

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

**ОСТАП'ЮК Тарас Анатолійович**

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

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПРОМІЖНИХ ФАЗ У СИСТЕМАХ  
Cu(Ag)<sub>2</sub>Se – Cd(Pb)Se – As(Sb)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і Cu<sub>2</sub>Se – Ge(Sn)Se<sub>2</sub> – Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  
ТА СПОРІДНЕНИХ**

02.00.01– неорганічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Львів – 2020**

Дисертацією є рукопис.

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

**Науковий керівник:**

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

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор  
**Барчій Ігор Євгенович**  
ДВНЗ «Ужгородський національний  
університет»  
Міністерства освіти і науки України,  
завідувач кафедри неорганічної хімії  
м. Ужгород

кандидат хімічних наук  
**Белан Богдана Дмитрівна**  
Львівський національний університет  
імені Івана Франка  
Міністерства освіти і науки України,  
провідний науковий співробітник  
кафедри неорганічної хімії  
м. Львів

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

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

Автореферат розісланий «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_ року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



З. М. Яремко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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 тетраарних 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  $Cu(Ag)_2Se - Cd(Pb)Se - As(Sb)_2Se_3$ ,  $Cu(Ag)_2Se - Ge(Sn)Se_2 - Sb_2Se_3$  з метою пошуку нових тетраарних 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  $Cu(Ag)_2Se - Cd(Pb)Se -$

$\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  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, проекції 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  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{AgSbSe}_2$ ,  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ,  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ,  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ,  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ ,  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ,  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ,  $\text{PbSe}$ .

**Предмет дослідження:** ізотермічні, політермічні перерізи, проекції 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  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$  ( $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ ,  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ). 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 доповнять 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  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$  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. Новосадам 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.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У *вступі* наведено актуальність вибраної теми, поставлено мету та основні завдання дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано відомості про апробацію роботи.

У *першому розділі* проведено огляд літературних даних по бінарних, та квазібінарних системах. Встановлено, що усі бінарні сполуки плавляться

конгруентно, існують у вузьких областях гомогенності, тому можуть виступати вихідними компонентами квазіпотрійних систем. Встановлено, що систематичне вивчення квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  не проводилось. У **другому розділі** описано методики експериментальних досліджень. Для одержання сплавів використовували прості речовини мідь, срібло, кадмій, германій, олово, свинець, арсен, стибій, селен високого ступеня чистоти, не нижче 99,99%. Синтез здійснювався прямим однотемпературним методом у шахтній печі марки СШОЛ з автоматичним регулюванням температури  $\pm 1\text{K}$ . Монокристали  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{160}$ ;  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$  вирощували горизонтальним методом Бріджмена в горизонтальній двозонній печі. Температура зони росту для зразків багатих на  $\text{PbSe}$ , становила 1360 К, а для зразків багатих на  $\text{AgSbSe}_2 - 1100$  К. Температура зони відпалу 820 К, градієнт на фронті кристалізації 12 К/см, ріст кристалу зі швидкістю 20 мм/добу, охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 50 К/добу. Диференційно-термічний аналіз проводили на установці, складеній з двохкоординатного самописця Н307-1, печі регульованого нагріву “Термодент” та блоку підсилення Pt/Pt-Rh термопари. Дифрактограми отримували на ДРОН-4-13 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок сканування  $0,05^\circ$ , час експозиції 4 с). Періоди елементарних комірок розраховували з допомогою PDWin-2, POWDER CELL-2.4. Дослідження кристалічних структур тетрарних фаз здійснювали методом порошку: ДРОН-4-13 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , крок сканування  $0,05^\circ$ , час експозиції 20 с). Для розрахунку та уточнення структур використовували WinCSD.  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  досліджували на монокристальному дифрактометрі Xcalibur, Atlas. Патерсонівськими чи прямими методами отримали моделі кристалічних структур, уточнювали програмою SHELX-97. Масив даних для  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  отримували на дифрактометрі CrysAlis CCD; обробляли CrysAlis RED; розшифровували та уточнювали структуру з допомогою SHELXS97; структури зображали з допомогою DIAMOND.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , кристалічні структури нових сполук та області існування твердих розчинів.

#### **Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .**

Ізотермічний переріз побудований при температурі 620 К (*рис. 1*). Розчинність на основі тернарних сполук не більше 5 мол.%, нових тетрарних фаз не знайдено. Чотири двофазні рівноваги триангулюють систему на 5 полів відповідних трифазних рівноваг.

**Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$**  побудована за результатами дослідження двох квазібінарних систем, трьох політермічних перерізів, додаткових зразків для уточнення нонваріантних точок, та враховуючи літературні дані (*рис. 2*). Вона представлена полями первинної кристалізації:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , високотемпературної модифікації (ВТМ)- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , низькотемпературної модифікації (НТМ)- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSbSe}_2$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ . Ці поля розділені моноваріантними кривими та 9

нонваріантними точками, що відповідають процесам у квазібінарних системах та 7 нонваріантними точками, що лежать на площинах відповідних нонваріантних процесів у квазіпотрійній системі (рис. 3)

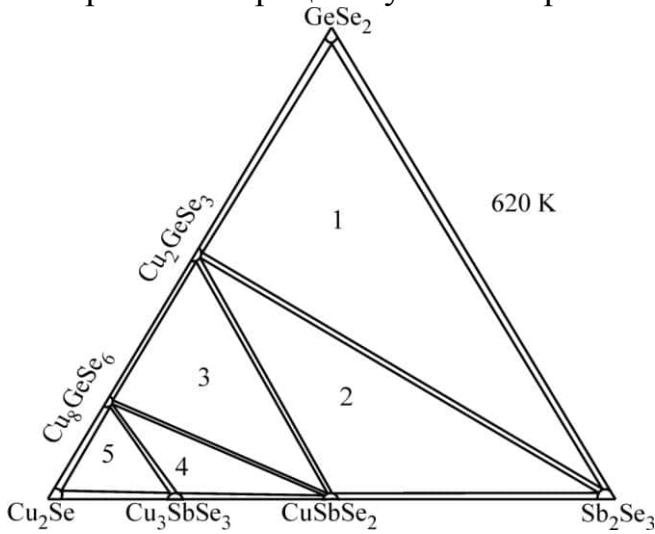


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К.

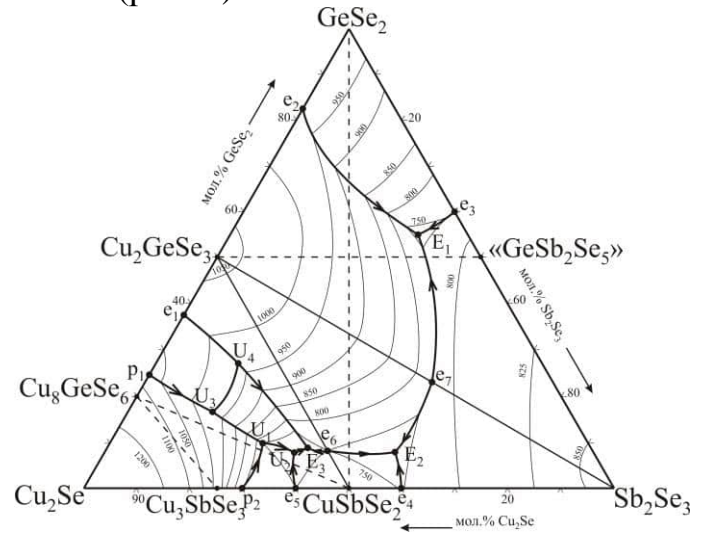


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

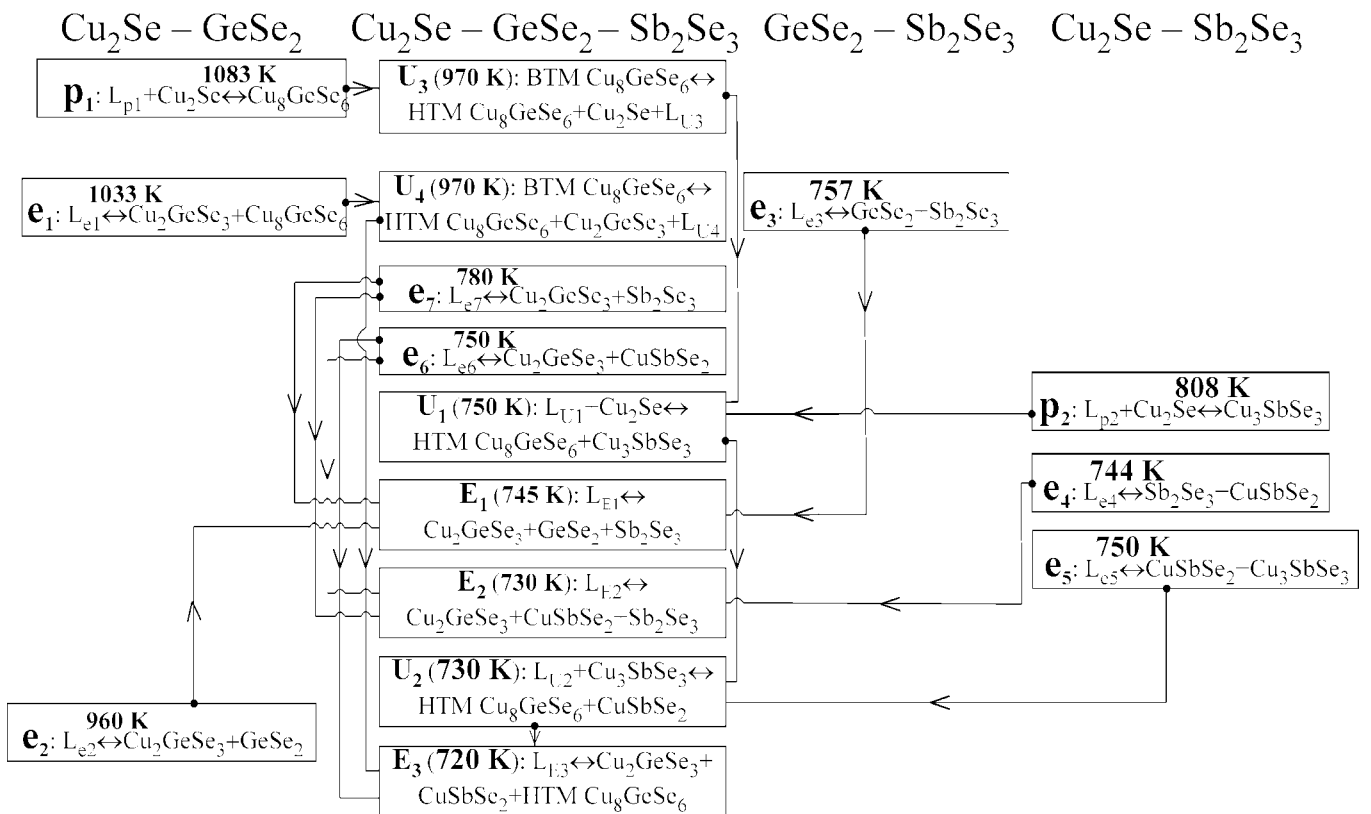
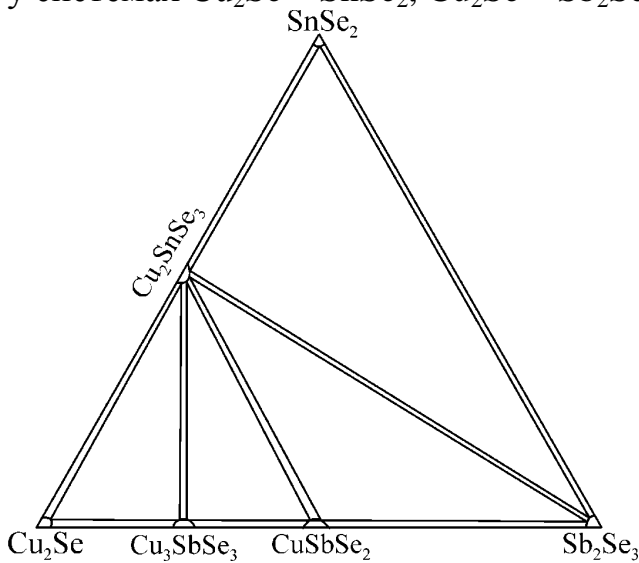


Рис. 3. Нонваріантні процеси у  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

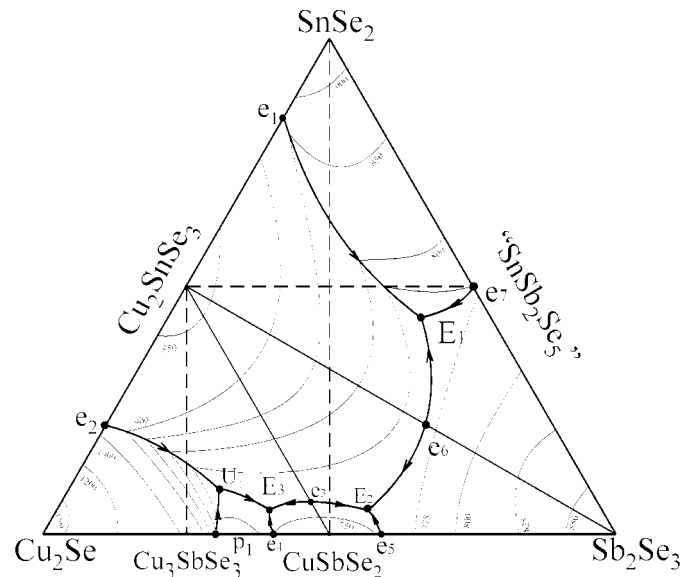
**Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .** При 620 К побудований ізотермічний переріз діаграми стану системи (рис. 4). Нові тетраїрні фази та тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук значної протяжності не утворюються. Визначені двофазні рівноваги ділять досліджувану систему при цій температурі на 4 області трьохфазних рівноваг.

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

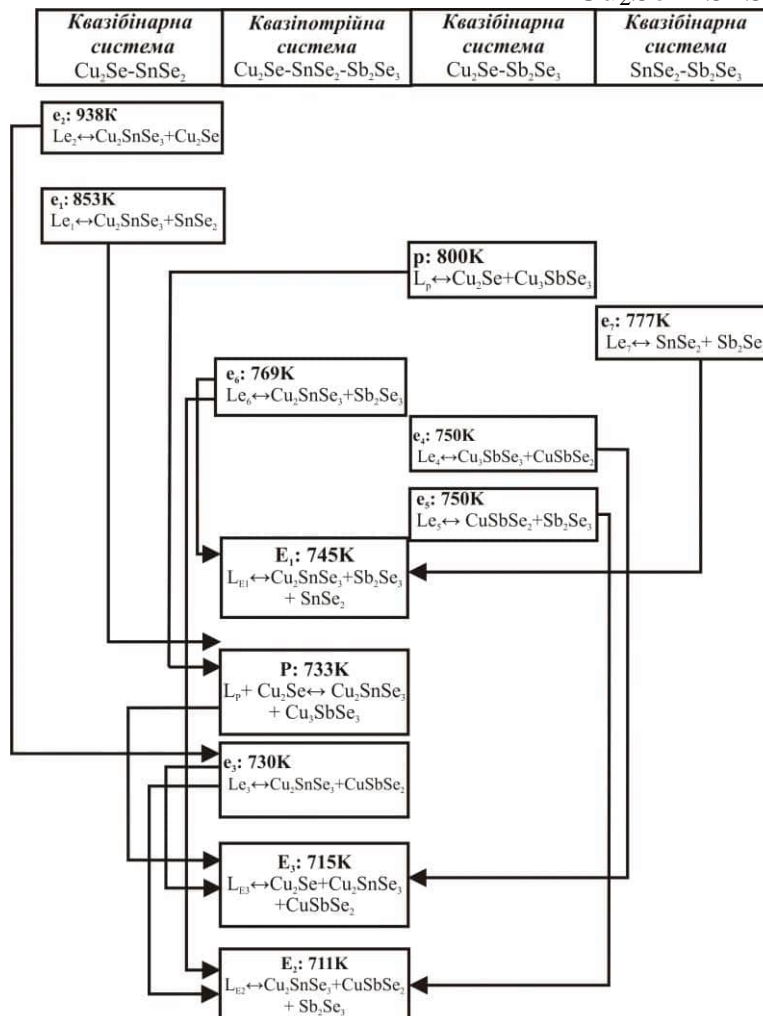
На основі досліджень 6 політермічних перерізів, літературних даних про взаємодію у системах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .



**Рис. 4.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К.



**Рис. 5.** Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .



**Рис. 6.** Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Встановлено, що поверхня ліквідусу складається з 6 полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSbSe}_2$  та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ , які розділені 11 моноваріантними лініями, що сходяться до відповідних нонваріантних точок. На *рис. 5* суцільними лініями показані квазібінарні системи у повному концентраційному та температурному інтервалах, які розбивають досліджувану систему на три підсистеми:  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{CuSbSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ . Пунктирними лініями показані досліджені політермічні перерізи, побудова яких допомогла визначити характер нонваріантних чотирифазних рівноваг у підсистемах, температури та знаходження відповідних площин (*рис. 6*).

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики та деталі уточнення структури  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

Емпірична формула	$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$
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 <sup>3</sup>	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 <sup>-2</sup>	31,69
Випромінювання і довжина хвилі, нм	$\text{MoK}\alpha$ ; 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)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \text{Å}^{-3}$	1,87e
$\Delta\rho_{\text{min}}, \text{Å}^{-3}$	-1,14e
Критерій узгодження	0,76

**Кристалічна структура  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .** Невідома раніше модифікація  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  вперше отримана в квазібінарній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ . Встановлено, що це надструктура до кубічної та моноклінної вже відомих модифікацій  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (*табл. 1, рис. 7*). 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 загальні позиції, 96 атомів на елементарну комірку, Cu та Snпорядковано розподілені по 12 позиціям катіонів. Остаточну модель перевіряли за допомогою програми PLATON, уточнення в  $C2/c$  виявилось невдалим.

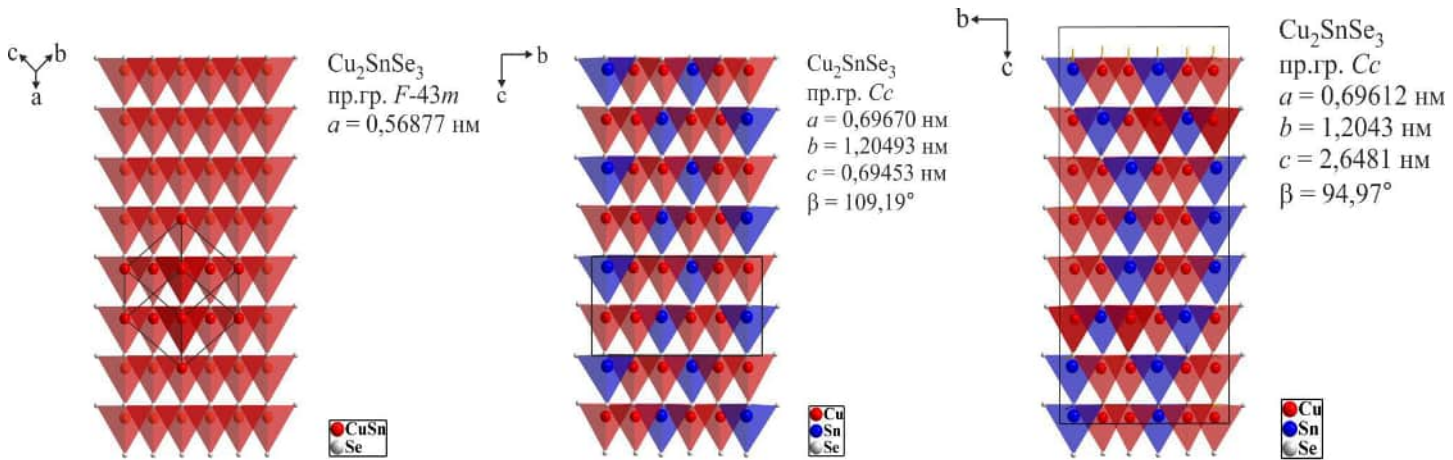


Рис. 7. Упаковка тетраедрів Cu та Sn в (а) кубічній, (b) першій моноклінній та (c) другій моноклінній структурах  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

**Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 570 К.** 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  $\text{AgSbSe}_2$ ) при температурі дослідження є незначними. Встановлено, що твердий розчин на основі  $\text{AgSbSe}_2$  поширюється у досліджуваних системах на 10 мол. %  $\text{GeSe}_2$  та 8 мол. %  $\text{SnSe}_2$ .

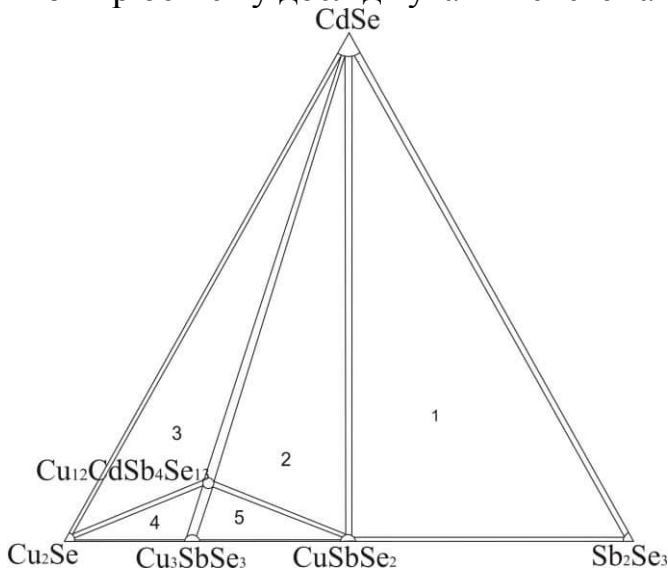


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К

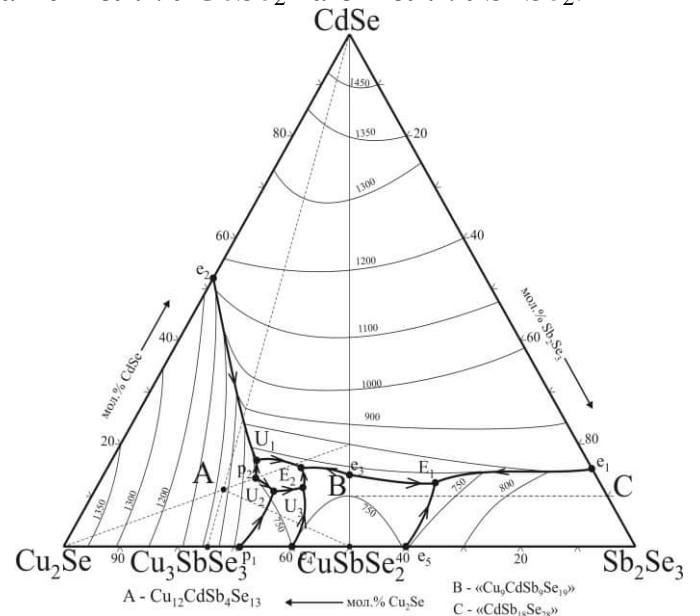
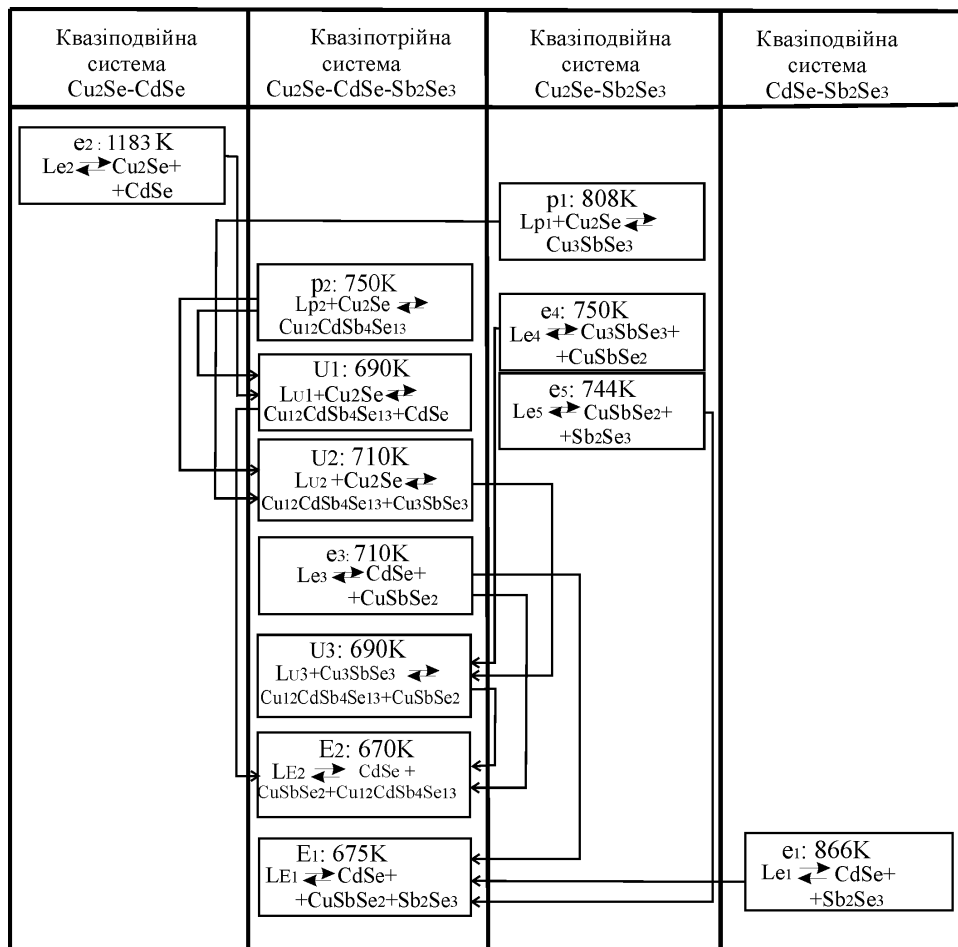


Рис. 9. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник

**Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .** Побудувани ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг при 620 К (рис. 8). Двофазні рівноваги розділяють систему на 5 полів трифазних рівноваг. Встановлено

існування нової тетравної сполуки складу  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ , яка була проіндексована в кубічній сингонії, структурний тип тетраедриду ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ). При температурі дослідження існує мала розчинність на основі бінарних та тернарних сполук.

**Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$**  На основі досліджень політермічних перерізів (зображені пунктирними лініями на *рис. 9*), однієї діаграми стану, окремих сплавів та літературних даних побудована проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи на концентраційний трикутник. Вона складається з полів первинної кристалізації:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$  та  $\text{CuSbSe}_2$ . Вони розділені моноваріантними лініями, що перетинаються у відповідних нонваріантних точках (*рис. 10*).



**Рис. 10.** Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

**Особливості кристалічної структури сполук складу  $\text{Cu}_{10,302}\text{Me}^{\text{II}}_{1,848}\text{D}^{\text{V}}\text{X}_{13}$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $\text{D}^{\text{V}} - \text{As, Sb}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se}$ ).** Методом порошку досліджено кристалічні структури тетраврних 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 тетраедриду  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Основні результати досліджень представлені в *табл. 2*. Атоми Купруму займають дві кристалохімічно різні позиції, яким відповідає різна координація атомів. Для положення  $12d$  (Cu1) к.ч.=4, для  $12e$  (Cu2) 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.

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

**Сполука  $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$**  (метод порошку): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,01940(1)$  нм.,  $R_I = 0,0342$ ,  $R_p = 0,1090$ , параметри атомів: Cu1(12d)  $1/4 \ 1/2 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,99(5)$  нм<sup>2</sup>; Cu2(12e)  $0,2145(2) \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,12(8)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,717; Zn(24g)  $0,4218(6) \ x \ 0,2879(7)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,5(2)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,154; As(8c)  $0,2588(1) \ x \ x$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,83(4)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a)  $0 \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,0(2)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g)  $0,1169(2) \ x \ 0,3569(3)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,82(4)$  нм<sup>2</sup>;

**Сполука  $\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$**  (метод порошку): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,02895(1)$  нм.,  $R_I = 0,0447$ ,  $R_p = 0,1129$ , параметри атомів: Cu1 (12d)  $1/4 \ 1/2 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,49(6)$  нм<sup>2</sup>; Cu2 (12e)  $0,2180(2) \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,45(9)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,717; Cd(24g)  $0,4196(3) \ x \ 0,2744(4)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,53(9)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,154; As(8c)  $0,2589(1) \ x \ x$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,78(5)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a)  $0 \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,0(2)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g)  $0,1200(2) \ x \ 0,3634(3)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,33(5)$  нм<sup>2</sup>;

**Сполука  $\text{Cu}_{10,302}\text{Fe}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$**  (метод порошку): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,01952(1)$  нм.,  $R_I = 0,0379$ ,  $R_p = 0,1210$ , параметри атомів: Cu1 (12d)  $1/4 \ 1/2 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,08(6)$  нм<sup>2</sup>; Cu2 (12e)  $1,08(6) \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,45(9)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,717; Fe(24g)  $0,4241(7) \ x \ 0,2778(8)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,5(2)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,154; As(8c)  $0,2584(1) \ x \ x$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,10(5)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a)  $0 \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,4(2)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g)  $0,1171(2) \ x \ 0,3602(3)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,32(4)$  нм<sup>2</sup>;

**Сполука  $\text{Cu}_{10,302}\text{Ni}_{1,848}\text{As}_4\text{S}_{13}$**  (метод порошку): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,01819(1)$  нм.,  $R_I = 0,0389$ ,  $R_p = 0,1093$ , параметри атомів: Cu1 (12d)  $1/4 \ 1/2 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,91(5)$  нм<sup>2</sup>; Cu2 (12e)  $0,2160(2) \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,01(9)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,717; Ni(24g)  $0,4251(5) \ x \ 0,2795(5)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,98(13)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,154; As(8c)  $0,2586(1) \ x \ x$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,86(4)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a)  $0 \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,7(2)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g)  $0,1175(2) \ x \ 0,3581(3)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,87(4)$  нм<sup>2</sup>;

**Сполука  $\text{Cu}_{10,302}\text{Co}_{1,848}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$**  (метод порошку): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,04095(2)$  нм.,  $R_I = 0,0418$ ,  $R_p = 0,1684$ , параметри атомів: Cu1 (12d)  $1/4 \ 1/2 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,80(6)$  нм<sup>2</sup>; Cu2 (12e)  $0,2093(2) \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,95(12)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,717; Ni(24g)  $0,4540(6) \ x \ 0,2785(9)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,7(4)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,154; Sb(8c)  $0,26554(6) \ x \ x$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,58(3)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a)  $0 \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,6(3)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g)  $0,1126(2) \ x \ 0,3655(3)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,55(7)$  нм<sup>2</sup>;

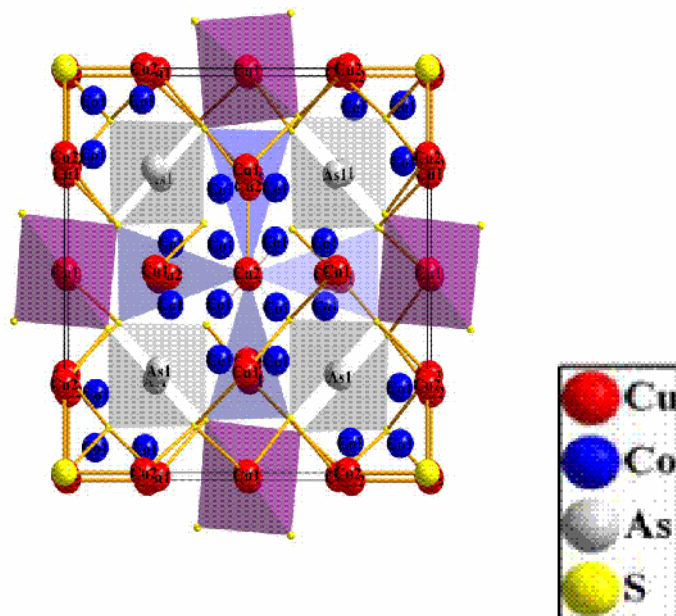
**Сполука  $\text{Cu}_{10,302}\text{Cd}_{1,848}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$**  (метод порошку): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,09329(3)$  нм.,  $R_I = 0,0585$ ,  $R_p = 0,1964$ , параметри атомів: Cu1(12d)  $1/4 \ 1/2 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,9(3)$  нм<sup>2</sup>; Cu2 (12e)  $0,2093(2) \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,8(3)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,717; Cd(24g)  $0,4540(6) \ x \ 0,2785(9)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 2,1(4)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,154; Sb(8c)  $0,26554(6) \ x \ x$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 1,28(11)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a)  $0 \ 0 \ 0$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,4(4)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g)  $0,1126(2) \ x \ 0,3655(3)$ ,  $B_{\text{ізоТ}} \times 10^2 = 0,99(11)$  нм<sup>2</sup>;

**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. Аналіз  $hkl$  індексів рефлексів вказав на просторову групу симетрії  $I-43m$ , тетрагональну сингонію, у якій проведено розшифровку та уточнення структури. Кристалохімічні характеристики

та параметри атомів 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 нижче. 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. 11**.

**Сполука  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$**  (метод монокристалу): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,02240(12)$  нм.,  $R1 = 0,0480$ ,  $wR2 = 0,0571$ , параметри атомів: Cu1(12d) 0,25000 0,50000 0,00000,  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0191(4)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,94; Cu2(12e) 0,2176(2) 0,0000 0,0000,  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0463(7)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,77; Mn(24g) 0,4219(5) 0,4219(5) 0,2884(7),  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0192(17)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,16; As(8c) 0,25693(11) 0,25693(11) 0,25693(11),  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0169(4)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a) 0,0000 0,0000 0,0000,  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0160(12)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g) 0,11772(18) 0,11772(18) 0,35571(19),  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0160(5)$  нм<sup>2</sup>

**Сполука  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$**  (метод монокристалу): структурний тип тетраедриту  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , пр. гр.  $I-43m$ ,  $a = 1,01800(12)$  нм.,  $R1 = 0,0407$ ,  $wR2 = 0,0922$ , параметри атомів: Cu1(12d) 0,25000 0,50000 0,00000,  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0210(5)$  нм<sup>2</sup>, Cu2(12e) 0,2189(3) 0,0000 0,0000,  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0424(9)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,72; Co(24g) 0,4231(6) 0,4231(6) 0,2877(8),  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0200(16)$  нм<sup>2</sup>, КЗП = 0,15; As(8c) 0,25729(12) 0,25729(12) 0,25729(12),  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0154(4)$  нм<sup>2</sup>; S1(2a) 0,0000 0,0000 0,0000,  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0160(14)$  нм<sup>2</sup>; S2(24g) 0,11805(18) 0,11805(18) 0,3573(2),  $U_{\text{екв}} \times 10^2 = 0,0146(6)$  нм<sup>2</sup>



**Рис. 11.** Кристалічна структура сполуки  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$

### **Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ .**

**Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ .** На основі досліджень політермічних перерізів (пунктирні лінії **рис. 12**), ізотермічного перерізу при 520 К, та літературних даних, побудовано проекцію поверхні ліквідусу.

Поверхня ліквідусу складається з п'яти полів первинної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbSe}$  (два поля),  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ .

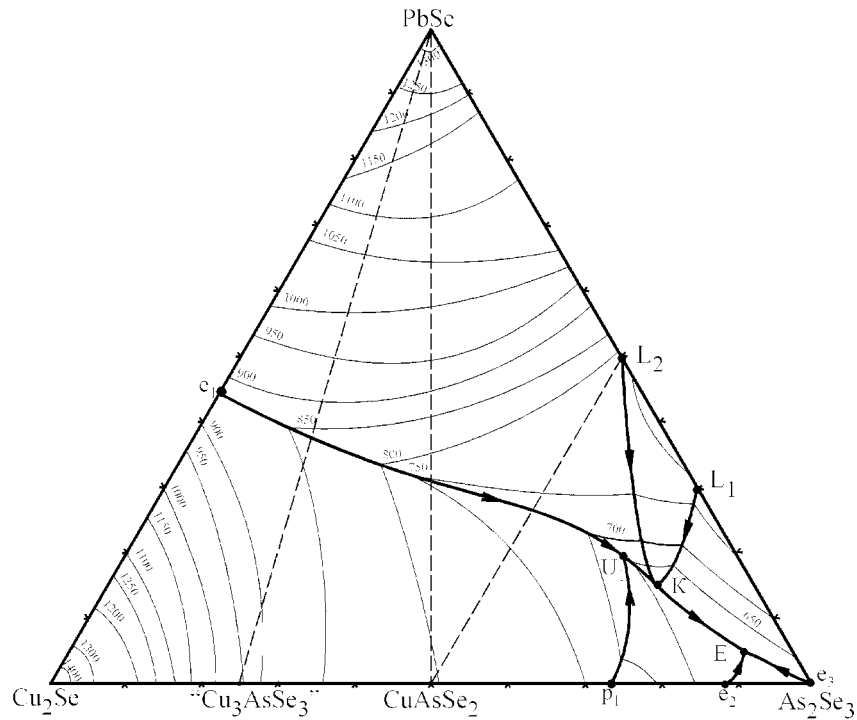


Рис. 12. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник

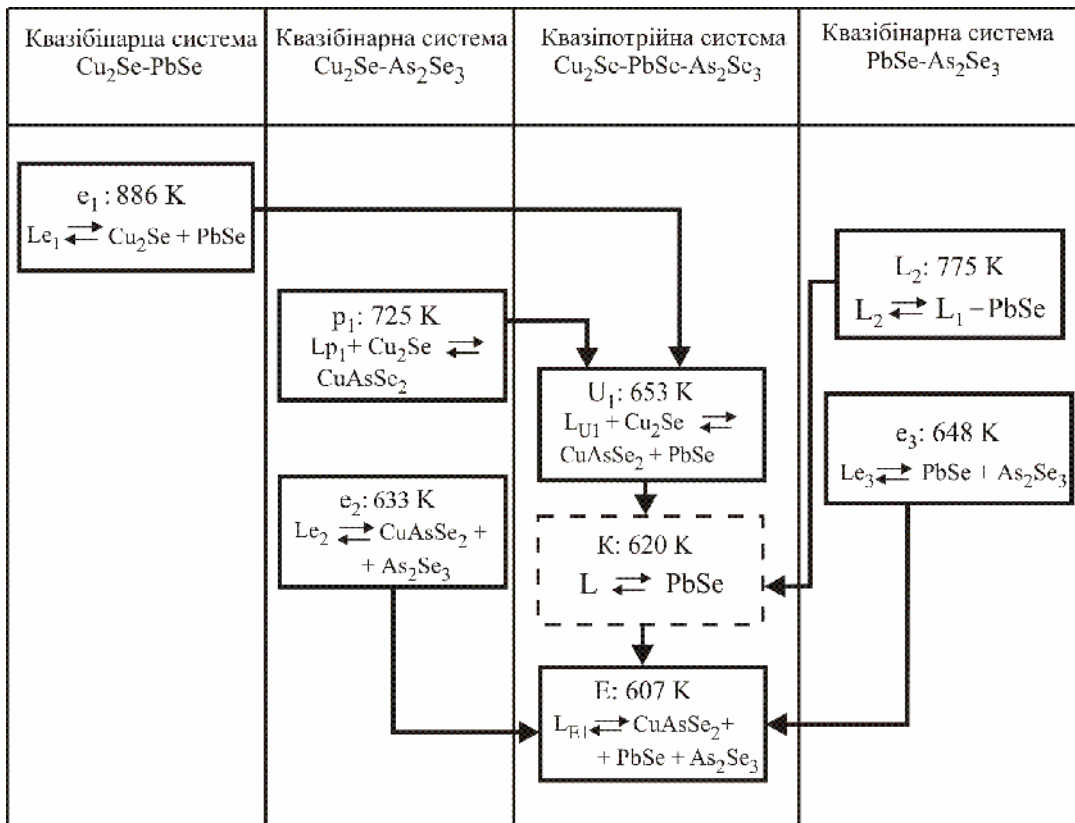


Рис. 13. Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$

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  $U_1-E \leftrightarrow CuAsSe_2 + PbSe$ . Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках  $U_1$  та  $E$ . Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів вищеописаної системи представлені на *рис. 13*

### **Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Ag_2Se - PbSe - Sb_2Se_3$ .**

**Діаграма стану системи  $PbSe - Sb_2Se_3$ .** Повторне дослідження системи викликане різними літературними даними стосовно взаємодії компонентів у системі. Ми встановили утворення двох тернарних сполук:  $PbSb_2Se_4$ , що плавиться конгруентно при 920 К та  $Pb_2Sb_2Se_5$ , яка утворюється за перитектичною реакцією  $L_p + PbS \leftrightarrow Pb_2Sb_2Se_5$  при 857 К.

**Діаграма стану системи  $AgSbSe_2 - PbSe$ .** В системі існує два твердих розчини на основі  $AgSbSe_2$  та  $PbSe$ , межі яких уточнювали за зміною параметрів елементарних комірок. При 620 К тверді розчини на основі  $AgSbSe_2$  становлять 53 мол.%  $PbSe$ , тверді розчини на основі  $PbSe$  – 8 мол.%  $AgSbSe_2$ . При заміні  $[Ag+Sb]$  на  $[2Pb]$  відбувається зростання як періоду  $a$ , так і об'єму  $V$ . Це добре узгоджується з розмірами ковалентних радіусів відповідних структурних одиниць ( $r_{Ag^+} = 0,134$  нм,  $r_{Sb^{3+}} = 0,141$  нм,  $r_{Pb^{2+}} = 0,147$  нм). Значна розчинність на основі  $AgSbSe_2$  зумовлена ізоструктурністю сполук  $AgSbSe_2$  та  $PbSe$  (структурний тип  $NaCl$ ). За результатами ДТА, РФА побудована діаграма стану системи  $AgSbSe_2 - PbSe$ . Перитектична точка з координатами 33 мол.%  $PbSe$ , 930 К відповідає процесу  $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ , де  $\alpha$  і  $\beta$  – тверді розчини на основі  $AgSbSe_2$  та  $PbSe$ , відповідно. Зі зниженням температури ці області зменшуються.

**Ізотермічний переріз  $Ag_2Se - PbSe - Sb_2Se_3$  при 620 К.** Існують великі двофазні області між  $\alpha$ -твердими розчинами на основі  $AgSbSe_2$  та сполуками  $PbSb_2Se_4$ ,  $Pb_2Sb_2Se_5$ ,  $Ag_2Se$  та  $\beta$ -твердими розчинами на основі  $PbSe$ .

### **Термоелектричні властивості твердих розчинів на основі $AgSbSe_2$ та $PbSe$ .**

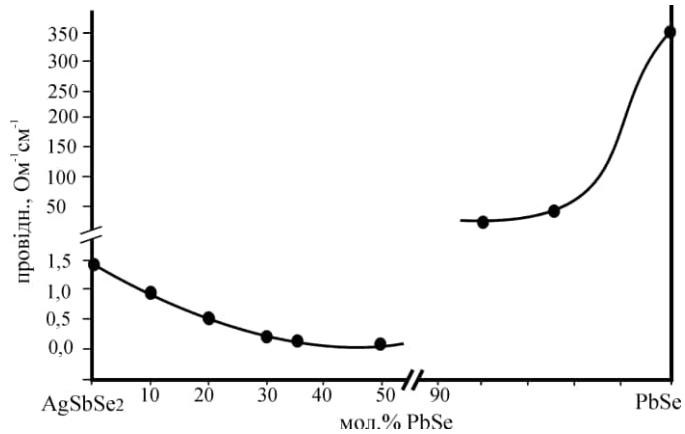
Для вивчення фізичних властивостей були вирощені монокристали складів:  $AgSbSe_2$ ;  $Ag_{90}Pb_{10}Sb_{90}Se_{190}$ ;  $Ag_{80}Pb_{20}Sb_{80}Se_{180}$ ;  $Ag_{70}Pb_{30}Sb_{70}Se_{170}$ ;  $Ag_{65}Pb_{35}Sb_{65}Se_{160}$ ;  $Ag_8Pb_{92}Sb_8Se_{108}$ ;  $Ag_5Pb_{95}Sb_5Se_{105}$ ;  $PbSe$ . Для них виміряна питома електропровідність ( $T=300$  К) та коефіцієнт термо-е.р.с. (*табл. 4*). На *рис. 14, 15* представлені результати досліджень залежності питомої електропровідності ( $\sigma$ ) та залежності коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) від складу твердого розчину при кімнатній температурі. Збільшення вмісту  $PbSe$  в твердому розчині  $AgSbSe_2$  призводить до плавного зростання  $\alpha$ . Маючи високе значення  $\alpha$  (*рис. 15*), ці тверді розчини можуть використовуватися як матеріали для виготовлення чутливих термодатчиків. Для визначення термоелектричної потужності твердих розчинів на основі  $AgSbSe_2$  та твердих розчинів на основі  $PbSe$  порівняли результати досліджень залежність  $\alpha^2\sigma$  від складу твердих розчинів (*рис. 16* та *табл. 4*). Максимальне  $\alpha^2\sigma$  властиве монокристалом  $AgSbSe_2$ .

Таблиця 4

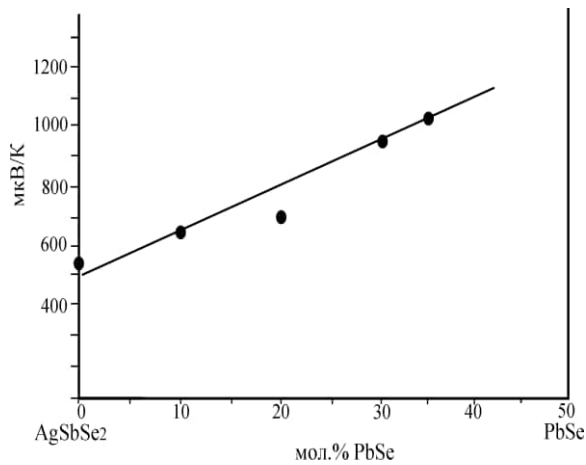
Електричні та термоелектричні параметри твердих розчинів системи  
 $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  при  $T=300\text{ K}$

№	мол.% PbSe	тип пров.	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\alpha$ , 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

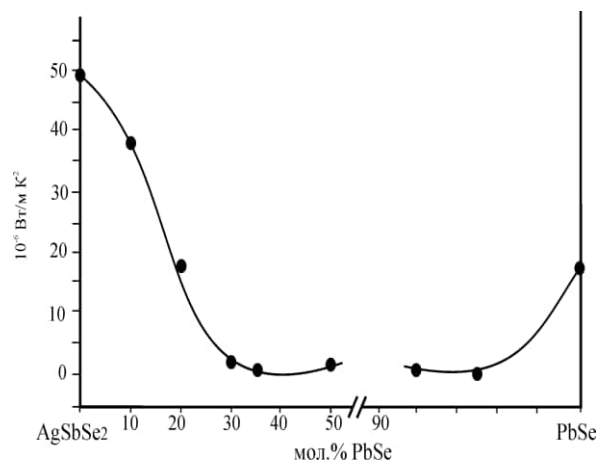
\* - двофазні зразки.



**Рис.14.** Залежність питомої електропровідності твердих розчинів системи  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  від їх компонентного складу.



**Рис. 15.** Залежність коефіцієнта термоерс ( $\alpha$ ) монокристалів твердого розчину  $\text{AgSbSe}_2$  від вмісту PbSe.



**Рис. 16.** Залежність термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) твердих розчинів системи  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  від вмісту PbSe.

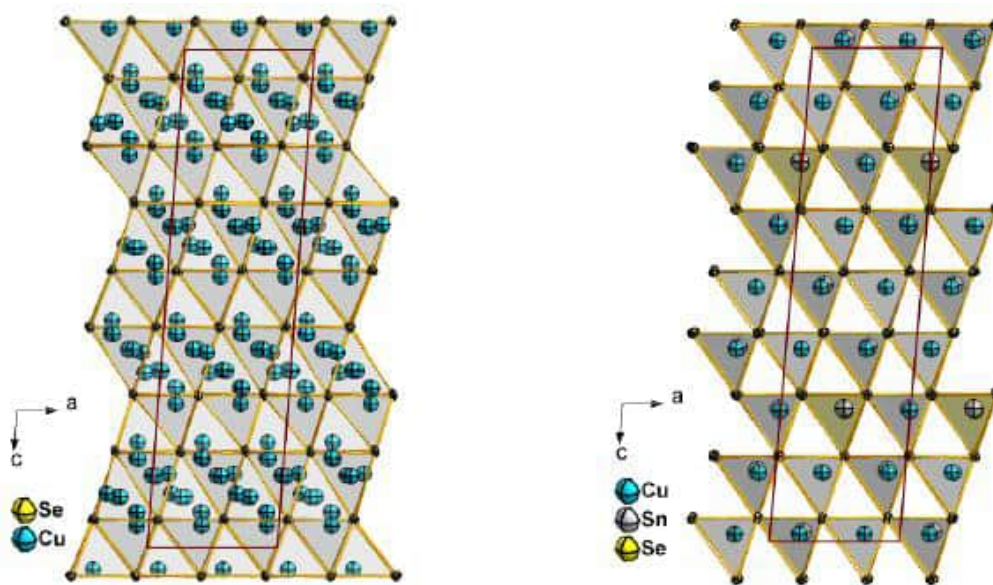
Збільшення вмісту PbSe в твердому розчині AgSbSe<sub>2</sub> призводить до плавного зменшення термоелектричної потужності, очевидно, за рахунок зменшення  $\sigma$ . Встановлено, що питома електропровідність зі збільшенням PbSe зменшувалась від 1,4 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, для монокристалу AgSbSe<sub>2</sub>, до 10<sup>-2</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> для Ag<sub>65</sub>Sb<sub>65</sub>Pb<sub>35</sub>Se<sub>165</sub>. Збільшення вмісту PbSe підвищувало коефіцієнт термо-е.р.с. від 530 мкВ/К для AgSbSe<sub>2</sub> до 1100 мкВ/К для Ag<sub>65</sub>Sb<sub>65</sub>Pb<sub>35</sub>Se<sub>165</sub>. Досліджувані зразки виявились напівпровідниками діркового типу провідності. Для порівняння напівпровідникових матеріалів, що використовуються для розробки термоелектричних приладів, використовують коефіцієнт термоелектричного перетворення або термоелектричної добротності  $ZT$ , визначається як:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi_{\text{tot}}} T \quad (1.1)$$

$\chi_{\text{tot}}$  – коефіцієнт повної теплопровідності, який визначається сумою градкової ( $\chi_{\text{ph}}$ ) та електронної ( $\chi_e$ ) теплопровідностей  $\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{ph}} + \chi_e$ . Отримані досить високе значення значення термоелектричної добротності лише для кристалів PbSe при  $T=300$  К,  $ZT=0,42$ . Для монокристалів 5(8) мол.% AgSbSe<sub>2</sub> – 95(92) мол.% PbSe цей параметр зменшується до 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> за рахунок зменшення  $\alpha$  і  $\sigma$ . Отже, досліджувані в роботі монокристали, маючи високе значення коефіцієнта термо-е.р.с. (*табл. 4*), можуть використовуватися як матеріали чутливих термодатчиків, але вони не є перспективними (за виключенням монокристалів PbSe) матеріалами термоелектрогенераторів, для яких значення  $ZT$  лежить в інтервалі 0,1–1. У **четвертому розділі** приведено обговорення результатів дослідження та порівняння характеру взаємодії у подібних квазіпотрійних системах спираючись на літературні дані, а саме у системах Cu(Ag)<sub>2</sub>Se – Ge(Sn)Se<sub>2</sub> – As(Sb)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Також проаналізовані особливості кристалічної структури Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. Відмічено, що всі досліджені структури цієї сполуки подібні тим, що атоми Se у всіх модифікаціях вкладаються в кубічну найщільнішу упаковку ABC (*рис. 7*). В обох моноклінних модифікаціях іони Cu<sup>+</sup> займають третину тетраедричних пустот, тоді як іони Sn<sup>4+</sup> розташовані в одній шостій тетраедричних пустот. Розподіл катіонів в обох моноклінних модифікаціях є впорядкованим, координаційні тетраедри Sn<sup>4+</sup> утворюють зигзагоподібні ланцюги вздовж осі  $c$ , однак параметри решітки в цих модифікаціях відносяться як  $c \cong 4c'$ . Крім того, амплітуда ланцюга в 1,5 рази більша в обрахованій нами надструктурі (*рис. 7*). Наявність трьох структур для Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> можна пояснити тим, що три модифікації дійсно існують і кубічна – це високотемпературна модифікація, тоді як моноклінні – це низькотемпературні модифікації. Друге пояснення, що існує лише дві модифікації і, можливо, надструктурні відбиття, зафіксовані в монокристалічних дослідженнях, були пропущені в попередніх дослідженнях методом порошку.

Дослідниками Гулаєм Л.Д. та інш. було встановлено, що НТМ-Cu<sub>2</sub>Se є спорідненою до розшифрованої нами моноклінної структури Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> (*рис. 17*). В НТМ-Cu<sub>2</sub>Se аніони, також, утворюють найщільнішу кубічну упаковку. Структура розшифрованої нами Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> складається з 96 атомів на елементарну комірку 32Cu + 16Sn + 48Se, і може бути отримана зі структури НТМ-Cu<sub>2</sub>Se (144 атомів на елементарну комірку: 96Cu + 48Se) 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 НТМ- $\text{Cu}_2\text{Se}$  обраховується так:  $0,31\text{Cu}_1 + 4 \cdot 0,14\text{Cu}_2 + 4 \cdot 0,03\text{Cu}_3 \approx 1$ . Отже, немає пустих тетраедрів з чотирьох атомів Селену в цій структурі. Кожен тетраедр зайнятий Купрумом, щоправда розупорядкованим статистично, або динамічно. Це означає, що  $\text{Cu}^+$  може легко переміщуватися по позиціям  $\text{Cu}_1$ ,  $\text{Cu}_2$  та  $\text{Cu}_3$  всередині тетраедрів (слід зауважити, що лише  $\text{Cu}_1$  знаходиться всередині тетраедра,  $\text{Cu}_2$  та  $\text{Cu}_3$  позиції зсунуті до граней відповідних тетраедрів).



$\text{Cu}_2\text{Se}$ , пр.гр.  $C2/c$ ,  $a=0,71379$ ,  
 $b = 1,23823$ ,  $c=2,73904$  нм,  $\beta=94,308^\circ$

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , пр.гр.  $Cc$ ,  $a=0,6961$ ,  
 $b = 1,1243$ ,  $c=2,6481$  нм,  $\beta=94,97^\circ$

**Рис. 17.** Розташування атомів Se, Cu, Sn в структурі НТМ- $\text{Cu}_2\text{Se}$  (Gulay L. Crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  / L. Gulay, M. Daszkiewicz, O. Strok, A. Pietraszko // Chem. Met. Alloys . – 2011. – V. 4. – P. 200 – 205) та отриманій нами НТМ- $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

Порівнюючи літературні данні та власні результати досліджень квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  можна відмітити, що досліджуваним системам не характерне утворення твердих розчинів на основі як вихідних, так і проміжних сполук. 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  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{CuAs}(\text{Sb})\text{Se}_2$ , що обумовлюють хід інших рівноваг. 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  $\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$ .

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  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ . Щоправда, завдяки вищій температурі плавлення  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

(863 K) в порівнянні з  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (648 K), він 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. 2, 5). Відмінність у германійвмісних системах (рис. 2) пов'язана з наявністю на ліквідусі областей первинної кристалізації НТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  та ВТМ- $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ , що ускладнило хід моноваріантних кривих і підвищило кількість нонваріантних процесів. Порівнюючи системи з  $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$  ( $\text{B}^{\text{II}}$  – Cd, Pb),  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ;  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ , слід відмітити утворення фаз в системі з Cd зі структурою тетраедриту. Крім того, відмічається розчинність на основі  $\text{AgSbSe}_2$  в  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , що пояснюється подібністю кристалічних структур  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$ . Отримані нами знання проєкцій поверхонь ліквідусу дозволять знизити температуру вирощування монокристалів  $\text{Cu}_2\text{Ge}(\text{Sn})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Крім того, оскільки на основі  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  утворюються стекла, знання температур на проєкції поверхні ліквідусу спростить технологію їх отримання в даних системах при проведенні подальших досліджень.

## 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 K,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 K та 570 K, 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 проєкції 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  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  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 K. 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  $\text{AgSbSe}_2$  складів:  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$  та з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{PbSe}$  складів:  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$ .
5. Встановлено, що питома електропровідність зі збільшенням  $\text{PbSe}$  зменшувалась від  $1,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , для монокристалу  $\text{AgSbSe}_2$ , 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  $\text{PbSe}$  підвищувало коефіцієнт термо-е.р.с. від 530 мкВ/К для  $\text{AgSbSe}_2$  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  $\text{PbSe}$ , повна теплопровідність  $\chi_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  Вт/К·см. Це свідчить про перспективу використання  $\text{PbSe}$  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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:

*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. *(Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового аналізу та диференційно-термічного аналізу, побудова політермічних перерізів, ізотермічного перерізу та частини проекції поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)*
2. Ostapyuk T.A. Phase equilibria in the quasiternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  / Т.А. Ostapyuk, I. M. Yermiyuchuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Chem. Met. Alloys. – 2009. Vol. 2. – P. 164–169. *(Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів, побудова політермічних перерізів, ізотермічного перерізу та проекції поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)*
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. *(Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового аналізу, побудова ізотермічних перерізів, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)*
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. *(Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів, побудова політермічних перерізів, ізотермічного перерізу та проекції поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)*
5. Gulay L.D. Monoclinic  $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$  / L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, Т.А. Ostapyuk, O.S. Klymovych, O.F. Zmiy // Acta Cryst. – 2010. Vol. C66. – P. 158–160.

(Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового аналізу. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)

6. **Ostapuyuk T.A.** The  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$  system / T.A. Ostapuyuk, O. F. Zmiy, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk // Chem. Met. Alloys. – 2014. Vol. 7. – P. 20–25. V (Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів, побудова політермічних перерізи, ізотермічного перерізу та проекції поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)
- 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. Івашченко, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія.– 2020. – Т. 25, № 2(74). – С. 54 – 63. (Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів, побудова політермічних перерізи, ізотермічного перерізу та проекції поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник, підготовка статті до друку. Обговорення отриманих результатів проводилось за участю усіх співавторів)

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

8. 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  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$ ,  $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$  / 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 (Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи. підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь)
9. 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 (Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічних перерізів та ізотермічного перерізу, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь)
10. **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 (Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічного перерізу, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь)
11. 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 (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічних перерізів, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь*)
12. 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 (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічних перерізів, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь*).
  13. **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 (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічного перерізу, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь*).
  14. **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 (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічного перерізу, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь*).
  15. **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 (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічного перерізу, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь*).
  16. **Остап'юк Т.** Фазові рівноваги та властивості фаз у квазіпотрійних системах селенідів  $\text{A}^{\text{I}}$  (Cu, Ag),  $\text{C}^{\text{IV}}$  (Ge, Sn, Pb),  $\text{D}^{\text{V}}$  (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. (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий, диференційно-термічний аналізи, побудова політермічних та ізотермічних перерізів, підготовка тез доповіді. Форма участі – стендова доповідь*).
  17. Божко Н.А. Взаємодія компонентів  $\text{AgSbSe}_2$  і  $\text{PbSe}$  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. (*Особистий внесок дисертанта: аналіз літературних даних, синтез зразків, рентгенофазовий аналіз, підготовка зразків для*

дослідження фізичних властивостей монокристалів, підготовка тез доповіді Форма участі – стендова доповідь)

## АНОТАЦІЯ

*Остан'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». – Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк – Державний вищий навчальний заклад «Львівський національний університет імені Івана Франка», Львів, 2020.

За результатами роботи 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, 16 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 проєкції 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.

Була отримана невідома модифікація  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  і досліджена методом монокристалу. Структура розшифрована у моноклінній сингонії (пр. гр.  $Cc$ ),  $a = 0,69612(14)$  нм,  $b = 1,2043(2)$  нм,  $c = 2,6481(5)$  нм,  $\beta = 94,97(3)^\circ$ . 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  $\text{AgSbSe}_2$  поширюється у досліджуваній трикутник на 8-10 мол. %  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ . Також побудований ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. 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 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  $x=1,848$ , визначена методом порошку. Для 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) кристалічна структура була вперше визначена методом монокристалу.

Вперше побудовано проєкцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник. Також при 620 К побудований ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  та побудовано діаграму стану системи  $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$ . Встановлено, що при 620 К тверді розчини на основі  $\text{AgSbSe}_2$  сягають 53 мол. %  $\text{PbSe}$ . Для вирощених з розплаву монокристалів твердих розчинів на основі  $\text{AgSbSe}_2$  складів:  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$  та з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{PbSe}$  складів:  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$  виміряні значення питомої електропровідності при  $T=300$  К та коефіцієнта термо-ерс. Встановлено, що питома електропровідність зі збільшенням  $\text{PbSe}$  зменшувалась від  $1,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , для монокристалу  $\text{AgSbSe}_2$ , 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  $\text{PbSe}$  підвищувало коефіцієнт термо-е.р.с. від 530 мкВ/К для  $\text{AgSbSe}_2$  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. 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). Показано, що змінюючи склад твердих розчинів на основі  $\text{AgSbSe}_2$  чи  $\text{PbSe}$  можна плавно змінювати їх електричні та термоелектричні властивості.

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

## АННОТАЦІЯ

*Остапюк Т. А.* Фазовые равновесия и свойства промежуточных фаз в системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , а также родственных. - Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия». – Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, г. Луцк – Государственное высшее учебное заведение «Львовский национальный университет имени Ивана Франка», Львов, 2020.

Исходя из результатов работы впервые были построены 7 изотермических сечения 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 и 570 К, 9 диаграмм состояния и 14 политермических сечений систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  а также им подобных, 4 проекции поверхности ликвидуса 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 концентрационный треугольник. Впервые определены области первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Впервые кристаллическая структура соединения  $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  была определена методом порошка. Кристаллическая структура тетраэдрических соединений  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  была определена методом монокристалла.

Для монокристаллов  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$  с области первичной кристаллизации твердых растворов на основании  $\text{AgSbSe}_2$ , а также  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$  с области первичной кристаллизации твердых растворов на основании  $\text{PbSe}$ , были измерены значения удельной электропроводности при  $T=300$  К, а также коэффициента термо-э.д.с.. Была проанализирована зависимость термоэлектрической мощности от состава твердого раствора. Установлено, что удельная электропроводность с увеличением  $\text{PbSe}$  уменьшалась от  $1,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , для монокристалла  $\text{AgSbSe}_2$ , до  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для монокристалла  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ . Увеличение содержания  $\text{PbSe}$  повышало коэффициент термо-э.д.с. от 530 мкВ/К для  $\text{AgSbSe}_2$  до 1100 мкВ/К для монокристалла  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ . Исследуемые образцы оказались полупроводниками дырочного типа проводимости. Монокристаллы  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$  имеют высокие значения коэффициента термо-э.д.с. ( $\approx 60\text{--}220$  мкВ/К).

Были построены изотермическое сечение квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К а также проекция ее поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник. Системы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  являются квазибинарными системами эвтектического типа, с координатами эвтектической точки в системе  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ : 70 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 30$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , 780 К. В системе  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$  координаты эвтектической точки: 10 мол.%  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 90$  мол.%  $\text{CuSbSe}_2$ , 750 К. Проекция поверхности ликвидуса представлена областями первичной кристаллизации  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (BTM),  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  (BTM и НТМ),  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuSbSe}_2$  а также  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ . Поля разделены 9 нонвариантными точками в квазибинарных системах а также 7 нонвариантными точками, которые находятся в подсистемах  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Растворимость на основании соединений не превышает 5 мол.%, существование тетрарных фаз не было зафиксировано. С помощью рентгенофазового, микроструктурного и дифференциального термического методов анализа было построено изотермическое сечение при 620 К, проекцию поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , три диаграммы состояния, а также три политермических сечения по данной системе. Установлено координаты нонвариантных точек. Тетрарных, а также новых тернарных фаз в системе не обнаружено. Границы растворимости на основании бинарных и тернарных соединений не превышает 5 мол. %. Ранее не известная модификация  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  была получена в квазибинарной системе  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ , и была исследованная методом монокристалла. Структура была расшифрованная в моноклинной сингонии (пр. гр.  $Cc$ ),  $a = 0,69612(14)$  нм,  $b = 1,2043(2)$  нм,  $c = 2,6481(5)$  нм,  $\beta = 94,97(3)$ .

За результатами исследования 47 и 41 образцов, соответственно, было построены изотермические сечения диаграмм фазовых равновесий систем  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при температуре 570 К. Было установлено, что твердый раствор на основании  $\text{AgSbSe}_2$  распространяется в исследуемый треугольник на 8-10 мол. %  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ . Новых тернарных либо тетрарных фаз в исследуемых системах не обнаружено.

За результатами исследований образцов методом рентгенофазового анализа было построено изотермическое сечение системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. В системе установлено существование нового тетрарного соединения состава  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ , которое кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр.  $I-43m$ ,  $a=1,06945(1)$  нм, структурный тип тетраэдриту. Впервые была определена кристаллическая структура изоструктурных соединений  $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  методом порошку. Кристаллическая структура тетрарных соединений  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$  (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) была впервые определена методом монокристалла. Методом ДТА установленный характер образования  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$  за перитектической реакцией  $L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$  при 750 К. За результатами дифференциального термического анализа синтезированных образцов, было построено проекцию поверхности ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  на концентрационный треугольник.

На основании исследования 4 сечений, а также литературных сведений относительно взаимодействия в квазибинарных системах  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ , было построено проекцию поверхности ликвидуса квазитройной системы  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$  на концентрационный треугольник. Поверхность ликвидуса состоит из пяти полей первичной кристаллизации фаз:  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbSe}$  (два поля),  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ .

За результатами РФА и ДТА построено диаграмму состояния  $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$ . Установлено, что твердые растворы на основании  $\text{AgSbSe}_2$  достигают 53 мол. %  $\text{PbSe}$ . Согласно результатов рентгенофазового анализа 35 образцов было построено изотермическое сечение системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. Из двух типов твердых растворов системы  $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$  были исследованные образцы в виде монокристаллов. Показано, что изменяя состав твердых растворов  $\text{AgSbSe}_2-\text{PbSe}$  на основании  $\text{AgSbSe}_2$  либо  $\text{PbSe}$  можно плавно изменять их электрические и термоэлектрические свойства.

**Ключевые слова:** полупроводник, квазибинарные системы, изотермические сечения, проекции поверхности ликвидуса, кристаллическая структура, электрические и термоэлектрические свойства.

## 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  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  systems and related to them. – Qualifying scientific work with the manuscript copyright.

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

Seven 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,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  at 620 K and 570 K have been constructed for the first time, 8 phase diagrams and 16 polythermal sections of the  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  systems, as well as related ones, 4 projections of the liquidus surface 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 on the concentration triangle have been built based on the results of this work. The previously unknown modification of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  has been obtained in the quasi-binary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ , and has been studied by the single crystal method. The structure has been solved in monoclinic system (Sp. Gr.  $Cc$ ),  $a = 0.69612(14)$  nm,  $b = 1.2043(2)$  nm,  $c = 2.6481(5)$  nm,  $\beta = 94.97(3)^\circ$ . The isothermal sections of the  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  systems at 570 K have been constructed. It has been established that the solid solution based on  $\text{AgSbSe}_2$  has a length of 8-10 mol%  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$  into the triangle region.

The isothermal section of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  system at 620 K has been constructed. The existence of a new quaternary compound with the composition  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ , which crystallizes in the cubic system, Sp. Gr.  $I-43m$ ,  $a = 1.06945(1)$  nm, with tetrahedrite structural type, has been established. For the first time, the crystal structure of the  $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  compounds, for  $x = 1.848$ , has been determined by the powder method. The crystal structure of quaternary compounds  $\text{Cu}_{10.26}\text{Mn}_{1.92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10.32}\text{Co}_{1.8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  (Sp. Gr.  $I-43m$ ,  $a = 1.01800(12)$  nm) has been

studied by the single crystal method for the first time. The projection of the liquidus surface of the  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  quasi-ternary system onto the concentration triangle has been constructed. The phase-diagram of the  $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$  system has been constructed. It has been determined that solid solutions based on  $\text{AgSbSe}_2$  in the  $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$  system reach 53 mol. %  $\text{PbSe}$ . The isothermal section of the  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  system at 620 K has been built.

For the  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{60}\text{Sb}_{60}\text{Pb}_{40}\text{Se}_{160}$  single crystals from the region of primary crystallization of solid solutions based on  $\text{AgSbSe}_2$ , as well as  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$  single crystals from the area of primary crystallization of solid solutions based on  $\text{PbSe}$  values of electrical conductivity at  $T = 300$  K and thermoelectric coefficient have been measured. It has been shown that electrical conductivity with increasing of the  $\text{PbSe}$  content decreases from  $1.4 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  for  $\text{AgSbSe}_2$  till  $10^{-2} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  for the  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$  single crystal. Increasing of the  $\text{PbSe}$  content has increased the thermoelectromotive force coefficient from 530 mV/K for  $\text{AgSbSe}_2$  till 1100 mV/K for  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$  single crystal. The investigated samples have got p-type of conductivity. The  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$  single crystals possess the high parameter of the thermoelectromotive force coefficient ( $\approx 60 - 220$  mV/K). It has been shown that electrical and thermoelectric properties of the solid solutions based on  $\text{AgSbSe}_2$  or  $\text{PbSe}$  in  $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$  system can be changed with changing the composition.

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