

Міністерство освіти і науки України
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Остап'юк Тарас Анатолійович

УДК 544.344.016:54-161.6:546.[56+57+68+65+66]'22/23/13/15

Дисертація

Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}$ – $\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}$ – $\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ і Cu_2Se – $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ – Sb_2Se_3 та споріднених

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

Т.А. Остап'юк _____

Науковий керівник – кандидат хімічних наук, доцент Іващенко Інна Алімівна

Луцьк – 2020

АНОТАЦІЯ

Остап'юк Т. А. Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ і $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та споріднених. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Зміст анотації:

Дисертаційна робота присвячена вивченню фазових рівноваг та властивостей проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та споріднених. За результатами роботи вперше побудовано 7 ізотермічних перерізи систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ при 620 К, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К та 570 К, 9 діаграм стану та 14 політермічних перерізів систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та споріднених, 4 проекції поверхонь ліквідусу систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг. Вперше кристалічна структура сполук $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ визначена методом порошку. Кристалічна структура тетрарних сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ була визначена методом монокристалу.

Для монокристалів AgSbSe_2 ; $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$; $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$; $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$; $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі AgSbSe_2 та $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$; PbSe з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі PbSe виміряні значення питомої електропровідності при $T=300$ К та коефіцієнта термо-ерс.. Установлено, що кристали $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ належать до напівпровідників p -типу

провідності. Проаналізована залежність термоелектричної потужності від складу твердого розчину.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К та проекція її поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник були побудовані. Системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ є квазібінарними системами евтектичного типу, з координатами евтектичної точки в системі $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$: 70 мол.% $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 30$ мол.% Cu_2GeSe_3 , 780 К. В системі $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ координати евтектичної точки: 10 мол.% $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 90$ мол.% CuSbSe_2 , 750 К. Проекція поверхні ліквідусу представлена областями первинної кристалізації Cu_2Se (BTM), Cu_8GeSe_6 (BTM та НТМ), Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 . Поля розділені 9 нонваріантними точками у квазібінарних системах та 7 нонваріантними точками, що знаходяться у підсистемах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Розчинність на основі сполук не перевищує 5 мол.%, існування тетрарних фаз не було зафіксоване.

За допомогою рентгенофазового, мікроструктурного та диференційного термічного методів аналізу побудовано ізотермічний переріз при 620 К, проекцію поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, три діаграми стану та три політермічних перерізи по даній системі. Встановлено координати нонваріантних точок. Тетрарних та нових тернарних фаз у системі не виявлено. Межі розчинності на основі бінарних та тернарних сполук не перевищують 5 мол. %.

Попередньо невідома модифікація Cu_2SnSe_3 була отримана у квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$, яка була досліджена методом монокристалу. Структура була розшифрована у моноклінній сингонії (пр. гр. Cc), $a = 0,69612(14)$ нм, $b = 1,2043(2)$ нм, $c = 2,6481(5)$ нм, $\beta = 94,97(3)^\circ$.

За результатами досліджень 47 та 41 зразків, відповідно, побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при температурі 570 К. Встановлено, що твердий розчин на основі

AgSbSe_2 поширюється у досліджуваний трикутник на 8-10 мол. % $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. Нових тернарних чи тетрарних фаз у досліджуваних системах не виявлено.

За результатами досліджень зразків методом рентгенофазового аналізу побудований ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системі встановлено існування нової тетрарної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, яка кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту. Вперше була визначена кристалічна структура ізоструктурних сполук $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ методом порошку. Кристалічна структура тетрарних сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (пр. гр. $I-43m$, $a=1,02240(12)$ нм), $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (пр. гр. $I-43m$, $a=1,01800(12)$ нм) була вперше визначена методом монокристалу. Методом ДТА встановлений характер утворення $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. За результатами диференційно-термічного аналізу синтезованих зразків побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник.

На основі досліджень чотирьох перерізів та літературних даних стосовно взаємодії у квазібінарних системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}$ та $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Поверхня ліквідусу складається з п'яти полів первинної кристалізації фаз: Cu_2Se , PbSe (два поля), As_2Se_3 , CuAsSe_2 . В системі існує область розшарування, що знаходиться між кривими $\text{L}_2-\text{K}-\text{L}_1$, де К- критична точка, де відмінність між рідинами L_1 та L_2 зникає. Найбільшу площу займають поля первинної кристалізації сполук PbSe та Cu_2Se , які є найбільш високотемпературними. Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках U_1 та E . За результатами РФА та ДТА побудовано діаграму стану $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$. Встановлено, що тверді розчини на основі AgSbSe_2 сягають 53 мол. % PbSe . За результатами рентгенофазового аналізу 35 зразків побудований ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. З обох типів твердих розчинів

системи $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$ досліджені зразки у вигляді монокристалів. Показано, що змінюючи склад твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$ на основі AgSbSe_2 чи PbSe можна плавно змінювати їх електричні та термоелектричні властивості.

Ключові слова: напівпровідники, квазібінарні системи, ізотермічні перерізи, проекції поверхні ліквідусу, кристалічна структура, електричні та термоелектричні властивості.

Список публікацій:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.Д. Олексеюк // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія)*. – 2009. – Вип. 24. – С. 23–28.
2. Ostapyyuk T.A. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / T.A. Ostapyyuk, I. M. Yermiyuchuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. Vol. 2. – P. 164–169.
3. Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, Т.В. Юхимук, О.Ф. Змій // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія)* – 2009. – Вип. 29. – С. 35–40.
4. Олексеюк І.Д. Взаємодія компонентів у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, Л.М. Віскунець, О.Ф. Змій // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія)* – 2010. – Вип. 16. – С. 38–42.
5. Gulay L.D. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ / L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, T.A. Ostapyyuk, O.S. Klymovych, O.F. Zmiy // *Acta Cryst.* – 2010. Vol. C66. – P. 158–160.
6. Ostapyyuk T.A. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ system / T.A. Ostapyyuk, O. F. Zmiy, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk // *Chem. Met. Alloys*. – 2014. Vol. 7. – P. 20–25.

7. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія.– 2020. – Т. 25, № 2(74). – С. 54 – 63.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Змій О.Ф. Взаємодія компонентів у системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se}-\text{B}^{\text{II}}\text{Se}-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se}-\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{B}^{\text{II}}\text{Se}-\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$, $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$, $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ / О.Ф. Змій, Р.М. Павленко, О.С. Климович, І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, В.В. Хвалєба, Л.Д. Гулай, М. Дашкевич, А. Петрашко // Зб. Тез допов. XVII укр. конф. з неорг. хімії, 15-19 вересня 2008 р. – Львів, 2008. – С. 42 (*стендова доповідь*)
2. Єрміїчук І.М. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К / І.М. Єрміїчук, Т.А. Остап'юк, Змій О.Ф., І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. II Міжн. наук.-практ. конф. асп. студ. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє", 13-14 травня 2009 р. – Луцьк, 2009. – С. 12 (*стендова доповідь*)
3. Остап'юк Т.А. Взаємодія компонентів на перерізі $\text{SnSe}_2 - \text{CuSbSe}_2$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.М. Єрміїчук // Зб. Тез допов. X Всеукр. конф. студ. асп. "Сучасні проблеми хімії", 19-22 травня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 56 (*стендова доповідь*)
4. Єрміїчук І.М. Взаємодія фаз у системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.М. Єрміїчук, О.Ф. Змій, Т.А. Остап'юк, І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. XX Всеукр. конф. "Львівські хімічні читання", 1-4 червня 2009 р. – Львів, 2009. – С. Н24 (*стендова доповідь*)
5. Віскунець Л.М. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Л.М. Віскунець, Т.А. Остап'юк, І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. IV Міжн. наук.-практ. конф. асп. студ. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє", 12-13 травня 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 24 (*стендова доповідь*)

6. Остап'юк Т.А. Системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, Т.В. Юхимук // Зб. Тез допов. XI Всеукр. конф. студ. асп. "Сучасні проблеми хімії", 19-22 травня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 88 (*стендова доповідь*)
7. Остап'юк Т.А. Тверді розчини на перерізі $\text{PbSe} - \text{AgSbSe}_2$ / Т.А. Остап'юк, Г.Є. Давидюк, В.С. Панкевич, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Матер. Всеукр. конф. молодих вчених " Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи ", 20-21 жовтня 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 57 (*стендова доповідь*)
8. Остап'юк Т.А. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк // Зб. наук. праць XIII наук. конф. "Львівські хімічні читання", 28 травня-1 червня 2011 р. – Львів, 2011. – С. Н53 (*стендова доповідь*)
9. Остап'юк Т. Фазові рівноваги та властивості фаз у квазіпотрійних системах селенідів A^{I} (Cu, Ag), C^{IV} (Ge, Sn, Pb), D^{V} (As, Sb) та споріднених до них / Т. Остап'юк, О. Змій, І. Олексеюк // I Intern. Workshop "Actual problems of fundamental science", 30 травня-3 червня 2015 р. – Луцьк, 2015. – С. 267-270. (*стендова доповідь*)
10. Божко Н.А. Взаємодія компонентів AgSbSe_2 і PbSe та електричні і термоелектричні властивості твердих розчинів на їх основі / Н.А. Божко, О.В. Новосад, С.А. Федосов, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій, Т.А. Остап'юк // I Intern. Workshop "Actual problems of fundamental science", 30 травня-3 червня 2015 р. – Луцьк, 2015. – С. 84-87. (*стендова доповідь*)

SUMMARY

Ostapyuk T.A. Phase equilibria and properties of intermediate phases in the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ and $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ and related systems. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

Thesis for a Ph.D. degree in chemical sciences, speciality 02.00.01 “Inorganic Chemistry” – Ministry of Education and Science of Ukraine, Lesya Ukrainka Eastern European National University, Lutsk, 2020. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv.

Content of the summary:

The dissertation is devoted to the study of phase equilibria and properties of intermediate phases in the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ and $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ and related systems. The original results of the work are 7 isothermal sections of the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ systems at 620 K, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ systems at 620 K and 570 K, 9 phase diagrams and 14 vertical sections of the $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ and related systems, 4 liquidus surface projections of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ systems onto the concentration triangle. Fields of the primary crystallization of phases, nature and coordinates of mono- and invariant equilibria were determined for the first time. The crystal structure of the $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ compounds was determined for the first time by X-ray powder diffraction. The crystal structure of the quaternary compounds $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ was determined by X-ray single crystal diffraction.

Specific conductivity at 300 K and thermo-EMF coefficients were determined for the single crystals of AgSbSe_2 ; $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$; $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$; $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$; $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ from the field of the primary crystallization of AgSbSe_2 -based solid solutions and $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$; PbSe from the field of the primary crystallization of PbSe -based solid solutions. It was determined

that the $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ crystals are *p*-type semiconductors. The dependence of thermoelectric power on the composition of solid solutions was analyzed.

Isothermal section of the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ at 620 K and its liquidus surface projection onto the concentration triangle were constructed. The $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ systems are quasi-binary, of eutectic type, with the eutectic point coordinates 10 mol.% $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 90$ mol.% CuSbSe_2 , 750 K; and 70 mol.% $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 30$ mol.% Cu_2GeSe_3 , 780 K, respectively. The liquidus surface projection is represented by the fields of the primary crystallization of Cu_2Se (HTM), Cu_8GeSe_6 (HTM and LTM), Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 , and Cu_3SbSe_3 . The fields are separated by 9 invariant points in the quasi-binary systems and 7 invariant points located in the sub-systems $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. The solid solubility does not exceed 5 mol.%, no quaternary phases were found.

Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K, its liquidus surface projection, three phase diagrams and 3 vertical sections in the system were investigated by X-ray phase, microstructure and differential thermal analysis methods. The coordinates of invariant points were determined. No quaternary or new ternary phases were found in the system. The solid solubility limits based on binary and ternary compounds do not exceed 5 mol.%.

A previously unknown modification of Cu_2SnSe_3 was obtained in the quasi-binary system $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$, and investigated by X-ray single crystal diffraction. The structure was determined as the monoclinic symmetry, S.G. *Cc*, $a = 0.69612(14)$ nm, $b = 1.2043(2)$ nm, $c = 2.6481(5)$ nm, $\beta = 94.97(3)^\circ$.

Isothermal sections of the phase diagrams of the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ systems at 570 K were investigated on 47 and 41 samples, respectively. It was determined that the AgSbSe_2 -based solid solutions stretch inside the studied triangles to 8-10 mol.% $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. No new ternary or quaternary phases were found in the studied systems.

Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K was investigated by X-ray phase analysis. The existence of a new quaternary compound

$\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ was found in the system. The compound crystallizes in the cubic symmetry, S.G. $I-43m$, $a = 1.06945(1)$ nm, tetrahedrite structure type. The crystal structure of isostructural compounds $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ was determined for the first time by X-ray powder diffraction. The crystal structure of the quaternary compounds $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (S.G. $I-43m$, $a=1,02240(12)$ nm) $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (S.G. $I-43m$, $a=1,01800(12)$ nm) was determined by X-ray single crystal diffraction. The character of the formation of $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ in the peritectic reaction $\text{L}+\text{Cu}_2\text{Se}\leftrightarrow\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ at 750 K was determined by DTA. The liquidus surface projection of the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ was plotted from the results of differential thermal analysis of the synthesized samples.

Liquidus surface projection of the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ onto the concentration triangle was plotted from the investigation of 4 sections and literature data on interaction in the quasi-binary systems $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}$ and $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$. The liquidus surface consists of five fields of the primary crystallization of the phases Cu_2Se , PbSe (two fields), As_2Se_3 CuAsSe_2 . The system features a two-liquid field between the curves $\text{L}_2-\text{K}-\text{L}_1$ where K is the critical point where the difference between the liquids L_1 and L_2 disappears. The largest fields of the primary crystallization are those of PbSe and Cu_2Se as the ones with highest melting points. The fields of the primary crystallization are separated by monovariant curves that cross at invariant points U_1 and E.

Vertical sections $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$ were investigated by XRD and DTA. It was determined that the AgSbSe_2 -based solid solutions in the $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$ systems extend to 53 mol.% PbSe . Isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K was plotted from the results of X-ray phase analysis of 35 samples. Single-crystalline samples of both kinds of the solid solutions of the $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$ system were investigated. It was shown that electric and thermoelectric properties of AgSbSe_2 -based and PbSe -based solid solutions can be gradually changed by varying the composition within the $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$ system.

Keywords: semiconductors, quasi-binary systems, isothermal section, liquidus surface projection, crystal structure, electric and thermoelectric properties.

List of publications:

Publications in which the main scientific results of the thesis are published:

1. Ostapyuk T.A. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / T.A. Ostapyuk, O.F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // *Lesya Ukrainka Volyn Nat'l Univ. Sci. Bull. Ser. Chem.* – 2009. – Is. 24. – C. 23–28.
2. Ostapyuk T.A. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / T.A. Ostapyuk, I. M. Yermiychuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2009. Vol. 2. – P. 164–169.
3. Olekseyuk I.D. Phase equilibria at the isothermal section at 570 K in the $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ systems / I.D. Olekseyuk, T.A. Ostapyuk, T.V. Yukhymuk, O.F. Zmiy // *Lesya Ukrainka Volyn Nat'l Univ. Sci. Bull. Ser. Chem.* – 2009. – Is. 29. – C. 35–40.
4. Olekseyuk I.D. Interactions of the components in the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system / I.D. Olekseyuk, T.A. Ostapyuk, L.M. Viskunets, O.F. Zmiy // *Lesya Ukrainka Volyn Nat'l Univ. Sci. Bull. Ser. Chem.* – 2010. – Is. 16. – C. 38–42.
5. Gulay L.D. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ / L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, T.A. Ostapyuk, O.S. Klymovych and O.F. Zmiy // *Acta Cryst.* – 2010. Vol. C66. – P. 158 – 160.
6. Ostapyuk T.A. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ system / T.A. Ostapyuk, O.F. Zmiy, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseyuk // *Chem. Met. Alloys.* – 2014. Vol. 7. – P. 20–25.
7. Ostapyuk TA Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / T.A. Ostapyuk, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseyuk, O.F. Zmiy // *Visn. Odessa National un-ty. Series: Chemistry.*– 2020. Vol. 25, № 2 (74). – P. 54 – 63.

Scientific works that testify the approbation of the results of the thesis:

1. Zmiy O.F. Component interaction in the systems $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, where $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$, $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$, $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ / O.F. Zmiy, R.M. Pavlenko, O.S. Klymovych, I.D. Olekseyuk, T.A. Ostapyuk, V.V. Khvaleba, L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, A.

- Petraszko // Coll. Abstr. XVII Ukrainian Conf. Inorg. Chem. (September 15-19, 2008). – Lviv, 2008. – P. 42 [in Ukrainian] (*poster*)
2. Yermiychuk I.M. Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K / I.M. Yermiychuk, T.A. Ostapyuk, I.D. Olekseyuk // Coll. Abstr. III Int'l Sci.-Practical Student Conf. "Volyn by the eyes of young scientists: past, current, future" (May 13-14, 2009). – Lutsk, 2009. – P. 12 [in Ukrainian] (*poster*)
 3. Ostapyuk T.A. Component interaction at the $\text{SnSe}_2 - \text{CuSbSe}_2$ section / T.A. Ostapyuk, O.F. Zmiy, I.M. Yermiychuk // Coll. Abstr. X All-Ukr. Student Conf. "Modern Problems of Chemistry" (May 19-22, 2009). – Kyiv, 2009. – P. 56 [in Ukrainian] (*poster*)
 4. Yermiychuk I.M. Interaction of phases in the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system / I.M. Yermiychuk, O.F. Zmiy, T.A. Ostapyuk, I.D. Olekseyuk // Coll. Abstr. XX Sci. Conf. "Lviv Chemical Readings – 2009" (June 1-4, 2009). – Lviv, 2009. P. H24[in Ukrainian] (*poster*)
 5. Viskunets L.M. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system / L.M. Viskunets, T.A. Ostapyuk, I.D. Olekseyuk // Coll. Abstr. IV Int'l Sci.-Practical Student Conf. "Volyn by the eyes of young scientists: past, current, future" (May 12-13, 2010). – Lutsk, 2010. – P. 24 [in Ukrainian] (*poster*)
 6. Ostapyuk T.A. The $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ system / T.A. Ostapyuk, O.F. Zmiy, T.V. Yukhymuk // Coll. Abstr. XI All-Ukr. Student Conf. "Modern Problems of Chemistry" (May 19-22, 2010). – Kyiv, 2010. – P. 88 [in Ukrainian] (*poster*)
 7. Ostapyuk T.A. Solid solutions at the $\text{PbSe} - \text{AgSbSe}_2$ section / T.A. Ostapyuk, G.Y. Davydyuk, V.Z. Pankevych, I.D. Olekseyuk, O.F. Zmiy // Proceed. All-Ukrainian Conf. Young Scientists "Solid State Physics and Chemistry. State, Achievements and Prospects" (October 20–21, 2010). – Lutsk, 2010. – P. 57 [in Ukrainian] (*poster*)
 8. Ostapyuk T.A. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ system / T.A. Ostapyuk, O.F. Zmiy, I.A. Ivashchenko, I.D. Olekseyuk // Proceed. XIII Sci. Conf. "Lviv Chemical Readings" (May 28-June 4, 2011). – Lviv, 2011. P. H53 [in Ukrainian] (*poster*)

9. Ostapyuk T. Phase equilibria and properties of the phases in the quasiternary systems of the selenides A^I (Cu, Ag), C^{IV} (Ge, Sn, Pb), D^V (As, Sb) and related to them / T. Ostapyuk, O. Zmiy, I. Olekseyuk // I Intern. Workshop “Actual problems of fundamental science” (30 May-3 June 2015). – Lutsk, 2015. – P. 267-270. (*poster*)
10. Bozhko N.A. Interaction of the components $AgSbSe_2$ and $PbSe$ also electrical and thermoelectric properties of their solid solutions / N.A Bozhko, O.V Novosad, S. Fedosov, I.D. Olekseyuk, O.F. Zmiy, T.A. Ostapyuk // I Intern. Workshop “Actual problems of fundamental science” (30 May-3 June 2015). – Lutsk, 2015. – P. 84-87. (*poster*)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	12
1.1. Бінарні системи.....	12
1.1.1. Системи типу $A^I - Se$ ($A^I - Cu, Ag$).....	12
1.1.2. Системи $Cd(Pb) - Se$	15
1.1.3. Системи типу $C^{IV} - Se$ ($C^{IV} - Ge, Sn$).....	17
1.1.4. Системи типу $D^V - Se$ ($D^V - As, Sb$).....	20
1.2. Квазібінарні системи.....	22
1.2.1. Системи типу $A^I_2Se - Cd(Pb)Se$ ($A^I - Cu, Ag$).....	22
1.2.2. Системи типу $A^I_2Se - C^{IV}Se_2$ ($A^I - Cu, Ag; C^{IV} - Ge, Sn$).....	24
1.2.3. Системи типу $A^I_2Se - D^V_2Se_3$ ($A^I - Cu, Ag; D^V - As, Sb$).....	32
1.2.4. Системи типу $Cd(Pb)Se - D^V_2Se_3$ ($D^V - As, Sb$).....	36
1.2.5. Системи типу $C^{IV}Se_2 - Sb_2Se_3$ ($C^{IV} - Ge, Sn$).....	39
1.3. Квазіпотрійні системи типу $A^I_2Se - C^{IV}Se_2 - Sb_2Se_3$ ($A^I - Cu, Ag; C^{IV} - Ge, Sn$) та споріднені	41
1.4. Висновки з літературного огляду.....	41
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	44
2.1. Виготовлення зразків.....	44
2.1.1. Характеристика вихідних речовин.....	44
2.1.2. Методика синтезу зразків.....	44
2.2. Методи фізико-хімічного аналізу.....	46
2.2.1. Рентгенофазовий аналіз.....	47
2.2.1.1. Метод порошку	48
2.2.1.2. Метод монокристалу.....	49
2.2.2. Диференційний термічний аналіз.....	50
2.3. Мікроструктурний аналіз.....	53
2.4. Вимірювання мікротвердості.....	54

2.5. Дослідження електричних та термоелектричних властивостей.....	55
2.5.1. Вимірювання температурної залежності питомої електро- провідності.....	56
2.5.2. Вимірювання термо-е.р.с.....	57
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	58
3.1. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах типу $A^I_2Se - C^{IV}Se_2 -$ Sb_2Se_3 ($A^I - Cu, Ag; C^{IV} - Ge, Sn$).....	58
3.1.1. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Cu_2Se - GeSe_2 -$ Sb_2Se_3	58
3.1.1.1. Діаграма стану системи $Cu_2GeSe_3 - Sb_2Se_3$	58
3.1.1.2. Діаграма стану системи $Cu_2GeSe_3 - CuSbSe_2$	59
3.1.1.3. Політермічний переріз $Cu_2GeSe_3 - "GeSb_2Se_5"$	60
3.1.1.4. Політермічний переріз $CuSbSe_2 - GeSe_2$	61
3.1.1.5. Політермічний переріз $Cu_8GeSe_6 - Cu_3SbSe_3$	62
3.1.1.6. Політермічний переріз $Cu_8GeSe_6 - CuSbSe_2$	62
3.1.1.7. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Cu_2Se - GeSe_2 -$ Sb_2Se_3 при 620 К.....	64
3.1.1.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Cu_2Se -$ $GeSe_2 - Sb_2Se_3$	66
3.1.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Cu_2Se - SnSe_2 -$ Sb_2Se_3	69
3.1.2.1. Діаграма стану системи $SnSe_2 - Sb_2Se_3$	69
3.1.2.2. Діаграма стану системи $Cu_2SnSe_3 - Sb_2Se_3$	70
3.1.2.3. Політермічний переріз $CuSbSe_2 - SnSe_2$	71
3.1.2.4. Політермічний переріз $Cu_2SnSe_3 - "SnSb_2Se_5"$	72
3.1.2.5. Діаграма стану системи $Cu_2SnSe_3 - CuSbSe_2$	73
3.1.2.6. Політермічний переріз $Cu_2SnSe_3 - Cu_3SbSe_3$	74
3.1.2.7. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Cu_2Se - SnSe_2 -$ Sb_2Se_3 при 620 К	75

3.1.2.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$	76
3.1.2.9. Кристалічна структура Cu_2SnSe_3	80
3.1.3. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$	83
3.1.3.1. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К.....	83
3.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Cd, Pb}$; $\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$).....	87
3.2.1. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$	87
3.2.1.1. Діаграма стану системи $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$	87
3.2.1.2. Політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$	88
3.2.1.3. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$	89
3.2.1.4. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{“Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9\text{”}$	91
3.2.1.5. Політермічний переріз $\text{“Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}\text{”} - \text{“CdSb}_{18}\text{Se}_{28}\text{”}$	92
3.2.1.6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К.....	93
3.2.1.7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$	94
3.2.1.8. Особливості кристалічної структури сполук складу $\text{Cu}_{10,302}\text{Me}^{\text{II}}_{1,848}\text{D}^{\text{V}}_4\text{X}_{13}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$).....	97
3.2.1.8.1. Кристалічна структура сполук $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd, Fe, Co, Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ визначена методом порошку.....	97
3.2.1.8.2. Кристалічна структура тетраарних сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$, визначена методом монокристалу.....	108
3.2.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$	113

3.2.2.1. Діаграма стану системи $\text{PbSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$	113
3.2.2.2. Політермічний переріз CuAsSe_2 -“ PbAs_2Se_4 ”.....	114
3.2.2.3. Політермічний переріз CuAsSe_2 - PbSe	115
3.2.2.4. Політермічний переріз PbSe -“ Cu_3AsSe_3 ”.....	116
3.2.2.5. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-$ $\text{PbSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$	118
3.2.3. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} -$ Sb_2Se_3	120
3.2.3.1. Діаграма стану системи $\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$	121
3.2.3.2. Діаграма стану системи AgSbSe_2 - PbSe	123
3.2.3.3. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К.....	128
3.3. Термоелектричні властивості твердих розчинів на основі AgSbSe_2 та PbSe	129
РОЗДІЛ 4 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	135
4.1. Особливості взаємодії компонентів у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ та споріднених.....	135
4.2. Особливості кристалічної структури Cu_2SnSe_3	140
ВИСНОВКИ.....	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	144
ДОДАТКИ.....	160
Додаток А.....	160
Додаток Б.....	162
Додаток В.....	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ат.% – атомні відсотки;

ВТМ – високотемпературна модифікація;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

К.ч. – координаційне число;

мол.% – мольні відсотки;

НТМ – низькотемпературна модифікація;

пр. гр. – просторова група;

ПСТ – правильна система точок;

РСА – рентгеноструктурний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

$T_{пл.}$ – температура плавлення;

$T_{п.п.}$ – температура поліморфного перетворення;

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметри елементарної комірки;

$B_{ізот.}$ – параметри заміщення атомів в ізотропному наближенні;

E_g – енергія забороненої зони;

R_I, R_p – фактори розбіжності (метод порошку);

V – об'єм елементарної комірки;

$x/a, y/b, z/c$ – параметри атомів;

ρ – питомий опір.

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний рівень розвитку науки і техніки ставить особливі вимоги до матеріалознавства, що стимулює пошук нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних, фізичних та експлуатаційних властивостей. Для цього потрібно проводити подальші теоретичні та експериментальні роботи. Серед складних напівпровідникових систем важливе місце займають квазіпотрійні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких виступають d-елементи I, II груп, p-елементи IV, V груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та халькогени. Сполуки типу PbX , Sb_2X_3 , $A^I B^V X_2^{VI}$, де A^I – Cu, Ag; B^V – As, Sb; X – S, Se, Te володіють високим коефіцієнтом термоелектричної добротності, але пошук перспективних сполук з високоефективними термоелектричними властивостями, які дозволять замінити традиційні термоелектричні матеріали на основі токсичного свинцю і малопоширеного телуру, триває постійно. Важливим напрямком на сьогодні є ускладнення досліджуваних систем і, відповідно, речовин, які в них утворюються. Властивості напівпровідників пов'язані з хімічним складом, оскільки це визначає характер хімічного зв'язку між атомами речовини і тип кристалічної структури сполуки. Теоретичною базою для отримання сполук, сплавів та різноманітних композиційних матеріалів є побудова діаграм стану відповідних систем, які відображають характер взаємодії компонентів, фазовий склад сплавів, дають необхідні відомості про сумісність окремих елементів при різних температурах та ін., тому такі дослідження є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки у відповідності до науково-тематичних програм Міністерства освіти і науки України відповідно до планів держбюджетних тем “Синтез, ріст кристалів та властивості нових складних халькогенідних матеріалів твердотільної електроніки” (№ ДР 0109U000574,

2009-2011), “Одержання та властивості нових тетрарних халькогенідів для оптоелектроніки і нелінійної оптики” (№ ДР 0112U002159, 2012-2013), “Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості”(№ ДР 0117U002303, 2017-2019). Здобувачем в межах вказаних тем були проведені експериментальні дослідження, зокрема синтез зразків, вирощування монокристалів, проведення РФА та ДТА, підготовка матеріалів до публікацій.

Мета та завдання дослідження. Робота присвячена вивченню фазових рівноваг у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ з метою пошуку нових тетрарних сполук, твердих розчинів, встановлення їх протяжності, вирощування монокристалів нових сполук та окремих складів твердих розчинів, вивчення їх фізичних властивостей. Для цього виконувалися наступні **завдання**: отримати сплави для дослідження вищевказаних систем прямим однотемпературним методом синтезу; визначивши фазовий склад отриманих зразків методом РФА, побудувати ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ при 620 К, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К та 570 К; побудувати діаграми стану, політермічні перерізи, проєкції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$; методом порошку та монокристалу дослідити кристалічні структури проміжних тернарних та тетрарних фаз; розробити технології отримання монокристалів, дослідити їх фізичні властивості, зокрема електричні та термоелектричні.

Об’єкт дослідження: квазіпотрійні системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, монокристали складів Cu_2SnSe_3 , $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$, AgSbSe_2 , $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$, $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$, $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$, $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$, $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$, $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$, PbSe .

Предмет дослідження: ізотермічні, політермічні перерізи, проєкції поверхонь ліквідусу, кристалічні структури тернарних, тетрарних фаз, фізичні властивості монокристалів.

Методи дослідження: прямий однотемпературний метод синтезу, диференційно-термічний, рентгенофазовий, рентгеноструктурний аналізи, розчин-розплавний метод одержання монокристалів, дослідження типу провідності, коефіцієнту термо-е.р.с., питомої електропровідності.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджені фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. За результатами роботи вперше побудовано 7 ізотермічних перерізи систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ при 620 К, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К та 570 К, 9 діаграм стану та 14 політермічних перерізів систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, 4 проекції поверхонь ліквідусу систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон-і моноваріантних рівноваг. Вперше кристалічна структура сполук $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $x=1,848$ визначена методом порошку. Кристалічна структура тетрарних сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ була визначена методом монокристалу. Вперше отримані монокристали з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі AgSbSe_2 та PbSe ($\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$; $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$; $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$; $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$, $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$). Для них вперше були виміряні значення питомої електропровідності при $T=300$ К, коефіцієнт термо-е.р.с., тип провідності. Проаналізована залежність термоелектричної потужності від складу твердого розчину.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати по ізотермічним перерізам квазіпотрійних систем, політермічним перерізам, проекціям поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповняють довідникову базу для проведення кристалохімічних досліджень споріднених систем та в області напівпровідникового матеріалознавства. Діаграми стану досліджених квазібінарних систем дозволяють обрати методику отримання монокристалічних зразків. Показано, що змінюючи склад твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ на

основі AgSbSe_2 та PbSe можна плавно змінювати їх електричні та термоелектричні властивості, що має перспективу при розробці різних термоелектричних приладів.

Особистий внесок здобувача. Підготовка літературного огляду, синтез сплавів, РФА, ДТА зразків, побудова ізотермічних, політермічних перерізів, проєкцій поверхонь ліквідусу досліджуваних систем, вирощування монокристалів, РСА зразків було проведене дисертантом самостійно відповідно до вказівок наукового керівника к.х.н., доц. Іващенко І.А. та консультаціями к.х.н., доц. Змій О.Ф., д.х.н., проф. Олексеюка І.Д., розрахунок кристалічної структури сполук, обговорення отриманих результатів було проведене з д.х.н., проф. Гулаєм Л.Д. (кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки). Дослідження фізичних властивостей монокристалів проведено д.фіз.-м.н., проф. Федосовим С.А. (кафедра експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки), к.фіз.-м.н. Новосадом О. В. (кафедра експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки). Дисертант брав участь у підготовці зразків та обговоренні результатів дослідження властивостей монокристалів та полікристалічних взірців.

Апробація результатів. Отримані результати за темою дисертаційної роботи оприлюднені та апробовані на наукових конференціях: XVII всеукраїнська конференція з неорганічної хімії (Львів, 2008 р.), III міжнародна науково-практична конференція аспірантів і студентів «Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє» (Луцьк, 2009 р.), X всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2009 р.), XX всеукраїнська конференція «Львівські хімічні читання» (Львів, 2009 р.), IV міжнародна науково-практична конференція аспірантів і студентів «Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє» (Луцьк, 2010 р.), XI всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні

проблеми хімії» (Київ, 2010 р.), Всеукраїнська конференція молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2010), "Львівські хімічні читання" (Львів, 2011), First International Workshop "Actual problems of fundamental science", (Lutsk, 2015).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 робіт, в тому числі 6 статей в національних та 1 стаття в закордонних фахових журналах, тези 10 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Вона викладена на 165 сторінках (з них – 6 у додатках), містить 93 рисунка (з них – 1 у додатках), 24 таблиці (з них – 2 у додатках). Список використаних джерел нараховує 154 найменування.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Бінарні системи

1.1.1. Системи типу $A^I - Se$ ($A^I - Cu, Ag$)

Системи $Cu - Se$ і $Ag - Se$ є давно дослідженими і добре відомими з літературних джерел.

Система $Cu - Se$ досліджувалася в роботах [1-5] методами диференційно-термічного, мікроструктурного та рентгеноструктурного аналізів. Результати досліджень узагальнено в роботах [1,2]. Діаграму стану системи $Cu-Se$ за цими даними наведено на рис.1.1.

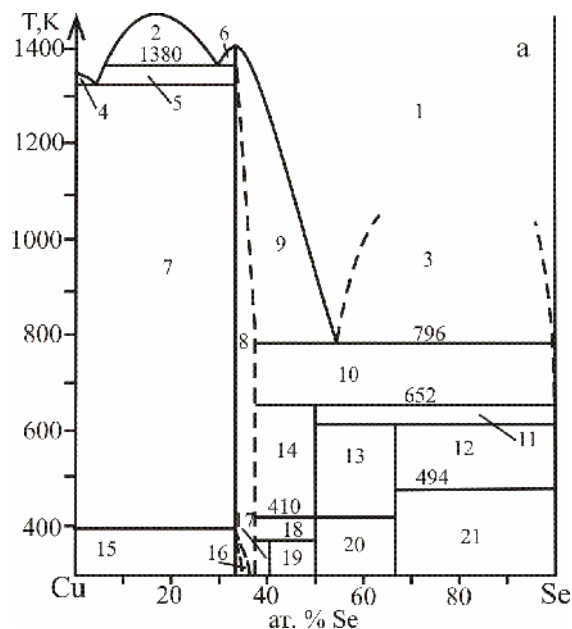


Рис 1.1. Фазові рівноваги в системі $Cu - Se$ [1]: 1 – L ; 2 – L_1+L_2 ; 3 – L_3+L_4 ; 4 – $L+Cu$; 5,6,9,10 – $L+\beta-Cu_{2-x}Se$; 7 – $Cu + \beta-Cu_{2-x}Se$; 8 – $\beta-Cu_{2-x}Se$; 11 – $L+\beta-CuSe$; 12 – $L+CuSe_2$; 13 – $\beta-CuSe+CuSe_2$; 14 – $\beta-Cu_{2-x}Se+\beta-CuSe$; 15 – $Cu+a-Cu_{2-x}Se$; 16 – $\alpha-Cu_{2-x}Se$; 17 – $\beta-Cu_{2-x}Se+Cu_3Se_2$; 18 – $\beta-Cu_{2-x}Se +\alpha-CuSe$; 19 – $Cu_3Se_2+\alpha-CuSe$; 20 – $\alpha-CuSe+CuSe_2$; 21 – $CuSe_2+Se$.

У роботі [1] встановлено існування таких фаз: Cu_2Se , яка утворюється при кристалізації з розплаву при температурі 1421 К; $CuSe$ та $CuSe_2$, що плавляться інконгруентно при температурах 652 та 605 К відповідно; Cu_3Se_2 , що утворюється твердофазно при взаємодії $Cu_{2-x}Se$ та $\alpha-CuSe$ при температурі 386

К. Купрум (II) селенід CuSe утворюється при 652 К з Cu_{2-x}Se і рідкої фази, а при 410 К піддається поліморфному перетворенню $\beta\text{-CuSe} \leftrightarrow \alpha\text{-CuSe}$ [1]. В Cu_2Se розчиняється невелика кількість селену, утворюючи область гомогенності, яка описується формулою Cu_{2-x}Se . Для складу, близького до стехіометричного, виявлено фазовий перехід при температурі 404 К. Збільшення вмісту селену понижує температуру фазового переходу і при кімнатній температурі кубічна фаза Cu_{2-x}Se зберігається в межах $0,15 < x < 0,25$ [2]. При температурах вище 1380 К між Cu_{2-x}Se і міддю існує область незмішуваності в рідкому стані. Зі сторони, багаті на селен, також існує область розшарування у рідкому стані при температурі понад 796 К, але границі існування двох рідких фаз вище від цієї температури не представлені у [2]. У роботах [3,4] діаграма стану Cu-Se відрізняється від попередньої температурами фазових перетворень і відсутністю сполуки CuSe_2 . Сполука Cu_2Se цікава фотоелектричними та термоелектричними властивостями, кристалізується з розплаву при температурі 1421 К [5]. Кристалічна структура поліморфних модифікацій та основні фізичні властивості Cu_2Se подані в таблиці 1.1 [1–4,5].

Таблиця 1.1

Фізико-хімічні властивості сполуки Cu_2Se

Модифікація	α	β
Сингонія	моноклінна	кубічна
Просторова група		$Fm\bar{3}m$
Параметри комірки, нм		
a	1,4087	0,586
b	2,0481	
c	0,4145	
Тип провідності	p	-
Концентрація носіїв струму, см^{-3}	$10^{18}\text{-}10^{19}$	-

В системі Ag – Se утворюється одна сполука складу Ag_2Se , яка плавиться конгруентно при 1173 К (рис 1.2.) [2].

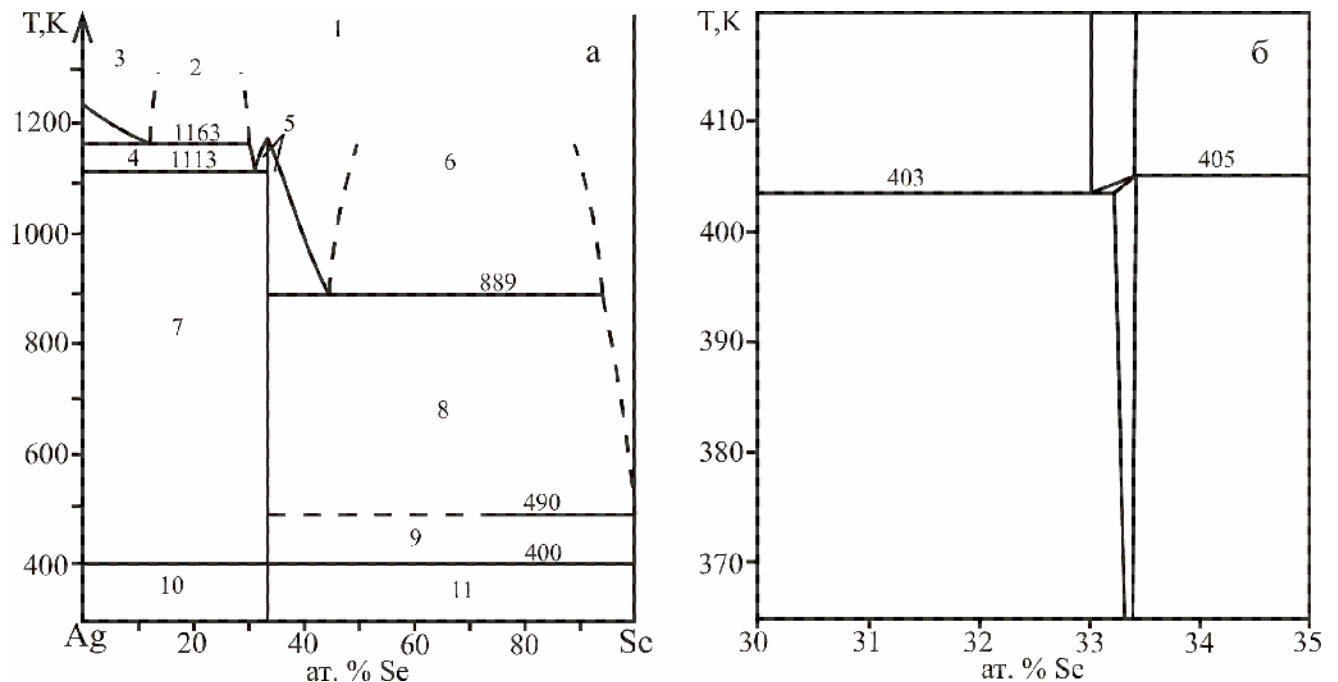


Рис 1.2. Фазові рівноваги в системі Ag – Se а [2], б [7]: 1 – L; 2 – L_1+L_2 ; 3 – L_2 ; 4 – $L+\text{Ag}$; 5 – $L+\text{Ag}_2\text{Se}$; 6 – L_3+L_4 ; 7 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}$; 8 – $L_1+\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$; 9 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}+\text{Se}$; 10 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}$; 11 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}+\text{Se}$.

При температурі 405 К (401 К [6]) Ag_2Se має поліморфне перетворення, причому перехід із високотемпературної кубічної модифікації $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ у низькотемпературну ромбічну $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ проходить через проміжну метастабільну тетрагональну фазу (рис 1.3. б) [7].

Між Ag_2Se і Ag, з однієї сторони, і Ag_2Se і Se – з другої, є дві області незмішуваності в рідкому стані в інтервалі концентрацій 12–32 і 44,5 – 95,0 ат.% Se при монотектичних температурах 1163 К і 889 К. При 1113 К і вмісту селену близько 32 ат.% Ag_2Se і Ag утворюють евтектику.

Кристалічна структура поліморфних модифікацій та основні фізичні властивості Ag_2Se подані в таблиці 1.2 [8, 9].

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні властивості сполуки Ag_2Se

Модифікація	α	β
Сингонія	Ромбічна	Кубічна
Просторова група	$P2_12_12_1$	$Im\bar{3}m$
Параметри комірки, нм		
a	0,4333	0,5043
b	0,7062	
c	0,7764	
Тип провідності	n	-
Концентрація носіїв струму, см^{-3}	$2,8 \cdot 10^{18}$	10^{19}

1.1.2. Системи Cd(Pb) – Se

Система Cd – Se вивчалась авторами [2, 10-15]. Діаграма стану системи Cd – Se подана на рис 1.3 [10]. Гострий максимум при температурі плавлення CdSe (1512 К при тиску 1 атм) вказує на незначну дисоціацію CdSe. Сполука утворює вироджену евтектику з Cd та Se при 593 та 492 К, відповідно. В системі існує значна область незмішування в рідкому стані в частині CdSe та Se.

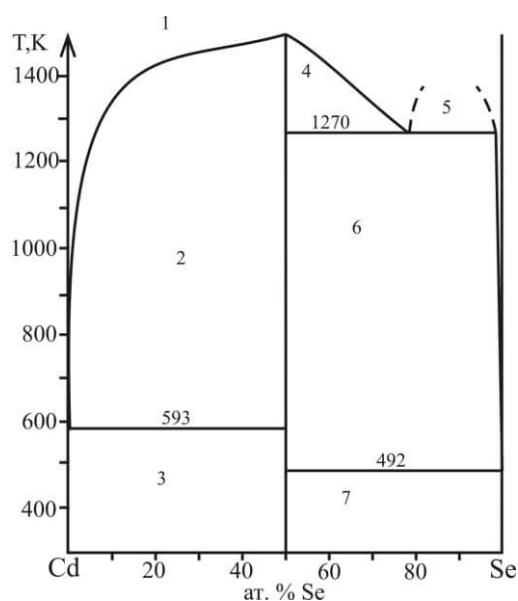


Рис 1.3. Фазові рівноваги в системі Cd – Se [10]: 1 – L; 2 – $L_1 + \text{CdSe}$; 3 – Cd + CdSe; 4 – $L_1 + \text{CdSe}$; 5 – $L_1 + L_2$; 6 – $L_2 + \text{CdSe}$; 7 – CdSe + Se.

Область однорідності на основі CdSe невелика і становить зі сторони Cd 0,015 ат.% при 593 К та зі сторони Se 0,002 ат.% при 492 К [2]. Кристалічна структура поліморфних модифікацій та основні фізичні властивості CdSe подані в таблиці 1.3. Температура фазового переходу сфалерит – вюрцит у CdSe становить 630 ± 3 К, ентальпія $\Delta H_{\alpha-\beta} = 1,2\pm 0,2$ кДж/моль [14].

Таблиця 1.3

Фізико-хімічні властивості сполуки CdSe

Модифікація	α (Сфалерит)	β (Вюрцит)
Сингонія	Кубічна	Гексагональна
Просторова група	$F-43m$	$R\bar{6}_3mc$
Параметри комірки, нм		
a	0,54109	0,3820
c		0,6260

Хоча Плюмбум належить до IV групи Періодичної системи, ступінь окиснення +2 для нього не характерна і халькогеніди типу PbX_2 не утворюються. Тому система Pb – Se розглядається разом з Cd – Se. Система Pb – Se досліджувалась авторами [16]. В ній існує одна сполука – PbSe, що плавиться конгруентно при 1353,9 К (Рис.1.4). Максимум на кривій ліквідусу зміщений в сторону надлишку Se відносно стехіометричного складу і відповідає 50,005 ат. % Se. В інтервалі 76 – 98,8 % Se в системі Pb – Se існує область розшарування. Температура монотектичної реакції становить 951,5 К. Екстраполяцією лінії ліквідуса був знайдений склад евтектики поблизу Pb, який відповідає 0,013 % Se. Зі сторони селену існує вироджена евтектика з температурою плавлення 493,2 К. Область гомогенності PbSe простягається як в сторону надлишку селену, так і в сторону надлишку свинцю. Максимальна її протяжність становить від 49,967 до 0,028 ат. % Se при температурі 1073 К.

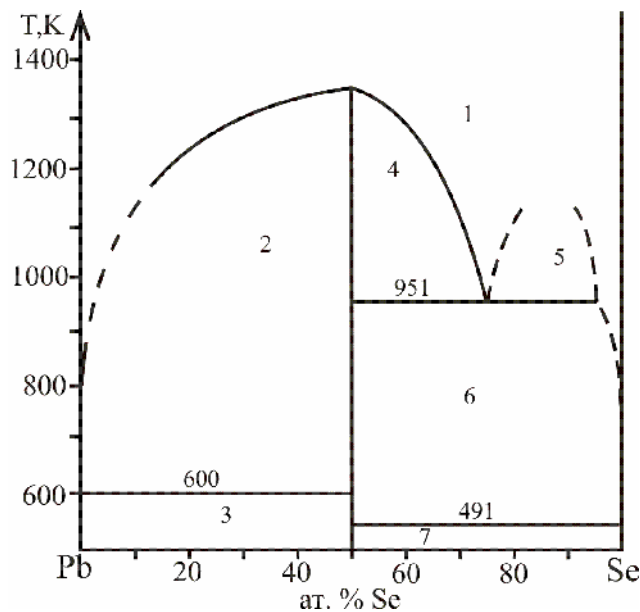


Рис 1.4. Фазові рівноваги в системі Pb – Se [16]: 1 – L; 2 – L₁ + PbSe; 3 – Pb + PbSe; 4 – L₁ + PbSe; 5 – L₁ + L₂; 6 – L₂ + PbSe; 7 – PbSe + Se.

Сполука PbSe кристалізується в кубічній сингонії. Просторова група – $Fm\bar{3}m$, структурний тип – NaCl, період комірки $a = 0,61243$ нм [17].

1.1.3. Системи типу C^{IV} – Se (C^{IV} – Ge, Sn)

Дослідженню системи Ge – Se присвячена велика кількість робіт, які представлені в монографії [17], діаграма стану системи наведена на рис. 1.5. В системі виявлено дві сполуки – моно- і диселенід германію. За даними більшості авторів, моноселенід плавиться інконгруентно при температурі 948 К. Для GeSe характерним є наявність двох поліморфних модифікацій: стабільних при нормальних умовах низькотемпературної α -фази, і високотемпературної кубічної β -фази. Диселенід германію плавиться конгруентно при 1015 К і добре розчиняється в розчинах лугів [18].

Відомі три поліморфні модифікації сполуки GeSe₂. Низькотемпературною є жовто-оранжева α -модифікація, жовті монокристали β -GeSe₂ (табл.1.4), γ -GeSe₂ – червоного кольору. Кристалічна структура останньої модифікації не визначена. За електричними властивостями германій диселенід наближається до ізоляторів [22]. Ширина забороненої зони для цієї сполуки рівна 2,69 еВ.

Перші відомості про діаграму стану системи Sn–Se наводяться в роботі [17] (рис 1.6). В ній вказується на існування двох сполук: SnSe і SnSe₂. В системі зі сторони Sn виявлена широка область розшарування у рідкому стані (від 18 до 45 ат.% Se) [17].

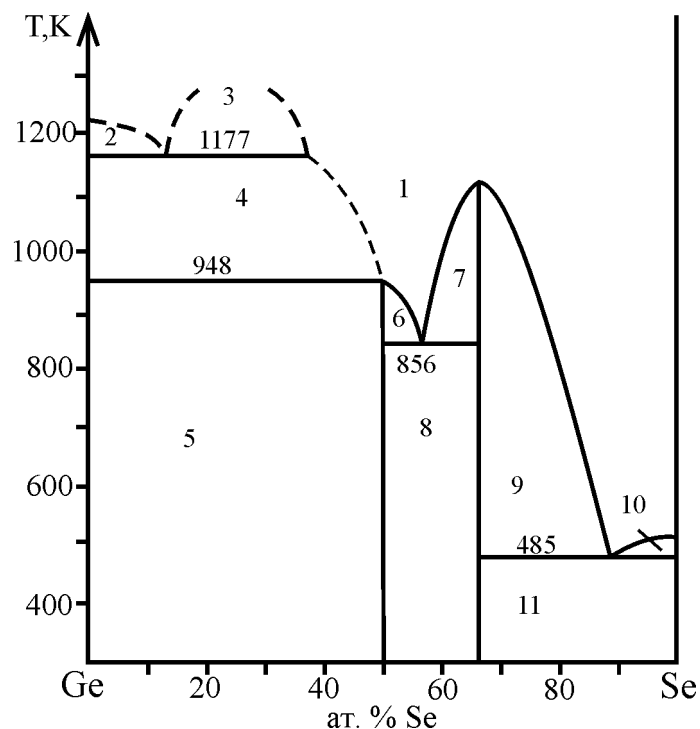


Рис 1.5. Фазові рівноваги в системі Ge – Se [17, 23]: 1 – L; 2 – L₂ + Ge; 3 – L₁ + L₂; 4 – L₁ + Ge; 5 – GeSe + Ge; 6 – L + GeSe; 7 – L₁ + GeSe₂; 8, – GeSe + GeSe₂; 9 – L₁ + GeSe₂; 10 –L₁ + Se; 11 – GeSe₂ + Se.

Таблиця 1.4

Фізико-хімічні властивості сполуки GeSe₂ [20,21]

Модифікація	α	β
Сингонія	Ромбічна	Моноклінна
Просторова група	$R\bar{3}m$	$P2_1/c$
Параметри комірки, нм		
a	0,6953	0,7016
b	1,2220	1,6796
c	2,304	1,1831

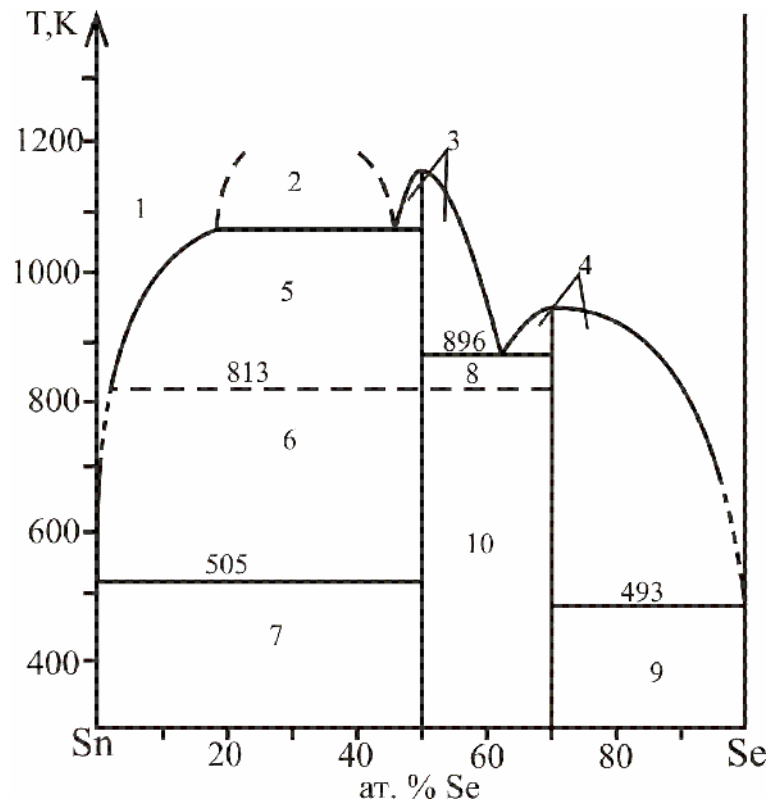


Рис 1.6. Фазові рівноваги в системі Sn – Se [17, 23]: 1 – L; 2 – L₁+L₂; 3 – L₂ +β-SnSe; 4 – L₂+SnSe₂; 5 – L₁+β-SnSe; 6 – L₁+ α-SnSe; 7 – α-SnSe+Sn; 8 – β-SnSe+SnSe₂; 9 – SnSe₂+Se; 10 – α-SnSe+SnSe₂.

Станум моноселенід плавиться з відкритим максимумом (конгруентно) при температурі 1153 К; при 813 К він має фазове перетворення, яке добре реєструється на кривих нагрівання сплавів в області складів 40-50 ат.%Se: низькотемпературна α -модифікація при 813К переходить у високотемпературну ромбічну β -модифікацію.

Станум диселенід плавиться конгруентно при 948 К і утворює евтектику зі SnSe при 896 К з вмістом Se – 61 ат%. SnSe₂ є добре вивченою сполукою. Відомо, що кристали вирощені із газової фази мають електронний тип провідності, а кристали, що вирощені із розплаву – дірковий тип провідності. Станум диселенід кристалізується у тригональній сингонії, просторова група $P3m$, параметри решітки: $a=0,3811$ нм, $c=0,6137$ нм.

Станум диселенід – напівпровідникова сполука з шириною забороненої зони $E_g = 1,0-1,1$ eV. Власна провідність спостерігається вище 500 К [23].

1.1.4. Системи типу $D^V - Se$ ($D^V - As, Sb$)

Халькогеніди загальною формулою A_2B_3 діляться на $A_2^{III}B_3^{VI}$, $A_2^VB_3^{VI}$. В металів V групи, As, Sb, Bi, в нормальному стані мають три неспарених *p*-електрони які в сполуках $A_2^VB_3^{VI}$ функціонують як валентні. Тобто елементи V групи ведуть себе як трьохвалентні метали.

Діаграми стану системи As – Se, що досліджувалась у роботах [24-26], практично, не відрізняються (рис. 1.7). У даній системі встановлено існування двох сполук, As_2Se_3 і AsSe, які плавляться конгруентно. Часткові діаграми $As_2Se_3 - Se$, $As_2Se_3 - AsSe$ та $AsSe - As$ носять евтектичний характер

При кристалізації сплавів в умовах високих гідростатичних тисків (30-70 кбар) з температур від 1273 К і нижче вдалося одержати кристалічні зразки в інтервалі концентрацій від 60 до 100 ат. % Se. У зазначеній області концентрацій знаходиться евтектика $As_2Se_3 + Se$, що містить ~ 20 ат. % As і плавиться при 423 К. Сполука As_2Se_3 у цих умовах кристалізується в β -модифікацію. За даними рентгеноструктурного аналізу, вона відмінна від α - As_2Se_3 , яку одержують тривалим відпалом зі склоподібного стану [24]. Сполука α - As_2Se_3 утворюється при 648 К, кристалізується у моноклінній сингонії. Елементарна комірка містить 4 формульних одиниці. Параметри елементарної комірки $a = 1,2053$, $b = 0,9890$, $c = 0,4277$ нм; $\beta = 90^\circ 28'$. Просторова група $P2_1/n$. Густина 4,80 г/см³ [27].

В системі Sb–Se утворюється одна сполука Sb_2Se_3 , що плавиться конгруентно при температурі 863 К (рис.1.7 а, б) [28,29]. Сполука Sb_2Se_3 з селеном утворює вироджену евтектику з температурою плавлення, що близька до температури плавлення селену. Область розшарування обмежена моноваріантною кривою, критична точка якої лежить при температурі 893 К і складі, близькому до 36 ат.% Se. Між областю розшарування і сполукою Sb_2Se_3 є евтектика при 50 ат.% Se і температурі 814 К [28,29].

Сполука Sb_2Se_3 кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр. $Pnma$, структурний тип Sb_2S_3 , параметри елементарної комірки: $a=1,1633$ нм, $b=1,1780$ нм, $c=0,3985$ нм, $\rho=5,843$ г/см³, $T_{пл} - 863$ К [30,31].

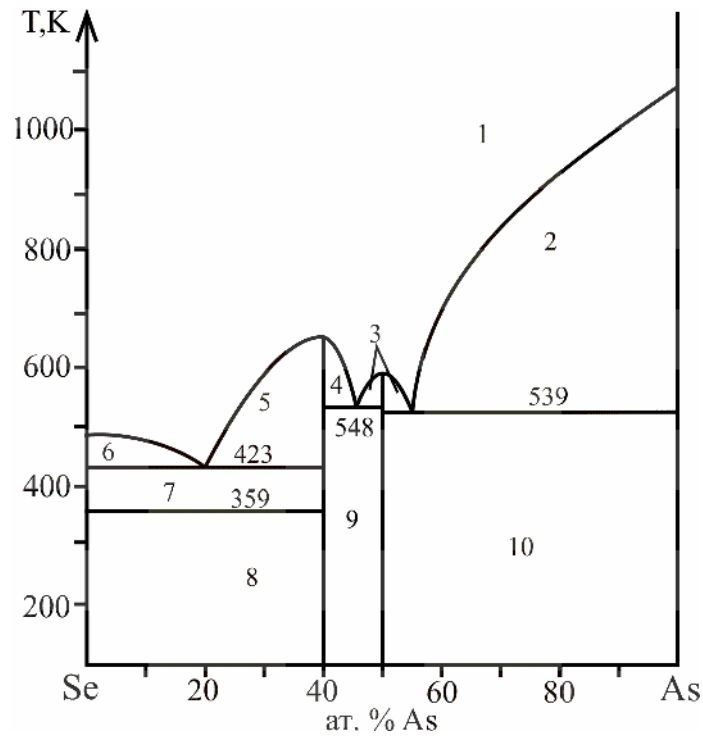


Рис 1.7. Фазові рівноваги в системі Se – As [24]: 1 – L; 2 – L+As; 3 – L+AsSe; 4,5 – L+ β -As₂Se₃; 6 – L+Se; 7 – Se + β -As₂Se₃; 8 – α -As₂Se₃ +Se; 9 – As₂Se₃ +AsSe; 10 – AsSe+As.

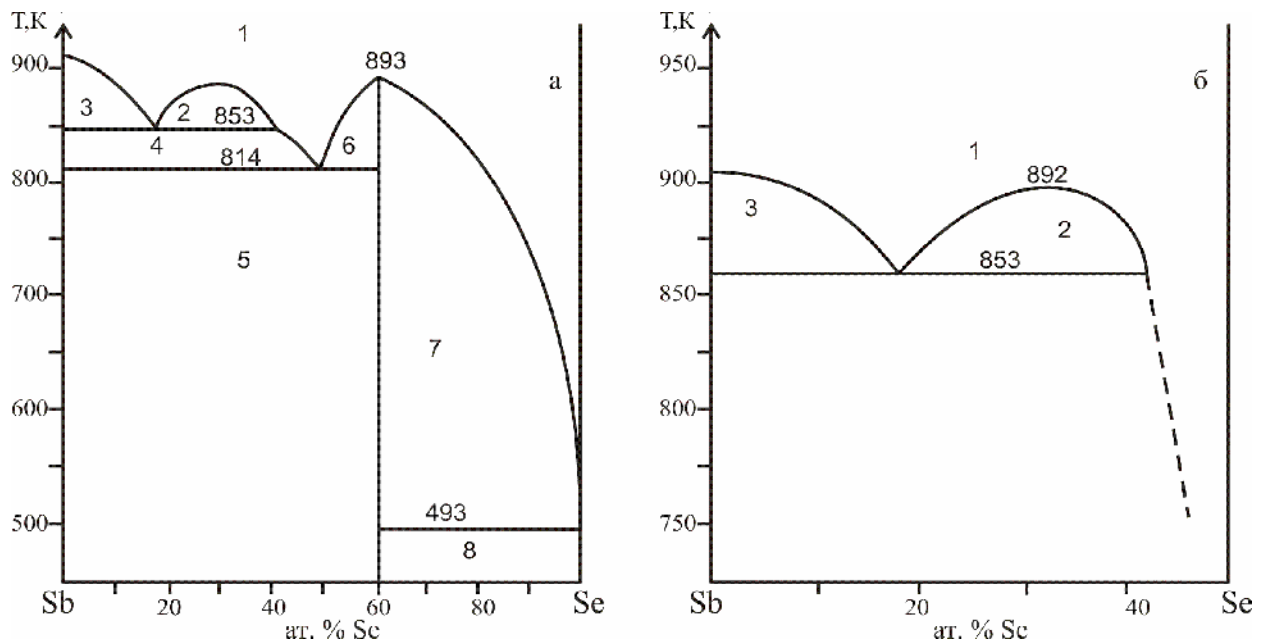


Рис 1.8. Фазові рівноваги в системі Sb – Se, а – [2,28], б – [29]: 1 – L; 2 – L₁ +L₂; 3, 4 – L+Sb; 5 – Sb+Sb₂Se₃; 6, 7 – Sb₂Se₃ + L; 8 – Sb₂Se₃ +Se.

1.2. Квазібінарні системи

1.2.1. Системи типу $A^I_2Se - Cd(Pb)Se$ ($A^I - Cu, Ag$)

З систем типу $A^I_2Se - Cd(Pb)Se$ ($A^I - Cu, Ag$) ми розглядаємо тільки системи $Cu_2Se - CdSe$, $Cu_2Se - PbSe$, $Ag_2Se - PbSe$. Усі системи досліджувались раніше і уже відомі в літературі.

Система $Cu_2Se - CdSe$ досліджувалась у роботах [32 – 34], і зображена на рис. 1.9. Дана система є евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Координати евтектичної точки: 53 мол.% $CdSe$, $T=1183$ К. Тверді розчини на основі купрум селеніду існують в межах від 0 до 50 мол. % $CdSe$ при $T_{ев}$. Із пониженням температури розчинність зменшується. Розчинність із сторони селеніду кадмію становить 3,5 мол. % при $T_{ев}$ і зменшується при зниженні температури.

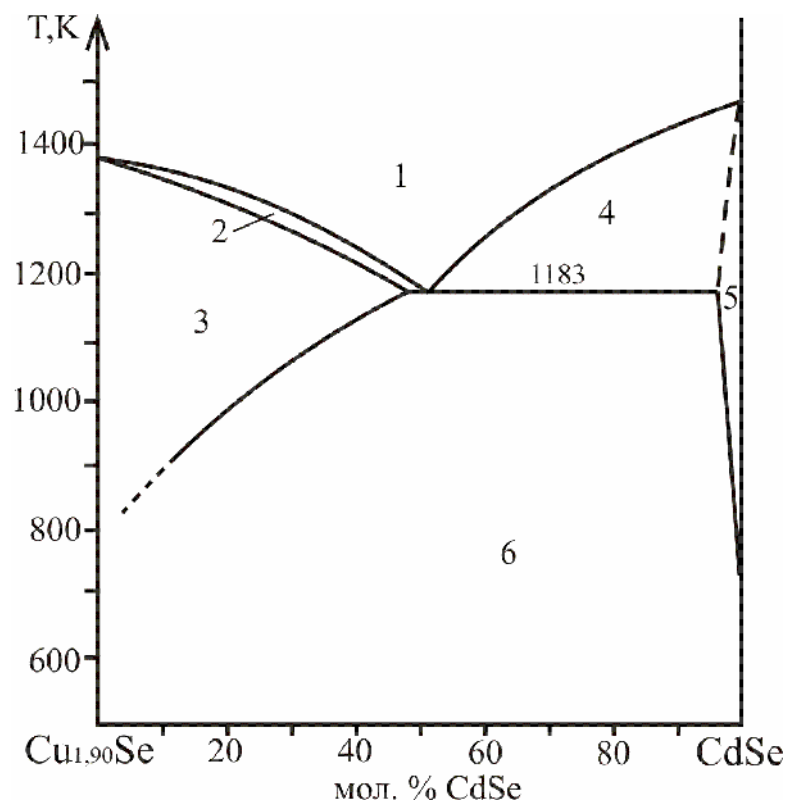


Рис. 1.9. Фазові рівноваги в системі $Cu_{1,90}Se - CdSe$ [32]: 1 – L; 2 – L+ α ; 3 – α ; 4 – L+ β ; 5 – β ; 6 – $\alpha + \beta$.

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ була досліджена авторами [35,36]. Діаграма стану системи наведена на рис.1.10. Дана система є евтектичного типу без утворення проміжних фаз. Евтектичний процес відбувається при температурі 886 К, а евтектична точка відповідає складу 46 мол. % PbSe . При 420 К відбувається перитектоїдний процес: $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{PbSe} \leftrightarrow \alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$.

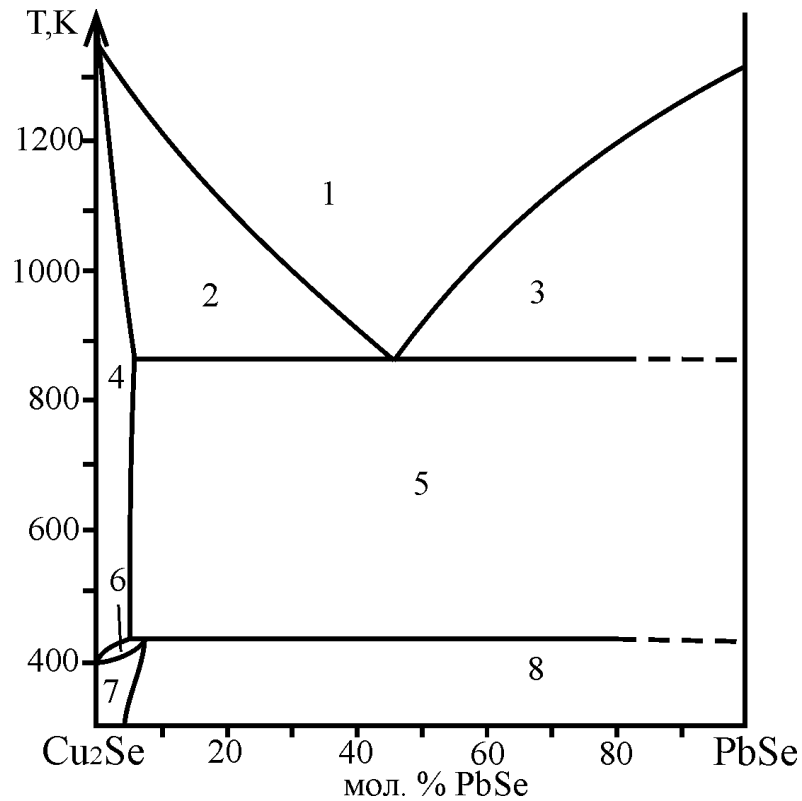


Рис.1.10. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ [35]: 1 – L; 2 – L + $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 3 – L + PbSe ; 4 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 5 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{PbSe}$; 6 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 7 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$; 8 – $\alpha - \text{Cu}_2\text{Se} + \text{PbSe}$.

Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ була досліджена авторами [16, 36-38]. Діаграма стану системи наведена на рис.1.11. Діаграма стану евтектичного типу. Координати евтектичної точки відповідають складу 25% мол. PbSe , евтектика кристалізується при температурі 933 К. Розчинність Ag_2Se в PbSe при 870 – 920 К становить 0,2 – 0,25 мол. %.

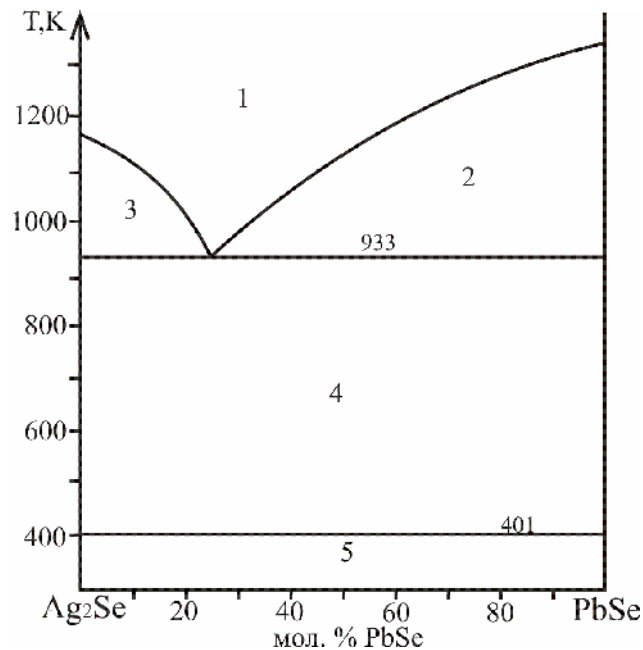


Рис. 1.11. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ [38]: 1 – L; 2 – L + PbSe; 3 – L + $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$; 4 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ + PbSe; 5 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ + PbSe.

1.2.2. Системи типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$)

З систем типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$) ми розглядаємо тільки системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$. Вказані квазібінарні системи уже досліджувались раніше і описані в літературі.

Дослідженню фазових рівноваг і структури проміжних фаз, які утворюються в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$, присвячено роботи [39-47]. За даними [42] (рис.1.13), виявлено дві сполуки: Cu_2GeSe_3 та Cu_8GeSe_6 , які плавляться інконгруентно при 1037 K і 1083 K, відповідно. Фазі Cu_8GeSe_6 при 328 K властиве поліморфне перетворення. У роботі [43] наведено фазову діаграму цього перерізу (рис.1.14), де вказується, що сполука Cu_2GeSe_3 плавиться конгруентно при 1056 K і їй властиве поліморфне перетворення при 893-938 K. Авторами [48] було підтверджено існування сполук Cu_2GeSe_3 та Cu_8GeSe_6 , перша плавиться конгруентно при 1053 K. Сполука Cu_8GeSe_6 утворюється за перитектичною реакцією при 1083 K і володіє двома поліморфними перетвореннями при 983 K та 333 K. Координати евтектики між Cu_8GeSe_6 та Cu_2GeSe_3 38 мол. % GeSe_2 і 1033 K.

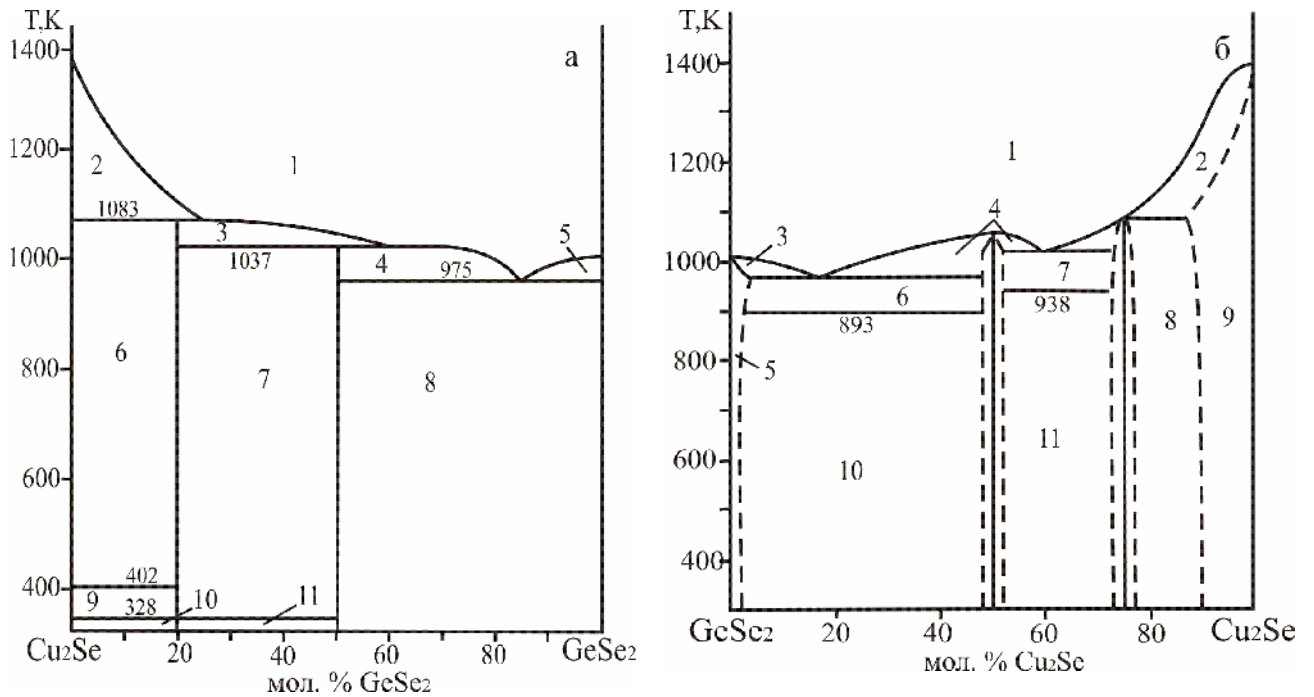


Рис. 1.13. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$, а – [42]: 1 – L, 2 – L + $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, 3 – L + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$, 4 – L + Cu_2GeSe_3 ; 5 – L + GeSe_2 , 6 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$, 7 – $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + Cu_2GeSe_3 , 8 – Cu_2GeSe_3 + 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 – $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + Cu_2GeSe_3 ;
 б - [43]: 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + β , 4 – L + $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$, 5 – β , 6 – β + $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$, 7 – $\beta\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ + Cu_6GeSe_5 , 8 – Cu_6GeSe_5 + α , 9 – α , 10 – β + $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$, 11 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ + Cu_6GeSe_5 .

У літературі трапляється декілька інтерпретацій кристалічної структури Cu_2GeSe_3 [40]. Зокрема, у роботі [46] говориться, що вона має кубічну комірку (стр. тип ZnS) з періодом $a = 0,555$ нм, автори [39–45] – тетрагональну (стр. тип CuFeS_2), пр.гр, $I-42d$ з періодами кристалічної решітки $a = 0,5595$ нм, $c = 0,5482$ нм. У роботі [47] на основі монокристалічних досліджень встановлено, що сполука Cu_2GeSe_3 кристалізується в пр. гр. $Imm2$ (власний структурний тип), з періодами елементарної комірки $a=1,1860$ нм, $b=0,3960$ нм, $c=0,5485$ нм.

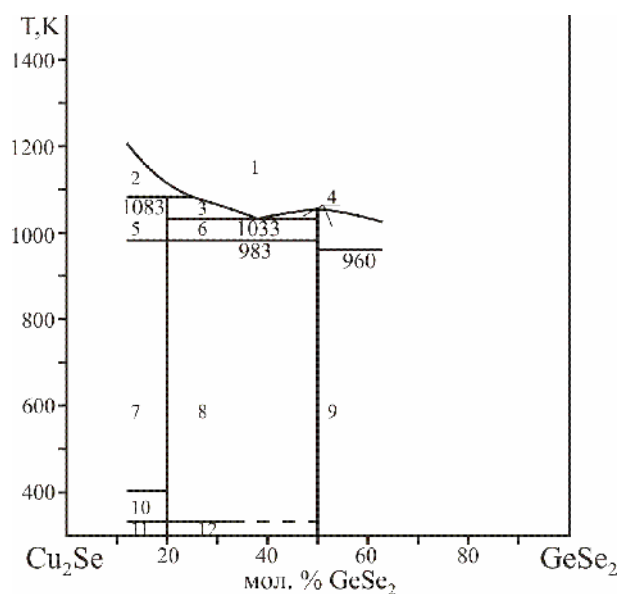


Рис. 1.14. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ [48]: 1 – L, 2 – L + $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, 3 – L + $\gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$, 4 – L + Cu_2GeSe_3 , 5 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ + $\gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$, 6 – $\gamma\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + Cu_2GeSe_3 , 7 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ + $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$, 8 – $\beta\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + Cu_2GeSe_3 , 9 – Cu_2GeSe_3 + 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 – $\alpha\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ + Cu_2GeSe_3 .

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ досліджувалась у роботах [43,48–51]. В ній встановлено існування однієї сполуки Cu_2SnSe_3 , що має конгруентний характер плавлення і утворюється при стехіометричному співвідношенні $\text{Cu}_2\text{Se}:\text{SnSe}_2$ (1:1). Діаграми фазових рівноваг вказаної системи наведені на рис. 1.15–1.17. Координати евтектик, що утворюються між тернарною сполукою і компонентами системи, дещо відмінні у поданих роботах. Так, в роботі [48] координати евтектик складають 15 мол.% Cu_2Se , 877 К і 73 мол.% Cu_2Se , 941 К (рис.1.15). В роботі [43] координати евтектик складають 20 і 60 мол.% Cu_2Se (рис.1.16). В роботі [49] квтектичні точки знаходяться при 16 мол.% Cu_2Se , 853 К і 78 мол.% Cu_2Se , 938 К (рис.1.17).

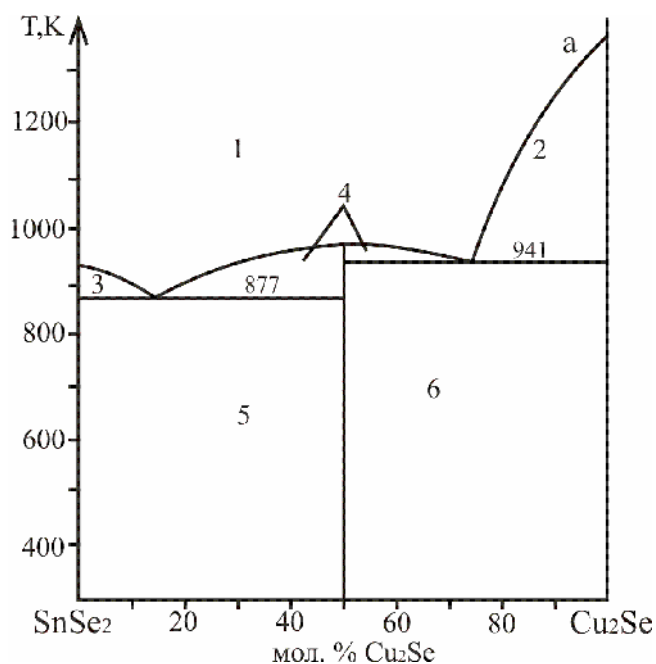


Рис. 1.15. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, а – [48]: 1 – L; 2 – L + Cu_2Se ; 3 – L + SnSe_2 ; 4 – L + Cu_2SnSe_3 ; 5 – $\text{SnSe}_2 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$; 6 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$.

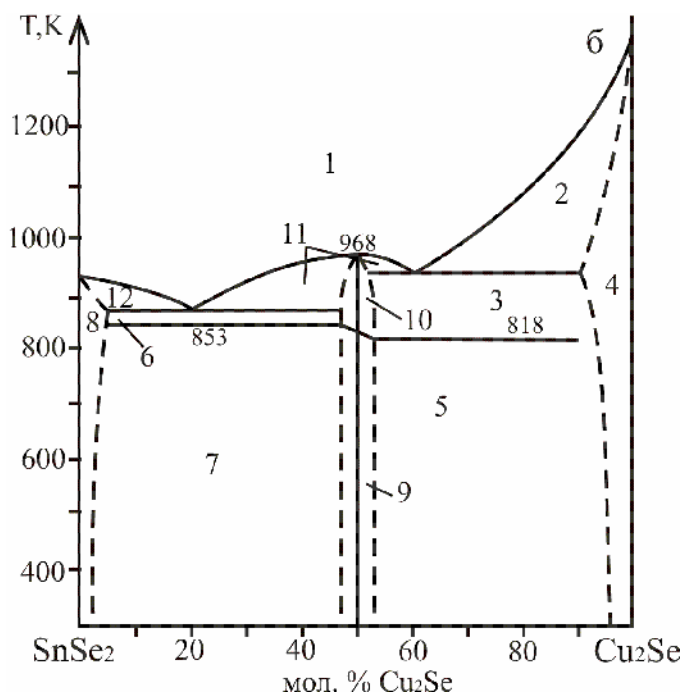


Рис. 1.16. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, б – [43]: 1 – L; 2 – L + α ; 3 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha$; 4 – α ; 5 – $\beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha$; 6 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3 + \beta$; 7 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \beta$; 8 – β ; 9 – $\beta\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$; 10 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$; 11 – L + Cu_2SnSe_3 ; 12 – L + β .

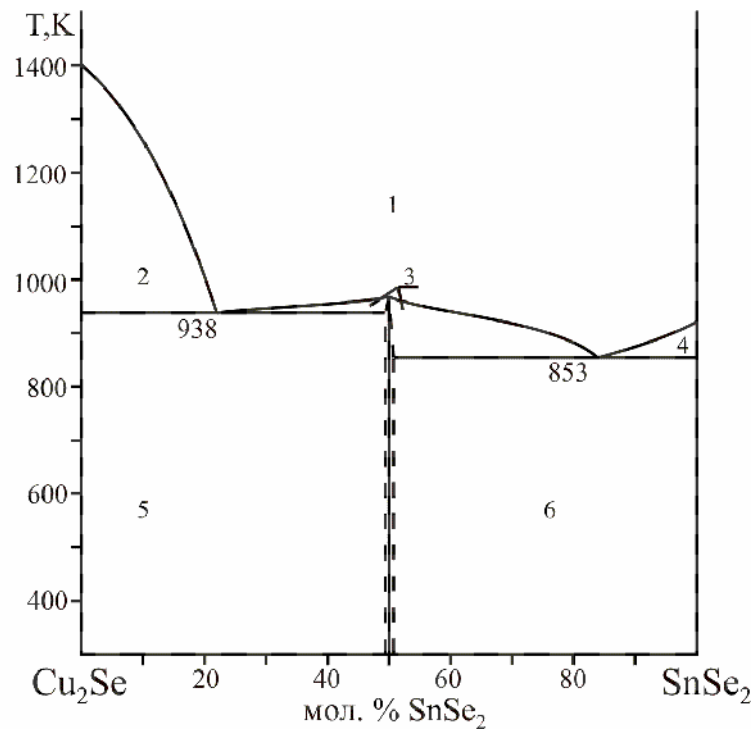


Рис. 1.17. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ [49]: 1 – L; 2 – L+ Cu_2Se ; 3 – Cu_2SnSe_3 +L; 4 – L+ SnSe_2 ; 5 – Cu_2SnSe_3 + β - Cu_2Se ; 6 – Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 .

Розчинність на основі компонентів системи, згідно з [43], зі сторони SnSe_2 складає 3 мол.% Cu_2Se , а на основі Cu_2Se становить 10 мол.% SnSe_2 при евтектичній температурі. Для тернарної сполуки Cu_2SnSe_3 характерне поліморфне перетворення, яке відбувається в інтервалі температур 853 – 818 К (рис.2.5.б). Згідно з роботою [49] (рис.1.17) в підсолідусній області зі сторони Cu_2Se спостерігаються ефекти при температурі, що близька до 413К, що, напевно, відповідає фазовому перетворенню Cu_2Se .

Сполука Cu_2SnSe_3 кристалізується в кубічній сингонії, структурний тип - сфалерит з періодом елементарної комірки $a=0,56877$ нм [50]. У роботі [51] говориться, що Cu_2SnSe_3 має тетрагональну комірку з періодами $a=0,5689$ нм, $c=1,137$ нм. У роботі [52] сполука Cu_2SnSe_3 описується як така, що кристалізується у моноклінній сингонії, пр. гр. Cc і параметри елементарної комірки $a=0,67378$ нм, $b=1,1820$ нм, $c=0,67505$ нм, кут моноклінності $\beta=108,42^\circ$. Cu_2SnSe_3 належить до алмазоподібних напівпровідників, оскільки має валентну електронну конфігурацію 4 ел/ат.

Дослідження системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ проведено в роботах [54–59].
 Діаграма стану системи, побудована авторами [59], наведена на рис.1.18.

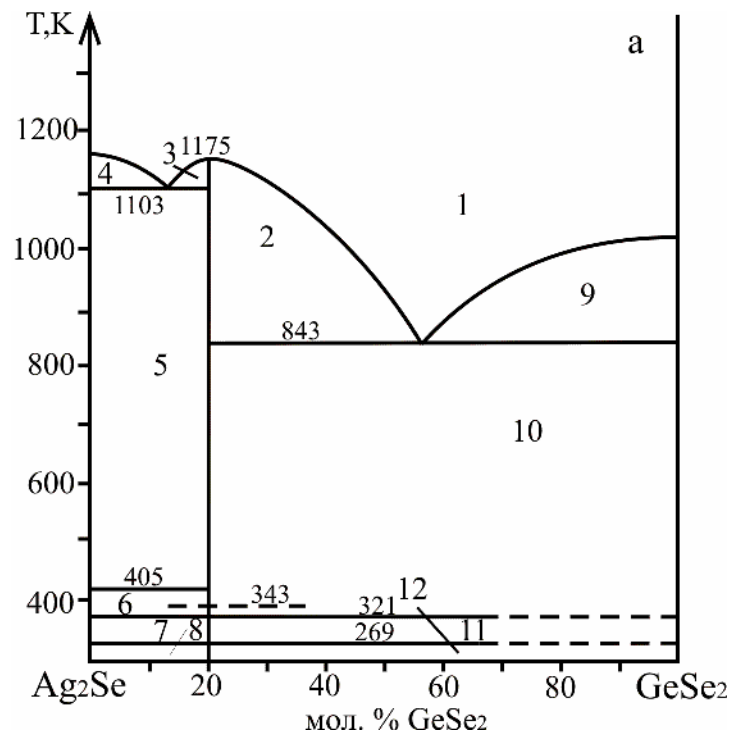


Рис. 1.18. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$, а – [59]: 1 – L, 2,3 – L + $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 4 – L + $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, 5 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ + $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 6 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ + $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 7 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ + $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 8 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ + $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 9 – L + GeSe_2 , 10 – $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ + GeSe_2 , 11 – $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ + GeSe_2 , 12 – $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ + GeSe_2 .

На перетині $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ виявлена сполука Ag_8GeSe_6 , що плавиться конгруентно при 1175 К і має три поліморфні модифікації. Координати евтектик: 1103 К, 13 мол.% GeSe_2 ; 843 К, 57 мол.% GeSe_2 [59]; 1103 К, 7 мол.% GeSe_2 ; 838 К, 40 мол.% GeSe_2 [58]. Близькою до вищенаведеної є діаграма стану $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ побудована авторами [55].

При дослідженні перетину $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$ авторами [55–59] виявлено сполуки Ag_8GeSe_6 і Ag_2GeSe_3 (рис. 1.19).

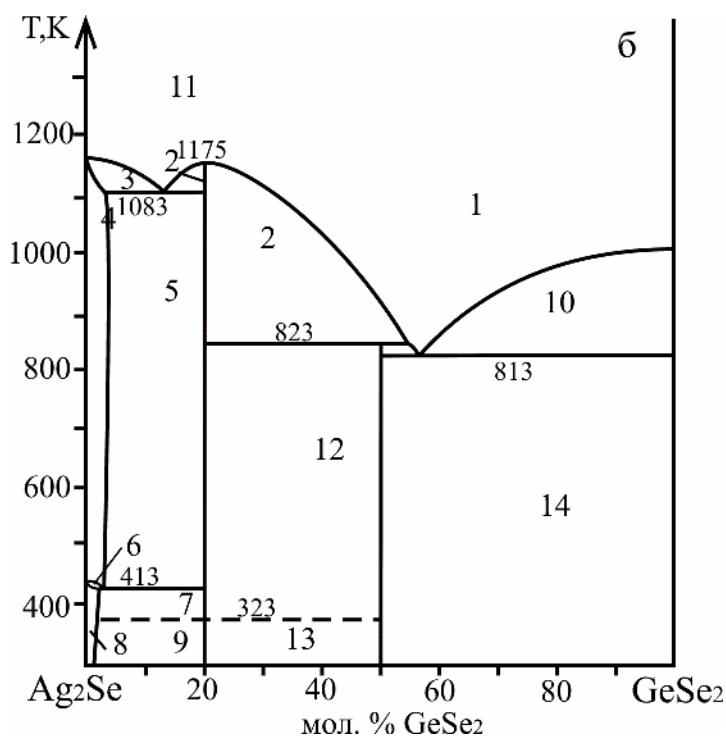


Рис. 1.19. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2$, б - [55–57]: 1 – L, 2 – L + $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 3 – L + β , 4 – β , 5 – $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ + β , 6 – α + β , 7 – $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ + α , 8 – α , 9 – $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ + α , 10 – L + GeSe_2 , 11 – L + Ag_2GeSe_3 , 12 – Ag_2GeSe_3 + $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 13 – Ag_2GeSe_3 + $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, 14 – Ag_2GeSe_3 + GeSe_2 .

Сполука Ag_8GeSe_6 плавиться конгруентно, а Ag_2GeSe_3 утворюється за перитектичною реакцією при 823 К. Склади перитектичної (55 мол.% GeSe_2) і евтектичної (56 мол.% GeSe_2) точок, а також їх температури розміщені дуже близько, що, як відмічають автори, утруднює одержання сполуки Ag_2GeSe_3 . $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ кристалізується в пр.гр. $Pmn2_1$, $a = 0,7823$ нм, $b = 0,7712$ нм, $c = 1,0885$ нм; $Z = 2$ [60,61]. $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ кристалізується у пр.гр. $F-43m$ [62].

Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ була досліджена авторами [63-65]. Діаграма стану системи, побудована авторами [64], наведена на рис. 1.20. В системі утворюється сполука Ag_8SnSe_6 . Відносно її типу плавлення в літературі наводяться суперечливі дані. Згідно [63,64] дана сполука плавиться інконгруентно при 1008 К і є диморфною. Згідно [65] сполука Ag_8SnSe_6 плавиться конгруентно при 1017 К.

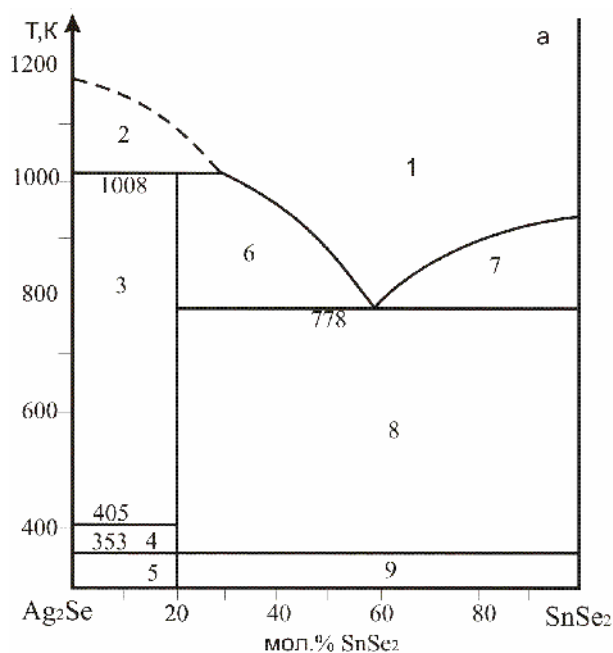


Рис. 1.20. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, а – [64]: 1 – L; 2 – L + $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$; 3 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$; 4 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} + \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$; 5 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} + \alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$; 6 – L + $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$; 7 – L + SnSe_2 ; 8 – $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2$; 9 – $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2$.

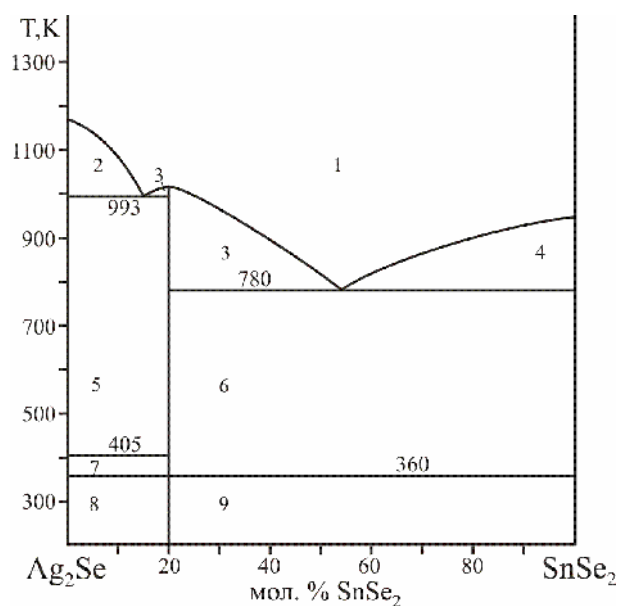


Рис. 1.21. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ [48]: 1 – L, 2 – L + $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, 3 – L + $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$, 4 – L + SnSe_2 , 5 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$, 6 – $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2$, 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 – $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 + \text{SnSe}_2$.

В роботі [48] (рис.1.21) проводились дослідження стосовно способу утворення сполуки Ag_8SnSe_6 , які підтвердили конгруентний характер її плавлення. Встановлено, також, що сполука Ag_2SnSe_3 не утворюється. Сплав еквімолярного складу є двохфазним як за даними рентгеноструктурного так і мікроструктурного аналізів; на мікроструктурі шліфа цього складу чітко видно первинні виділення кристалів Ag_8SnSe_6 .

Сполука Ag_8SnSe_6 володіє поліморфним перетворенням при 360 К. Нижче цієї температури кристалізується $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$, структура якої не встановлена, $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ кристалізується у ромбічній сингортії, пр.гр. $Pmn2_1$, $a=0,79168$ нм, $b=0,78219$ нм, $c=1,10453$ нм і є ізоструктурною до $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ [61]. За даними [63] високотемпературна $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ кристалізується в кубічній гранецентрованій комірці або примітивній кубічній [66].

1.2.3. Системи типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$)

З систем типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$, $\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$) ми розглядаємо тільки системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Дані системи досліджувались і є відомими в літературних джерелах.

Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис.1.22) характеризується утворенням двох проміжних сполук – CuSbSe_2 з конгруентним характером плавлення при 765 К та Cu_3SbSe_3 із інконгруентним характером плавлення ($\text{L}+\beta\text{-Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$) при 808 К [67]. На основі Cu_2Se та Sb_2Se_3 утворюються обмежені області твердих розчинів, які нижче температури 500 К є незначними.

Система досліджувалась також в роботі [68] в ділянці 48 – 52 мол.% Sb_2Se_3 . В результаті побудована мікродіаграма стану в цих межах (рис. 1.23). Встановлено існування тернарної сполуки CuSbSe_2 , яка має конгруентний характер плавлення. При евтектичній температурі 744 К ширина області гомогенності CuSbSe_2 рівна 0,88 мол.%, а розчинність Cu_2Se в CuSbSe_2 становить 0,68 мол.%.

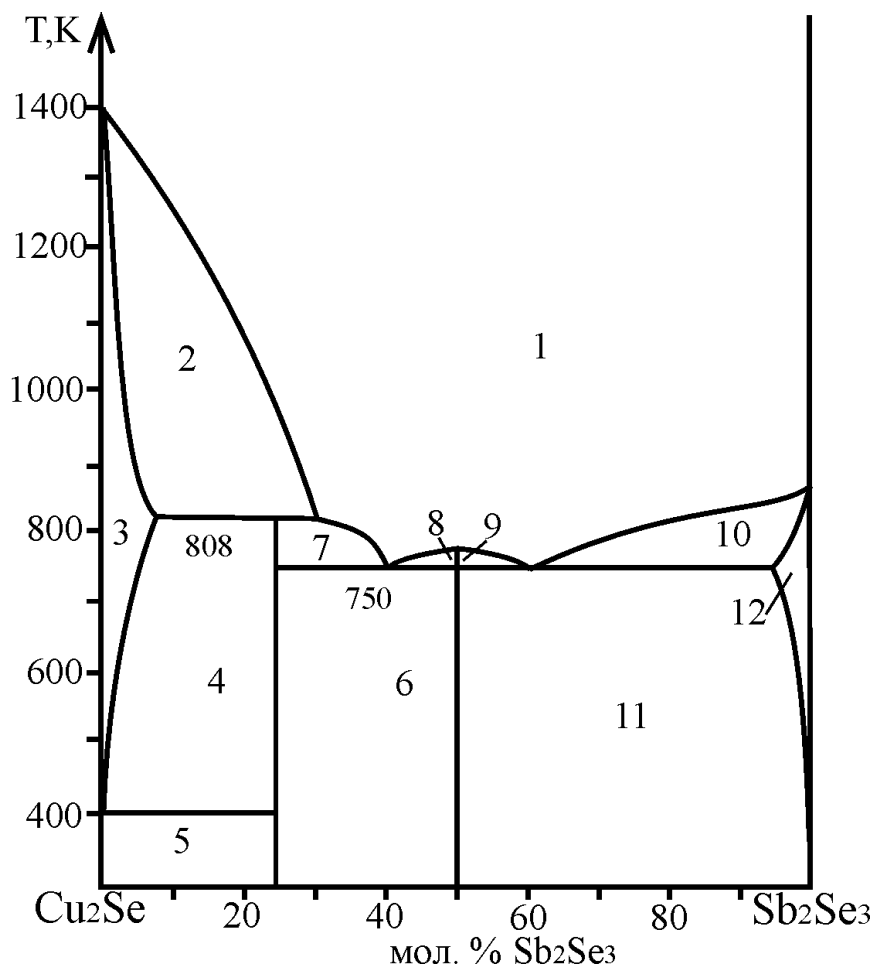


Рис. 1.22. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [67]: 1 – L; 2 – L+ $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 3 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 4 – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 5 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 6 – $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$; 7 – L+ Cu_3SbSe_3 ; 8,9 – L+ CuSbSe_2 ; 10 – L + Sb_2Se_3 ; 11 – $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 12 – Sb_2Se_3 .

Максимальне значення мікротвердості спостерігається для складу $(\text{Cu}_2\text{Se})_{0,4960}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5040}$ (рис. 1.23). Зразку цього ж складу відповідає і максимум ентальпії плавлення. Температура плавлення сплаву, що відповідає максимуму на ділянці області гомогенності CuSbSe_2 рівна 764 K і зміщена в сторону Cu_2Se на 0,4 мол.%. При 298 K ширина області гомогенності сполуки CuSbSe_2 не перевищує 0,6 мол.%. Сполука CuSbSe_2 кристалізується у ромбічній сингонії, пр.гр. $Pnma$, параметри елементарної комірки: $a=0,64$ нм, $b=0,395$ нм, $c=1,533$ нм [68].

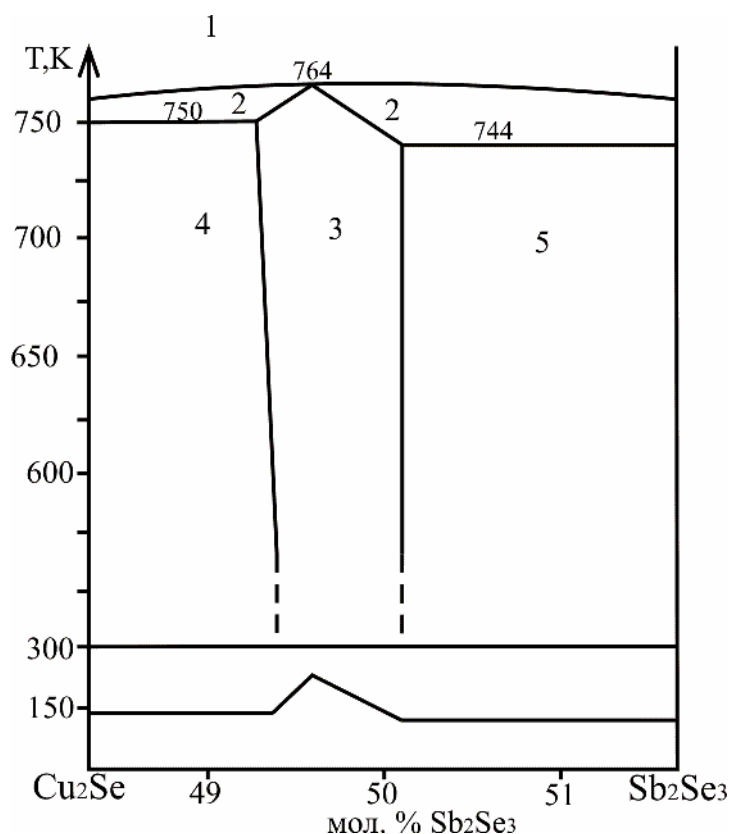


Рис.1.23. Мікродіаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ в області існування сполуки CuSbSe_2 [68]: 1 – L; 2 – L + $\gamma\text{-CuSbSe}_2$; 3 – $\gamma\text{-CuSbSe}_2$; 4 – $\delta + \gamma$; 5 – $\gamma + \beta$.

Сполука Cu_3SbSe_3 кристалізується в орторомбичній сингонії, пр.гр. $Pnma$, параметри елементарної комірки: $a=0,7986$ нм, $b=1,0613$ нм, $c=0,6837$ нм [69].

Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ досліджувалась за допомогою РФА, ДТА та металографічного методів аналізу і описана в роботах [70,71]. Діаграма стану даної системи представлена на рис. 1.24. В системі утворюється тільки одна сполука CuAsSe_2 за перитектичною реакцією. Діаграма має дві горизонталі: евтектичну при 633 К та перитектичну при 725 К. В системі на основі Cu_2Se утворюється твердий розчин, область гомогенності якого простягається на 9 мол. % As_2Se_3 .

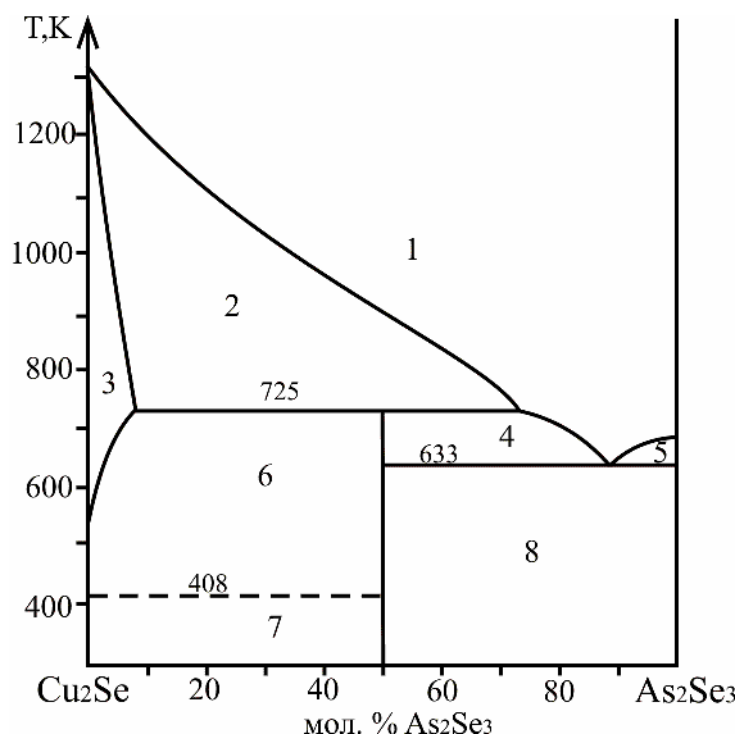


Рис. 1.24. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [71]: 1 – L; 2 – L + β ; 3 – β ; 4 – L + CuAsSe_2 ; 5 – L + As_2Se_3 ; 6 – β + CuAsSe_2 ; 7 – $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ + CuAsSe_2 ; 8 – CuAsSe_2 + As_2Se_3 .

Таблиця 1.5

Кристалографічні параметри сполуки CuAsSe_2 [72]

Сполука	Сингонія	Пр.гр.	a	b	c
CuAsSe_2	кубічна	$F-43m$	0,575(4) нм	--	--
CuAsSe_2	тригональна	$R3m$	0,405(2) нм	--	1,9720(60) нм, $\gamma = 120^\circ$

Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ досліджувалась авторами [73 – 76]. Автори [73] уперше дослідили систему та встановили існування сполуки AgSbSe_2 , що кристалізується у структурному типі NaCl, пр. гр. $Fm3m$, $a = 0,5786$ нм. Автори [75] підтвердили наявність цієї сполуки. Діаграма стану, вперше побудована авторами [76], наведена на рис. 1.25. На основі AgSbSe_2 , зафіксоване існування твердого розчину γ .

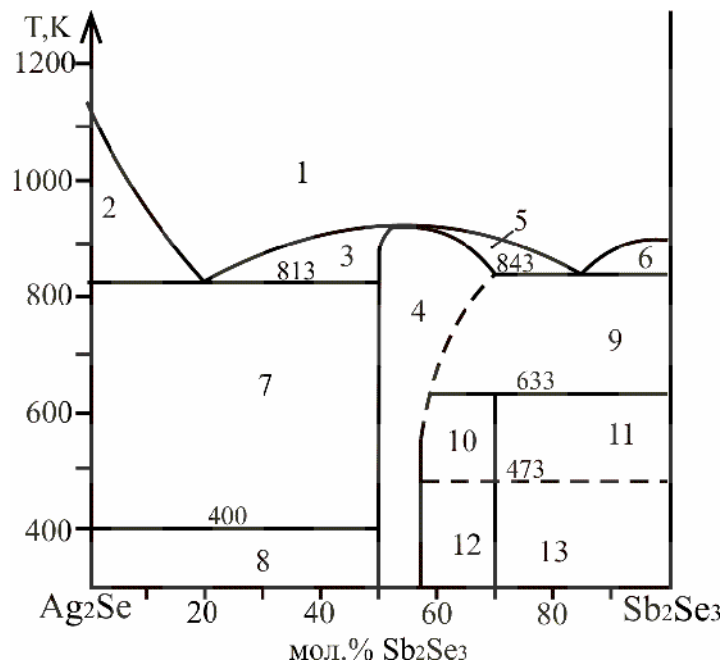


Рис. 1.25. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [73]: 1 – L; 2 – L + $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$; 3 – L + γ ; 4 – γ ; 5 – L + γ ; 6 – L + Sb_2Se_3 ; 7 – $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ + γ ; 8 – $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ + γ ; 9 – γ + Sb_2Se_3 ; 10 – γ + $\beta\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$; 11 – $\beta\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ + Sb_2Se_3 ; 12 – γ + $\alpha\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$; 13 – $\alpha\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ + Sb_2Se_3 .

У роботі [76] наведено дані про наявність двох сполук: AgSbSe_2 , що має конгруентний тип плавлення та утворює твердий розчин в області складів 50 – 62 мол. % Sb_2Se_3 , максимальна температура плавлення сполуки дещо зміщена в сторону більшого вмісту Sb_2Se_3 та $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$, що відповідає складу 70 мол. % Sb_2Se_3 і утворюється твердофазно. Вона має дві поліморфні модифікації – α та $\beta\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ (температура поліморфного переходу відповідає 473 K). Координати евтектичних точок відповідають складу 85 мол. % Sb_2Se_3 $T = 843$ K та 20 мол. % Sb_2Se_3 $T = 813$ K.

1.2.4. Системи типу $\text{Cd(Pb)Se} - \text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3$ ($\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$)

З систем типу $\text{Cd(Pb)Se} - \text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3$ ($\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$) ми розглядаємо наступні системи $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$. Дані системи досліджувались і є відомими в літературних джерелах.

Про взаємодію компонентів у системі $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ інформують літературні джерела [77,78], але відомості вказаних авторів є суперечливими. В [77] описується утворення проміжної фази складу CdSb_2Se_4 (рис. 1.26.), яка утворюється за перитектичною реакцією при 866 К.

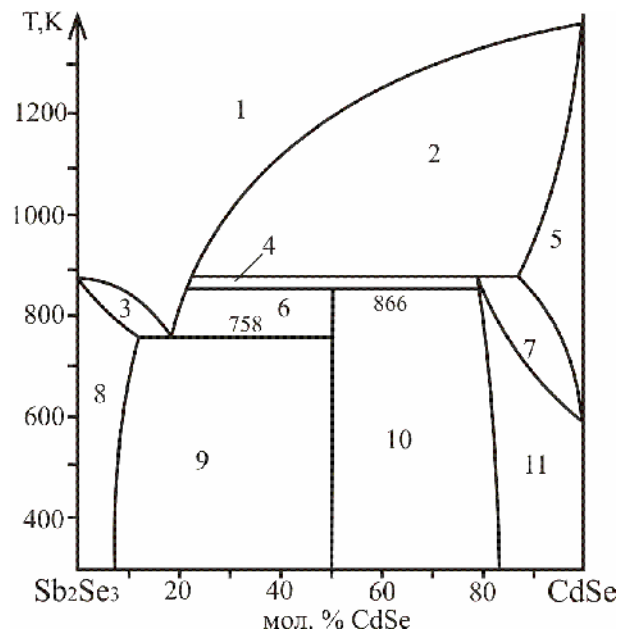


Рис. 1.26. Фазові рівноваги в системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CdSe}$ [77]: 1 – L; 2 – L + α -CdSe; 3 – L + δ ; 4 – L + β -CdSe; 5 – α -CdSe; 6 – L + CdSb_2Se_4 ; 7 – α -CdSe + β -CdSe; 8 – δ ; 9 – δ + CdSb_2Se_4 ; 10 – β -CdSe + CdSb_2Se_4 ; 11 – β -CdSe.

Також вказується на наявність твердих розчинів на основі Sb_2Se_3 і CdSe . Евтектика визначена при 26 мол.% CdSe та 758 К. Автори [78] вважають, що діаграма стану системи $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ є діаграмою евтектичного типу без утворення проміжних фаз та з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів (рис. 1.27.). Координати евтектики: 866 К і 20 мол.% CdSe .

Діаграма стану системи $\text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ зображена на рис.1.28. В даній системі кристалізуються дві евтектики при 863 К та 820 К, відповідно. В системі утворюється сполука PbSb_2Se_4 , яка плавиться конгруентно при 891 К (інконгруентно при 863 К). При 770 К і 820 К область гомогенності PbSb_2Se_4 знаходиться відповідно в інтервалі концентрацій 50 – 53 % та 49 – 56 % Sb_2Se_3 .

Сполука PbSb_2Se_4 володіє n-типом провідності і має ширину забороненої зони 1,8 еВ [78, 79].

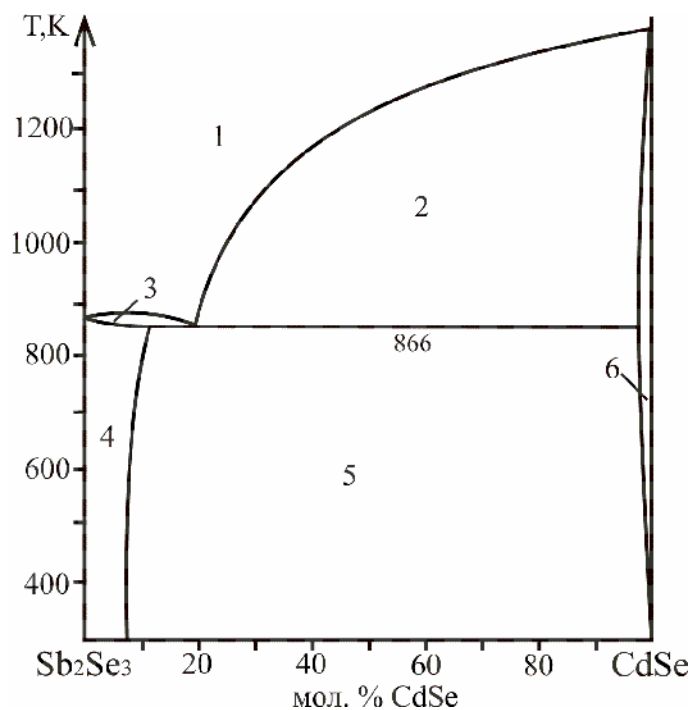


Рис. 1.27. Фазові рівноваги в системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CdSe}$ [78] 1 – L; 2 – L + γ ; 3 – L + α ; 4 – α ; 5 – $\alpha + \gamma$; 6 – γ

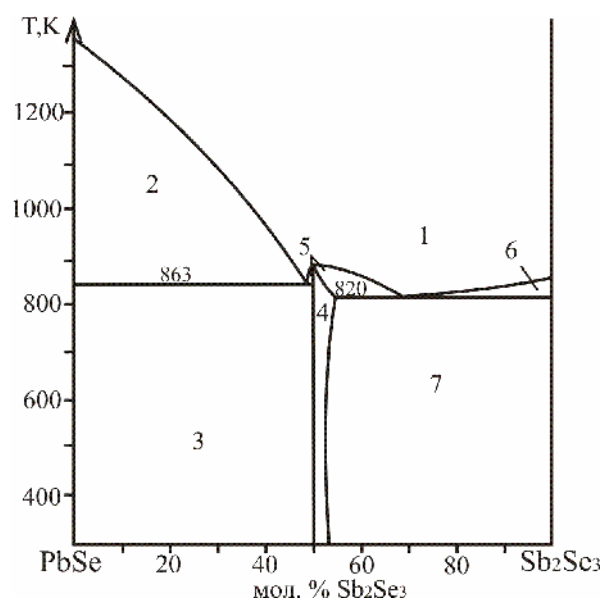


Рис. 1.28. Фазові рівноваги в системі $\text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [79] 1 – L; 2 – L + PbSe ; 3 – $\text{PbSe} + \text{PbSb}_2\text{Se}_4$; 4 – PbSb_2Se_4 ; 5 – L + PbSb_2Se_4 ; 6 – L + Sb_2Se_3 ; 7 – $\text{PbSb}_2\text{Se}_4 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Згідно з літературними даними [80 – 82] в системі $\text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ утворюється три проміжні фази: $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$, PbSb_2Se_4 та $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$. Сполука $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$ має змінний склад, який коливається в межах $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{14}(\text{Se}_3) - (\text{Se}_8) - (\text{Se}_9)$ і тому не потрапляє в площину досліджуваного перерізу. Кристалографічні дані сполук що утворюються в системі $\text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ наведені в таблиці 1.6.

Система $\text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ досліджувалась у роботах [83,84]. Вона є системою евтектичного типу з виродженою евтектичною точкою, координати якої практично співпадають з температурою плавлення As_2Se_3 (рис. 1.29). В системі утворюється сполука PbAs_2Se_4 за перитектичною реакцією $L_p + \text{PbSe} \leftrightarrow \text{PbAs}_2\text{Se}_4$ при 775 К і розкладається при 658 К [83]. Автори [84] вважають, що сполука є стійкою і, можливо, володіє структурою шпінелі.

Таблиця 1.6

Кристалографічні параметри сполук $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$ та PbSb_2Se_4 [81, 82]

Сполука	Сингонія	Пр.гр.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$	Орторомб.	<i>Pnma</i>	2,4591 нм	1,9757 нм	0,4166 нм
PbSb_2Se_4	Орторомб.	<i>Pnnt</i>	2,1206 нм	2,6660 нм	0,4068 нм

1.2.5. Системи типу $\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ($\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$)

До систем типу $\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ($\text{C}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$) відносяться системи $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, та $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Германійвмісна система досліджувались і є відомою в літературних джерелах [23, 85], діаграма стану системи наведена на рис.1.30. Автори стверджують, що дана система є евтектичного типу без утворення проміжних сполук з практично повною відсутністю розчинності на основі

вихідних компонентів. Координати нонваріантної точки: 58% GeSe_2 $T=757$ К [85]. В літературі не знайдено відомостей стосовно взаємодії компонентів у системі $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

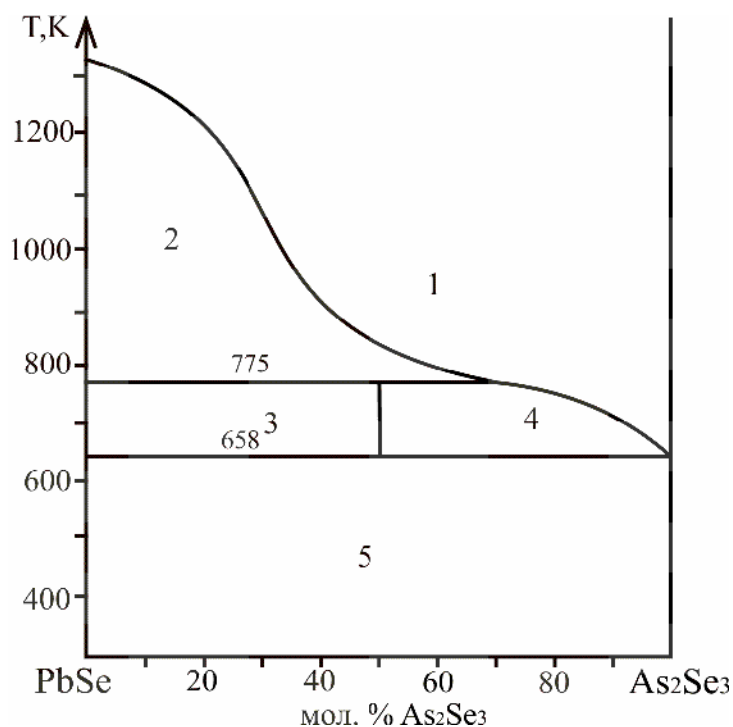


Рис. 1.29. Фазові рівноваги в системі $\text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [83]: 1 – L, 2 – L + PbSe , 3 – $\text{PbSe} + \text{PbAs}_2\text{Se}_4$, 4 – L + PbAs_2Se_4 , 5 – $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{PbSe}$.

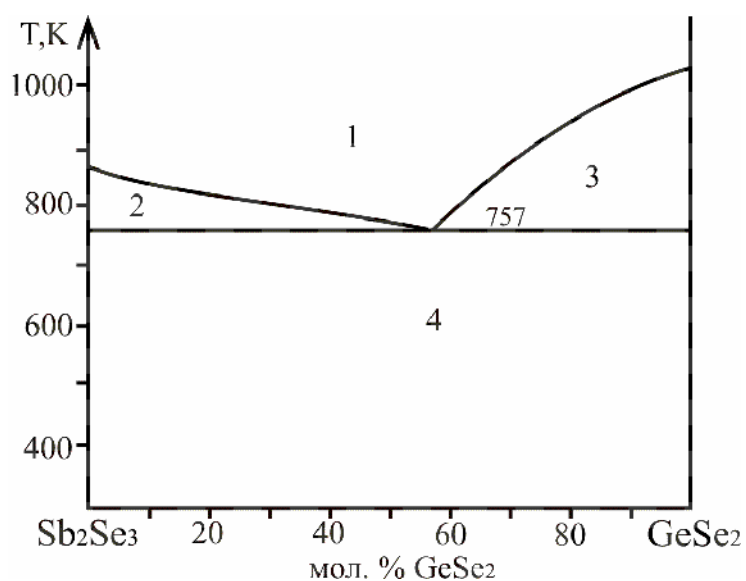


Рис. 1.30. Фазові рівноваги в системі $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$ [85]: 1 – L; 2 – L + Sb_2Se_3 ; 3 – L + GeSe_2 ; 4 – $\text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

1.3. Квазіпотрійні системи типу $A^I_2Se - C^{IV}Se_2 - Sb_2Se_3$ ($A^I - Cu, Ag; C^{IV} - Ge, Sn$) та споріднені

За останні роки в літературі з'явилося ряд публікацій по дослідженню систем $Cu(Ag)_2Se - Ge(Sn, Pb)Se - AgSbSe_2$ [86–92]. Роботи [86–89] присвячені дослідженню фазових рівноваг в системах $PbSe - AgSbSe_2, Ag_2Se - PbSe - AgSbSe_2, Cu_2Se - SnSe - AgSbSe_2 (Sb_2Se_3)$. Зразки досліджували методами ДТА, РФА та МСА. За результатами дослідження побудовані діаграма стану системи $PbSe - AgSbSe_2, SnSe - CuSbSe_2$ та проекція поверхні ліквідусу $Ag_2Se - PbSe - AgSbSe_2$. Роботи [89–92] присвячені дослідженню сплавів систем $Ge(Sn, Pb)Se - AgSbSe_2$ та їх термоелектричним властивостям, зокрема у вигляді наноконкомпозитів.

Пошук перспективних сполук з високоефективними термоелектричними властивостями, які дозволяють замінити традиційні термоелектричні матеріали на основі токсичного свинцю і малопоширеного телуру, триває постійно. До сполук, що поєднують в собі ці характеристики відносяться тетраедрит $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ [93, 94] і тверді розчини на його основі. Загальна хімічна формула тетраедритів може бути записана як $A_{12}X_4Y_{13}$, де $A - Cu$, який може бути частково заміщений перехідними металами ($Ag, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Mn$ і Hg), $X - Sb$ або As , з можливою частковою заміною Te або Bi , $Y - S$ (Сульфур може бути заміщений на Se в невеликих кількостях) [95, 96].

1.4. Висновки з літературного огляду

Бінарні та тернарні халькогеніди широко застосовуються в різних сферах напівпровідникового приладобудування. Наприклад, сполуки типу $PbX, Sb_2X_3, A^I B^V X_2^{VI}$, де $A^I - Cu, Ag; B^V - As, Sb; X - S, Se, Te$ володіють високим коефіцієнтом термоелектричної добротності $ZT = S^2 \sigma T / \chi$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ, χ – питома електропровідність і теплопровідність, T – температура, тому використовуються у термоелектричних приладах. Наприклад, сплави складів $Bi_{0,52}Sb_{1,5}Te_3$ ($ZT = 1,54$) використовуються при 300 К, $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ ($ZT =$

0,9) при 413 К, сполука AgSbSe_2 знаходить використання у термоелектричних пристроях для високотемпературного інтервалу (400-900 К). У цій області температур застосовуються та досліджуються й інші матеріали, зокрема, телуриди свинцю. Наприклад встановлено, що $ZT = 1,4$ при 750 К і $ZT = 1,8$ при 850 К для PbTe p -типу провідності легованого Se. Для сплавів з твердого розчину складів $(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{GeTe})_{1-x}$, $ZT = 1,7$ при $T = 700$ К, $ZT = 1,4$ при $T = 750$ К для $x = 0,8; 0,85$ [97].

При взаємодії сполук типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ з $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$ утворюються чотирьохелектронні алмазоподібні напівпровідники типу $\text{A}^{\text{I}}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$. У системах $\text{B}^{\text{V}} - \text{X}$, де $\text{B}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$, елементи п'ятої групи не проявляють максимальної валентності, задіюючи на утворення зв'язку лише три з п'яти електронів, що вносить зміни в особливості кристалічної будови $\text{B}^{\text{V}}_2\text{X}_3$. На всіх діаграмах стану $\text{B}^{\text{V}} - \text{X}$ найбільш інтенсивний максимум характерний для сполуки $\text{B}^{\text{V}}_2\text{X}_3$. Халькогеніди елементів $\text{B}(\text{V})$ не спостерігаються на діаграмі стану $\text{B}^{\text{V}} - \text{Se}$, зокрема і $\text{Sb} - \text{Se}$. На цьому прикладі спостерігається відмінність між хімією водних розчинів та хімією конденсованого твердого стану. Структури сполук $\text{B}^{\text{V}}_2\text{X}_3$ характеризуються низькою симетрією (Sb_2Se_3 – ромбічна решітка), тому володіють сильно вираженою анізотропією властивостей [78]. З усього витікає, що в системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{B}^{\text{V}}_2\text{X}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$, матимемо утворення сполук з іншою кристалічною структурою ніж у системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} - \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, де $\text{C}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$, хоча з огляду літератури бачимо, що сполуки утворюються при аналогічному співвідношенні компонентів $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} : \text{B}^{\text{V}}_2\text{X}_3 = 1:1$ ($\text{Cu}(\text{Ag})\text{SbSe}_2$) так як і для $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X} : \text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3 = 1:1$, тобто ці сполуки стехіометрично подібні, але різні кристалохімічно.

В останні роки підвищився інтерес до сполук $\text{Cu}(\text{Ag})\text{SbSe}_2$, не тільки через їх термоелектричні властивості, але й через використання, наприклад CuSbSe_2 , у фотоперетворюючих пристроях [98, 99], в той час як сполуки типу

$A^I_2D^{IV}X_3$ (наприклад Cu_2SnSe_3) досліджується в цьому напрямку давно [48, 100].

Отже, як видно з літератури, вихідні бінарні халькогеніди мають конгруентний характер плавлення і можуть бути компонентами квазіпотрійних систем. В літературі відсутні систематичні відомості стосовно дослідження квазіпотрійних систем $Cu(Ag)_2Se - Ge(Sn)Se_2 - Sb_2Se_3$, $Cu_2Se - Cd(Pb)Se - Sb(As)_2Se_3$. Подібні квазіпотрійні системи вивчені ще дуже мало (серед десятків вивчені одиниці), отже, робити якісь узагальнення стосовно можливості утворення чи не утворення сполук передчасно, тому і виникає потреба в подібних роботах. Однак, можна сказати, що реалізується думка дослідників, що тетрарних сполук у різного типу системах утворюється значно менше ніж тернарних. Дослідження даних систем є актуальним не тільки з теоретичної точки зору, але й з практичної. Зокрема можна очікувати утворення значних областей твердих розчинів у системі $AgSbSe_2 - PbSe$ [86], через подібність їх кристалічних структур (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, стр. тип $NaCl$), в межах яких можна отримати монокристали для вивчення термоелектричних властивостей. Комбінація таких сполук цікава тим, що вони мають різну питому провідність, але працюють приблизно в однакових температурних інтервалах.

В літературі не знайдено відомостей стосовно взаємодії компонентів у системі $SnSe_2 - Sb_2Se_3$. Дана система є обмежуючою в потрійній $Cu_2Se - SnSe_2 - Sb_2Se_3$, тому вона має бути досліджена однією з перших. По іншим квазібінарним системам інформація носить суперечливий характер, як наприклад по $PbSe - As(Sb)_2Se_3$, тому вони вимагають повторного вивчення.

Таким чином, на основі критичного аналізу літературних даних для дослідження були обрані системи $Cu(Ag)_2Se - Cd(Pb)Se - As(Sb)_2Se_3$, $Cu(Ag)_2Se - Ge(Sn)Se_2 - Sb_2Se_3$ з метою пошуку нових тетрарних сполук, твердих розчинів, встановлення їх протяжності, вирощування монокристалів нових сполук та окремих складів твердих розчинів, вивчення їх фізичних властивостей (електричних, термоелектричних).

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Виготовлення зразків

2.1.1. Характеристика вихідних речовин

Для одержання сплавів досліджуваної системи використовували прості речовини високого ступеня чистоти: мідь, срібло, кадмій, германій, олово, свинець, арсен, стибій, селен – не нижче 99,99%.

В якості контейнерного матеріалу для синтезу використовували кварцові трубки діаметром 10 мм, з яких на киснево-газовому пальнику виготовляли циліндричні контейнери. Кварцові контейнери з метою їх очистки обробляли у водно-сольовому розчині (з метою знежирення), промивали проточною водою, після чого занурювали на 30 хвилин. у концентровану нітратну кислоту для видалення залишків мінеральних речовин, потім знову промивали проточною водою. На заключному етапі – 15-кратне промивання дистильованою водою і висушування у сушильній шафі.

2.1.2. Методика синтезу зразків

Для приготування шихти зважування вихідних речовин проводили на аналітичних терезах ВЛР-200Г з точністю до 0,0001 г. Зважували попередньо розраховані кількості простих речовин у розрахунку на 1-2 г сплаву. Після зважування компоненти поміщали в кварцові контейнери, вакуумовані до тиску 0,133 Па.

Синтез зразків здійснювався прямим однотемпературним методом у шахтній печі марки СШОЛ з автоматичним регулюванням температури $\pm 1\text{K}$. Режим синтезу розроблявся із урахуванням особливостей речовин, що входять у шихту (температури плавлення, залежності тиску пари від температури, здатність до взаємодії тощо). Швидкість нагріву ампули визначалась леткістю неметалічного компонента, а також швидкістю хімічної реакції. Під час недостатньо повільного підвищення температури та наявності в шихті леткого

компонента в ампулі може розвинути високий тиск пари. Якщо він перевищить механічну міцність ампули, вона розірветься.

На збільшення швидкості реакції і, отже, на збільшення швидкості нагрівання ампули добре впливає вібраційне перемішування розплаву (шихти), яке здійснювалося шляхом накладання вібрації на ампулу в ході синтезу.

Зразок режиму синтезу:

1. Нагрів до 370 K зі швидкістю 20 K/год.
2. Нагрів до 520 K зі швидкістю 20 K/год.
3. Витримка 2 години.
4. Нагрів до 870 K зі швидкістю 20 K/год.
5. Витримка 2 години.
6. Нагрів до 1100 K зі швидкістю 10 K/год.
7. Витримка 4 години з вібраційним перемішуванням.
8. Охолодження до температури відпалу по 10K/год.
9. Гомогенізуючий відпал 600год.

Через здатність до дисоціації As_2Se_3 при температурах вищих 1000 – 1100 K, зразки із великим вмістом As_2Se_3 при синтезі максимально нагрівали до 1100 K. Процес синтезу завершувався загартуванням сплавів у холодній воді. Після загартування ампули розбивали і досліджували сплави візуально. Зразки були сірого кольору з металічним блиском, крихкі, добре відділялись від контейнера.

Зразок Cu_2SnSe_3 для дослідження кристалічної структури готували шляхом плавлення високочистих простих речовин (чистота більше 99,99 %) в евакуйованій кварцовій ампулі. Нагрівання проводили в шахтній печі марки СШОЛ зі швидкістю 100 K/год до температури 770 K, потім нагрівали зі швидкістю 20 K/год до максимальної температури 1380 K і витримували при цій температурі 2 год. Потім ампулу повільно охолоджували (зі швидкістю 10 K/год) до 620 K і відпалювали при цій температурі протягом 500 год. Після відпалу зразок гартували в холодну воду, з отриманого сплаву відбирали кристал для дослідження кристалічної структури.

Монокристали AgSbSe_2 ; $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$; $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$; $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$; $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{160}$; $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$; PbSe вирощували горизонтальним методом Бріджмена. Синтез кожного з вихідних зразків і ріст кристалу суміщались в одному кварцовому контейнері із дном у вигляді конуса. Шихта відповідного складу, розрахована на масу сплаву 8 г, компонувалась із простих речовин: $\text{Ag} - 99,99\%$, $\text{Sb} - 99,999\%$, $\text{Pb} - 99,999\%$, $\text{Se} - 99,999\%$ основного компоненту. Синтез проводився у печі муфельного типу з автоматичним регулятором температури ПР-03 з точністю $\pm 0,2$ К при максимальній температурі 1360 К для зразків твердого розчину на основі PbSe та при максимальній температурі 1100 К для зразків твердого розчину на основі AgSbSe_2 . Зразки переносили у горизонтальну двозонну піч де і здійснювався процес росту монокристалів. Температура зони росту для зразків багатих на PbSe , становила 1360 К, а для зразків багатих на $\text{AgSbSe}_2 - 1100$ К. Температура зони відпалу – 820 К. Градієнт температур на фронті кристалізації становив 12 К/см. Процес кристалізації включав етап зародження і подальше нарощування кристалу із швидкістю 20 мм/добу. Охолодження до кімнатної температури проходило із швидкістю 50 К/добу.

2.2. Методи фізико-хімічного аналізу

Фізичні властивості, що використовуються для побудови діаграм «склад–властивість», повинні бути чутливими до зміни складу. Це можуть бути температура і теплота фазових перетворень (плавлення, розчинення, кристалізації), параметри кристалічних ґраток, мікроструктура, твердість, густина, електропровідність, коефіцієнт термічного розширення, магнітна сприйнятливість, в'язкість, поверхневий натяг, показник заломлення та ін. Таким чином, до методів фізико-хімічного аналізу можна віднести термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, мікроструктурний аналіз, визначення мікротвердості, густини, кондуктометрію, дилатометрію, віскозиметрію і т.д. [101, 102].

2.2.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенівські методи аналізу базуються на взаємодії рентгенівського випромінювання з досліджуваною речовиною і дозволяють вивчати внутрішню будову твердих тіл. В їх основі лежать дві особливості рентгенівських променів – здатність проникати в речовину; здатність дифрагувати від частинок, з яких складається речовина. Кожен із варіантів рентгенівського аналізу має свої особливості та області використання. Рентгенівські методи дослідження порошків використовуються для фазового аналізу, кількісного фазового аналізу, прецезійного визначення параметрів елементарної комірки, параметрів ґратки твердого розчину, визначення кристалічної структури, визначення дефектів кристалічної структури і розвпорядкування. Високотемпературна рентгенографія порошків дозволяє вимірювати термічне розширення металів (дилатометричні методи) і залежність зміни параметрів елементарної комірки від температури полікристалічних матеріалів для розрахунку КТР і слугує для отримання структурної інформації про високотемпературні поліморфні модифікації сполук і фаз. Ці методи дають можливість не тільки встановити наявність тих чи інших фаз (рентгенофазовий аналіз), але і визначити їх кристалічну структуру (рентгеноструктурний аналіз). Речовина, яка опромінюється рентгенівськими променями, випускає вторинне випромінювання, довжина хвилі якого або рівна довжині хвилі падаючих променів (когерентне розсіювання), або незначним чином відрізняється від нуля. Когерентно розсіяні рентгенівські промені можуть інтерферувати між собою, причому дифракційною решіткою для них служить кристалічна решітка, так як міжплощинні відстані в кристалі порівняні з довжиною хвилі випромінювання. Знаючи довжину хвилі монохроматичного (характеристичного) рентгенівського випромінювання і кути відбиття, за рівнянням Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (n – порядок відбиття (1,2,3...), λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, $d(h,k,l)$ – мінімальна міжплощинна віддаль, θ – кут відбиття) обчислюють міжплощинні віддалі,

параметри елементарної комірки, встановлюють структуру та просторове розташування атомів в кристалічній ґратці.

Основним завданням рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз в їх суміші та визначення сталої кристалічної решітки на основі дифракційної картини, що дає досліджуваній взірць. Кожна речовина характеризується своєю індивідуальною будовою кристалічної ґратки, і відповідно своїм індивідуальним набором рефлексів відбиття.

Для РФА використовуються рентгенівські дифрактометри типу ДРОН [103], STOE STADI P.

Ідентифікувати досліджувану речовину означає підтвердити її ідентичність з відомою у літературі. Для цього слід приписати кожному відбиттю на дифрактограмі цієї речовини значення hkl і на цій підставі розрахувати періоди ідентичності елементарної комірки за відповідними квадратичними формулами для кожної сингонії. Співпадання значень hkl , θ та інтенсивностей відбиття на одержаних експериментально дифрактограмах з відомими у літературі і є підтвердженням того, що дифрактограма належить саме цій сполуці. Коли на експериментальній дифрактограмі певного зразка присутні рефлекси, що відповідають двом чи трьом сполукам одночасно, то це означає, що зразок двохфазний чи трифазний. Для обробки дифрактограм використовували програмний комплекс PDWin. Зйомку дифрактограм проводили в межах $2\theta = 10-80^\circ$, крок $0,05^\circ$, час експозиції 1с [103].

2.2.1.1. Метод порошку

Розрахунок та уточнення кристалічної структури тетраарних фаз за методом порошку проводилась з дифрактограм, отриманих на установці ДРОН 4-13 (крок сканування $0,02-0,05^\circ$, час експозиції 15 сек) [103].

Склади статистичних сумішей та дефектних положень зафіксували як близькі до обрахованих, при обрахунку кристалічних структур з метою збереження електронейтральності сполуки. Проводилось уточнення координат атомів, визначення ізотропних температурних поправок та коефіцієнтів

заповнення правильних систем точок, розрахунок теоретичних інтенсивностей піків.

Оцінка достовірності вибраної моделі перевірялась за значеннями R -факторів R_I , R_p та R_{wp} [104-107]. Структура вважалась правильно визначеною при значенні $R < 10\%$. Усі розрахунки, пов'язані з розшифровкою і уточненням структур сполук по методу порошку проводились за допомогою пакету програм CSD [108].

2.2.1.2. Метод монокристалу

Обрахунок кристалічної структури методом монокристалу проходить в декілька етапів: вибір монокристалу за допомогою мікроскопу, зйомка на монокристалічному дифрактометрі з метою одержання масиву даних, пошук відбить, визначення сингонії та комірки Браве, визначення просторової групи симетрії, встановлення координат атомів, уточнення координат атомів, аналіз кутів, відстаней, факторів достовірності [104-107].

Дослідження монокристалів сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ проводили на монокристалічному дифрактометрі Xcalibur, Atlas. Монокристал відбирали під мікроскопом, закріплювали на скляний капіляр, який розміщували на гоніометричну голівку.

Моделі кристалічних структур сполук, що були досліджені методом монокристалу, були отримані за допомогою Патерсонівських чи прямих методів [104]. Уточнення проводили з допомогою методу найменших квадратів з використанням програмного забезпечення SHELX-97 [109].

Оцінка достовірності вибраної моделі перевірялась за значеннями R -факторів R_I та wR_2 . Модель структури вважається задовільною при значенні фактора розбіжності менше 0,08 (для $I > 2\sigma(I)$) і задовільних теплових поправках.

Дані для розшифровки структури для Cu_2SnSe_3 отримували на дифрактометрі CrysAlis CCD [110]; отриманий масив даних обробляли з допомогою програми CrysAlis RED [110]; структура розшифровувалася та

уточнювалася з допомогою програми SHELXS97 [109]; кристалічні структури зображали з допомогою DIAMOND [111]; програмне забезпечення для підготовки матеріалу для публікації: publCIF.

2.2.2. Диференційний термічний аналіз

Термографія – метод фізико-хімічного аналізу, який дозволяє досліджувати фазові перетворення простих і складних речовин за тепловими ефектами, що супроводжують ці перетворення, а також визначати з достатньою точністю теплофізичні величини.

Диференційний термічний аналіз (ДТА) вважається одним із найбільш чутливих і досконалих методів термічного аналізу. Чутливість цього методу обумовлена високою роздільною здатністю приладів, що реєструють зміну температури. Цей метод оснований на автоматичній реєстрації температури і різниці температур між досліджуваною речовиною і еталоном, тобто речовиною, що не має фазових перетворень в досліджуваному інтервалі температур, а також з теплопровідністю, близькою до теплопровідності досліджуваної речовини.

Для термічного аналізу необхідна установка, яка складається з реєструючого пристрою, комбінованої термопари та нагрівника. У термографії використовували прилади конструкції М.С.Курнакова різних модифікацій. Зараз використовують дериватографи системи Paulik–Paulik–Erdey, дифракційні скануючі калориметри та ін. Еталоном найчастіше служить Al_2O_3 , попередньо прожарений протягом 10 годин при 1270 К. В ролі реперних речовин виступають Cu, Ag, Ge, NaCl, Sb, Te і Sn і танучий лід.

За допомогою диференційно – термічного аналізу можна будувати діаграми стану досліджуваних систем, тобто визначати характер фізико-хімічної взаємодії. Для побудови діаграм стану проводять запис кривих нагрівання або охолодження сплавів і, за зупинками чи перегинами на них, які викликані тепловими ефектами перетворення, визначають їх температуру. Важливою особливістю діаграм стану, на відміну від інших діаграм, що

зображають залежність між будь – якими величинами за допомогою кривих, є те, що у них кожна точка, кожен геометричний образ, незалежно від місця його розміщення, має строгий фізико – хімічний зміст, оскільки характеризує визначений стан системи.

Матеріали для виготовлення термопар повинні відзначатися добрим відтворенням своїх властивостей, механічною міцністю, бути однорідними за складом. Їхня термоелектрична характеристика не повинна помітно змінюватися ні внаслідок можливих змін внутрішньої структури (рекристиалізації), ні внаслідок забруднення під час роботи. Термопроводи повинні відзначатися високою електропровідністю, бути стійкими до таких руйнівних впливів, як корозія, окиснення тощо; температура плавлення матеріалу термопари повинна бути вищою за робочу температуру; залежність електрорушійної сили від температури – близькою до лінійної. Мають бути відсутні поліморфні перетворення.

Цим вимогам відповідають такі термопари:

мідь⁽⁺⁾ – константанова⁽⁻⁾ – від 90 до 625 К;

хромель⁽⁺⁾ – копелева⁽⁻⁾ – від 225 до 875 К;

хромель⁽⁺⁾ – алюмелева⁽⁻⁾ – від 75 до 1175 К;

платина⁽⁺⁾ – платинородієва⁽⁻⁾ – від 525 до 1725 К.

Термопара, що складається із однієї пари різнорідних провідників називається простою і служить для вимірювання температур. Диференційну термопару можна представити у вигляді двох абсолютно однакових простих термопар, з'єднаних між собою послідовно однорідними провідниками. В комбінованій диференційній термопарі одна із простих термопар використовується для одночасного вимірювання температури еталона, а обидві вимірюють різницю температур еталона і досліджуваного зразка.

Схема підключеної до реєструючої установки комбінованої термопари показана на рис.1. Досліджувану речовину поміщають в спеціальні посудини. Ці посудини повинні відповідати таким умовам: матеріал посудини не повинен бути реакційноздатним по відношенню до досліджуваних речовин в межах

досліджуваної температури; форма посудини повинна також задовільняти умови: розміри наважки, проведення запису у відкритому чи закритому посуді, у вакуумі або атмосфері відповідного газу.

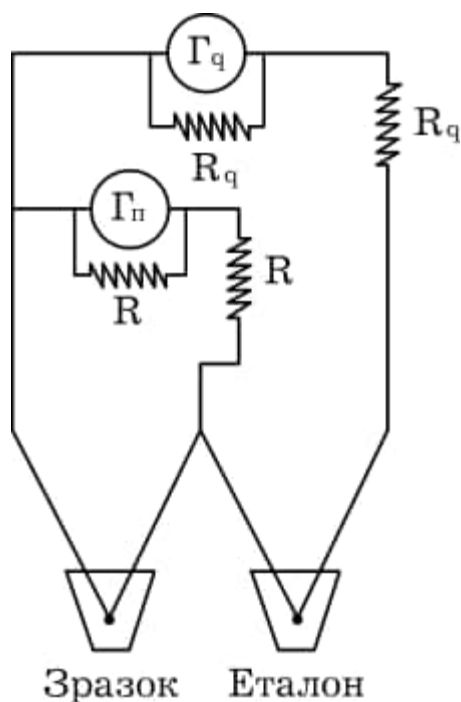


Рис.2.1. Принципова схема установки для термографічного аналізу.

У багатьох випадках речовину при термографічних дослідженнях поміщають у маленькі тигельки діаметром 1 см і висотою 1,3-3 см. Кількість речовини, в залежності від питомої ваги, складає 1-4 г. Матеріалом для тиглів служить фарфор, скло; для досліджень при температурах вище 1000 °С застосовують тиглі із платини, корунду, кварцу і інших матеріалів. Досліджувані сплави, реперні речовини і еталон загрузаються в кварцові контейнери Степанова, які вакуумуються до залишкового тиску $0.133 \cdot 10^{-2}$ Па і запаюються. Після цього розміщують гарячі кінці термопари, так само як і холодні, в танучий лід і знімають нульову лінію.

Температури фазових перетворень досліджуваних зразків визначаються за допомогою калібрувальної кривої. Для побудови калібрувальної кривої використовують дані термограм високочистих речовини з відомими температурами фазових перетворень.

Основні вимоги до вибору еталона такі: в досліджуваному інтервалі температур еталон не повинен мати перетворень; теплопровідність і теплоємність повинні бути близькі до теплоємності і теплопровідності досліджуваної речовини.

При побудові калібрувальної кривої на калібрувальний папір по осі абсцис наносять значення температур в інтервалі калібрування, в якому проводять дослідження. По осі ординат відкладають віддалі від нульової лінії до зупинок на кривих нагрівання, що відповідають фазовим перетворенням реперів. Через одержані точки проводять калібрувальні криві [101, 102].

Диференційний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари та двохкоординатного самописця Н307/1. Швидкість нагріву зразків становила 10 К/хв., охолодження проводилося в режимі виключеної печі.

2.3. Мікроструктурний аналіз

Найбільш простим і доступним методом дослідження будови твердих тіл є метод мікроструктурного аналізу. Він полягає у оптичному дослідженні під мікроскопом при збільшенні у 200, 400, 1200 разів травленої поверхні зразка з використанням відбитого світла. Цей метод простий у використанні, не вимагає довгої обробки отриманих результатів. Він дозволяє: встановити монокристалічність чи полікристалічність злитка; визначити фазовий склад злитка; визначити ступінь його однорідності; встановити орієнтацію певних кристалів.

Для визначення будови злитка його частину спочатку шліфували на шкурці малої зернистості, потім – на скляній пластинці за допомогою абразивного порошку, змоченого гліцерином. Після цього полірували на тканині, обробленій пастою ГОІ. Ідеальність поверхні забезпечували поліруванням на фетрі й батисті. Травлення поверхні використовували для розрізнення моно- чи полікристалічності злитку і фазового складу. Вибір хімічного травника та умов травлення добирається експериментально, виходячи

з хімічних властивостей речовин. Процес травлення кристалу заключається в розчиненні його в ненасиченому розчині травника. В багатьох випадках розчиняється не сама речовина кристалу, а його оксид, який утворився при дії на кристал складових частин травника. Якщо злиток напівпровідника є монокристалом, то після травлення його поверхня буде виглядати зовсім однорідною, без будь-якої видимої різниці ділянок, як при візуальному розгляді, так і при фотографуванні зразка при мікроскопічному дослідженні.

На поверхні шліфа полікристалу після травлення будуть чітко виявлятися межі зерен, які травляться значно швидше, ніж самі зерна. Під мікроскопом межі зерен будуть виглядати у вигляді темної сітки. Окремі зерна при цьому можуть мати різні світлові відтінки. Таке явище відбувається в результаті того, що при неоднаковій орієнтації зерна виходять на поверхню шліфа різними кристалографічними площинами, характер і швидкість травлення яких можуть бути різними. Ще більш чітко буде проявлятися різниця між зернами різного фазового складу. Металографічний метод дозволяє з високою точністю визначити характер взаємодії (евтектику, перитектику, тверді розчини). Мікроструктурний аналіз виконували на металмікроскопі ММУ-3 та мікротвердометрі ПМТ-3М. Вивчення мікроструктури проводили на металографічному мікроскопі ММУ-3, при поступовій зміні збільшення від $\times 90$ до $\times 500$ [112].

2.4. Вимірювання мікротвердості

Метод вимірювання мікротвердості вигідно відрізняється від перелічених вище. Поєднуючи в собі дослідження мікроструктури із вимірюванням твердості окремих структурних складників, цей метод не має недоліків мікроскопічного й рентгеноструктурного аналізів. Як надзвичайно чутливий, метод мікротвердості реагує навіть на незначні зміни складу. Однак висока чутливість методу мікротвердості вимагає особливо старанної постановки досліджень з метою уникнення впливу сторонніх факторів (анізотропії, структурних недосконалостей та інше).

Застосовується метод мікротвердості також для побудови ліній солідусу та сольвусу діаграм стану систем, для дослідження розподілу легуючих елементів при отриманні монокристалів, для вивчення діаграм стану й будови сплавів трикомпонентних, чотирикомпонентних систем, для дослідження ліквідаційних явищ у сплавах. Особливо варто відзначити зв'язок мікротвердості хімічних елементів і сполук із їхніми кристалохімічними властивостями. На результати досліджень впливають хімічна неоднорідність зерна, розміри зернин, стан поверхні зразка і її обробки перед проведенням експерименту.

Основний прилад для випробовувань матеріалів на мікротвердість – це мікротвердометр ПМТ-3. У якості вдавлюваного під навантаженням 5-100 г інструмента (індентора) у ньому застосована алмазна піраміда з квадратною основою і кутом при вершині між протилежними гранями 136° . Число твердості передається в одиницях мікротвердості H_{50} , де індекс означає величину навантаження і визначається за формулою:

$$H = 1854,4 \cdot F/d^2,$$

де F – навантаження, Гс ($1 \text{ Гс} = 9,80665 \cdot 10^{-3} \text{ Н}$), d – діагональ відбитка, мкм, H – мікротвердість, 10^7 Па .

Шліфування зразків проводилось на склі з використанням у ролі абразиву Al_2O_3 , змішаного з гліцерином. Після шліфовки зразки промивали водою і проводили механічну поліровку. Поліровка здійснювалась на сукні, на яке наносилась паста ГОИ. Після полірування шліф обезжирювали спиртом, висушували і закріплювали на предметному скельці за допомогою пластиліну. В нашому випадку мікротвердість вимірювалась методом Вікерса [102]. Для цього використовували мікротвердомір ПМТ-3. Навантаження залежало від складу зразка і становило 10-20 Гс (0,098-0,196 Н), максимальне збільшення $\times 487$.

2.5. Дослідження електричних та термоелектричних властивостей

Вимірювання питомого опору та дослідження термоелектричних властивостей проводили на стандартних установках на постійному сигналі. Тип

провідності встановлювався термоелектричними методами [113, 114]. Холлівські вимірювання проводилися чотирьохзондовим методом у магнітному полі індукцією $B \approx 0-0,72$ Тл при $T \approx 300$ К. Електричні контакти для Холлівських вимірювань отримували вплавленням у кристал чистого індію. Термоелектричні вимірювання здійснювали також на зразках, на які наносили контакти з галій-індієвої евтектики. Омичність контактів перевірялась дослідженням ВАХ, які показали, що всі контакти є омичними. Обробку поверхні зразків для дослідження фізичних властивостей здійснювали шліфуванням та поліруванням алмазними абразивами різної зернистості.

2.5.1. Вимірювання температурної залежності питомої електропровідності

Для дослідження температурної залежності питомої електропровідності зразків використовувалася установка, схема якої зображена на рис.2.2. Зразок 1 розміщувався у спеціальній печі, де знаходились нагрівальні елементи 2 та 3. Температура в печі задавалась з допомогою терморегулятора 4, контролювалась з допомогою мідь-константанової термопари 5. Джерелом живлення слугувала батарея акумуляторів або стабілізований блок живлення 11. В якості нагрівника використовувалася циліндрична піч із ніхромовою обмоткою. Температура контролювалась приладом ТП-Т105. Струм через зразок фіксувався приладом типу М95 або В7-21А, в залежності від опору зразка. Напруга на зразку вимірювалась приладом В7-21А. При вимірюванні температурної залежності питомої електропровідності через активну зону печі, де знаходився зразок, продували пари азоту, для запобігання окиснення поверхні зразка.

2.5.2. Вимірювання термо-е.р.с.

Для дослідження термо-е.р.с. використовувалася установка представлена на рис.2.3. Вона складалася із тримача 1, в якому розміщувався зразок 2. Нагрівання здійснювалося з допомогою нагрівних елементів 3 з використанням терморегулятора 4, із допомогою якого досягався необхідний перепад температур на зразку.

До торців зразка кріпилися спаї двох мідь-константанових термопар 8 та 9, холодні спаї яких розміщувалися в термостаті 11. За допомогою перемикачів 5,6,7 здійснювалась комутація вимірювальних кіл. Реєструючими виступали прилади типу ТП-Т109, М95 та В7-21А.

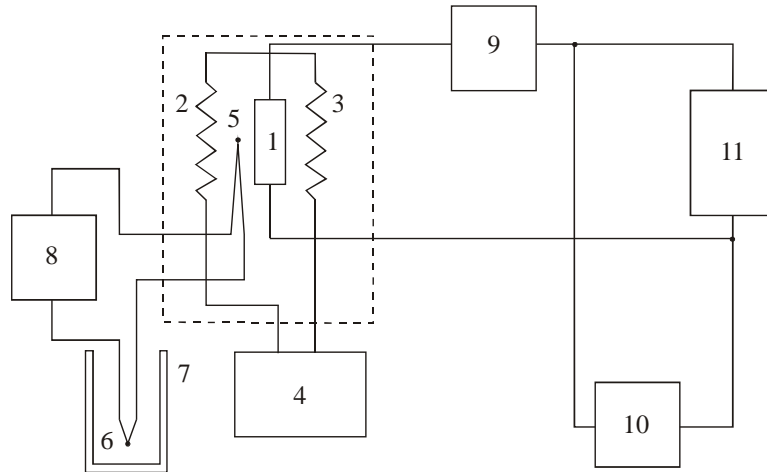


Рис.2.2. Схема установки для дослідження температурної залежності провідності: 1 – зразок; 2,3 – нагрівні елементи; 4 – терморегулятор; 5 – термопара; 6 – другий спай термопар; 7 – термостат; 8,9,10 – пристрої реєструючі температуру, струм та напругу; 11 – стабілізований блок живлення.

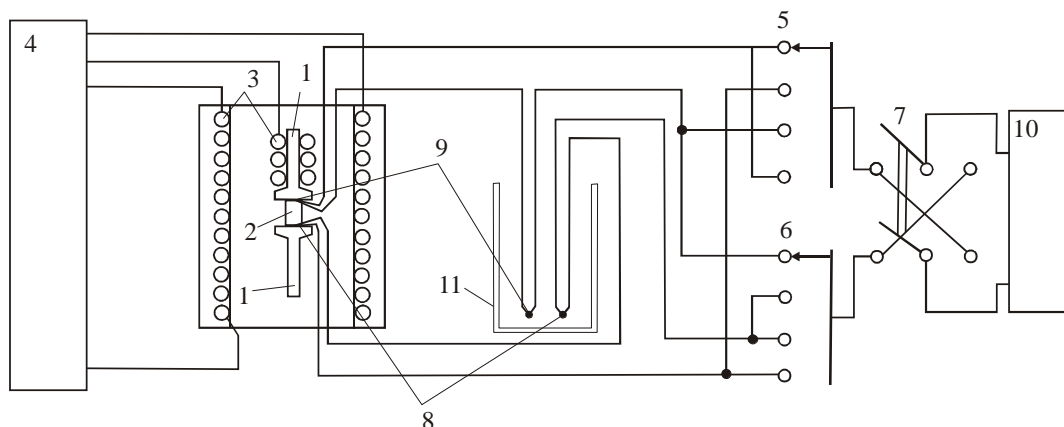


Рис.2.3 Схема установки для дослідження термо-е.р.с.: 1 – кристалотримачі; 2 – зразок; 3 – нагрівні елементи; 4 – терморегулятор; 5,6,7 – перемикачі; 8,9 – спаї верхньої та нижньої термопар; 10 – реєструючі прилади; 11 – термостатуюча посудина.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах типу $A^I_2Se - C^{IV}Se_2 - Sb_2Se_3$ ($A^I - Cu, Ag; C^{IV} - Ge, Sn$) [115-124]3.1.1. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Cu_2Se - GeSe_2 - Sb_2Se_3$ [115, 116]3.1.1.1. Діаграма стану системи $Cu_2GeSe_3 - Sb_2Se_3$

Діаграма стану системи $Cu_2GeSe_3 - Sb_2Se_3$ досліджувався на 14 зразках, синтезованих вище описаним методом. Рентгенофазовий аналіз показав що, однофазними є зразки, яким відповідають вихідні сполуки Cu_2GeSe_3 та Sb_2Se_3 , а дифрактограми всіх інших зразків містять рефлекси двох фаз.

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи $Cu_2GeSe_3 - Sb_2Se_3$ (рис.3.1), яка є евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Ліквідус системи складається з двох кривих первинної кристалізації компонента Cu_2GeSe_3 та первинної кристалізації компонента Sb_2Se_3 . Координати евтектичної точки 70 мол.% $Sb_2Se_3 - 30$ мол.% Cu_2GeSe_3 , $T_e = 780$ К.

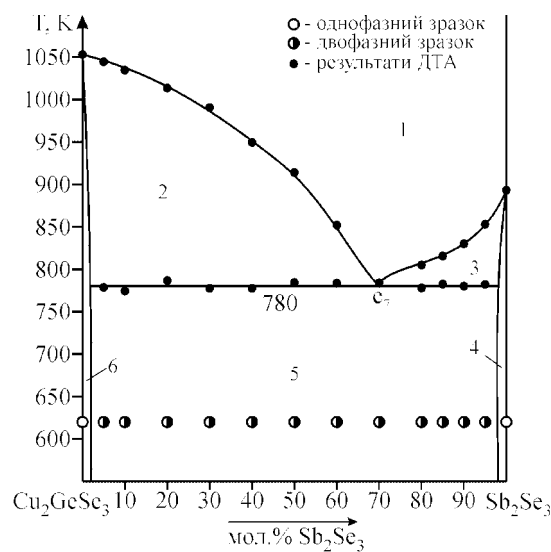


Рис.3.1. Діаграма стану системи $Cu_2GeSe_3 - Sb_2Se_3$: 1 – L; 2 – L+ Cu_2GeSe_3 ; 3 – L+ Sb_2Se_3 ; 4 – Sb_2Se_3 (тв. р-н); 5 – Cu_2GeSe_3 + Sb_2Se_3 ; 6 – Cu_2GeSe_3 (тв. р-н).

3.1.1.2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$

Діаграма стану побудована за результатами ДТА та РФА (рис.3.2). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації Cu_2GeSe_3 та CuSbSe_2 , які сходяться в нонваріантній евтектичній точці. Координати евтектичної точки 10 мол.% $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 90$ мол.% CuSbSe_2 , $T_e = 750$ К, де при цій температурі відбувається процес $L_e \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$. Горизонталь цього процесу разом з кривими завершення кристалізації Cu_2GeSe_3 та CuSbSe_2 є солідусом процесу. Нижче 750 К сплави двофазні, на основі тернарних сполук існує незначна розчинність до 5 мол.%.

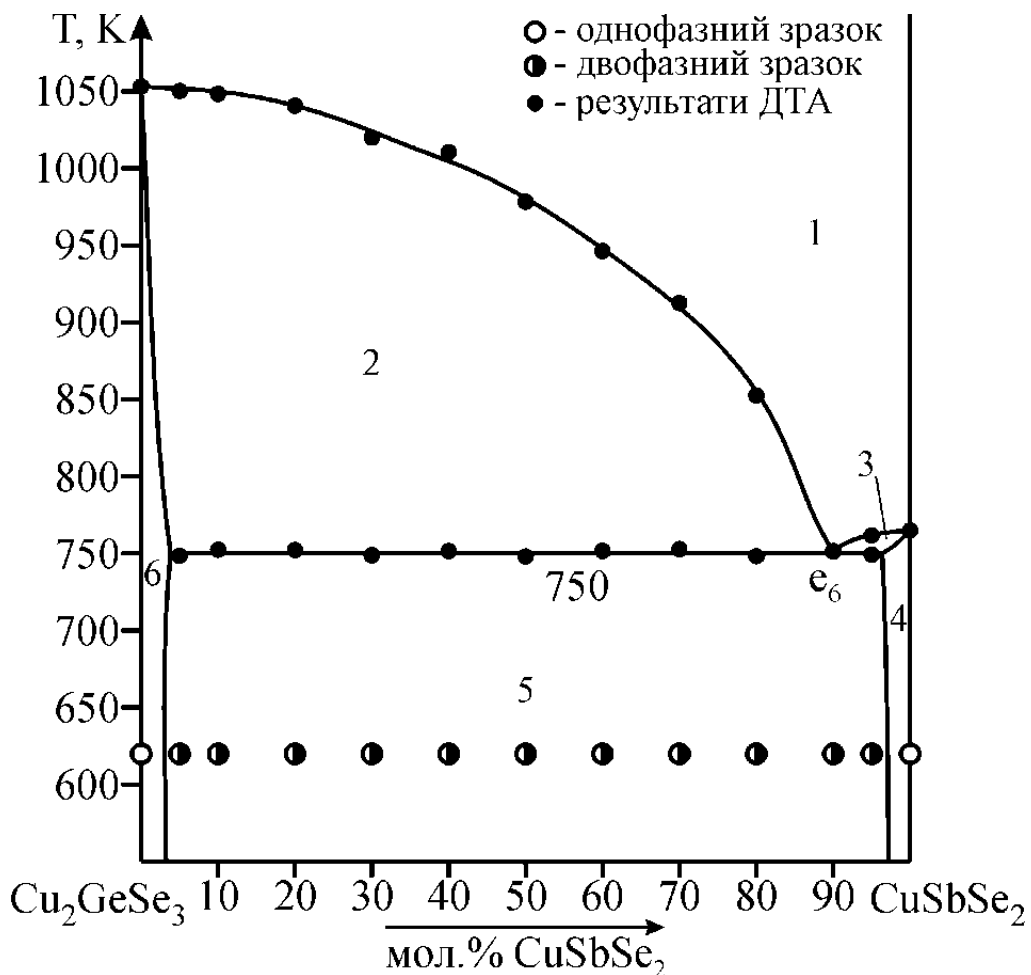


Рис. 3.2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$: 1 – L, 2 – L + Cu_2GeSe_3 , 3 – L + CuSbSe_2 , 4 – CuSbSe_2 (тв. р-н); 5 – $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$, 6 – Cu_2GeSe_3 (тв. р-н).

3.1.1.3. Політермічний переріз Cu_2GeSe_3 – « GeSb_2Se_5 »

Для дослідження перерізу Cu_2GeSe_3 – « GeSb_2Se_5 » було синтезовано 11 зразків описаним вище методом. Рентгенофазовий аналіз показав, що однофазним є лише зразок, який відповідає вихідній сполуці Cu_2GeSe_3 . Зразок, що відповідає складу « GeSb_2Se_5 » є двофазним: GeSe_2 , Sb_2Se_3 , а всі інші зразки – трифазними: GeSe_2 , Sb_2Se_3 , Cu_2GeSe_3 . За результатами диференційного термічного та рентгенофазового аналізів побудовано політермічний переріз Cu_2GeSe_3 – « GeSb_2Se_5 » (рис.3.3). З рисунка видно, що ліквідус перерізу складається з двох кривих первинної кристалізації фаз Cu_2GeSe_3 (поле 2) та GeSe_2 (поле 3). Поле 4 відповідає вторинній кристалізації L, Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , а поле 5 відповідає вторинній кристалізації L, GeSe_2 , Sb_2Se_3 .

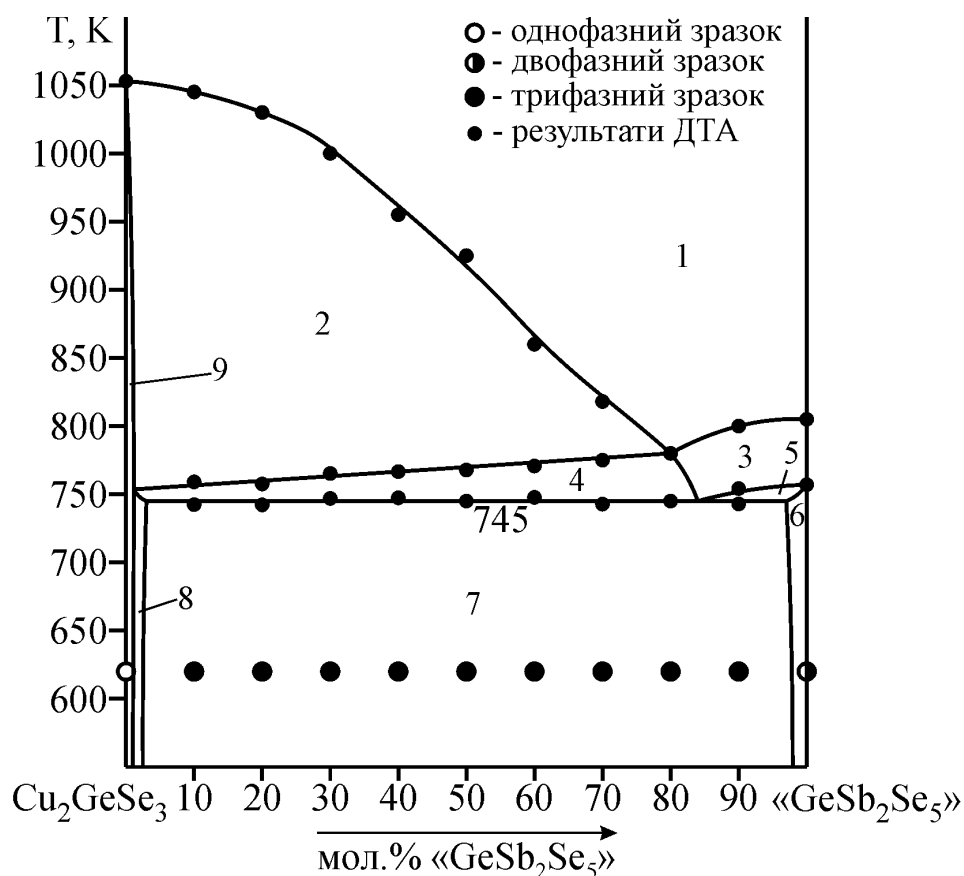


Рис.3.3. Політермічний переріз Cu_2GeSe_3 – « GeSb_2Se_5 »: 1 – L; 2 – L+ Cu_2GeSe_3 ; 3 – L+ GeSe_2 ; 4 – L+ GeSe_2 + Cu_2GeSe_3 ; 5 – L+ Sb_2Se_3 + GeSe_2 ; 6 – GeSe_2 + Sb_2Se_3 ; 7 – Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 + Sb_2Se_3 ; 8 – GeSe_2 + Cu_2GeSe_3 ; 9 – Cu_2GeSe_3 .

Горизонталь при 745К відповідає перетину досліджуваним перерізом евтектичної площини, на якій відбувається нон варіантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Нижче вказаної температури сплави трифазні.

3.1.1.4. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2\text{-GeSe}_2$

Для дослідження перерізу $\text{CuSbSe}_2\text{-GeSe}_2$ синтезовано 11 зразків складом через 10 мол. % описаним вище методом. На всіх дифрактограмах, крім вихідних сполук, присутні рефлекси трьох фаз. На зразках із вмістом GeSe_2 40 мол.% і більше присутні фази GeSe_2 , Sb_2Se_3 та Cu_2GeSe_3 ; на зразках із вмістом GeSe_2 менше 40 мол.% присутні фази Cu_2GeSe_3 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 .

За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму фазових рівноваг перерізу $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$. (рис. 3.4).

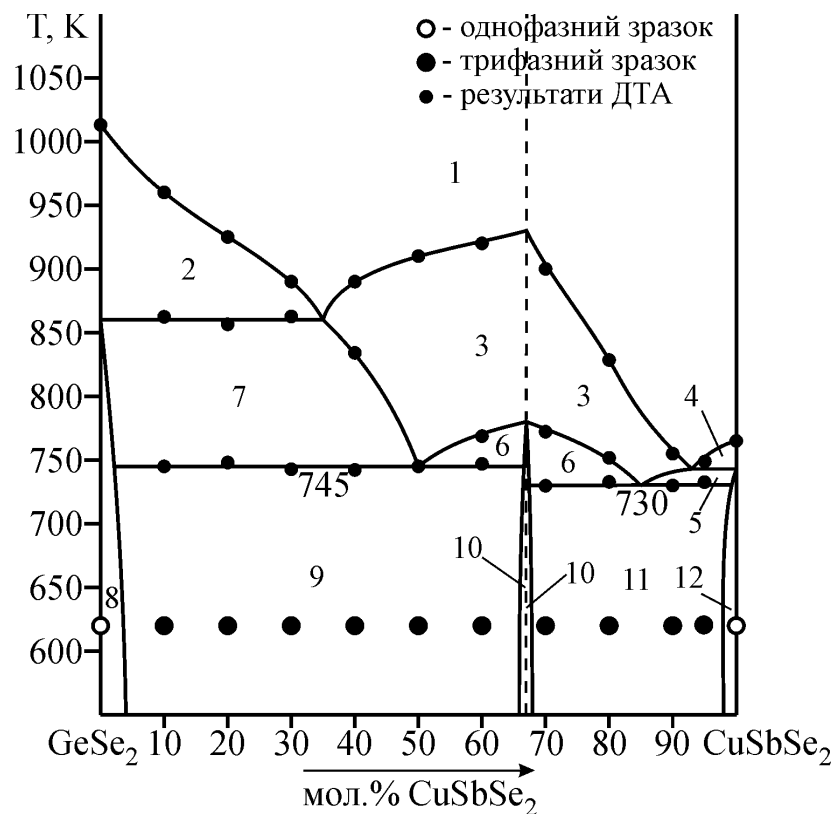


Рис. 3.4. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$: 1 – L; 2 – L + GeSe_2 ; 3 – L + Cu_2GeSe_3 ; 4 – L + CuSbSe_2 ; 5 – L + Cu_2GeSe_3 + CuSbSe_2 ; 6 – L + Cu_2GeSe_3 + Sb_2Se_3 ; 7 – L + Cu_2GeSe_3 + GeSe_2 ; 8 – GeSe_2 + Cu_2GeSe_3 ; 9 – GeSe_2 + Sb_2Se_3 + Cu_2GeSe_3 ; 10 – Cu_2GeSe_3 + Sb_2Se_3 ; 11 – Cu_2GeSe_3 + Sb_2Se_3 + CuSbSe_2 ; 12 – Sb_2Se_3 + CuSbSe_2 .

Ліквідус даного перерізу перетинає поля первинної кристалізації фаз CuSbSe_2 (поле 4), Cu_2GeSe_3 (поле 3) та GeSe_2 (поле 2). Поля 5, 6, 7 є полями вторинної кристалізації фаз: L , Cu_2GeSe_3 , CuSbSe_2 ; L , Cu_2GeSe_3 , Sb_2Se_3 ; L , Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , відповідно. Горизонталі при 730 К та 745 К відповідають нонваріантним евтектичним процесам $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{L} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$, відповідно.

3.1.1.5. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$

Переріз перетинає поле первинної кристалізації Cu_2Se , нижче якого знаходяться об'єми вторинної кристалізації перитектичних процесів: $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$ (I) та $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (II) (рис. 3.5). Перший процес (I) спускається до площини нонваріантного процесу при 970 К, де лежить точка U_3 : $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + L_{U_3}$. Нижче вказаної температури знаходиться об'єм моноваріантного процесу $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6$, який разом з процесом II сходиться до площини при 750 К нонваріантного перитектичного процесу $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. У зразках перерізу він завершується зникненням і L , і Cu_2Se , тому нижче сплави двохфазні, що підтверджено РФА.

3.1.1.6. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuSbSe}_2$

Ліквідус представлений кривими первинної кристалізації Cu_2Se , Cu_3SbSe_3 та CuSbSe_2 . Переріз перетинає площини нонваріантних процесів: $\text{VTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{L}$ при 970 К; $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ при 750 К; $L_{U_2} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \leftrightarrow \text{HTM-Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{CuSbSe}_2$ при 730 К. Останній перитектичний процес у зразках перерізу завершився зникненням і L , і Cu_3SbSe_3 , тому сплави нижче 730 К двохфазні, що підтверджено РФА (рис. 3.6).

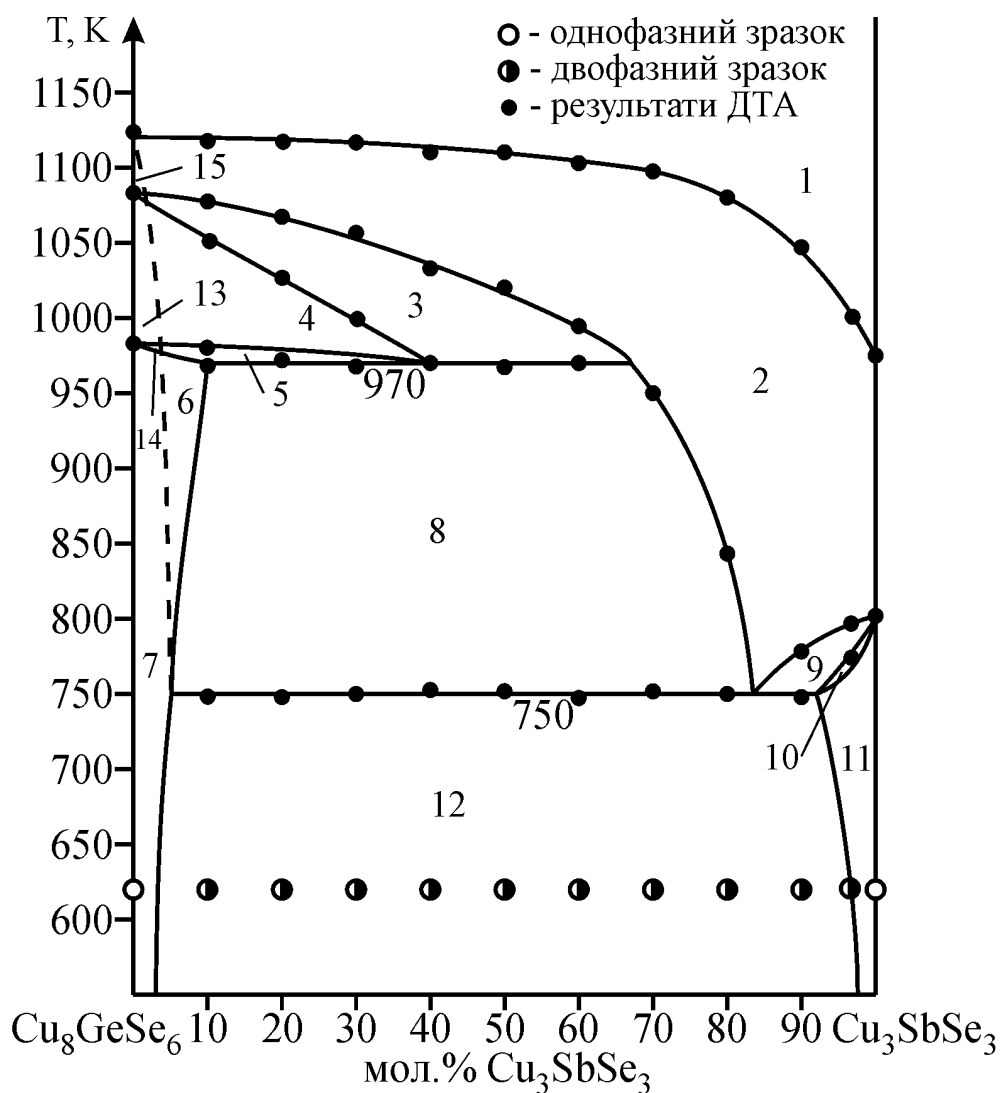


Рис. 3.5. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$: 1 – L, 2 – L + Cu_2Se , 3 – L + Cu_2Se + HT- Cu_8GeSe_6 , 4 – L + HT- Cu_8GeSe_6 , 5 – L + LT- Cu_8GeSe_6 + HT- Cu_8GeSe_6 , 6 – L + LT- Cu_8GeSe_6 , 7 – LT- Cu_8GeSe_6 , 8 – L + Cu_2Se + LT- Cu_8GeSe_6 , 9 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 , 10 – Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 , 11 – Cu_3SbSe_3 , 12 – LT- Cu_8GeSe_6 + Cu_3SbSe_3 , 13 – HT- Cu_8GeSe_6 , 14 – HT- Cu_8GeSe_6 + LT- Cu_8GeSe_6 , 15 – Cu_2Se .

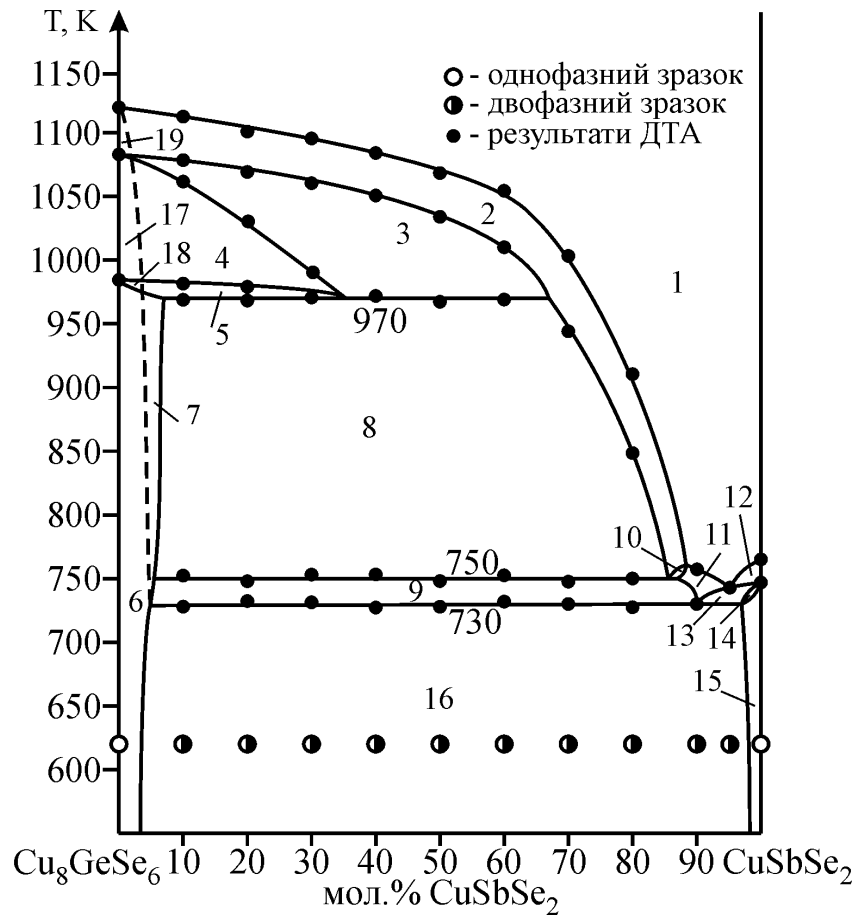


Рис. 3.6. Політермічний переріз $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuSbSe}_2$: 1 – L, 2 – L + Cu_2Se , 3 – L + Cu_2Se + HT- Cu_8GeSe_6 , 4 – L + HT- Cu_8GeSe_6 , 5 – L + HT- Cu_8GeSe_6 + LT- Cu_8GeSe_6 , 6 – LT- Cu_8GeSe_6 , 7 – L + LT- Cu_8GeSe_6 , 8 – L + Cu_2Se + LT- Cu_8GeSe_6 , 9 – L + LT- Cu_8GeSe_6 + Cu_3SbSe_3 , 10 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 , 11 – L + Cu_3SbSe_3 , 12 – L + CuSbSe_2 , 13 – L + Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 , 14 – Cu_3SbSe_3 + CuSbSe_2 , 15 – CuSbSe_2 , 16 – LT- Cu_8GeSe_6 + CuSbSe_2 , 17 – HT- Cu_8GeSe_6 , 18 – HT- Cu_8GeSe_6 + LT- Cu_8GeSe_6 , 19 – Cu_2Se .

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

Результати досліджень усіх 77 зразків методом РФА дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при температурі 620К (рис.3.7). Як видно з рис. 3.8, при 620К у системі існує чотири подвійні рівноваги, які триангулюють систему у твердому стані на 5 полів трифазних рівноваг: $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ (поле 1);

$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (поле 2); $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ (поле 3);
 $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (поле 4); $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_2\text{Se}$ (поле 5).

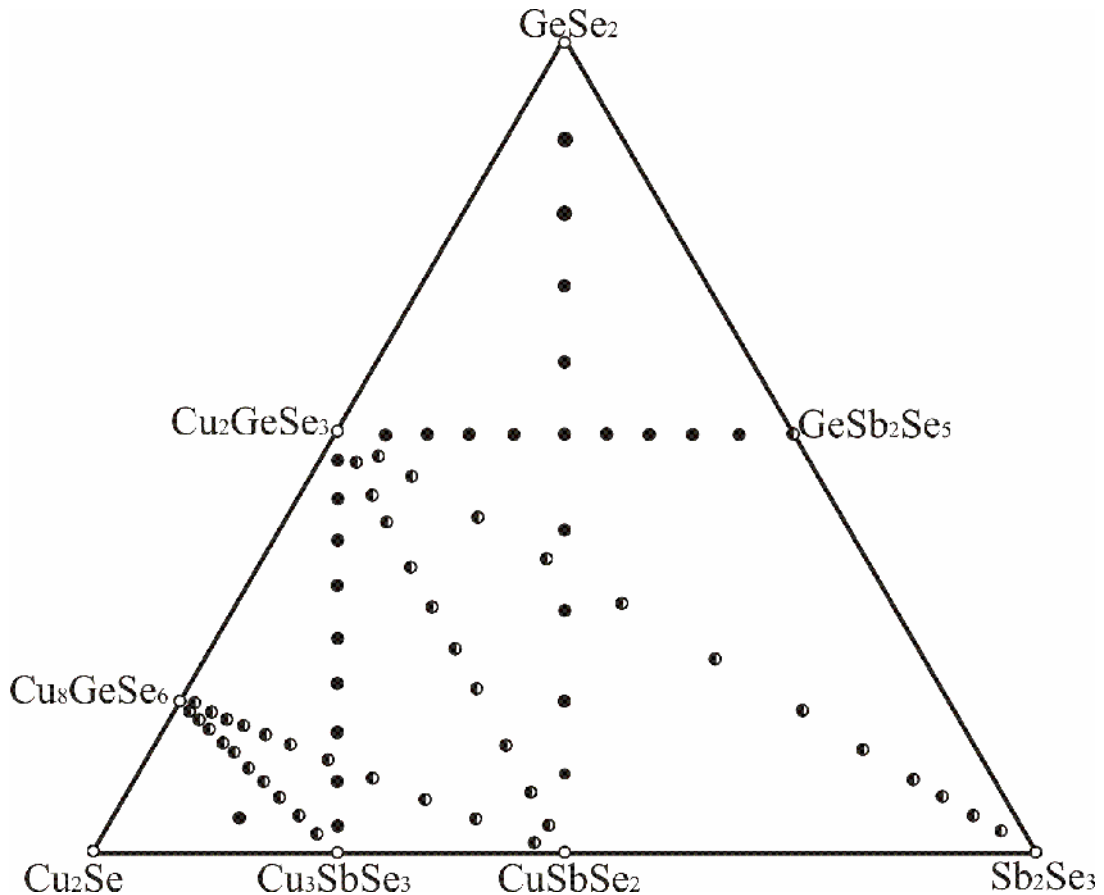


Рис.3.7. Фазові склади зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К.

Дифрактограма Cu_2GeSe_3 була проіндексована в пр.гр. $Imm2$, $a=1,1855(3)$ нм, $b=0,39526(2)$ нм, $c=0,54861(2)$ нм [111,112]. Мікротвердість для Cu_2GeSe_3 рівна $3,21\pm 0,01$ ГПа. Дифрактограма НТМ- Cu_8GeSe_6 була проіндексована в пр.гр. $P6_3cm$, $a=1,26413(1)$ нм, $c=1,17571(2)$ нм, що узгоджується з [113]. Сполука CuSbSe_2 кристалізується в пр.гр. $Pnma$, $a=0,64122(3)$ нм, $b=0,39523(1)$ нм, $c=1,5332(2)$ нм, що узгоджується з роботою [114]. Мікротвердість для CuSbSe_2 рівна $1,37\pm 0,01$ ГПа. Сполука Cu_3SbSe_3 кристалізується в орторомбічній сингонії, пр.гр. $Pnma$ з параметрами: $a=0,79855(2)$ нм, $b=1,06128(4)$ нм, $c=0,68368(2)$ нм, що узгоджується з роботою [115], мікротвердість рівна $2,94\pm 0,01$ ГПа для Cu_3SbSe_3 . Розчинність на основі тернарних сполук не більше 5 мол.%, нових тетрарних фаз не було знайдено.

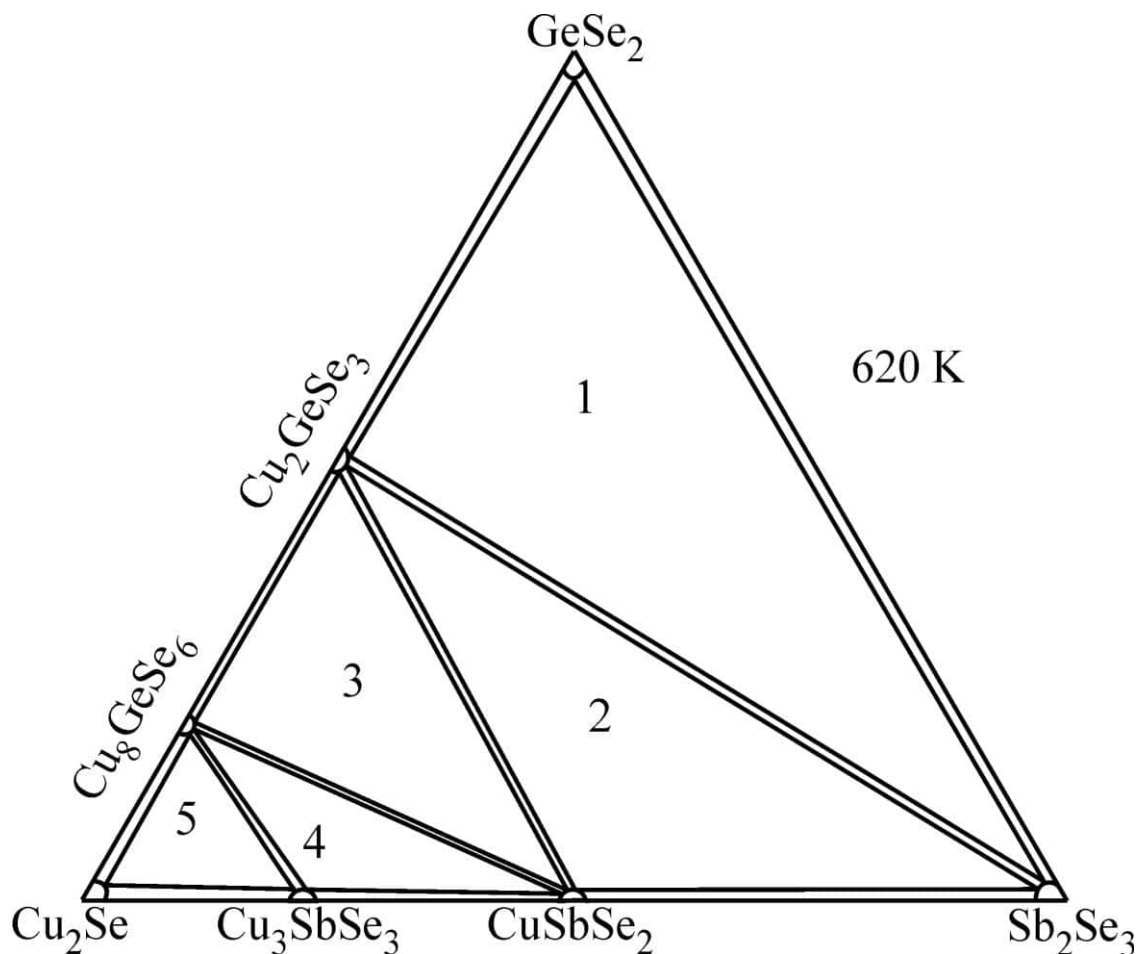


Рис.3.8. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К.

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

Проекція представлена полями первинної кристалізації наступних фаз: Cu_2Se , ВТМ- Cu_8GeSe_6 , НТМ- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , GeSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 . Ці поля розділені 9 нонваріантними точками, що відповідають процесам, які проходять у квазібінарних системах та 7 нонваріантними точками, що лежать на площинах відповідних нонваріантних процесів, що відбуваються у квазіпотрійних підсистемах (рис. 3.9, 3.10). Перерізи $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ та $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ є квазібінарними системами і поділяють досліджувану квазіпотрійну систему на три підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 -$

CuSbSe_2 (I), $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (II), $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (III). В підсистемі I відбувається п'ять нонваріантних процесів, два з яких перитектичні, на площинах яких лежать точки U_1, U_2 . Точки U_3 та U_4 лежать на площинах, де проходить поліморфне перетворення ВТМ- Cu_8GeSe_6 у НТМ- Cu_8GeSe_6 за участю Cu_2Se та L_{U_3} , та ВТМ- Cu_8GeSe_6 у НТМ- Cu_8GeSe_6 за участю Cu_2GeSe_3 та L_{U_4} . Точка E_3 лежить на площині, де відбувається евтектичний розпад L_{E_3} на НТМ- Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , CuSbSe_2 . В підсистемах II і III проходять нон варіантні процеси евтектичного розпаду $L_{E_2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$ (730 К) та $L_{E_1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 745 К (рис. 3.9, 3.10).

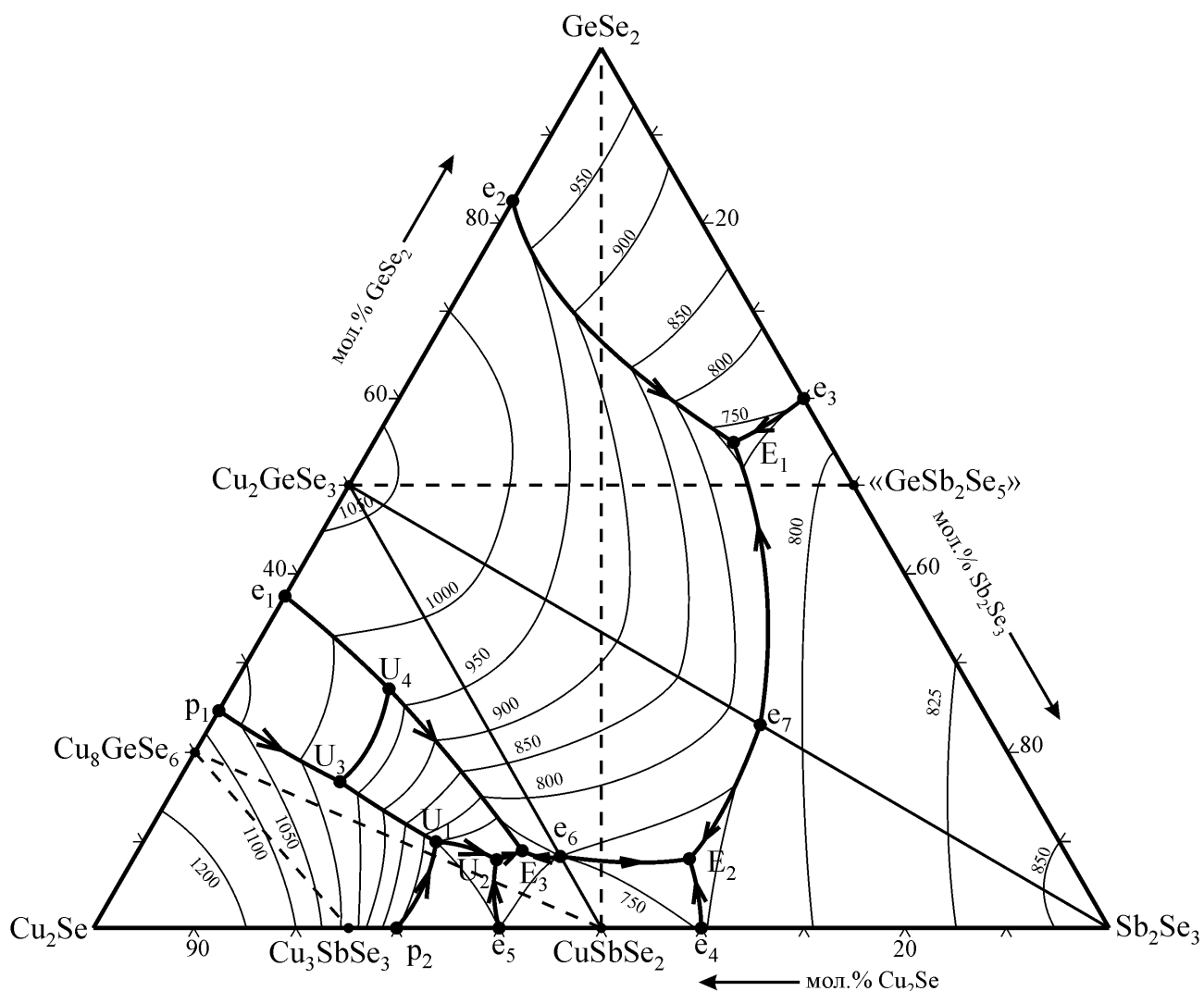


Рис. 3.9. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

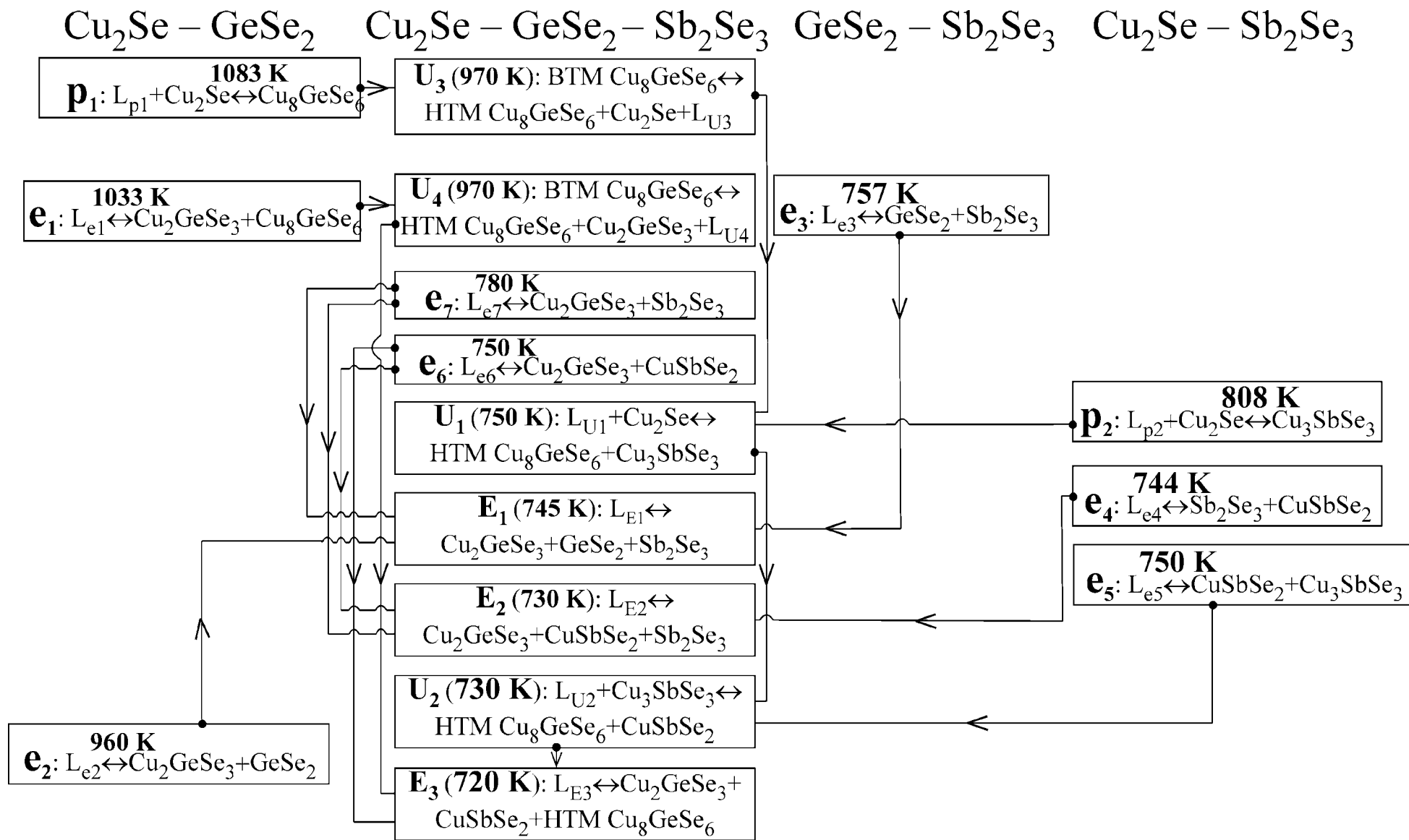


Рис. 3.10. Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

3.1.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [117, 118]

3.1.2.1. Діаграма стану системи $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

В літературі не знайдено відомостей стосовно взаємодії компонентів у системі $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Дана система є обмежуючою в потрійній $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, тому вона мала бути досліджена однією з перших. Система досліджувалась на 11 сплавах, з допомогою методів фізико-хімічного аналізу. За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму стану системи $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 3.11). Як видно з рисунка, дана система евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Ліквідус системи складають криві первинної кристалізації твердих розчинів на основі SnSe_2 та Sb_2Se_3 (відповідно криві Ae та eB). Солідусом системи є криві Aa , Bb та евтектична горизонталь ab . Координати евтектичної точки: 50 мол.% Sb_2Se_3 , $T=773$ К.

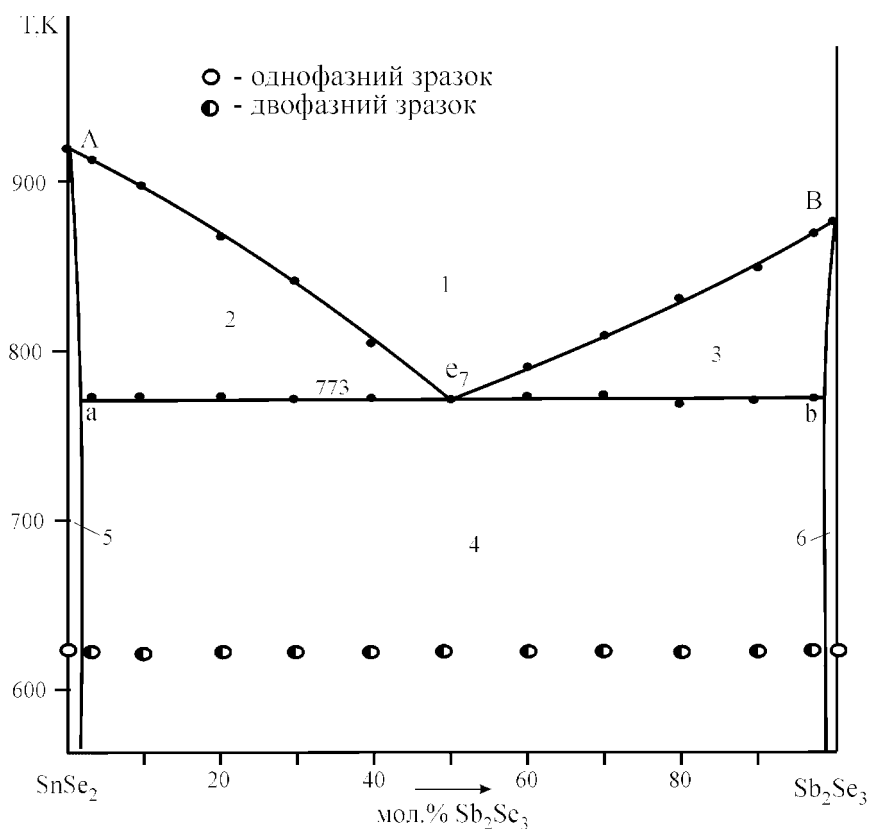


Рис. 3.11. Діаграма стану системи $\text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$: 1 – L; 2 – L + SnSe_2 ; 3 – L + Sb_2Se_3 ; 4 – SnSe_2 + Sb_2Se_3 ; 5 – SnSe_2 ; 6 – Sb_2Se_3 .

3.1.2.2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ досліджувалась на 15 зразках. За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис.3.12). Як видно з рисунка, діаграма евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Ліквідус системи складається з двох кривих: первинної кристалізації твердих розчинів на основі Cu_2SnSe_3 (крива Ae) та первинної кристалізації твердих розчинів на основі Sb_2Se_3 (крива Be). Координати евтектичної точки: 72 мол.% Sb_2Se_3 , $T=770$ К.

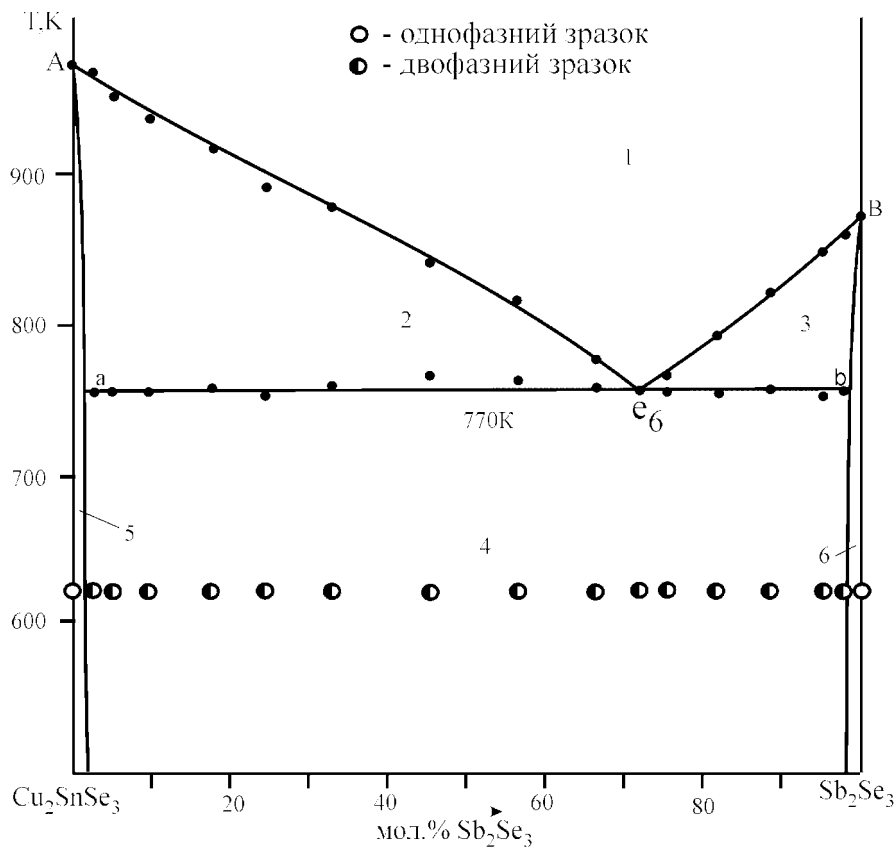


Рис. 3.12. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$: 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3 ; 3 – L + Sb_2Se_3 ; 4 – Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 ; 5 – Cu_2SnSe_3 ; 6 – Sb_2Se_3 .

Для уточнення наявності твердого розчину на основі Cu_2SnSe_3 було додатково синтезовано 2 зразки складу 97,2 мол.% та 95 мол.% Cu_2SnSe_3 . За

результатами РФА вони виявились однофазними, однак мікроструктура цих зразків показала наявність двох фаз.

3.1.2.3. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$ [117, 119]

Для дослідження перерізу було синтезовано 11 зразків складом через 10 мол.% описаним вище методом. За результатами диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів було побудовано діаграму фазових рівноваг перерізу $\text{Cu}_2\text{SbSe}_2 - \text{SnSe}_2$ (рис.3.13). Ліквідус перерізу обмежує поля первинної кристалізації фаз CuSbSe_2 (крива ab), Cu_2SnSe_3 (криві br і rc) та SnSe_2 (крива cd). Поля 3, 7, 8, 9 є полями вторинної кристалізації фаз. Горизонталь pm відповідає початку третинної кристалізації Cu_2SnSe_3 , CuSbSe_2 , Sb_2Se_3 , горизонталь qg відповідає початку третинної кристалізації Sb_2Se_3 , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 .

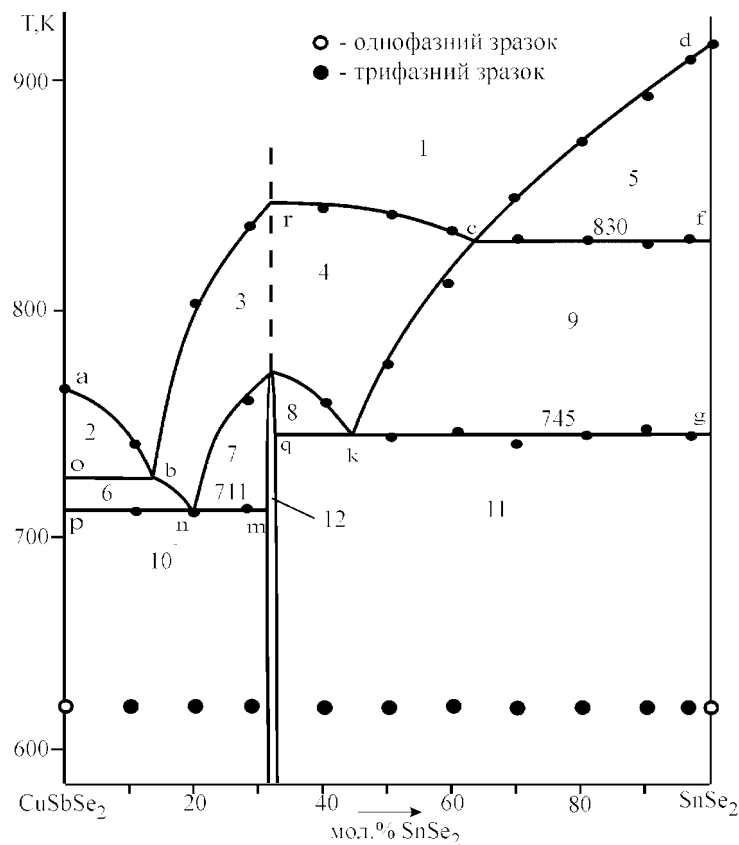


Рис. 3.13. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$: 1 – L; 2 – L + CuSbSe_2 ; 3,4 – L + Cu_2SnSe_3 ; 5 – L + SnSe_2 ; 6 – L + Cu_2SnSe_3 + CuSbSe_2 ; 7,8 – L + Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3 ; 9 – L + $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2$; 10 – Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3 + CuSbSe_2 ; 11 – SnSe_2 + Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 ; 12 – Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 .

3.1.2.4. Політермічний переріз Cu_2SnSe_3 – “ SnSb_2Se_5 ”

Даний переріз досліджувався на 11 зразках, що синтезувались описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА побудовано політермічний переріз Cu_2SnSe_3 –“ SnSb_2Se_5 ” (рис. 3.14).

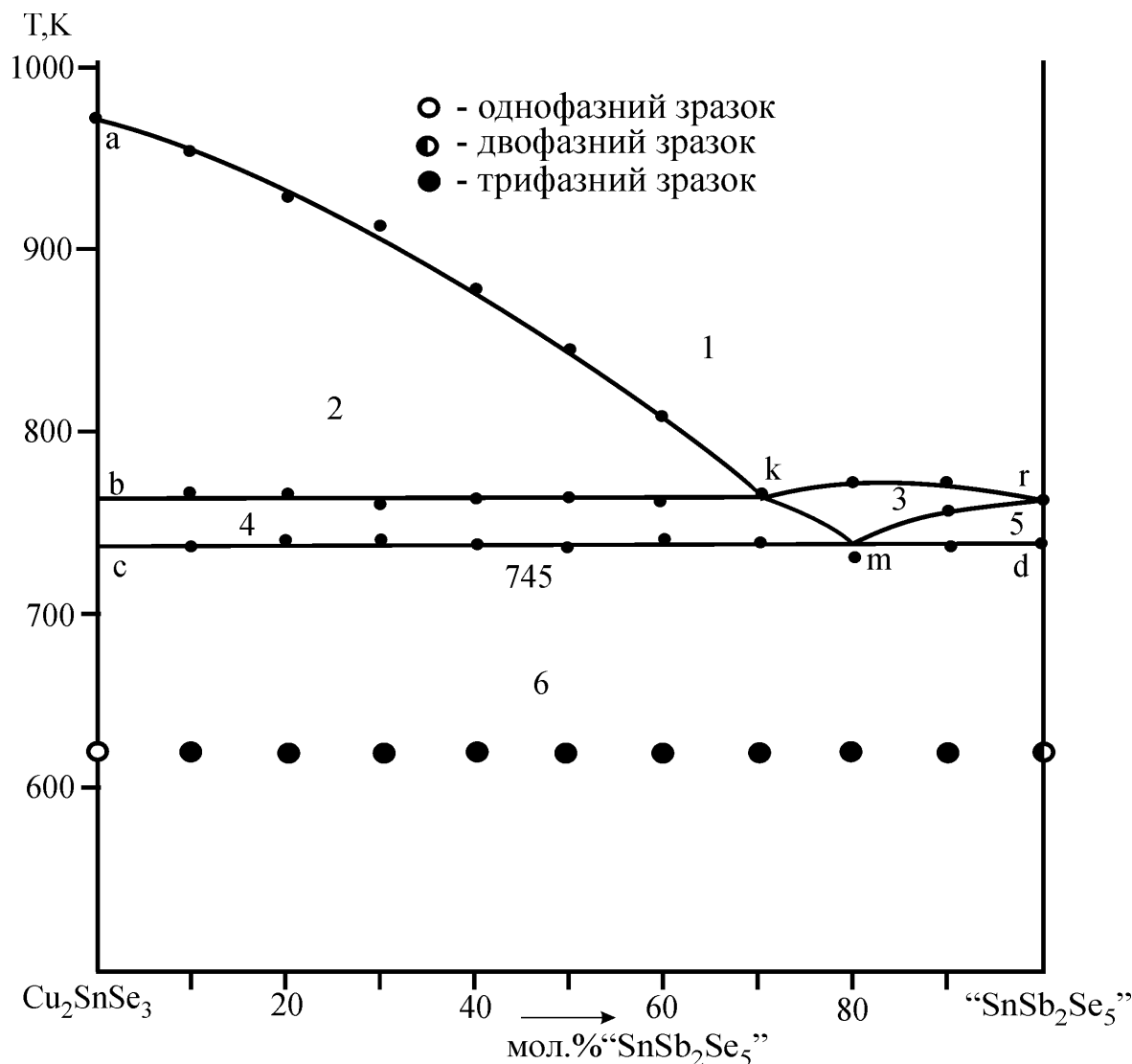


Рис. 3.14. Політермічний переріз Cu_2SnSe_3 –“ SnSb_2Se_5 ”: 1 – L, 2 – L+ Cu_2SnSe_3 , 3 – L+ SnSe_2 , 4 – L+ Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 , 5 – L+ SnSe_2 + Sb_2Se_3 , 6 – Cu_2SnSe_3 + SnSe_2 + Sb_2Se_3 .

Як видно з рисунка, ліквідус перерізу складається з двох ділянок первинної кристалізації фаз: ділянки *ak*, на якій починають випадати кристали Cu_2SnSe_3 , та *kr*, що відповідає первинній кристалізації фази SnSe_2 . Ділянка *bkmc* обмежує

поле вторинної кристалізації L , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , а ділянка $dmr - L$, SnSe_2 , Sb_2Se_3 . Солідусом системи є горизонталь cd при температурі 745К. Що відповідає площині нон варіантного евтектичного процесу $L_{E1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe}_2$.

3.1.2.5. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$

Для дослідження системи було синтезовано 13 зразків описаним вище методом. Виходячи з результатів ДТА та РФА побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ (рис. 3.15). Як видно з рисунка, даний переріз є квазіподвійною системою евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Ліквідус системи складають криві первинної кристалізації твердих розчинів на основі Cu_2SnSe_3 та CuSbSe_2 (відповідно криві Ce та eD). Солідусом системи є криві Cc , dD і горизонталь при 730К cd . Координати евтектичної точки: 93мол.% CuSbSe_2 .

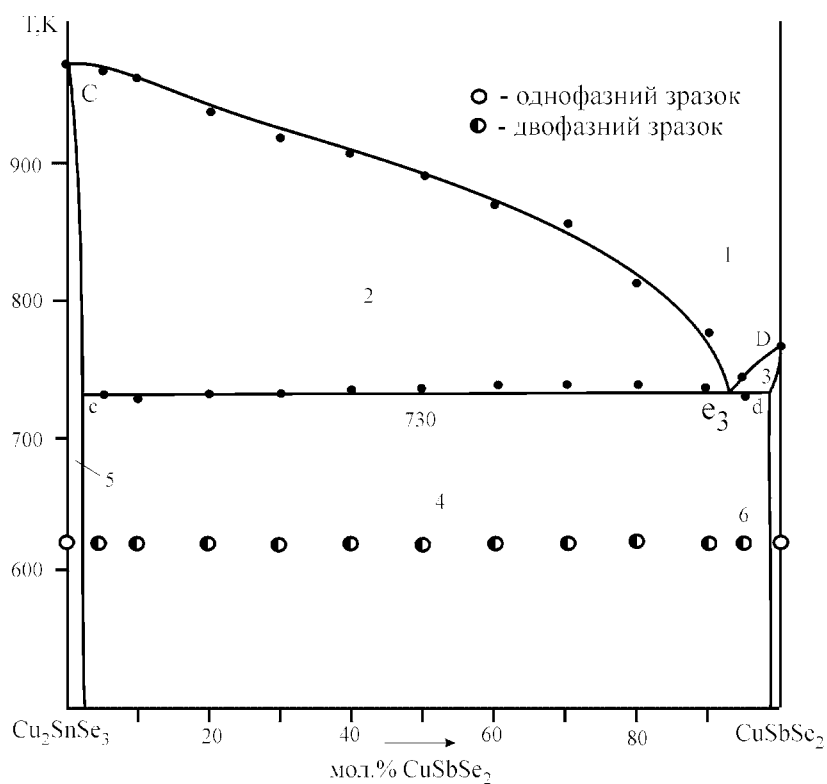


Рис. 3.15. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$: 1 – L ; 2 – $L + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$; 3 – $L + \text{CuSbSe}_2$; 4 – $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$; 5 – Cu_2SnSe_3 ; 6 – CuSbSe_2 .

3.1.2.6. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ [113]

Переріз досліджувався на 13 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА побудовано діаграму стану перерізу (рис. 3.16)

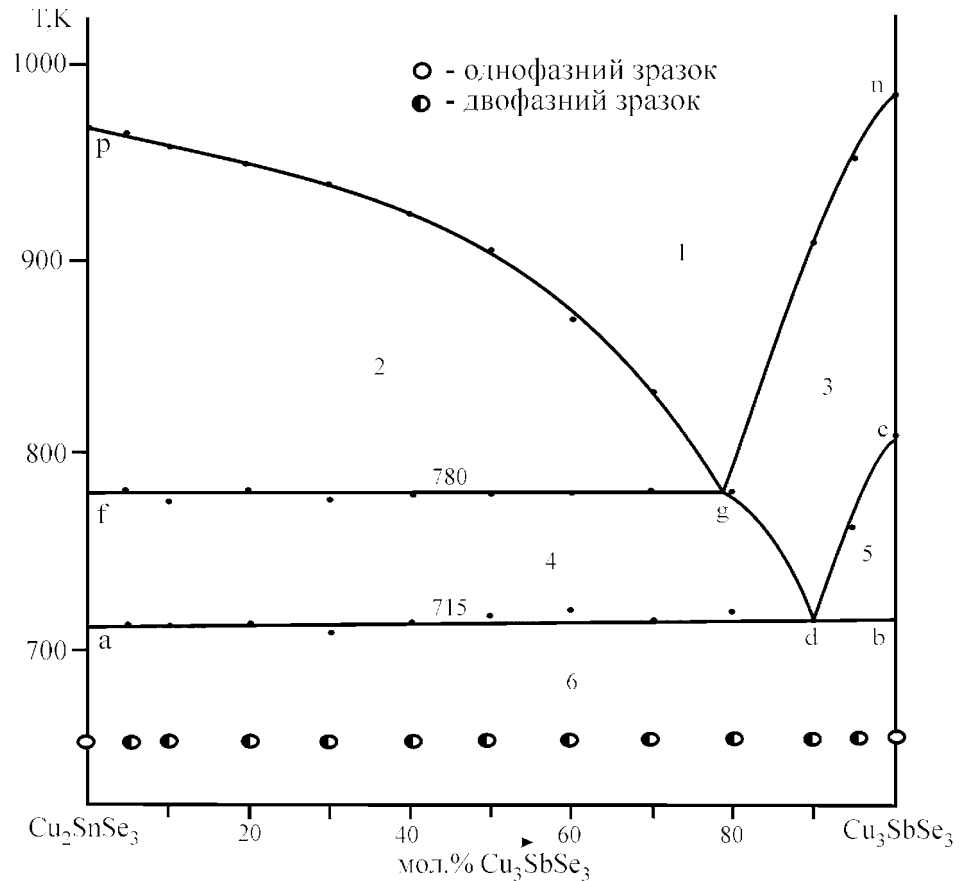


Рис. 3.16. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$: 1 – L, 2 – L + Cu_2SnSe_3 , 3 – L + Cu_2Se , 4 – L + Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se , 5 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 , 6 – Cu_2SnSe_3 + Cu_3SbSe_3 .

З рисунка видно, що ліквідус перерізу складається з двох ділянок первинної кристалізації фаз: ділянки pg , на якій починають випадати первинні кристали Cu_2SnSe_3 , лінія gn належить температурам початку кристалізації Cu_2Se . Підліквідусна частина складається з двох полів вторинної кристалізації: L + Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se ($fgda$) та L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3 (ділянка dcb). Солідусом системи є горизонталь ab при температурі 715 К.

3.1.2.7. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К [118]

Результати досліджень 89 зразків (рис. 3.17) системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ методом РФА при 620 К і літературні дані по системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми стану при цій температурі. Аналіз термограм зразків показали, що при 620 К всі зразки перебувають у твердому стані, тому саме ця температура була вибрана для гомогенізуючого відпалу.

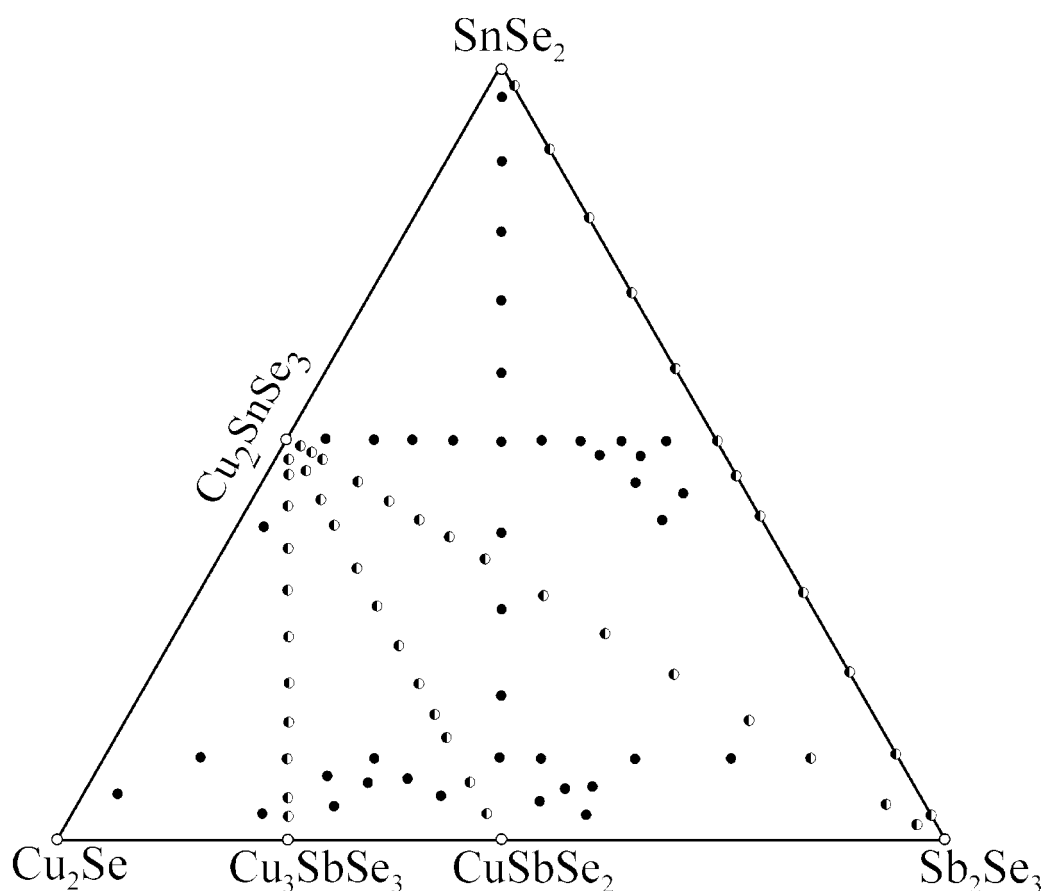


Рис. 3.17. Склади зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи показаний на рис. 3.18. В системі не встановлено існування нових тетраарних фаз, а тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук при температурі дослідження є невеликими (5-10, рис. 3.18).

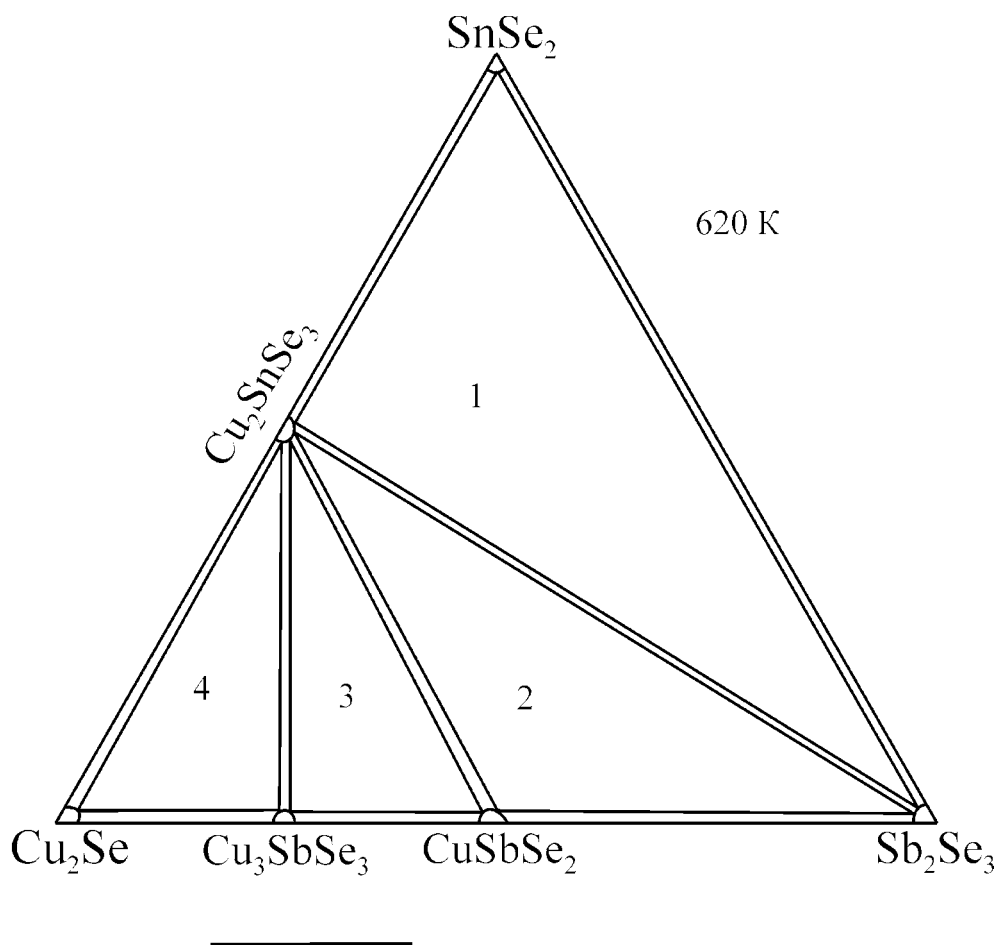


Рис.3.18. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К.

При 620 К концентраційний трикутник пересікають три подвійні рівноваги, які розділяють систему на 4 поля трифазних рівноваг: $\text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ (поле 1); $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$ (поле 2); $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (поле 3); $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$ (поле 4). В системі існують наступні подвійні рівноваги: $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$; $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{SnSe}_2$; $\text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CuSbSe}_2$; $\text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$; $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$; $19 - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (рис. 3.18).

3.1.2.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [117, 120]

На основі власних досліджень 6 політермічних перерізів та літературних даних про взаємодію у квазіподвійних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

нами побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник (рис. 3.19).

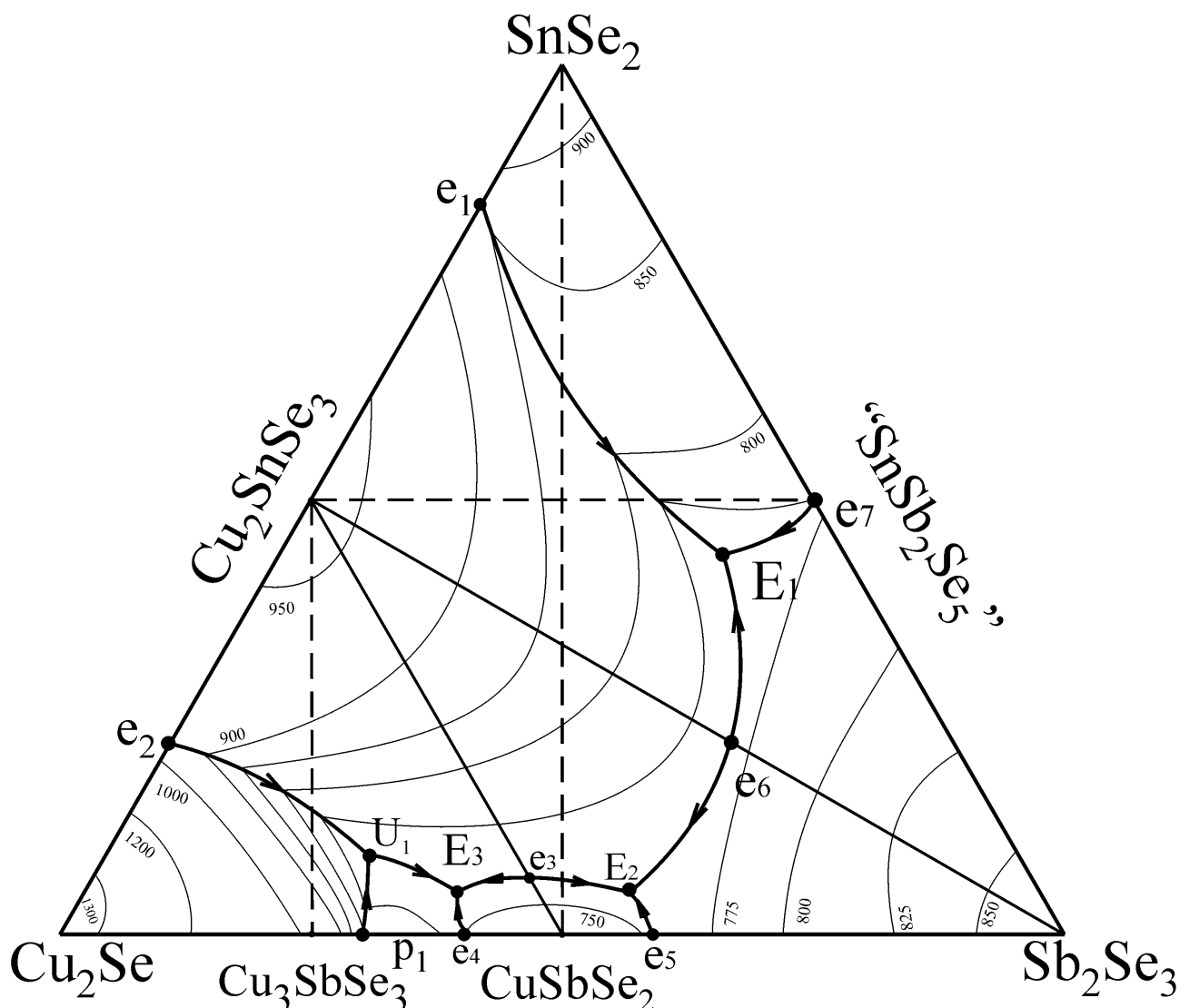


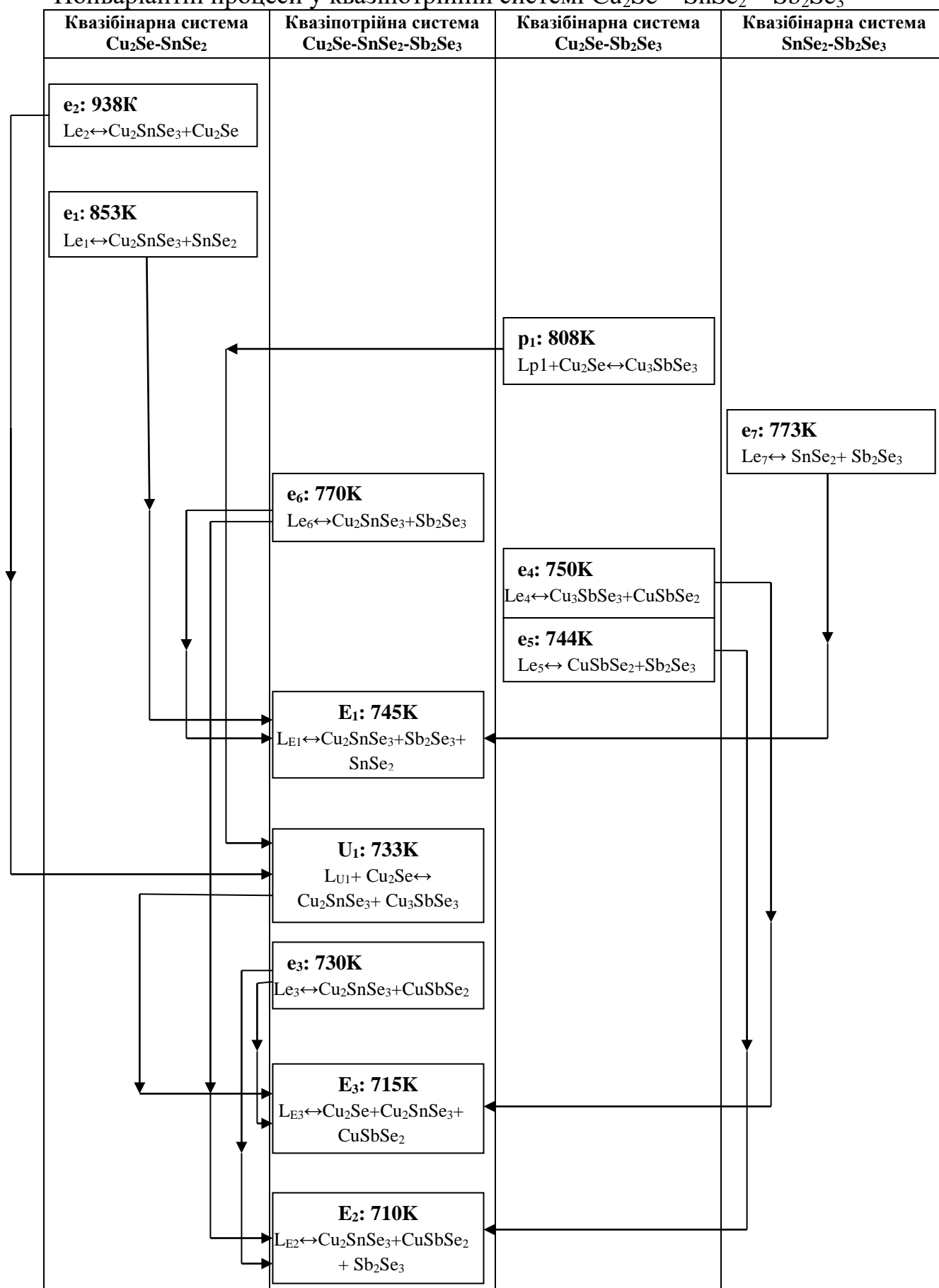
Рис. 3.19. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник.

Як видно з рисунка, поверхня ліквідусу складається з 6 полів первинної кристалізації фаз Cu_2Se , Cu_2SnSe_3 , SnSe_2 , Sb_2Se_3 , CuSbSe_2 та Cu_3SbSe_3 . Поля первинної кристалізації розділені 11 моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках.

Квазіподвійні системи $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--CuSbSe}_2$ (нанесені суцільними лініями) триангулюють досліджувану систему на три підсистеми: $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Sb}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Sb}_2\text{Se}_3\text{--CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--CuSbSe}_2\text{--Cu}_2\text{Se}$. В системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Sb}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ проходить евтектичний процес $L_{E1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe}_2$ при 745 К. Координати евтектичної точки E_1 : 12 мол.% Cu_2Se – 44 мол.% SnSe_2 – 44 мол.% Sb_2Se_3 . У системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Sb}_2\text{Se}_3\text{--CuSbSe}_2$ проходить процес $L_{E2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при температурі 711 К. Координати евтектичної точки E_2 : 41 мол.% Cu_2Se – 5 мол.% SnSe_2 – 54 мол.% Sb_2Se_3 . В системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--CuSbSe}_2\text{--Cu}_2\text{Se}$ при 733 К проходить перитектичний процес $L_{U1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, а при 715 К – евтектичний процес $L_{E3} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$. Координати нонваріантних точок становлять відповідно U_1 : 66 мол.% Cu_2Se – 5 мол.% SnSe_2 – 29 мол.% Sb_2Se_3 ; E_3 : 59 мол.% Cu_2Se – 6 мол.% SnSe_2 – 35 мол.% Sb_2Se_3 . На проекції найбільшу площу займає поле первинної кристалізації сполуки Cu_2SnSe_3 , що може вказувати на її високу стійкість. Тонкими лініями показані ізотерми кристалізації, тобто лінії, на яких кристалізація зразків починається при однаковій температурі. В табл. 3.1 наведені нонваріантні процеси (рівняння реакцій) та температури їх протікання у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Таким чином, нами побудовано проекцію поверхні ліквідуса на концентраційний трикутник системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. В системі встановлено, що вона триангулюється на три підсистеми $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$, які можна розглядати незалежно. В системі чотири нонваріантні точки: E_1 ($L_{E1} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{SnSe}_2$), E_2 ($L_{E2} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$), E_3 ($L_{E3} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$), U_1 ($L_{U1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$), 11 моноваріантних кривих (e_1E_1 , e_7E_1 , e_6E_1 , e_6E_2 , e_5E_2 , e_3E_2 , e_3E_3 , e_4E_3 , U_1E_3 , e_2U_1 , pU_1), по яких проходить кристалізація двох фаз, які межують по цих кривих.

Табл. 3.1

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

3.1.2.9. Кристалічна структура Cu_2SnSe_3 [121]

Невідома раніше модифікація Cu_2SnSe_3 вперше отримана в квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ та досліджували методом монокристалу. Знання кристалічної будови сполуки Cu_2SnSe_3 важливі для розуміння властивостей сполуки. Дослідники [50] визначили, що Cu_2SnSe_3 кристалізується в кубічній структурі типу сфалериту (пр.гр. $F-43m$, $a = 0,56877$ нм). Вісім атомів на елементарну комірку, статистичний розподіл Cu^+ та Sn^{4+} в одній катіонній позиції, $2/3\text{Cu}+1/3\text{Sn}$ займають половину тетраедричних пустот. Інші дослідники описують структуру Cu_2SnSe_3 в моноклінній сингонії [52, 53], $a = 0,69670(3)$ нм, $b = 1,20493(7)$ нм, $c = 0,69453(3)$ нм, $\beta = 109,19(1)^\circ$, структурний тип Cu_2GeS_3 (пр.гр. Cc). 24 Атоми в елементарній комірці, впорядкований розподіл Cu і Sn по трьох катіонних позиціях [53]. Обидва дослідження базувалися на даних рентгенівської порошкової дифракції. Комірка сполуки містить вісім атомів Cu , чотири атоми Sn та 12 атомів Se (рис. 3.20). Кожен іон Cu^+ і Sn^{4+} оточений чотирма аніонами Se^{2-} , відстань між якими добре узгоджуються з сумами відповідних іонних радіусів [131]. Кристалічна решітка складається з тетраедрів $[\text{CuSe}_4]$, $[\text{SnSe}_4]$ з'єднаних вершинами, отже координаційне оточення Селену тетраедричне

В дослідженій нами структурі атоми Se утворюють найщільнішу упаковку в послідовності ABC. Атоми Cu займають третину тетраедричних пустот, тоді як атоми Sn розташовані в одній шостій частині тетраедричних пустот. Усі атоми займають загальне позиції, 96 атомів на елементарну комірку, Cu та Sn впорядковано розподілені по 12 позиціям катіонів. Це надструктура до кубічної та моноклінної вже відомих модифікацій Cu_2SnSe_3 (рис. 3.20). Систематичні погасання вказали на можливість розшифровки структури у пр. гр. Cc (табл. 3.2., табл. А.1,2). Було перевірене можливість сумісної зайнятості позиції катіонів, але у всіх випадках модель була не стабільна. Остаточну модель перевіряли за допомогою програми PLATON, уточнення в $C2/c$ виявилось невдалим.

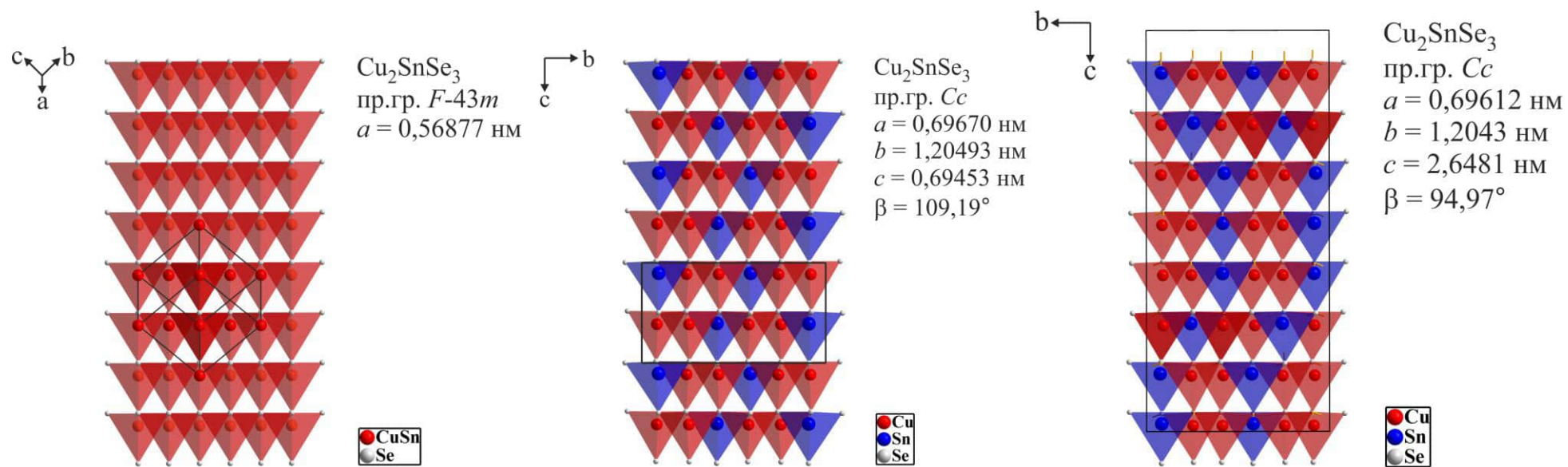


Рис. 3.20. Упаковка тетраедрів Cu та Sn в (а) кубічній [50], (б) першій моноклінній [53] та (с) другій моноклінній [121] структурах Cu_2SnSe_3 .

Таблиця 3.2

Кристалографічні характеристики та деталі уточнення структури Cu_2SnSe_3

Емпірична формула	Cu_2SnSe_3
Формульна маса	482,65
Просторова група	Cc (№ 9)
Періоди елементарної комірки, нм	$a = 0,69612(14)$ нм, $b = 1,2043(2)$ нм, $c = 2,6481(5)$ нм, $\beta = 94,97(3)^\circ$
Об'єм елементарної комірки, нм ³	2,2117(8)
Кількість атомів у комірці	96
Число формульних одиниць, Z	16
Корекція абсорбції	CrysAlis RED; Oxford Diffraction, 2007
Лінійні розміри монокристалу, мм	0,10×0,09×0,05
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻²	31,69
Випромінювання і довжина хвилі, нм	MoK α ; 0,71073
Дифрактометр	Kuma KM-4 з CCD детектором
Загальна кількість відбить	12585
Кількість незалежних відбить	4780 ($R_{\text{int.}}=0,0950$) 2338 з $I > 2\sigma(I)$
Метод уточнення	повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/параметри	4780/2/219
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,047
$wR(F^2)$	0,104
Параметр Флека	0,078(15)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \text{\AA}^{-3}$	1,87e
$\Delta\rho_{\text{min}}, \text{\AA}^{-3}$	-1,14e
Критерій узгодження	0,76

3.1.3. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [122-124]

3.1.3.1. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К

Дифрактограми, що відповідають складу Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 кристалізується у ромбічній сингонії, пр. гр. $Pmn2_1$, $a = 0,78252(1)$ нм, $b = 0,77118(2)$ нм, $c = 1,10888(3)$ нм для Ag_8GeSe_6 , що узгоджується з [60,61] та $a = 0,79153(3)$ нм, $b = 0,78262(1)$ нм, $c = 1,10456(4)$ нм для Ag_8SnSe_6 , що узгоджується з [61]. Сполука AgSbSe_2 кристалізується у кубічній сингонії, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, з параметрами комірки $a = 0,57889(2)$ нм, що добре узгоджується з [73]. За результатами досліджень 47 зразків побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при температурі 570 К (рис. 3.21).

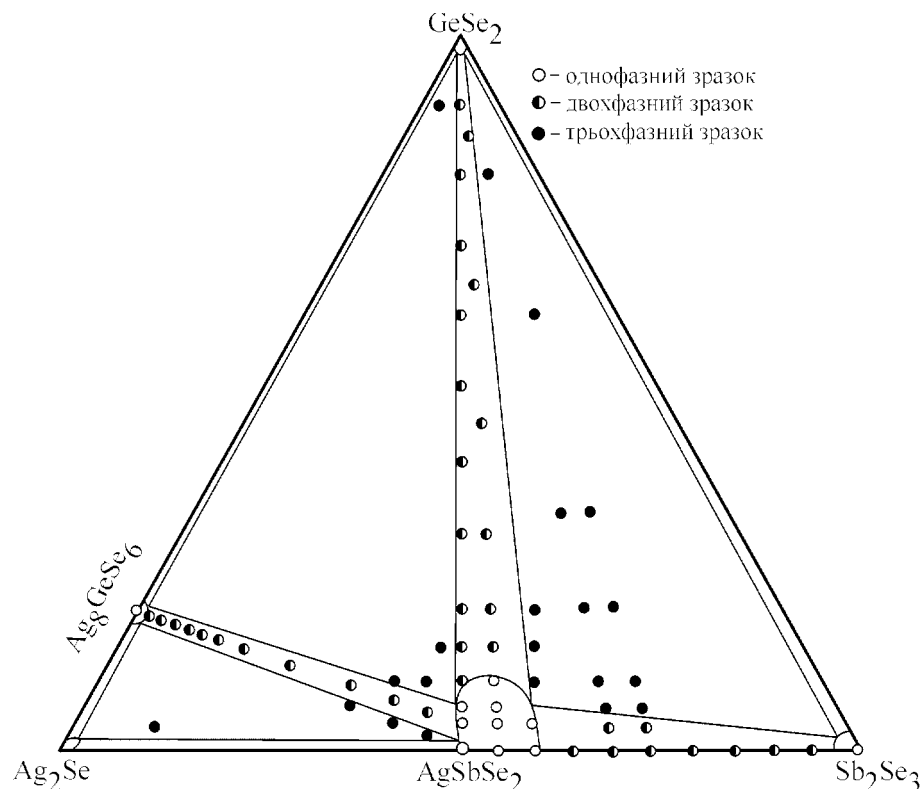


Рис. 3.21. Фазовий склад зразків та ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К.

Переріз $\text{AgSbSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ досліджувався на одинадцяти зразках, дифрактограми отриманих зразків подані на рис. 3.22.

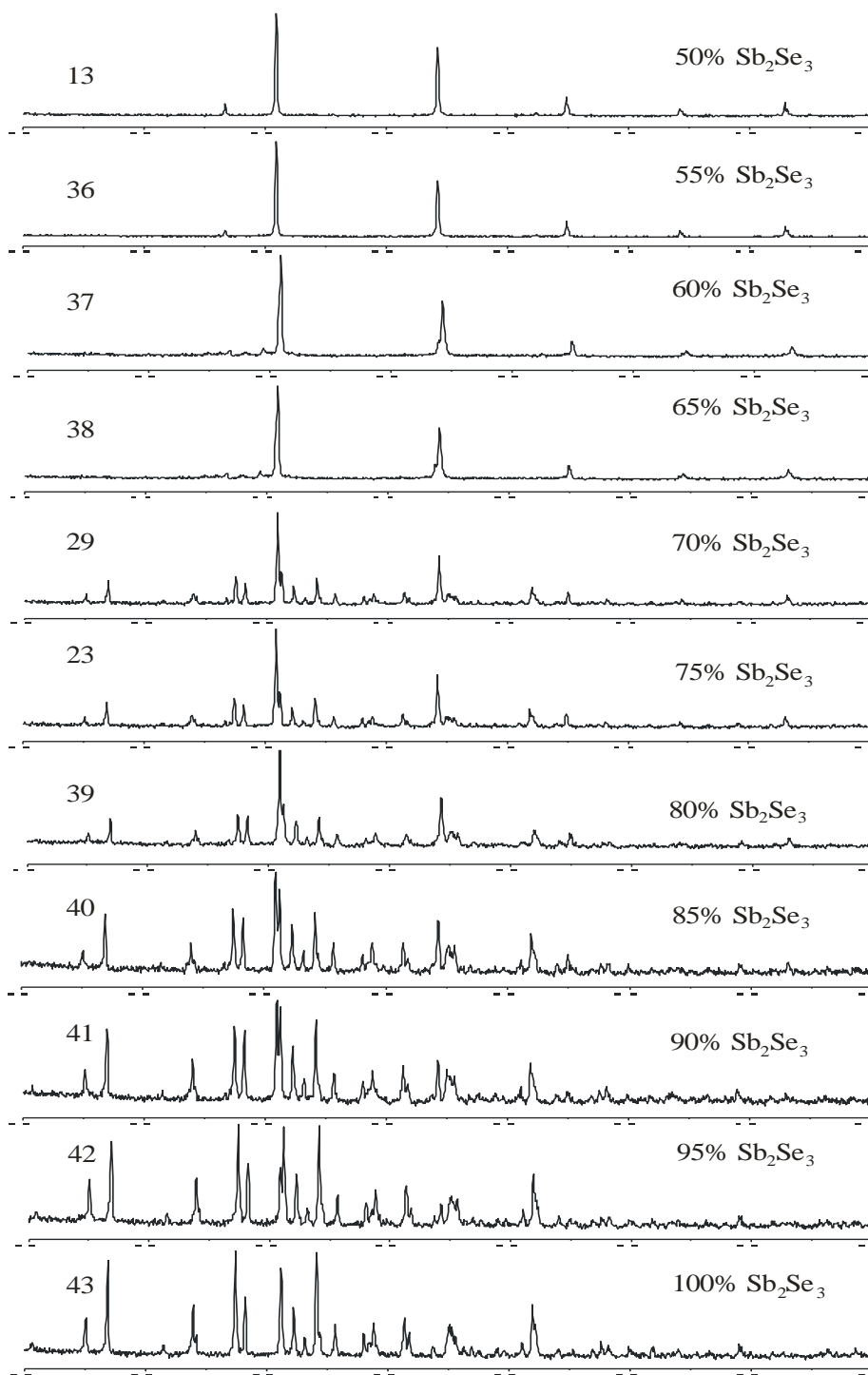


Рис. 3.22. Експериментальні дифрактограми отриманих сплавів підсистеми $\text{AgSbSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Отримані дифрактограми підтвердили наявність твердого розчину на основі сполуки AgSbSe_2 (близько 10 мол. % Sb_2Se_3), але не виявили сполуки $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$, як зазначалось у [73]. Цю сполуку не виявили навіть після

додаткового відпалу при 573 К протягом 1200 год. У табл. 3.3. наведений склад шихти та фазовий склад синтезованих зразків

Таблиця. 3.3

Склад шихти та фазовий склад синтезованих зразків

№ зразка	Склад	Фазовий склад
13	50% Sb_2Se_3	AgSbSe_2
36	55% Sb_2Se_3	AgSbSe_2
37	60% Sb_2Se_3	AgSbSe_2
38	65% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
29	70% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
23	75% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
39	80% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
40	85% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
41	90% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
42	95% Sb_2Se_3	AgSbSe_2 , Sb_2Se_3
43	100% Sb_2Se_3	Sb_2Se_3

На перерізах $\text{AgSbSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{AgSbSe}_2 - \text{GeSe}_2$ встановлено, що γ твердий розчин на основі AgSbSe_2 простягається в сторону більших концентрацій Sb_2Se_3 аж до вмісту понад 10 мол.% Sb_2Se_3 , при зміні $a = 0,57654(2)$ нм для складу 35 мол.% $\text{Ag}_2\text{Se} - 65$ мол.% Sb_2Se_3 . γ -Твердий розчин поширюється у досліджуваній трикутник на 10 мол. % GeSe_2 від складу 45 мол.% $\text{Ag}_2\text{Se} - 55$ мол.% Sb_2Se_3 при зміні $a = 0,57311(3)$ нм для складу 15 мол.% GeSe_2 (вздовж променя від 45 мол.% $\text{Ag}_2\text{Se} - 55$ мол.% Sb_2Se_3 до GeSe_2). За результатами досліджень 42 зразків побудовано, також, ізотермічний переріз діаграм фазових рівноваг системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при температурі 570 К (рис. 3.23).

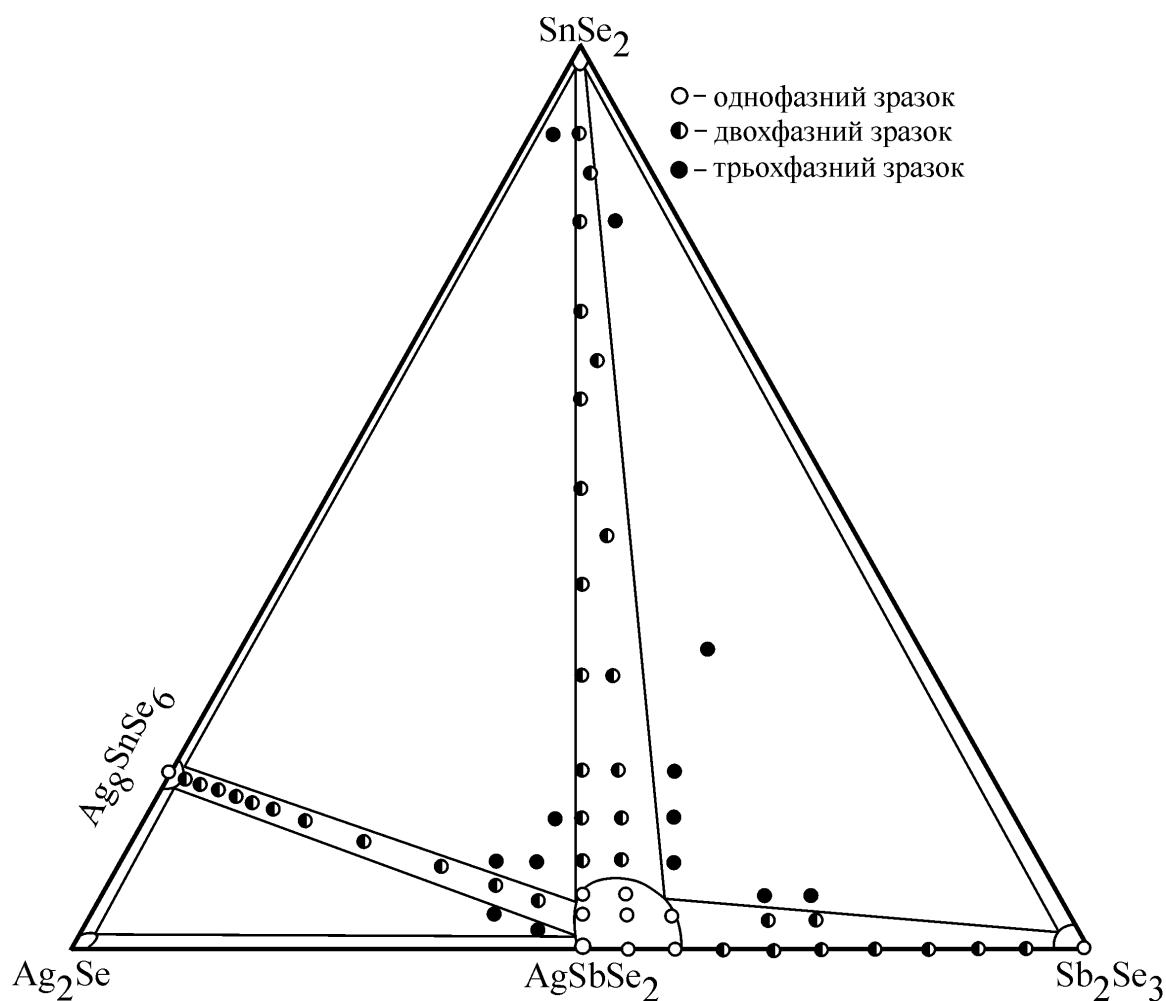


Рис. 3.23. Фазовий склад зразків та ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при температурі 570 К.

Встановлено, що твердий розчин на основі AgSbSe_2 поширюється у досліджуваній трикутник до 10 мол. %. При зміні параметру комірки $a = 0,57421(3)$ для 10 мол.% SnSe_2 (по перерізу $\text{AgSbSe}_2 - \text{SnSe}_2$). Як видно з рис.3.21 та 3.23, ізотермічні перерізи систем $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ є подібними. Нових тернарних чи тетрарних фаз у досліджуваних системах не виявлено. Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук (крім AgSbSe_2) при температурі дослідження є незначними.

3.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах типу $A^I_2Se - B^{II}Se - D^V_2Se_3$ ($A^I - Cu, Ag; B^{II} - Cd, Pb; D^V - As, Sb$) [125–134]

3.2.1. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Cu_2Se - CdSe - Sb_2Se_3$ [125]

3.2.1.1. Діаграма стану системи $CdSe - CuSbSe_2$

На основі результатів РФА та ДТА 15 зразків побудовано діаграму стану системи $CdSe - CuSbSe_2$ (рис.3.24).

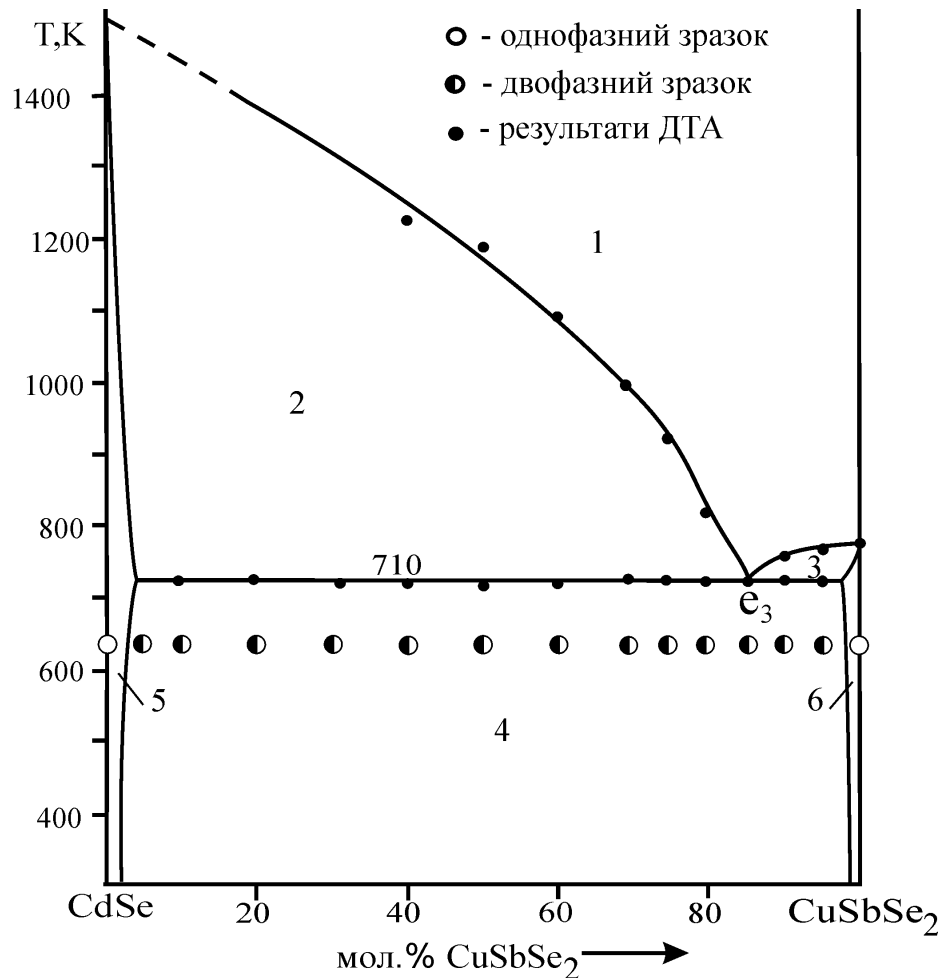


Рис. 3.24. Діаграма стану системи $CdSe - CuSbSe_2$: 1 – L; 2 – L+ $CdSe$; 3 – L+ $CuSbSe_2$; 4 – $CdSe + CuSbSe_2$; 5 – $CdSe$; 6 – $CuSbSe_2$.

Переріз $CdSe - CuSbSe_2$ є системою евтектичного типу з координатами евтектичної точки 15 мол.% $CdSe$, $T_{e_3} = 710 K$. Розчинність на основі вихідних компонентів незначна і при 620 K, температурі відпалу, зменшується до мінімуму.

3.2.1.2. Політермічний переріз CdSe – Cu₃SbSe₃

Переріз досліджувався на 14 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА зразків побудовано політермічний переріз CdSe – Cu₃SbSe₃ (рис. 3.25).

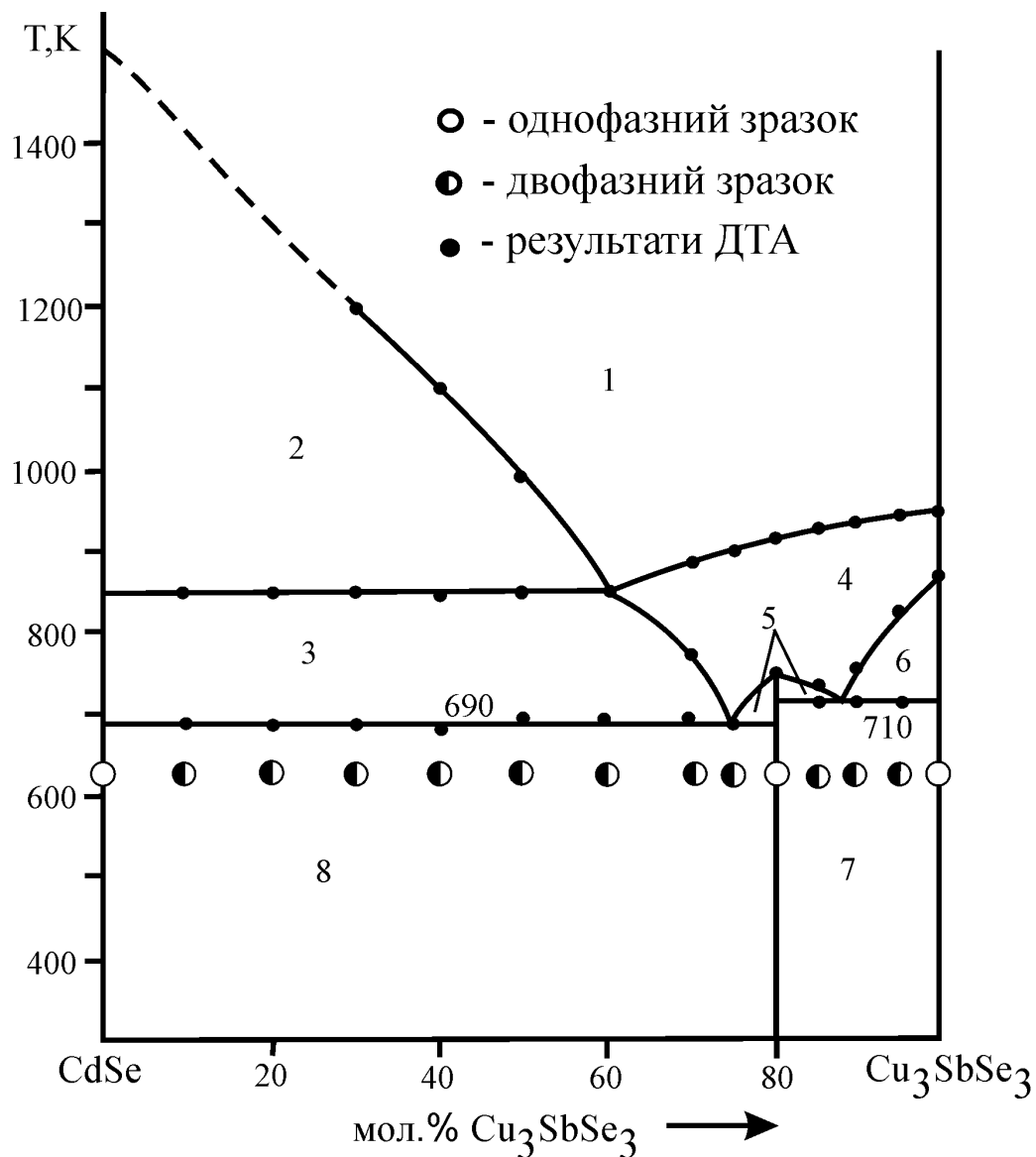


Рис. 3.25. Політермічний переріз CdSe – Cu₃SbSe₃: 1 – L; 2 – L+CdSe; 3 – L+CdSe+Cu₂Se; 4 – L+Cu₂Se; 5 – L+Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃; 6 – L+Cu₂Se+Cu₃SbSe₃; 7 – Cu₁₂CdSb₄Se₁₃ + Cu₃SbSe₃; 8 – CdSe+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃.

З рисунку видно, що на перерізі існує нова тетрарна сполука складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, що утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К але поверхня її первинної кристалізації не перетинається перерізом. Слід зазначити, що в точці при 750 К процес $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ закінчується зникненням і рідини і кристалів Cu_2Se , тому нижче сплав при 620 К однофазний. Переріз не є квазібінарною системою, перетинає поля первинної кристалізації CdSe і Cu_2Se , які відповідають ліквідусу перерізу. Солідусом перерізу є горизонталь при 690 К, що відповідає процесу: $\text{L}_{\text{P1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та горизонталь при 710 К: $\text{L}_{\text{P2}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В зразках даного перерізу обидва процеси завершуються зникненням і рідини і кристалів Cu_2Se , тому нижче цих температур і при 620 К сплави двофазні (поля 7 і 8).

3.2.1.3. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

Переріз досліджувався на 12 зразках, що синтезувались описаним вище методом. За результатами диференційного термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму фазових рівноваг даного перерізу (рис. 3.26). Даний переріз також не є квазіподвійною системою, перетинає поля первинної кристалізації CuSbSe_2 , Cu_2Se , Cu_3SbSe_3 . Горизонталь при 710 К відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{P}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 3.30), де відбувається відповідний нонваріантний процес $\text{L}_{\text{P2}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, що завершується зникненням кристалів Cu_2Se (тому існує трифазне поле 8). Горизонталь при 690 К є солідусом системи і відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника $\text{CuSbSe}_2 - \text{P}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис.3), на якому проходить відповідний нонваріантний процес $\text{L}_{\text{P3}} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$. У зразках перерізу цей процес завершується і зникненням рідини та Cu_3SbSe_3 , тому зразки нижче 690 К двофазні $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}, \text{CuSbSe}_2$ (поле 13).

Даний переріз також не є квазіподвійною системою, перетинає поля первинної кристалізації CuSbSe_2 , Cu_2Se , Cu_3SbSe_3 . Горизонталь при 710 К відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника: $\text{Cu}_2\text{Se} -$

$\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{P}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 3.26), де відбувається відповідний нонваріантний процес $\text{L}_{\text{P}_2} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, що завершується зникненням кристалів Cu_2Se (тому існує трифазне поле 8). Горизонталь при 690 К є солідусом системи і відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника $\text{CuSbSe}_2 - \text{P}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис.3.30), на якому проходить відповідний нонваріантний процес $\text{L}_{\text{P}_3} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$. У зразках перерізу цей процес завершується і зникненням рідини та Cu_3SbSe_3 , тому зразки нижче 690 К двофазні $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$ (поле 13).

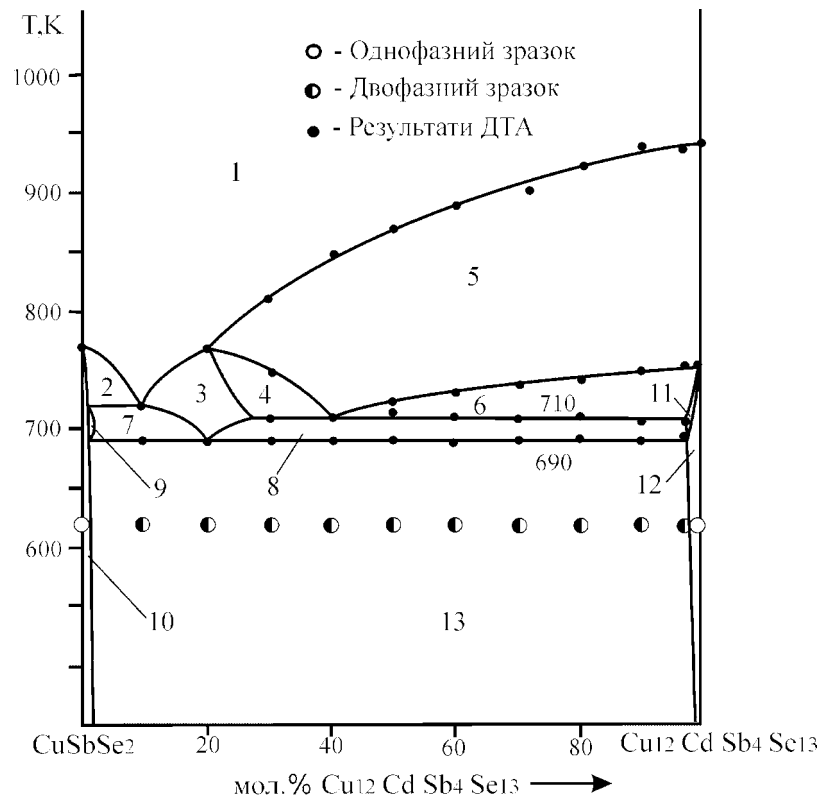


Рис. 3.26. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$: 1 – L; 2 – $\text{L} + \text{CuSbSe}_2$; 3 – $\text{L} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$; 4 – $\text{L} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_2\text{Se}$; 5 – $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se}$; 6 – $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 7 – $\text{L} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$; 8 – $\text{L} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$; 10 – CuSbSe_2 ; 11 – $\text{L} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 12 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 13 – $\text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

3.2.1.4. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9$

Для дослідження перерізу синтезовано 13 зразків описаним вище методом. (рис. 3.27). В інтервалі концентрацій 70-100 мол.% Cu_2Se переріз є квазібінарною системою, де знаходиться нонваріантна точка p_2 , що лежить на горизонталі при 750 К, що відповідає нонваріантному перитектичному процесу $L_{p_2} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, за яким утворюється тетрарна сполука $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$. Горизонталь при 670 К відповідає нонваріантному перитектичному процесу $L_{E_2} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe}$, що проходить у досліджуваній квазіпотрійній системі.

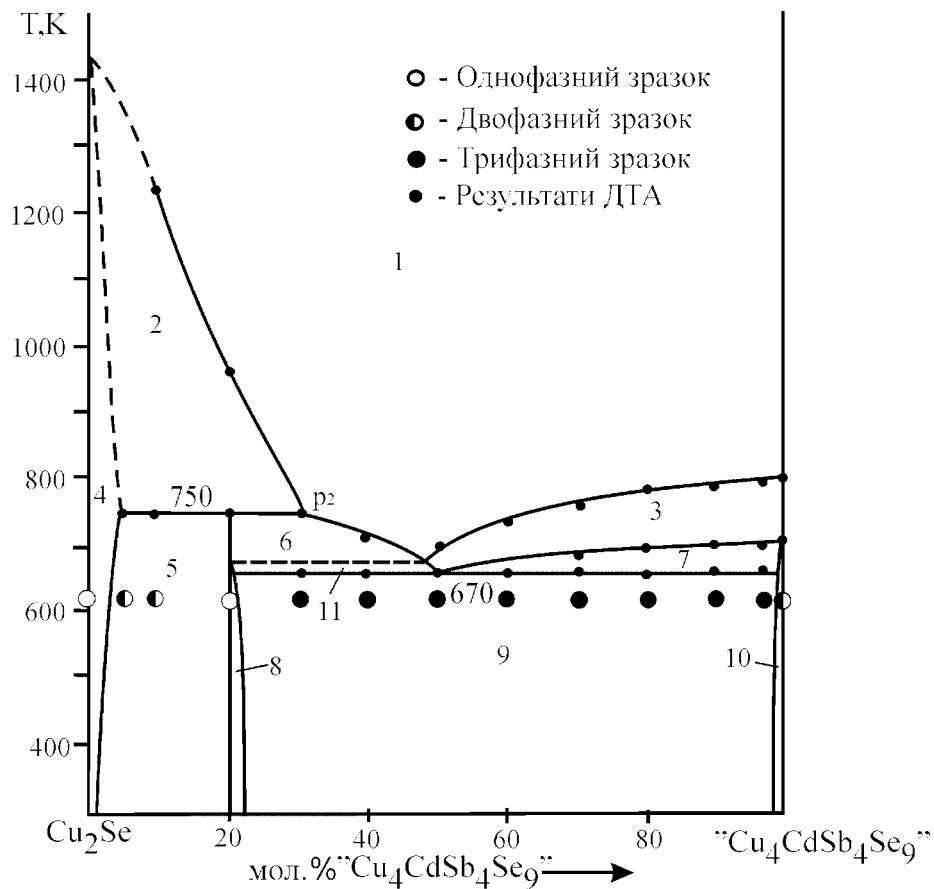


Рис. 3.27. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9$: 1 – L; 2 – L+ Cu_2Se ; 3 – L+ CdSe ; 4 – Cu_2Se ; 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 6 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 7 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 8 – $\text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 10 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$.

3.2.1.5. Політермічний переріз “ $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ ” – “ $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ ”

Переріз досліджувався на 13 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА було побудовано політермічний переріз (рис. 3.28). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації CuSbSe_2 та Sb_2Se_3 . Горизонталь при 670 К – солідус системи і вона, також, є лінією перетину перерізом евтектичної площини, якій відповідає процес: $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Поля 4,5,6 відповідають моноваріантним евтектичним процесам: $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 4), $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe}$ (поле 5), $L \leftrightarrow \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 6).

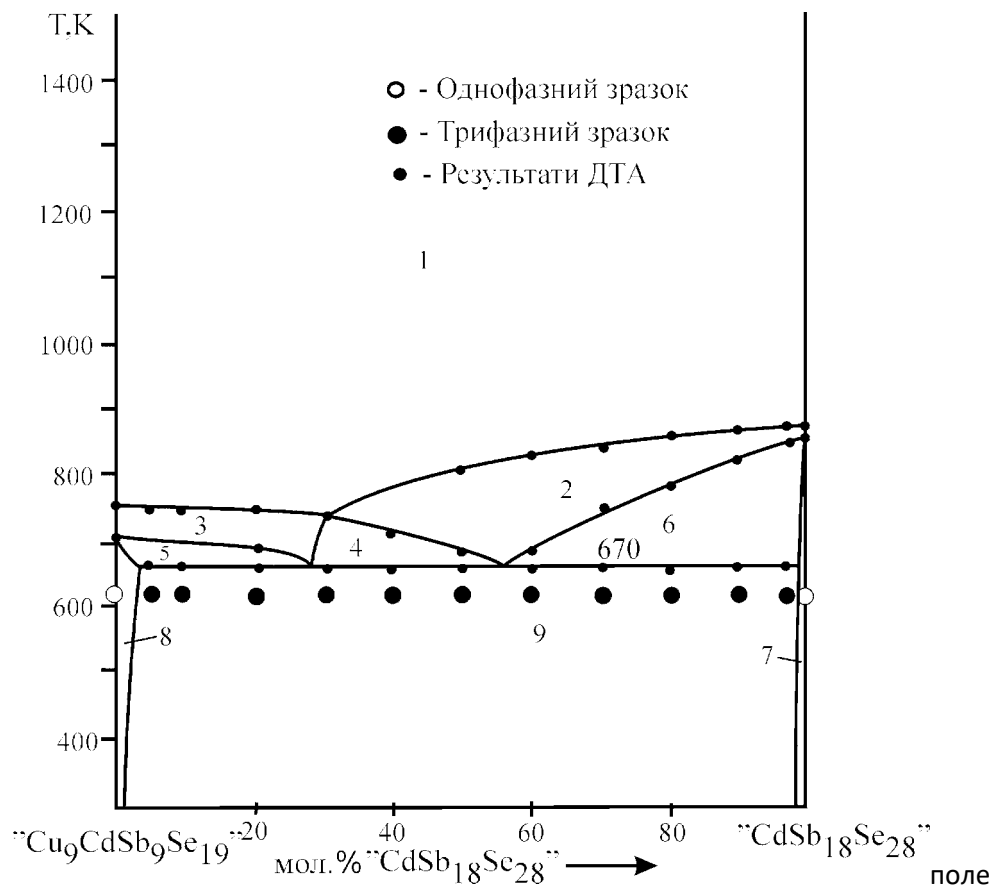


Рис. 3.28. Політермічний переріз “ $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ ” – “ $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ ”: 1 – L; 2 – $L + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 3 – $L + \text{CuSbSe}_2$; 4 – $L + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 5 – $L + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 6 – $L + \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 8 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 9 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$.

3.2.1.6. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К

Результати досліджень синтезованих зразків методом РФА при 620 К, дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при цій температурі (рис. 3.29). Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 620 К всі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме ця температура була вибрана для гомогенізуючого відпалу. В системі встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$. Сполука кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (розд. 3.2.1.8). Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальними.

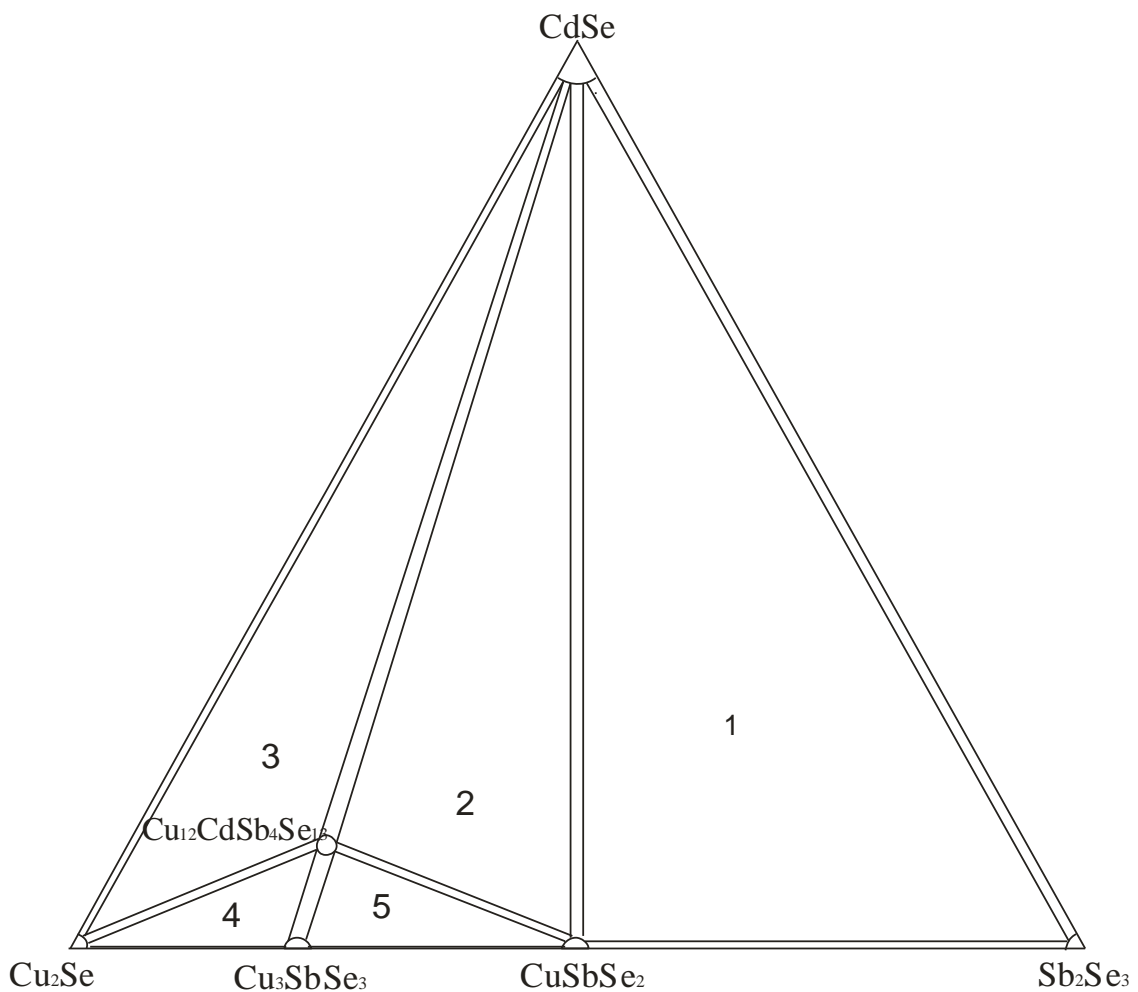


Рис. 3.29. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К.

Як видно з рис. 3.29, при 620 К існує 5 подвійних рівноваг, які розділяють систему на 5 полів трифазних рівноваг: $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 1); $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 2); $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 3); $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 4) $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{CuSbSe}_2$ (поле 5).

3.2.1.7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

На основі досліджень чотирьох політермічних перерізів, однієї діаграми стану, окремих сплавів та літературних даних стосовно взаємодії компонентів у квазібінарних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ нами побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник (рис. 3.30). Як видно з рисунка, поверхня ліквідусу складається з шести полів первинної кристалізації фаз Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та CuSbSe_2 . Найбільшу площу займає поле первинної кристалізації бінарної сполуки CdSe , яка є чотириелектронною, алмазоподібною і треба думати, найбільш термодинамічно стійкою. Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках. В табл. 3.4 наведені нонваріантні процеси (рівняння реакції в рамках), що відбуваються у квазібінарних системах та у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Тонкими кривими лініями показані ізотерми кристалізації, тобто лінії, на яких кристалізація зразків починається при однаковій температурі. Прямі суцільні та пунктирні лінії – політермічні перерізи, які досліджувалися у даній системі. Переріз $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ (зображений суцільною прямою лінією) – є триангулюючим. Він розділяє досліджувану систему на дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ та $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

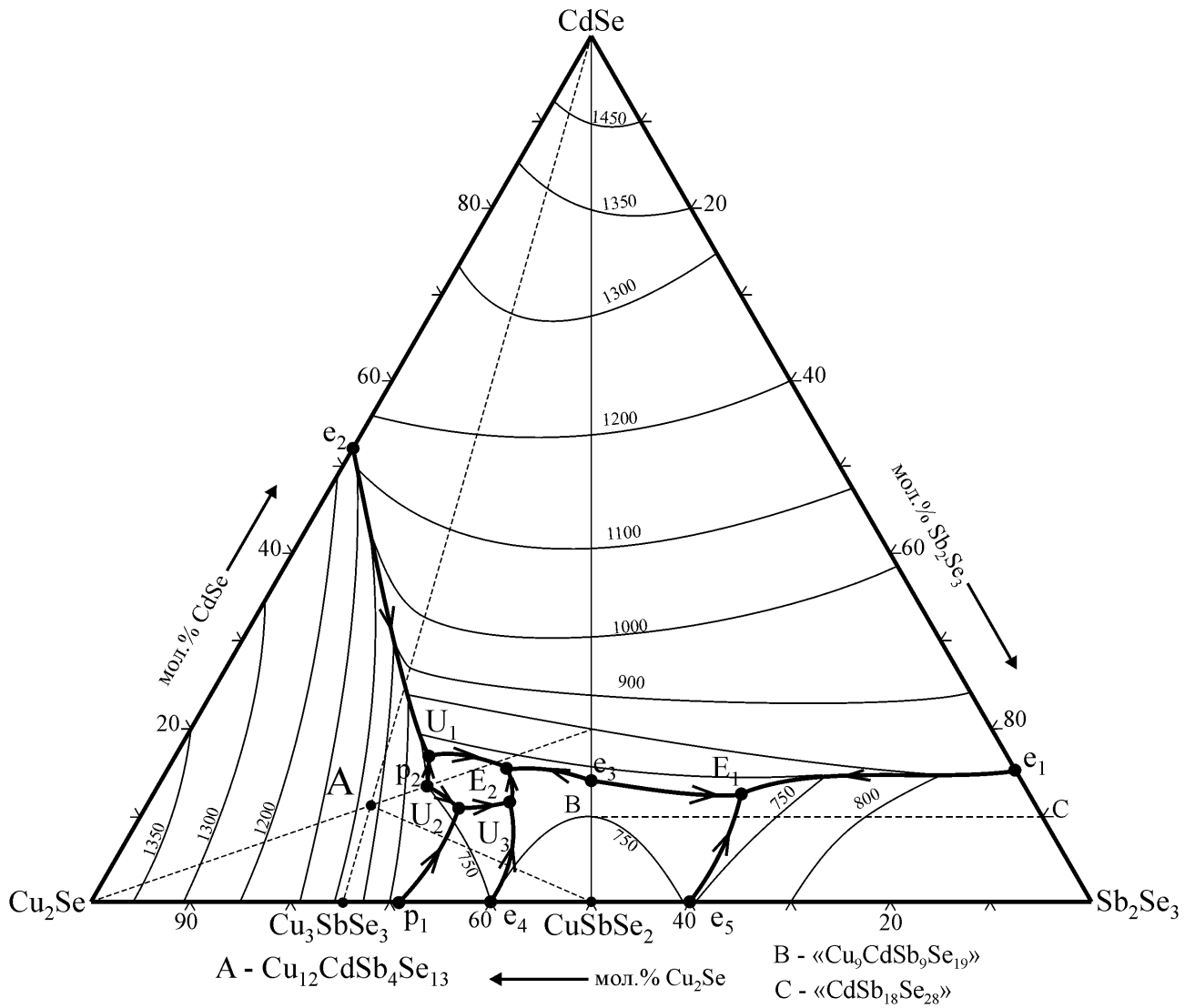
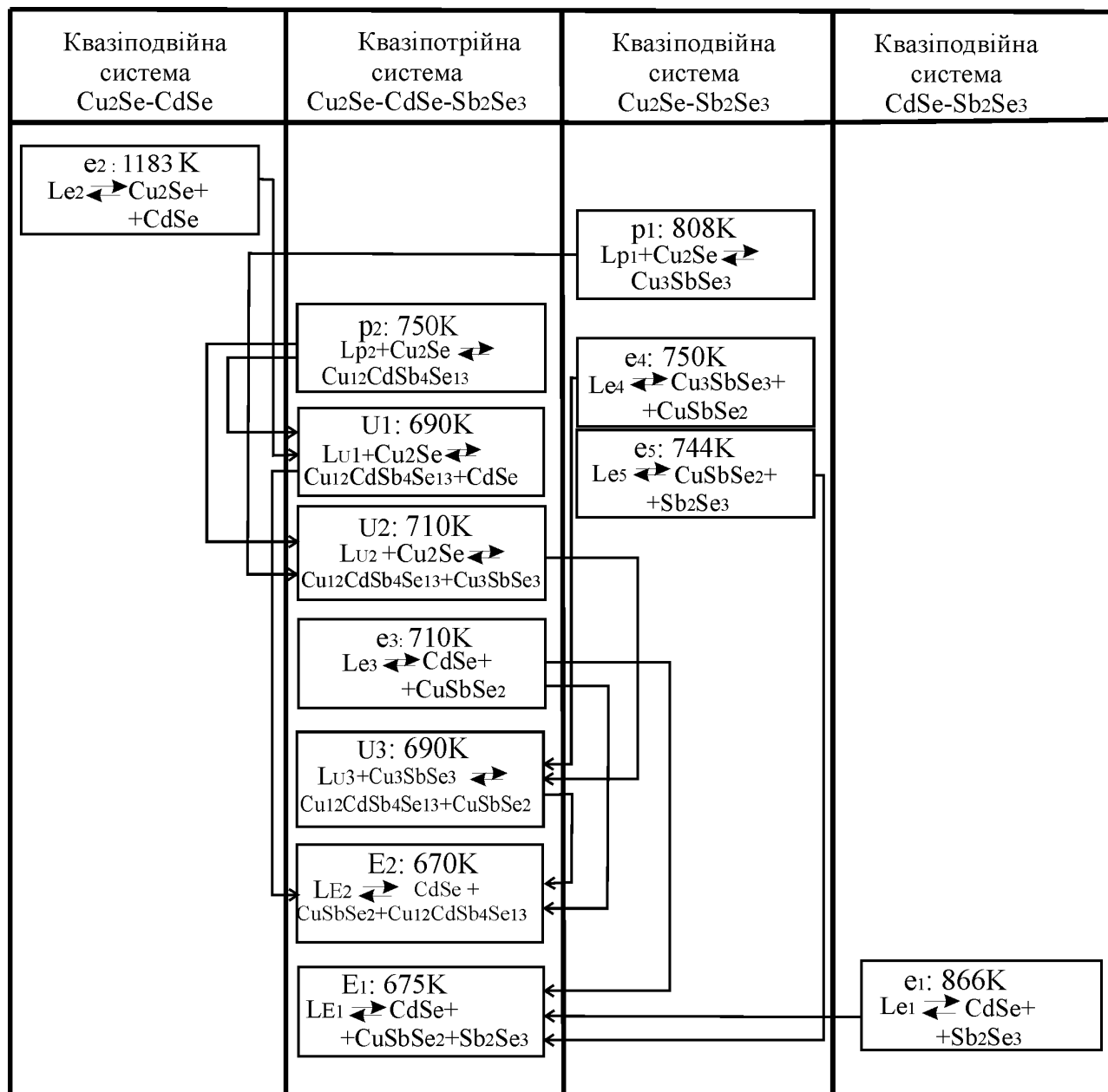


Рис. 3.30. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник.

Таблиця 3.4

Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$



3.2.1.8. Особливості кристалічної структури сполук складу $\text{Cu}_{10,302}\text{Me}^{\text{II}}_{1,848}\text{D}^{\text{V}}_4\text{X}_{13}$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$)

Прямим одноступінчатим методом синтезовано зразки тетрарних сполук складів $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $x=1,848$ у кварцових вакуумованих ампулах з простих речовин високої чистоти з попереднім зв'язуванням сірки на кисневому пальнику. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізуючий відпал проводився при 620 К на протязі 250 годин. Всі синтезовані зразки були темно сірими, компактними, з металічним блиском. Зразки досліджували методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів за дифрактограмами, одержаними на дифрактометрі ДРОН-4-13 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$, час сканування в точці 10 сек. з кроком $2\theta = 0,05$ градуса). Результати фазового аналізу показали, що зразки були однофазними і володіли структурою тетраедриту.

Масиви експериментальних інтенсивностей для встановлення кристалічної структури отримано з допомогою чотирикružного монокристалного дифрактометра Oxford Diffraction X'calibur, обладнаного камерою CCD Atlas ($\text{MoK}\alpha$ – випромінювання). Обробку даних здійснювали за допомогою програми CrysAlis Data Reduction. Обрахунок структури сполуки здійснювали за допомогою програми SHELXL-2014.

3.2.1.8.1. Кристалічна структура сполук $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ визначена методом порошку

Методом порошку досліджено кристалічні структури тетрарних сполук $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $x=1,848$, що кристалізуються в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, структурний тип тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Результати досліджень представлені на рис. 3.31-3.36 та в табл.3.5-3.7, зокрема міжатомні відстані та координаційні числа атомів (табл. 3.7.). Як видно з результатів дослідження, атоми Купруму займають дві кристалохімічно різні позиції, яким відповідає різна координація атомів. Для положення $12d$ ($\text{Cu}1$) к.ч.=4, для $12e$ ($\text{Cu}2$) к.ч.=3. Атоми $\text{Me} = \text{Zn, Cd, Fe, Co, Ni}$ займають положення $24g$ з к.ч.=3. Координаційні многогранники відповідно тетраedr, трикутник і тригональна

піраміда (не компланарний трикутник). Положення атомів As(Sb), S та їх координація такі ж як у тетраедриті [95, 130]. В цілому структура сполук є дефектною, електроннедефіцитною, з каркасним типом укладки многогранників.

Велика група мінералів (бляклі руди) і синтетичних сполук, що кристалізуються у структурному типі тетраедриту (стибіїстий різновид руд), мають склад, який можна виразити формулою $(\text{Cu}^+, \text{Ag}, \text{Tl}, \text{Au})_{10}(\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}, \text{Hg}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Sn})_2(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Te}, \text{In}, \text{Ge})_4(\text{S}, \text{Se})_{13}$. Компоненти руд змінюються: S та Se до 13 формульних одиниць (ф.од.); Cu до 12 ф.од.; Ag до 10 ф.од.; As та Sb до 4 ф.од.; Te та Bi до 3 ф.од.; Zn, Fe, Hg, Cd, Mn, Pb до 2 ф.од.; Sn, Tl, Ge, In, Ni, Co, Au – 0,00n-0,n мас.%, іноді до 1-3 мас.% (In, Sn, Tl). Формально одновалентний Купрум повністю займає позицію Me^+_{10} ; формально двохвалентний Купрум в деяких рудах повністю займає позицію Me^{2+}_2 , яка зазвичай зайнята Fe^{2+} чи Zn. В позиції Me^{2+}_2 іноді знаходяться $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+}$ [126]. Інтерес до вивчення цієї групи сполук зумовлений їх здатністю проявляти властивості суперіонних провідників (сухих електролітів) та проявляти хороші термоелектричні властивості [93-96]. У більшості досліджених сполук атоми Me^+ розміщені у $12d$ (зайнятість 100%) і $12e$ (повністю або часткова зайнятість) правильних системах точок просторової групи $I-43m$, атоми As(Sb) в положеннях $8c$, атоми Сульфуру в положеннях $24g$ і $2a$ (повністю або частково залежно від складу) [126-130]. Структуру руд описують як 8-кратну елементарну комірку ZnS, що містить 32 тетраеди ZnS_4 . В ній всім атомів Zn замінені на As(Sb), інші 24 атоми – на Cu. З 32 атомів S, вісім віддалені так, що кожен As(Sb) залишається в оточенні трьох атомів S, створюючи "парасолі" $[\text{SbS}_3]^{3-}$. Два додаткових атома S розміщені по вершинах і в центрі елементарного куба [130].

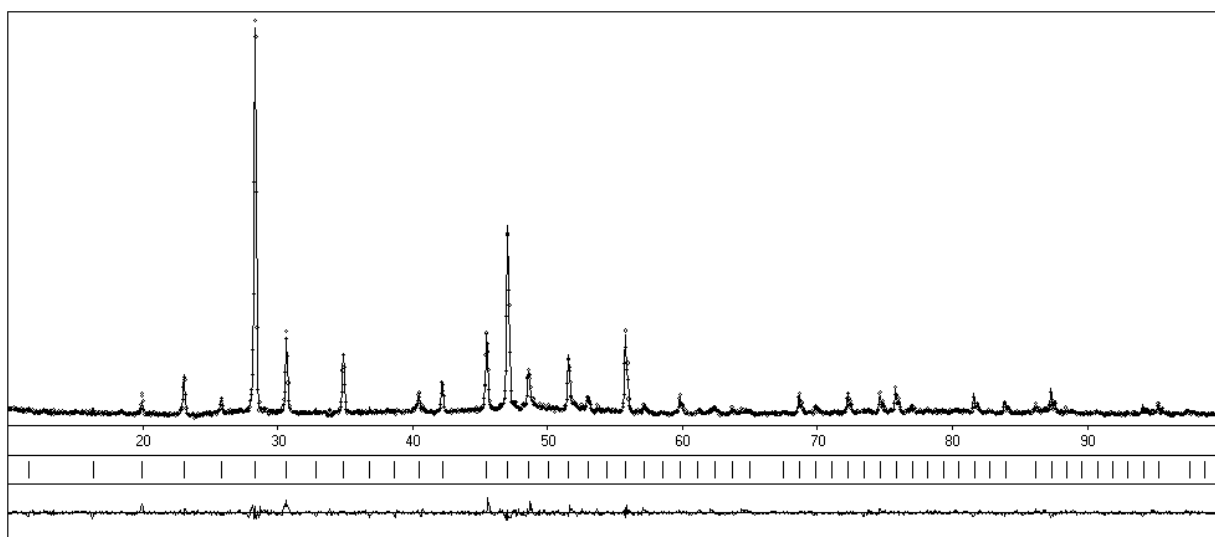


Рис. 3.31. Експериментальний (точки), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограм сполуки $\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$.

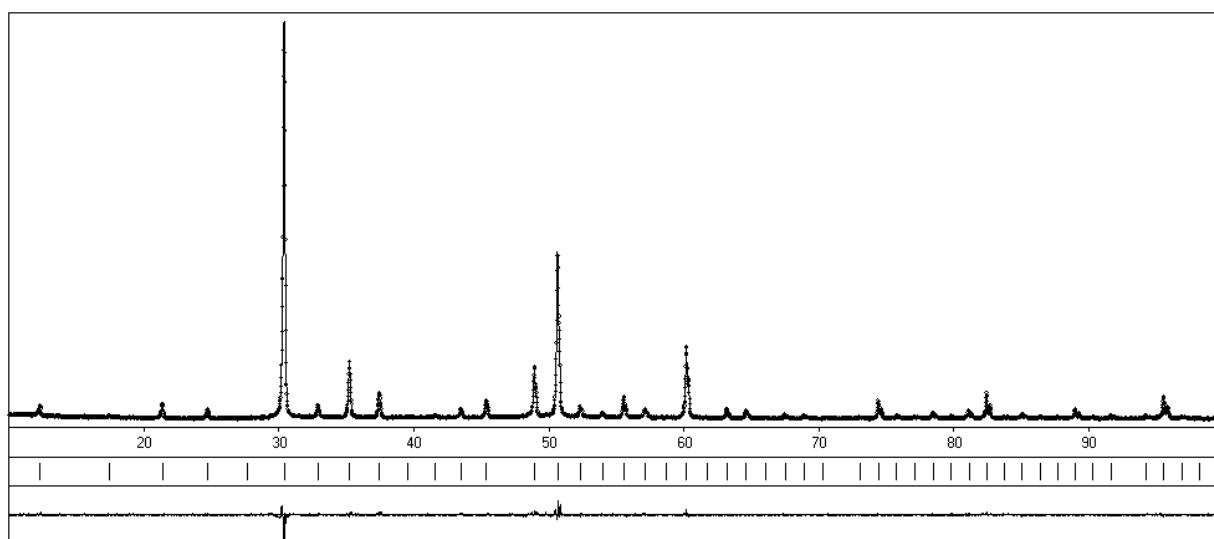


Рис. 3.32. Експериментальний (точки), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограм сполуки $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

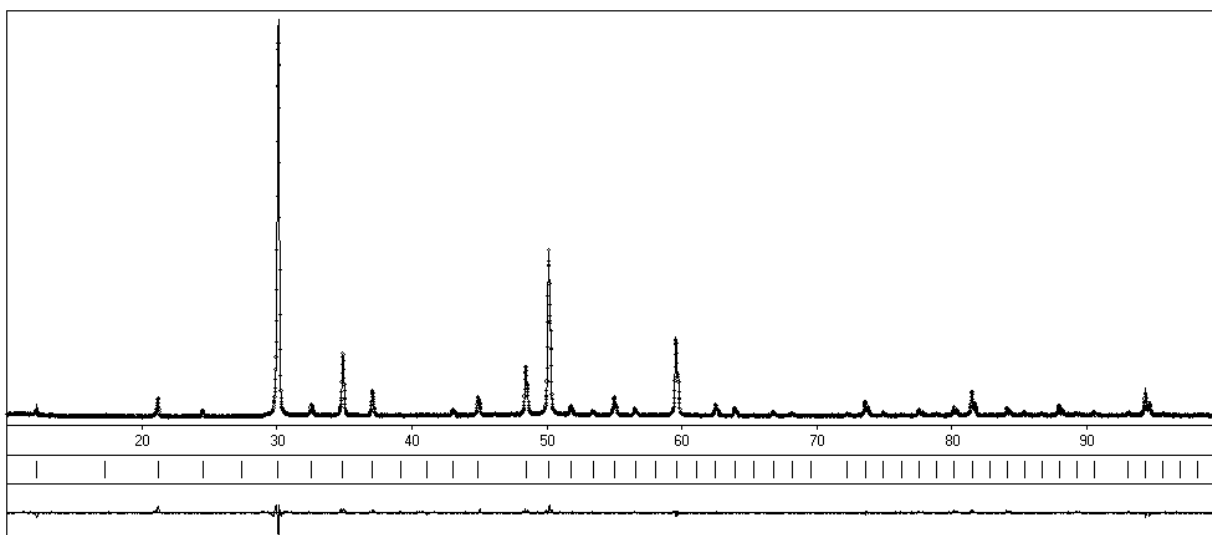


Рис. 3.33. Експериментальний (точки), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограм сполуки $\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

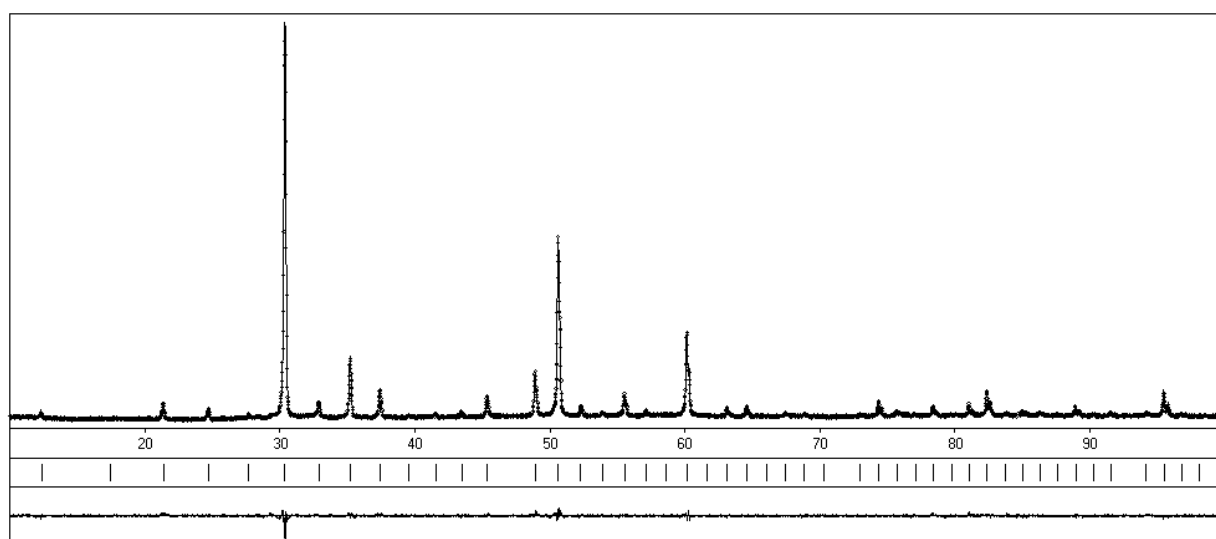


Рис. 3.34. Експериментальний (точки), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограм сполуки $\text{Cu}_{10,302}\text{Fe}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

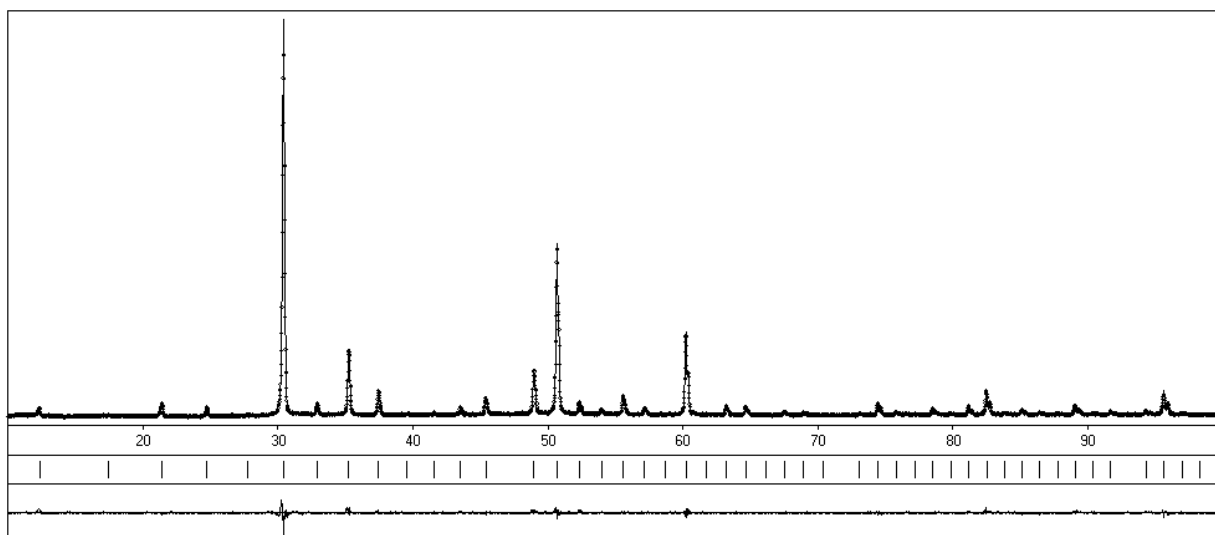


Рис. 3.35. Експериментальний (точки), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограм сполуки $\text{Cu}_{10,302}\text{Ni}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

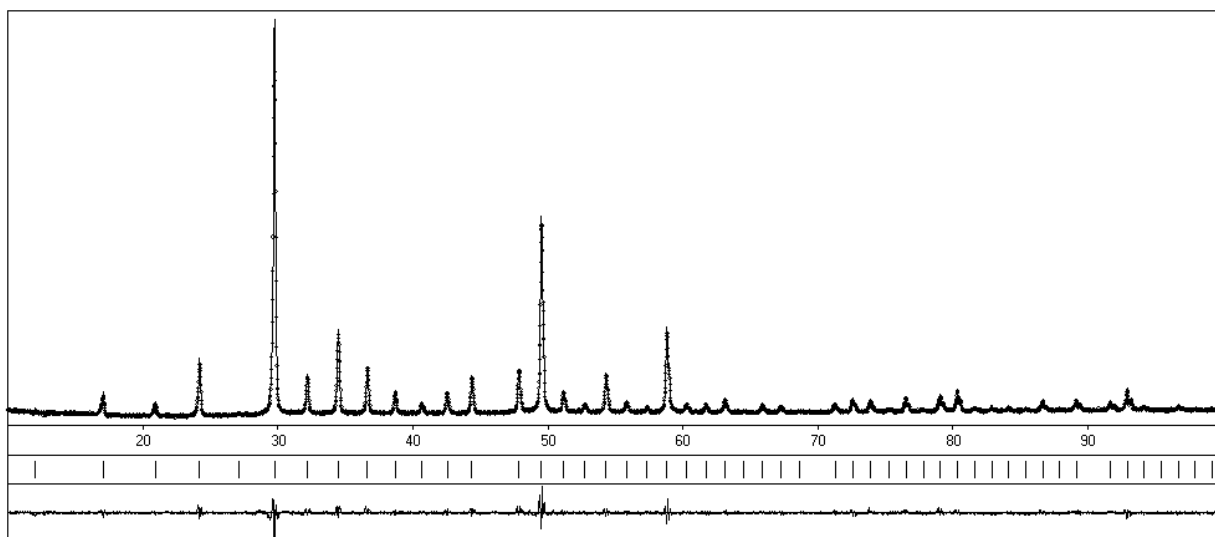


Рис. 3.36. Експериментальний (точки), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі дифрактограм сполуки $\text{Cu}_{10,302}\text{Co}_{1,848}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Таблиця 3.5

Кристалографічні характеристики структури сполук $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $x=1,848$

Емпірична формула	$\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,302}\text{Fe}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,302}\text{Ni}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,302}\text{Co}_{1,848}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$
Просторова група	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>	<i>I-43m</i>
Періоди елем. комірки, нм	$a= 1,01940(1)$	$a= 1,02895(1)$	$a= 1,01952(1)$	$a= 1,01819(1)$	$a= 1,04095(2)$	$a= 1,09329(3)$
Об'єм комірки, нм ³	1,05933(3)	1,08938(4)	1,05972(4)	1,05558(4)	1,12794(5)	1,3068(1)
Кількість атомів у комірці	58,3	58,3	58,3	58,3	58,3	58,3
Розрахована густина (г/см ³)	4,6767(2)	4,8126(2)	4,6198(2)	4,6546(2)	4,9086(2)	6,0373(5)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	326,15	441,21	402,82	319,99	698,76	782,48
Випромінювання; довжина хвилі (нм)	Cu K α ; 0,154185	Cu K α ; 0,154185	Cu K α ; 0,154185	Cu K α ; 0,154185	Cu K α ; 0,154185	Cu K α ; 0,154185
Дифрактометр	Дрон 4-13	Дрон 4-13	Дрон 4-13	Дрон 4-13	Дрон 4-13	Дрон 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопроф.	Повнопроф.	Повнопроф.	Повнопроф.	Повнопроф.	Повнопроф.
Кількість вільних параметрів	13	13	13	13	13	13
R_i ; R_p	0,0342; 0,1090	0,0447; 0,1129	0,0379; 0,1210	0,0389; 0,1093	0,0418; 0,1684	0,0585; 0,1964
Фактор шкали	0,48710(10)	0,4865(1)	0,4998(2)	0,48135(9)	0,5074(2)	1,176(8)

Таблиця 3.6

Параметри атомів у структурі сполук $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $x=1,848$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Зайнятість позицій	$B_{\text{ізот.}} \times 10^2, \text{нм}^2$
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$						
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	0,99(5)
Cu2	12e	0,2145(2)	0	0	0,717	1,12(8)
Zn	24g	0,4218(6)	x	0,2879(7)	0,154	0,5(2)
As	8c	0,2588(1)	x	x	1	0,83(4)
S1	2a	0	0	0	1	1,0(2)
S2	24g	0,1169(2)	x	0,3569(3)	1	0,82(4)
$\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$						
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	0,49(6)
Cu2	12e	0,2180(2)	0	0	0,717	1,45(9)
Cd	24g	0,4196(3)	x	0,2744(4)	0,154	1,53(9)
As	8c	0,2589(1)	x	x	1	0,78(5)
S1	2a	0	0	0	1	1,0(2)
S2	24g	0,1200(2)	x	0,3634(3)	1	1,33(5)

Продовж. таблиці 3.6.

1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cu}_{10,302}\text{Fe}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$						
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	1,08(6)
Cu2	12e	0,2163(2)	0	0	0,717	0,45(9)
Fe	24g	0,4241(7)	x	0,2778(8)	0,154	1,5(2)
As	8c	0,2584(1)	x	x	1	1,10(5)
S1	2a	0	0	0	1	0,4(2)
S2	24g	0,1171(2)	x	0,3602(3)	1	0,32(4)
$\text{Cu}_{10,302}\text{Ni}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$						
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	0,91(5)
Cu2	12e	0,2160(2)	0	0	0,717	1,01(9)
Ni	24g	0,4251(5)	x	0,2795(5)	0,154	0,98(13)
As	8c	0,2586(1)	x	x	1	0,86(4)
S1	2a	0	0	0	1	0,7(2)
S2	24g	0,1175(2)	x	0,3581(3)	1	0,87(4)

$\text{Cu}_{10,302}\text{Co}_{1,848}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$						
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	0,80(6)
Cu2	12e	0,2093(2)	0	0	0,717	0,95(12)
Co	24g	0,4540(6)	x	0,2785(9)	0,154	0,7(4)
Sb	8c	0,26554(6)	x	x	1	0,58(3)
S1	2a	0	0	0	1	0,6(3)
S2	24g	0,1126(2)	x	0,3655(3)	1	0,55(7)
$\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$						
Cu1	12d	1/4	1/2	0	1	0,9(3)
Cu2	12e	0,2093(2)	0	0	0,717	1,8(3)
Cd	24g	0,4540(6)	x	0,2785(9)	0,154	2,1(4)
Sb	8c	0,26554(6)	x	x	1	1,28(11)
Se1	2a	0	0	0	1	0,4(4)
Se2	24g	0,1126(2)	x	0,3655(3)	1	0,99(11)

Таблиця 3.7

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів у структурі сполук

Атоми	Відстань, нм	К. Ч.
$\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$		
Cu1 4S2	0,2321(2)	4
Cu2 1S1	0,2186(2)	3
2S2	0,2225(2)	
Zn 1S1	0,2438(7)	3
2S2	0,2508(7)	
As 3S2	0,2276(2)	3
S1 6Cu2	0,2186(2)	18
12Zn	0,2428(2)	
S2 1Cu2	0,2225(2)	6
1As	0,2276(2)	
2Cu1	0,2321(2)	
2Zn	0,2508(7)	
$\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$		
Cu1 4S2	0,2300(2)	4
Cu2 1S1	0,2243(2)	3
2S2	0,2299(3)	
Cd 1S1	0,2600(4)	3
2S2	0,2535(4)	
As 3S2	0,2289(3)	3
S1 6Cu2	0,2243(2)	18
12Cd	0,2600(4)	
S2 2Cu1	0,2300(2)	6
1As	0,2289(3)	
1Cu2	0,2299(3)	
2Cd	0,2535(4)	
$\text{Cu}_{10,302}\text{Fe}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$		
Cu1 4S2	0,2301(2)	4
Cu2 1S1	0,2206(2)	3
2S2	0,2236(3)	
Fe 1S1	0,2516(8)	3
2S2	0,2455(8)	
As 3S2	0,2286(3)	3
S1 6Cu2	0,2206(2)	18
12Fe	0,2516(8)	
S2 2Cu1	0,2301(2)	6
1As	0,2286(3)	

1Cu2 2Fe	0,2236(3) 0,2455(8)	
$\text{Cu}_{10,302}\text{Ni}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$		
Cu1 4S2	0,2311(2)	4
Cu2 1S1 2S2	0,2199(2) 0,2226(2)	3
Ni 1S1 2S2	0,2491(5) 0,2447(5)	3
As 3S2	0,2271(2)	3
S1 6Cu2 12Ni	0,2199(2) 0,2491(5)	18
S2 1Cu2 1As 2Cu1 2Ni	0,2226(2) 0,2271(2) 0,2311(2) 0,2447(5)	6
$\text{Cu}_{10,302}\text{Co}_{1,848}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$		
Cu1 4S2	0,2319(2)	4
Cu2 1S1 2S2	0,2179(2) 0,2322(3)	3
Co 1S1 2S2	0,2403(9) 0,2335(8)	3
Sb 3S2	0,2480(2)	3
S1 6Cu2 12Co	0,2179(2) 0,2403(9)	18
S2 1Cu2 1Sb 2Cu1 2Co	0,2322(3) 0,2480(2) 0,2319(2) 0,2335(8)	6
$\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$		
Cu1 4Se2	0,2442(3)	4
Cu2 1Se1 2Se2	0,2212(8) 0,2507(6)	3
Cd 1Se1 2Se2	0,2744(14) 0,2526(13)	3
Sb 3Se2	0,2584(4)	3
Se1 6Cu2 12Cd	0,2212(8) 0,2744(14)	18
Se2 1Cu2 1Sb 2Cu1 2Cd	0,2507(6) 0,2587(4) 0,2442(3) 0,2526(13)	6

3.2.1.8.2. Кристалічна структура тетрарних сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$, визначена методом монокристалу

Аналіз hkl індексів рефлексів вказав на просторову групу симетрії $I-43m$, тетрагональну сингонію, у якій проведено розшифровку та уточнення структури. Результати обрахунку наведені в табл. 3.8-3.13. Розраховані міжатомні відстані та координаційні числа (к.ч.) атомів у структурі сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ наведені в табл. 3.13. Міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами радіусів відповідних іонів. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів у структурі сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ представлені на рис. 3.37.

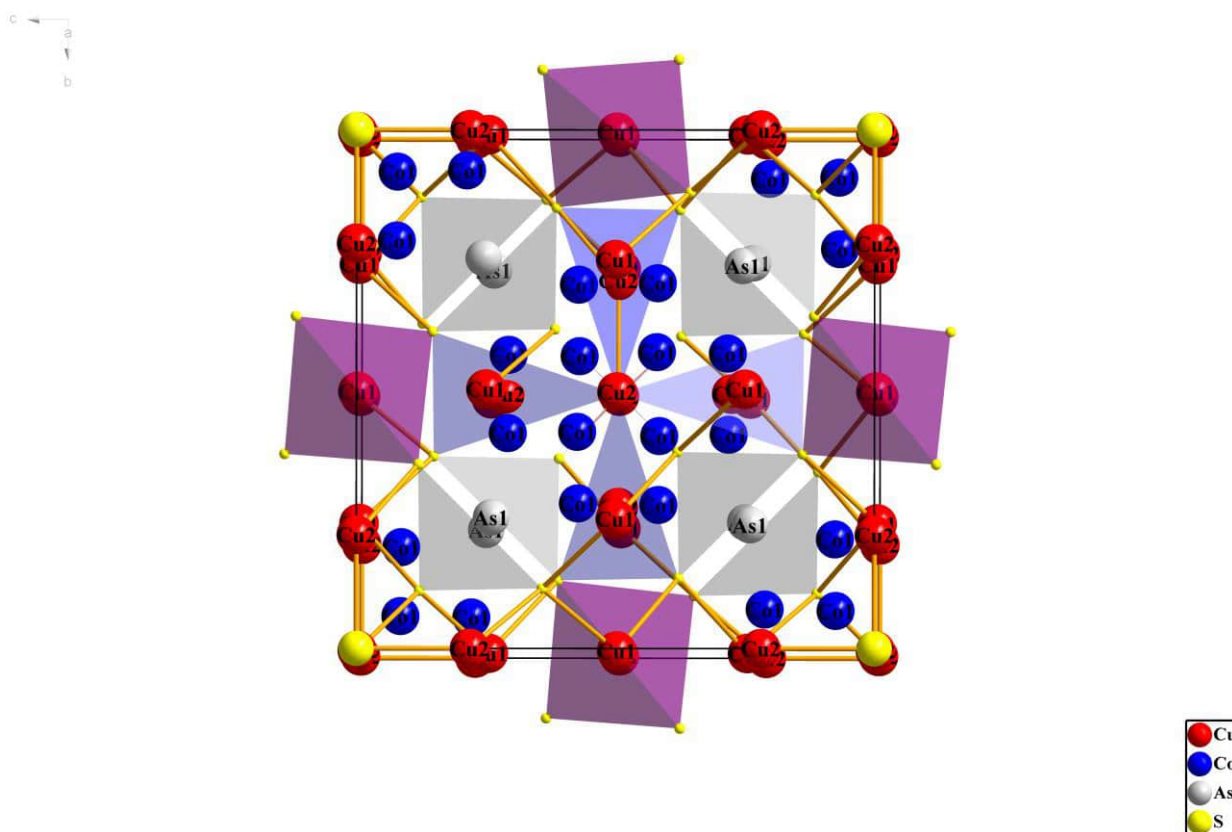
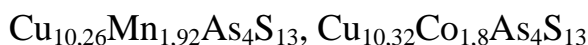


Рис. 3.37. Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_{10,3}\text{Co}_{1,85}\text{As}_4\text{S}_{13}$.

Таблиця 3.8

Кристалографічні характеристики та деталі уточнення структури сполук



Емпірична формула	$\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Формульна маса	196,15	295,99
Просторова група	<i>I</i> -43 <i>m</i> (№217)	<i>I</i> -43 <i>m</i> (№217)
Періоди елементарної комірки, нм	$a=1,02240(12)$	$a= 1,01800(12)$
Об'єм елементарної комірки, нм ³	1,0687(2)	1,0550(2)
Кількість атомів у комірці	58,36	58,24
Число формульних одиниць, <i>Z</i>	2	2
Обчислена густина, г/см ³	4,572	4,659
Коефіцієнт абсорбції, мм ⁻¹	18,450	19,066
Випромінювання і довжина хвилі, нм	MoK α ; 0,71073	MoK α ; 0,71073
Дифрактометр	Xcalibur, Atlas	Xcalibur, Atlas
<i>F</i> (000)	1369	1377
Інтервал 2 Θ збору даних	2,82 – 29,28	2,83 – 29,42
Інтервали індексів	$-13 \leq h \leq 12$; $-14 \leq k \leq 14$ $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 13$; $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$
Загальна кількість відбить	300	293
Кількість незалежних відбить	270 ($R_{\text{инт.}}= 0,0713$)	274 ($R_{\text{инт.}}=0,0750$)
Метод уточнення	повноматричний МНК по F^2	повноматричний МНК по F^2
Дані/обмеження/парам	300/0/24	293/0/24
Критерій узгодження	1,225	1,221
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1= 0,0381$, $wR2= 0,0536$	$R1= 0,0347$, $wR2= 0,0872$
R (всі дані)	$R1= 0,0480$, $wR2= 0,0571$	$R1= 0,0407$ $wR2= 0,0922$
Найбільший дифузійний пік та діра, 10 ⁻³ нм ³	0,781 та -0,868	0,771 та -0,850

Таблиця 3.9

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у
структурі сполуки $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{екв} * 10^2$ (нм ²)	Зайня тість
Cu1	12d	0,25000	0,50000	0,00000	0,0191(4)	0,94
Cu2	12e	0,2176(2)	0,00000	0,00000	0,0463(7)	0,77
Mn	24g	0,4219(5)	0,4219(5)	0,2884(7)	0,0192(17)	0,16
As	8c	0,25693(11)	0,25693(11)	0,25693(11)	0,0169(4)	1
S1	2a	0,00000	0,00000	0,00000	0,0160(12)	1
S2	24g	0,11772(18)	0,11772(18)	0,35571(19)	0,0160(5)	1

Таблиця 3.10

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у
структурі сполуки $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$U_{екв} * 10^2$ (нм ²)	Зайня тість
Cu1	12d	0,25000	0,50000	0,00000	0,0210(5)	1
Cu2	12e	0,2189(3)	0,00000	0,00000	0,0424(9)	0,72
Co	24g	0,4231(6)	0,4231(6)	0,2877(8)	0,0200(16)	0,15
As	8c	0,25729(12)	0,25729(12)	0,25729(12)	0,0154(4)	1
S1	2a	0,00000	0,00000	0,00000	0,0160(14)	1
S2	24g	0,11805(18)	0,11805(18)	0,3573(2)	0,0146(6)	1

Таблиця 3.11

Анізотропні теплові параметри атомів сполуки $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0253(8)	0,0160(5)	0,0160(5)	0,000	0,000	0,000
Cu2	0,0153(11)	0,0618(11)	0,0618(11)	-0,0460(19)	0,000	0,000
Mn	0,021(3)	0,021(3)	0,016(4)	-0,007(2)	-0,007(2)	-0,015(3)
As	0,0169(4)	0,0169(4)	0,0169(4)	-0,0014(4)	-0,0014(4)	-0,0014(4)
S1	0,0160(12)	0,0160(12)	0,0160(12)	0,000	0,000	0,000
S2	0,0172(7)	0,0172(7)	0,0135(13)	0,0023(6)	0,0023(6)	-0,0019(8)

Таблиця 3.12

Анізотропні теплові параметри атомів сполуки $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,0271(9)	0,0179(6)	0,0179(6)	0,000	0,000	0,000
Cu2	0,0146(13)	0,0563(15)	0,0563(15)	-0,039(2)	0,000	0,000
Co	0,022(3)	0,022(3)	0,016(4)	-0,011(2)	-0,011(2)	0,002(3)
As	0,0154(4)	0,0154(4)	0,0154(4)	-0,0002(4)	-0,0002(4)	-0,0002(4)
S1	0,0160(14)	0,0160(14)	0,0160(14)	0,000	0,000	0,000
S2	0,0158(8)	0,0158(8)	0,0124(14)	0,0024(6)	0,0024(6)	-0,0002(8)

Таблиця 3.13

Міжатомні відстані та координаційні числа (К.Ч.) атомів Cu, Mn, Co, As у структурі сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$

$\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$			
Атоми		Міжатомні відстані, нм	К.Ч.
Cu1	– 4S2	2,3354(13)	4
Cu2	– 1S1	2,224(2)	3
	– 2S2	2,212(2)	
Mn	– 1S1	2,440(6)	3
	– 2S2	2,519(6)	
As	– 3S2	2,252(2)	3
$\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$			
Атоми		Міжатомні відстані, нм	КЧ
Cu1	– 4S2	2,3150(14)	4
Cu2	– 1S1	2,229(3)	3
	– 2S2	2,207(3)	
Co	– 1S1	2,429(7)	3
	– 2S2	2,508(7)	
As	– 3S2	2,248(2)	3

3.2.2. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ [131, 132]

3.2.2.1. Діаграма стану система $\text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$

Система $\text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ досліджувалася на 14 зразках, у повному концентраційному інтервалі. Рентгенофазовий аналіз показав, що однофазними є зразки, яким відповідають вихідним сполукам PbSe та As_2Se_3 . Дифрактограми всіх інших зразків містять рефлекси двох вихідних фаз. Жодних ознак присутності іншої фази та помітної розчинності на основі вихідних компонентів не виявлено. В області 40–60 мол.% As_2Se_3 сплави були додатково відпалені при 723 К, з метою загартувати сполуку PbAs_2Se_4 . Але дифрактограми отриманих зразків містили відбиття двох фаз PbSe та As_2Se_3 . Дифрактограми усіх сплавів окрім PbSe містять термічні ефекти, що відповідають плавленню кристалів As_2Se_3 . Монотектичний процес $\text{L}_2 \leftrightarrow \text{L}_1 + \text{PbSe}$ має місце при 775 К (рис. 3.38).

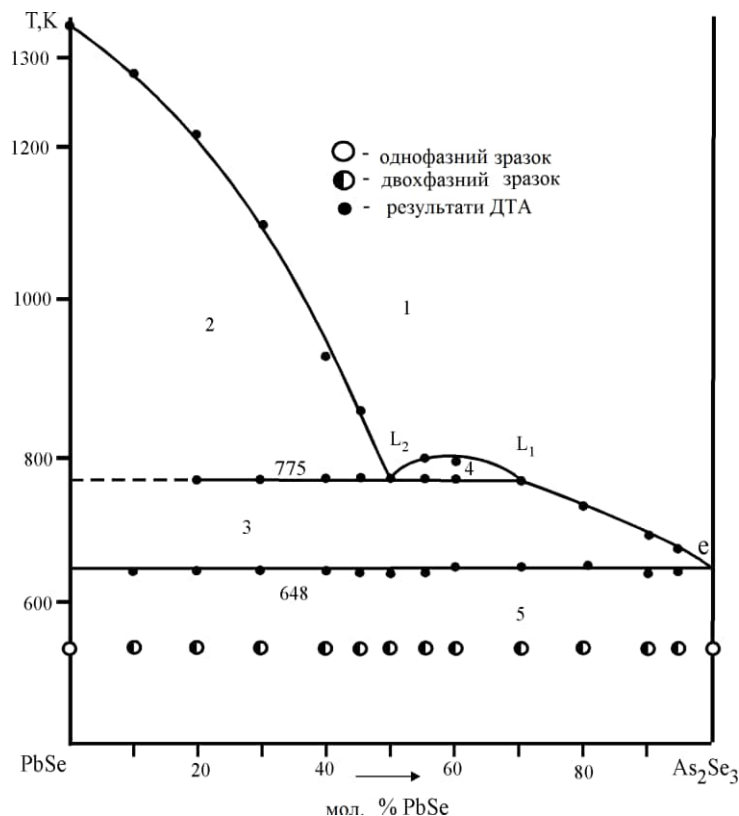


Рис.3.38. Діаграма стану системи $\text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$: 1 – L, 2 – $\text{L}(\text{L}_2) + \text{PbSe}$, 3 – $\text{L}(\text{L}_1) + \text{PbSe}$, 4 – $\text{L}_2 + \text{L}_1$, 5 – $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{PbSe}$.

3.2.2.2. Політермічний переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{PbAs}_2\text{Se}_4$

Для дослідження політермічного перерізу $\text{CuAsSe}_2 - \text{PbAs}_2\text{Se}_4$ було синтезовано 12 зразків у повному концентраційному інтервалі. На всіх дифрактограмах, крім вихідних сполук, присутні рефлекси трьох фаз. Дифрактограми вихідного зразка PbAs_2Se_4 – мають відбиття двох фаз (PbSe та As_2Se_3), CuAsSe_2 – однофазний. За результатами ДТА та РФА побудовано полі термічний переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{PbAs}_2\text{Se}_4$ (рис. 3.39).

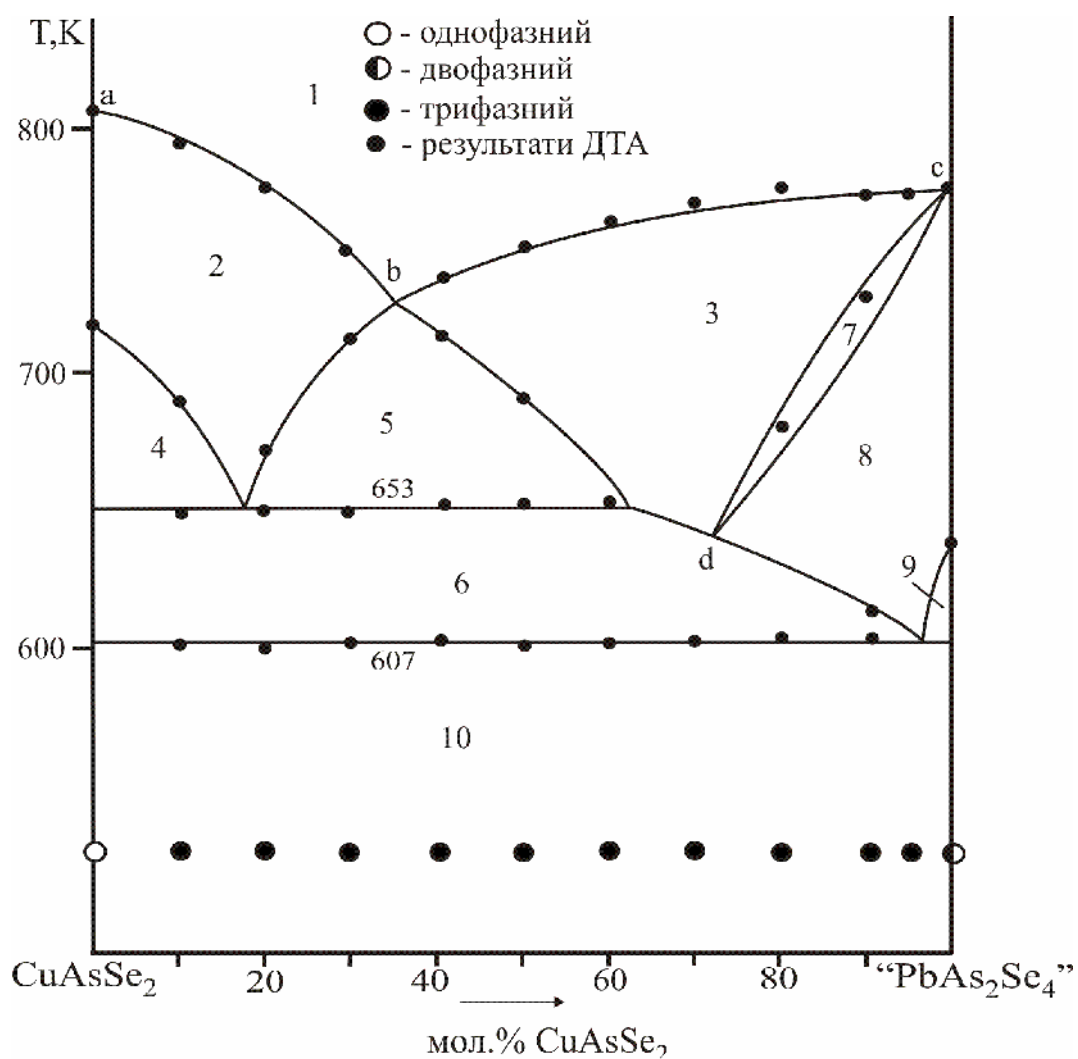


Рис. 3.39. Діаграма стану системи $\text{CuAsSe}_2 - \text{PbAs}_2\text{Se}_4$: 1 – L, 2 – $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se}$, 3 – $\text{L} + \text{PbSe}$, 4 – $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} + \text{CuAsSe}_2$, 5 – $\text{L} + \text{PbSe} + \text{Cu}_2\text{Se}$, 6 – $\text{L} + \text{CuAsSe}_2 + \text{PbSe}$, 7 – $\text{L}_1 + \text{PbSe} + \text{L}_2$, 8 – $\text{L} + \text{PbSe}$, 9 – $\text{L} + \text{PbSe} + \text{As}_2\text{Se}_3$, 10 – $\text{PbSe} + \text{CuAsSe}_2 + \text{As}_2\text{Se}_3$.

Ліквідус перерізу складається з кривої первинної кристалізації Cu_2Se (ab) та PbSe (bc). Поле 7 містить PbSe , L_2 , L_1 , через те, що монотектичний процес $L_2 \leftrightarrow L_1 + \text{PbSe}$ проходить в інтервалі температур 775 К до 620 К (табл. 3.14). Переріз перетинає коноду L – PbSe в точці d (більш детальне пояснення дано в розділі 3.2.3.7.). Різниця між L_2 та L_1 існує лише в області L_2 – K – L_1 (рис. 3.43). Це пояснює чому поля 3 і 8 (рис. 3.40) є однаковими. Горизонталі при 653 та 607 К які є результатом перетину перерізом площини, де лежить точка U_1 (координати 15 мол.% Cu_2Se – 20 мол.% PbSe – 65 мол.% As_2Se_3) та евтектична точка E (координати 7 мол.% Cu_2Se – 5 мол.% PbSe – 88 мол.% As_2Se_3) (рис. 3.43, табл 3.14).

3.2.2.3. Політермічний переріз CuAsSe_2 – PbSe

Переріз CuAsSe_2 – PbSe досліджувався на одинадцяти зразках, синтезованих у повному концентраційному інтервалі. Рентгенофазовий аналіз показав, що однофазними зразками є лише PbSe та CuAsSe_2 , всі інші зразки є двофазними. За результатами диференційного термічного та рентгенофазового аналізів побудовано політермічний переріз CuAsSe_2 – PbSe (рис. 3.40).

З рисунка видно, що ліквідус перерізу складається з кривих первинної кристалізації сполук Cu_2Se (ab) та PbSe (bc). Поля вторинної кристалізації: L , CuAsSe_2 , Cu_2Se (поле 4) та L , Cu_2Se , PbSe (поле 5). У підліквідусній частині горизонталь при 653 К є результатом перетину перерізом площини, що відповідає процесу $L_{U_1} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{PbSe}$. В сплавах перерізу він закінчується зникненням і L і Cu_2Se кристалів, отже нижче 653 К вони двофазні, ця ж горизонталь є солідусом перерізу.

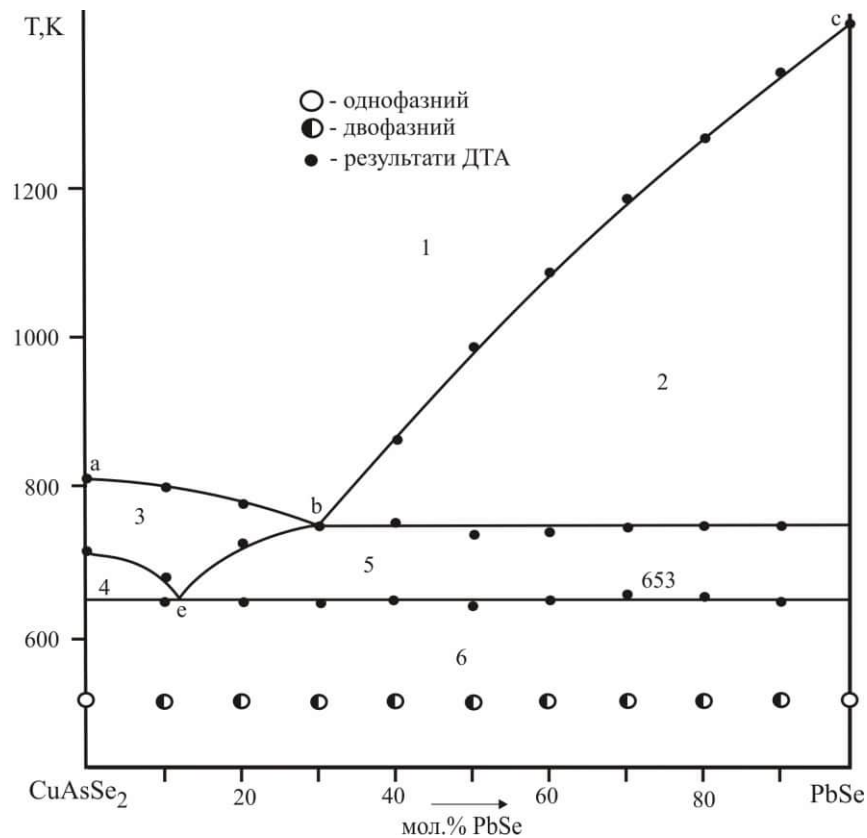


Рис. 3.40. Політермічний переріз $\text{CuAsSe}_2 - \text{PbSe}$: 1 – L, 2 – L+PbSe, 3 – L+Cu₂Se, 4 – L+Cu₂Se+CuAsSe₂, 5 – L+Cu₂Se+PbSe, 6 – CuAsSe₂+PbSe.

3.2.2.4. Політермічний переріз $\text{PbSe} - \text{Cu}_3\text{AsSe}_3$

Досліджуючи переріз $\text{PbSe} - \text{Cu}_3\text{AsSe}_3$, синтезували одинадцять зразків у повному концентраційному інтервалі (рис. 3.41). РФА показав що PbSe – однофазний зразок, Cu_3AsSe_3 містить дві фази (Cu_2Se , CuAsSe_2), а решта зразків – трифазні. Як видно з рисунка, ліквідус перерізу складається з кривих первинної кристалізації PbSe (крива ab), первинної кристалізації Cu_2Se (крива cb). Точка b відповідає перетину перерізом моноваріантної кривої сумісної кристалізації PbSe та Cu_2Se . Крива db розділяє поля первинної кристалізації PbSe . У підліквідусій частині маємо два поля вторинної кристалізації: поле $dbpq$ відповідає сумісній кристалізації PbSe та Cu_2Se (L, PbSe , Cu_2Se); поле fpe відповідає сумісній кристалізації Cu_2Se та CuAsSe_2 (L, CuAsSe_2 , Cu_2Se). Горизонталь qpe є лінією перетину цим перерізом перитектичної площини $\text{L}_{\text{U1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CuAsSe}_2 + \text{PbSe}$.

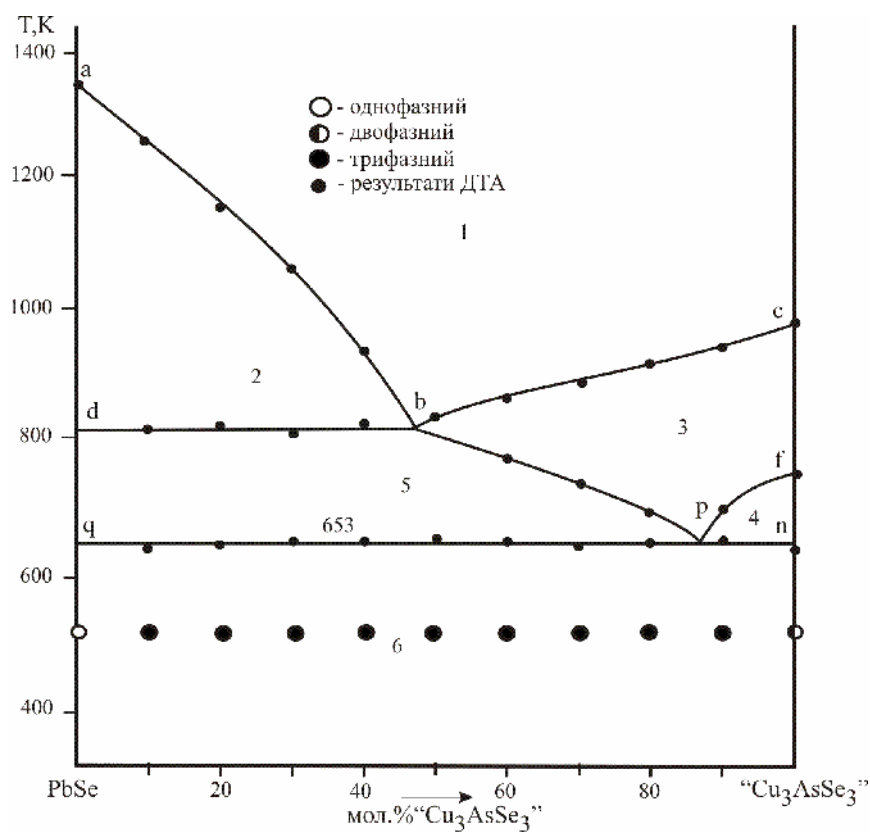


Рис. 3.41. Політермічний переріз PbSe – “Cu₃AsSe₃”: 1 – L, 2 – L+PbSe, 3 – L+Cu₂Se, 4 – L+Cu₂Se+CuAsSe₂, 5 – L+PbSe+Cu₂Se, 6 – PbSe+Cu₂Se+CuAsSe₂.

Так як переріз проходить через площину нонваріантного процесу в частині, де спостерігається надлишок твердої фази Cu₂Se, то після його закінчення у твердому стані будуть у рівновазі три фази: PbSe, Cu₂Se та CuAsSe₂.

3.2.2.5. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$

На основі досліджень чотирьох перерізів, ізотермічного перерізу при 520 К (рис. 3.42) та літературних даних стосовно взаємодії у квазібінарних системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}$ та $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$, побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник (рис. 3.43). Для уточнення координат нонваріантних точок було синтезовано ще додатково десять зразків та досліджено методами ДТА та РФА.

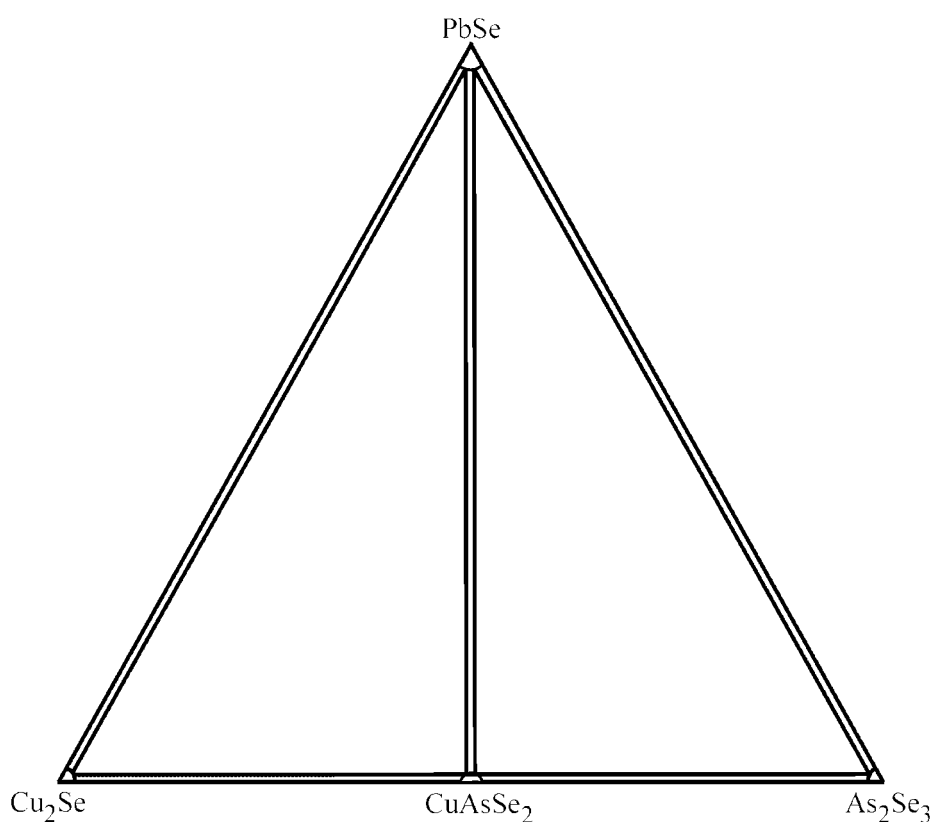


Рис. 3.42. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ при 520 К.

Як видно з рис. 3.43, поверхня ліквідусу складається з п'яти полів первинної кристалізації фаз: Cu_2Se , PbSe (два поля), As_2Se_3 , CuAsSe_2 . Область розшарування знаходиться між кривими L_2-K-L_1 . Критична точка K , де відмінність між рідинами L_1 та L_2 зникає, знаходиться на моноваріантній

кривій евтектичного процесу $L_{U_1-E} \leftrightarrow CuAsSe_2 + PbSe$. Конодний трикутник L_1-L_2-PbSe при 620 К перетворюється в коноду $L-PbSe$ яка є частиною, при вказаній температурі, конодного трикутника евтектичного процесу $L_{U_1-E} \leftrightarrow CuAsSe_2 + PbSe$ (рис. 3.43). Найбільшу площу займають поля первинної кристалізації сполук $PbSe$ та Cu_2Se , які є найбільш високотемпературними. Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках U_1 та E . Тонкими кривими лініями показані ізотерми кристалізації. Пунктирні прямі лінії – політермічні перерізи, які досліджувалися у даній системі.

В таблиці 3.14 наведені моноваріантні процеси (стрілками) та нонваріантні процеси (рівняння реакції в рамках), що відбуваються у квазіпотрійній системі $Cu_2Se - PbSe - As_2Se_3$.

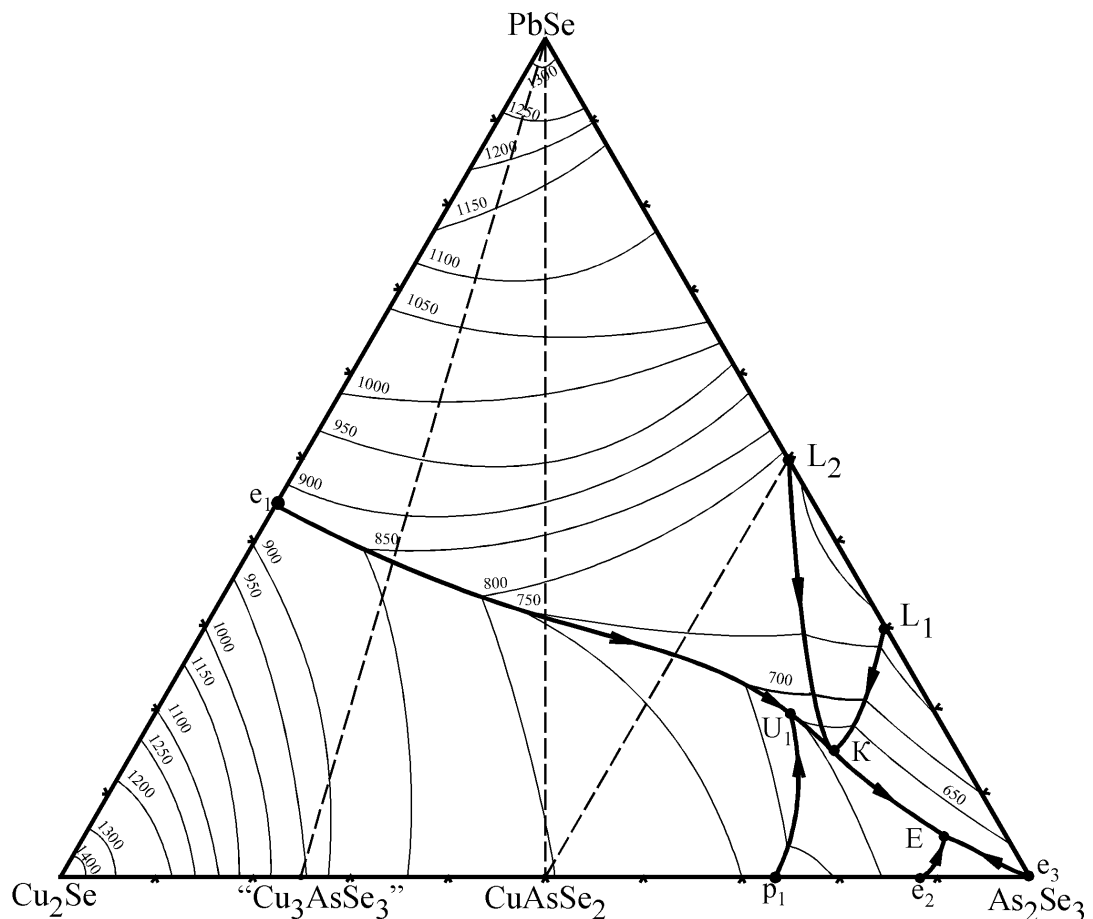
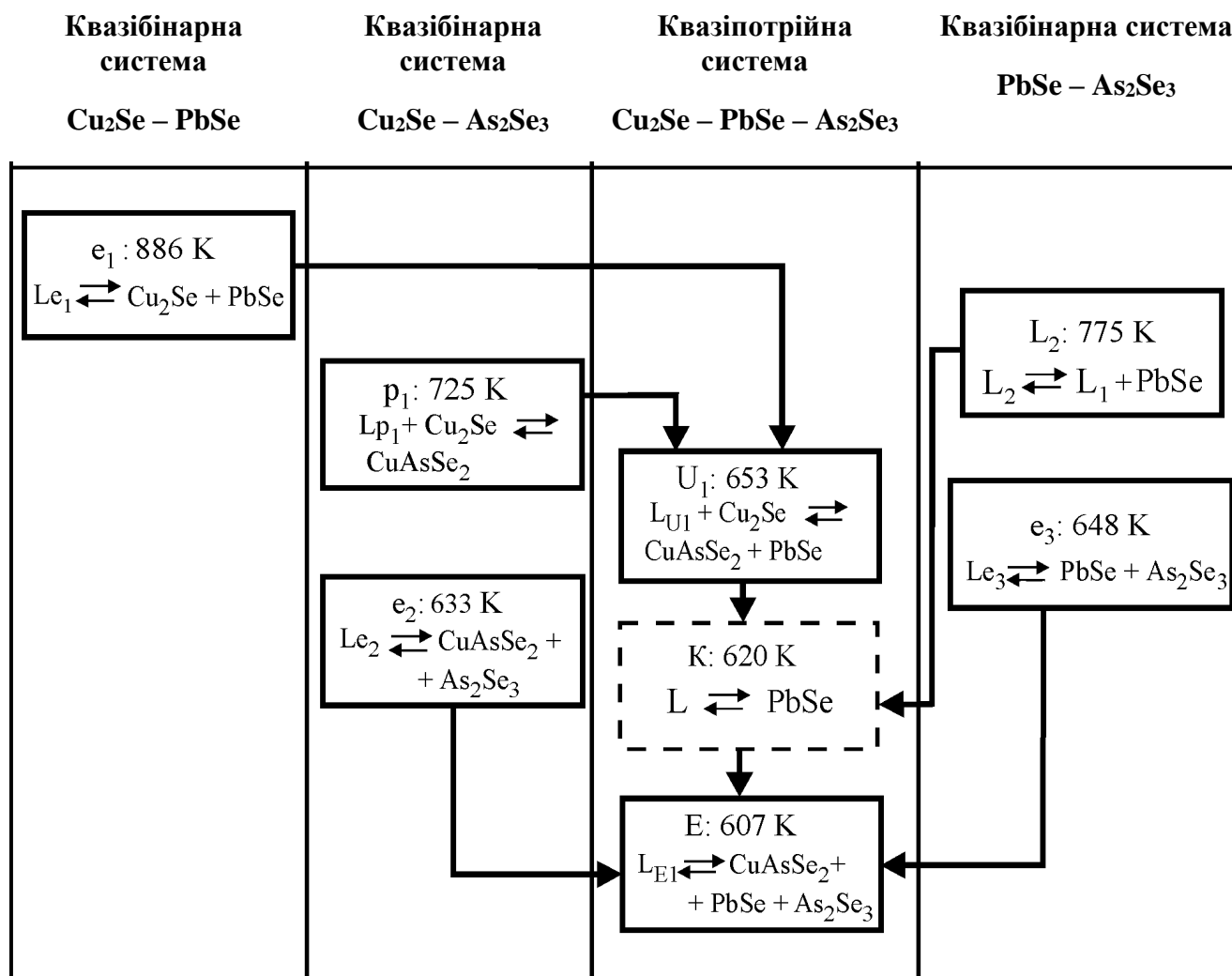


Рис. 3.43. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи

$Cu_2Se - PbSe - As_2Se_3$ на концентраційний трикутник.

Таблиця 3.14

Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$



3.2.3. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [133-140]

Нами були проіндексовані експериментальні дифрактограми і уточнені параметри елементарної комірки для сполук AgSbSe_2 з параметрами комірки $a = 0,57911(2)$ нм (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) [76], PbSe з параметрами комірки $a = 0,61266(3)$ нм (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) [23] та Sb_2Se_3 з параметрами комірки $a = 1,16479(2)$ нм, $b = 1,18141(3)$ нм, $c = 0,39811(4)$ нм (пр.гр. $Pnma$) [30].

3.2.3.1. Діаграма стану системи PbSe–Sb₂Se₃ [133, 134]

Повторне дослідження системи викликане різними літературними даними стосовно взаємодії компонентів у системі PbSe–Sb₂Se₃. Для дослідження нами синтезовано 14 зразків, склад яких лежав у межах 0–100 мол. % Sb₂Se₃. Всі зразки досліджувались методами рентгеноструктурного та диференційного термічного аналізів. На рис 3.44 наведені дифрактограми зразків. У результаті дослідження нами побудована діаграма стану системи PbSe–Sb₂Se₃ (рис 3.45).

Ми фіксуємо утворення двох тернарних сполук: PbSb₂Se₄, що плавиться конгруентно при 920 К та сполуку складу Pb₂Sb₂Se₅, яка утворюється за перитектичною реакцією $L_p + PbS \leftrightarrow Pb_2Sb_2Se_5$ при 857 К. Сполука PbSb₂Se₄ та Sb₂Se, утворюють евтектику з координатами точки e₁: 20 моль % PbSe, T_{e1}=840 К, горизонталь при цій температурі відповідає евтектичному процесу $L_{e1} \leftrightarrow PbSb_2Se_4 + Sb_2Se_3$. Горизонталь при 857 К відповідає перитектичному процесу $L_p + PbSe \leftrightarrow Pb_2Sb_2Se_5$, склад перитектичної точки 58 моль % PbSe. Горизонталь при 830 К відповідає процесу $L_{e2} \leftrightarrow Pb_2Sb_2Se_5 + PbSb_2Se_4$. Склад евтектичної точки e₂ уточнювався за даними МСА.

Якщо порівняти побудовану нами діаграму фазових рівноваг системи PbSe–Sb₂Se₃ з відповідною у літературі [79], то вони подібні у правій частині (дещо відрізняються температурами нонваріантних процесів), але ліва частина різна. Існування сполуки Pb₂Sb₂Se₅, що утворюється за перитектичною реакцією, нами підтверджено за даними РФА та МСА (рис.3.44).

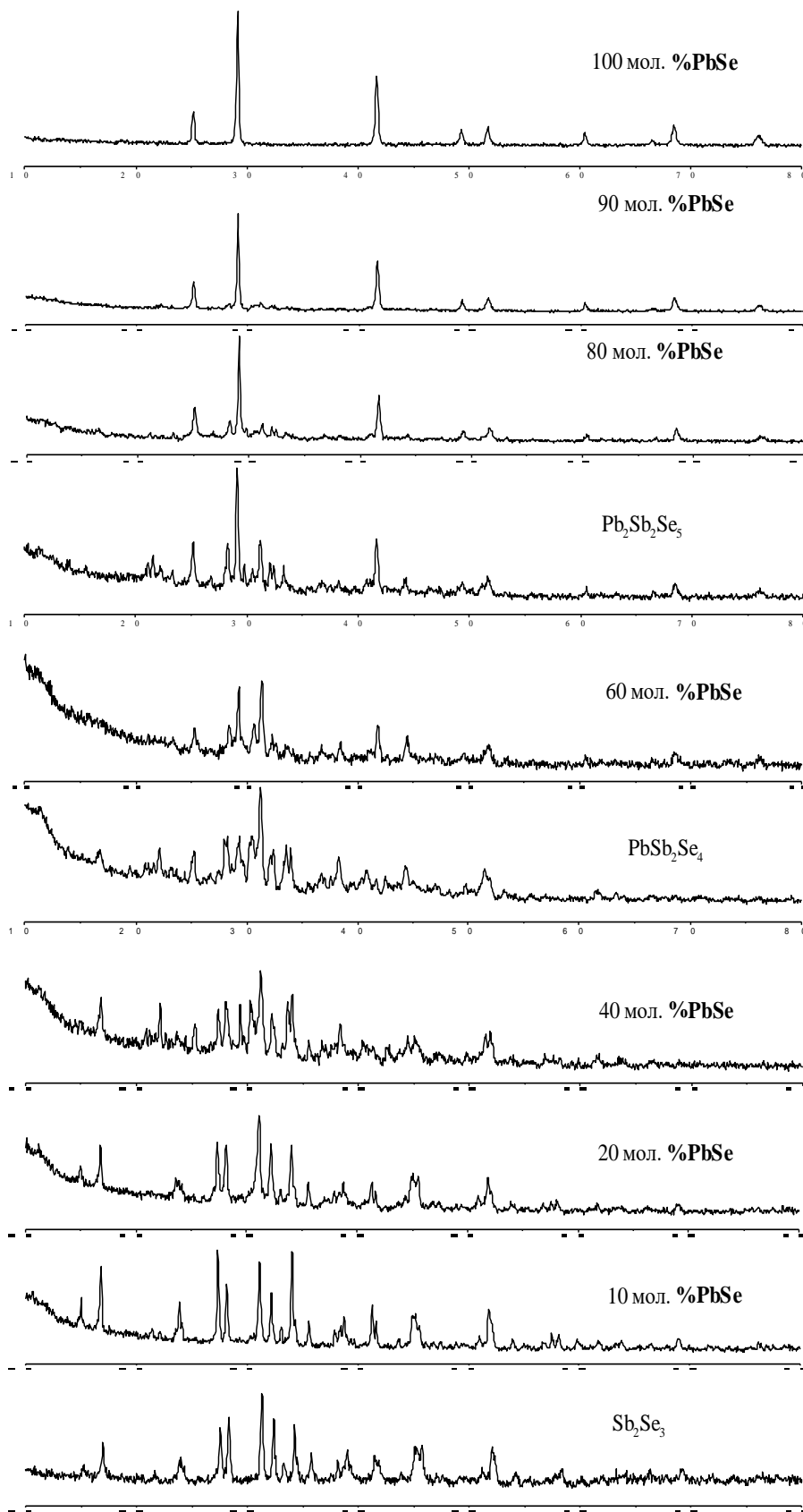


Рис.3.44. Дифрактограми окремих зразків системи $\text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

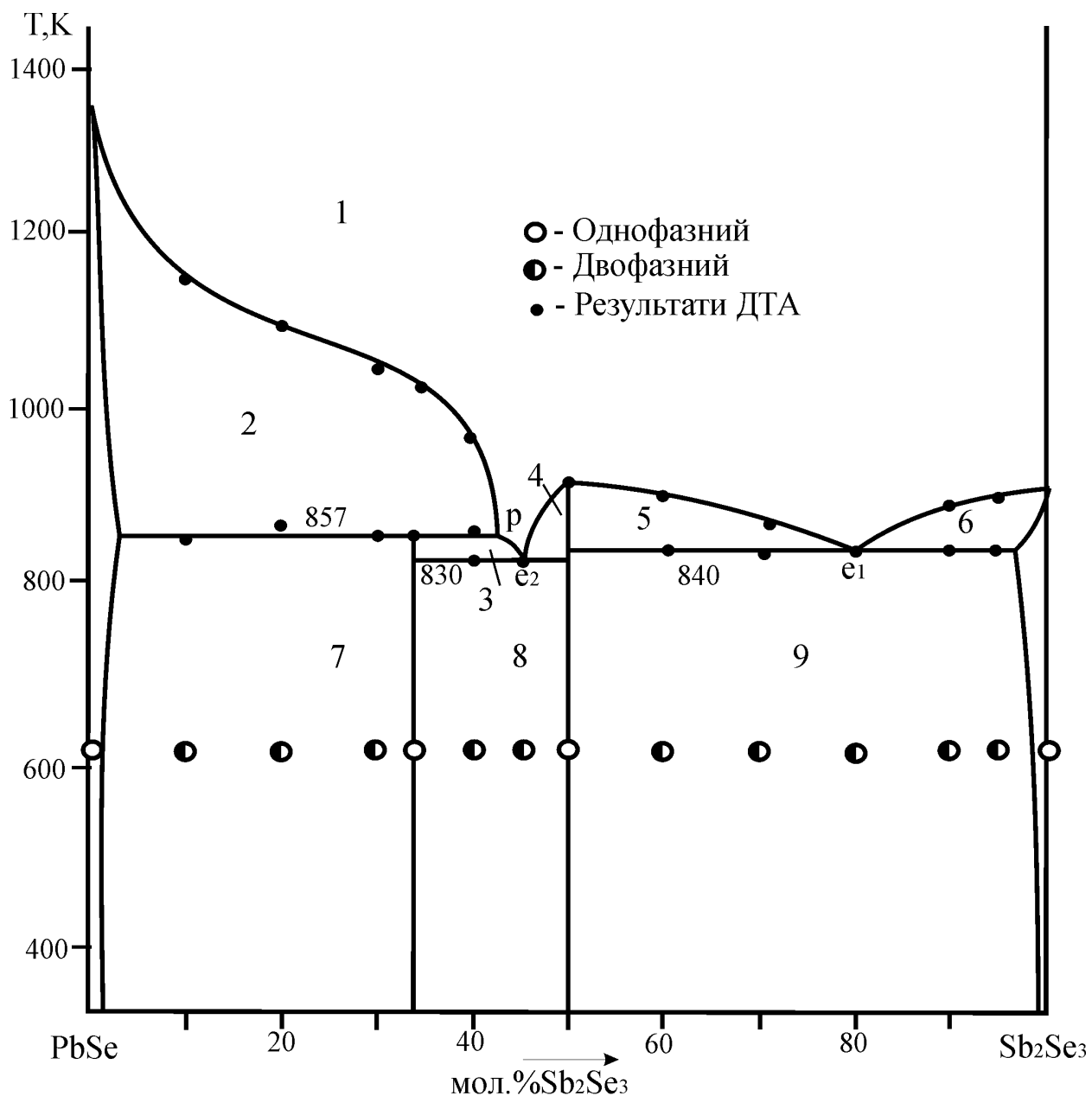


Рис. 3.45. Діаграма фазових рівноваг системи PbSe–Sb₂Se₃: 1 – L; 2 – L+PbSe; 3 – L+PbSb₂Se₄; 4 – L+Sb₂Se₃; 5 – PbSe+Pb₂Sb₂Se₅; 6 – L+Pb₂Sb₂Se₅; 7 – Pb₂Sb₂Se₅+PbSb₂Se₄; 8 – PbSb₂Se₄+Sb₂Se₃.

3.2.3.2. Діаграма стану системи AgSbSe₂–PbSe [135]

Для побудови політермічного перерізу AgSbSe₂ – PbSe було синтезовано 16 зразків у повному концентраційному інтервалі. Синтез здійснювався із високочистих простих речовин однотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу –

1370 К, гомогенізуючий відпал 600 годин при 620 К. На рис. 3.46 наведені дифрактограми синтезованих зразків перерізу $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$.

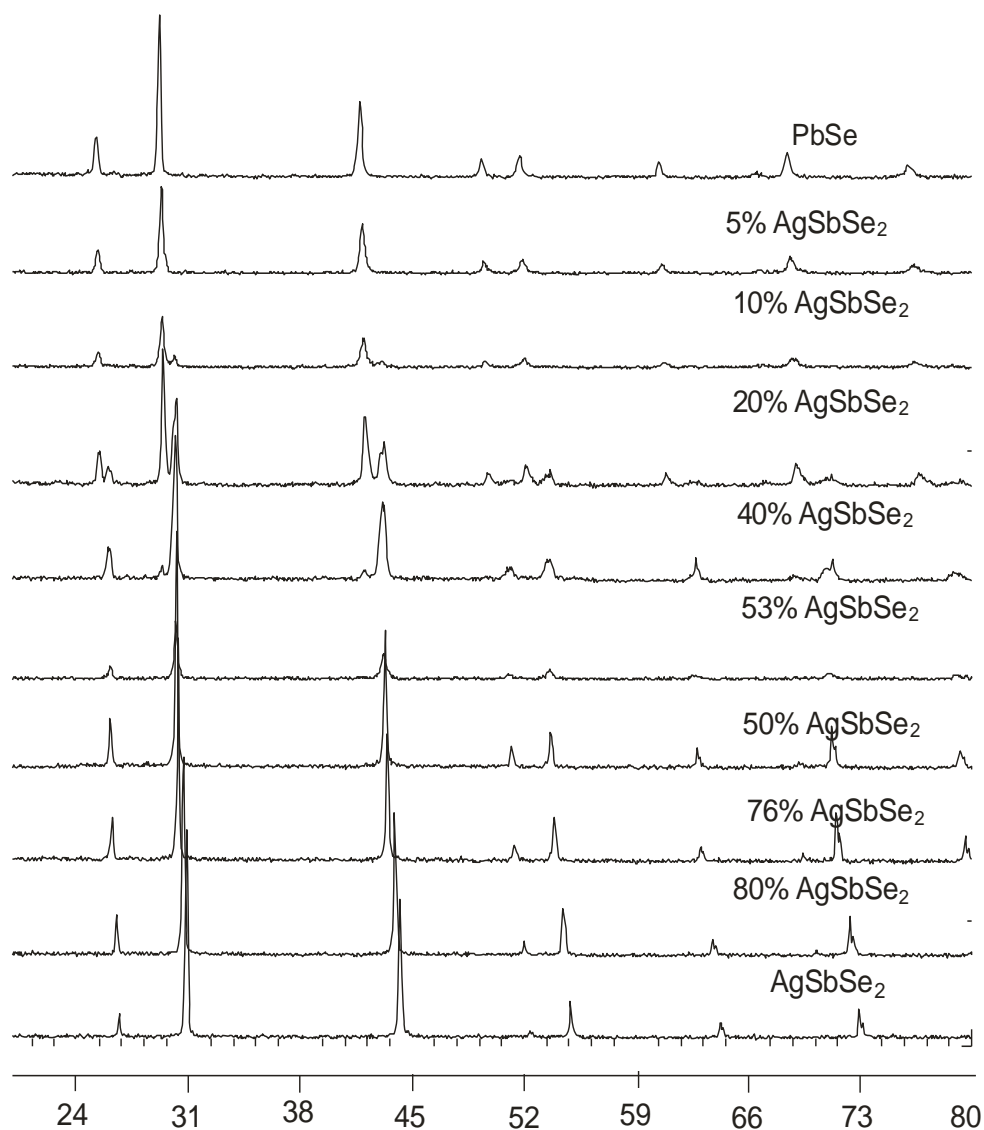


Рис. 3.46. Дифрактограми зразків системи $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$.

Як видно з рис.3.46 на досліджуваному перерізі існує два твердих розчини на основі сполук AgSbSe_2 та PbSe . Для уточнення їх меж було проведено розрахунок параметрів елементарних комірок. Результати уточнення подані на рис. 3.47, 3.48, таблиця 3.15.

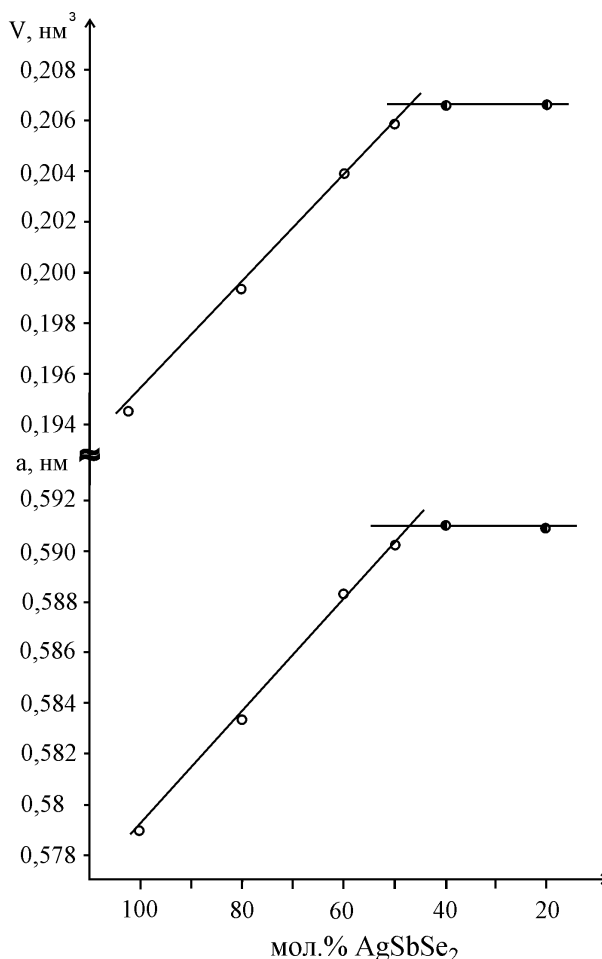


Рис.3.47 Зміна параметру a та об'єму V елементарної комірки у межах твердого розчину на основі AgSbSe_2 .

Як видно із рис. 3.47 відбувається зростання як періоду a , так і об'єму V при заміні $[\text{Ag}+\text{Sb}] \leftrightarrow [2\text{Pb}]$. Це добре узгоджується з розмірами відповідних структурних одиниць (значення ковалентних радіусів) ($r_{\text{Ag}^+} = 0,134$ нм, $r_{\text{Sb}^{3+}} = 0,141$ нм, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,147$ нм [131]). Значна розчинність на основі AgSbSe_2 зумовлена ізоструктурністю сполук AgSbSe_2 та PbSe (структурний тип NaCl). Так як у межах твердих розчинів ми маємо приклад гетеровалентного заміщення зі збереженням числа структурних одиниць у елементарній комірниці ($[\text{Ag}+\text{Sb}] \leftrightarrow [2\text{Pb}]$). Два іони Pb^{2+} замінюються у твердому розчині заміщення на два різні іони (Ag^+ і Sb^{3+}) зі збереженням заряду та кількості іонів. Однак при цьому два різні іони займають статистично положення іонів Pb в одній правильній системі точок. Зазвичай ізоморфне заміщення іде легше, коли більший іон заміщується на менший. У нашому випадку

утворення твердого розчину можна пояснити як малою різницею у величинах електронегативностей атомів елементів Ag, Pb, Sb, так і схильністю до утворення твердих розчинів самої сполуки AgSbSe_2 [75, 76].

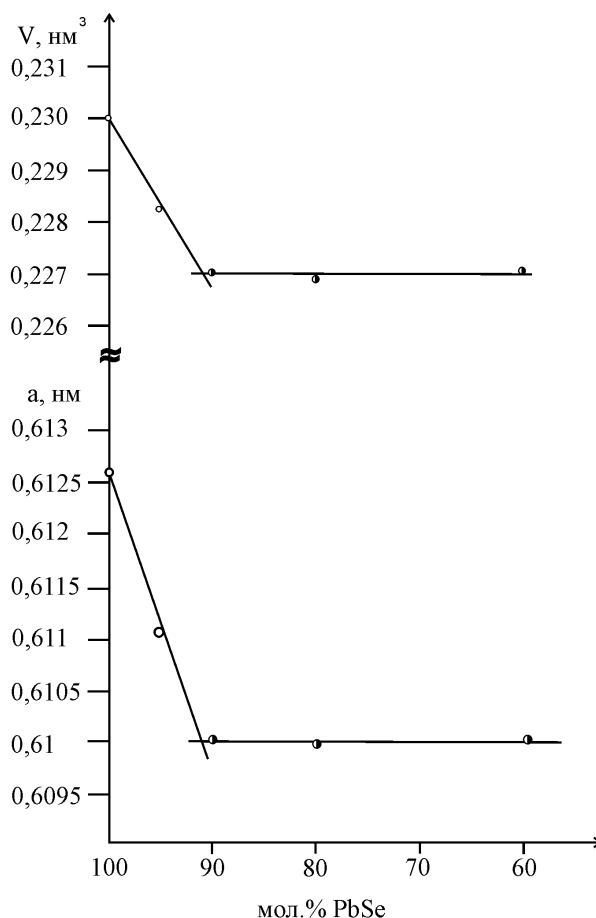


Рис.3.48 Зміна періоду a та об'єму V елементарної комірки у межах твердого розчину на основі PbSe.

За результатами досліджень (табл. 3.15) побудовано політермічний переріз $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ (рис. 3.49). Як видно з рисунка, перитектична точка має координати 33 мол.% PbSe і 930 К та відповідає процесу $L+\beta \leftrightarrow \alpha$, де α і β – тверді розчини на основі AgSbSe_2 та PbSe, відповідно. Зі зниженням температури великі області твердих розчинів дещо зменшуються і при 620 К становлять: тверді розчини на основі AgSbSe_2 сягають 53 мол.% PbSe, а тверді розчини на основі PbSe – 8 мол.% AgSbSe_2 . (табл. 3.15, рис. 3.49).

Таблиця 3.15

Склад шихти, фазовий склад та деякі властивості фаз зразків системи $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$

№ зразка	Склад шихти, мол %	Фазовий склад (при 670 К)	Температури термічних ефектів, К	Період a елементарної комірки, нм
1	100 AgSbSe_2	α	900	0,57911
2	95% AgSbSe_2 –5% PbSe	α	903	0,57984
			907	
3	90% AgSbSe_2 –10% PbSe	α	908	0,5808
			913	
4	85% AgSbSe_2 –15% PbSe	α	908	0,5819
			918	
5	80% AgSbSe_2 –20% PbSe	α	910	0,58336
			923	
6	75% AgSbSe_2 –25% PbSe	α	913	0,5844
			928	
7	70% AgSbSe_2 –30% PbSe	α	913	0,58622
			928	
8	65% AgSbSe_2 –35% PbSe	α	913	0,58692
			933	
9	60% AgSbSe_2 –40% PbSe	α	913	0,58874
			933	
			983	
10	50% AgSbSe_2 –50% PbSe	α	918	0,59014
			933	
			1063	
11	47% AgSbSe_2 –53% PbSe	α	923	0,59042
			933	
			1085	
12	40% AgSbSe_2 –60% PbSe	$\alpha+\beta$	848	0,59041 (α)
			933	
			1135	
13	20% AgSbSe_2 –80% PbSe	$\alpha+\beta$	885	0,61152 (β)
			1049	
			1243	
14	10% AgSbSe_2 –90% PbSe	$\alpha+\beta$	715	0,61151 (β)
			1244	
			1293	
15	5% AgSbSe_2 –95% PbSe	β	1297	0,61205
			1323	
16	100% PbSe	β	1353	0,61266

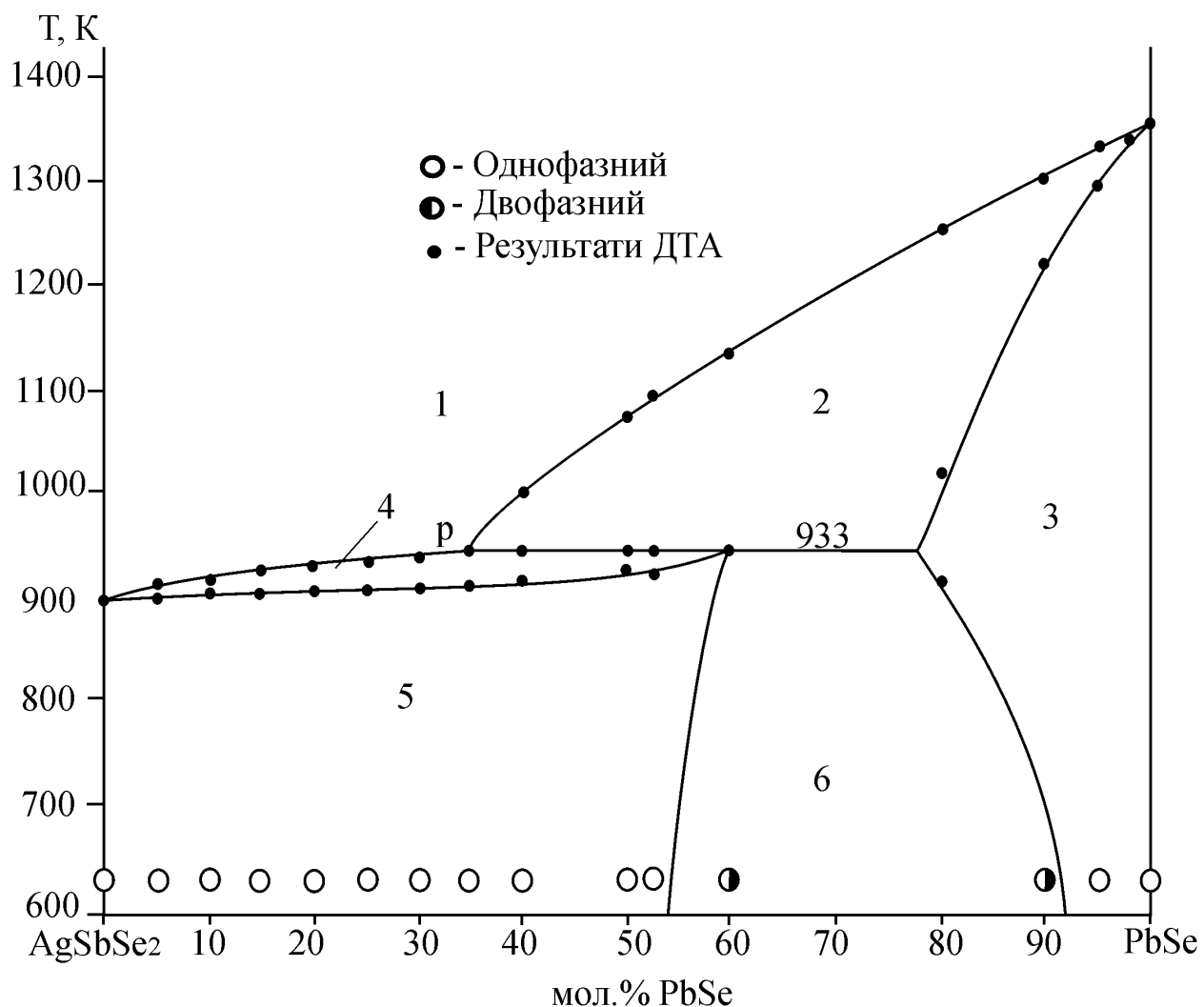


Рис. 3.49. Діаграма фазових рівноваг системи AgSbSe_2 - PbSe : 1 – L, 2 – L + β , 3 – β , 4 – L + α , 5 – α , 6 – α + β , де α -твердий розчин на основі AgSbSe_2 , β – твердий розчин на основі PbSe .

3.2.3.3. Ізотермічний переріз Ag_2Se - PbSe - Sb_2Se_3 при 620 К [116]

За результатами рентгенофазового аналізу 35 зразків, синтезованих вищеописаним методом, побудований ізотермічний переріз системи при 620 К (рис. 3.50) Склад твердих розчинів на перерізі AgSbSe_2 - PbSe можна виразити загальною формулою $\text{Pb}_{2-x}(\text{Ag,Sb})_{x/2}\text{Se}_2$.

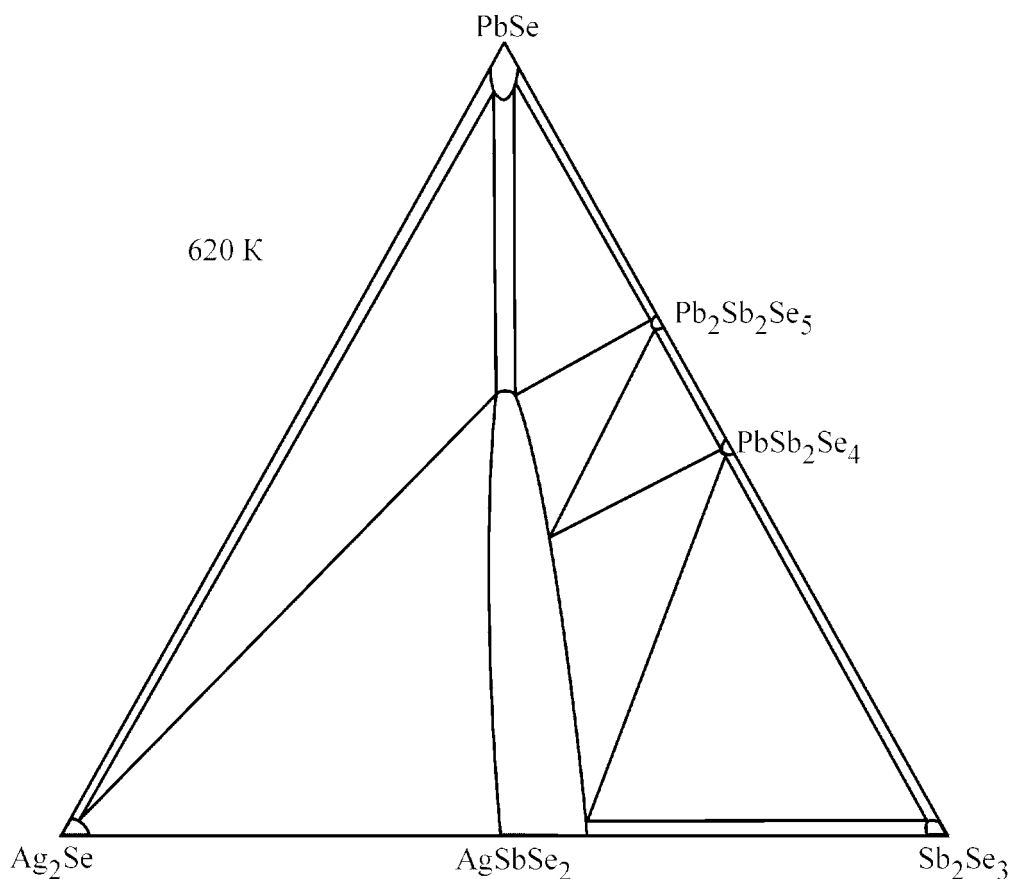


Рис.3.50. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620К.

Використовуючи наведену формулу для твердих розчинів на перерізі $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$, ми можемо записати твердий розчин на основі PbSe : $\text{Pb}_{2-x}(\text{Ag,Sb})_{x/2}\text{Se}_2$, де $0 \leq x \leq 0,16$; твердий розчин на основі AgSbSe_2 : $\text{Pb}_{2-x}(\text{Ag,Sb})_{x/2}\text{Se}_2$, де $0,9 \leq x \leq 2$. В межах $0,16 \leq x \leq 0,9$ всі зразки двофазні.

3.3. Термоелектричні властивості твердих розчинів на основі AgSbSe_2 та PbSe [136-140]

Для вивчення фізичних властивостей зразків у межах твердих розчинів досліджуваної системи, нами вирощені монокристалічні зразки 8 складів: AgSbSe_2 ; $\text{Ag}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{90}\text{Se}_{190}$; $\text{Ag}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Sb}_{80}\text{Se}_{180}$; $\text{Ag}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Sb}_{70}\text{Se}_{170}$; $\text{Ag}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Sb}_{65}\text{Se}_{160}$; $\text{Ag}_8\text{Pb}_{92}\text{Sb}_8\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Pb}_{95}\text{Sb}_5\text{Se}_{105}$; PbSe . Із одержаних монокристалів шляхом шліфування і полірування виготовлялись зразки у формі правильних паралелепіпедів, середні розміри яких становили $8 \times 3 \times 1$ мм³. Зі шліфів цих зразків зняті дифрактограми, на яких виявилось по одному

рефлексу, що підтверджує їх монокристалічність (Додаток В, рис. В.1). Одержані рефлекси були проіндексовані й на підставі кута та індексів відбиття було розраховано період елементарної комірки за формулою: $\sin^2 \theta = \lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2) / 4a^2$; отже $a = (\lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}) / 2\sin\theta$, $\lambda = 0,154178$ нм. В результаті отримали значення $a = 0,5799$ нм ($\text{Ag}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{90}\text{Se}_{190}$); $a = 0,5834$ нм ($\text{Ag}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Sb}_{80}\text{Se}_{180}$); $a = 0,5839$ нм ($\text{Ag}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Sb}_{70}\text{Se}_{170}$); $a = 0,5896$ нм ($\text{Ag}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Sb}_{65}\text{Se}_{160}$), що добре узгоджується з результатами для полікристалічних зразків (рис. 3.49).

Для всіх монокристалічних зразків виміряні значення питомої електропровідності при $T=300$ К та коефіцієнта термо-е.р.с. Кристали складу 95 мол.%PbSe–5 мол.%AgSbSe₂ виявились сполуками n-типу провідності. Збільшення вмісту другої компоненти (AgSbSe₂) до 8 мол.% призвело до інверсії типу провідності (табл. 3.16). Тип провідності монокристалів PbSe та твердих розчинів на їх основі, як вже відмічалось в [138, 140], може визначатись або надлишком Pb по відношенню до стехіометричного складу (n-тип провідності), або надлишком халькогеніду (р-тип провідності).

На рис. 3.51 представлені результати досліджень залежності питомої електропровідності від складу твердого розчину AgSbSe₂-PbSe при кімнатних температурах. В [141] повідомлялось про величину питомої електропровідності для монокристалів AgSbSe₂ $5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що можна узгодити з нашими результатами. Концентрація дірок в монокристалах AgSbSe₂, згідно з [141], становила $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що обумовлювало їх стан, близький до виродженого. Зменшення питомої електропровідності зі зростанням вмісту PbSe в досліджуваних нами монокристалах AgSbSe₂-PbSe на основі AgSbSe₂, очевидно, обумовлюється зменшенням рухливості вільних носіїв заряду внаслідок зростання дефектності кристалічної решітки, що узгоджується з раніше зробленими висновками.

Таблиця 3.16

Електричні та термоелектричні параметри твердих розчинів системи
 $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ при $T=300\text{ K}$

№	мол.% PbSe	Тип провідності	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	α , мкВ/К	$\alpha^2\sigma$, $10^{-6}\text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$
1	0	p	1,4	530	49
2	10	p	0,9	650	37
3	20	p	0,5	700	17
4	30	p	0,02	940	2
5	35	p	0,01	1100	1,1
* 6	50	p	0,16	400	2,6
7	92	p	22	180	0,71
8	95	n	33	60	0,12
9	100	p	350	220	17

* - двофазні зразки.

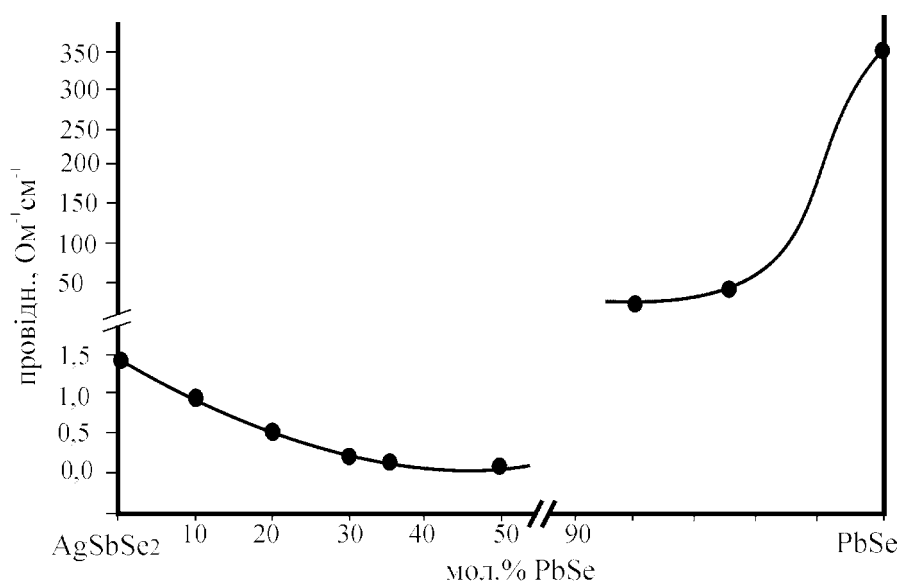


Рис.3.51. Залежність питомої електропровідності твердих розчинів системи $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ від їх компонентного складу.

Графічно залежність коефіцієнта термо-е.р.с. (α) від складу твердого розчину зображено на рис.3.52. Збільшення вмісту PbSe в твердому розчині AgSbSe_2 призводить до плавного зростання α . Маючи високе значення α , ці тверді розчини можуть використовуватися як матеріали для виготовлення чутливих термодатчиків.

Для визначення термоелектричної потужності твердих розчинів на основі AgSbSe_2 , так само, як твердих розчинів на основі PbSe використовували співвідношення $\alpha^2\sigma$. Для порівняння результатів досліджень двох рядів твердих розчинів на рис.3.53. та табл.3.16. представлена залежність $\alpha^2\sigma$ від складу. З представлених даних видно, що максимальне значення $\alpha^2\sigma$ властиве монокристалом AgSbSe_2 . Збільшення вмісту PbSe в твердому розчині AgSbSe_2 призводить до плавного зменшення термоелектричної потужності, очевидно, що за рахунок зменшення σ .

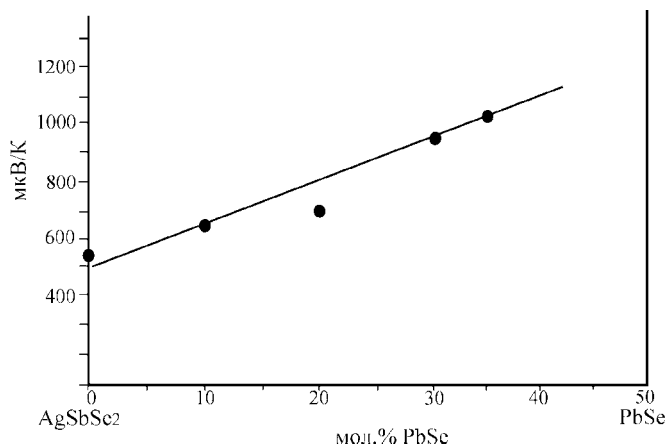


Рис. 3.52. Залежність коефіцієнта термо-ерс (α) монокристалів твердого розчину AgSbSe_2 від вмісту PbSe.

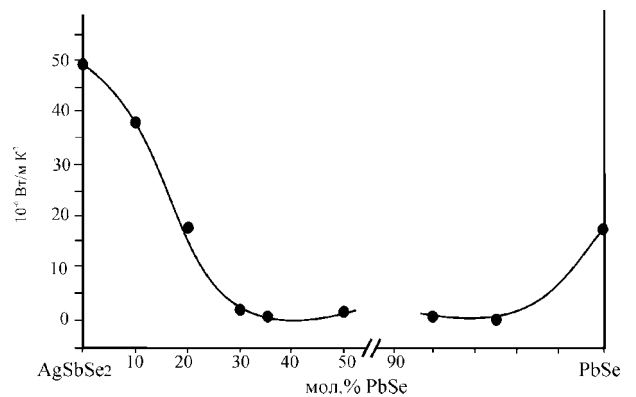


Рис. 3.53. Залежність термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$) твердих розчинів системи AgSbSe_2 -PbSe від вмісту PbSe.

За різними даними [142-145], коефіцієнт повної теплопровідності, який визначається сумою градкової (χ_{ph}) та електронної (χ_e) теплопровідностей $\chi_{tot} = \chi_{ph} + \chi_e$ для монокристалів AgSbSe_2 змінювався в межах 0,3-0,81 $\text{Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$.

Для характеристики напівпровідникових матеріалів для приладів термоелектрики використовують коефіцієнт термоелектричного перетворення ZT . З [142-145] відомо, що коефіцієнт термоелектричного перетворення речовини визначається формулою:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi_{\text{tot}}} T, \quad (1)$$

де T – абсолютна температура, χ_{tot} – коефіцієнт теплопровідності матеріалу, який визначається сумою градкової (χ_{ph}) та електронної (χ_e) теплопровідностей: $\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{ph}} + \chi_e$.

Розраховане за формулою (1) значення ZT для досліджуваних монокристалів AgSbSe_2 при умові, що $\chi_{\text{tot}}=0,6 \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ та $T=300 \text{ К}$, виявилось рівним $2,2\cdot 10^{-2}$, що добре узгоджується з літературними даними [146-149].

Великі значення питомої електропровідності ($\sigma \approx 350\text{--}22 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) та концентрації вільних носіїв заряду ($n \approx 10^{18}\text{--}10^{19} \text{ см}^{-3}$) при $T=300 \text{ К}$ у монокристалах твердих розчинів PbSe та AgSbSe_2 свідчать про їх стан, близький до виродженого. Електронну складову коефіцієнта теплопровідності для вироджених напівпровідників можна визначити за формулою Відемана-Франца [142, 145]:

$$\chi_e = L \sigma T \quad (2),$$

де $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$ – число Лоренца. Отримані з використанням формули (2)

значення χ_e для монокристалів AgSbSe_2 становили $1\cdot 10^{-3} \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Отримане на основі (2) значення електронної складової частини теплопровідності для PbSe становило $\chi_e=2,6\cdot 10^{-3} \text{ Вт/К}\cdot\text{см}$. У твердих розчинах PbSe $\chi_e=0,24\cdot 10^{-3} \text{ Вт/К}\cdot\text{см}$ для зразка 5 мол.% AgSbSe_2 – 95 мол.% PbSe та $\chi_e=0,16\cdot 10^{-3}$ для зразка 8 мол.% AgSbSe_2 – 92 мол.% PbSe . Коефіцієнт фононної теплопровідності (χ_{ph}) для монокристалів PbSe , оцінений із формули $\alpha = 2\cdot(k/e)\cdot(1+\chi_e/\chi_{\text{ph}})$, виявився $\sim 9,3\cdot 10^{-3} \text{ Вт/К}\cdot\text{см}$. Для сполук із найвищим

значенням термоелектричної потужності (монокристали PbSe) повна теплопровідність $\chi_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Вт/К·см. Отримані на основі формули (1) значення термоелектричної добротності за кімнатних температур ($T \approx 300$ К) $ZT \approx 0,42$. Високе значення термоелектричної добротності монокристалів PbSe свідчить про перспективу їх використання як матеріалів для термоелектрогенераторів. Як показали аналогічні розрахунки, для монокристалів 5(8) мол.% AgSbSe₂ – 95(92) мол.% PbSe ZT зменшується до $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} , що, згідно з формулою (1), є результатом зменшення α і σ . Отже, досліджувані в роботі монокристали, маючи високе значення коефіцієнта термо-е.р.с. (≈ 60 – 220 мкВ/К), можуть використовуватися як матеріали чутливих термодатчиків, але вони не є перспективними (за виключенням монокристалів PbSe) матеріалами терморелектрогенераторів, для яких значення ZT лежить в інтервалі 0,1–1.

Різке зменшення (\sim у 20 разів) рухливості у сплавах PbSe–AgSbSe₂ з 5 ($\mu = 21$ см²/В·с; $n = 1 \cdot 10^{19}$ см⁻³) і 8 мол.% ($\mu = 17$ см²/В·с; $n = 4,8 \cdot 10^{18}$ см⁻³) AgSbSe₂, порівняно із чистими монокристалами PbSe ($\mu = 380$ см²/В·с; $n = 5,7 \cdot 10^{18}$ см⁻³), зумовлюється, на нашу думку, зростанням дефектності кристалічної решітки з протяжністю твердого розчину. Максимальне значення термоелектричної потужності спостерігалось у монокристалах PbSe і становило 17 мкВт/см·К². На основі класичних уявлень про кінетичні процеси в напівпровідниках розраховано коефіцієнти електронної та фононної теплопровідності твердих розчинів, що, у свою чергу, дало можливість установити величину термоелектричної добротності монокристалів. Слід відзначити, що важливим залишається завдання експериментального вимірювання коефіцієнта теплопровідності з метою більш точного визначення ZT та для аналізу залежності термо-електричної добротності від складу твердого розчину.

РОЗДІЛ 4

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

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

Порівнюючи літературні данні та власні результати досліджень квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ (рис. 4.1, 4.2) можна відмітити наступні особливості:

1. У системах не утворюються тетрарні фази (рис. 4.1, 4.2 а,б,в), окрім $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ складу $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ (рис. 4.2 г) [150].
2. Досліджуваним системам не характерне утворення твердих розчинів на основі проміжних сполук. Найбільша розчинність становить 10 мол.% GeSe_2 (рис. 4.2 а) та 8 мол.% SnSe_2 (рис. 4.2 б) на основі AgSbSe_2 . Звертає на себе увагу те, що AgSbSe_2 має односторонню розчинність (10 мол.%) (рис. 4.2 а,б) в сторону Sb_2Se_3 , максимальна ж розчинність GeSe_2 в AgSbSe_2 спостерігається для складу 45 мол.% $\text{Ag}_2\text{Se} - 55$ мол.% Sb_2Se_3 (рис. 4.2 а).
3. У системах з Купрумом (рис. 4.1), спостерігаємо, також, відсутність сполук і твердих розчинів, але в системах зі Sb_2Se_3 утворюється більше дфохфазних рівноваг ніж в системах з As , що пов'язано з кількістю потрійних сполук, яких більше в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (дві) ніж $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ (одна).
4. Порівнюючи купрум- та аргентумвмісні системи, можна відмітити, що в $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ основними триангулюючими рівновагами є $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAs}(\text{Sb})\text{Se}_2$, та обумовлюють хід інших рівноваг (рис. 4.1). В аргентумвмісних системах рівновага $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6 - \text{AgAs}(\text{Sb})\text{Se}_2$ присутня в усіх досліджуваних системах. Друга триангулююча рівновага це $\text{AgAs}(\text{Sb})\text{Se}_2 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, що пов'язано з відсутністю сполуки $\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$ (рис. 4.2). Підсумовуючи, можна сказати, що основними триангулюючими рівновагами у купрумвмісних системах є

$\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAs}(\text{Sb})\text{Se}_2$. В аргентумвмісних системах їх дві $\text{AgAs}(\text{Sb})\text{Se}_2 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_6 - \text{AgAs}(\text{Sb})\text{Se}_2$, що пов'язано з кількістю, складом тернарних фаз і характером їх плавлення.

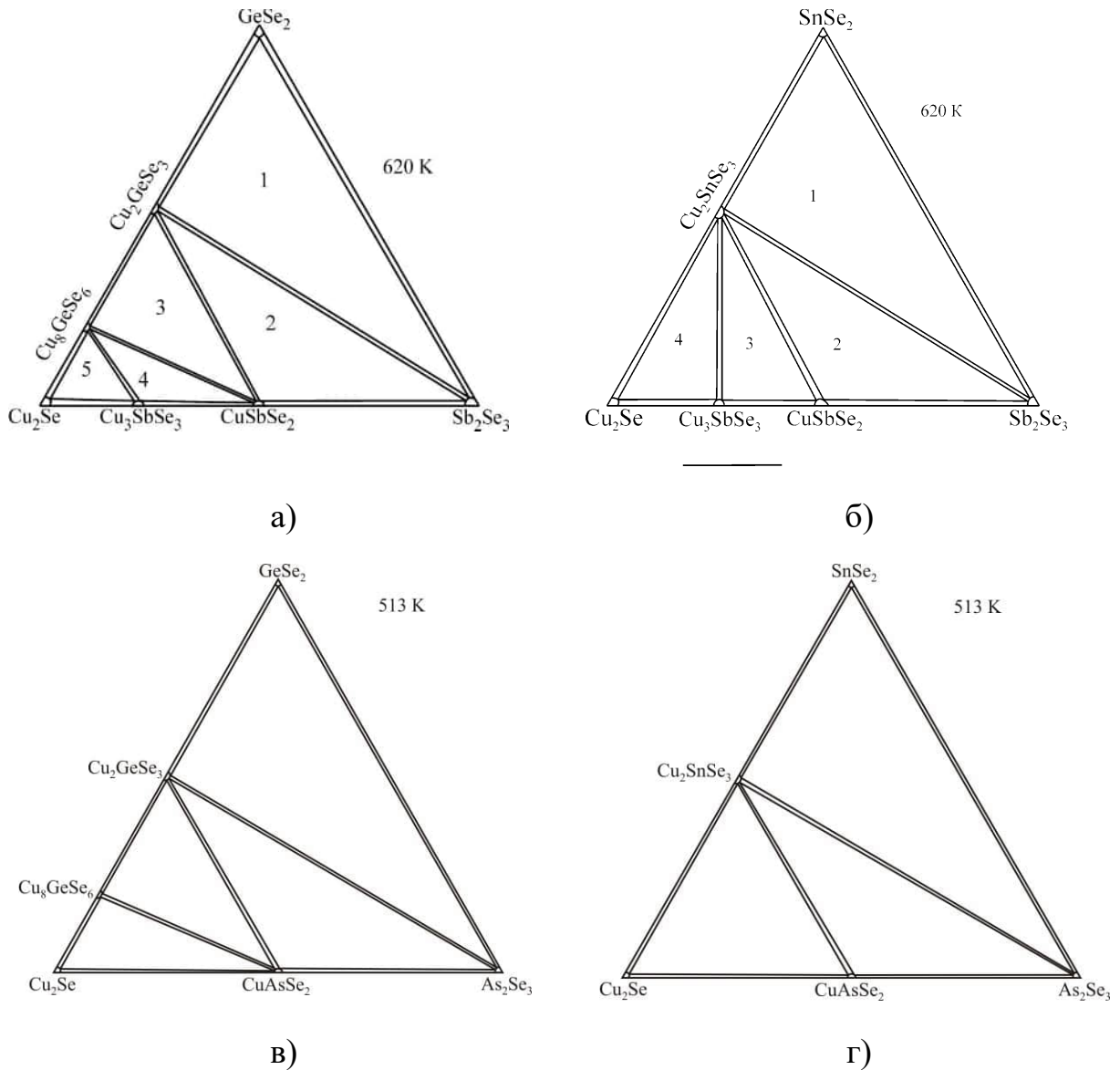


Рис. 4.1. Ізотермічні перерізи: а) системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; б) $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; в) $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ [151] г) $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ [151].

Порівнюючи проекції поверхонь ліквідусу $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, бачимо, що основну область первинної кристалізації займає $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3$ та $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, особливо в аргентумвмісних системах (рис. 4.3 в, г).

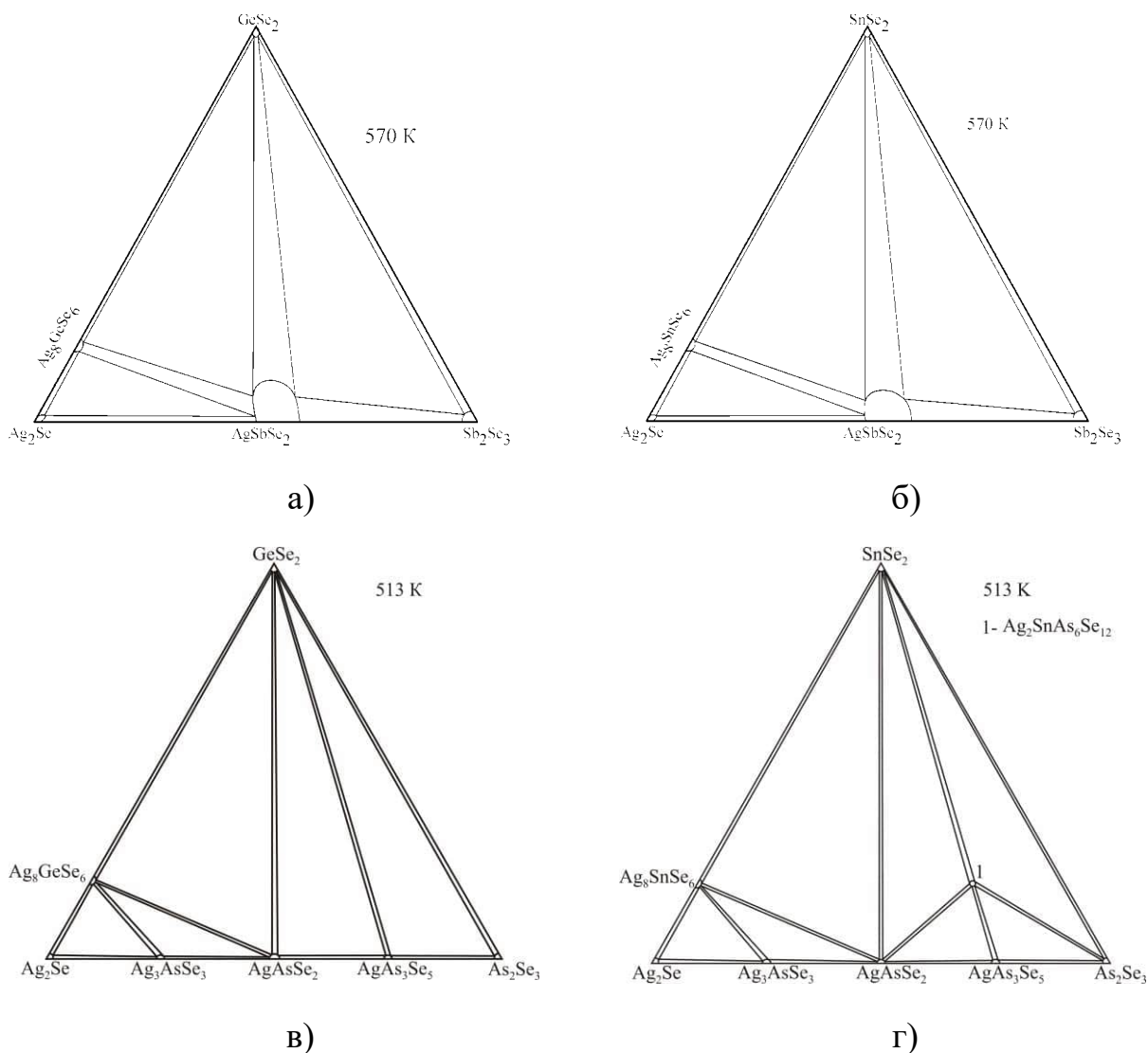


Рис. 4.2. Ізотермічні перерізи: а) системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К; б) $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К; в) $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$; г) $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$.

Порівнюючи проєкції поверхонь ліквідусу $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, бачимо, що основну область первинної кристалізації займає $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3$ та $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, особливо в аргентумвмісних системах (рис. 4.3 в, г). Щоправда, завдяки вищій температурі плавлення Sb_2Se_3 (863 К) в порівнянні з As_2Se_3 (648 К), Sb_2Se_3 також займає значну область на ліквідусі, звужуючи область кристалізації $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3$ та $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ (рис. 4.3 а, б). Відмінність у германійвмісних системах (рис. 4.3 а, в) пов'язана з наявністю на ліквідусі областей первинної кристалізації НТМ- Cu_8GeSe_6 та ВТМ-

Cu_8GeSe_6 , що ускладнило хід монотермічних кривих і підвищило кількість нонваріантних процесів.

Отримані нами знання проєкцій поверхонь ліквідусу дозволить отримувати монокристали сполук $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3$, $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, Sb_2Se_3 при нижчих температурах. Крім того, відомо, що на основі $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, Sb_2Se_3 утворюються стекла. Отже, знання температур на проєкції поверхні ліквідусу спростить технологію їх отримання.

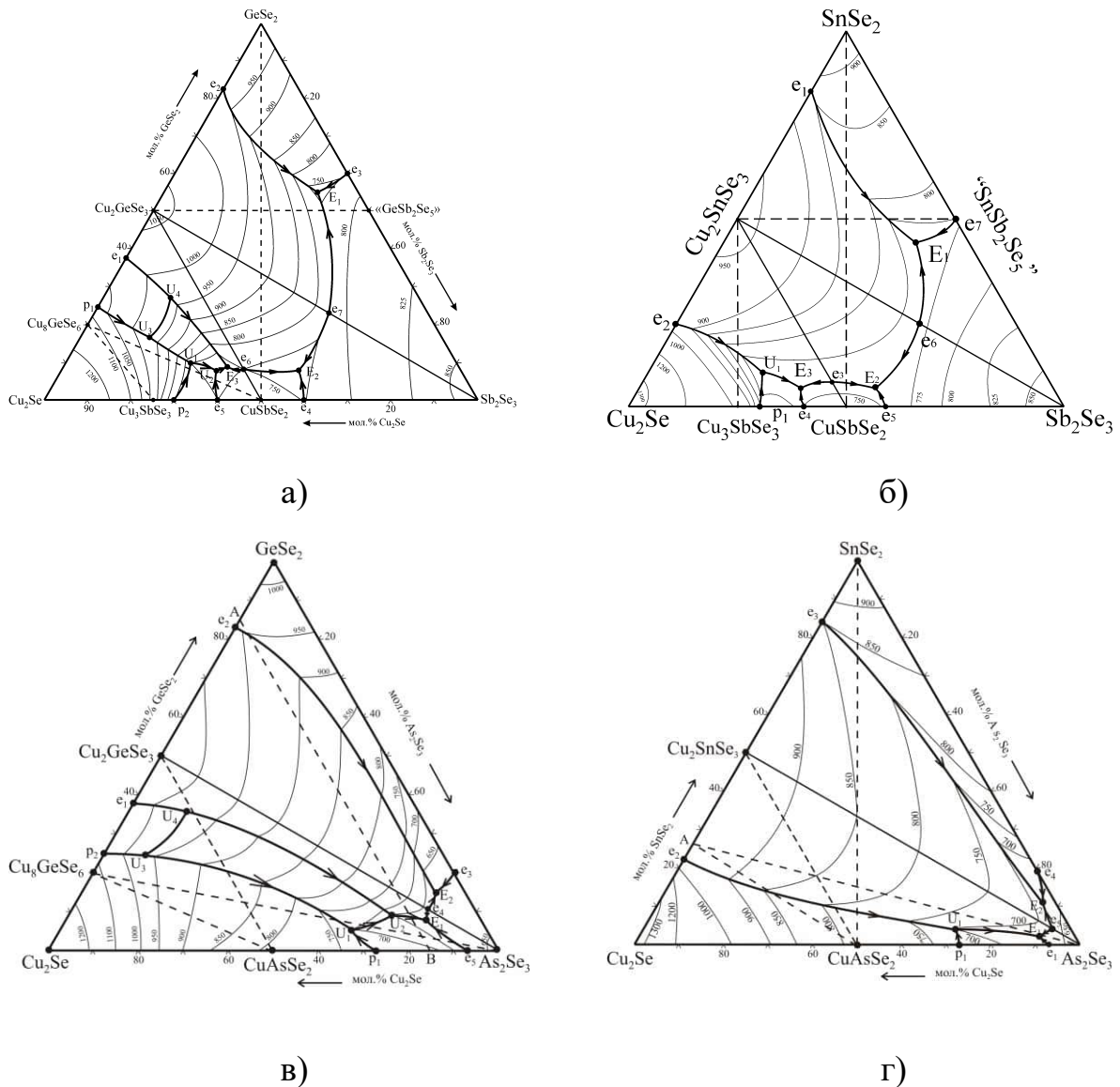


Рис. 4.3. Проєкції поверхонь ліквідусу систем: а) системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; б) $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; в) $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ [151]; г) $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ [152].

Порівнюючи системи з $V^{II}X$ (V^{II} – Cd, Pb) слід відмітити утворення фаз в системі з Cd зі структурою тетраедриту. Також, складний характер рівноваг на ліквідусі в стибійвмісних системах ніж в аргентумвмісних. Крім того, відмічається розчинність на основі $AgSbSe_2$. Цього разу вона більше через подібність кристалічних структур (рис. 4.4, рис. 4.5.).

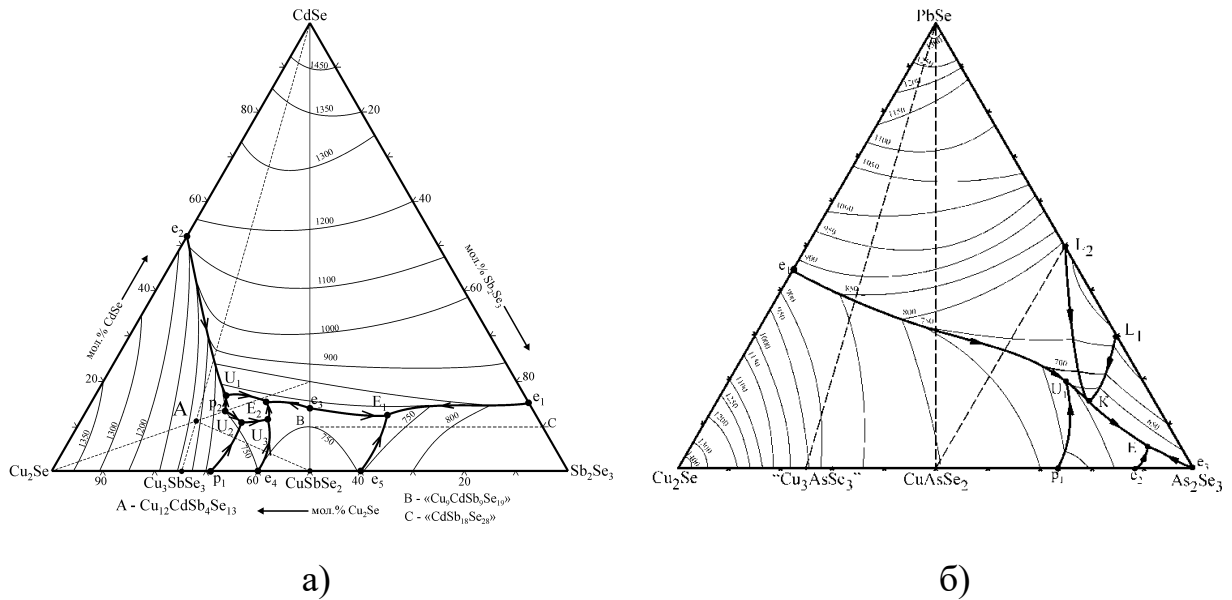


Рис. 4.4. Проекції поверхонь ліквідусу систем: а) системи $Cu_2Se - CdSe - Sb_2Se_3$; б) $Cu_2Se - PbSe - As_2Se_3$.

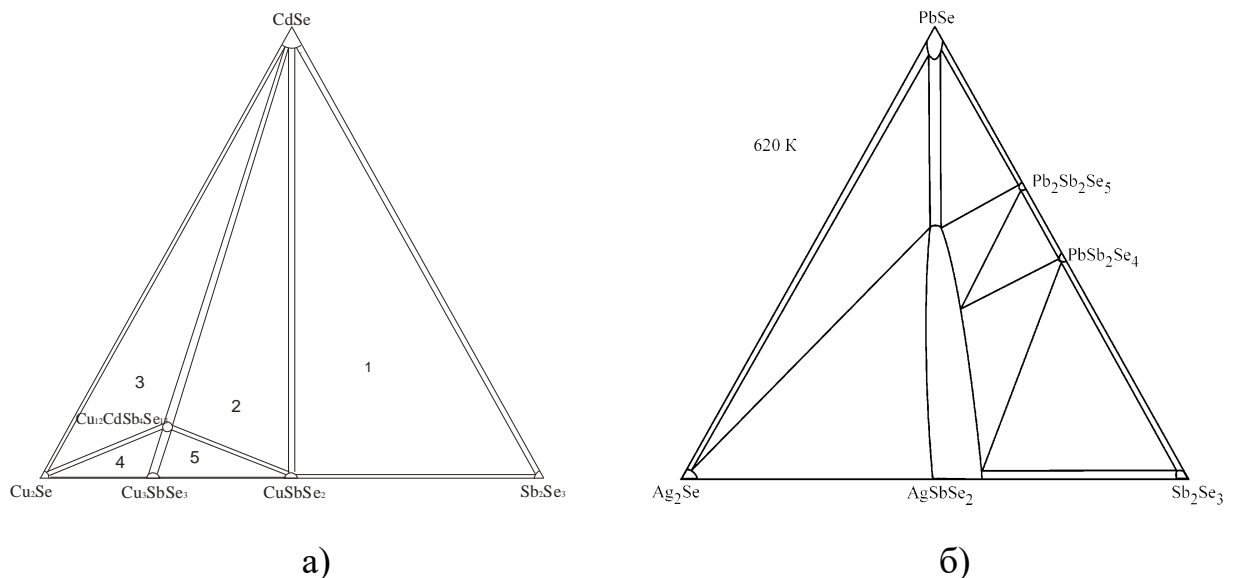


Рис. 4.5. Ізотермічні перерізи систем: а) $Cu_2Se - CdSe - Sb_2Se_3$ (при 620 K); б) $Ag_2Se - PbSe - As_2Se_3$ (при 620 K).

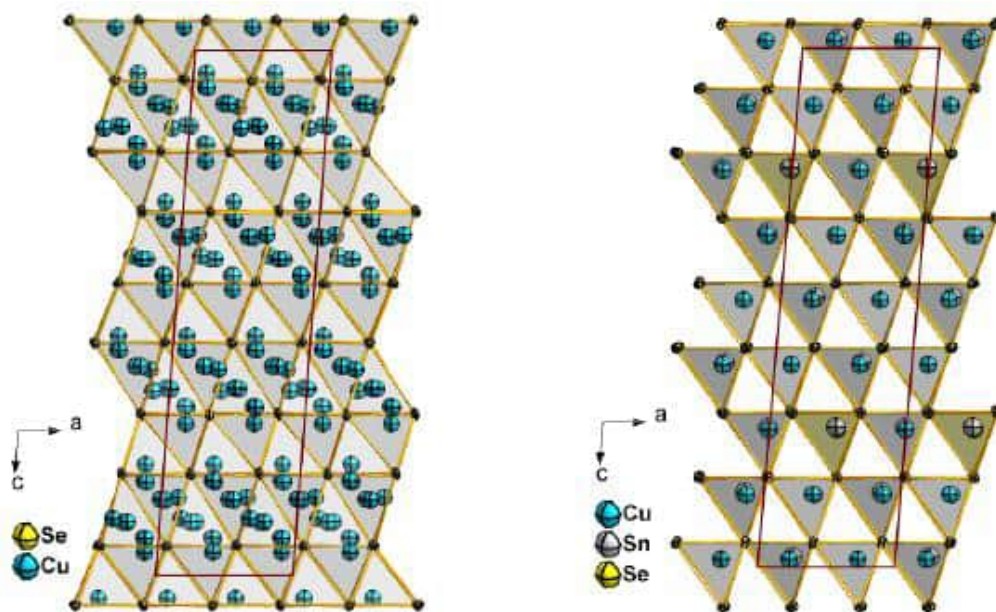
4.2. Особливості кристалічної структури Cu_2SnSe_3

Всі досліджені структури [50, 53, 121] Cu_2SnSe_3 подібні в тому, що атоми Se у всіх модифікаціях Cu_2SnSe_3 вкладаються в кубічну найщільнішу упаковку ABC (рис. 3.21). В обох моноклінних модифікаціях іони Cu^+ займають третину тетраедричних пустот, тоді як іони Sn^{4+} розташовані в одній шостій тетраедричних пустот. Розподіл катіонів в обох моноклінних модифікаціях є впорядкованим. В обох модифікаціях координаційні тетраедри Sn^{4+} утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж осі c . Однак параметри решітки відносяться як $c \cong 4c'$. Крім того, амплітуда ланцюга в 1,5 рази більша в обрхованій нами надструктурі (рис. 3.21).

Наявність трьох структур для Cu_2SnSe_3 можна пояснити двома способами. Перший полягає в тому, що три модифікації дійсно існують. Кубічна модифікація - це високотемпературна модифікація, тоді як моноклінні - це низькотемпературні модифікації. Друге пояснення, що існує лише одна або дві модифікації. Основний фрагмент структури для всіх трьох модифікацій однаковий. Можливо, що надструктурні відбиття, зафіксовані в монокристальних дослідженнях, були пропущені в попередніх дослідженнях методом порошку.

Авторами [154] було встановлено, що НТМ- Cu_2Se є спорідненою до розшифрованої нами моноклінної структури Cu_2SnSe_3 (рис. 4.6). В НТМ- Cu_2Se аніони, також, утворюють найщільнішу кубічну упаковку. Але Cu та Sn займають лише половину тетраедричних пустот. Структура розшифрованої нами Cu_2SnSe_3 складається з 96 атомів на елементарну комірку $32\text{Cu} + 16\text{Sn} + 48\text{Se}$, і може бути отримана зі структури НТМ- Cu_2Se (144 атомів на елементарну комірку: $96\text{Cu} + 48\text{Se}$) заміщенням 64 Cu атомів на 16 Sn атомів. Це заміщення може відбутися за співвідношенням $4\text{Cu}^+ \rightarrow 1\text{Sn}^{4+}$. Загальна зайнятість Купруму в цій структурі обрховується так: $0,31\text{Cu}_1 + 4 \cdot 0,14\text{Cu}_2 + 4 \cdot 0,03\text{Cu}_3 \cong 1$. Отже, немає пустих тетраедрів з чотирьох атомів Селену в цій структурі. Кожен тетраедр зайнятий Купрумом, щоправда розупорядкованим статистично, або динамічно. Це означає, що Cu^+

може легко переміщуватися по позиціям Cu1, Cu2 та Cu3 всередині тетрадрів (слід зауважити, що лише Cu1 знаходиться всередині тетраедра, Cu2 та Cu3 позиції зсунуті до граней відповідних тетрадрів).



Cu_2Se , пр.гр. $C2/c$, $a=0,71379$,
 $b = 1,23823$, $c=2,73904$ нм, $\beta=94,308^\circ$

Cu_2SnSe_3 , пр.гр. Cc , $a=0,6961$,
 $b = 1,1243$, $c=2,6481$ нм, $\beta=94,97^\circ$

Рис. 4.6. Розташування атомів Se, Cu, Sn в структурі НТМ- Cu_2Se та НТМ- Cu_2SnSe_3 [154].

ВИСНОВКИ

1. Вперше побудовано 7 ізотермічних перерізів систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ при 620 К, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К та 570 К, 9 діаграм стану та 14 політермічних перерізів систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, 4 проекції поверхонь ліквідусу систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг.
2. Попередньо невідома модифікація Cu_2SnSe_3 була досліджена методом монокристалу. Структура була розшифрована у моноклінній сингонії (пр. гр. Cc), $a = 0,69612(14)$ нм, $b = 1,2043(2)$ нм, $c = 2,6481(5)$ нм, $\beta = 94,97(3)^\circ$.
3. В системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ встановлено існування нової тетрарної сполуки $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, яка кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту. Вперше встановлений характер її утворення за перитектичною реакцією $L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. Вперше методом порошку визначена кристалічна структура сполук $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, для $x=1,848$, які кристалізуються в стр. типі тетраедриту. Кристалічна структура тетрарних сполук $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, (пр. гр. $I-43m$, $a=1,02240(12)$ нм), $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (пр. гр. $I-43m$, $a=1,01800(12)$ нм) була вперше визначена методом монокристалу.
4. Вперше розчин-розплавним методом отримані монокристали з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі AgSbSe_2 складів: AgSbSe_2 ; $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$; $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$; $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$; $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ та з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі PbSe складів: $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$; PbSe .
5. Встановлено, що питома електропровідність зі збільшенням PbSe зменшувалась від $1,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, для монокристалу AgSbSe_2 , до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$

для монокристалу $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$. Збільшення вмісту PbSe підвищувало коефіцієнт термо-е.р.с. від 530 мкВ/К для AgSbSe_2 до 1100 мкВ/К для монокристалу $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$. Досліджувані зразки виявились напівпровідниками діркового типу провідності.

6. Максимальне значення термоелектричної добротності ($ZT=0,42$ при $T=300$ К) отримане для монокристалу PbSe , повна теплопровідність $\chi_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Вт/К·см. Це свідчить про перспективу використання PbSe як матеріалу для термоелектрогенераторів. Монокристали $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$; $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ мають високе значення коефіцієнта термо-е.р.с. ($\approx 60\text{--}220$ мкВ/К) і можуть надалі досліджуватися для використання в якості матеріалів чутливих термодатчиків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Глазов В.М. Фазовые равновесия в системе Cu–Se / В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, В.А. Федоров // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 35, №7. – С. 775 – 787.
2. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина. – М.: Наука, 1977. – С. 220.
3. Бабицына А.А. Система медь-селен / А.А. Бабицына, Т.А. Емильянова, М.А. Черницына // Журнал неорганической химии. – 1975. – Т. 20, №11. – С. 3093 – 3096.
4. Chakrabarti D.J. The Cu–Se (Copper-Selenium) system / Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1981. – № 2. – P. 305-315.
5. Сорокин Г.П. Некоторые свойства $Cu_{2-x}Se$ / Г.П. Сорокин, Г.З. Идриган, Л.В. Дергач // Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10, №6. – С. 969 – 974.
6. Hanes M. Constitution of Binary Alloys / M. Hanes, K. Anderko. – New York: McGraw – Hill, 1958.
7. Karakaya I. The Ag – Se (Silver – Selenium) System / I. Karakaya, W. T. Thompson // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1990. – V.11, №3. – P. 266 – 271.
8. Пинскер З.Г. Определение кристаллической структуры низкотемпературной фазы $\alpha-Ag_2Se$ / З.Г. Пинскер, Ц. Чхсоу, Р.М. Имамов, Е.М. Лapidус // Кристаллография. – 1965. – Т.10, №3.
9. Villars P. Pearson's Handbook. Desk Edition / P. Villars // Materials Park. – 1997. – V. 1 – 2. – P. 2886.
10. Один И.Н. Давление и состав пара над образцами системы $CdSe - GeSe_2$ / И.Н. Один, В.В. Гринько // ЖНХ. – 1991. – Т. 36, №7. – С. 1860 – 1864.
11. Буденная Л.Д. Система кадмий – селен / Л.Д. Буденная, Л.А. Бондарь, И.Б. Мизецкая // Неорганические материалы. – 1966. – Т.11, №3. – С. 440 – 442.

12. Пашинкин А.С. О кубической модификации селенида кадмия / А.С. Пашинкин, Р.А. Сапожников // Кристаллография. – 1962. – Т.7, №24. – С. 623.
13. Хариф Я.Л. Нестехометрия кристаллического селенида кадмия / Я.Л. Хариф, В.Ю. Брежнев, П.В. Ковтуненко // Неорганические материалы. – 1987. – Т.23, №3. – С.394 – 398.
14. Балякина И.В. Фазовый переход в селениде кадмия / И.В. Балякина, В.К. Гартман, М.П. Кулаков, Г.И. Пересада, В.Ш. Шехтман // Неорганические материалы. – 1990. – Т.26, №12. – С. 2495 – 2497.
15. Сысоев Л.А. Влияние кристаллогеометрических параметров на устойчивость сфалеритных и вюрцитных структур / Л.А. Сысоев, Л.В. Атрощенко // Кристаллография. – 1971. – Т.16, №5. – С.1026 – 1028.
16. Шелимова Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. / Л.Е. Шелимова., В.Н. Томашик., В.И. Грыцив. – М.: Наука, 1991. – 368 с.
17. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука, 1975, 194 с.
18. Олексеюк І.Д. Бінарні і тетрарні напівпровідникові фази в системах $Me - B^V - C^{VI}/D^{VII}$ / І.Д. Олексеюк. – Л.: Вежа, 1995.
19. Карбанов С.Г. Исследование системы Ge – Se / С.Г. Карбанов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселов // Вестник МГУ. Серия химия. – 1968. – №3. – С. 96 – 98.
20. 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.
21. Dittmar G. Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid / G. Dittmar, H. Schafer // Acta Cryst. – 1976. – B.32. – S. 2726.
22. Цюнь-Хуа Л. Исследование системы германий–селен / Л. Цюнь-Хуа, А.С. Пашинкин, А.В. Новоселов // Доклады АН СССР. – 1962. – Т.146, №5. – С.1092 – 1093.

23. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавı на их основе. Монография. Т.1 / Д.И. Блецкан – Ужгород: Закарпаття, 2004. – 292 с]
24. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем; Справочник: В 3 т. / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1996. – 922 с.
25. Glazov V.M. Investigation of miscibility gap in melts of the Sb – Se system by acoustics method / V.M. Glazov, S.G. Kim, K.B. Nurov // *Izv. AN SSSR. Neorgan. mater.* – 1990. – V. 26, № 3. – P. 526 – 529.
26. Voutsas G.P. The cristal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3 / G.P. Voutsas, A.G. Papazoglou, P.J. Rentzeperis // *Zeitschritt feur Kristallographie.* – 1985. – V. 149. – P. 261 – 268.
27. Мамедова С.Г. Системы $Sb_2Se_3 - CeSe$ и $Bi_2Se_3 - CeSe$ / С.Г. Мамедова, Ф.М. Садыгов, В.А. Гасымов, М.Б. Бабанлы // *Журнал неорганической химии.* – 2003. – Т.48, №3. – С. 494 – 496.
28. Дембовский С.А. Диаграмма состояния системы Se – As / С.А. Дембовский, Н.П. Лужная // *Ж. неорган. химии.* – 1964. – Том 9. – С. 660 – 662.
29. Okamoto H. As – Se (Arsenic – Selenium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria.* – 1998. – V.19, №.5. – P. 488.
30. Houphouet-Boigny D. Etude du diagramme ternaire Ag - As - Se I: description du triangle Se– Ag_2Se – As_2Se_3 / D. Houphouet-Boigny, R. Eholié, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut // *Journal of the Less Common Metals.* – 1984. – V. 98, № 1. – P. 11 – 31.
31. Stergiou A.C. The Crystal Structure of Arsenic Selenide, As_2Se_3 / A.C. Stergiou, P.J. Rentzeperis // *Zeitschrift fuer Kristallographie.* – 1985. – V. 173. – P. 185 – 191.
32. Трищук Л.И. Диаграмма состояния системы $Cu_{2-x}Se - CdSe$ / Л.И. Трищук, Г.С. Олейник, И.Б. Мизецкая // *Издательство АН СССР, «Неорганические материалы».* – 1984. – Т.20, №4. – С. 679 – 680.

33. Вишняков А.В. Растворимость халькогенидов кадмия в халькогенидах меди (I) в твердом состоянии / А.В. Вишняков, Т.В. Куклева, О.Л. Альтах, В.И. Зубровская, К.В. Ковтуненко // ЖНХ. – 1980. – Т.25, №5. – С. 1358 – 1361.
34. Вишняков А.В. Растворимость Cu_2Se в ZnSe и CdSe / А.В. Вишняков, Я.Л. Хариф // Неорганические материалы. – 1972. – Т.8, №2. – С. 217 – 219.
35. Шемет В.Я. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах $\text{YX} - \text{CuX} - \text{Pb}(\text{Sn})\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). / В.Я. Шемет. Дис. канд. хім. наук. – Львів. – 2006. – 160 с.
36. Marchuk O.V. Investigation of the $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ and $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ systems / O.V. Marchuk, L.D. Gulay, V.Ya. Shemet, I.D. Olekseyuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 416, № 1-2, P. 106 – 109.
37. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / под. ред. А.В. Новосёловой. – Москва: Наука., 1979. 340 с.
38. Novoselova A.V. System Silver Selenide–Lead Selenide / A.V. Novoselova, Z.G. Shleifman, V.P. Zlomanov, R.K. Soloma // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. – 1967. – V. 3, №. 9. – P. 1143 – 1146.
39. Rivet J. Sur un groupe de composés ternaires à structure tétraédrique / J. Rivet, J. Flahaut, P. Laruele // C.r. Acad. Sci. C. – 1969. – V. 257, № 1. – P. 161 – 164.
40. Rivet J. Contribution à l'étude de quelques combinaisons tétraédriques sulfurees, seleniees ou tellurees du cuivre avec les éléments du groupe IV / J. Rivet // Ann. Chim. – 1965. – V.10, №. 5 – 6. – P. 243 – 270.
41. Бергер Л.И. Тройные алмазоподобные полупроводники / Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. – М.: Металлургия, 1968. – 151 с.
42. Carcaly C. Description du système $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Transition de phases du composé Cu_8GeSe_6 / C. Carcaly, N. Chezean, J. Rivet, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – № 4. – P. 1192 – 1195.

43. Золотова Т.В. Исследование фазового равновесия в системах Cu – Ge(Sn) – Se по разрезам $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$. Сб. науч. тр. По пробл. Микроэлектрон. Вып. XXI / Т.В. Золотова, Ю.А. Карагодин – М.: МИЭТ, 1975. – С. 59 – 61.
44. Рогачова Е.П. Исследование системы $\text{GeSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$ / Е.П. Рогачова, А.Н. Мелихова, Н.М. Панасенко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 839 – 843.
45. Scharma B.B. Stabiliti of the tetrahedrar phase in Cu – Ge – Se system / B.B. Scharma, H. Singh // Journal Solid State Chem. – 1974. – V. 11, № 14. – P. 285 – 293.
46. Палатник Л.С. Исследование тройных полупроводниковых соединений, содержащих медь и элемент IV и VI групп / Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник, Е.Л. Белов, Л.В. Антрощенко // Кристаллография. – 1961. – Т.6, №6. – С.960 – 964.
47. Parthe E. Zinkblend – und Wurzituberstrukture dei ternaren Chalkogenide der Zusammensetzung $\text{I}_2\text{46}_3$ / E. Parthe, J. Garin // Monatsh. Chem. – 1971. – В. 102, № 5. – P. 1197 – 1208.
48. Олексеюк І.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи. Т.1 / І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, Л.В. Піскач. – Луцьк: Вежа, 1999. – 168 с.
49. Бергер Л.И. Диаграммы стану систем $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ / Л.И. Бергер, Е.Г. Котина // Изд. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 368 – 370.
50. Fernandez B.J. Synthesis and characteristic of some ternary compounds of the $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$ family / B.J. Fernandez, J.A. Hanao // 1996. – V. 31. – P. 65 – 68.
51. River J. Diagrammes de phases des systemes $\text{SnSe} - \text{Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Phenomena ordre-desordre et conductivite thermique du compose Cu_2SnSe_3 / J. River, P. Laruelle, J. Flahhua, R. Ficher // Bull. Chim. France. – 1973. – № 5. – P. 1667 – 1670.
52. Morihama M. Crystallographic and optical properties of narrow band gap Cu_2GeSe_3 and $\text{Cu}_2(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Se}_3$ solid solution / T. Maeda, I. Yamauchi, T. Wada // Jpn. J. Appl. Phys. – 2014– V. 53. – P. 05FW061-5

53. Delgado G. E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data / G. E. Delgado, A. J. Mora, G. Marcano, C. Rincon // *Mater. Res. Bull.* – 2003. – V. 38. P. 1949–1955.
54. Борисова З.У. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты / З.У. Борисова, А.В. Богданова, Е.А. Казакова, Т.С. Рыкова, И.А. Соколов // *Физ. и химия стали.* – 1977. – Т. 8, № 5. – С. 578.
55. Салаева З.Ю. Некоторые разрезы тройной системы Ag-Ge-Se / З.Ю. Салаева, А. А. Мовсум-заде, М. Р. Аллазов // *Азерб. хим. журн.* – 1985. – № 2. – С. 91.
56. Салаева З.Ю. Система Ag-Ge-Se / З.Ю. Салаева, М.Р. Аллазов, А.А. Мовсум-заде // *Азерб. хим. журн.* – 1987. – Т. 32. – С. 1705 – 1709.
57. Ollitrault-Fichet R. Diagramme de phase du systeme Ag-Ge-Se / R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut // *J. Less-Comm. Met.* – 1985. – V. 114, №2. – P. 273 – 289.
58. Миколайчук А.Г. К вопросу о существовании соединения Ag_2GeSe_3 / А.Г. Миколайчук, В.Н. Мороз // *Журн. неорганич. химии.* – 1987. – Т. 32, №. 9. – С. 2312 – 2313.
59. Gorochov O. Les composes Ag_8MX_6 , ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) / Gorochov O. // *Bull. Soc. chim. France.* – 1968. – № 6. – P. 2263.
60. Carre P. Structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta'$ / P. Carre, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut // *Acta Cryst.* – 1980. – B. 36. – P. 245 – 249.
61. Gulay L.D. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ / L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk // *Jornal of alloys and compounds.* – 2002. – V. 339. – P. 113 – 117.
62. Houphouet-Boigny D. Etude du diagramme ternaire Ag-As-Se I: description du triangle $\text{Se - Ag}_2\text{Se - As}_2\text{Se}_3$ / D. Houphouet-Boigny, R. Ollitrault-Ficher, R. Eholie, J. Flahaut // *Less-Common. Met.* – 1984. – V. 98. – P. 11 – 31.
63. Gorochov O. Les composes Ag_8MSe_6 avec $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ / O. Gorochov // *Acad. Sci. Ser C.* – 1967. – V. 264, № 26. – P. 2153 – 2155.

64. Gorochov O. Diagramme de phases et propriétés du système $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ / O. Gorochov, R. Fichet, I. Flahaut // *e. R. Acad. Sci.* – 1966. – Т. 203. – P. 1422 – 1427.
65. Ollitrault- Fichet R. Description du système ternaire $\text{Ag} - \text{Sn} - \text{Se}$ / R. Ollitrault- Fichet, R. Rivet, I. Flahaut // *I. Less-Comm Met.* – 1988. – V. 138. – P. 241 – 261.
66. Hahn H. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit. – *Тур* / H. Hahn, H. Schulze, I. Seshier // *Naturwis.* – 1965. – Н.52, № 15. – P. 451.
67. Бабанлы Н.Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем Cu-Ge(Sb) -халькоген. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Баку, 1991. – 23 с.
68. Головей М.И. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в области соединения CuSbSe_2 / М.И. Головей, В.И. Ткаченко, М.Ю. Риган, И.П. Стасюк // *Неорганические материалы.* – 1990. – Т.26, №5. – С. 933 – 934.
69. Олексеюк І.Д. Ізотермічні перетини систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\{\text{Sb, Bi}\}_2\text{Se}_3$ при 673К / І.Д. Олексеюк, О.Є. Жбанков // *Науковий вісник ВДУ.* – 2006. – С. 73.
70. Cohen K. Description of the $\text{Cu} - \text{As} - \text{Se}$ ternary system / K. Cohen, J. Rivet, J. Dugue // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1995. – V. 244. – P. 321 – 322.
71. Хворостенко А.С. Диаграммы состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ / А.С. Хворостенко, В.В. Кириленко, В.И. Попов // *Неорганические материалы.* – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 73 – 78.
72. Imamov R.M. Electron-diffraction study of the semiconducting compound CuAsSe_2 / R.M. Imamov, I.I. Petrov // *Kristallografiya.* – 1968. – V. 13. – P. 412 – 416.
73. Geller S. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiS_2 , AgBiSe_2 / S. Geller, I.H. Wernik // *Acta Cryst.* – 1959. – V. 12. – P. 46-54.
74. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallic Phases / P.Villars // ASM International. Materials Park. – 1997. – V. 1 – 2.

75. Тарасевич С.А. Взаимодействие в системе Ag – Sb – Se по разрезу AgSe – Sb₂Se₃ / С.А. Тарасевич, И.С. Корольова, Ж.С. Медведева, Л.И. Антонова // ЖНХ – 1971. – т. 16. – С. 1552-1555.
76. Boutserrit A. Description du système ternaire Ag – Sb – Se / A. Boutserrit, R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Dugué // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – V. 191. – P. 223 – 232.
77. Сафаров М.Г. Система Sb₂Se₃ – CdSe / М.Г. Сафаров // ЖНХ. – 1988. – Т. 33, № 6. – С. 1536 – 1540.
78. Олексеюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах Me – B^V – C^{VI} (D^{VII}) / І.Д. Олексеюк. – Луцьк: Вежа, 1995. – 348 с.
79. Шелимова Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов) / Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грыцив. – М.: Наука, 1991.
80. Emirdag–Eanes M. Structural characterization of Pb₆Sb₆Se₁₇ / M. Emirdag–Eanes, J. W. Kolis // Clemson, South Carolina, U.S.A., University, Chemistry Department. – 2001. – P. 10 – 11.
81. Skovrov A. Structure of Antimony Lead Selenide Pd₄Sb₄Se₁₀ / A. Skovrov, I. D. Brown. – 1990. – P. 2287 – 2291.
82. Skovrov A. Structure Determination of PbSb₂Se₄ / A. Skovrov, F. W. Bosvel, J.M. Corbet, N. J. Taylor // Journal of solid state chemistry. – 1994. – V. 112. – P. 251 – 254.
83. Dembovsky S.A. Phase Equilibria and the Amorphous State in the As₂Se₃ – Cu₂Se, and As₂Se₃ – SnSe (PbSe) System / S.A. Dembovsky, V.V. Kirilenko, A.S. Khvorostenko // Inorg. Mater. – 1971. – V. 7. – P. 1659 – 1661.
84. Насибов И.О. Свойства твёрдых растворов (PbTe)_{1-x}(Eu₂Te₃)_x для x≤0,14 / И.О. Насибов, Т.И. Султанов, В.К. Валиев, С.М. Алиджанова // Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 457-458.
85. Dra M. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutectica de aleaciones del sistema GeSe₂ – Sb₂Se₃ / M. Dra, T. Mora Aznar // Para optar al grado de Doktor en Fisika. Bellaterra, Diciembre. – 1998.

86. Mansimova Sh. Phase equilibria in the PbSe-AgSbSe_2 system / Sh. Mansimova, K. Babanly, L. Mashadiyeva // *Chemical problems*. – 2018. – V. 16. – P. 530-535.
87. Mansimova Sh.H. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-AgSbSe}_2$ system / Sh.H. Mansimova, K.N. Babanly, L.F. Mashadiyeva, R.J. Mirzoyeva, M.B. Babanly // *Chemical problems*. – 2019. – V. 17. – P. 41-49.
88. Ismayilova E.N. Polythermal section SnSe-CuSbSe_2 of phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ system / E.N.Ismayilova, G.M.Shukurova, E.R.Aliyeva, L.F.Mashadiyeva // *Azerb. Chem. J.* – 2018, № 4. – P. 29-32.
89. Ismayilova E. N. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ system along the $\text{SnSe-Cu}_3\text{SbSe}_3$ section / E. N. Ismayilova, L. F. Mashadiyeva // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2018. – т. 20, № 2. – С. 218–221.
90. Huang Zh. High thermoelectric performance of new rhombohedral phase of GeSe stabilized via alloying with AgSbSe_2 / Zh. Huang, S. Miller, B. Ge, M. Yan, Sh. Anand, T. Wu, P. Nan, Yu. Zhu, W. Zhuang, J. Snyder, P. Jiang, X. Bao // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2017. – V. 56. – P. 14113-14118.
91. He J. Synthesis of SnTe/AgSbSe_2 nanocomposite as a promising lead-free thermoelectric material / J. He, J. Xu, X. Tan, G. Liu, H. Shao, Zh. Liu, H. Jiang, J. Jiang // *J Materiomics*. – 2016. – 2. – P. 165e171.
92. Li D. High thermoelectric properties for Sn-doped AgSbSe_2 / D. Li, X.Y. Qin, T.H. Zou, J. Zhang, B.J. Ren, C.J. Song, Y.F. Liu, L. Wang, H.X. Xin, J.C. Li // *J. Alloy. Compd.* – 2015. – 635. P. 87–91
93. Powell A.V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials / A.V. Powell // *J. Appl. Phys.* – 2019. – 126. P. – 100901.
94. Chetty R. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview / R. Chetty, A. Bali, R. C. Mallik *Journal of Materials Chemistry C* // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – V. 3. – P. 12364-12378

95. Lu X. Phase stability, crystal structure, and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ solid solutions / X. Lu, D.T. Morelli, Y. Wang, W. Lai, Y. Xia, V. Ozolins // *Chem. Mater.* – 2016. V. – 28. – 1781–1786
96. Suekuni K. Research Update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures / K. Suekuni, T. Takabatake // *APL Mater.* – 2016. – V. 4. – P. 104503
97. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней / Л.Д. Иванова // *Физ. и техн. полупр.* – 2017. – т. 51, вып. 7. – С. 948-951
98. Mukesh K. $\text{Cu}(\text{Sb,Bi})(\text{S,Se})_2$ as indium-free absorber material with high optical efficiency / K. Mukesh, C. Persson // *Energy Procedia.* – 2014. – V. 44. – P. 176-183.
99. Zhang D. Ternary CuSbSe_2 chalcostibite: facile synthesis, electronic-structure and thermoelectric performance enhancement / D. Zhang, J. Yang, Q. Jiang, L. Fu, Y. Xiao, Y. Luo, Zh. Zhou // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4. – P. 4188-4193
100. Олексеюк І.Д. Халькогенідні системи / І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, Л.В. Піскач та інш. – Луцьк: Волинський національний університет ім. Л. Українки, 2011. – 217 с.
101. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – С. 81 – 84.
102. Олексеюк І.Д. Одержання і дослідження неорганічних напівпровідників: лабораторний практикум / І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк. – Луцьк: Вежа, 2002.– 278 с.
103. ДРОН 4-13. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Санкт-Петербург, 1999.– 100 с.
104. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений / М.А. Порай-Кошиц. – М.: «Высшая школа», 1989. – 192 с.
105. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба. – М.: Изд-во Московского у-та, 1991. – 255 с.

106. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1982. – 531 с.
107. Гладисhevський Є.І. Методичні вказівки до лабораторних робіт з кристалохімії / Є.І. Гладисhevський, О.І. Бодак. – Львів, 1974. – 127 с.
108. Akselrud L.G. Proceed. of the second European Powder Diffraction Conference / L.G. Akselrud, Yu. Grin, V.K. Pecharsky // Enschede, The Netherlands, Trans. Tech. Pub., 1993. – Pt. 1. – P. 335.
109. Sheldrick G.M. A magic triangle for experimental phasing of macromolecules / G.M. Sheldrick // Acta Cryst. – 2008. – V. 64. – P. 112 – 122.
110. Oxford Diffraction. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Versions 1.171.32.6. – Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England. – 2007.
111. Brandenburg K. DIAMOND. Release 3.2c. Crystal Impact GbR / K. Brandenburg. – Bonn, Germany, 2009.
112. Мікротвердометр ПМТ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Ленинград, 1977. – 27 с.
113. Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников / Н.А. Горюнова. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1963. – 180 с.
114. Дубок В.А. Хімія і фізика напівпровідників: підруч. [для студ. вищ. навч. зал.] / В.А. Дубок, О.С. Котенко. – К.: ВШ, 1973. – 250 с.
115. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.Д. Олексеюк // Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія). – 2009. – Вип. 24. – С. 23 – 28.
116. Змій О.Ф. Взаємодія компонентів у системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{B}^{\text{II}}\text{Se} - \text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$, $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$, $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ / О.Ф. Змій, Р.М. Павленко, О.С. Климович, І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, В.В. Хвалеба, Л.Д. Гулай, М. Дашкевич, А. Петрашко // Зб. Тез допов. XVII укр. конф. з неорг. хімії, 15-19 вересня 2008 р. – Львів, 2008. – С. 42.

117. Ostapyyuk T.A. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / T.A. Ostapyyuk, I. M. Yermiychuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Chem. Met. Alloys. – 2009. – V. 2. – P. 164 – 169.
118. Єрміїчук І.М. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К / І.М. Єрміїчук, Т.А. Остап'юк, Змії О.Ф., І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. II Міжн. наук.-практ. конф. асп. студ. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє", 13-14 травня 2009 р. – Луцьк, 2009. – С. 12.
119. Остап'юк Т.А. Взаємодія компонентів на перерізі $\text{SnSe}_2 - \text{CuSbSe}_2$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змії, І.М. Єрміїчук // Зб. Тез допов. X Всеукр. конф. студ. асп. "Сучасні проблеми хімії", 19-22 травня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 56.
120. Єрміїчук І.М. Взаємодія фаз у системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.М. Єрміїчук, О.Ф. Змії, Т.А. Остап'юк, І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. XX Всеукр. конф. "Львівські хімічні читання", 1-4 червня 2009 р. – Львів, 2009. – С. Н24.
121. Gulay L.D. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ / L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, T.A. Ostapyyuk, O.S. Klymovych, O.F. Zmiy // Acta Cryst. – 2010. – V. C66. – P. 158 – 160.
122. Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, Т.В. Юхимук, О.Ф. Змії // Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія). – 2009. – Вип. 29. – С. 35 – 40.
123. Остап'юк Т.А. Системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змії, Т.В. Юхимук // Зб. Тез допов. XI Всеукр. конф. студ. асп. "Сучасні проблеми хімії", 19-22 травня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 88.
124. Остап'юк Т. Фазові рівноваги та властивості фаз у квазіпотрійних системах селенідів A^I (Cu, Ag), C^{IV} (Ge, Sn, Pb), D^V (As, Sb) та споріднених до них / Т. Остап'юк, О. Змії, І. Олексеюк // I Intern. Workshop "Actual problems

of fundamental science”, 30 травня-3 червня 2015 р. – Луцьк, 2015. – С. 267 – 270.

125. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія.– 2020. – Т. 25, № 2(74). – С. 54 – 63.

126. Спиридонов Э. Минералы блеклых руд – индикаторы рудогенеза / Э. Спиридонов, С. Филимонов, И. Куликова и др. // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. — ИГЕМ РАН Москва, 2008. – С.356-359.

127. Pfitzner A. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: a temperature-dependent structure investigation / A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek // Acta Crystallographica B. – 1997. – V. 53. – P. 337 – 345.

128. Peterson R.C. Crystal structure and cation distribution in freibergite and tetrahedrite / R.C. Peterson, I. Miller // Mineralogical Magazine. – 1986. – V. 50. – P. 717 – 721.

129. Makovicky E. Crystal structures of the exsolution products $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ of unsubstituted synthetic tetrahedrite / E. Makovicky, B.J. Skinner // Canadian Mineralogist. – 1979. – V. 17. – P. 619-63.

130. Wuensch B.J. The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ / B.J. Wuensch // Z. Kristallogr. – 1964. – V. 119, №5/6. – P. 437 – 453.

131. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / N. Wiberg. – Berlin: Walter de Gruyter, 1995. – P. 1838–1841.

132. Ostapyuk T.A. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Ostapyuk, О. F. Zmiy, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk // Chem. Met. Alloys. – 2014. – V. 7. – P. 20 – 25.

133. Остап'юк Т.А. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк // Зб. наук. праць XIII наук. конф. "Львівські хімічні читання", 28 травня-1 червня 2011 р. – Львів, 2011. – С. Н53.

134. Олексеюк І.Д. Взаємодія компонентів у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, Л.М. Віскунець, О.Ф. Змій // Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія). – 2010. – Вип. 16. – С. 38–42.
135. Віскунець Л.М. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Л.М. Віскунець, Т.А. Остап'юк, І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. IV Міжн. наук.-практ. конф. асп. студ. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє", 12-13 травня 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 24.
136. Остап'юк Т.А. Тверді розчини на перерізі $\text{PbSe} - \text{AgSbSe}_2$ / Т.А. Остап'юк, Г.Є. Давидюк, В.С. Панкевич, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Матер. Всеукр. конф. молодих вчених "Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи", 20-21 жовтня 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 57.
137. Федосов С. Взаємодія компонентів AgSbSe_2 і PbSe та термоелектричні властивості твердих розчинів на їх основі / С. Федосов, Н. Божко, О. Новосад, Т. Остап'юк, О. Змій, П. Торчинюк, І. Олексеюк, Н. Іллюшко // Наук. вісник Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Фізичні науки). – 2014. – Вип. 17. – С. 8 – 14.
138. Божко Н.А. Взаємодія компонентів AgSbSe_2 і PbSe та електричні і термоелектричні властивості твердих розчинів на їх основі / Н.А. Божко, О.В. Новосад, С.А. Федосов, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій, Т.А. Остап'юк // I Intern. Workshop "Actual problems of fundamental science", 30 травня-3 червня 2015 р. – Луцьк, 2015. – С. 84 – 87.
139. Новосад О. Електричні, гальваномагнітні та термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{PbSe}-\text{AgSbSe}_2$ / О. Новосад, Н. Божко, О. Змій, Т. Остап'юк, Л. Віскунець // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки: Фіз. науки. – 2013. – №. 26. – С. 21 – 26.
140. Божко Н. Термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{PbSe}-\text{AgSbSe}_2$ / Н. Божко, С. Федосов, О. Новосад. // Релаксаційні, нелінійні й

акустооптичні процеси та матеріали: матеріали VII Міжнар. наук. конф. 8-12 червня. – Луцьк: Вежа-Друк. – 2014. – С. 97 – 100.

141. Змій О.Ф. Одержання і дослідження твердих халькогенідних розчинів на перерізі $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3\text{-PbSe}$ / О.Ф. Змій, В.З. Панкевич, Т.А. Остап'юк // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту (Сер. Фізичні науки)*. – 2010. – Вип. 29. – С. 3 – 7.

142. Guin S.N. High thermoelectric performance in tellurium free p-type AgSbSe_2 / S.N. Guin, A. Chatterjee, D. Singh Negi, R. Dattab, K. Biswas // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 6. – P. 2603 – 2608.

143. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М.: Мир, 1978. – 616 с.

144. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. Думка, 1979. – 768 с.

145. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – Л.: Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.

146. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер. – М.: Мир, 1977. – 629 с.

147. Kumar R.S. Synthesis and high pressure studies of the semiconductor AgSbSe_2 / R.S. Kumar, A. Sekar, V. Jaya, S. Natarajan // *J. Alloys Compd.* – 1999. – № 1-2(285). – P. 48 – 50.

148. Wojciechowski K. Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe_2 and AgSbTe_2 . / K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – V. 69. – P. 2748 – 2755.

149. Schmidt M. Structural and Thermoelectric Properties of $\text{AgSbSe}_2 - \text{AgSbTe}_2$ System / M. Schmidt, R. Zybala, K.T. Wojciechowski. // *Ceramic Materials*. – 2010. – № 4(62). – P. 465 – 470.

150. Wojciechowski K. Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe_2 / K. Wojciechowski // *J. of Electronic Materials*. – 2010. – V. 39, №. 9. – P. 2053 – 2058.

151. 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.
152. 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.
153. 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.
154. Gulay L. Crystal structure of Cu_2Se / L. Gulay, M. Daszkiewicz, O. Strok, A. Pietraszko // Chem. Met. Alloys . – 2011. – V. 4. – P. 200 – 205.

ДОДАТКИ

Додаток А.

Таблиця А.1

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у
структурі сполуки Cu_2SnSe_3

Атом	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
Cu1	0,7292(7)	0,4139(5)	0,48534(14)	0,0214(11)
Cu2	0,2266(8)	0,2542(5)	0,48543(14)	0,0229(11)
Cu3	0,8726(5)	0,2443(3)	0,36085(12)	0,0255(11)
Cu4	0,3566(5)	0,4191(3)	0,36000(13)	0,0184(9)
Cu5	-0,0083(7)	0,0917(4)	0,23564(13)	0,0237(10)
Cu6	-0,0020(7)	0,4179(4)	0,23526(13)	0,0219(10)
Cu7	0,1203(5)	0,2450(6)	0,11002(12)	0,0211(12)
Cu8	0,6174(5)	0,0899(5)	0,11018(13)	0,0177(10)
Sn1	0,7516(5)	0,0824(3)	0,48077(10)	0,0156(5)
Sn2	0,3575(3)	0,07438(15)	0,35597(7)	0,0121(5)
Sn3	0,4826(5)	0,2416(3)	0,23057(10)	0,0151(5)
Sn4	0,6313(3)	0,4158(3)	0,10611(7)	0,0114(5)
Se1	0,2607(3)	0,4189(3)	0,07970(7)	0,0132(6)
Se2	0,3838(3)	0,0836(2)	0,45495(7)	0,0148(6)
Se3	0,6530(3)	0,4240(3)	0,20480(7)	0,0144(6)
Se4	0,1328(3)	0,2531(3)	0,20093(7)	0,0171(6)
Se5	0,6602(4)	0,0749(3)	0,20198(7)	0,0172(6)
Se6	0,5266(3)	0,25470(19)	0,32993(6)	0,0144(6)
Se7	0,5064(3)	0,5796(2)	0,32649(7)	0,0169(6)
Se8	0,8971(3)	0,2585(2)	0,45159(7)	0,0164(6)

Se9	0,7841(3)	0,2437(3)	0,07649(7)	0,0182(7)
Se10	0,0245(3)	0,40493(19)	0,32643(7)	0,0170(6)
Se11	0,4004(3)	0,4065(2)	0,45131(7)	0,0176(6)
Se12	0,2828(3)	0,0900(3)	0,07663(7)	0,0167(7)

Таблиця А.2

Анізотропні теплові параметри атомів сполуки Cu_2SnSe_3

АТОМ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	0,019(2)	0,028(2)	0,017(2)	-0,0041(15)	0,041(16)	0,0051(15)
Cu2	0,020(2)	0,030(2)	0,019(3)	-0,0006(16)	0,0036(17)	-0,0023(15)
Cu3	0,033(3)	0,0300(18)	0,0147(19)	0,0031(16)	0,0080(17)	-0,0018(18)
Cu4	0,0200(19)	0,0172(19)	0,0183(19)	-0,0001(16)	0,0031(15)	-0,0017(14)
Cu5	0,025(2)	0,028(2)	0,0178(18)	0,0002(15)	0,0004(15)	0,0028(16)
Cu6	0,029(2)	0,0206(18)	0,0172(18)	0,0012(14)	0,0050(15)	0,0062(15)
Cu7	0,037(3)	0,0162(18)	0,0095(17)	-0,0021(15)	0,0011(16)	-0,0013(14)
Cu8	0,027(2)	0,0121(17)	0,0139(19)	0,0015(14)	-0,0005(15)	-0,0041(13)
Sn1	0,0196(11)	0,0142(11)	0,0130(9)	-0,0031(8)	0,0007(8)	-0,0001(10)
Sn2	0,0126(10)	0,0130(9)	0,0112(8)	-0,0005(8)	0,0039(7)	-0,0002(7)
Sn3	0,0159(11)	0,0150(11)	0,0147(9)	0,0018(9)	0,0035(7)	0,0004(10)
Sn4	0,0166(12)	0,0091(8)	0,0085(8)	0,0009(7)	0,0021(7)	0,0004(8)
Se1	0,0130(12)	0,0112(13)	0,0158(12)	0,0025(10)	0,0040(9)	0,0020(8)
Se2	0,0144(15)	0,0142(10)	0,0160(12)	-0,0009(11)	0,0018(10)	0,0016(10)
Se3	0,0163(11)	0,0121(14)	0,0145(11)	-0,0005(10)	0,0008(9)	-0,0001(9)
Se4	0,0153(13)	0,0134(11)	0,0226(11)	-0,0032(9)	0,0029(10)	0,0016(11)
Se5	0,0167(12)	0,0144(14)	0,0206(11)	0,0003(11)	0,0025(9)	0,0018(10)
Se6	0,0173(12)	0,0111(14)	0,0149(12)	-0,0003(9)	0,0018(9)	0,0010(10)
Se7	0,0133(13)	0,0167(13)	0,0209(11)	0,0010(10)	0,0021(10)	-0,0001(11)
Se8	0,0135(15)	0,0127(11)	0,0231(12)	-0,0002(11)	0,0024(10)	0,0014(11)
Se9	0,0203(14)	0,0138(15)	0,0204(13)	0,0006(9)	0,0005(11)	0,0017(11)
Se10	0,0148(12)	0,0134(13)	0,0231(12)	0,0023(11)	0,0028(9)	0,0003(11)
Se11	0,0174(15)	0,0154(11)	0,0204(12)	-0,0001(12)	0,0039(10)	0,0058(11)
Se12	0,0158(14)	0,0158(16)	0,0185(12)	0,0016(9)	0,0014(10)	0,0018(10)

Додаток Б.**Список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи****Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

1. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.Д. Олексеюк // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія)*. – 2009. – Вип. 24. – С. 23–28.
2. Ostaryuk T.A. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Ostaryuk, I. M. Yermiychuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. Vol. 2. – P. 164–169.
3. Олексеюк І.Д. Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, Т.В. Юхимук, О.Ф. Змій // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія)* – 2009. – Вип. 29. – С. 35–40.
4. Олексеюк І.Д. Взаємодія компонентів у системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, Л.М. Віскунець, О.Ф. Змій // *Наук. вісник Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки (Сер. Хімія)* – 2010. – Вип. 16. – С. 38–42.
5. Gulay L.D. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ / L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, T.A. Ostaryuk, O.S. Klymovych, O.F. Zmiy // *Acta Cryst.* – 2010. Vol. C66. – P. 158–160.
6. Ostaryuk T.A. The $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ system / Т.А. Ostaryuk, O. F. Zmiy, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk // *Chem. Met. Alloys*. – 2014. Vol. 7. – P. 20–25.
7. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // *Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія*. – 2020. – Т. 25, № 2(74). – С. 54 – 63.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Змій О.Ф. Взаємодія компонентів у системах $A^I_2Se-B^{II}Se-As(Sb)_2Se_3$, $A^I_2Se-C^{IV}Se_2-As(Sb)_2Se_3$, $B^{II}Se-C^{IV}Se_2-As(Sb)_2Se_3$, де $A^I - Cu, Ag$, $B^{II} - Zn, Cd, Hg$, $C^{IV} - Si, Ge, Sn$ / О.Ф. Змій, Р.М. Павленко, О.С. Климович, І.Д. Олексеюк, Т.А. Остап'юк, В.В. Хвалеба, Л.Д. Гулай, М. Дашкевич, А. Петрашко // Зб. Тез допов. XVII укр. конф. з неорг. хімії, 15-19 вересня 2008 р. – Львів, 2008. – С. 42 (*стендова доповідь*)
2. Єрміїчук І.М. Ізотермічний переріз системи $Cu_2Se - SnSe_2 - Sb_2Se_3$ при 620 К / І.М. Єрміїчук, Т.А. Остап'юк, Змій О.Ф., І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. II Міжн. наук.-практ. конф. асп. студ. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє", 13-14 травня 2009 р. – Луцьк, 2009. – С. 12 (*стендова доповідь*)
3. Остап'юк Т.А. Взаємодія компонентів на перерізі $SnSe_2 - CuSbSe_2$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.М. Єрміїчук // Зб. Тез допов. X Всеукр. конф. студ. асп. "Сучасні проблеми хімії", 19-22 травня 2009 р. – Київ, 2009. – С. 56 (*стендова доповідь*)
4. Єрміїчук І.М. Взаємодія фаз у системі $Cu_2SnSe_3 - SnSe_2 - Sb_2Se_3$ / І.М. Єрміїчук, О.Ф. Змій, Т.А. Остап'юк, І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. XX Всеукр. конф. "Львівські хімічні читання", 1-4 червня 2009 р. – Львів, 2009. – С. Н24 (*стендова доповідь*)
5. Віскунець Л.М. Система $Cu_2Se - PbSe - Sb_2Se_3$ / Л.М. Віскунець, Т.А. Остап'юк, І.Д. Олексеюк // Зб. Тез допов. IV Міжн. наук.-практ. конф. асп. студ. "Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасну, майбутнє", 12-13 травня 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 24 (*стендова доповідь*)
6. Остап'юк Т.А. Системи $Ag_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, Т.В. Юхимук // Зб. Тез допов. XI Всеукр. конф. студ. асп. "Сучасні проблеми хімії", 19-22 травня 2010 р. – Київ, 2010. – С. 88 (*стендова доповідь*)

7. Остап'юк Т.А. Тверді розчини на перерізі $PbSe - AgSbSe_2$ / Т.А. Остап'юк, Г.Є. Давидюк, В.С. Панкевич, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Матер. Всеукр. конф. молодих вчених " Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи ", 20-21 жовтня 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 57 (*стендова доповідь*)
8. Остап'юк Т.А. Система $Cu_2Se - PbSe - As_2Se_3$ / Т.А. Остап'юк, О.Ф. Змій, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк // Зб. наук. праць XIII наук. конф. "Львівські хімічні читання", 28 травня-1 червня 2011 р. – Львів, 2011. – С. Н53 (*стендова доповідь*)
9. Остап'юк Т. Фазові рівноваги та властивості фаз у квазіпотрійних системах селенідів A^I (Cu, Ag), C^{IV} (Ge, Sn, Pb), D^V (As, Sb) та споріднених до них / Т. Остап'юк, О. Змій, І. Олексеюк // I Intern. Workshop "Actual problems of fundamental science", 30 травня-3 червня 2015 р. – Луцьк, 2015. – С. 267-270. (*стендова доповідь*)
10. Божко Н.А. Взаємодія компонентів $AgSbSe_2$ і $PbSe$ та електричні і термоелектричні властивості твердих розчинів на їх основі / Н.А. Божко, О.В. Новосад, С.А. Федосов, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій, Т.А. Остап'юк // I Intern. Workshop "Actual problems of fundamental science", 30 травня-3 червня 2015 р. – Луцьк, 2015. – С. 84-87. (*стендова доповідь*)

Додаток В.

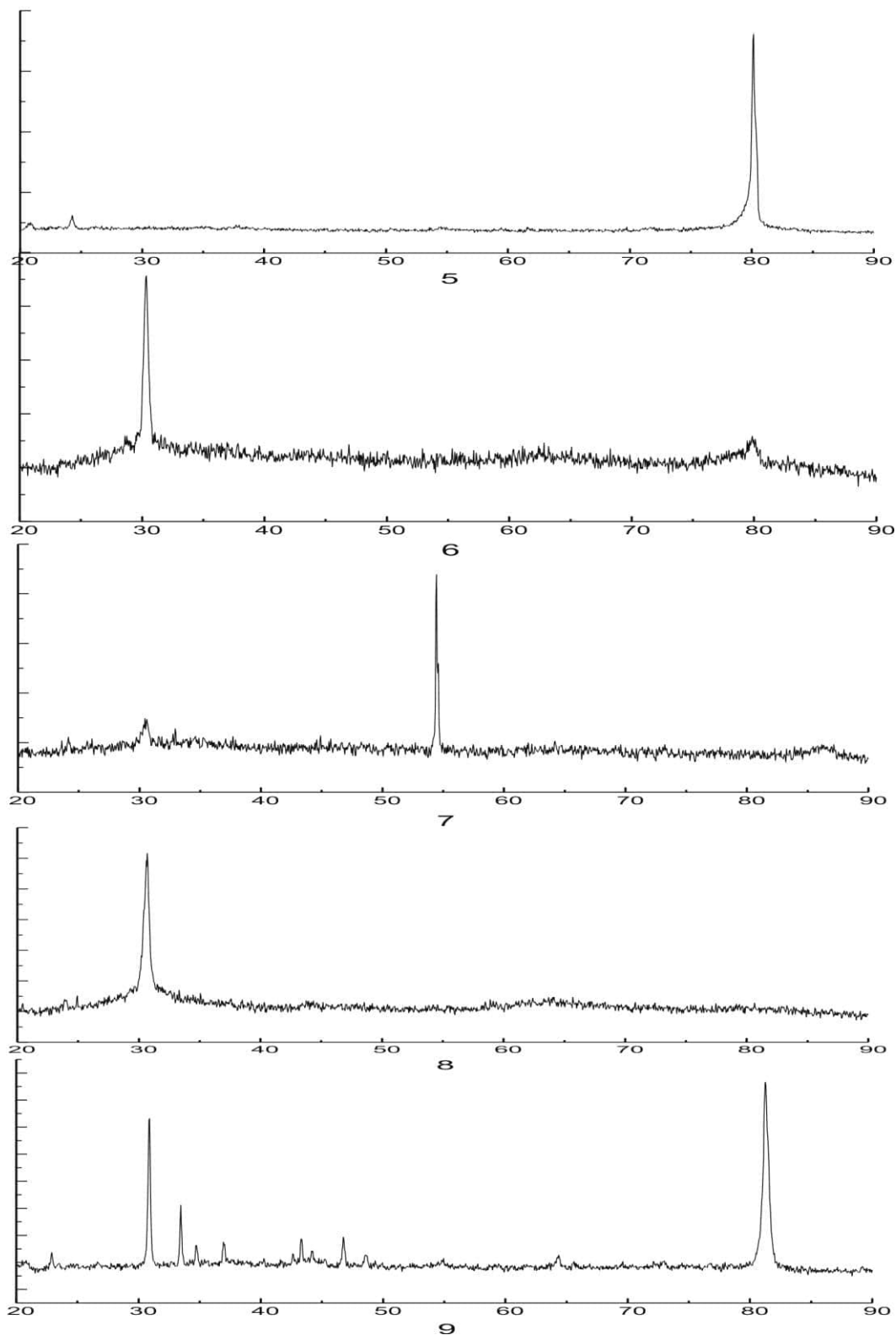


Рис. В.1. Дифрактограми зі шліфів монокристалів складів:
5 – $\text{Ag}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Sb}_{90}\text{Se}_{190}$; 6 – $\text{Ag}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Sb}_{80}\text{Se}_{180}$; 7 – $\text{Ag}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Sb}_{70}\text{Se}_{170}$;
8 – $\text{Ag}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Sb}_{65}\text{Se}_{160}$; 9 – блочний монокристал.