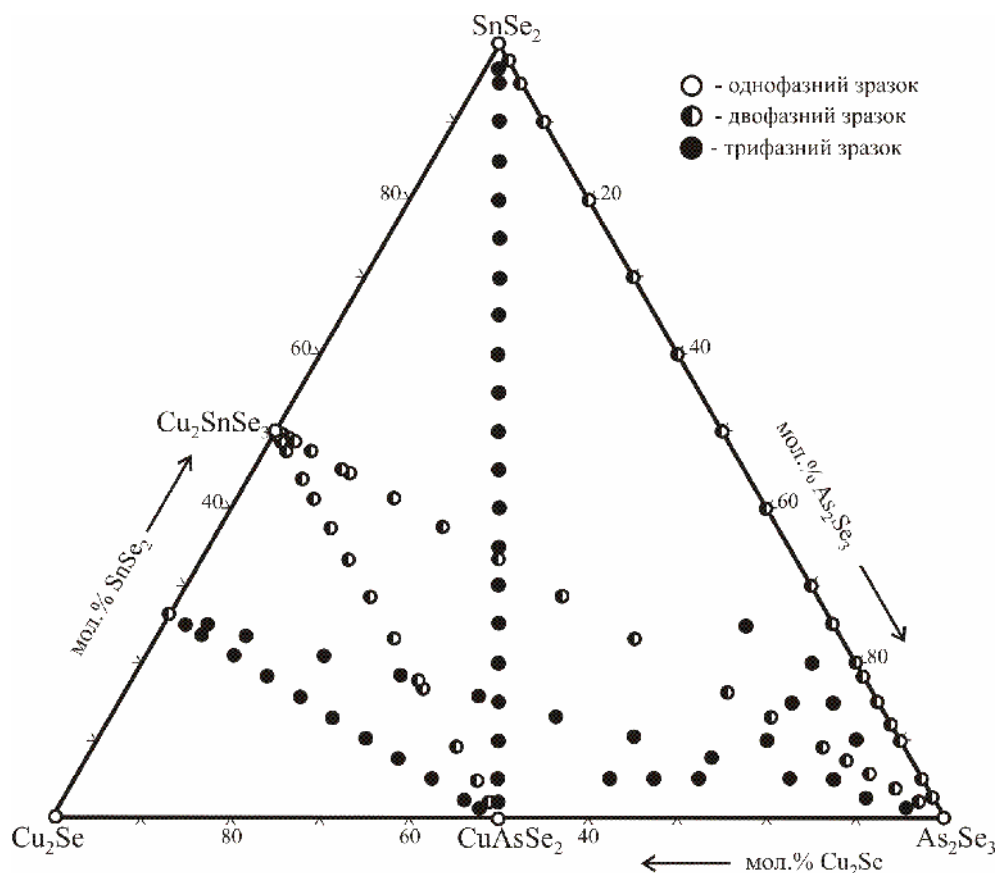


Рис. 3.16. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $Cu_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$  при 513 K.

Підтверджено існування двох тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  та  $\text{CuAsSe}_2$ . Вихідні бінарні сполуки кристалізуються:  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 0,7135(2)$  нм,  $b = 1,2383(1)$  нм,  $c = 2,7387(4)$  нм,  $\beta = 94,307(2)^\circ$ ;  $\text{SnSe}_2$  в пр. гр.  $P3m$ ,  $a = 0,3809(3)$  нм,  $c = 0,6137(1)$  нм;  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0,4267(2)$  нм,  $b = 0,9874(5)$  нм,  $c = 1,2794(7)$  нм,  $\alpha = 109,96(4)^\circ$ , що узгоджується з літературними даними ([17], [37], [54]). Сполука  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $Cc$ ,  $a = 0,69612(14)$  нм,  $b = 1,2043(2)$  нм,  $c = 2,6481(5)$  нм,  $\beta = 94,97(1)^\circ$  [73];  $\text{CuAsSe}_2$  кристалізується в пр. гр.  $R3$  (структурний тип  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$ ) з параметрами комірки  $a = 1,4014(2)$  нм,  $c = 0,9583(3)$  нм, що узгоджується з даними [101].

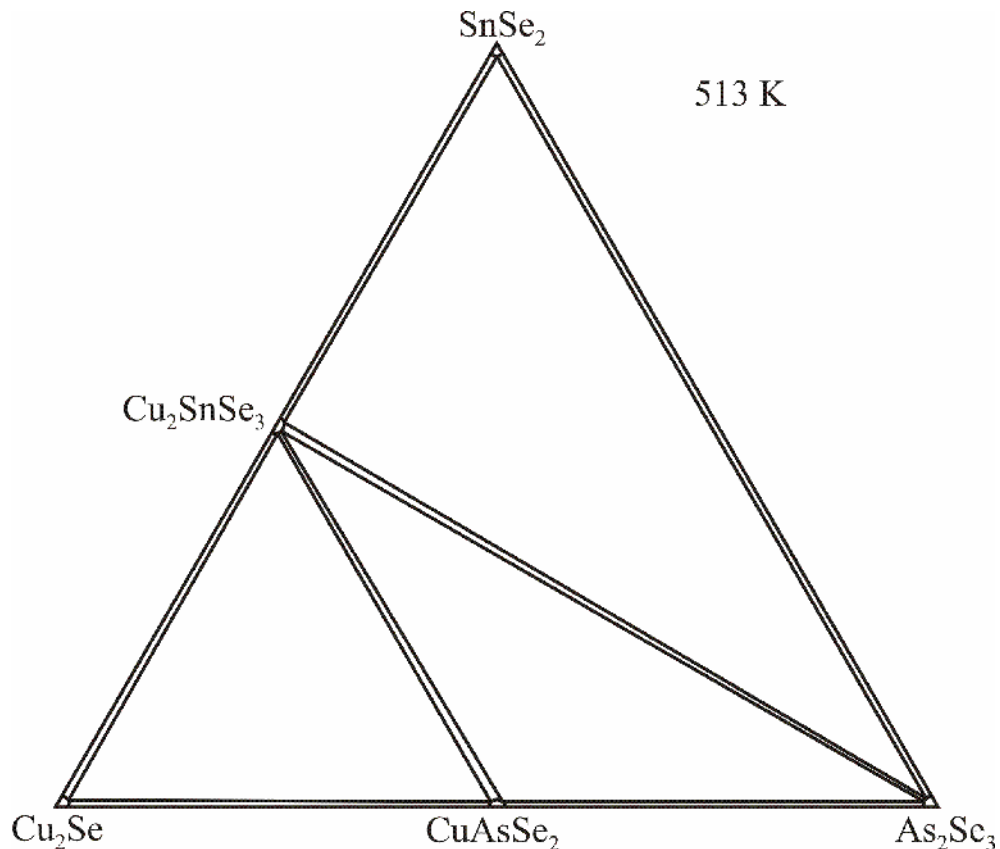


Рис. 3.17. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

Встановлено, що на основі вихідних бінарних сполук  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та проміжних тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$  відсутні області



Ліквідус складається з полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $e_2U_1p$ ),  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ( $e_2U_1E_1e_3E_2e_3$ ),  $\text{SnSe}_2$  ( $e_3E_2e_4$ ),  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $e_4E_2e_5E_1e_1$ ),  $\text{CuAsSe}_2$  ( $pU_1E_1e_1$ ). Ці області розділені 8 моноваріантними кривими і 9 нонваріантними точками. Система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  ділить досліджувану квазіпотрійну систему на 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). В підсистемі I відбувається два нонваріантні процеси (табл. 3.2): перитектичний при 700 К  $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$  та евтектичний при 600 К  $L_{E_1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{CuAsSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . У підсистемі II проходить один нонваріантний процес при 610 К  $L_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$  (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

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

Нонв. точки	Нонваріантні процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{SnSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$
$e_1$	$L \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	633	7	0	93
$e_2$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$	938	78	22	0
$e_3$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	853	16	84	0
$e_4$	$L \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	640	-	19	81
$e_5$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3$	630	4	4	92
$p_1$	$L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2$	725	28	0	72
$U_1$	$L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	700	26	4	70
$E_1$	$L_{E_1} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuAsSe}_2$	600	8	2	90
$E_2$	$L_{E_2} \leftrightarrow \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$	610	3	11	76

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

#### 3.3.1. Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$

Внаслідок дещо відмінних літературних даних [107, 108, 110] (приведених у розділі 1.2.6) нами проведено повторне дослідження системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.19).

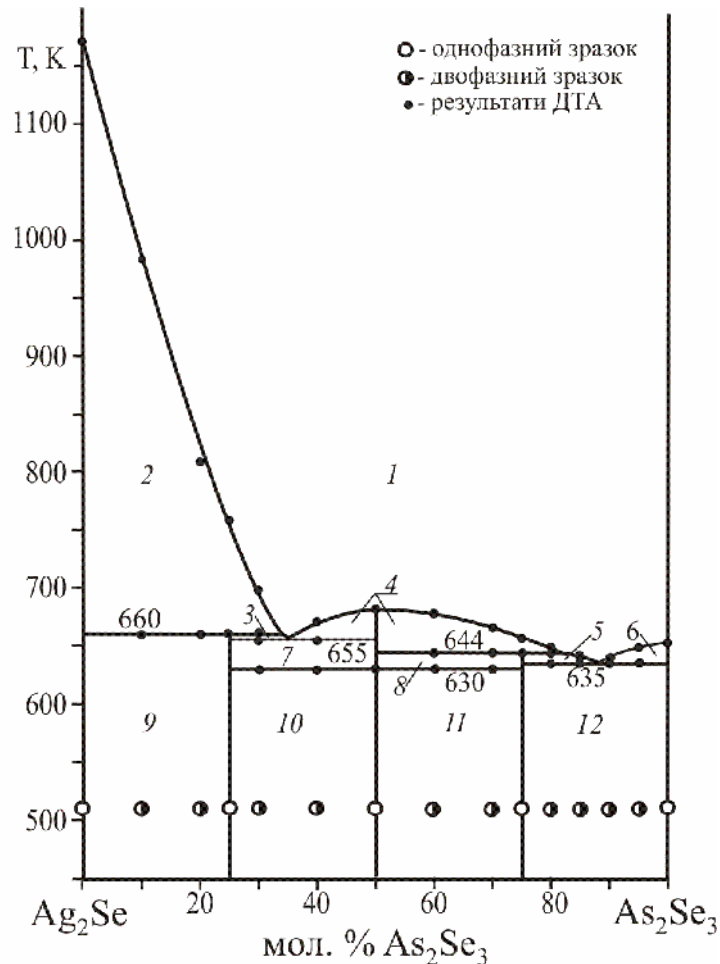


Рис. 3.19. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L; 2 – L +  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , 3 – L +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 4 – L + BTM- $\text{AgAsSe}_2$ , 5 – L +  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 6 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 7 –  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  + BTM- $\text{AgAsSe}_2$ , 8 – BTM- $\text{AgAsSe}_2$  +  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 9 –  $\text{Ag}_2\text{Se}$  +  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 10 –  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  + HTM- $\text{AgAsSe}_2$ , 11 – HTM- $\text{AgAsSe}_2$  +  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 12 –  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Діаграма стану системи, побудована за результатами РФА, ДТА та МСА [164]. Підтверджено існування і спосіб утворення трьох сполук  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{AgAsSe}_2$  та  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , а також підтверджено поліморфне

перетворення для сполуки  $\text{AgAsSe}_2$ .  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  плавиться інконгруентно при 660 К,  $\text{AgAsSe}_2$  – конгруентно при 683 К,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  – інконгруентно при 644 К. Горизонталь при 635 К відповідає евтектичному процесу  $L \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$  з координатами евтектичної точки 88 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Температури нонваріантних процесів практично не відрізняються від роботи [110]. На діаграмі системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  фіксується горизонталь при 630 К, яка вказує на поліморфне перетворення сполуки  $\text{AgAsSe}_2$ , отримана температура є дещо нижчою, ніж зазначено в [107, 108]. Розчинність на основі бінарних та тетрарних сполук не зафіксована.

### 3.3.2. Система $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$

Діаграма стану  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$  [165] (Рис. 3.20) побудована за результатами ДТА, РФА та МСА. Вона евтектичного типу. Координати евтектичної точки визначали побудовою трикутника Тамана. Точка  $e_5$  відповідає складу 2 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  – 98 мол. %  $\text{AgAsSe}_2$ , 660 К, де проходить нонваріантний процес  $L_{e_5} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{VTM-AgAsSe}_2$ . Ліквідус представлений лінією первинної кристалізації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  та лінією первинної кристалізації твердого розчину на основі  $\text{VTM-AgAsSe}_2$ . При 590 К має місце евтектоїдний процес  $\text{VTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{НТМ-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Нижче вказаної температури зразки двофазні  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{НТМ-AgAsSe}_2$ . Значної розчинності на основі вихідних сполук не спостерігається.

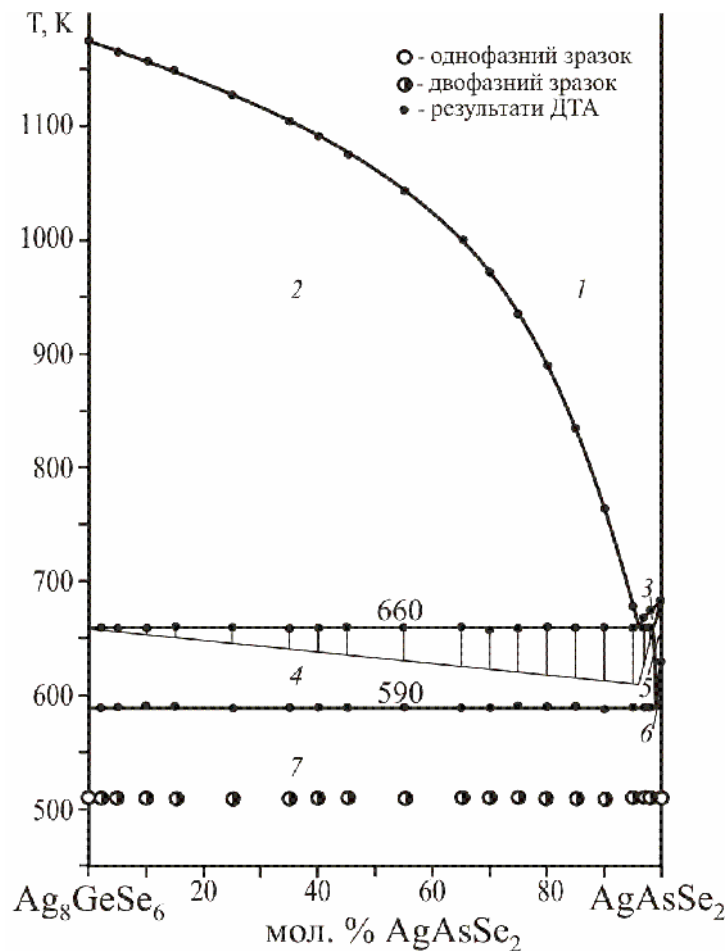


Рис. 3.20. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 3 – L +  $\text{BTM-AgAsSe}_2$ , 4 –  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{BTM-AgAsSe}_2$ , 5 –  $\text{BTM-AgAsSe}_2$ , 6 –  $\text{BTM-AgAsSe}_2$  +  $\text{HTM-AgAsSe}_2$ , 7 –  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  +  $\text{HTM-AgAsSe}_2$ .

### 3.3.3. Політермічний переріз $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$

Ліквідус перерізу (рис. 3.21) [165] перетинає об'єми первинної кристалізації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  (поле 2) та  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (поле 4). Об'єми вторинної кристалізації моноваріантного евтектичного процесу  $L_{e3-U1} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  (поле 3) та перитектичного процесу  $L_{p2-U1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  (поле 5) спускаються до площини нонваріантного процесу  $L_{U1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , що проходить при 650 K і завершується зникненням L і  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Тому нижче 650 K зразки двофазні  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  (поле 6), що встановлено за даними РФА та МСА. Розчинність на основі вихідних сполук не зафіксована.

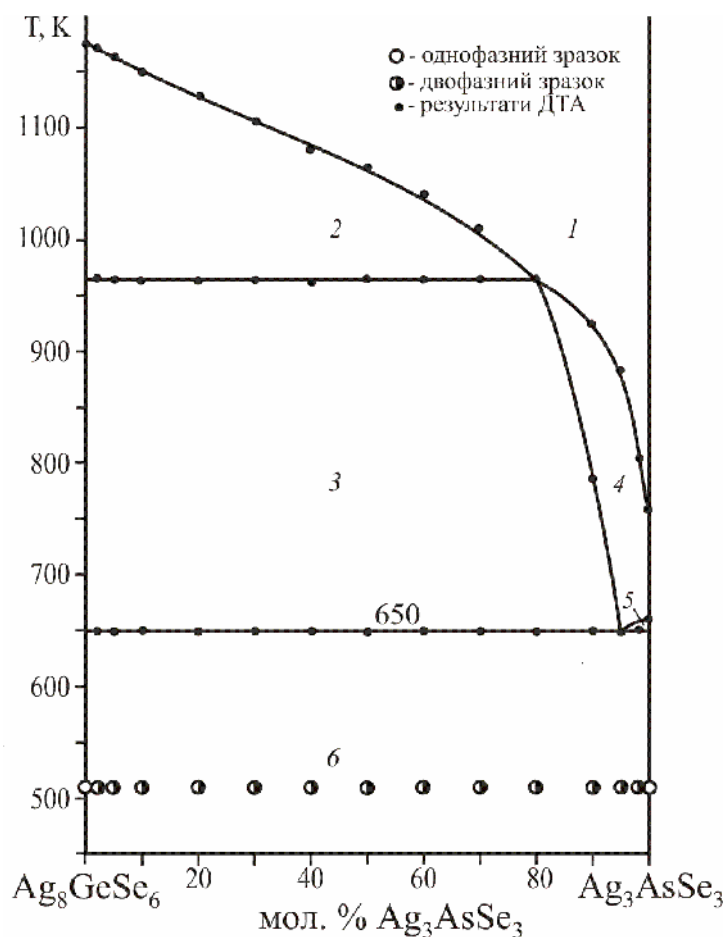


Рис. 3.21. Політермічний переріз  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 3 – L +  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 4 – L +  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , 5 – L +  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , 6 –  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ .

### 3.3.4. Система $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$

Діаграма стану системи  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$  побудована за результатами ДТА, РФА та МСА 16 зразків (рис. 3.22). Вона евтектичного типу. Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації  $\text{GeSe}_2$  ( $ab$ ) та твердого розчину на основі ВТМ- $\text{AgAsSe}_2$  ( $bc$ ), відповідно. Горизонталь при 670 К відповідає нонваріантному евтектичному процесу  $L_{e_6} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{ВТМ-}\text{AgAsSe}_2$ . Координати евтектичної точки  $e_6$ , визначені побудовою трикутника Тамана, становлять 7,7 мол. %  $\text{GeSe}_2 - 92,3$  мол. %  $\text{AgAsSe}_2$ . При 610 К має місце евтектоїдний процес  $\text{ВТМ-}\text{AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{НТМ-}\text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$ . Нижче вказаної температури

зразки двофазні  $\text{GeSe}_2 + \text{НТМ-AgAsSe}_2$ . Значної розчинності на основі вихідних сполук не виявлено.

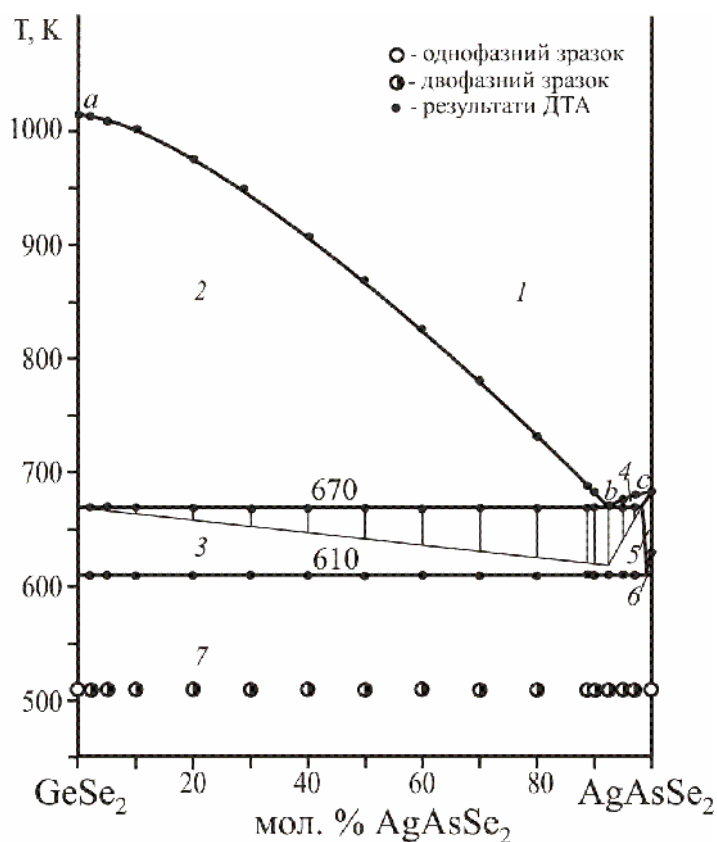


Рис. 3.22. Система  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 3 –  $\text{GeSe}_2$  + BTM- $\text{AgAsSe}_2$ , 4 – L + BTM- $\text{AgAsSe}_2$ , 5 – BTM- $\text{AgAsSe}_2$ , 6 – BTM- $\text{AgAsSe}_2$  + НТМ- $\text{AgAsSe}_2$ , 7 –  $\text{GeSe}_2$  + НТМ- $\text{AgAsSe}_2$ .

### 3.3.5. Політермічний переріз $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Даний переріз (рис. 3.23) побудований за результатами РФА, МСА та ДТА 20 зразків [166]. Ліквідус представлений кривими первинної кристалізації  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  ( $ab$ ),  $\text{GeSe}_2$  ( $bcd$ ), BTM- $\text{AgAsSe}_2$  ( $df$ ),  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  ( $fg$ ) та  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $gj$ ). Переріз перетинає дві підсистеми досліджуваної квазіпотрійної системи:  $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$  (II) та  $\text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$  (III).

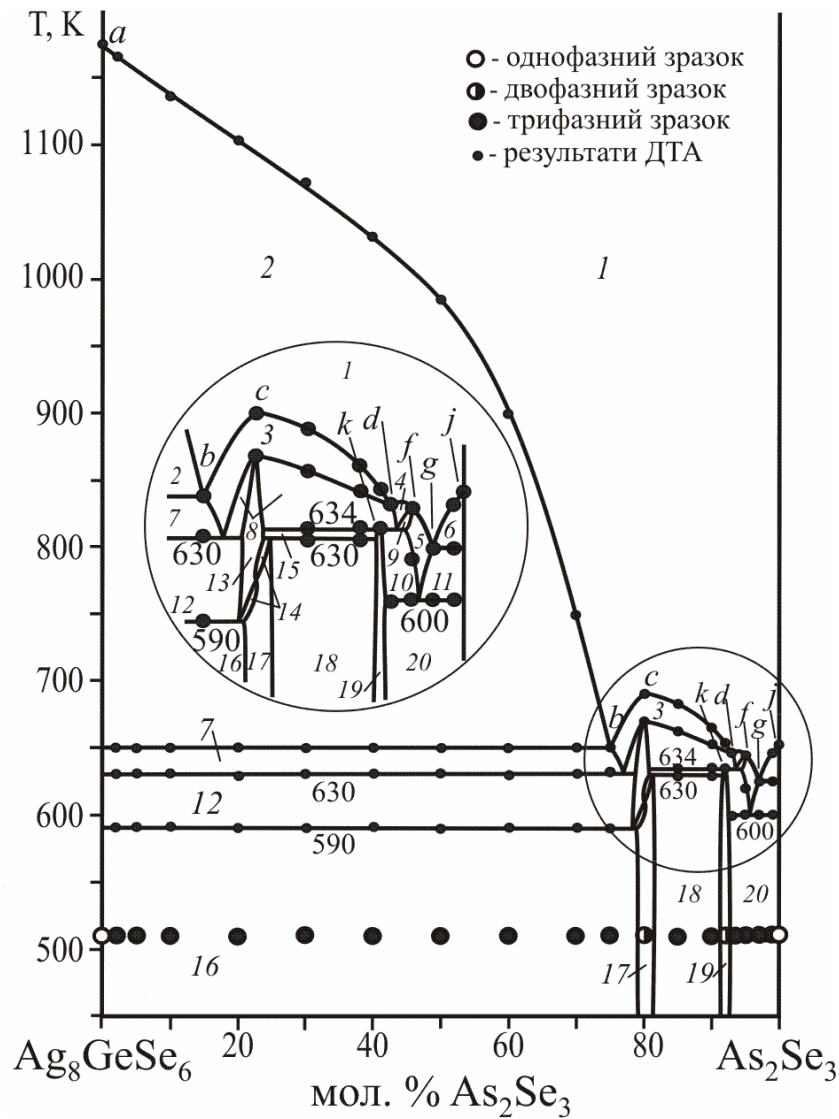


Рис. 3.23. Політермічний переріз  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , 3 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 4 – L +  $\text{BTM-AgAsSe}_2$ , 5 – L +  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 6 – L +  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 7 – L +  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ , 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 –  $\text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$ .

У підсистемі II переріз перетинає площину при 630 К, на якій проходить нонваріантний евтектичний процес  $\text{L}_{\text{E}2} \leftrightarrow \text{BTM-AgAsSe}_2 +$

$\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , який завершується зникненням рідини, тому нижче 630 К в області 2 – 75 мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  сплави трифазні (поле 12). Горизонталь при 590 К відповідає процесу в підсолідусній області  $\text{VTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ , тому нижче 590 К сплави містять  $\text{HTM-AgAsSe}_2$  і є трифазними ( $\text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ ). Зразок складу 80 мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при температурі відпалу 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  $\text{L}_{\text{U2}} + \text{VTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$ . В зразках із більшим вмістом  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  нонваріантний процес завершується зникненням рідини, тому сплави даної підсистеми нижче 634 К трифазні (поле 15). Горизонталь при 630 К відповідає процесу в підсолідусній області  $\text{VTM-AgAsSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 \leftrightarrow \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$ , тому нижче 630 К сплави містять  $\text{HTM-AgAsSe}_2$  та є трифазними ( $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{HTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$ ). В точці  $k$  цей процес звершується зникненням  $i$  L, і кристалів  $\text{VTM-AgAsSe}_2$ , тому нижче сплави двофазні  $\text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$  (поле 19). Зразки перерізу з більшим вмістом  $\text{As}_2\text{Se}_3$  завершують нонваріантний процес при 634 К зникненням  $\text{VTM-AgAsSe}_2$ . Тому нижче 634 К сплави трифазні  $\text{L} + \text{GeSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$  (поле 10). Це поле, разом з областю вторинної кристалізації  $\text{L} + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$  (поле 11) спускається до площини при 600 К, де проходить нонваріантний процес  $\text{L}_{\text{E3}} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 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 встановлювався за результатами РФА та МСА.

### 3.3.6. Політермічний переріз $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$

Переріз побудований за результатами ДТА, РФА та МСА 17 зразків (рис. 3.24). Ліквідус перерізу складається з кривих первинної кристалізації  $\text{GeSe}_2$  ( $ab$ ) та  $\text{VTM-AgAsSe}_2$  ( $bc$ ). Переріз перетинає площину

нонваріантного процесу при 634 К  $L_{U2} + \text{VTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$ , який в зразках перерізу закінчується зникненням і L, і  $\text{VTM-AgAsSe}_2$ , тому нижче 634 К зразки двофазні, що було підтверджено результатами РФА та МСА.

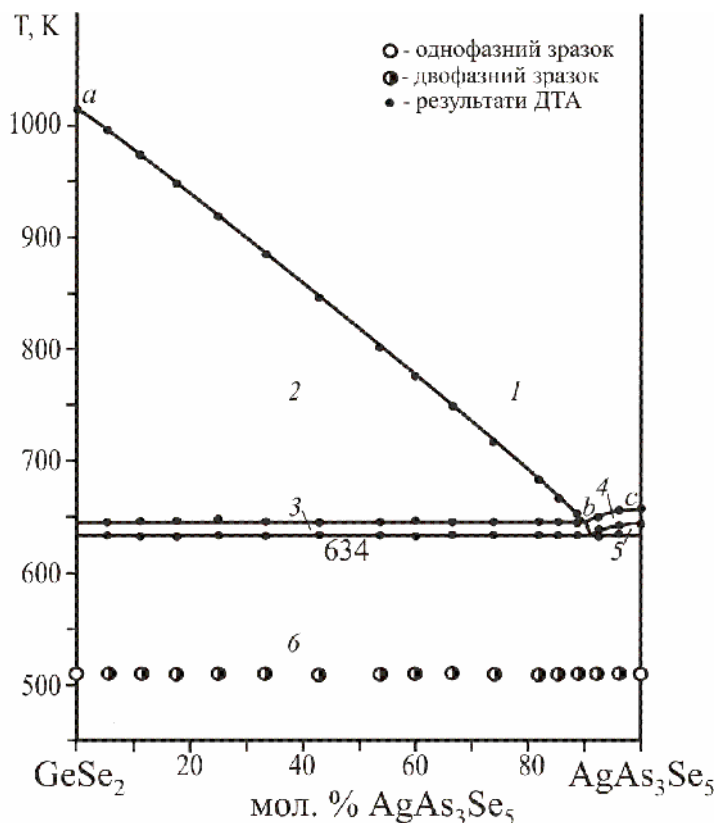


Рис. 3. 24. Політермічний переріз  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ : 1 – L, 2 – L +  $\text{GeSe}_2$ , 3 – L +  $\text{VTM-AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$ , 4 – L +  $\text{VTM-AgAsSe}_2$ , 5 – L +  $\text{VTM-AgAsSe}_2 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , 6 –  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ .

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

За результатами дослідження РФА та МСА 122 зразків (рис. 3.25) побудовано ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К (рис. 3.26) [167]. Дифрактограми бінарних сполук індексуються:  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 0,4983(5)$  нм;  $\text{GeSe}_2$  в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0,7007(2)$  нм,  $b = 1,6819(5)$  нм,  $c = 1,1806(3)$  нм,  $\beta = 90,74(2)^\circ$ ;  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 0,4267(2)$  нм,  $b = 0,9874(5)$  нм,  $c = 1,2794(7)$  нм,

$\alpha = 109,96(4)^\circ$ , що добре узгоджується з літературними даними ([22], [35] та [54], відповідно).

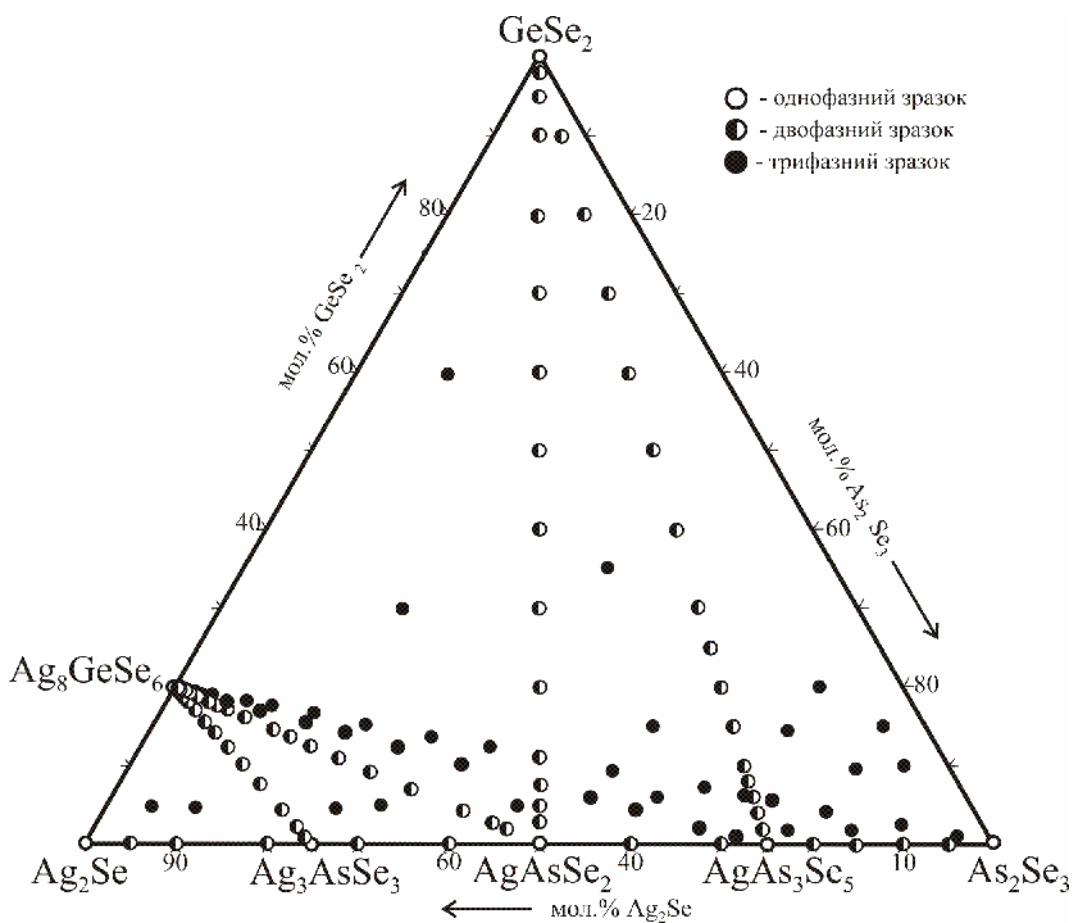


Рис. 3. 25. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

Було підтверджено існування чотирьох потрібних сполук  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ . Дифрактограма сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  індексується у ромбічній сингонії, пр. гр.  $Pmn2_1$ ,  $a = 0,78443(5)$  нм,  $b = 0,77372(5)$  нм,  $c = 1,09141(7)$  нм, що узгоджується з літературними даними [82]. Дифрактограма  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  індексується у гексагональній сингонії, пр. гр.  $R3c$ , структурний тип пруститу  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $a = 1,1270(6)$  нм,  $c = 0,8765(9)$  нм, що узгоджується з [108]. Ідентифікацію сполуки  $\text{AgAsSe}_2$  провели порівнянням одержаної нами дифрактограми із наведеною в роботі [108].

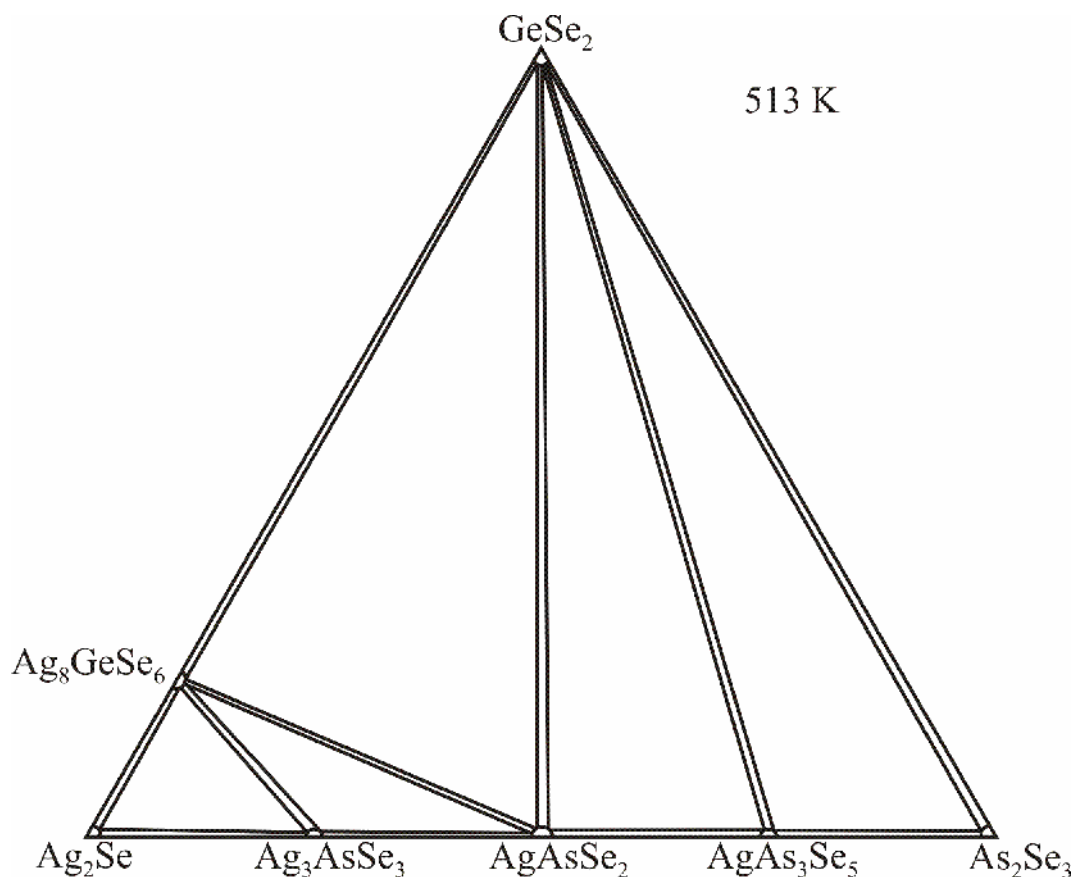


Рис. 3.26. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

Методом порошку була визначена кристалічна структура сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  [164], встановлено, що вона кристалізується в пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0,38195(1)$  нм,  $c = 5,0082(2)$  нм (див. розд. 3.5.1).

У досліджуваній квазіпотрійній системі встановлено наявність чотирьох двофазних рівноваг:  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$  та  $\text{GeSe}_2 - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$  (рис. 3.26). Вони поділяють квазіпотрійну систему на відповідні області трифазних рівноваг  $\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAsSe}_2 + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{AgAsSe}_2 + \text{GeSe}_2$  та  $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$ . Встановлено, що на основі вихідних бінарних сполук та проміжних тернарних сполук області значної розчинності відсутні.



сполук  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{GeSe}_2$ ). Поля первинної кристалізації розділені 13 моноваріантними кривими бінарних евтектичних, перитектичних процесів та 14 нонваріантними точками.

В системі проходять п'ять нонваріантних процесів (табл. 3.3): перитектичний при 650 К  $L_{U1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ , евтектичний при 640 К  $L_{E1} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$ , евтектичний при 630 К  $L_{E2} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$ , перитектичний при 634 К  $L_{U2} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$  та евтектичний при 600 К  $L_{E3} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3 + \text{AgAs}_3\text{Se}_5$  (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

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

Нонв. Точки	Нонваріантні процеси	Т, К	Склад, мол. %		
			$\text{Ag}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$
1	2	3	4	5	6
$e_1$	$L \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{As}_2\text{Se}_3$	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	55,2	3,4	41,4
$e_6$	$L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	670	46,15	7,7	46,15
$e_7$	$L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$	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
$U_1$	$L_{U1} + \text{Ag}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$	650	65	3	32
$U_2$	$L_{U2} + \text{BTM-AgAsSe}_2 \leftrightarrow \text{AgAs}_3\text{Se}_5 + \text{GeSe}_2$	634	16	6	78
$E_1$	$L_{E1} \leftrightarrow \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 + \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 + \text{BTM-AgAsSe}_2$	640	62	2	36

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6
E <sub>2</sub>	$L_{E2} \leftrightarrow Ag_8GeSe_6 + GeSe_2 +$ $BTM-AgAsSe_2$	630	51	8	41
E <sub>3</sub>	$L_{E3} \leftrightarrow GeSe_2 + As_2Se_3 +$ $AgAs_3Se_5$	600	4	12	84

### 3.4. Ізотермічний переріз системи $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$ при 513 К

Згідно з результатами РФА 81 зразка (рис. 3.28) та з врахуванням результатів досліджень систем  $Ag_2Se - As_2Se_3$  [164] (розділ 3.3.1) та  $SnSe_2 - As_2Se_3$  [160] (розділ 3.2.1) побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$  (рис. 3.29) [160, 168].

Підтверджено існування бінарних ( $Ag_2Se$ ,  $SnSe_2$ ,  $As_2Se_3$ ) та тернарних ( $Ag_3AsSe_3$ ,  $AgAsSe_2$ ,  $AgAs_3Se_5$ ,  $Ag_8SnSe_6$ ) сполук.

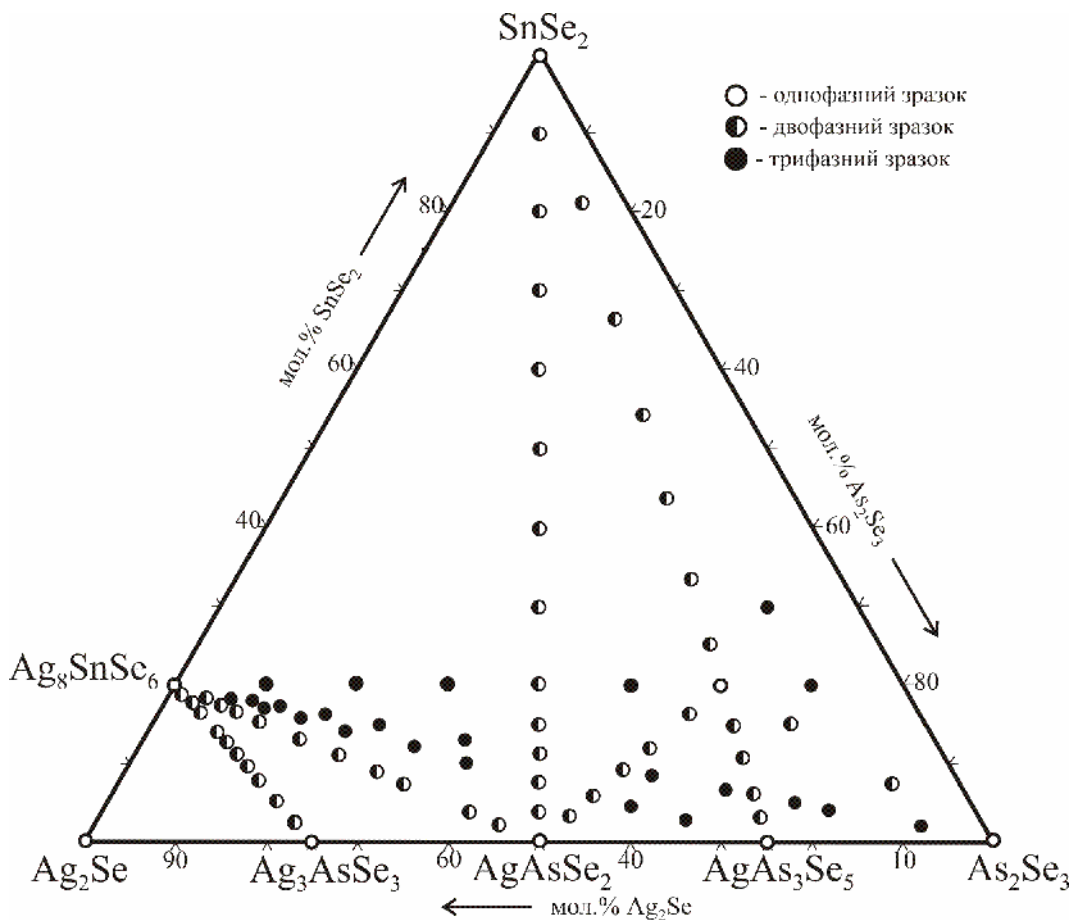


Рис. 3. 28. Хімічний і фазовий склад зразків системи  $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$  при 513 К.

Встановлено існування нової тетравної сполуки складу  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ , яка кристалізується в пр. гр.  $R\bar{3}m$ , з періодами елементарної комірки  $a = 0,38124(2)$  нм,  $c = 3,9733(3)$  нм [140] (див. розд. 3.5.2) та яка при 513 К перебуває у двофазних рівновагах із тернарними сполуками  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  та бінарними сполуками  $\text{SnSe}_2$  і  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

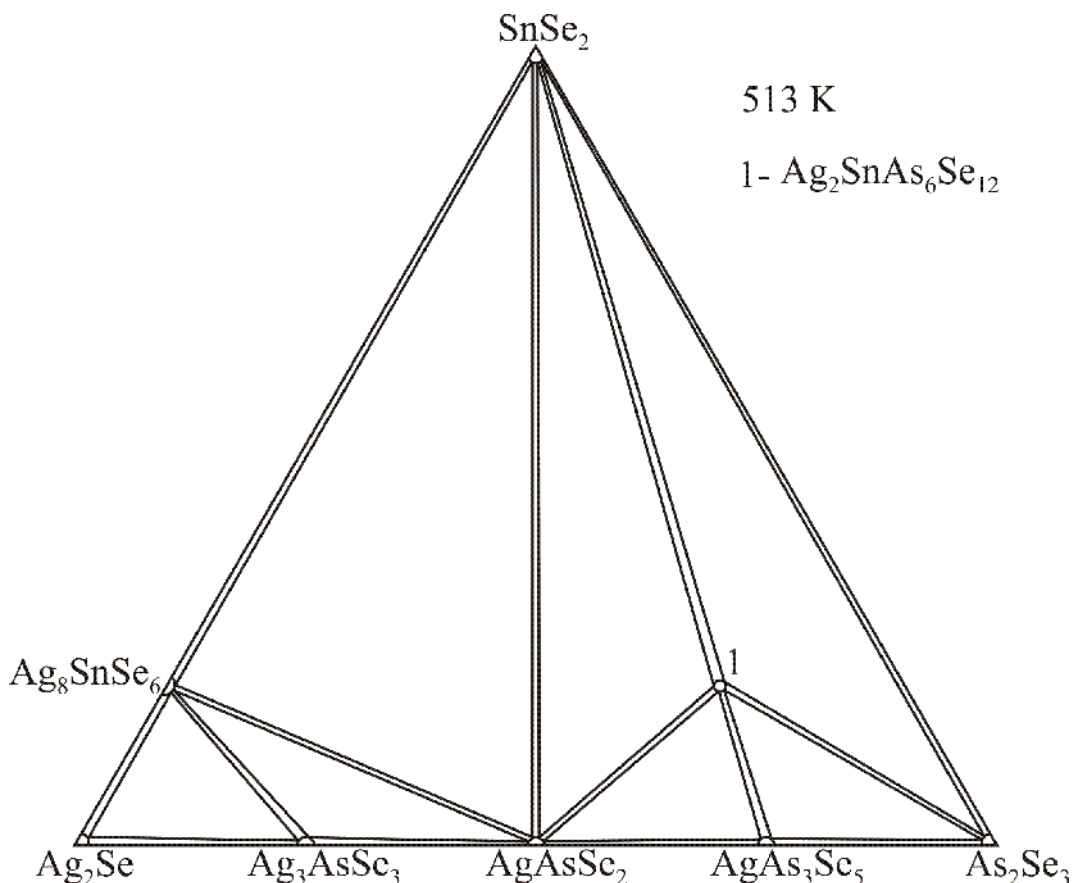


Рис. 3.29. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

Крім названих двофазних рівноваг, 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  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{AgAsSe}_2$ . Двофазні рівноваги розділяють систему на 7 полів трифазних рівноваг:  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{Ag}_3\text{AsSe}_3 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - \text{SnSe}_2 - \text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{AgAsSe}_2 - \text{SnSe}_2 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ ,  $\text{AgAsSe}_2 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.29). Дослідження показали, що значної розчинності (більше 1-2 мол. %) на основі бінарних і тернарних сполук в системі не існує.

### 3.5. Кристалічна структура сполук

#### 3.5.1. Кристалічна структура $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$

Існування сполуки складу  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  у системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  встановлено у роботі [110]. Для дослідження кристалічної структури цієї сполуки із зразка відповідного складу було відібрано декілька монокристалів, але їхня якість не була доброю. Тому нами було здійснено дослідження кристалічної структури методом порошку [164]. Дифрактограма зразка складу  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  була проіндексована у тригональній сингонії з періодами комірки, наведеними в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Деталі експерименту та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$

Емпірична формула	$\text{AgAs}_3\text{Se}_5$
Число формульних одиниць, $Z$	3
Просторова група	$R\bar{3}m$ (№ 166)
$a$ , нм	0,38195(1)
$c$ , нм	5,0082(6)
Об'єм комірки ( $\text{nm}^3$ )	0,63273(6)
Кількість атомів в комірці	27
Обрахована густина ( $\text{г/см}^3$ )	5,7267
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178
Дифрактометр	ДРОН-4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Кількість положень атомів	5
Функція профілю	Псевдо-Войт
$R_I$	0,0868
$R_P$	0,1484
Вісь текстури і параметр	[0 0 1] 0,396(8)

Аналіз індексів  $hkl$  рефлексів дозволив вибрати просторову групу симетрії  $R\bar{3}m$ . Використовуючи просторову групу симетрії  $R\bar{3}m$ , 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 заповнені статистичною сумішшю М атомів Ag і As (0,5Ag + 0,5As). Друге положення катіонів заповнене виключно атомами As. Склад статистичної суміші (М) зафіксований при значенні, близькому до обрахованого, з метою збереження електронетральності формули. Деталі експерименту та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $AgAs_3Se_5$  наведено в табл. 3.4, тоді як координати атомів та ізотропні теплові параметри – в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для сполуки  $AgAs_3Se_5$

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Заповнення	$B_{iso} \times 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
М	$6c$	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)

Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними діаграма для сполуки  $AgAs_3Se_5$  показана на рис. 3.30.

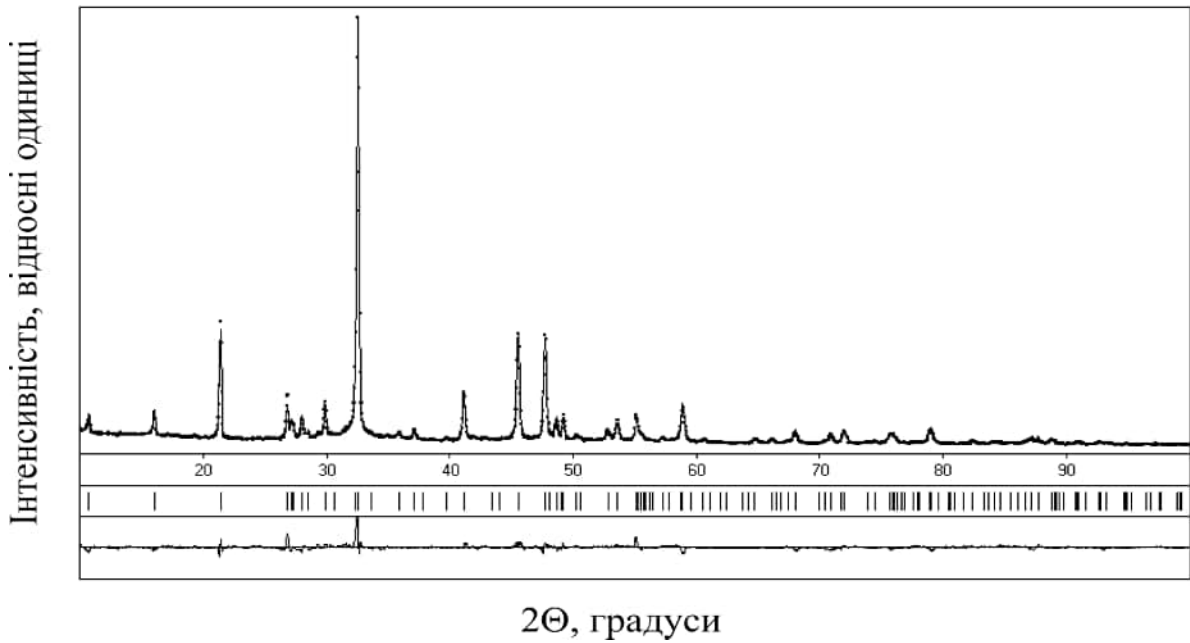


Рис. 3.30. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницева між ними діаграма для сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ .

Проекція комірки структури сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  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 показані на рис. 3.31.

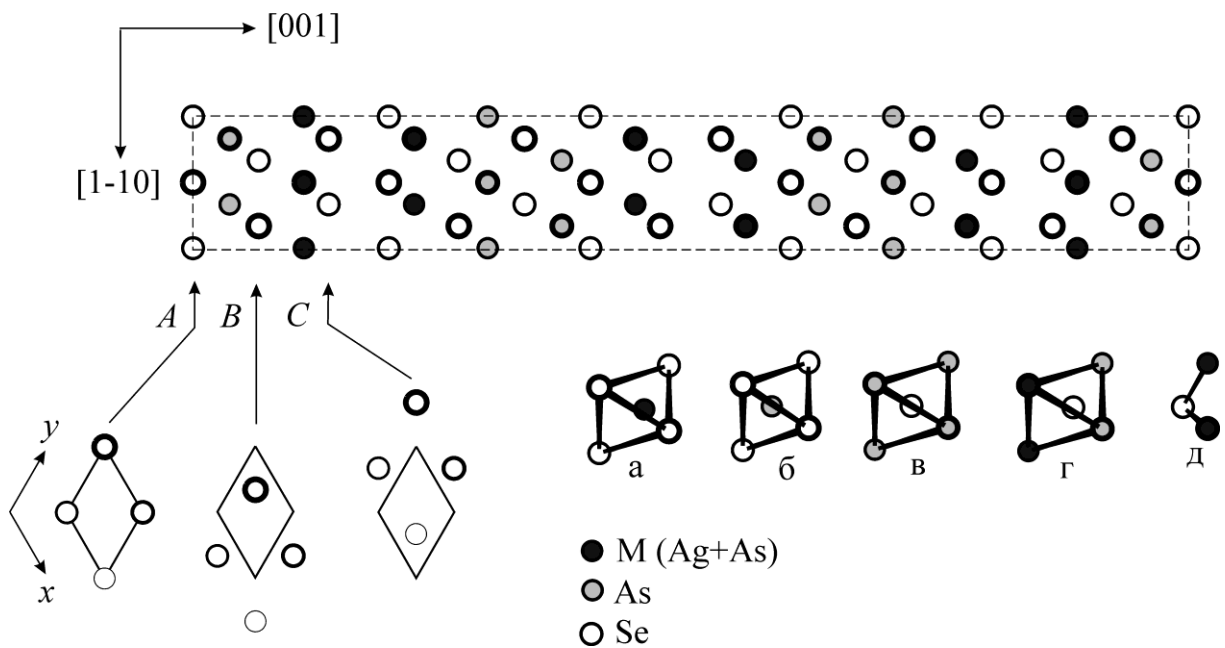


Рис. 3.31. Проекція комірки структури сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  на площину  $[1-10]$ - $[001]$ , координаційні многогранники атомів М (а), As (б), Se1 (в), Se2 (г) і Se3 (д) та шари атомів Se гексагональної топології.

Міжатомні відстані та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Міжатомні відстані та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$

Атоми		$\delta$ , нм	КЧ
M*	- 3Se3	0,2534(3)	6
	- 3Se2	0,3164(4)	
As	- 3Se2	0,2641(4)	6
	- 3Se1	0,2881(4)	
Se1	- 6As	0,2881(4)	6
Se2	- 3As	0,2641(4)	6
	- 3M	0,3161(4)	
Se3	- 3M	0.2534(3)	3

$$*M = 0,5\text{Ag} + 0,5\text{As}$$

Міжатомні відстані добре узгоджуються з сумами іонних радіусів [149]. Кожен з атомів статистичної суміші M ( $0,5\text{Ag} + 0,5\text{As}$ ) оточений шістьма атомами Se, які формують октаедри. Кожен з атомів As також має шість найближчих сусідів (атоми Se), які формують октаедри. Кожен з атомів Se1 і Se2 оточений шістьма катіонами (октаедр), тоді як атоми Se3 мають трикутне оточення з катіонів (трикутник, центрований ззовні).

### 3.5.2. Кристалічна структура $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$

При дослідженні системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  встановлено існування нової тетравної сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  [168]. Дослідження кристалічної структури цієї сполуки проводилось методом порошку. Дифрактограма зразка складу  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  була проіндексована у тригональній сингонії з періодами комірки, наведеними в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

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

Емпірична формула	$\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$
Число формульних одиниць, $Z$	1
Просторова група	$R\bar{3}m$ (№ 166)
$a$ , нм	0,38118(2)
$c$ , нм	3,9724(3)
Об'єм комірки ( $\text{nm}^3$ )	0,4999(9)
Кількість атомів в комірці	21
Обрахована густина ( $\text{г/см}^3$ )	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)

Аналіз індексів  $hkl$  рефлексів дозволив вибрати просторову групу симетрії  $R\bar{3}m$ . Використовуючи просторову групу симетрії  $R\bar{3}m$ , 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 (M) 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 (M) і заповнення положення атомів As вибрані і зафіксовані відповідно до складу зразка.

Деталі експерименту та результати дослідження кристалічної структури сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  наведено в табл. 3.7, тоді як координати атомів та ізотропні теплові параметри – в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

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	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ ( $\text{nm}^2$ )
M	$6c$	0	0	0,8826(1)	0,333Ag + 0,167Sn + 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 різницєва між ними діаграма для сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  показана на рис. 3.32.

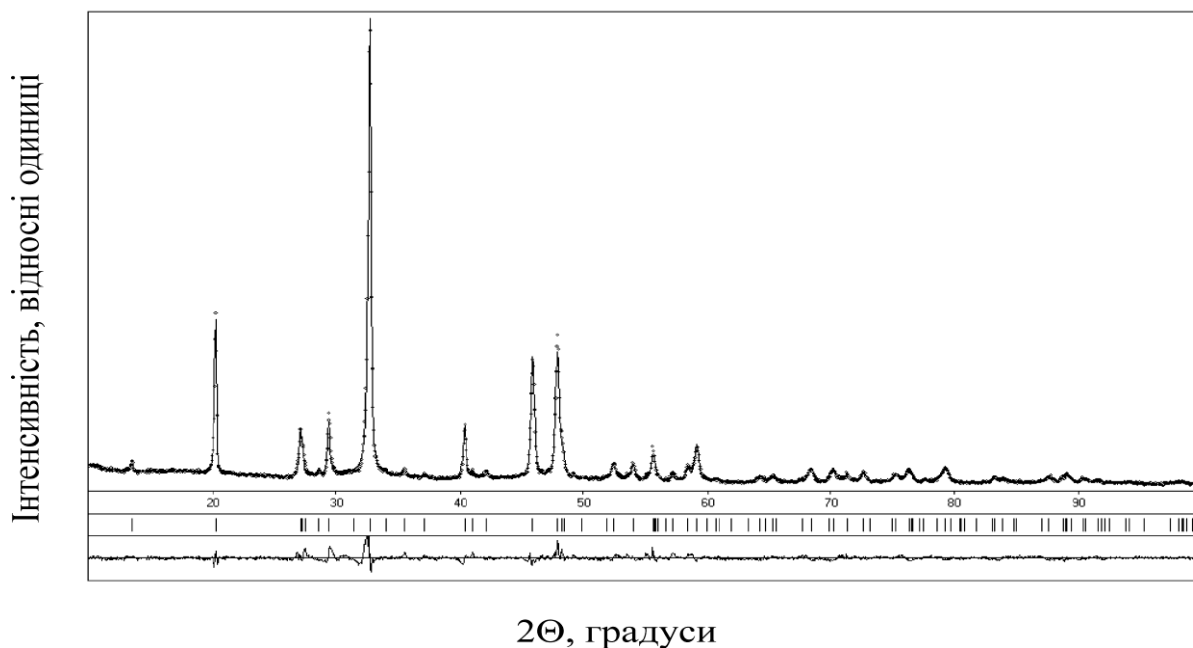


Рис. 3.32. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницєва між ними діаграма для сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ .

Міжатомні відстані та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  наведені у табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Міжатомні відстані та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$

Атоми		$\delta$ , 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 [169]. Кожен з атомів статистичної суміші M (0,333Ag + 0,167Sn + 0,500As) 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, Атоми Se3 мають три сусіди. Цей координаційний многогранник можна охарактеризувати як трикутник, центрований ззовні.

Проекція комірки структури сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  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. 3.33.

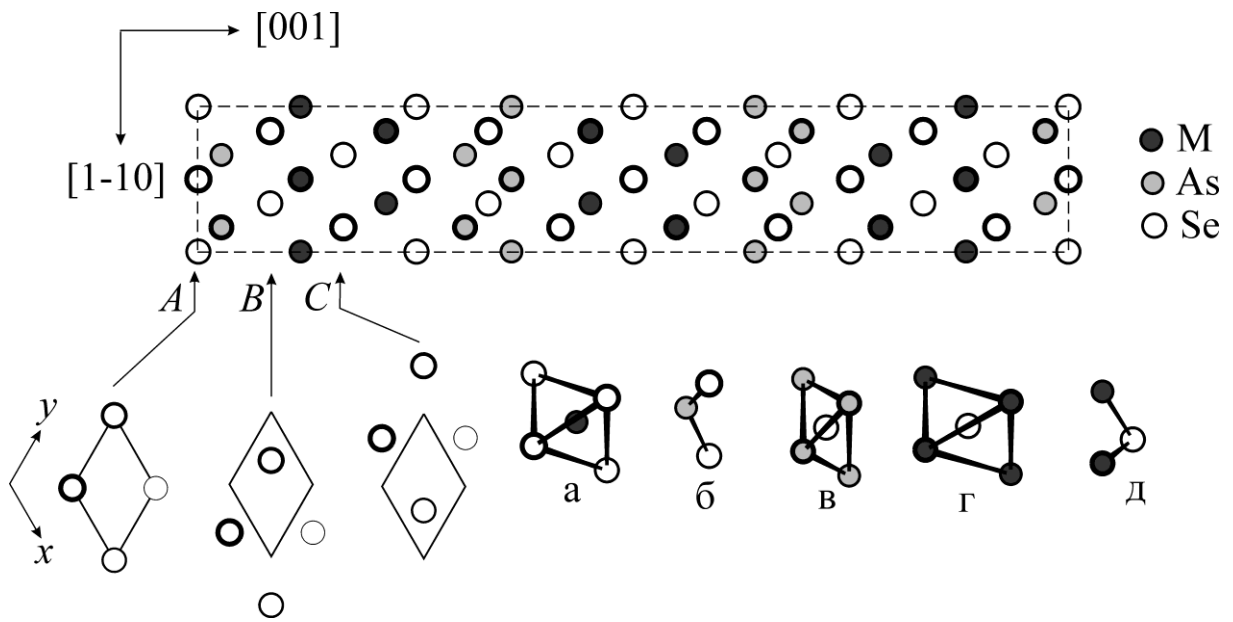


Рис. 3.33. Проекція комірки структури сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  на площину  $[1-10]$ - $[001]$ , координаційні многогранники атомів М (а), As (б), Se1 (в), Se2 (г) і Se3 (д) та шари атомів Se гексагональної топології.

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

#### 3.6.1. Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Для дослідження області склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.34) було синтезовано 86 зрізів [170, 171]. Критерієм склоподібного стану сплавів були: 1) відсутність інтерференційних відбиттів на дифрактограмах при наявності «галло»; 2) характерний вигляд диференційних кривих нагрівання та охолодження (Додаток Б). Одержані стекла являли собою темні, блискучі, монолітні зразки.

Як бачимо з рис. 3.34, область склоутворення в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при загартуванні від 1073 К прилягає до квазібінарної системи  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , суттєво розширюючись в глибину концентраційного трикутника при вмісті 60 – 100 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Максимальний вміст  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , який вдалось ввести до складу стекел досягає 35 мол. % при вмісті 5 мол.%  $\text{GeSe}_2$ . При вмісті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  0 – 45 мол. % область склоутворення практично паралельна до сторони  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , вміст  $\text{Cu}_2\text{Se}$  менше 10 мол.%. Область склоутворення поширюється

в трикутник вздовж лінії моноваріантної евтектичної рівноваги  $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$ . Область склування 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  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  до  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Отже, розчинність  $\text{Cu}_2\text{Se}$  у склоподібних зразках системи  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  зростає із збільшенням вмісту  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Область склоутворення у бінарних системах  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  узгоджується з літературними даними [12, 41, 104-107].

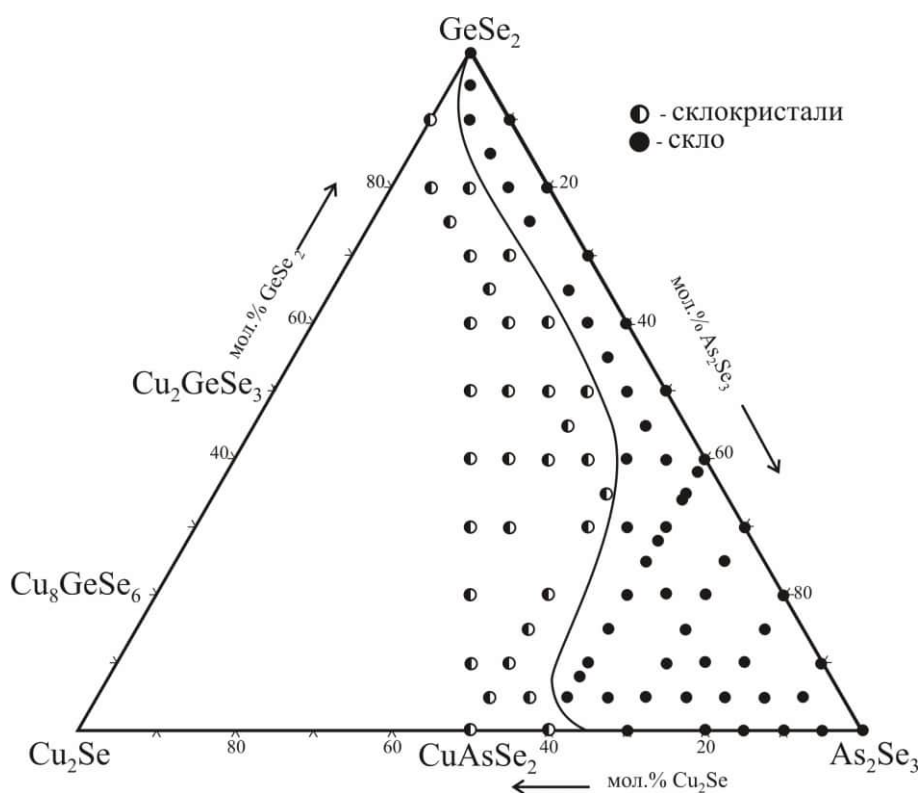


Рис. 3.34. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Результати диференційного термічного аналізу та вимірювання мікротвердості склоподібних зразків системи представлені в табл. 3.10 (склади зразків подані в порядку зменшення вмісту  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ). Вигляд типової термограми склоподібного зразка подано на рис. 3.35.

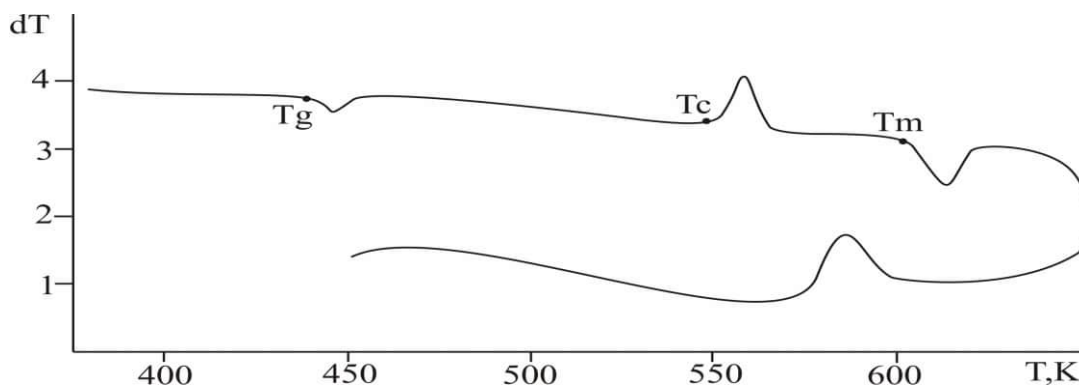


Рис. 3.35. Термограма склоподібного зразка складу 10 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 5 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 85 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Фізико-хімічні характеристики взірців (температура розм'якшення (склування) –  $T_g$ , температура кристалізації –  $T_c$ , температура плавлення –  $T_m$ , мікротвердість –  $H$ ) вцілому збільшуються зі зростанням вмісту  $\text{GeSe}_2$ . Більш детальний аналіз параметрів склоподібних сплавів показує немонотонну зміну залежності властивостей від складу (табл. Б.1 – табл. Б.9).

По ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (табл. Б.1) при збільшенні вмісту  $\text{GeSe}_2$  на кожні 5 мол. % всі характеристики в інтервалі 0 – 15 мол. % практично не змінюються, потім спостерігається їх швидка зміна. Цей перегин на залежності склад – властивість відповідає сплаву, що лежить на перетині  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Зміна властивостей по ізоконцентратах  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (табл. Б.2 – табл. Б.6) також залежить від вмісту  $\text{GeSe}_2$ , основні характеристики зростають із збільшенням його вмісту. На рис. 3.36 подано графічні залежності  $T_g$  від концентрації  $\text{GeSe}_2$  для ізоконцентрат 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (рис. 3.36 а) та 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (рис. 3.36 б). По ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  перегини відповідають складам, що лежать, відповідно, на перерізі  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  –  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (5 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ) та поряд з моноваріантною кривою  $e_3E_2$  і евтектичною точкою  $E_2$  на ліквідусі квазіпотрійної системи (15 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ) (див. рис. 3.9 та рис. 3.34). По ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  мінімум на залежності склад – властивість відповідає

сплаву, що лежить близько моноваріантної кривої  $U_2E_1$  (10 мол. %  $GeSe_2$ ) (див. рис. 3.9 та рис. 3.34). Дифрактограми склоподібних сплавів по ізоконцентрах 5 мол.% та 15 мол. %  $Cu_2Se$  подано на рис. В.1.

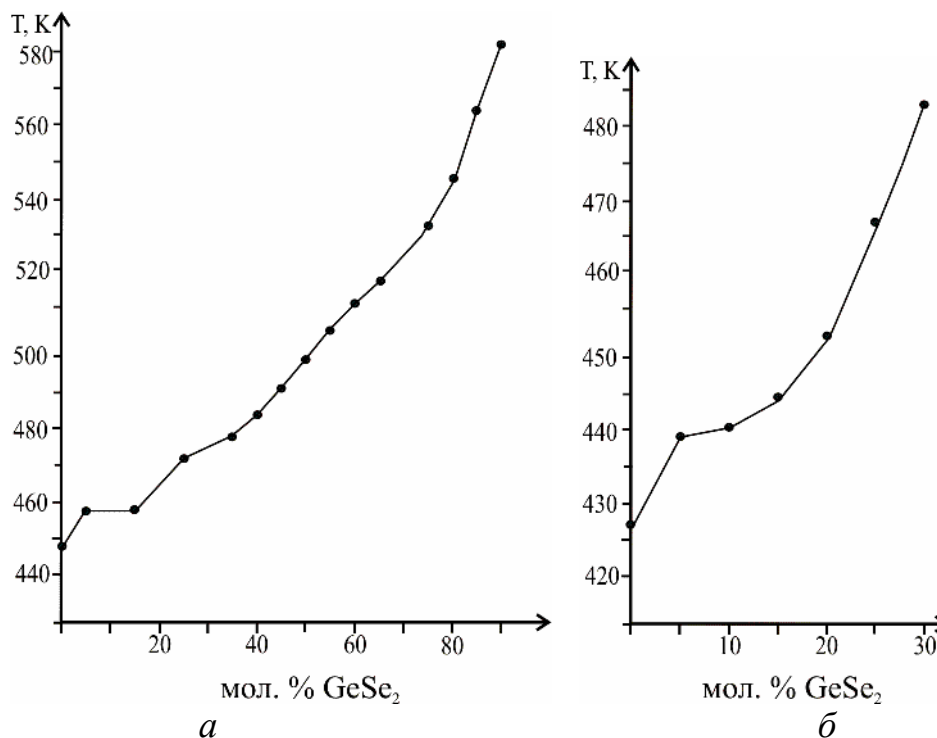


Рис. 3.36. Залежність температури склування  $T_g$  від вмісту  $GeSe_2$  по ізоконцентрах 5 мол. %  $Cu_2Se$  (а) та 15 мол. %  $Cu_2Se$  (б).

По ізоконцентрах  $GeSe_2$  (табл. Б.7 – табл. Б.9) спостерігається мінімум у значеннях властивостей стекл.

Така зміна властивостей пояснюється різною послідовністю формування структурних одиниць в стеклах, яка, у свою чергу, визначається поверхнею ліквідуса квазіпотрійної системи [172]. Температура розм'якшення склоподібних зразків досліджуваної системи лежить в інтервалі 421 – 635 К.

Схильність сплавів до склоутворення охарактеризована за допомогою приведеної температури склування ( $T_{gr} = T_g/T_m$ ) (табл. 3.10). Кауzmanом встановлено правило, згідно з яким в області склоутворення при швидкостях охолодження 10 – 100 К/с відношення температур склування і плавлення сплаву повинне бути приблизно рівним  $2/3$  ( $T_{gr} \approx 2/3$ ) [173],

пізніші дослідження показали універсальність цього правила і при більших швидкостях охолодження.

Таблиця 3.10

Склад та властивості склоподібних взірців системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

№	Склад, мол. %			$T_g$ , К	$T_c$ , К	$T_m$ , К	$T_{gr}$	H, ГПа
	$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	0	100	458	592	649	0,71	–*
2	5	0	95	448	575	647	0,69	–
3	10	0	90	451	584	646	0,70	146
4	5	5	90	452	594	640	0,71	119
5	0	10	90	464	591	641	0,72	119
6	15	0	85	427	497	670	0,64	–
7	10	5	85	442	554	630	0,70	–
8	20	0	80	421	540	668	0,63	115
9	15	5	80	443	568	628	0,69	145
10	10	10	80	449	528	630	0,71	146
11	5	15	80	458	523	629	0,72	–
12	0	20	80	471	521	623	0,71	–
13	20	5	75	431	599	670	0,64	145
14	15	10	75	439	535	651	0,67	–
15	30	0	70	459	501	738	0,62	–
16	25	5	70	457	566	695	0,66	–
17	20	10	70	453	513	652	0,69	145
18	15	15	70	448	524	782	0,57	–
19	10	20	70	449	594	786	0,57	104
20	5	25	70	472	609	715	0,66	–
21	0	30	70	480	599	707	0,68	–

Продовження таблиці 3.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9
22	30	5	65	454	524	693	0,66	–
23	15	20	65	453	558	781	0,58	–
24	35	5	60	464	603	726	0,64	–
25	33	7	60	459	613	731	0,63	–
26	30	10	60	459	620	742	0,62	145
27	25	15	60	460	625	783	0,59	–
28	20	20	60	465	645	823	0,56	–
29	15	25	60	467	632	810	0,58	–
30	12	28	60	470	640	815	0,58	–
31	10	30	60	483	697	827	0,58	138
32	6	34	60	480	675	805	0,58	–
33	5	35	60	479	665	809	0,59	–
34	2	38	60	490	672	770	0,64	–
35	0	40	60	491	633	739	0,66	–
36	15	30	55	483	583	812	0,59	–
37	5	40	55	484	607	803	0,60	137
38	10	40	50	480	617	847	0,57	146
39	5	45	50	491	673	811	0,61	–
40	0	50	50	504	625	758	0,66	136
41	5	50	45	499	697	821	0,61	143
42	5	55	40	507	733	841	0,60	–
43	0	60	40	530	689	798	0,66	141
44	5	60	35	512	726	854	0,60	173
45	5	65	30	517	686	863	0,60	–
46	0	70	30	560	711	873	0,64	142
47	5	75	20	533	678	910	0,58	177
48	0	80	20	580	699	925	0,62	149

Продовження таблиці 3.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9
49	5	80	15	545	680	932	0,58	184
50	5	85	10	561	676	965	0,58	205
51	0	90	10	604	822	990	0,61	217
52	5	90	5	582	790	995	0,58	–
53	2,5	95	2,5	601	835	1000	0,60	–
54	0	100	0	635	833	1010	0,63	162

\* – значення не вимірювалось

Значення приведеної температури склування ( $T_{gr}$ ) становить 0,57 – 0,72, що вказує на високу здатність зразків системи до склоутворення. При порівнянні ізотермічного перетину квазіпотрійної системи  $Cu_2Se - GeSe_2 - As_2Se_3$  з областю склоутворення можна відмітити, що вона утворюється у трифазних областях досліджуваної системи, де одним із компонентів є  $GeSe_2$  та/або  $As_2Se_3$ , які виступають склоутворювачами в даній системі. 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.

### 3.6.2. Склоутворення в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Для визначення меж області склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  було синтезовано 59 сплавів. Встановлена за результатами дослідження отриманих зразків методами РФА, МСА, ДТА область склоутворення представлена на рис. 3.37 [162]. Усі сплави в області склоутворення являли собою темно-сірі блискучі монолітні злитки. Зразки поза областю склоутворення були неблискучі сірого кольору, зі сторони  $\text{SnSe}_2$  – шаруваті.

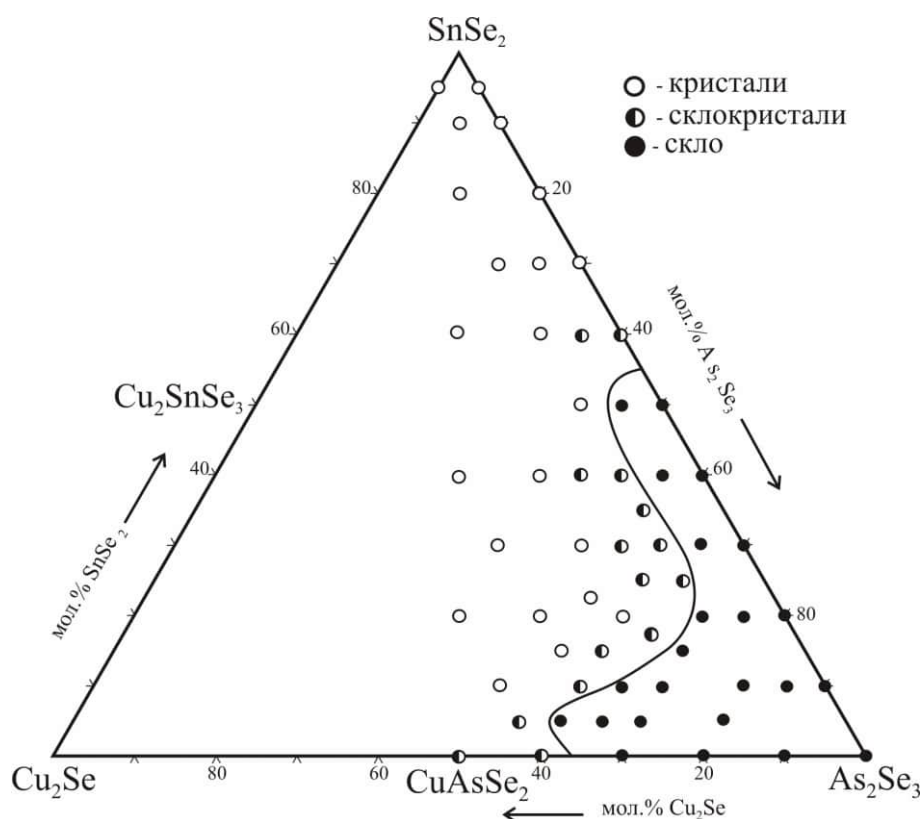


Рис. 3.37. Область склоутворення в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

При загартуванні від 1073 К склоподібними виявились зразки: у квазіподвійних системах  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  до 55 мол. %  $\text{SnSe}_2$  та  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  до 35 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , відповідно; на перерізі  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$  – при вмісті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  більше 65 мол. %. Для отриманих стекол (вибірково) визначені: температури розм'якшення скла ( $T_g$ ), кристалізації ( $T_c$ ),

плавлення закристалізованого сплаву ( $T_m$ ), міротвердість (H); також розрахована приведена температура склування ( $T_{gr}$ ) (табл.3.11).

Таблиця 3.11

Склад та властивості склоподібних взірців системи  $Cu_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$

№	Склад, мол. %			$T_g$ , К	$T_c$ , К	$T_m$ , К	$T_{gr}$	H, ГПа
	$Cu_2Se$	$SnSe_2$	$As_2Se_3$					
1	0	50	50	500	608	776	0,64	165
2	0	40	60	482	605	770	0,63	158
3	0	30	70	474	604	738	0,64	156
4	0	20	80	431	609	664	0,65	152
5	0	10	90	434	603	650	0,67	147
6	0	0	100	458	602	648	0,70	144
7	6	28	66	498	607	715	0,69	159
8	10	20	70	486	602	718	0,68	158
9	4	19	77	480	603	707	0,68	155
10	3	14	83	478	609	702	0,68	156
11	30	0	70	459	608	684	0,67	166
12	2	7	91	460	603	682	0,67	–

Значення величини приведеної температури склування лежать в межах 0,63 – 0,70, що вказує на високу здатність сплавів до склоутворення. Значення  $T_{gr}$  із збільшенням вмісту  $SnSe_2$  зменшуються, що свідчить про зростання схильності до кристалізації. Величина області склоутворення в даній системі є меншою в порівнянні з аналогічною германійвмісною [170, 171].

### 3.6.3. Склоутворення в системі $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$

Для дослідження області утворення скла в квазіпотрійній системі  $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$  було виготовлено 38 зразків. Синтезовані зразки

досліджувались методами рентгенофазового та диференційного термічного аналізів.

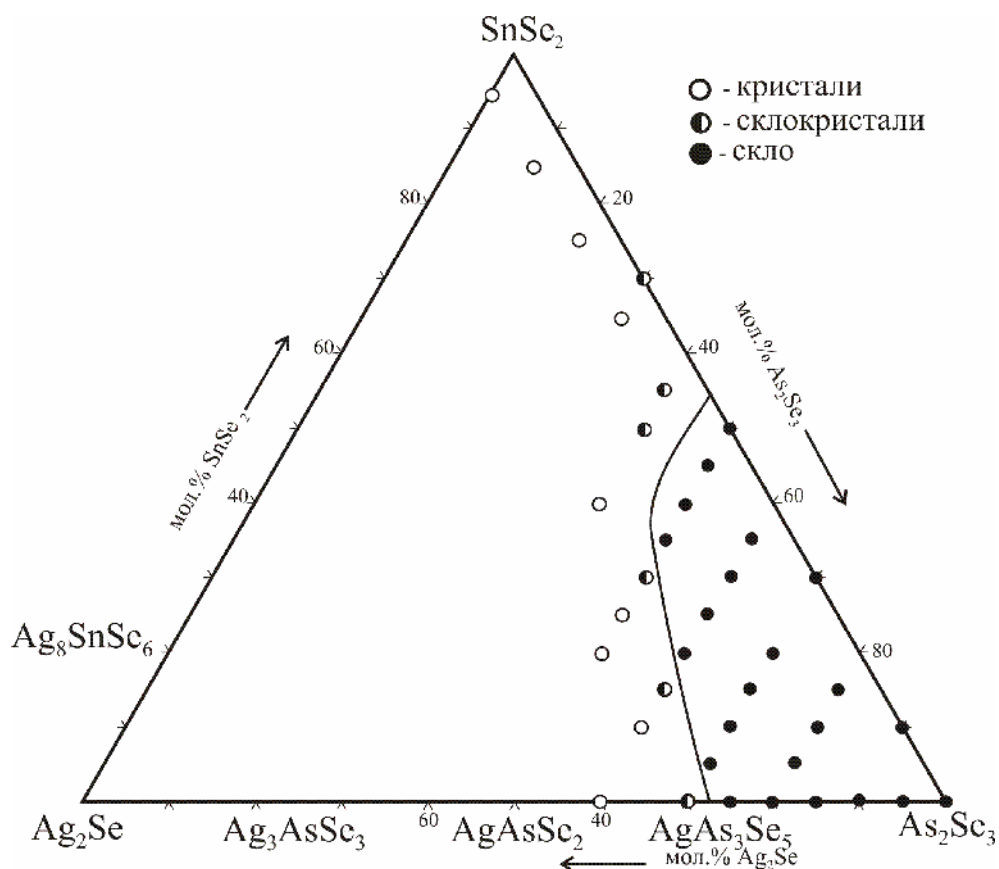


Рис. 3.38. Область склоутворення у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Встановлена область утворення склоразків представлена на рис. 3.38. Як видно з рисунка, вона зосереджена в куті біля  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , простягаючись вздовж бічної сторони концентраційного трикутника  $\text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  до вмісту 50 мол.%  $\text{SnSe}_2$ , при цьому вміст  $\text{Ag}_2\text{Se}$  не перевищує 30 мол. %.

Для отриманих стекол визначені характеристичні температури  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$  і на їх основі розрахована приведена температура склування (табл. 3.12). Температура розм'якшення склоподібних зразків системи лежить в інтервалі 355 – 445 К. Як видно з табл. 3.12, величини приведеної температури склування лежать в інтервалі 0,55 – 0,74, що вказує на те, що

частина зразків має високу здатність сплавів до склоутворення ( $T_{gr} = 0,64-0,74$ ), інші мають підвищену схильність до кристалізації ( $T_{gr} = 0,55 - 0,62$ ).

Таблиця 3.12

Склад та властивості склоподібних взірців системи  $Ag_2Se - SnSe_2 - As_2Se_3$

№	Склад, мол. %			$T_g$ , К	$T_c$ , К	$T_m$ , К	$T_{gr}$
	$Ag_2Se$	$SnSe_2$	$As_2Se_3$				
1	0	0	100	458	578	600	0,74
2	0	10	90	425	570	590	0,72
3	0	30	70	445	583	600	0,74
4	0	50	50	445	590	615	0,72
5	5	35	60	423	590	660	0,64
6	5	15	80	413	572	625	0,66
7	5	0	95	419	588	610	0,69
8	10	0	90	372	528	555	0,67
9	10	10	80	355	520	538	0,66
10	10	20	70	360	512	655	0,55
11	10	30	60	425	495	670	0,72
12	10	40	50	378	512	660	0,57
13	15	35	50	392	470	665	0,59
14	15	25	60	385	495	665	0,58
15	15	15	70	392	498	663	0,59
16	15	5	80	385	485	625	0,62
17	15	0	85	355	500	640	0,55
18	20	0	80	372	485	628	0,59
19	20	10	70	380	465	638	0,71
20	20	20	60	385	475	665	0,58

### 3.6.4 Оптичні властивості стекел системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Для дослідження оптичних властивостей були відібрані склозразки по ізоконцентрах 60 мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [171, 174], 5 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [175] та 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [176].

На рис. 3.39 – 3.41 представлені спектральні залежності коефіцієнта поглинання світла склозразків системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  від енергії фотонів в області  $h\nu \approx 1,0 - 2,0$  еВ при  $T = 292$  К.

За даними спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в області краю поглинання оцінено ширину забороненої зони  $E_g$  зразків (за енергією квантів світла, для яких:  $\alpha \approx 450 \text{ см}^{-1}$  по ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\alpha \approx 150 \text{ см}^{-1}$  по ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та  $\alpha \approx 250 \text{ см}^{-1}$  по ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) при кімнатній температурі. Значення представлені в таблиці 3.13.

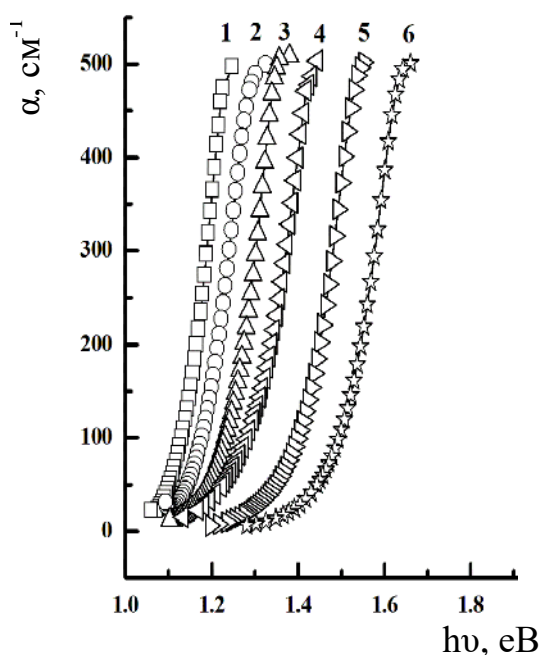


Рис. 3.39. Залежність коефіцієнта поглинання світла склозразків по ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  від енергії фотонів при  $T = 292$  К:  
 1) 33 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 2) 30 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 3) 25 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ;  
 4) 12 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 5) 6 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 6) 2 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

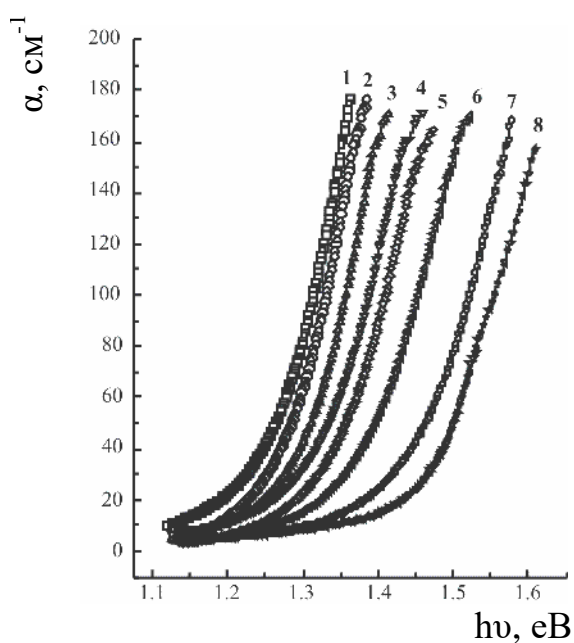


Рис. 3.40. Залежність коефіцієнта поглинання світла склозразків по ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  від енергії фотонів при  $T = 292 \text{ K}$ : 1) 0 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 2) 5 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 3) 15 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 4) 25 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 5) 35 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 6) 45 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 7) 85 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 8) 90 мол. %  $\text{GeSe}_2$ .

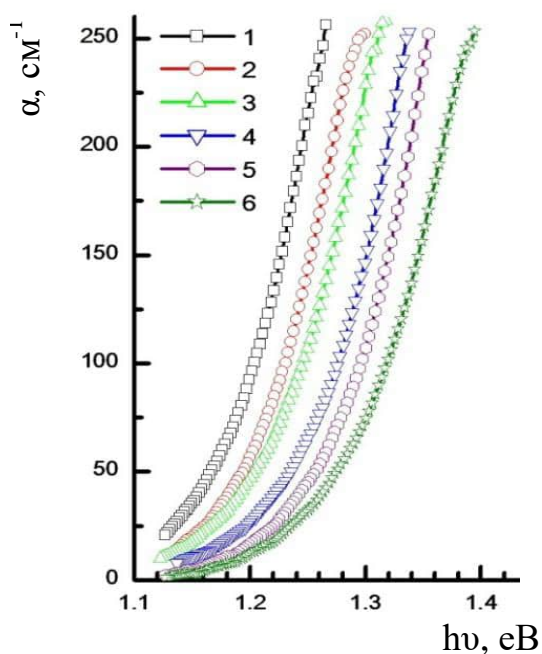


Рис. 3.41. Залежність коефіцієнта поглинання світла склозразків по ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  від енергії фотонів при  $T = 292 \text{ K}$ : 1) 0 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 2) 5 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 3) 10 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 4) 20 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 5) 25 мол. %  $\text{GeSe}_2$ ; 6) 30 мол. %  $\text{GeSe}_2$ .

Таблиця 3.13

Оптична ширина забороненої зони склоподібних сплавів  
системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при  $T = 292 \text{ K}$

№	Склад, мол. %			$\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$	$E_g$ , eV
	$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$		
1	33	7	60	450	1,22
2	30	10			1,28
3	25	15			1,33
4	12	28			1,41
5	6	34			1,53
6	2	38			1,64
7	5	0	95	150	1,35
8		5	90		1,36
9		15	80		1,39
10		25	70		1,43
11		35	60		1,45
12		45	50		1,48
13		85	10		1,56
14		90	5		1,58
15	15	0	85	250	1,26
16		5	80		1,29
17		10	75		1,31
18		20	65		1,33
19		25	60		1,35
20		30	55		1,39

Як видно з табл. 3.13, ширина забороненої в склоподібних сплавах системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  зменшується зі збільшенням вмісту  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та зростає зі збільшенням вмісту  $\text{GeSe}_2$ .

Наслідком позиційного розупорядкування положення атомів некристалічних матеріалів є утворення хвостів щільності станів на краю дозволених енергетичних зон, що веде до появи експоненційної залежності коефіцієнта поглинання. Така експоненційна залежність  $\alpha(h\nu)$  спостерігається зі сторони високоенергетичної ділянки спектра (див. рис. 3.38 – 3.40), що свідчить про виконання правила Урбаха, яке описує край смуги власного поглинання неупорядкованих систем [177, 178, 179].

За правилом Урбаха з енергетичної залежності коефіцієнта поглинання визначено характеристичну енергію ( $\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$ ), що описує ступінь розмиття краю поглинання і визначає міру розупорядкування матеріалу.

Параметр  $\Delta$  для всіх досліджуваних нами зразків лежить в діапазоні 0,05 – 0,16 eV і узгоджується з даними робіт [178, 179], в яких показано, що параметр нахилу урбахівського краю для найрізноманітніших склоподібних систем має значення  $\Delta \approx 0,05 - 0,25$  eV.

У нашому випадку величина  $\Delta$  залежить від складу склоподібних сплавів. Найбільш впорядкованими з даної точки зору є склоразки складу 33 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 7 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та 95 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  – 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 0 мол. %  $\text{GeSe}_2$ . При збільшенні концентрації модифікатора  $\text{Cu}_2\text{Se}$  спостерігається збільшення крутизни краю поглинання (зменшення розмиття), що можна інтерпретувати зменшенням величини випадкового потенціального рельєфу для електронів в хвостах щільності станів, які примикають до країв зон. При введенні в склоутворюючу матрицю  $\text{GeSe}_2$  спостерігається зменшення крутизни краю поглинання (збільшення розмиття), що можна інтерпретувати збільшенням величини випадкового потенціального рельєфу для електронів в хвостах щільності станів, які примикають до країв зон.

Із збільшенням температури спектри поглинання зміщуються в довгохвильову область без зміни параметру нахилу  $\Delta = d(h\nu)/d(\ln \alpha)$ . Вимірювання проводилось для усіх зразків, як приклад подано результати тільки для одного зразка складу 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 10 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 75 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Як видно з рис. 3.42 для досліджуваного діапазону температур параметр  $\Delta$  залишається постійним. Як відомо [180], така поведінка характерна для більшості неупорядкованих структур і демонструє домінуючу роль статичного безладу.

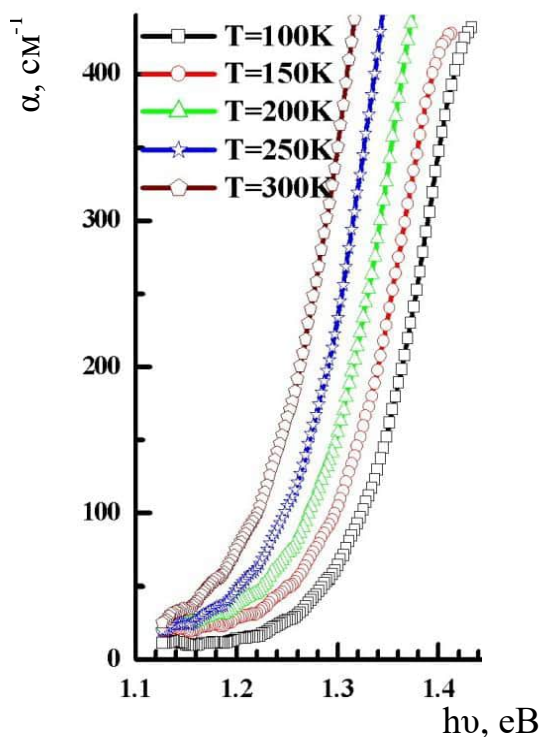


Рис. 3.42. Залежність коефіцієнта поглинання світла стекел 15 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 10 мол.%  $\text{GeSe}_2$  – 75 мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  від енергії фотонів при температурах 100 К, 150 К, 200 К, 250 К та 300 К, відповідно.

Для функції ширини забороненої зони  $E_g(T)$  в області високих температур справедливим є лінійне наближення [180] з температурним коефіцієнтом  $\beta = dE_g/dT$ , який зазвичай визначається по нахилу експериментальної залежності  $E_g(T)$  (рис. 3.43). Визначений таким чином температурний коефіцієнт становить  $\sim 5,5 \cdot 10^{-4} \text{eV/K}$ . Як видно з рисунка, зі збільшенням температури ширина забороненої зони – зменшується.

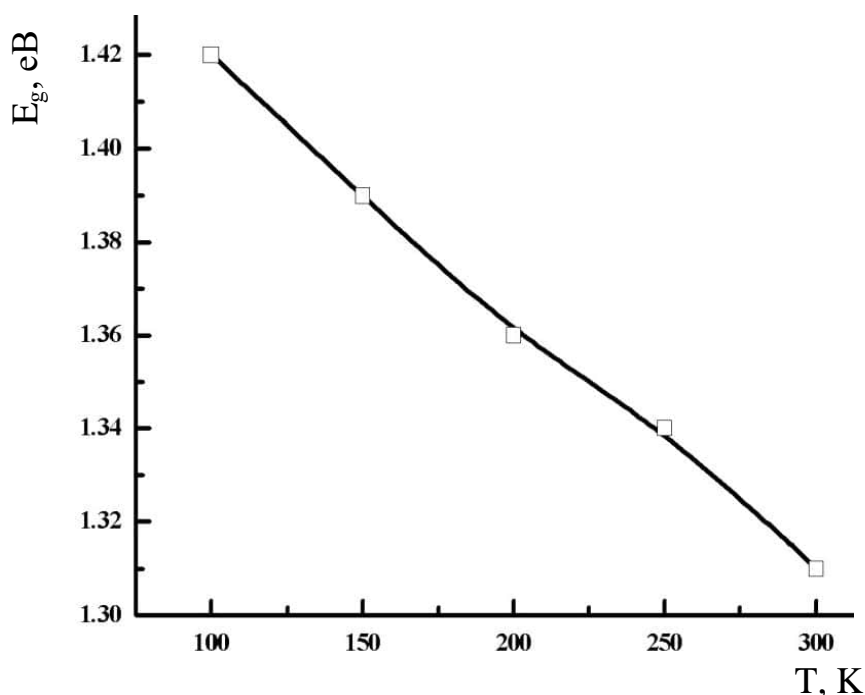


Рис. 3.43. Температурна залежність ширини забороненої зони для зразка складу 15 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 10 мол.%  $\text{GeSe}_2$  – 75 мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

### 3.6.5. Нелінійно-оптичні властивості стекол системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

Відомо, що халькогенідні стекла, на відміну від оксидних, володіють високим ступенем ангармонічності фотонів, і для цих матеріалів можуть бути отримані нелінійно-оптичні ефекти другого і третього порядків.

Була досліджена залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ) від температури для шести склоподібних зразків системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  по ізоконцентраті 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$  для фундаментальних значень довжини хвилі 4,6  $\mu\text{m}$  (рис. 3.44) [171]. Спостерігається асиметрія в температурній залежності ГТГ.

При більш низьких температурах (4 – 40 К) спостерігається дуже різке збільшення ГТГ. Аналізуючи рис. 3.43 та табл. 3.13, бачимо, що зі зменшенням ширини забороненої зони, відбувається збільшення в ГТГ, що узгоджується з результатами, отриманими для інших стекол [161-164]. Встановлено, що зменшення енергетичної щільності призводить

до збільшення ефективності ГТГ, що є характерним для нелінійно-оптичних властивостей третього порядку.

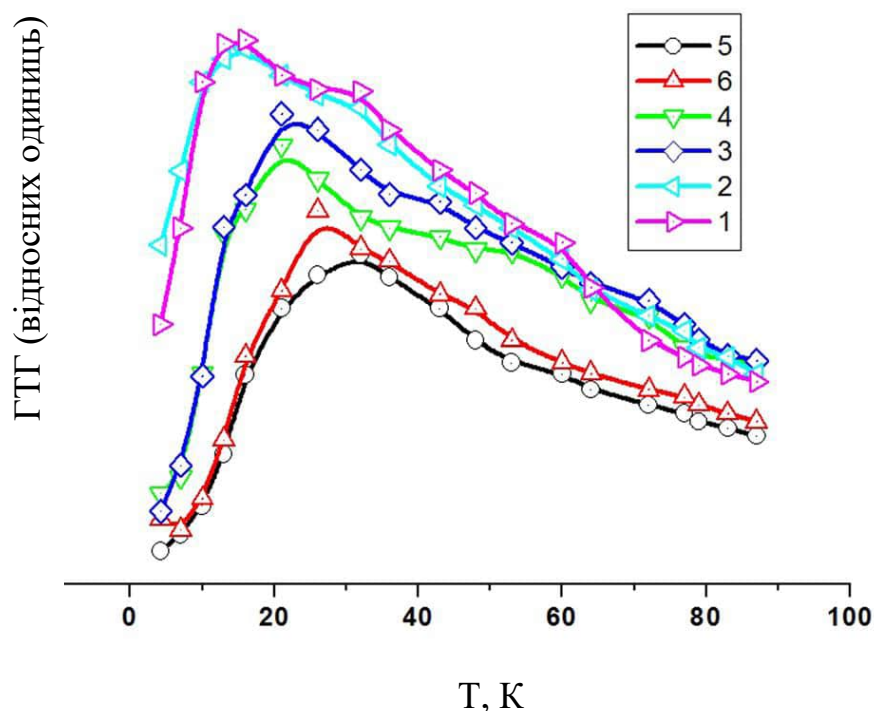


Рис. 3.44. Залежність генерації третьої гармоніки від температури для фундаментальних значень довжини хвилі 4,6  $\mu\text{m}$ : 1) 33 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 7 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 2) 30 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 10 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 3) 25 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 15 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 4) 12 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 28 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 5) 6 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 34 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 6) 2 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  – 38 мол. %  $\text{GeSe}_2$  – 60 мол. %  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

## РОЗДІЛ 4

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 4.1. 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

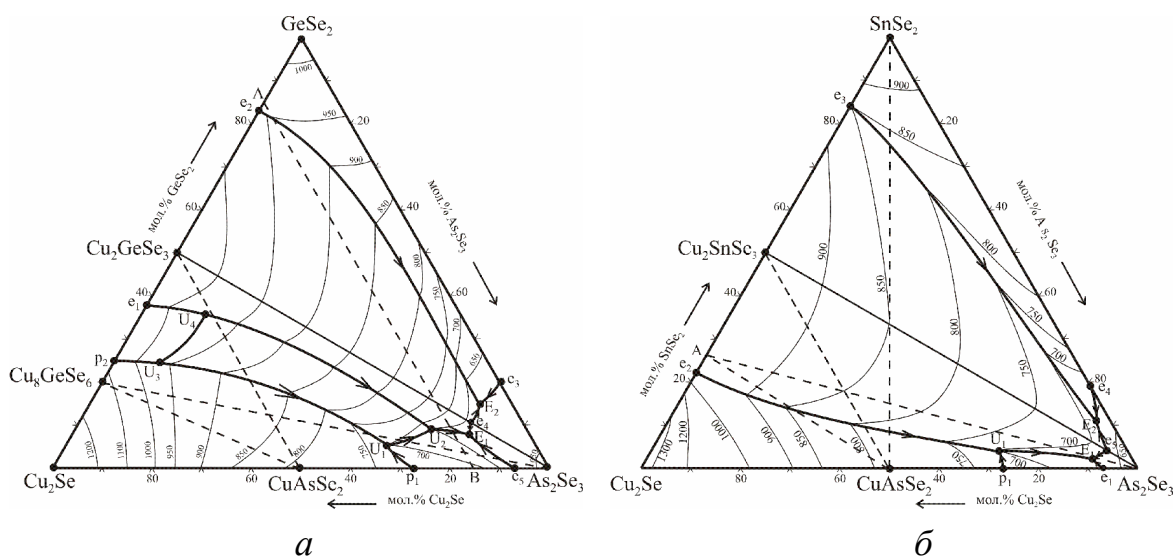


Рис. 4.1. Проекції поверхонь ліквідуса систем: *а* –  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ; *б* –  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Як видно із рис. 4.1 при заміні Ge на Sn на бічній стороні  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{V}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  утворюється менше сполук (одна проти двох), що зумовлює наявність меншої кількості нонваріантних процесів на бічній стороні  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  і, відповідно, у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.1 б). Наслідком існування сполуки  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  в германійвмісній квазібінарній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ , яка плавиться інконгруентно, є наявність ще однієї нонваріантної точки  $p_2$ , що ускладнює проекцію поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.1 а). Крім того, сполука  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  містить поліморфне перетворення, яке відбувається при такій температурі, що і високотемпературна, і низькотемпературна модифікації  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

проявляються на проекції поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . У зв'язку з цим у даній квазіпотрійній системі спостерігається збільшення як областей первинної кристалізації фаз на проекції поверхні ліквідуса, так і кількості нонваріантних точок, а отже площин нонваріантних рівноваг, що, відповідно, ускладнює германійвмісну квазіпотрійну систему  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  у порівнянні зі станумвмісною системою  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.1). Також, наявність сполуки  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  впливає і на розміщення полів первинної кристалізації фаз. В станумвмісній системі домінуючою областю є область первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , оскільки сполука плавиться конгруентно, і є більш термодинамічно стабільною в порівнянні з іншою тернарною сполукою  $\text{CuAsSe}_2$ , має високу температуру плавлення. В германійвмісній системі наявність полів первинної кристалізації ВТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  та НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  обумовлює деяке звуження області первинної кристалізації сполуки  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  в підсистемі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Крім того, спостерігається зменшення області первинної кристалізації  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  в порівнянні з германійвмісною системою, тобто всі процеси в станумвмісній системі зсунуті до  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Така відмінність пов'язана, з наявністю додаткових нонваріантних процесів у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , як було вже зазначено.

В аргентумвмісній квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.2 б) також спостерігаємо меншу кількість тернарних сполук на стороні  $\text{A}^1_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  в порівнянні з купрумвмісною системою  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.2 а) (одна проти двох), утворюється сполука складу  $\text{A}^1_8\text{GeSe}_6$  ( $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ), тоді як сполуки складу  $\text{A}^1_2\text{GeSe}_3$  не існує (рис. 4.2). Характер утворення  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  відрізняється від характеру утворення  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , перша сполука ( $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ) утворюється конгруентно, друга ( $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ) – інконгруентно, що впливає на кількість та характер нонваріантних точок на обмежуючій стороні відповідних квазіпотрійних

систем. У системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  наявні дві евтектичні точки ( $e_3, e_4$ ), тоді як у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$  існує одна перитектична ( $p_2$ ) та дві евтектичні точки ( $e_1, e_2$ ). Конгруентний характер плавлення сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  впливає на те, що система  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{AgAsSe}_2$  є квазібінарною і триангулюючою на відміну від купрумвмісної системи, де подібний переріз не є квазібінарною системою. Слід відмітити, що триангулюючим у системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , крім попереднього, є переріз  $\text{AgAsSe}_2 - \text{GeSe}_2$ , тобто хід і характер триангулюючих перерізів в аргентумвмісній та купрумвмісній системах відрізняються, через різну кількість та характер утворення тернарних фаз.

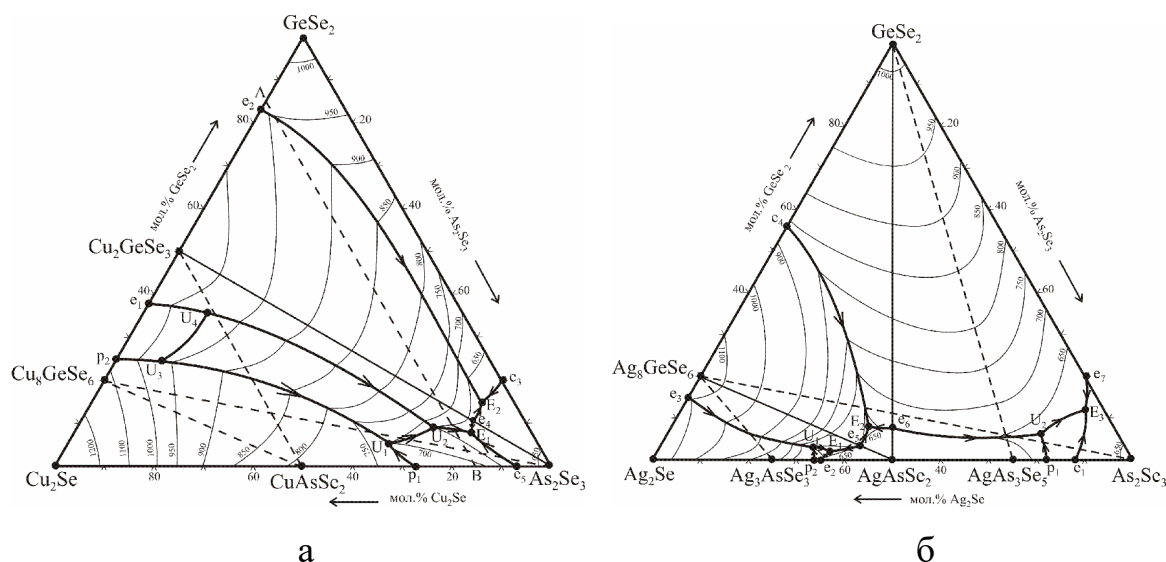


Рис. 4.2. Проекції поверхонь ліквідуса систем: *а* –  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та *б* –  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (б).

Сполука  $\text{CuAsSe}_2$  плавиться інконгруентно, а сполука  $\text{AgAsSe}_2$  – конгруентно. Крім того у системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  утворюється ще дві сполуки  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  та  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ , які мають інконгруентний характер плавлення.

Спостерігається абсолютно різний характер квазібінарних рівноваг на ізотермічних перетинах (рис. 4.3 та рис. 4.4), що пов'язано з наявністю різної кількості і природи сполук. В обох досліджуваних купрумвмісних

системах (рис. 4.3) відсутні тетрарні сполуки, як і значні області гомогенності твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук, що, на нашу думку, пов'язано з різними кристалічними структурами цих сполук.

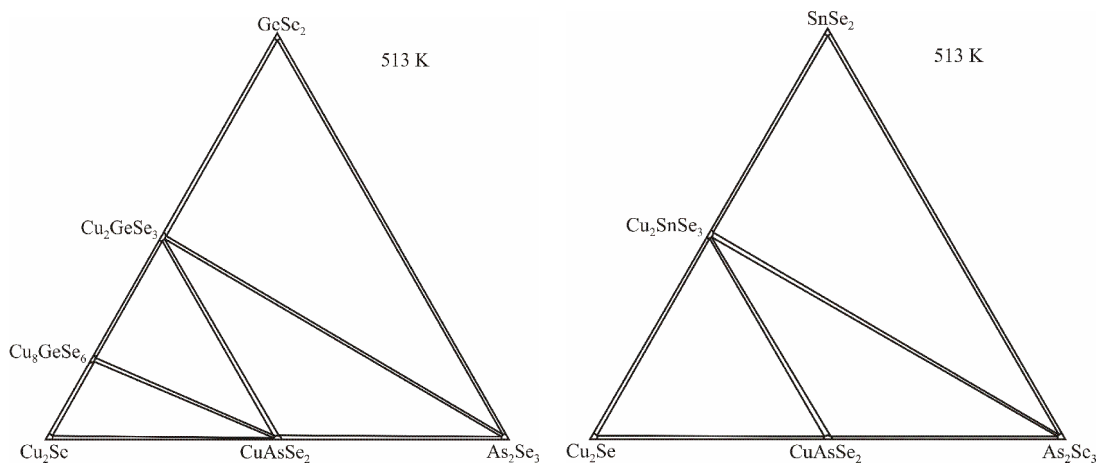


Рис. 4.3. Ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

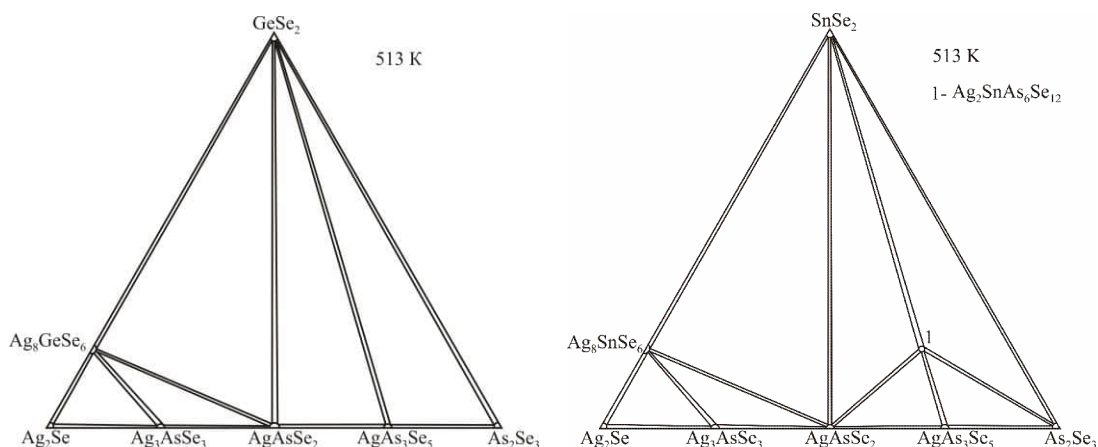


Рис. 4.4. Ізотермічні перерізи систем  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 К.

Характер ізотермічних перерізів аргентумвмісних систем (рис. 4.4) 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  $\text{CuAsSe}_2$  (при співвідношенні  $\text{Cu}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 1:1$ ), в аргентумвмісній системі існує три сполуки:  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  ( $\text{Ag}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 =$

3:1),  $\text{AgAsSe}_2$  ( $\text{Ag}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 1:1$ ), та  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  ( $\text{Ag}_2\text{Se} : \text{As}_2\text{Se}_3 = 1:3$ ). В системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  утворюється дві (система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ ) або одна (система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ) сполуки  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  ( $\text{Cu}_2\text{Se} : \text{GeSe}_2 = 4:1$ ),  $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$  ( $\text{Cu}_2\text{Se} : \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 = 1:1$ ). Оскільки, сполуки типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_3$  в аргентумвмісних системах відсутні, а присутні лише типу  $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6$ , то і характер двофазних рівноваг відрізняється від купрумвмісних систем. На перерізі  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  в германійвмісній системі відсутня тетрарна сполука, яка утворюється станумвмісній системі, а саме сполука складу  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  ( $\text{AgAs}_3\text{Se}_5 : \text{SnSe}_2 = 2:1$ ), структура якої буде обговорена в розд. 4.2. Утворення цієї тетрарної сполуки у станумвмісній системі, на відміну від германійвмісної системи, обумовлено кристалохімічною природою атомів Sn та Ge, а саме розміром катіонів, схильністю до певного координаційного оточення, октаедричного та тетраедричного, відповідно.

Слід відмітити наступну особливість досліджуваних систем: якщо проаналізувати різні халькогенідні системи то, як правило, аргентумвмісні містять меншу кількість сполук, як, наприклад, в аналогічних системах з Сульфуром (у  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  утворюється шість сполук, в  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  утворюється п'ять сполук) [121, 122] або як в індійвмісних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$  (у  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$  утворюється сім сполук, в  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{In}_2\text{Se}_3$  утворюється чотири сполуки) [185, 186]. В нашому ж випадку в аргентумвмісній системі утворюється більше сполук як тернарних так і одна тетрарна, хоча, як бачимо, це не характерно при переході від Купруму до Аргентуму.

#### 4.2. Особливості кристалічної структури сполук

У структурі сполуки  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка) (рис. 3.31). 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.

У структурі сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC (кубічна найщільніша упаковка) (рис. 3.33). Атоми статистичної суміші M ( $0,333\text{Ag} + 0,167\text{Sn} + 0,500\text{As}$ ) заповнюють 1/2 октаедричних пустот. Атоми As розташовані в решті октаедричних пустот і статистично заповнюють половину з них. Тобто, у структурі сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  1/4 октаедричних пустот є незаповненою.

Враховуючи вище сказане, можна стверджувати, що координаційними многогранниками для атомів обох сполук є октаедри або похідні від них. На рис. 4.5 показано формування координаційних многогранників для атомів статистичної суміші M (а) та атомів As (б) у структурі сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ .

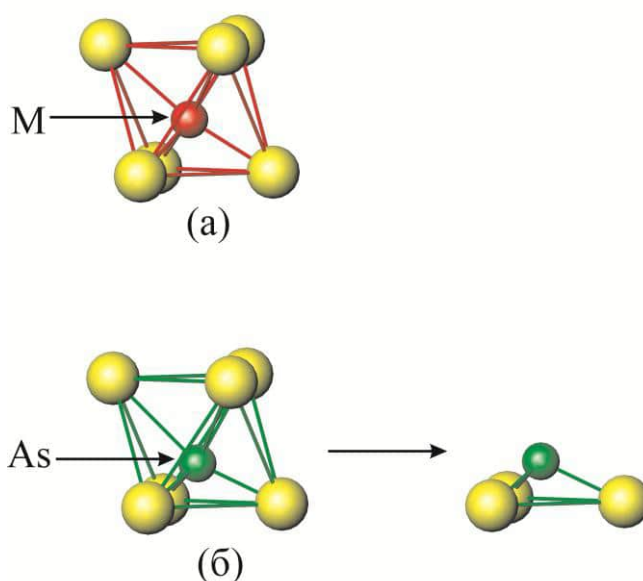


Рис. 4.5. Формування координаційних многогранників для атомів статистичної суміші M (а) та атомів As (б) у структурі сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ .

Атоми статистичної суміші розташовані практично в центрах октаедрів, тому координаційними многогранниками для них є октаедри,

сформовані атомами Se (рис. 4.5 (а)). В той же час атоми As також розташовані в октаедрах з атомів Se, але зсунуті з їх центрів до трикутної грані. Тому координаційними многогранниками для них є трикутники з атомів Se (рис. 4.5 (б)). Але атоми As розташовані не в площині трикутників, а на незначній віддалі від неї.

Структури сполук  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  близько споріднені до структури  $\text{AgAsSe}_2$ . Укладка центрованих катіонами октаедрів у структурі сполук  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  та  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  наведена на рис. 4.6.

У структурі сполуки  $\text{AgAsSe}_2$  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. Структуру сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  можна розглядати як проміжну між структурами  $\text{AgAsSe}_2$  і  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ .

Кристалічна структура сполук  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  і  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  формує серію  $a \times b \times n \cdot c$  ( $n = 1; 2; 3 \dots$ ,  $a$  ( $b$ )  $\sim 0,4$  нм,  $c \sim 1,0$  нм). Сполуки  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  і  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  утворюються при  $n = 2; 4$  і  $5$ , відповідно.

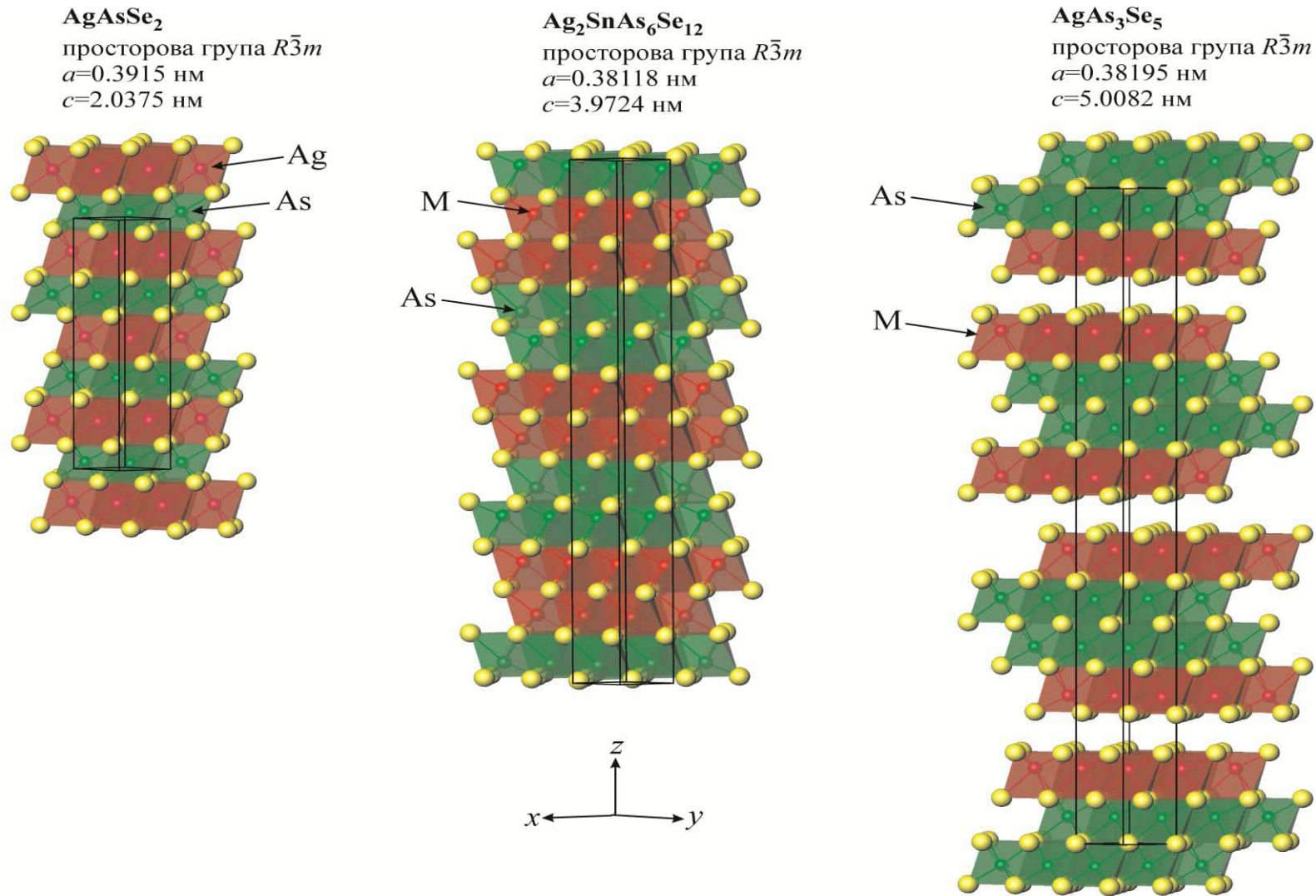
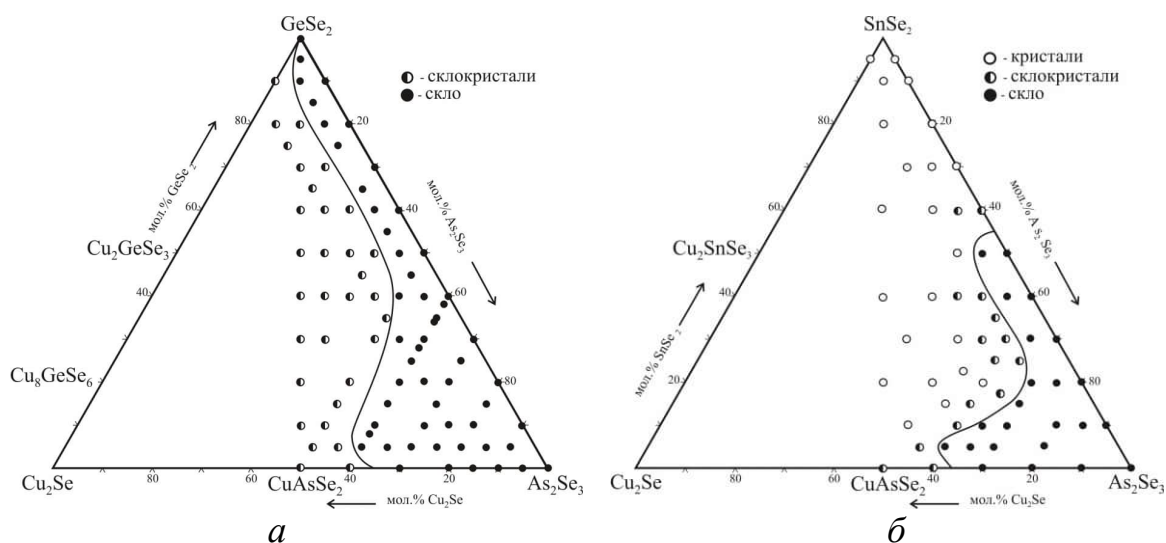


Рис. 4.6. Укладка центрованих катіонами октаєдрів у структурі сполук AgAsSe<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>SnAs<sub>6</sub>Se<sub>12</sub> та AgAs<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>.

### 4.3. 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

Області утворення скла в квазіпотрійних системах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.7 а),  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.7 б) та  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.7 в), визначені при загартуванні від 1073 К, зосереджені біля  $\text{As}_2\text{Se}_3$  з досить широкими протяжностями всередину концентраційних трикутників. Як ми і передбачали у висновках з літературного огляду, області склоутворення в германійвмісних системах прилягають до сторони  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  і повністю простягаються вздовж неї. У станумвмісній системі така протяжність удвічі менша і зосереджена в куті  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , через слабшу склоутворюючу здатність  $\text{SnSe}_2$ .

Порівнюючи системи  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.7 б, в) бачимо, що у купрумвмісній спостерігається вигин в сторону  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , що, на нашу думку, пов'язано з характером зміни температур на проекції поверхні ліквідусу даної системи (рис. 4.8.). Область склоутворення в системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  не має вигину в сторону  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , що пояснюється утворенням тетравної сполуки (рис. 3.29), яка зумовлює істотно інший характер фазових рівноваг та протяжність меж області утворення скла.



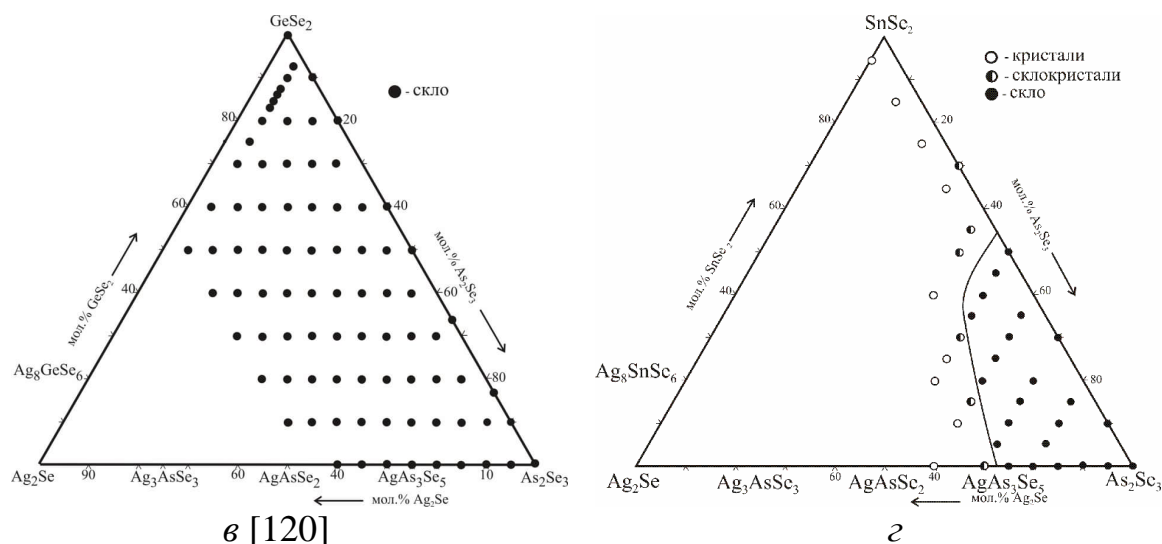


Рис. 4.7. Области утворення скла в системах: *a* –  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , *б* –  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , *в* –  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (згідно з літературними даними [120]), *г* –  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .

Порівнюючи області склування в системах  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnTe}$  [138] (до складу стекол рівномірно введено більше 15 мол. %  $\text{SnTe}$ ) та  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$  [139] (до складу стекол введено більше 20 мол. %  $\text{PbSe}$ , область склоутворення зі сторони  $\text{As}_2\text{Se}_3$  значно більша: по ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{GeSe}_2$  розчинність  $\text{PbSe}$  сягає до 50 мол. %), слід зазначити, що стекла в цих системах утворюються вздовж усієї бічної сторони  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , як і в дослідженій нами  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Порівнюючи системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та відповідні сульфурвмісні системи [121, 123], слід відмітити склоутворення більшої протяжності для селеновмісних систем. Зокрема в  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  нам вдалося ввести 35 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  по ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{GeSe}_2$ .

Працюючи з літературою, ми зауважили, що кількість публікацій щодо  $\text{SnSe}_2$ -вмісних стекол в порівнянні з  $\text{GeSe}_2$ -вмісними є меншою. На нашу думку, це пов'язано, зокрема, і з меншою протяжністю області склування, та дещо гіршими термічними характеристиками цих стекол в порівнянні з  $\text{GeSe}_2$ -вмісними. Крім того, нами показано, що в системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  частина зразків має підвищену схильність до кристалізації ( $T_{\text{gr}} = 0,55 - 0,62$ , табл. 3.12), що пов'язано з посиленням

металічної складової хімічного зв'язку при заміні германій диселеніду на станум диселенід.

Порівнюючи ширину забороненої зони склозразків в  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ , визначену за спектральним розподілом коефіцієнта поглинання, можна відмітити, що при збільшенні вмісту  $\text{Cu}_2\text{Se}$  від 2 мол.% до 33 мол. % відповідні значення  $E_g$  знижуються від 1,64 eВ до 1,22 eВ (табл. 3.13). Також з цих даних видно, що при зменшенні вмісту  $\text{GeSe}_2$  знижується значення  $E_g$ . Отже, зразки з найнижчими значеннями  $E_g$  можна отримати в куті  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , збільшуючи в них вміст  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , як це було зроблено в роботі [140], де були досліджені стекла складу  $\text{As} - \text{Se} - \text{Te} - \text{Cu}$ . Авторами встановлено, що при збільшенні вмісту Купруму провідність стекел збільшується. 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  $\text{Cu}^{2+}$ . Для зразків в куті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ми спостерігали найбільшу інтенсивність ГТГ (рис. 3.43), оскільки в них найнижчі значення  $E_g$ . В подальшому ми можемо рекомендувати саме ці склозразки для дослідження і нелінійно-оптичних властивостей.

Подібна закономірність зі зміною складів спостерігається і для зміни мікротвердості. Її значення зростає при збільшенні  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  від 147 ГПа для  $\text{As}_2\text{Se}_3$  до 217 ГПа для складу 90 мол.%  $\text{GeSe}_2 - 10$  мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та до 165 ГПа для складу 50 мол.%  $\text{SnSe}_2 - 50$  мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Введення  $\text{Cu}_2\text{Se}$  знижує мікротвердість стекел у германійвмісній системі більш помітно (до 104 ГПа для 10 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se} - 20$  мол.%  $\text{GeSe}_2 - 70$  мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ), ніж у станумвмісній системі ( до 158 ГПа для 10 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se} - 20$  мол.%  $\text{SnSe}_2 - 70$  мол.%  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ) (табл. 3.10, 3.11).

При порівнянні проекцій поверхні ліквідусу квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та відповідних областей склоутворення (рис. 4.8 та рис. 4.9) можна відмітити, що області склоутворення поширюються у відповідні концентраційні трикутники вздовж моноваріантних кривих,

які прямують до евтектичних точок, при цьому всі характеристичні температури понижуються (табл. 3.10 – 3.12). Значення  $T_m$  склоподібних сплавів та температур на проекції поверхні ліквідусу є співрозмірними, узгоджуючись між собою (табл. 3.10; табл. 3.11, рис. 4.8, рис. 4.9).

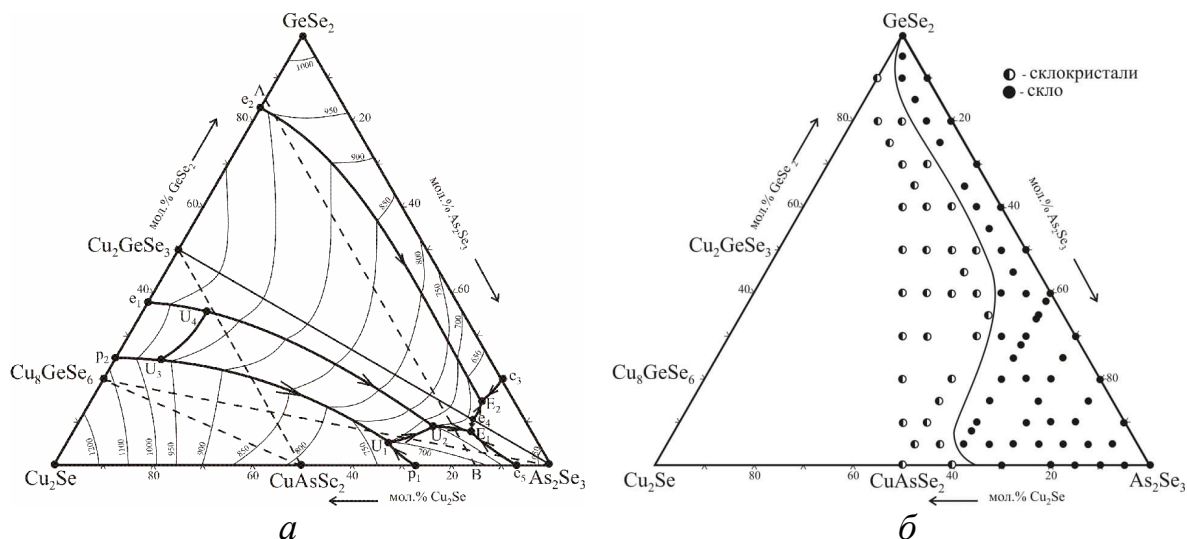


Рис. 4.8. Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : *a* – проекція поверхні ліквідусу, *б* – область склоутворення.

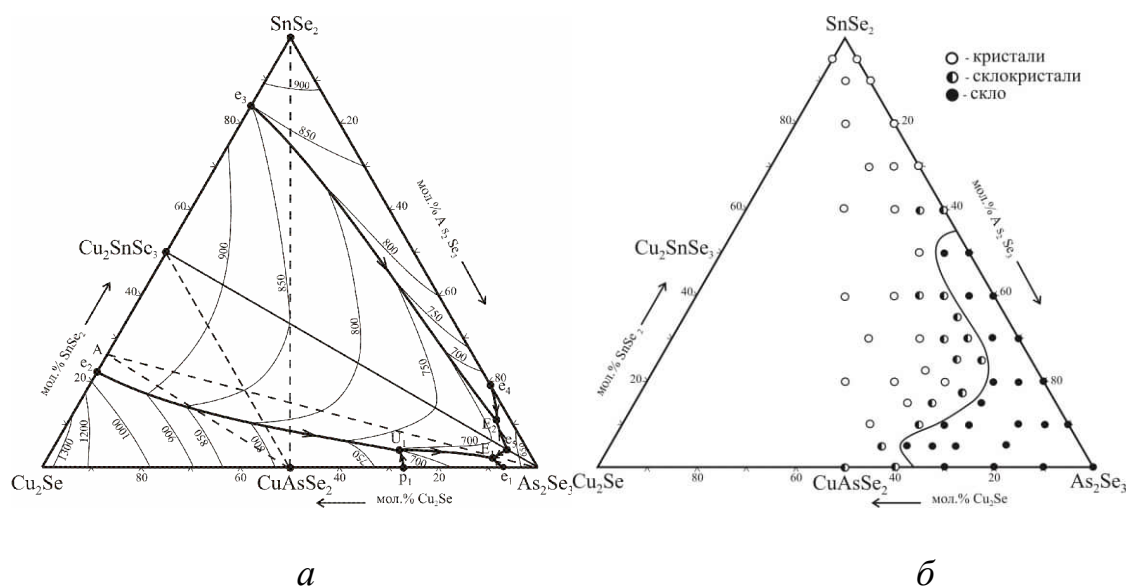


Рис. 4.9. Система  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ : *a* – проекція поверхні ліквідусу; *б* – область склоутворення.

Як показав експеримент (рис. 4.8 *a*, рис. 4.9 *a*), у досліджених квазіпотрійних системах утворюються потрійні евтектики. Їх наявність і місцезнаходження обумовлює розташування областей склування

(рис. 4.8 б, рис. 4.9 б), через так званий «закон евтектик». Ця особливість пояснюється значним пониженням швидкості кристалізації у складах близьких до евтектичних в порівнянні з бінарними сполуками через екстремальне підвищення в'язкості тих складів. На думку деяких авторів, розплави складів схильних до склування повинні володіти квазіевтектичною структурою. Ця думка базується на понятті псевдо-фази, введений Порай-Кошицем для стекол. Псевдо-фази в стеклах є фрагментами простих речовин, стабільних та метастабільних сполук. Тому особливі точки на діаграмах «склад-властивість» відповідають не тільки впорядкуванню (утворенню структурнооднорідних елементів), але й зміні типу мікронеоднорідності [48] (рис. 3.35).

Отже, характерною особливістю даних систем є те, що величини областей склоутворення в станумвмісних системах є меншими в порівнянні з аналогічними германійвмісними. Області склоутворення простягаються вздовж  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Чинником, що визначає утворення скла в квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  є висока здатність сполук  $\text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{GeSe}_2$  до склоутворення. Зразки в куті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  можуть бути цікавими для подальших досліджень електропровідності, збільшуючи в них вміст  $\text{Cu}_2\text{Se}$  до 35 мол.%, оскільки це збільшує провідність стекол. Для цих же зразків ми можемо рекомендувати дослідження нелінійно-оптичних властивостей.

## ВИСНОВКИ

1. За результатами вивчення методами РФА та МСА синтезованих полікристалічних зразків, вперше побудовані ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  (513 К) у повному концентраційному інтервалі. У системі  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ . В квазіпотрійних системах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  нових сполук не виявлено.
2. За результатами вивчення методами ДТА, РФА та МСА синтезованих полікристалічних зразків квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  вперше побудовано 6 діаграм стану, 11 політермічних перерізів, що дало можливість побудувати проєкції поверхонь ліквідусу на концентраційні трикутники для трьох досліджуваних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Визначені області первинної кристалізації фаз, характер, температури та координати нон-і моноваріантних рівноваг.
3. Методом порошку визначено кристалічні структури тернарної  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  та тетрарної  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  сполук. Сполука  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  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  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  є близько споріднені до структури  $\text{AgAsSe}_2$  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  $\text{AgAsSe}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  і  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  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  $\text{As}_2\text{Se}_3$

з досить широкими протяжностями всередину концентраційних трикутників (максимальна протяжність становить 35 мол.%  $\text{Cu}_2\text{Se}$  по ізоконцентраті 5 мол.%  $\text{GeSe}_2$  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  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та зростає зі збільшенням вмісту  $\text{GeSe}_2$ , зі збільшенням температури  $E_g$  зменшується. Аналіз літературних даних та власні результати вказують, що зразки в куті  $\text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Cu}^{2+}$ .
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  $\text{As}_2\text{Se}_3$  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.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Friedrich K. Die Schmelz diagramme der binaren System Cu – Cu<sub>2</sub>Se, Ag – Ag<sub>2</sub>Se und Pb – PbSe / K. Friedrich, A. Leroux // Metallurgie. – 1908. – В. 5, № 22(6). – С. 355 – 357.
2. Heyding R. D. The Copper / Selenium System / R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1966. – V. 44, № 10. P. 1233 – 1236.
3. Бабицина А. А. Система медь – селен / А. А. Бабицина, Т. А. Емельянова, М. А. Черницина, В. Т. Калинин // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, №11. – С. 3093 – 3096.
4. Murray R. M. The Copper – Selenium System at Temperatures to 850 K and Pressures to 50 kbar / R. M. Murray, R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1975. – V. 53, № 6. – P. 878 – 887.
5. Cochen K. Description of the Cu – As – Se ternary system / K. Cochen, J. Rivet, J. Dugue // J. Alloys Comp. – 1995. – V. 224. – P. 316 – 329.
6. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. I, II – 1488 с.
7. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порецкая, Е. В. Скуднова, С. Н. Чижевская. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
8. Chakrabarti D. I. The Cu – Se (Copper – Selenium) System / D. I. Chakrabarti, D. E. Laughlin // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1981. – V. 2, № 3. – P.305 – 315.
9. Massalsky T. V. Binary Alloy Phase Diagrams / T. V. Massalsky. – Ohio: Metals Park, 1986. – V. 1, 2. – 2224 p.
10. Глазов В. М. Фазовые равновесия в системе Cu – Se / В. М. Глазов, А. С. Папинкин, В. А. Федоров // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 7. – С.775 – 787.

11. Tsaneva K. Untersuchung der glasartigen Phasen im System Se – S – Ag / K. Tsaneva, Z. Bontscheva-Mladenova // *Monatsh. Chem.* – 1978. – В. 109, № 4, S. 911 – 918.
12. Виноградова Г. З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы / Г. З. Виноградова – М.: Наука, 1984. – 176 с.
13. Регель А. Р. Физические свойства электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
14. Алиев Ф. Ф. Термоэлектрические свойства  $Ag_2Se$  / Ф. Ф. Алиев, М. Б. Джафаров, А. А. Саддинова // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2010. – № 7, Вып. 87. – С. 44 – 48.
15. Asadov Yu. G. Investigation of structural transformations in  $Cu_2Se$  / Yu. G. Asadov, G. A. Jabrailova // *Krist. Tech.* – 1973. – V. 8, № 4. – P. 492 – 505.
16. Milat O. Superstructural ordering in low-temperature phase of superionic  $Cu_2Se$  / O. Milat, Z. Vucic, B. Ruscic // *Solid State Ionics.* – 1987. – V. 23. – P. 37 – 47.
17. Gulay L. Crystal structure of  $Cu_2Se$  / L. Gulay, M. Daszkiewicz, O. Strok, A. Pietraszko // *Chem. Met. Alloys.* – 2011. – V. 4. – P. 200 – 205.
18. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of the  $Cu_2Se$  and  $Cu_{1.8}S$  in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V. 93. – P. 202 – 211.
19. Wiegiers G. A. The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide / G. A. Wiegiers // *Am. Mineral.* – 1971. – V. 56. – P. 1882 – 1888.
20. Мамедов К. П. Рентгенографическое исследование фазового перехода в  $Ag_2Se$  / К. П. Мамедов, М. Ф. Гаджиев, З. Д. Нуриева, З. И. Сулейманов // *Кристаллография.* – 1974. – Т. 19, № 1. – С. 174 – 175.

21. Billetter H. Structural phase transitions in  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (Naumannite) / H. Billetter, U. Ruschewitz // *Z. Anorg. Allg.Chem.* – 2008. – V. 634, № 2. – P. 241 – 246.
22. Rahlfs P. Ueber die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers / P. Rahlfs // *Phase Transit.* – 1992. – V. 38. – P. 127 – 220.
23. Villars P. *Pearson's Handbook: Desk Edition* / P Villars. – Ohio: Materials Park, 1997. – V.1-2. – 2886 p.
24. Лю Цюнь-Хуа. Исследование системы германий – селен / Лю Цюнь-Хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // *Докл. АН СССР.* – 1962. – Т.46, № 5. – С. 1092 – 1093.
25. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол. – М.: Физматгиз, 1962. – Т.2. – С. 628 – 629.
26. Карбанов С. Г. Исследование системы  $\text{Ge} - \text{Se}$  / С. Г. Карбанов, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова // *Вестник МГУ. Серия химия.* – 1968. – Т. 9, № 3 – С. 96 – 98.
27. Виноградова Г. З. Уточнение диаграммы состояния  $\text{Se} - \text{Ge}$  в области  $\text{GeSe} - \text{GeSe}_2$  / Г. З. Виноградова, С. А. Дембовский, Н. Б. Сивкова / *Журн. неорган. химии.* – 1968. – Т. 13, № 7. – С. 2029.
28. Карбанов С. Г. Р–Т–Х Фазовые диаграммы систем германий – сера, германий – селен, германий – теллур / С. Г. Карбанов, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова // *Вестник МГУ. Серия химия.* – 1970. – Т. 11, № 1 – С. 51 – 55.
29. Bensoussan M. Elaboration de monocristaux de  $\text{GeSe}_2$  / M. Bensoussan, A. Brenag, J. Thomas, P. Trong // *J. Crystal Growth.* – 1972. – V. 15. – S. 79 – 80.
30. Зломанов В. П. Изучение р–Т–х – Диаграммы состояния системы  $\text{Ge} - \text{Se}$  / В. П. Зломанов, А. Ф. Новожилов // *Неорган. материалы.* – 1979. – Т. 15, № 10. – С. 1752 – 1756.

31. Ipser H. The Germanium – Selenium Phase Diagram / H. Ipser, M. Cambino, W. Schuster // *Monatsh. Chem.* – 1982. – № 113. – S. 389 – 398.
32. Gokhale A. B. The Ge – Se (germanium-selenium) system / A. B. Gokhale, R. Abbaschian // *Bull. Alloy Phase Diagr.* – 1990. – V. 11, № 3. – P. 257 – 263.
33. Караханова М. И. О диаграмме плавкости системы олово – селен / М. И. Караханова, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы.* – 1966. – Т. 2, № 7. – С. 138 – 141.
34. Гаськов А. М. Изучение диаграммы состояния системы олово – селен / А. М. Гаськов, В. П. Зломанов, Ю. А. Сапожников, А. В. Новоселова // *Вестн. МГУ. Сер. Химия.* – 1968. – № 3. – С. 48 – 51.
35. G. Dittmar. Die Kristallstruktur von Germanium diselenid / G. Dittmar, H. Schäfer // *Acta Cryst.* – 1976. – B. 32. – S. 2726 – 2728.
36. Grande T. Structural properties of GeSe<sub>2</sub> at high pressures / T. Grande, M. Ishii, M. Akaishi // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 145. – P. 167 – 173.
37. Busch G. Struktur, elektrische und thermoelktrische Eigenschaften von SnSe<sub>2</sub> / G. Busch, C. Froehlich, F. Hulliger // *Helvetica Physica Acta.* – 1961. – V. 34. – P. 359 – 368.
38. Palosz B. Lattice parameters and spontaneous strain in AX<sub>2</sub> polytypes: CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub> / B. Palosz, E. Salje // *J. Applied Crystallography.* – 1989. – V. 22. – P. 622 – 623.
39. Горюнова Н. А. Стеклообразные полупроводники / Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, В. П. Шило // *Журн. техн. физики.* – 1958. – Т. 28, № 5. – С. 981 – 985.
40. Айо Л. Г. Оптические стекла, прозрачные в инфракрасной области спектра до 11 – 15 мкм / Л. Г. Айо, В. Ф. Кокорина // *Оптико-мех. пром.* – 1961. – № 6. – С. 48 – 52.

41. Айо Л. Г. Стеклообразование и свойства стекол системы As – Ge – Se / Л. Г. Айо, В. Ф. Кокорина // Оптико-мех. пром. – 1963. – № 2. – С. 36 – 43.
42. Немилов С. В. Вязкость и структура стекол системы Se – Ge / С. В. Немилов // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т.37, № 5. – С. 1020 – 1023.
43. Дембовский С. А. Кристаллизация стекол системы Ge – Se / С. А. Дембовский, Г. З. Виноградова, А. С. Пашинкин // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 7. – С. 1657 – 1660.
44. С. А. Дембовский. Сопоставление физико-химических свойств халькогенов и основных халькогенидных соединений (стеклообразователей) // Неорган. материалы. – 1969. – Т.5, № 3. – С. 463 – 471.
45. Haistry R. W. Electrical conductivity of melts and their ability to form glasses. I. The germanium – antimony – selenium system / R. W. Haistry, H. Krebs // J. Non-Cryst. Solids. – 1969. – V. 1, № 5. – P. 399 – 426.
46. Борисова З. У. Химия стеклообразных полупроводников / З. У. Борисова – Л.: И-во Ленинградского университета, 1972. – 247 с.
47. Feltz A. Zur glasbildung im system germanium–selenium / A. Feltz, F. Lippman // Z. Anorg. UndAllg. Chem. – 1973. – В. 398, № 2. – P. 157 – 166.
48. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Д. И. Блецкан. – Ужгород: Закарпаття, 2004. – 292 с.
49. Дембовский С. А. Изучение системы As – Se // Журн.неорган.химии. – 1962. – Т. 7, № 12. – С. 2788 – 2792.
50. Дембовский С. А. Диаграмма состояния As – Se / С. А. Дембовский, М. П. Лужная // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9, № 3. – С. 660 – 664.

51. Эфендиев Г. А. Сложные полупроводники / Г. А. Эфендиев, Р. Б. Шафизаде. – Баку: Изд-во АН АзССР, 1966. – 58 с.
52. Okamoto H. As – Se (Arsenic – Selenium) / H. Okamoto // J. Phase Equilibria. – 1998. – V. 19, № 5. – P. 488.
53. Stergiou A. C. The Crystal Structure of Arsenic Selenide,  $As_2Se_3$  / A. C. Stergiou, P. J. Rentzeperis // Z. Kristallographie. – 1985. – V. 173. – P. 185 – 191.
54. Renninger A. Crystalline structures of  $As_2Se_3$  and  $As_4Se_4$  / A. Renninger, B. Averbach // Acta Cryst. – 1973. – V. 29. – P. 1583 – 1589.
55. Carcaly C. Description du systeme  $GeSe_2 - Cu_2Se$ . Transition de phases du compose  $Cu_8GeSe_6$  / C. Carcaly, N. Chezean, J. Rivet, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – V. 4. – P. 1192 – 1195.
56. Золотова Т. В. Исследование фазового равновесия в системах Cu – Ge(Sn) – Se по разрезам  $Cu_2Se - Ge(Sn)Se_2$  / Т. В. Золотова, Ю. А. Карагодин // Сб. науч. Тр. По пробл. Микроэлектрон. Вып. XXI. – М.: МИЭТ, 1975. – С. 57 – 61.
57. Рогачова Е. П. Исследование системы  $GeSe_2 - Cu_2Se$  / Е. П. Рогачова, А. Н. Мелихова, Н. М. Панасенко // Изв. АН СССР. Неорг. Материалы. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 839 – 843.
58. Romanyuk Ya. E. Phase equilibria in the quasi-ternary  $Cu_2Se - ZnSe - GeSe_2$  system / Ya. E. Romanyuk, O. V. Parasyuk // J. Alloys and Comp. – 2003. – V. 348. – P. 195 – 202.
59. Jaulmes S. Varieties de haute et basse temperature du seleniure double de cuivre et de germanium / S. Jaulmes, M. Julien Pouzol, P. Laruelle, J. Rivet // Acta Cryst. – 1991. – V. 47. – P. 1799 – 1803.
60. Onoda M. Superspace-group approach to the phase transition of  $Cu_8GeSe_6$  / M. Onoda, M. Ishii, P. Pattison, K. Shibata, A. Yamamoto, G. Chapuis // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 146, № 2. – P. 355 362.

61. Parthe E. Zinkblende- und Wurtzit überstrukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung  $1_{(2)}46_{(3)}$  / E. Parthe, J. Garin // *Monatsh Chem.* – 1971. – V. 102. – P. 1197 – 1208.
62. Palatnik L. S. A group of semiconducting compounds / L. S. Palatnik, Yu. F. Komnik, E. K. Belova, L. V. Adroschenko // *Doklady Akademii Nauk SSSR.* – 1961. – V. 137. – P. 68 – 71.
63. Marcano G. Raman scattering and X-ray diffraction study in  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  / G. Marcano, C. Rincon, G. Marin, G. E. Delgado, A. J. Mora, J. L. Herrera-Perez, J. G. Mendoza-Alvarez, P. Rodriguez // *J. Solid State Communications.* – 2008. – V. 146. – P. 65 – 68.
64. M. Morihama. Crystallographic and optical properties of narrow band gap  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  and  $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_3$  solid solution / M. Morihama, T. Maeda, I. Yamauchi, T. Wada // *JaJAP.* – 2014. – V. 53. – P. 05FW06.
65. Rivet J. 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  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  / J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut, R. Fichet // *Bull. Soc. Chim. France.* – 1970. – № 5. – P. 1667 – 1670.
66. Бергер Л. И. Диаграммы состояния систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$  / Л. И. Бергер, Е. Г. Котина // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 368 – 370.
67. Бергер Л. И. Исследование разрезов системы  $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{Se}$  / Л. И. Бергер, Е. Г. Котина, Ю. В. Обозненко, А. Е. Ободовская // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1973. – Т. 9, № 2. – С. 225 – 230.
68. Sharma B. B. Stability of the Tetrahedral Phase in the  $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$  Group of Compounds / B. B. Sharma, R. Ayyar, H. Shing // *Phys. Status Solidi A.* – 1977. – V. 40. – P. 691 – 697.
69. H. Hahn. Ternäre Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zinn / H. Hahn, W. Klingen, P. Ness und H. Schulze // *Naturwis.* – 1966. – № 53. – S. 18.

70. Rivet J. Contribution a l'étude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniées ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV / J. Rivet // Ann. Chim. – 1965. – V. 10, № 5-6. – P. 243 – 270.
71. Marcano G. Crystal growth and structure of the semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  / G. Marcano, L. M. de Chalbaud, C. Rinón, G. Sánchez Pérez // Materials Letters. – 2002. – № 53. – P. 151 – 154.
72. Delgado G. E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  from X-Ray powder diffraction data / G. E. Delgado, A. J. Mora, G. Marcano, C. Rincon // Mater. Res. Bull. – 2003. – № 38. – P. 1949 – 1955.
73. Gulay L. D. Monoclinic  $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$  / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, T. A. Ostapyuk, O. S. Klymovych, O. F. Zmiy // Acta Cryst. – 2010. – V. 66. – P. 158 – 160.
74. Gorochov O. Lescomposes  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si, Ge, Sn et X – S, Se, Te) / O. Gorochov // Bull. Soc. Chim. France. – 1968. – № 6. – P. 2263 – 2275.
75. Мовсум-заде А. А. Система Ag – Ge – Se / А. А. Мовсум-заде, З. Ю. Салаева, М. Р. Аллазов // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1705 – 1709.
76. Кохан О. П. Взаємодія в системах  $\text{Ag}_2\text{X} - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$ ; X – S, Se) і властивості сполук / О. П. Кохан // Автореф. дис. ... канд.хім. наук / Ужгород. держ. у-т. – Ужгород, 1996. – 21 с.
77. Харахорин Ф. Ф. Полупроводниковые свойства соединений типа  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$  / Ф. Ф. Харахорин, Петров В.М // ФТТ. – 1964. – Т. 6, № 9. – С. 2867 – 2869.
78. Баланевская А. Э. Полупроводниковые и физико-химические свойства ряда тройных соединений типа  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$  / А. Э. Баланевская, Л. И. Бергер, В. М. Петров // Изв. АН СССР. неогр. материалы. – 1966. – Т. 11, № 1. – С. 810 – 813.
79. Борисова З. У. Взаимодействие и стеклообразование в системе Ge – Se – Ag / З. У. Борисова, Т. С. Рыкова, Е. Ю. Туркина, А. Р. Таболин //

- Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20, № 11. – С. 1796 – 1800.
80. Миколайчук А. Г. К вопросу о существовании соединения  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  / Миколайчук А. Г., Мороз В. П. // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, № 9. – С. 2312 – 2314.
81. Олексеюк І. Квазіпотрійні халькогенідні системи / І. Олексеюк, О. Парасюк, Л. Піскач, Г. Горгут, О. Змій, О. Криховець, Л. Сиса, Е. Кадикало, О. Строк, О. Марчук, В. Галка / За ред. І. Олексеюка. – Луцьк: Вежа, 1999. – Т.1. – 168 с.
82. Carre D. Structure de  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  beta / D. Carre, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut // Acta Cryst. – 1980. V. 36. – P. 245 – 249.
83. Unterrichter J.  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ , ein Vertreter der Argyroditfamilie / J. Unterrichter, K. J. Range // Z. Naturforschung. – 1978. – B. 33. – P. 866 – 872.
84. Борисова З. У. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты / З. У. Борисова, А. В. Богданова, Е. А. Казакова, Т. С. Рыкова, Н. А. Соколов // Физ. и хим. стекла. – 1982. – Т. 8, № 5. – С. 578 – 583.
85. Рыкова Т. С. Транспортные свойства стекол в системе серебро – германий – селен / Т. С. Рыкова, Е. Ю. Туркина // Физ. и хим. стекла. – 2000. – № 4. – С. 535 – 539.
86. Olekseyuk I. D. Glass-formation in the  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{Se} - \text{GeSe}_2$  systems / I. D. Olekseyuk, Yu. M. Kogut, O. V. Parasyuk // Chem. Metals Alloys. – 2009. – V. 203. – P. 49 – 54.
87. Gorochov O. Diagramme de phases et propriétés du système  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$  / O. Gorochov, R. Fichet, J. Flahaut // C. r. Acad. Sci. – 1966. – V. 203. – P. 1422 – 1427.
88. Ollitrault-Fichet R. Description du système ternaire  $\text{Ag} - \text{As} - \text{Se}$  / R. Ollitrault-Fichet, R. Rivet, J. Flahaut, H. Daher, M. Khanafer // J. Less-Comm. Met. – 1988. – V. 138. – P. 241 – 261p.

89. Olekseyuk I. D. The  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$  system / I. D. Olekseyuk, O. V. Krykhovets // *J. Alloys Comp.* – 2001. – V. 316. – P. 193 – 202.
90. Alverdiev I. J. 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 / I. J. Alverdiev, S. M. Bagheri, Z. M. Aliyeva, Yu. Yusibov, M. B. Babanly // *Inorganic Materials.* – 2017. – V. 53, № 8. – P. 786 – 796.
91. Gulay L. D. Crystal structure of beta- $(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)$  / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // *J. Alloys Comp.* – 2002. – V. 339, № 1-2. – P. 113 – 117.
92. Hahn H. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit – Typ // *Naturwis.* – 1965. – B. 52, № 15. – S. 451 – 455.
93. Gorochov O. Chimie minerale. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  avec  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  / O. Gorochov, J. Flahaut // *C. R. Seanc. Acad. Sci.* – 1967. – V. 264. – P. 2153 – 2155.
94. Глазов В. М. О диссоциации тройных конгруэнтно плавящихся соединений, образующихся в системах одноименных халькогенидов Си и Ge(Sn) / В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Ю. А. Карагодин // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 824 – 826.
95. Ávila-Godoy R. Structural characterization of the layered compound  $\text{Ag}_2\text{SnSe}_3$  from scanning and transmission electron microscopy and synchrotron powder diffraction / R. Ávila-Godoy, D. Acosta-Najarro, G. Camargo-E, C. Magaña-Zavala, L. Nieves, S. Paredes-Dugarte, B. Hidalgo-Prada // *Acta Microscopica.* – 2018. – V. 27, № 2. – P. 76 – 82.
96. Дембовский С. А. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}$  ( $\text{PbSe}$ ) / С. А. Дембовский, В. В. Кириленко, А. С. Хворостенко // *Неорган. материалы.* – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1859 – 1861.
97. Хворостенко А. С. Диаграмма состояния системы  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$  / А. С. Хворостенко, В. В. Кириленко, Б. И. Попов, С. А. Дембовский,

- В. К. Никитина, Н. П. Лужная // Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 73 – 79.
98. Blachnik R. Compounds in the System  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  / R. Blachnik, G. Kurz // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 55. – P. 218 – 224.
99. Cohen K. Description of the Cu – As – Se ternary system / K. Cohen, J. Rivet, J. Dugue // J. Alloys and Compounds.– 1995. – V. 224. – P.316 – 329.
100. Imamov R. M. Electron-diffraction study of the semiconducting compound  $\text{CuAsSe}_2$  / R. M. Imamov, I. I. Petrov / Kristallografiya. – 1968. – V. 13. – P. 412 – 416.
101. Takeuchi Y. The application of the partial Patterson method and the thirteen fold hexagonal superstructure of  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_{13}$  / Y. Takeuchi, H. Horiuchi // Z. Kristallographie. – 1972. – B. 135, № 1-2. – S. 93 – 119.
102. Горюнова Н. А. Стеклообразные полупроводники / Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, В. П. Шило // Журн. техн. физики. – 1958. – Т. 28, № 5. – С. 981 – 985.
103. Данилов А. В. Электропроводность системы  $\text{AsSe}_{1,5} - \text{Cu}$  в стеклообразном состоянии / А. В. Данилов, Р. П. Мюллер // Журн. прикл. химии. – 1962. – Т. 35, №9. – С. 2012 – 2016.
104. Саван Я. Область стеклообразования в системе мышьяк – селен – медь / Я. Саван, И. И. Кожина, З. У. Борисова // Вестн. ЛГУ. Физика и химия.– 1967.– № 10.– С. 141 – 144.
105. Орлова Г. М. О характере структурно-химического взаимодействия компонентов в стеклообразной системе As – Se – Cu / Г. М. Орлова, И. И. Алимбарашвили, А. П. Дорогокупцева // Журн. прикл. химии. – 1972. – Т. 45, № 11. – С. 2385 – 2389.
106. Саван Я. Исследование кристаллизации стекол в системе Cu – As – Se / Я. Саван, И. И. Кожина, Г. М. Орлова, Х. Биндер // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1969. – Т. 5, № 3. – С. 492 – 497.

30. Розенков С. Б. Стеклообразование в системе  $\text{CuI} - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  / С. Б. Розенков, А. М. Болотов, С. А. Бичков // Физики и химия стекла. – 1988. – Т. 14, № 4. – С. 514 – 517.
107. Тарасевич С. А. О взаимодействии в тройной системе  $\text{Ag} - \text{As} - \text{Se}$  по разрезу  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  / С. А. Тарасевич, З. С. Медведева, И. С. Ковалева, Л. И. Антонова // Ж. неорг. химии. – 1972. – Т. 17. – С. 1475 – 1478.
108. Воршилов Ю. В. Рентгеновские исследования соединений  $\text{AgAsSe}_2$  и  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  / Ю. В. Воршилов, М. П. Головей, М. В. Поторий // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, Вып. 3. – С. 595 – 596.
109. Sakai K. Silver orthoselenoarsenite / K. Sakai, T. Koide, T. Matsumoto // Acta Crystallogr. – 1978. – V. 34. – P. 3326 – 3328.
110. Houphouet-Boigny D. Sur le systeme  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ : compose  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  et polymorphisme de  $\text{AgAsSe}_2$  / D. Houphouet-Boigny, R. Ollitrault-Fichet, R. Eholie, J. Flahaut // C. R. Acad. Sci. Ser.2. – 1981. – V. 292, № 6. – P. 513 – 516.
111. Коломиец Б. Т. Стеклообразное состояние в халькогенидах / Б. Т. Коломиец, Н. А. Горюнова, В. П. Шило // Стеклообразное состояние. – Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 456 – 460.
112. Крейдл Н. Д. Стекла, содержащие значительные количества серебра / Н. Д. Крейдл, Ф. Ассабги, Е. Булос, П. Пател // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2, № 2. – С. 170 – 177.
113. Айо Л. Г. Стеклообразование и свойства стекол системы  $\text{As} - \text{Ge} - \text{Se}$  / Л. Г. Айо, В. Ф. Кокорина // Опт.-мех. пром. – 1963. – № 2. – С. 36 – 43.
114. Байдаков Л. А. Электропроводность стеклообразной системы мышьяк – селен – германий / Л. А. Байдаков // Вестн. ЛГУ. Физика и химия. – 1962. – № 22, вып. 4. – С. 105 – 113.
115. Немилов С. В. Вязкость и структура стекол системы  $\text{As} - \text{Ge} - \text{Se}$  в области большого содержания селена / С. В. Немилов // Журн. прикл. химии. – 1964. – Т. 37, № 7. – С. 1452 – 1457.

116. Немилев С. В. Вязкость и структура стекол системы As – Ge – Se в области малого содержания селена / С. В. Немилев // Журн. прикл. химии. – 1964. – Т. 37, № 8. – С. 1699 – 1708.
117. Виноградова Г. З. Поля кристаллизации системы As – Se – Ge в области стеклообразования / Г. З. Виноградова, С. А. Дембовский, Н. П. Лужная // Журн. неорган. химии. – 1968. – Т. 13, № 5. – С. 1445 – 1450.
118. Школьников Е. В. Исследование электропроводности и микротвердости кристаллизующихся стекол  $AsSe_{1,5}Sn_x$  / Е. В. Школьников // Химия твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. – С. 199 – 207.
119. Васильев Л. Н. Эффект Мессбауэра в системе As – Se – Sn / Васильев Л. Н., Серегин П. П., Шипатов В. Т. // Изв АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 11. – С. 2069 – 2070.
120. Тверьянович Ю. С. Электропроводность стекол системы  $Ag_2Se - GeSe_2 - As_2Se_3$  / Ю. С. Тверьянович, И. В. Патрушева, А. В. Пазин, Н. В. Белякова, А. Р. Таболин // ФХС. – 1997. – Т. 23, № 2. – С. 233 – 240.
121. Березнюк О. П. Фазові рівноваги та область склоутворення у квазіпотрійній системі  $Cu_2S - GeS_2 - As_2S_3$  // О. П. Березнюк, А. П. Дацька, І. І. Мазурець, І. Д. Олексеюк // Матеріали ІV Міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і практика сучасної науки», Одеса, 23-24 листопада 2018 року. – Херсон: Видавництво «Молодий вчений», 2018. – Ч. 2. – С. 157 – 160.
122. Березнюк О. П. Квазібінарна система  $Ag_2S - GeS_2 - As_2S_3$  при 500 К // О. П. Березнюк, Я. В. Остапчук, І. І. Мазурець, І. Д. Олексеюк // Матеріали ІІІ Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційний розвиток науки нового тисячоліття», Чернівці, 25–26 травня 2018 року. – Херсон: Видавництво «Молодий вчений», 2018. – С. 185 – 188.

123. Березнюк О. П. Встановлення меж областей склоутворення у системах  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$  // О. П. Березнюк, І. І. Мазурець, І. Д. Олексеюк // X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018» (ХКЧ'18), 23–25 квітня 2018 року: тези доповідей. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. – С. 19 – 20.
124. Nasu H. 3rd-harmonic generation from some chalcogenide glasses / H. Nasu, K. Kubodera, M. Kobayashi, M. Nakamura, K. Kamiya // J. Am. Ceram. Soc. 1990. – V. 73, № 6. – P. 1794 – 1796.
125. Harbold J. M. Highly nonlinear Ge – As – Se and Ge – As – S – Se glasses for all-optical switching / J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, B. G. Aitken // IEEE Photon. Technol. Lett. – 2002. – V. 14, № 6. – P. 822 – 824.
126. Harbold J. M. Highly nonlinear As – S – Se glasses for all-optical switching / J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, L. B. Shaw, I. D. Aggarwal // Opt. Lett. – 2002. – V. 27, № 2. – P. 119 – 121.
127. Cardinal T. Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As – S – Se / T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. Le Foulgoc, C. Meneghini, J. F. Viens, A. Villeneuve // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 257. – P. 353 – 360.
128. Lenz G. Chalcogenide glasses / G. Lenz, S. Spalter // Nonlinear Photonic Crystals. – 2003. – V. 10. – P. 255 – 267.
129. Smektala F. Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices / F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthelemy, C. De Angelis // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V. 239, № 1-3. – P. 139 – 142 (1998).
130. Cherukulappurath S. Linear and nonlinear optical characterization of tellurium based chalcogenide glasses / S. Cherukulappurath, M. Guignard,

- C. Marchand, F. Smektala, G. Boudebs // *Opt. Commun.* – 2004. – V. 242, № 1-3. – P. 313 – 319.
131. Gopinath J. T. Third order nonlinearities in Ge – As – Se-based glasses for telecommunications applications / J. T. Gopinath, M. Soljacic, E. P. Ippen, V. N. Fuflyigin, W. A. King, M. Shurgalin // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96, № 11. – P. 6931 – 6933.
132. Goncalves C. New Candidate Multicomponent Chalcogenide Glasses for Supercontinuum Generation / C. Goncalves, M. Kang, B. Sohn, G. Yin, J. Hu, D. T. H. Tan, K. Richardson // *Appl. Sci.* – 2018. – V. 8. – P. 2082.
133. Качалова Н. М. Генерація спектрального суперконтинууму в мікроструктурованих волокнах / Н. М. Качалова, В. С. Войцехович, В. В. Хоменко // *Вісн. Київського нац. ун.-ту ім. Тараса Шевченка. Серія: фіз.-мат. науки.* – 2010. – № 4. – С. 279 – 282.
134. Sharma R. Computational design and analysis of  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$  based rib wave guide for mid-infrared supercontinuum generation / R. Sharma, S. Kaur, P. Chauhan, A. Kumar // *Optik.* – 2020. – V. 220. – P. 165032.
135. Chauhan P. Numerical exploration of coherent supercontinuum generation in multicomponent  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$  chalcogenide based photonic crystal fiber / P. Chauhan, A. Kumar, Y. Kalra // *Optical Fiber Technology.* – 2020. – V. 54. – P. 102100.
136. Zakery A. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review / A. Zakery, S. R. Elliott // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. – V. 330. – P. 1 – 12.
137. Popesku M. A. Non-crystalline chalcogenides / M. A. Popesku. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 384 p.
138. Vassilev V. S. Glass-forming regions, properties, and structure of the chalcogenide  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{SnTe}$  ( $\text{Ag}_4\text{SSe}$ ) systems / V. S. Vassilev, Z. G. Ivanova, L. Aljihman, E. Cernoskova, Z. Cernosek // *Materials Letters.* – 2005. – Vol. 59. – P. 85 – 87.

139. Yang G. Glass Formation and properties of chalcogenides in a  $\text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$  system / G. Yang, X. Zhang, J. Ren, Y. Yunxia, G. Chenw // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – Vol. 90, № 5. – P. – 1500 – 1503.
140. Hu J. Studies on structural, electrical, and optical properties of Cu doped As – Se – Te chalcogenide glasses / J. Hu, X. Sun, A. M. Agarwal, J.-F. Viens, L. C. Kimerling, L. Petit, N. Carlie, K. C. Richardson, T. Anderson, J. Choi, M. Richardson // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 063520.
141. Vassilev V. Multi component Cd(Zn)-containing Ge(As)-chalcogenide glasses (review) / V. Vassilev // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* – 2006. – V. 41, №3. – P. 257 – 276.
142. Мазурець І. І. Фазові рівноваги та склоутворення в квазіпотрійних системах  $\text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{Ga}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}} - \text{S, Se}$ ): автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / І. І. Мазурець. – Львів, 2006. – 20 с.
143. Когут Ю. М. Фазові рівноваги та склоутворення у системах  $\text{Ag}_2\text{X} - \text{PbX} - \text{GeX}_2$  ( $\text{X}=\text{S, Se}$ ) та споріднених: дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01 / Ю. М. Когут. – Луцьк, 2017. – 167 с.
144. Ковба Л. М. Рентгенофазовий аналіз / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
145. Бокий Т. Ф. Рентгеноструктурний аналіз / Т. Ф.Бокий, М. А. Порай-Кошиц. – М.: МГУ, 1964. – 189 с.
146. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-4-13. Руководство по эксплуатации. – С.-Пб.: НПП Буревестник, 1998. – 100 с.
147. Руководство по обработке результатов PDWin. – С.-Пб.: НПП Буревестник. – 1998. – 90 с.
148. Kraus W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – P. 301 – 303.

149. Akselrud L. G. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Grin', P. Yu. Zavalij, V. K. Pecharsky, V. S. Fundamensky // Collected Abstr. 12 th Eur. Crystallographic Meet., Moscow, August, 1989. – V. 3. – 155 p.
150. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. А. Фиалков. – М.: Наука, 1976.–504 с.
151. Олексеюк І. Д. Одержання і дослідження неорганічних напівпровідників: лабораторний практикум / І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк. – Луцьк: Ред.-вид. відд. «Вежа» Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 2002. – 280 с.
152. Богомолов И. А. Практическая металлография / И. А. Богомолов. – К.: Высшая школа, 1976. – 286 с.
153. Олексеюк И. Д. Механическая и химическая обработка полупроводниковых материалов / И. Д. Олексеюк, В. Г. Шульга. – Ужгород, 1978. – 52 с.
154. Микроскоп металлографический упрощенный ММУ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Ленинградское оптико-мех. объединение, 1972. – 27 с.
155. Глазов В. М. Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
156. Микротвердометр ПМТ–3. Инструкция по использованию. – Ленинградское оптико-мех. объединение, 1967. – 17 с.
157. Klymovych O. Quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / O. Klymovych, I. Ivashchenko, I. Olekseyuk, O. Zmiy, Z. Lavrynyuk // J. Phase Equilib. Diffus. – 2020. – V. 41, № 2. – P.157 – 163.
158. 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.

159. Zmiy O. F. Liquidus surface projection and glass formation in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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.
160. 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. Ostapuyuk, O. S. Klymovych // Chem. Met. Alloys. – 2008. – V. 1. – P.115 – 119.
161. Климович О. С. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / О. С. Климович, І. А. Іващенко, І. Д. Олексеюк, О. Ф. Змій // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія.– 2020. – Т. 25, № 1. – С. 31 – 42.
162. Купіч О. С. Фазові рівноваги та склоутворення в системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / 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.
163. 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. СНУ імені Лесі Українки. Хімічні науки. – 2013. – № 23. – С. 89 – 94.
164. Klymovych O. S. Phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$  system and crystal structure of the  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  compound / O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapuyuk // Chem. Met. Alloys. – 2008. – V. 1. – P. 288 – 292.
165. 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.

166. Купіч О. Квазібінарна система  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / О. Купіч, О. Змії, Т. Остап'юк, А. Борсук // 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. Н39.
167. Kupich O. The  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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.
168. Zmiy O. F. Component interaction 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 // X international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds: Collected abstracts, Lviv, September 17 – 20, 2007. – Lviv, 2007. – P. 30.
169. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / N. Wiberg. – Berlin: Walter de Gruyter, 1995. – S. 1838 – 1841.
170. 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. Змії, І. Д. Олексеюк // Наук. вісн. ВДУ імені Лесі Українки. Хімічні науки. – 2007. – № 15. – С. 14 – 18.
171. 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, Jiri Bila and H. Kamarudin // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116. – P. 143102.
172. Олексеюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах  $\text{Me} - \text{V}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$  / І. Д. Олексеюк. – Луцьк: Вежа, 1995. – 347 с.
173. Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low Temperatures / W. Kauzmann // Chem. Rev. – 1948. – Vol. 43. – P. 219 – 256.
174. Klymovych O. S. Glass formation and the properties glasses in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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.

175. 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.
176. 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. Алексеюк // Матеріали I Міжнародної конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук», Луцьк, 30.05 – 03.06.2015. – Луцьк: Вежа-Друк, 2015. – С.129 – 132.
177. Вайнштейн И. А. Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25, № 1. – С. 85 – 95.
178. Вайнштейн И. А. Правило Урбаха в стеклах  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Ю. В. Щапова // Физика твёрдого тела. – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 224 – 229.
179. Parasyuk O. V. Photothermal poling of glass complexes  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$  / O. V. Parasyuk, A. H. Reshak, T. L. Klymuk, I. I. Mazurets, O. V. Zamuruyeva, G. L. Myronchuk, J. Owsik // Opt. Commun. – 2013. – V. 307. – P. 1 – 4.
180. Клява Я. Г. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах / Я. Г. Клява // Физика твёрдого тела. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 1350 – 1353.
181. Kityk I. V. Two-photon absorption and photoinduced second-harmonic generation in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{PbCl}_2$  glasses / I. V. Kityk, J. Kasperczyk, K. Plucinski // J. Opt. Soc. Am. B. – 1999. – V. 16, № 10. – P. 1719 – 1724.

182. Kityk I. V. IR-induced second harmonic generation in  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{BaF}_2 - \text{PbCl}_2$  glasses / I. V. Kityk // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 10083 – 10087.
183. Kityk I. V. IR-stimulated second harmonic generation in  $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se} - \text{BaF}_2 - \text{PbCl}_2$  glasses / I. V. Kityk // *J. Mod. Opt.* – 2004. – V. 51. – P. 1179 – 1189.
184. Kassab L. P. R. Photoinduced non-linear optics of  $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$  glasses / L. P. R. Kassab, R. de A. Pinto, R. A. Kobayashi, M. Piasecki, P. Bragieli, I. V. Kityk // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – P. 1642 – 1645.
185. Тищенко П. В. Фазові рівноваги квазіпотрійних систем на основі сполук  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$ ,  $\text{AlY}$  ( $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$ ;  $\text{R} - \text{La, Er}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se}$ ;  $\text{Y} - \text{Cl, I}$ ) та властивості проміжних фаз і стекел: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / П. В. Тищенко. – Луцьк, 2019. – 154 с.
186. Данилюк І. В. Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз квазіпотрійних систем на основі  $\text{Ag}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{R}_2\text{X}_3$  ( $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$ ;  $\text{R} - \text{Y, La, Pr, Tb, Ho, Er}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se}$ ): дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / І. В. Данилюк. – Луцьк, 2016. – 180 с.

## ДОДАТКИ

### Додаток А. Список публікацій здобувача 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.
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. Ostapuyuk, O. S. Klymovych // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1. – P.115 – 119.  
<https://doi.org/10.30970/cma1.0040>
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  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  compound / O. S. Klymovych, O. F. Zmiy, L. D. Gulay, T. A. Ostapuyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2008. – Vol. 1. – P. 288 – 292.  
<https://doi.org/10.30970/cma1.0067>
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. СНУ імені Лесі Українки. Хімічні науки.* – 2013. – № 23. – С. 89 – 94.
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. Chyskŷ, Jiri Bila and H. Kamarudin // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P.143102.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4897457>
6. Климович О. С. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / 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)

7. Klymovych O. Quasi-ternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / 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>

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. Zmiy O. F. Liquidus surface projection and glass formation in the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  / 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  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  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*)
  7. Змій О. Ф. Синтез та властивості склозразків 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. (*заочна участь*)
  8. Березнюк О. П. Властивості склозразків 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*)

**Додаток Б. Зміна властивостей стекел системи  
Cu<sub>2</sub>Se – GeSe<sub>2</sub> – As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Таблиця Б.1

**Зміна властивостей стекел по ізоконцентраті 60 мол. % As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Склад, мол. %			T <sub>g</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>m</sub> , К	T <sub>gr</sub>	H, ГПа
Cu <sub>2</sub> Se	GeSe <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>					
35	5	60	464	603	726	0,64	—
33	7	60	459	613	731	0,63	—
30	10	60	459	620	742	0,62	—
25	15	60	460	625	783	0,59	
20	20	60	465	645	823	0,56	138
15	25	60	467	632	810	0,58	—
12	28	60	470	640	815	0,58	
10	30	60	483	697	827	0,58	138
6	34	60	480	675	805	0,58	
5	35	60	479	665	809	0,59	
2	38	60	490	672	770	0,64	
0	40	60	491	633	739	0,66	

Таблиця Б.2

**Зміна властивостей стекел по ізоконцентраті 0 мол. % Cu<sub>2</sub>Se**

Склад, мол. %			T <sub>g</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>m</sub> , К	T <sub>gr</sub>	H, ГПа
Cu <sub>2</sub> Se	GeSe <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>					
0	0	100	458	592	649	0,71	—
0	10	90	464	591	641	0,72	131
0	20	80	471	521	623	0,71	—
0	30	70	480	599	707	0,68	—
0	40	60	491	633	739	0,66	—
0	50	50	504	625	758	0,66	136
0	60	40	530	689	798	0,66	141
0	70	30	560	711	873	0,64	142
0	80	20	580	699	925	0,62	149
0	90	10	604	822	990	0,61	217
0	100	0	635	833	1010	0,63	162

Таблиця Б.3

**Зміна властивостей стекол по ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
5	0	95	448	575	647	0,69	–
5	5	90	452	594	640	0,71	119
5	15	80	458	523	629	0,72	–
5	25	70	472	609	715	0,66	–
5	35	60	479	665	809	0,59	–
5	40	55	484	607	803	0,60	137
5	45	50	491	673	811	0,61	–
5	50	45	499	697	821	0,61	143
5	55	40	507	733	841	0,60	–
5	60	35	512	726	854	0,60	173
5	65	30	517	686	863	0,60	–
5	75	20	533	678	910	0,58	177
5	80	15	545	680	932	0,58	184
5	85	10	561	676	965	0,58	205
5	90	5	582	790	995	0,58	–

Таблиця Б.4

**Зміна властивостей стекол по ізоконцентраті 10 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
10	0	90	451	584	646	0,70	146
10	5	85	442	554	630	0,70	–
10	10	80	449	528	630	0,71	146
10	20	70	449	594	786	0,57	104
10	30	60	483	697	827	0,58	138
10	40	50	480	617	847	0,57	146

Таблиця Б.5

**Зміна властивостей стекол по ізоконцентраті 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
15	0	85	427	497	670	0,64	–
15	5	80	443	568	628	0,69	145
15	10	75	439	535	651	0,67	–
15	15	70	448	524	782	0,57	–
15	20	65	453	558	781	0,58	–
15	25	60	467	632	810	0,58	–
15	30	55	483	583	812	0,59	–

Таблиця Б.6

**Зміна властивостей стекел по ізоконцентраті 20 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
20	0	80	421	540	668	0,63	115
20	5	75	431	599	670	0,64	145
20	10	70	453	513	652	0,69	141
20	20	60	465	645	823	0,56	–

Таблиця Б.7

**Зміна властивостей стекел по ізоконцентраті 0 мол. %  $\text{GeSe}_2$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
0	0	100	458	592	649	0,71	–*
5	0	95	448	575	647	0,69	–
10	0	90	451	584	646	0,70	146
15	0	85	427	497	670	0,64	–
20	0	80	421	540	668	0,63	115
30	0	70	459	501	738	0,62	–

Таблиця Б.8

**Зміна властивостей стекел по ізоконцентраті 5 мол. %  $\text{GeSe}_2$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
5	5	90	457	594	640	0,71	119
15	5	80	443	568	628	0,69	145
20	5	75	431	599	670	0,64	145
25	5	70	457	566	695	0,66	–
30	5	65	454	524	693	0,66	–
35	5	60	464	603	726	0,64	–

Таблиця Б.9

**Зміна властивостей стекел по ізоконцентраті 10 мол. %  $\text{GeSe}_2$** 

Склад, мол. %			Tg, К	Tc, К	Tm, К	Tgr	H, ГПа
$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{GeSe}_2$	$\text{As}_2\text{Se}_3$					
—	0	10	90	464	591	641	119
10	10	10	80	449	528	630	146
20	15	10	75	441	535	651	145
30	20	10	70	453	513	652	145
	30	10	60	459	620	742	

Додаток В. Дифрактограми склоподібних сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$

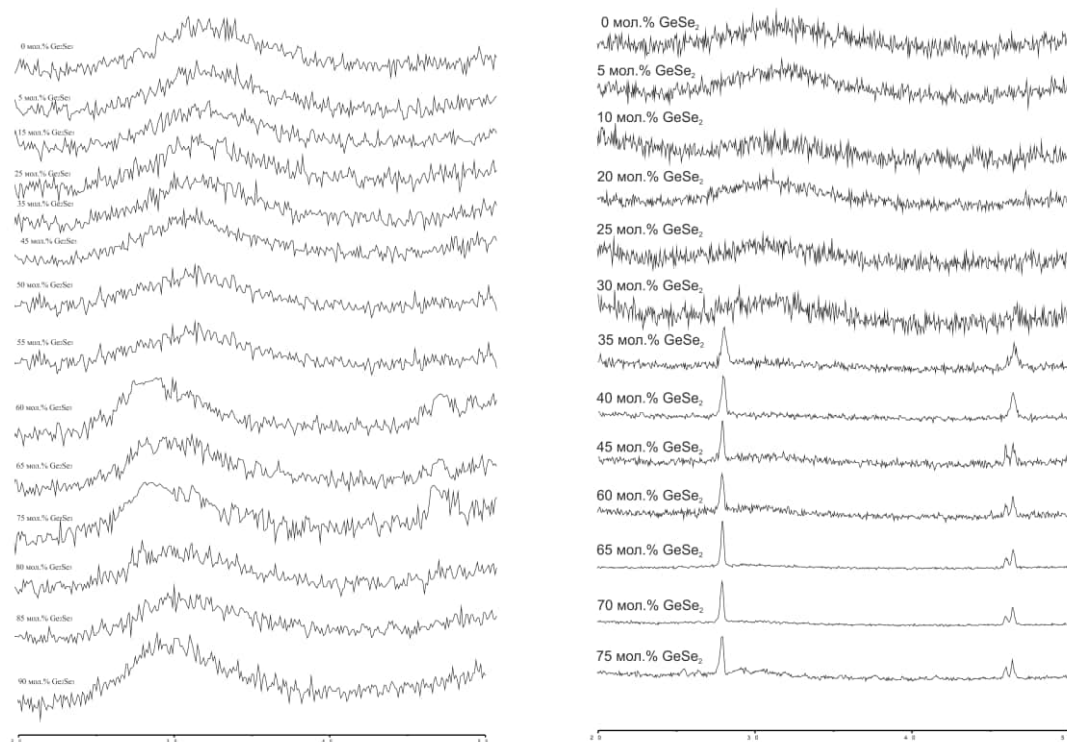


Рис. В.1. Дифрактограми склоподібних сплавів по ізоконцентрах 5 мол.% та 15 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$  у системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ .